

# OTIMIZAÇÃO EXPERIMENTAL DA PRODUÇÃO DE OLIGÔMEROS ÉSTER ATRAVÉS DE PROCESSO DE POLICONDENSAÇÃO EM BATELADA

**Galo Carlos Lopez Noriega**

Ibmec São Paulo

R. Quatá 300 – VI. Olímpia CEP: 04546-042

São Paulo-SP

<http://www.ibmecsp.edu.br>

**Galo Carrillo Le Roux**

Departamento de Engenharia Química - Universidade de São Paulo -CEP: 05508-900

São Paulo – SP

<http://www.usp.br>

## Resumo

O escopo deste trabalho é o planejamento de experimentos para a otimização do processo em batelada de produção do oligômero-éster bhet ou bis(hidroxi-etil)tereftalato, oligômero precursor na produção do pet [poli(tereftalato de etileno)]. A análise dos oligômeros presentes na reação foi realizada através da cromatografia líquida de alto desempenho. Foi proposto um projeto fatorial fracionado de dois níveis, com repetições em um ponto central, sendo que a reprodutibilidade dos ensaios foi adequada. A análise dos resultados foi realizada segundo a metodologia da superfície de resposta, utilizando-se uma estratégia multi-resposta com o objetivo de minimizar o tempo de batelada, utilizando um índice de desempenho como restrição. É ilustrada a sensibilidade do ponto ótimo a diferentes valores das restrições e é analisada a influência da forma de representação adotada para o índice (linear ou não linear).

**Palavras-chave:** Processos em batelada; Projeto de experimentos; Otimização.

## Abstract

The scope of this work is the use of experimental design techniques for the optimization of the batch production of [bis(hydroxyethyl) terephthalate] oligomer, which is a precursor for the production of poly(ethylene terephthalate). The analysis of the oligomers conversion during the reaction is carried out by high performance liquid chromatography. A fractional factorial design with two levels and replications at a central point was proposed. The reproducibility of the experiments is shown to be adequate. The analysis of the results was carried out with a methodology based on the response surface, using a multi-response strategy. The objective is to minimize the batch time using a performance index as a constraint. The sensitivity of the solution with respect to different constraint values is illustrated. The influence of the representation form (linear or non-linear) adopted is analysed.

**Keywords:** Batch process; Design of experiments; Optimization.

## 1. INTRODUÇÃO

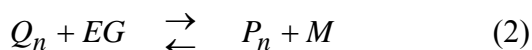
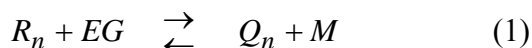
A eficiência no desenvolvimento de processos se traduz pela rapidez com que um processo deixa o estágio de bancada e passa à escala de produção industrial, bem como pela rentabilidade econômica da implementação do projeto proposto. Neste trabalho apresentamos uma metodologia experimental para a otimização de um processo de policondensação em batelada. Para isso, dispõe-se de um equipamento experimental, através do qual pode-se obter um controle preciso das variáveis do processo (razão molar de etileno glicol/tereftalato de dimetila EG/DMT, concentração do catalisador) e das variáveis de operação (temperatura,

tempo da batelada). A utilização do planejamento experimental, que é uma peça chave no desenvolvimento de processos, pois ele proporciona a redução do custo envolvido na etapa de experimentação, ao mesmo tempo em que permite projetar um processo de melhor qualidade, é ilustrada neste trabalho.

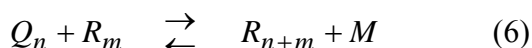
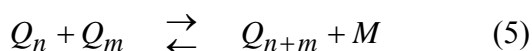
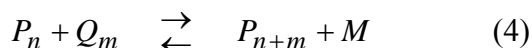
## 2. SISTEMA ESTUDADO

As técnicas de projeto de experimentos são aplicadas à reação da reação de transesterificação do tereftalato de dimetila (DMT) com o etileno glicol (EG) na síntese do bis(2-hidroxi-etil)tereftalato (BHET), oligômero precursor na produção do PET [poli(tereftalato de etileno)]. Um dos objetivos principais na transesterificação é alcançar uma conversão alta dos grupos metil ester no menor tempo possível convertendo o DMT volátil e o metil hidroxi-etil tereftalato (MHET) em oligômeros, de tal forma que na etapa seguinte (pré-polymerização) o reator possa ser operado facilmente a temperaturas mais elevadas e pressões reduzidas. O mecanismo para a reação entre o DMT e o EG inclui reações de três tipos: troca de ésteres, transesterificação e policondensação (Lei e Choi, 1993). Estas reações podem ser descritas conforme segue:

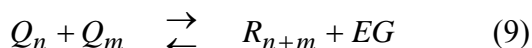
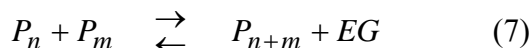
Intercâmbio de ésteres



Transesterificação



Policondensação



Nos dois primeiros tipos de reação é produzido metanol (M), no último, etileno glicol (EG). Os polímeros produzidos são de três tipos, com dois grupos hidroxila em cada extremo ( $P_n$ ), com um grupo hidroxila e um grupo metila ( $Q_n$ ), ou com dois grupos metila em cada extremo ( $R_n$ ). Segundo esta notação, BHET, MHET e DMT são respectivamente  $P_1$ ,  $Q_1$  e  $R_1$ .

## 3. EXPERIMENTAL

### 3.1 Equipamento

O equipamento instalado está esquematizado na figura 1 e consiste de um reator de pequena capacidade (1,25 l) em aço inoxidável, com agitador e diversos periféricos, tais como coluna de recheio, condensador e receptor de condensado. O reator é encamisado lateralmente e está isolado por uma grossa camada de lã de rocha de aproximadamente 10 centímetros. No

fundo do reator está soldada uma resistência incrustada em alumínio fundido, para permitir uma boa transferência de calor (1). Pela camisa pode ser soprado ar ambiente para resfriamento do meio reacional (2) graças a um ventilador acionado através do CLP (controlador lógico programável). O aquecimento por resistências e o resfriamento a ar apresentam menos inconvenientes técnicos do que o aquecimento convencional através de fluido térmico, podendo o sistema atingir regimes de operação em torno de 300°C sem dificuldades.

O reator possui no topo duas entradas para nitrogênio (3), uma para borbulhamento dentro do meio reacional, e a outra para inertização do céu gasoso. Há um funil de adição para alimentação de reagentes líquidos (4) e um visor com rosca por onde podem ser introduzidos reagentes sólidos ou líquidos. Também no topo há uma saída conectada a uma coluna de recheio (5). A parte interna do reator é iluminada a fim de permitir uma visibilidade adequada. A agitação é garantida por um agitador do tipo âncora (6), impulsionado por um motor com leitura de torque e controle de velocidade de rotação supervisionado através do CLP. No topo da coluna está conectada um pré-condensador (7), composto por um feixe de tubos verticais por onde passa o vapor que deixa a coluna. Os tubos verticais estão inseridos no interior de um casco, por onde circula água de resfriamento. A vazão de água (8) utilizada para resfriamento no pré-condensador é manipulada através de uma bomba peristáltica com vazão controlada, também conectada ao CLP. Depois do pré-condensador, há um condensador, do tipo casco-tubo, ligeiramente inclinado (9), em que se condensa totalmente o vapor que deixa o sistema. O líquido condensado passa para um vaso dito “separador de fases” (10). Este condensado pode ser reciclado para o reator através de uma linha ou ser recolhido em outro vaso dito “receptor de condensado”(11).

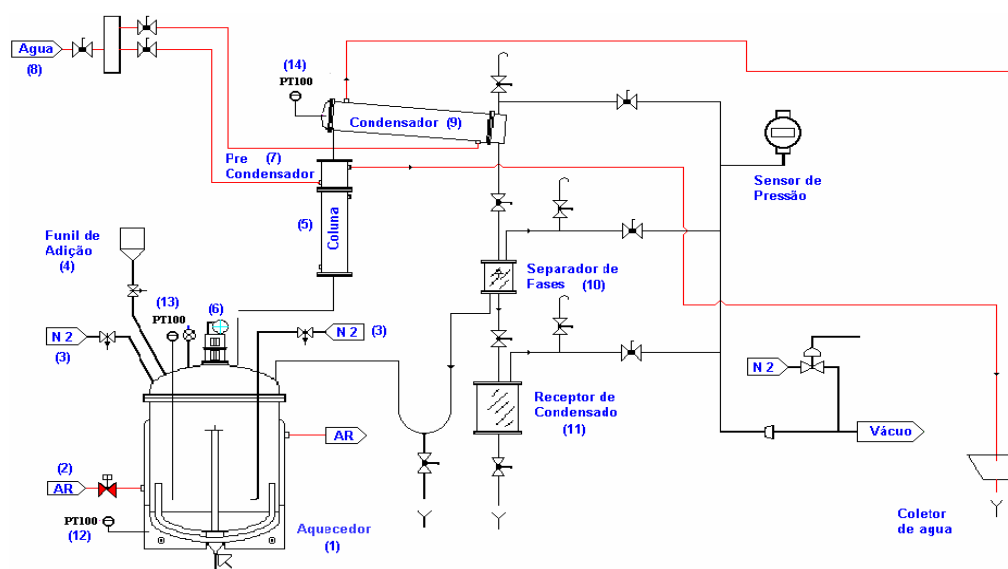


Figura 1 - Esquema do reator e dos seus periféricos.

As medições de temperatura são feitas através de termo-resistências. O reator possui uma termo-resistência que se encontra dentro do alumínio fundido no fundo do reator para a inferência da temperatura das resistências de aquecimento (12). Existe uma segunda termo-resistência que está inserida em um poço dentro do reator (13), que mede a temperatura do meio reacional (temp. reator). Uma terceira termo-resistência está inserida num poço na saída do pré-condensador (14) e mede a temperatura à qual o vapor dos produtos voláteis estão sendo condensados (temp. condensado). A aquisição de dados é realizada através de um CLP Allen-Bradley modelo SLC5/03 e o processo é supervisionado através do software SCADA FIX MMI versão 6.15 da Intellution, executado em um microcomputador Pentium 166Mhz. O

FIX MMI é um programa para supervisão e controle utilizado no meio industrial. O controle da temperatura no sistema se dá através de duas malhas de controle. A primeira malha de controle visa controlar a temperatura do reator enquanto que a segunda visa manter a temperatura estável na saída de vapor da coluna evitando (na medida do possível) a remoção de reagentes voláteis, como por exemplo etileno glicol. Para isso, manipula-se a vazão de água de resfriamento no pré-condensador (8) através da bomba de engrenagem. Como o condensador é parcial, sem tanque de acúmulo de destilado, a manipulação desta variável é equivalente à manipulação da taxa de refluxo de uma coluna.

### 3.2 Procedimento experimental

Para cada ensaio 1,5 moles de DMT são fundidos no reator (t.f.=139-141°C) e logo é carregada a mistura EG/catalisador a uma temperatura semelhante. Enquanto ocorre a reação, metanol é produzido e retirado do sistema. A retirada do metanol na forma de vapor se dá com uma certa quantidade de EG, pois a separação na coluna (5) não é perfeita. A saída de EG é minimizada operando-se em condições que facilitem a separação. O vapor é condensado no trocador (9) e recolhido no tanque receptor de condensado (11) para posterior análise e pesagem. Acetato de zinco é o catalisador utilizado nos experimentos pois é tido como muito eficiente e é o mais utilizado na indústria (Lei e Choi, 1993; Shin *et al.*, 1999). As amostras da massa são recolhidas somente no final de cada ensaio. Estas amostras são secas a vácuo durante 24 h para a remoção completa do EG presente.

### 3.3 Metodologia de análise

São realizadas análises do condensado e da massa afim de obter a sua composição. A composição do destilado é analisada através de Cromatografia Gasosa (CG).

O cromatógrafo usado (INTRALAB 3300) é equipado com integrador (INTRALAB 4290) e é dotado de uma coluna Porapak Q de 2 m. Através da CG pode-se comparar a quantidade de metanol obtido na condensação com a quantidade de metanol teórica que seria obtida caso a conversão fosse completa. Esta medida pode ser usada como uma estimativa da conversão do DMT na reação. A análise da composição do destilado também serve para identificar a presença de outros produtos voláteis, como o EG.

A análise da composição do produto foi realizada via Cromatografia Líquida de Alto Desempenho (HPLC). Esta técnica, visa a identificação e quantificação dos oligômeros presentes na reação de transesterificação, como as espécies  $P_n$ ,  $Q_n$  e  $R_n$ . Os cromatogramas foram obtidos usando um cromatógrafo líquido (SHIMADZU) equipado com uma válvula de injeção de 5  $\mu$ L e um detetor ultravioleta-UV (comprimento de onda de 254 nm). A coluna é de luna sílica (5 $\mu$ m, 150 $\times$ 4,6 mm) da Phenomenex. As amostras foram dissolvidas em uma mistura de solventes (clorofórmio/etanol/metanol/n-propanol 100/ 4,5/0,25/0,25 (v/v)). Uma concentração de amostra de 1,0-1,5 mg/mL foi usada para uma taxa de fluxo de 1mL/min.

As espécies  $P_n$  são separadas nitidamente, enquanto que as espécies  $Q_n$  são separadas só parcialmente. As espécies  $R_n$  não são separadas nitidamente e são eluídas em um único pico; fato que dificulta a quantificação do DMT. Usando o padrão disponível pode-se identificar o pico correspondente ao DMT. Como não contamos com o padrão de BHET, o oligômero foi sintetizado (Tomita, 1976). A identificação dos outros oligômeros foi possível usando como critério a polaridade e o tamanho das moléculas. Assim, quanto maior é a polaridade do composto, maior é sua afinidade com a coluna e o oligômero mais polar acaba sendo eluído por último. Em função desta análise, a ordem de eluição dos produtos da transesterificação é  $R_n$ ,  $Q_n$  e  $P_n$  respectivamente. Por outro lado, os compostos da mesma família são separados de acordo ao tamanho, sendo os menores eluídos no final (Besnoin *et al.*, 1989). Pelo tamanho das moléculas, os oligômeros são eluídos na seguinte ordem:

R<sub>1</sub>(DMT), Q<sub>4</sub>, Q<sub>3</sub>, Q<sub>2</sub> e MHET; logo depois vêm P<sub>4</sub>, P<sub>3</sub>, P<sub>2</sub> e BHET. Um exemplo de cromatograma dos produtos da transesterificação via HPLC é apresentado na figura 2.

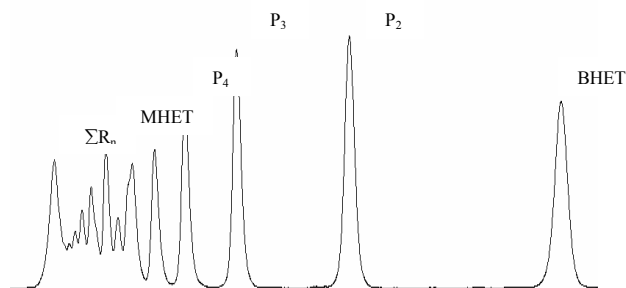


Figura 2 - Cromatograma obtido via HPLC dos produtos da transesterificação.

#### 4. PROJETO DE EXPERIMENTOS

No início do processo de modelagem e otimização, vários ensaios preliminares são realizados com o objetivo de coletar a maior quantidade de informação para a identificação do modelo e a estimativa de parâmetros. Este procedimento permite ganhar um conhecimento qualitativo do comportamento do processo. Os resultados destes experimentos iniciais são analisados para estudar o efeito das variáveis significativas nas respostas do processo. Assim, o conhecimento qualitativo adquirido pode ajudar na escolha das variáveis de otimização apropriadas, como também pode fornecer valiosas informações sobre a cinética do sistema ou de outros fenômenos locais (Rastogi *et al.*, 1990). Muitas técnicas para o projeto de experimentos iniciais estão disponíveis, tais como o projeto seqüencial não linear/ótimo, o projeto fatorial, o de um fator por vez, etc. (Box *et al.*, 1978). Decidiu-se usar as técnicas do projeto fatorial.

Para determinar a influência das diferentes variáveis no desempenho do sistema e posterior qualidade do produto (respostas), foram definidas quatro variáveis independentes ou fatores: razão molar de alimentação EG/DMT ( $x_1$ ), temperatura do reator ou temperatura do meio racional ( $x_2$ ), concentração do catalisador ( $x_3$ ) e o tempo da batelada ( $x_4$ ). Como durante a transesterificação, a pressão permanece constante, ela não está incluída como variável. A implementação de um projeto fatorial completo de dois níveis com quatro variáveis ( $2^4$ ) requer 16 experimentos. Este projeto fatorial permite estimar os efeitos principais e todas as possíveis interações (Righi, 1999). Na maioria dos casos, as interações de uma ordem mais alta ( $k \geq 3$ ) são desprezíveis e podem ser desconsideradas. Por isso, as informações desejadas podem ser obtidas freqüentemente executando só uma fração do projeto fatorial completo. Em tal caso, um projeto fatorial fracionado de dois níveis do tipo  $2^{k-1}$  pode ser usado, confundindo-se alguns dos efeitos.

O projeto fatorial fracionado utilizado é apresentado na tabela 1, onde a ordem dos experimentos foi decidida usando-se o critério de aleatorização. Nos oito primeiros ensaios consideram-se dois níveis para as variáveis codificadas (-1 e +1). Este níveis representam os valores máximo e mínimo correspondentes à faixa de trabalho do fator codificado. Os três ensaios seguintes correspondem ao ponto médio de cada faixa do fator (nível 0) e tem função de mostrar a consistência dos ensaios realizados pela repetição de um mesmo ponto (reprodutibilidade).

Tabela 1 Projeto fatorial fracionado

| Ordem do<br>ensaio | Fator |       |       |       |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|
|                    | $x_1$ | $x_2$ | $x_3$ | $x_4$ |
| O6                 | -1    | -1    | -1    | -1    |
| O3                 | +1    | -1    | -1    | +1    |
| O1                 | -1    | +1    | -1    | +1    |
| O8                 | +1    | +1    | -1    | -1    |
| O4                 | -1    | -1    | +1    | +1    |
| O2                 | +1    | -1    | +1    | -1    |
| O7                 | -1    | +1    | +1    | -1    |
| O5                 | +1    | +1    | +1    | +1    |
| O9                 | 0     | 0     | -0,25 | 0     |
| O10                | 0     | 0     | -0,25 | 0     |
| O11                | 0     | 0     | -0,25 | 0     |

Os níveis de operação para cada fator estabelecido, estão apresentados na tabela 2. Estes fatores seguem os reportados na literatura e tentam se aproximar ao máximo dos utilizados na indústria (Ravindranath e Mashelkar, 1985, 1986; Shin *et al.*, 1999).

Tabela 2 - Níveis de operação dos fatores

| Fator | Nível -1                            | Nível 0                             | Nível +1                            |
|-------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| $x_1$ | 2,0                                 | 2,5                                 | 3,0                                 |
| $x_2$ | de 140 a 180° C<br>à taxa de 60°C/h | de 140 a 190° C<br>à taxa de 45°C/h | de 140 a 200° C<br>à taxa de 30°C/h |
| $x_3$ | $1,00 \cdot 10^{-4}$                | $2,5 \cdot 10^{-4}$ *               | $5,00 \cdot 10^{-4}$                |
| $x_4$ | 120 min                             | 150 min                             | 180 min                             |

\*O valor de  $x_3$  corresponde ao nível  $-0,25$

## 5. OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO

O objetivo de muitos projetos experimentais é a otimização da resposta. Quando se tem várias respostas, refere-se freqüentemente a um problema de otimização multi-resposta ou problema de otimização simultânea (Carlyle *et al.*, 2000). Uma abordagem consiste em formular o problema multi-resposta como um problema de otimização com restrições (Biles, 1975; Carlyle *et al.*, 2000). Em geral, supõe-se que se tem  $m$  respostas e que para cada uma delas, tem-se um modelo de superfície de resposta  $\hat{y}_i = f_i(\mathbf{x})$ . Foi selecionada uma resposta como a resposta primária (ou a função objetivo) e o problema resolvido segundo:

$$\begin{aligned}
 & \text{Min } \hat{y}_1 = f_1(\mathbf{x}) \\
 & \text{sujeito a} \\
 & l_i \leq \hat{y}_i = f_i(\mathbf{x}) \leq u_i, \quad i=2,3,\dots,m \\
 & \mathbf{x} \in R,
 \end{aligned} \tag{10}$$

onde a primeira resposta é a função objetivo, e  $l_i$  e  $u_i$ , são os limites inferiores e superiores das respostas restantes. A última restrição que aparece na equação (10) é uma “região” que garante que o vetor solução,  $\mathbf{x}_s$ , esteja dentro da região experimental,  $R$ . Sendo o objetivo da transesterificação do PET obter a máxima conversão dos grupos metil éster, o índice escolhido é portanto a porcentagem de metanol removido medida através de pesagem do condensado e análise via CG. Seguindo a metodologia da superfície de resposta, foram construídos e analisados um modelo empíricos linear e um não-linear, para a resposta obtida, em função dos fatores codificados. O modelo linear tem a forma da equação (11) enquanto que o modelo não-linear obedece à equação (12):

$$\hat{y} = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i \quad (11)$$

$$\hat{y} = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{\substack{i,j=1 \\ (i < j)}}^k b_{ij} x_i x_j \quad (12)$$

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O controle de temperatura se deu de forma satisfatória ao longo dos ensaios. A eficiência do controle da temperatura se deve às condições de operação, que evitam a saída de EG, e à sintonia do controlador, como pode ser observado na tabela 3, onde é apresentada uma análise dos desvios padrão e as médias dos erros das temperaturas do reator em relação ao *set point*. Desta forma quantificou-se o desempenho do controle de temperatura do reator.

Tabela 3 - Desvios padrão e médias dos erros

| Ensaio | Desvio padrão | Média  |
|--------|---------------|--------|
| O1     | 1,563         | 0,253  |
| O2     | 1,239         | -0,646 |
| O3     | 1,489         | -0,287 |
| O4     | 1,518         | 0,142  |
| O5     | 1,349         | 0,273  |
| O6     | 1,851         | 0,137  |
| O7     | 1,807         | 0,050  |
| O8     | 1,651         | 0,390  |
| O9     | 1,377         | 0,563  |
| O10    | 1,346         | 1,419  |
| O11    | 2,279         | 2,765  |

Os perfis de temperatura em função do tempo do reator operando em batelada para o ensaio O10 estão apresentados na figura 3. O patamar na curva "temperatura do condensador" que corresponde à temperatura de saída do vapor do sistema, indica a condensação do metanol puro, mostrando que a manipulação da água de resfriamento (vazão de água) evitou o arraste do EG. Por outro lado, conforme apresentado na figura 4, a reprodutibilidade adequada nos ensaios realizados em um mesmo ponto (O9 a O11) fica evidenciada na distribuição de massa dos oligômeros (família  $Q_n$  e  $P_n$ ).

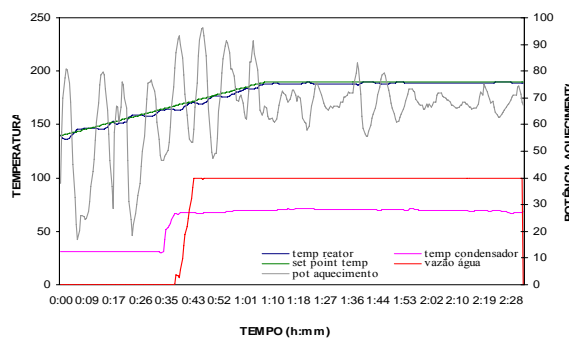


Figura 3-Variáveis de processo ao longo do ensaio (O10)

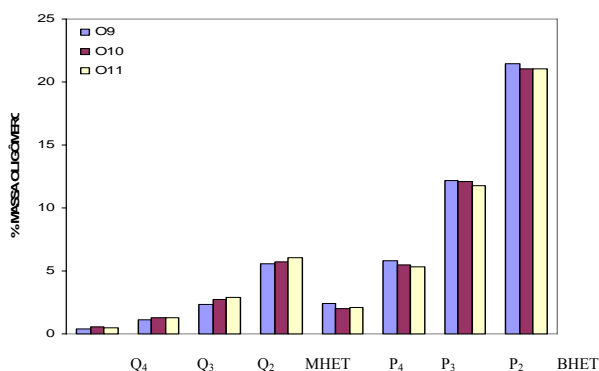


Figura 4 - Resultados das análises via HPLC dos ensaios de pontos centrais (O9-O11).

Com os resultados experimentais obtidos foi feita uma regressão linear, obtendo-se o modelo para a variável resposta, na forma linear. O modelo ajustado é apresentado na equação (13).

$$\hat{y} = 75,3413 - 1,7513x_1 + 9,0212x_2 + 8,7662x_3 + 4,8263x_4 \tag{13}$$

Na equação (14) é apresentado o modelo para a variável resposta na forma não linear. No caso do modelo não-linear, como o projeto fatorial é incompleto, alguns efeitos estão confundidos. Portanto, o modelo os inclui da mesma forma ( $x_1x_2$  e  $x_3x_4$ ,  $x_2x_3$  e  $x_1x_4$ ,  $x_2x_4$  e  $x_1x_3$ ). Devido ao reduzido número de pontos, não é possível produzir um modelo mais complexo.

$$\hat{y} = 75,3413 - 1,7513x_1 + 9,0212x_2 + 8,7662x_3 + 4,8263x_4 - 1,2306(x_1x_2 + x_3x_4) - 1,4506(x_2x_3 + x_1x_4) + 1,7956(x_2x_4 + x_1x_3) \tag{14}$$



A função objetivo é o tempo da batelada ( $x_4$ ). São resolvidos problemas de otimização com restrições para os casos linear e não-linear. Os limites inferior e superior dos fatores codificados variam entre  $-1$  e  $+1$ . O problema pode ser resumido por:

$$\begin{aligned}
 & \text{Min } x_4 \\
 & \text{sujeito a} \\
 & l \leq \hat{y} = f(x_1, x_2, x_3, x_4) \\
 & -1 \leq x_i \leq 1, \quad i=1,2,3,4
 \end{aligned}
 \tag{15}$$

Foi realizado um estudo de sensibilidades (figuras 5 e 6) para diferentes valores de  $l$ . Nestas figuras o valor de  $l$  aparece na abscissa, e nas ordenadas são apresentados os valores de  $x_i$  correspondente à solução. Assim, se fixarmos por exemplo uma conversão mínima de 92%, o tempo mínimo de batelada, para o modelo linear seria de  $-0,62$  (em unidades codificadas),  $x_1$  teria o valor mínimo ( $-1$ ) e  $x_2$  e  $x_3$  teriam o valor  $+1$ . Para o modelo não-linear o tempo mínimo de batelada seria de  $-0,13$  sendo  $x_1, x_2$  e  $x_3$  como no caso anterior. As soluções em que  $x_4$  encontra-se no seu valor mínimo ( $-1$ ) apesar de estarem apresentadas nas figuras 5 e 6 correspondem na realidade a soluções não isoladas, ou seja há um conjunto infinito de soluções.

As soluções obtidas para os modelos linear e não-linear têm um comportamento semelhante, mas quantitativamente diferente. É importante comentar que os valores obtidos para as variáveis independentes, dependem do modelo. Este fato pode ser verificado numa comparação quantitativa do efeito das diferentes representações da restrição.

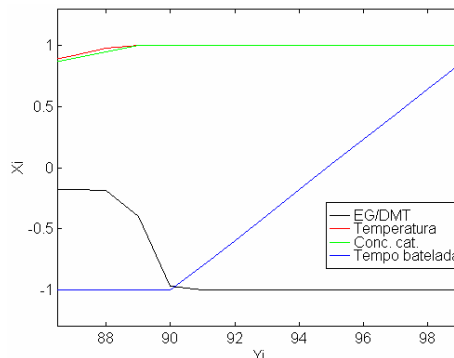


Figura 5 - Análise de sensibilidade: caso linear

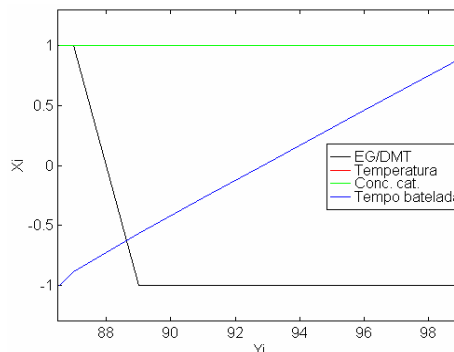


Figura 6 - Análise de sensibilidade: caso não-linear

Para se obter esta comparação, foi realizada uma análise em que se determinou o valor do índice que faz com que a variável  $x_4$  (tempo da batelada), que é também a função objetivo, deixe a restrição de mínimo ( $-1$ ). Estes resultados estão compilados na tabela 4,

onde se pode notar a diferença entre os valores das variáveis independentes para os diferentes modelos. Para se obter um modelo mais representativo seria necessário um maior número de pontos (experimentos).

Tabela 4 - Otimização das variáveis (fatores)

|    | Fator          |                |                |                | Índice |
|----|----------------|----------------|----------------|----------------|--------|
|    | X <sub>1</sub> | X <sub>2</sub> | X <sub>3</sub> | X <sub>4</sub> |        |
| L  | -0,79          | 1,00           | 1,00           | -1,00          | 89,70  |
| NL | 1,00           | 1,00           | 1,00           | -1,00          | 86.55  |

L: Modelo Linear, NL: Modelo Não linear

## 7. CONCLUSÕES

Foram realizados 11 ensaios, com o objetivo de estabelecer a influência de cada variável nas respostas analisadas. Os oito primeiros ensaios são parte do projeto fatorial fracionado de dois níveis ( $2^{k-1}$ ) para  $k=4$ . Os três ensaios seguintes servem tanto para estabelecer a relação entre os pontos centrais das variáveis codificadas, como para testar a reprodutibilidade. Os ensaios de reprodutibilidade serviram para avaliar a variabilidade intrínseca do equipamento e do procedimento.

A otimização experimental do processo permitiu ilustrar a aplicação de uma estratégia multi-resposta. Foi mostrada a influência da forma de representação adotada para a restrição, de onde se concluiu que o grande número de ensaios necessários para se obter uma representação mais adequada, através de um modelo caixa-preta, coloca em dúvida a eficiência do uso deste tipo de modelo. Por outro lado, a presença da separação juntamente à reação introduz elementos difíceis de serem preditos quantitativamente através de modelos fenomenológicos.

## 8. BIBLIOGRAFIA

- [1] BESNOIN, J.-M.; LEI, G.D.; CHOI, K.Y. Melt transesterification of dimethyl terephthalate with ethylene glycol. *AICHE J.*, v.35, n.9, p.1445-1456, 1989.
- [2] BILES, W.E. A response surface method for experimental optimization of multi-response processes. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, v.14, n.2, p.152-158, 1975.
- [3] BOX, G.E.P.; HUNTER, W.G.; HUNTER, J.S. *Statistics for experimenters: an introduction to design, data analysis, and model building*. John Wiley, New York, 1978.
- [4] CARLYLE, W.M.; MONTGOMERY, D.C.; RUNGER, G.C. Optimization problems and methods in quality control and improvement. *J. of Quality Technology*, v.32, n.1, p.1-17, 2000.
- [5] LEI, G.D.; CHOI, K.Y. Experimental and modeling studies on melt transesterification of dimethyl terephthalate with ethylene glycol in a continuous stirred tank reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.32, n.5, p.800-808, 1993.
- [6] RASTOGI, A.; VEGA, A.; GEORGAKIS, C.; STENGER, H.G. Optimization of catalyzed epoxidation of unsaturated fatty acids by using tendency models. *Chem. Eng. Sci.*, v.45, n.8, p.2067-2074, 1990.
- [7] RAVINDRANATH, K.; MASHELKAR, R.A. Polyethylene Terephthalate – I. Chemistry, thermodynamics and transport properties. *Chem. Eng. Sci.*, v.41, n.9, p.2197-2214, 1986.

- [8] RAVINDRANATH, K.; MASHELKAR, R.A. Developments in plastics technology-2: Recent advances in polyethylene terephthalate manufacture. London, Elsevier applied science, 1985.
- [9] RIGHI, B.A. Avaliação do desempenho de evaporador de filme descendente com promotor de película por meio de técnicas de projeto de experimentos. São Paulo, 1999. 84 p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- [10] SHIN, J.; LEE, Y.; PARK, S. Optimization of the pre-polymerization step o polyethylene terephthalate (PET) production in a semi-batch reactor. Chemical Engineering Journal, v.75, p.47-55, 1999
- [11] TOMITA, K. Studies on the formation of poly(ethylene terephthalate):6. Catalytic activity of metal compounds in polycondensation of bis(2-hydroxyethyl) terephthalate. Polymer, v.17, p.221-224, 1976.