

200206819

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

ESTUDO SOBRE A VIABILIDADE DA SIMULAÇÃO E
PREDIÇÃO DE EFEITOS DIFUSIVOS EM REAÇÕES DE
POLIMERIZAÇÃO ATRAVÉS DE MODELOS DETERMINÍSTICOS
E REDES NEURAS

Autora: Pauline Santa Rosa Simões

Orientadora: Prof^a Dr^a Lilliane Maria Ferrareso Lona

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

Campinas - São Paulo

Fevereiro 2001

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

UNIDADE	BC
N.º CHAMADA	T/UNICAMP
	51512
TODAS AS	47640
PREÇO	837/02
	X
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	07-02-02
N.º DE	

CM00163703-5

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

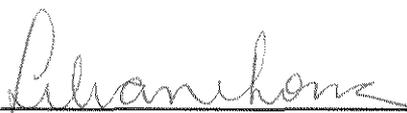
Si51e	<p>Simões, Pauline Santa Rosa</p> <p>Estudo sobre a viabilidade da simulação e predição de efeitos difusivos em reações de polimerização através de modelos determinísticos e redes neurais / Pauline Santa Rosa Simões.--Campinas, SP: [s.n.], 2001.</p> <p>Orientadora: Liliane Maria Ferrareso Lona. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.</p> <p>1. Redes neurais (Computação). 2. Polímeros – Modelos matemáticos. 3. Simulação (Computadores). 4. Reatores químicos. I. Lona, Liliane Maria Ferrareso. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.</p>
-------	--

Esta versão corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida pela Engenheira Química Pauline Santa Rosa Simões, e aprovada pela comissão julgadora em 23 de fevereiro de 2001.



Prof.ª. Dr.ª. Liliane Maria Ferrareso Lona

Dissertação de Mestrado defendida por Pauline Santa Rosa Simões, aprovada em 23/02/1001 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof.ª Dr.ª Liliane Maria Ferrareso Lona



Dr. Jair Francisco Maggioni



Dr.ª Aline Carvalho da Costa

*A meus pais Anete e Telmo
por acreditarem em mim e pelo amor incondicional,
durante toda a minha vida, sem o qual a realização
deste trabalho não seria possível.*

*A meu marido André
pela paciência e compreensão e por suportar
tão bem a saudade e a distância.*

*A meu filho Pedro
que acompanhou grande parte deste trabalho
bem de perto: **dentro da barriga.***

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, sem o qual não teria sido possível ter forças para superar todas as adversidades durante o trabalho nesta tese.

A meus pais Anete e Telmo, meu marido André, meu irmão Bruno meus sogros Sônia e Luiz Fernando, pelo amor, apoio e respeito ao meu trabalho e as minhas decisões e por nunca duvidarem da minha capacidade de superação, mesmo nos momentos mais difíceis.

A minha orientadora, professora Liliane, pela excelente orientação, pela enorme compreensão e amizade.

A minha grande amiga Luciana, companheira de todas as horas, pelo apoio, pela amizade incondicional e pelo ombro, tantas vezes necessário.

Aos amigos do Lopca, Nagel, Meleiro e Ramón, pela grande ajuda com as redes neurais.

Aos meus amigos de Campinas Mônica, Cris, Martin, Aline e Renata, pelo carinho e pelas cervejas e cinemas no fim da tarde para aliviar a tensão.

Aos colegas de laboratório André, Ana Paula, Marcia, Luciano, Sueli e Fabiano, pelos momentos de descontração no laboratório.

E aos meus amigos Celso e Clóvis, por me ajudarem a descobrir do que eu realmente gostava, polímeros.

A Capes pelo apoio financeiro sem o qual não seria possível a realização desta trabalho.

A todos que acreditaram em mim, obrigada!

“... Escrever uma tese é quase um voto de pobreza que a pessoa se autodecreta. O mundo pára, o dinheiro entra apertado, os filhos são abandonados, o marido que se vire...”

(Mario Prata)

Dois e dois: quatro

Como dois e dois são quatro
sei que a vida vale a pena
embora o pão seja caro
e a liberdade pequena

Como teus olhos são claros
e atua pele, morena

como é azul o oceano
e a lagoa, serena

como um tempo de alegria
por trás do terror me acena

e a noite carrega o dia
no seu colo de açucena

- sei que dois e dois são quatro
sei que a vida vale a pena

mesmo que o pão seja caro
e a liberdade pequena.

(Ferreira Gullar)

“Em ti, Senhor confio; nunca me deixes confundido. Livra-me pela tua justiça.

Inclina para mim os teus ouvidos, livra-me depressa ; sê minha firme rocha, uma casa fortíssima que me salve.

Porque tu és minha rocha e minha fortaleza; pelo que , por amor do teu nome, guia-me e encaminha-me.

Tira-me da rede que para mim esconderam, pois tu és minha força.

Nas tuas mãos encomendo meu espírito; tu me redimiste, Senhor Deus da verdade.

Aborreço aqueles que se entregam a vaidades enganosas; eu, porém, confio no Senhor.

Eu me alegrarei e regozijarei na tua benignidade, pois consideraste a minha aflição; conheceste minha alma nas angústias.

E não me entregaste nas mãos do inimigo; puseste meus pés num lugar espaçoso.”

Salmo 31

Resumo

O presente trabalho tem como objetivo modelar um reator de polimerização operando em regime batelada, usando como caso estudo a polimerização em massa e solução do metilmetacrilato (MMA). Serão utilizadas redes neurais artificiais, para o desenvolvimento de um modelo híbrido, visando eliminar a necessidade da utilização de correlações empíricas que ajustam a constante da taxa de terminação (k_t), devido a ocorrência do efeito gel. Processos poliméricos se caracterizam por sua complexidade devido ao elevado número de reações paralelas à reação de formação do polímero e pelos fenômenos difusivos que causam ou ocorrem durante a polimerização. As maiores fontes de problemas encontrados em processos de polimerização são a liberação de calor das reações altamente exotérmicas e o grande aumento da viscosidade do meio reacional ao longo da reação de polimerização. Esta alta geração de calor aliada, à baixa difusividade térmica da mistura reacional, geralmente leva a um descontrole térmico, e conseqüentemente a dificuldades no controle do processo, e no comportamento das características físicas finais do polímero. Redes neurais são métodos matemáticos baseados na estrutura neurológica do cérebro. Trata-se de uma técnica de inteligência artificial, cuja característica é o “aprendizado” de uma lógica existente em um determinado conjunto de dados a fim de prever valores diferentes daqueles utilizados para o treinamento da rede. O modelo híbrido busca superar as desvantagens presentes nos modelos determinístico e puramente neural. A modelagem híbrida visa a fusão de todo o conhecimento disponível do processo, com a metodologia das redes. Foram treinadas duas redes a fim de diminuir a faixa de variação da saída da rede utilizando como neurônio de saída, $k_t C_p^2$ (concentração de polímero morto) e $\log(k_t C_p^2)$, visando diminuir erro no escalonamento das variáveis, tornando desta forma, a resposta da rede mais precisa. A rede que utilizou como neurônio de saída $\log(k_t C_p^2)$, em relação à outra rede testada. A predição desta rede, não se mostrou precisa o suficiente para representar de forma adequada o perfil de conversão, quando aplicada ao modelo híbrido. Devido à alta não linearidade do característica dos processos poliméricos, e graças a grandes problemas difusionais, devido ao efeito gel, o modelo híbrido produziu altas conversões em baixíssimos tempos de reação.

Palavras Chave: Polimerização, Efeito Gel, Polimetilmetacrilato, Redes Neurais

Abstract

In the present work, the objective is modeling of a batch reactor, using methylmethacrylate as a case study. Neural networks will be used, in a hybrid model, in order to by pass the use of empirical correlations to correct the constant or termination rate k_t to the gel effect. Polymeric processes are known for its high complexity due to the large number of parallel reactions and diffusional phenomena. Most of the problem sources are the heat release, due to the exothermic reactions and the high viscosity during the polymerization. These two factors usually leads to a thermal runaway, which affects the final properties of the polymeric material. Neural networks are a mathematical method based on the neurologic structure of the brain, and in its learning capacity. It is an artificial intelligence technique, which is characterized for learn from a certain pattern data. The hybrid model seeks to overcome the difficulties of the deterministic model. Two neural networks were trained in order to compare the efficiency of the linearization of the output, using a logarithm. The network that used the linearized output exhibited better results in comparison to the other. Although its prediction, wasn't accurate enough to represent the conversion profile. Due to the high non-linearity of the polymeric processes and the diffusional effects that causes the gel effect. The hybrid model exhibited high conversions in a very short time.

Key Words: Polymerization, Gel Effect, Methylmethacrylate, Neural Networks

SUMÁRIO

Lista de Figuras	xxi
Lista de Tabelas.....	xxvi
Nomenclatura	xxxii
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. APRESENTAÇÃO DO TRABALHO.....	1
1.2. A SIMULAÇÃO DOS PORCESSOS POLIMÉRICOS.....	2
1.3. POLIMETILMATACRILATO (PMMA).....	3
1.4. FORMAS DE POLIMERIZAÇÃO.....	6
1.4.1. POLIMERIZAÇÃO EM MASSA.....	7
1.4.2. POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO.....	8
1.4.3. POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO.....	9
1.4.4. POLIMERIZAÇÃO POR GRANULAÇÃO.....	10
1.4.5. POLIMERIZAÇÃO EM SOLUÇÃO.....	11
1.5. EFEITO GEL.....	12
1.6. REATORES DE POLIMERIZAÇÃO.....	17
1.6.1. REATORES DE POLIMERIZAÇÃO DESCONTÍNUOS.....	18
1.6.1.1. REATORES BATELADA.....	19
1.6.1.2 REATORES SEMI-BATELADA.....	20
1.6.2 REATORES DE POLIMERIZAÇÃO CONTÍNUOS.....	21
1.6.2.1. REATORES CSTR.....	23

1.6.2.2. REATORES TUBULARES.....	24
1.7. CONCLUSÃO.....	25
2. CINÉTICA DE POLIMERIZAÇÃO.....	27
2.1. POLIMERIZAÇÃO VIA RADICAL LIVRE.....	27
2.1.1. INICIAÇÃO DE CADEIA.....	28
2.1.2. PROPAGAÇÃO DE CADEIA.....	28
2.1.3. TRANSFERÊNCIA DE CADEIA.....	29
2.1.4. TERMINAÇÃO DE CADEIA.....	30
2.2. EFEITO GEL.....	31
2.3. MODELOS PROPOSTOS PARA O EFEITO GEL.....	33
2.3.1. MODELO DE CHIU ET AL. (1982).....	33
2.3.2. MODELO DE LUIE ET AL. (1985).....	36
2.3.3. MODELO DE ROSS E LAURENCE. (1977).....	37
2.3.4. MODELO DE FLEURY ET AL. (1992).....	40
2.3.5. MODELO DE SOROUGH E KRAVARIS. (1993).....	41
2.3.6. MODELO DE TEFERA ET AL. (1997).....	43
2.5. CONCLUSÃO.....	44
3. CARACTERIZAÇÃO DO POLÍMERO.....	45
3.1. INTEGRAÇÃO NUMÉRICA.....	47
3.2. FINÇÕES GERADORAS.....	48
3.3. TRANSFORMADAS Z.....	49

3.4. MÉTODOS ESTATÍSTICOS.....	50
3.5. MÉTODO DOS MOMENTOS.....	54
3.6. CONCLUSÕES.....	58
4. DESENVOLVIMENTO DO MODELO DETERMINÍSTICO.....	59
4.1. MECANISMO CINÉTICO.....	59
4.2. MODELAGEM MATEMÁTICA.....	60
4.2.1. BALANÇO DE MASSA DAS ESPÉCIES.....	62
4.2.2. MODELO DE CARACTERIZAÇÃO.....	63
4.2.3. CORRELAÇÕES PARA O EFEITOS GEL GLASS E CAGE.....	66
4.2.3.1. MODELO DE TEFERA ET AL. (1997).....	66
4.2.3.2. MODELO DE ROSS E LAURENCE (1977).....	67
4.3. VALIDAÇÃO DO MODELO.....	67
4.4. ESTUDO PARAMÉTRICO DO MODELO DESENVOLVIDO.....	70
4.5. CONCLUSÕES.....	78
5. REDES NEURAIS.....	79
5.1. DEFINIÇÕES SOBRE REDES NEURAIS.....	80
5.2. REDES TIPO "CAIXA PRETA".....	87
5.3. MODELO HÍBRIDO.....	87
5.4. DESENVOLVIMENTO DE TRABALHOS QUE UTILIZAM RNA PARA PREDIZER COMPORTAMENTO DE REATORES.....	88
5.5. CONCEPÇÃO DA REDE.....	91
5.5.1. DETERMINAÇÃO DAS VARIÁVEIS DE ENTRADA E SAÍDA DA REDE... ..	87
5.5.2. COLETA E SEPARAÇÃO DE DADOS.....	95
5.5.3. TREINAMENTO E DETERMINAÇÃO DA TOPOLOGIA DA REDE.....	97
5.5.4. ALGORITMO PARA O MODELO HÍBRIDO.....	104

5.6. CONCLUSÕES.....	105
6. RESULTADOS DA MODELAGEM HÍBRIDA COM REDES.....	107
6.1. CONCLUSÕES.....	119
7. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	121
BIBLIOGRAFIA.....	123

• **LISTA DE FIGURAS**

Figura 1.1:	Estruturas na polimerização em emulsão.....	10
Figura 2.1:	Etapas da terminação controlada por difusão.....	30
Figura 4.1:	Homopolimerização do MMA em massa a 50°C, $C_{AIBNO}=0,0258$ moles/l. Dados experimentais Kumar e Gupta (1991).....	68
Figura 4.2:	Homopolimerização do MMA em massa a 70°C, $C_{AIBNO}=0,0258$ moles/l. Dados experimentais Kumar e Gupta (1991).....	68
Figura 4.3:	Homopolimerização do MMA em massa a 50°C AIBN=0,1 e 0,5% em peso. Dados experimentais Tefera et al. (1997).....	69
Figura 4.4:	Homopolimerização do MMA em massa a 50°C AIBN=0,3 e 0,5% em peso. Dados experimentais Tefera et al. (1997).....	69
Figura 4.5:	Perfil de conversão para a polimerização em solução do MMA para $T=70^{\circ}C$ e $C_{AIBNO}= 0,032$ moles/l. Influência do solvente.....	71
Figura 4.6:	Perfil de conversão para a polimerização em solução do MMA para $C_{AIBNO}= 0,032$ moles/l e $\phi_{s0}=20\%$ de acetato de etila. Influência da temperatura.....	71
Figura 4.7:	Perfil de conversão para a polimerização em solução do MMA para $\phi_{s0}=20\%$ acetato de etila e $T=70^{\circ}C$ moles/l. Influência da concentração de iniciador.....	72
Figura 4.8	Peso molecular mássico para a polimerização em solução do MMA para $T=70^{\circ}C$ e $C_{AIBNO}= 0,032$ moles/l. Influência do solvente.....	73
Figura 4.9	Peso molecular mássico para a polimerização em solução do MMA para $C_{AIBNO}= 0,032$ moles/l e $\phi_{s0}=20\%$ de acetato de etila. Influência da temperatura.....	74
Figura 4.10	Peso molecular mássico para a polimerização em solução do	

	MMA para $\phi_{so}=20\%$ acetato de etila e $T=70^{\circ}\text{C}$. Influência da concentração de iniciador.....	74
Figura 4.11	Peso molecular numérico para a polimerização em solução do MMA para $T=70^{\circ}\text{C}$ e $C_{\text{AIBNO}}= 0,032$ moles/l. Influência do solvente.	75
Figura 4.12	Peso molecular numérico para a polimerização em solução do MMA para $C_{\text{AIBNO}}= 0,032$ moles/l e $\phi_{so}=20\%$ de acetato de etila. Influência da temperatura.....	75
Figura 4.13	Peso molecular numérico para a polimerização em solução do MMA para $\phi_{so}=20\%$ acetato de etila e $T=70^{\circ}\text{C}$. Influência da concentração de iniciador.....	76
Figura 4.14	Polidispersão do PMMA para polimerização em solução a $T=70^{\circ}\text{C}$, $\phi_{so}=20\%$ de acetato de etila e $C_{\text{AIBNO}}= 0,032$ moles/l.....	77
Figura 5.1	Estrutura de uma rede neural.....	80
Figura 5.2	Estrutura de um único neurônio.....	80
Figura 5.3	Função Sigmoidal.....	81
Figura 5.4	Curva de conversão de polímero a $T=50^{\circ}\text{C}$ e $\% \text{AIBN}= 0,5$. Entre as seta, área de ênfase na tomada de pontos para os conjuntos de treinamento e teste.....	95
Figura 5.5	Teste da rede considerando 15 milhões de iterações, taxa de momento (η) de 0,025 e dois neurônios na camada intermediária.....	96
Figura 5.6	Teste da rede considerando 20 milhões de iterações, taxa de momento (η) de 0,025 e dois neurônios na camada intermediária.....	97
Figura 5.7	Teste da rede considerando 20 milhões de iterações, taxa de momento (η) de 0,05 e dois neurônios na camada intermediária.....	98

Figura 5.8	Teste da rede 30 milhões de iterações, taxa de momento (η) de 0,05 e dois neurônios na camada intermediária.....	99
Figura 5.9	Teste da rede 35 milhões de iterações, taxa de momento (η) de 0,1 e três neurônios na camada intermediária.....	99
Figura 5.10	Treinamento da rede: 35 milhões de iterações, taxa de momento (η) de 0,1 e três neurônios na camada intermediária.....	100
Figura 5.11	Valores de $k_t C p^2$ preditos pela rede versus alvos, para o conjuntos de treinamento. Condições: 35 milhões de iterações, taxa de momento (η) de 0,1 e três neurônios na camada intermediária.....	101
Figura 5.12	Valores de $k_t C p^2$ preditos pela rede versus alvos, para o conjuntos de teste. Condições: 35 milhões de iterações, taxa de momento (η) de 0,1 e três neurônios na camada intermediária.....	102
Figura 5.13	Topologia da rede a ser utilizada.....	103
Figura 5.14	Esquema do modelo híbrido utilizado no trabalho.....	104
Figura 6.1	Alvo e resposta da rede $k_t C p^2$ versus tempo de reação.....	106
Figura 6.2	Reta ajustada por regressão da curva alvo versus resposta da rede $k_t C p^2$	107
Figura 6.3	Reta ajustada por regressão da curva alvo versus resposta da rede $\log(k_t C p^2)$	109
Figura 6.4	Reta ajustada por regressão linear, da curva alvo versus resposta da rede $k_t C p^2$ (detalhe: início da reação).....	110
Figura 6.5	Reta ajustada por regressão linear, da curva alvo versus resposta da rede $k_t C p^2$ (detalhe: final da reação).....	110
Figura 6.6	Reta ajustada por regressão linear, da curva alvo versus resposta da rede $\log(k_t C p^2)$ (detalhe início da reação).....	111
Figura 6.7	Reta ajustada o regressão linear, da curva alvo versus resposta	

	da rede $\log(k_t C p^2)$ (detalhe final da reação).....	111
Figura 6.8	Alvo, resposta da rede $k_t C p^2$ e resposta da rede $\log(k_t C p^2)$ versus tempo de reação.....	112
Figura 6.9	Alvo, resposta da rede $k_t C p^2$ e resposta da rede $\log(k_t C p^2)$ versus tempo de reação (detalhe: final da reação).....	114
Figura 6.10	Curvas de conversão para os modelos híbrido e determinístico....	115
Figura 6.11	Varição de conversão e de k_t com o curso da reação	115

• LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Reações de transferência de cadeia.....	29
Tabela 2.2: Valores numéricos usados no cálculo do modelo de Chiu et al. (1982).....	34
Tabela 2.3: Valores numéricos usados no cálculo do modelo de Louie et al. (1985).....	36
Tabela 2.4: Valores numéricos usados no cálculo do modelo de Ross e Laurence. (1985).....	38
Tabela 2.5: Valores numéricos usados no cálculo do modelo de Soroush e Kravaris (1993).....	41
Tabela 2.6: . Parâmetros para o cálculo das energias de ativação.....	41
Tabela 2.7: Valores numéricos usados no cálculo do modelo de Tefera et al. (1997).....	43
Tabela 5.1: Parâmetros da regressão linear para os conjuntos de treinamento e teste.....	101
Tabela 6.1: Erro percentual entre o alvo e as resposta das redes.....	107
Tabela 6.2: Parâmetros da regressão linear de resposta rede $k_t Cp^2$ e rede $\log(k_t Cp^2)$	108
Tabela 6.3: Erro percentual entre o alvo e as resposta das redes.....	113
Tabela 6.4: Efeito na variação de k_t na conversão na faixa de ocorrência do efeito gel.....	116

• **NOMENCLATURA**

a = fator que determina o início do efeito gel

C_i = concentração de iniciador

C_{i0} = concentração de iniciador na alimentação

C_m = concentração de monômero

C_{m0} = concentração de monômero na alimentação

C_p = concentração de polímero

C_s = concentração de solvente

C_{s0} = concentração de monômero na alimentação

D = variável intermediária entre os efeitos gel e vítreo

d_m = densidade do monômero

d_p = densidade do polímero

$E_{\theta p}$ = energia de ativação para o cálculo de $k_{\theta p}$

$E_{\theta t}$ = energia de ativação para o cálculo de $k_{\theta t}$

E = função erro

E_{fm} = energia de ativação para o cálculo de k_{fm}

E_i = energia de ativação para o cálculo de k_i

E_{p0} = energia de ativação para o cálculo de k_p

E_{t0} = energia de ativação para o cálculo de k_t

$f = f_0$ = fator de eficiência do iniciador corrigido pelo efeito gaiola

f_0 = fator de eficiência do iniciador

f_p = função de correção para o efeito gel na propagação

f_t = função de correção para o efeito gel na terminação

g_1 = parâmetro para o cálculo de k_t corrigido pelo efeito gel

g_2 = parâmetro para o cálculo de f corrigido pelo efeito gaiola

g_3 = parâmetro para o cálculo de k_t corrigido pelo efeito gel

g_4 = parâmetro para o cálculo de k_t corrigido pelo efeito gel

g_6 = parâmetro para o cálculo de k_p corrigido pelo efeito gel

g_p = fator de correção para o efeito gel na terminação

g_t = fator de correção para o efeito gel na terminação

$k_{\theta p}$ = parâmetro dependente de temperatura na modelagem do efeito gel

$k_{\theta t}$ = parâmetro dependente da temperatura e da carga de iniciador na modelagem do efeito gel

k = índice que representa o número de neurônios da camada *de saída*

K^3 = fator de assimetria

K_c = constante para o cálculo do início do efeito gel

k_d = constante da taxa de decomposição do iniciador

k_f = constante da taxa de reação por transferência de cadeia com o monômero

k_{fi} = constante da taxa de reação por transferência de cadeia com o iniciador

k_{fp} = constante da taxa de reação por transferência de cadeia com o polímero

k_p = constante da taxa de propagação

k_{p0} = constante da taxa de propagação a conversão zero

k_s = constante da taxa de reação por transferência de cadeia com o solvente

k_t = constante da taxa de terminação

k_{t0} = constante da taxa de terminação a conversão zero

k_{tc} = constante da taxa de terminação por combinação

k_{td} = constante da taxa de terminação por desproporcionamento

m = índice que representa o número de modelos de treinamento

\bar{M}_n = peso molecular médio em numérico

\bar{M}_w = peso molecular médio em numérico

O= valor predito pela rede

p= probabilidade de propagação de cadeia

R= concentração total de radicais em crescimento no reator

R_t = taxa de reação de transferência de cadeia com o monômero

R_{fi} = taxa de reação de transferência de cadeia com o iniciador

R_{fp} = taxa de reação de transferência de cadeia com o polímero

R_i = taxa de iniciação

R_p = taxa de propagação

R_s = taxa de reação de transferência de cadeia com o solvente

R_t = taxa de terminação

R_{tc} = taxa de terminação por combinação

R_{td} = taxa de terminação por desproporcionamento

S_j = somatório das entradas na camada *de entrada*

S_k = somatório das entradas da camada *de saída*

T= temperatura

T_{gi} = temperatura de transição vítrea para um componente individual, m= monômero, s= solvente, p= polímero

V= volume do reator

V_f = fração de volume livre na mistura

V_{fi} = fração de volume livre para um componente individual, m= monômero, s= solvente, p= polímero

V_m^0 = volume inicial de monômero

w= pesos calculados pela rede neural

x= conversão

\bar{X} = média

x^d = variável de entrada da rede neural

y = valor real

Z = polidispersão

Z_{fm} = parâmetro para o cálculo de k_{fm}

Z_i = parâmetro para o cálculo de k_i

Z_{p0} = parâmetro para o cálculo de k_p

Z_{t0} = parâmetro para o cálculo de k_t

• LETRAS GREGAS

α = taxa de momento da rede

α_i = coeficiente de expansão volumétrica para um componente individual, m = monômero, s = solvente, p = polímero

ε = fator de expansão volumétrica

ϕ_i = fração de iniciador

ϕ_{ia} = fração de iniciador na alimetação

ϕ_m = fração de monômero

ϕ_{ma} = fração de monômero na alimetação

ϕ_p = fração de polímero

ϕ_s = fração de solvente

ϕ_{sa} = fração de solvente na alimetação

λ_0 = momento zero do polímero vivo

λ_1 = primeiro momento do polímero vivo

λ_0 = segundo momento do polímero vivo

μ_0 = momento zero do polímero morto

μ_1 = primeiro momento do polímero vivo

μ_2 = segundo momento do polímero vivo

η = taxa de aprendizagem da rede

θ = parâmetro usado na correlação do efeito gel

ρ_m = densidade do monômero

ρ_p = densidade do polímero

ρ_s = densidade do solvente

ξ_0 = concentração das cadeias de polímero vivo

σ = variância

1. INTRODUÇÃO

1.1. Apresentação do trabalho

O presente trabalho tem como objetivo modelar um reator de polimerização operando em regime batelada, usando como caso estudo a polimerização em massa e solução do metilmetacrilato (MMA). Serão utilizadas redes neurais artificiais, para o desenvolvimento de um modelo híbrido, visando eliminar a necessidade da utilização de correlações empíricas que ajustam as constante da taxa de terminação (k_t), devido a ocorrência do efeito gel.

No capítulo 1, será dado um breve histórico sobre a evolução dos métodos de polimerização. Serão descritas algumas propriedades relevantes para o entendimento dos efeitos causados pelo aumento da viscosidade. O efeito gel e seus fatores causadores serão descritos de forma detalhada. Será apresentado também um resumo dos vários tipos de reatores de polimerização, suas vantagens e desvantagens no uso específico da produção de polímeros.

O capítulo 2 apresenta de forma detalhada as etapas de uma polimerização via radical livre. Serão descritos os fenômenos que ocorrem em cada etapa distinta da polimerização. Por último serão vistos alguns modelos propostos na literatura para a polimerização do MMA.

Os métodos mais importantes de caracterização de materiais poliméricos serão descritos no capítulo 3.

O desenvolvimento do modelo determinístico utilizado no trabalho e as considerações envolvidas para a sua concepção são descritas no capítulo 4. Foram também apresentadas, neste capítulo a validação do modelo para a polimerização *bulk* com dados experimentais e uma análise paramétrica do modelo desenvolvido.

No capítulo 5 são encontradas a definição e a metodologia para a construção das redes neurais artificiais. Foram diferenciados as redes propriamente ditas, do tipo *caixa preta*, e suas variações quando utilizadas na forma híbrida aliadas a modelos determinísticos, quanto a suas vantagens e desvantagens, na predição de parâmetros de processo. Foram também

detalhadas as etapas do treinamento e estabelecida a topologia da rede a ser usada no modelo híbrido.

O capítulo 6 compreende a parte de resultados e conclusões a cerca do trabalho desenvolvido.

1.2. A simulação de Processo Poliméricos

Processos poliméricos se caracterizam por sua complexidade devido ao elevado número de reações paralelas à reação de formação do polímero (reações de transferência de cadeia com o monômero, polímero, iniciador e agentes de transferência de cadeia) e pelos fenômenos difusivos que causam ou ocorrem durante a polimerização.

As duas maiores fontes de problemas encontrados em processos de polimerização são a liberação de calor das reações altamente exotérmicas e o grande aumento da viscosidade do meio reacional ao longo da reação de polimerização. Esta alta geração de calor aliada, à baixa difusividade térmica da mistura reacional, geralmente leva a um descontrole térmico, e conseqüentemente a dificuldades no controle do processo, e no comportamento das características físicas finais do polímero.

O uso de modelos matemáticos e simuladores tem sido uma ferramenta extremamente útil para a compreensão dos processos, direcionamento de experimentos, estimativas de parâmetros e análise da sensibilidade do processo.

É praticamente impossível considerar todos os parâmetros, fenômenos e interações que determinam a cinética de um processo polimérico no desenvolvimento de um modelo. Assim, diversas simplificações são normalmente feitas. Além disso, dependendo da utilização que se vai dar ao modelo, pode-se optar por modelos mais ou menos complexos. Ainda que se escolha trabalhar com modelos simplificados, em alguns casos, a modelagem ainda assim possui um certo grau de complexidade, surgindo desta forma a necessidade de se encontrar

maneiras simples e rápidas de desenvolver modelos que possam ser usados para a otimização, controle ou simulação destes processos.

Uma outra opção para a simulação de processos poliméricos é o uso das redes neurais, que oferecem uma ferramenta para o uso direto dos dados para gerar relações de entrada e saída (rede neural propriamente dita), ou de um modelo híbrido neural que utiliza estas mesmas relações para alimentar um modelo fenomenológico.

Neste trabalho, reatores de polimerização em batelada serão simulados segundo modelos fenomenológicos e segundo modelos híbridos neurais usando como caso estudo o PMMA.

1.3. Polimetilmetacrilato (PMMA)

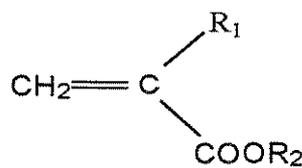
O polimetilmetacrilato (PMMA) foi o primeiro polímero produzido industrialmente e foi usado principalmente em lacas e formulações para revestimento de superfície. Nos anos trinta, as notáveis propriedades deste polímero como material para vitrificação foram descobertas e o polimetilmetacrilato logo se tornaria um dos mais importantes polímeros metacrílicos (Kine et al., 1985).

A demanda do polimetilmetacrilato foi aumentada devido ao seu uso no ajuste da dureza de copolímeros produzidos por emulsão e solução. Estes produtos são usados para acabamentos de alta qualidade e sua aplicação final é feita nas indústrias de couro e têxtil.

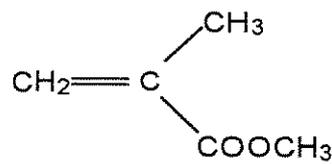
A singularidade das propriedades do polimetilmetacrilato, como componente plástico, contribui para seu uso industrial e sua produção excede de longe o volume de todos os outros metacrilatos produzidos. Além de plásticos, o polimetilmetacrilato também tem aplicações em outros mercados como aditivos para óleos lubrificantes, adesivos e selantes.

É impossível separar a produção total de polimetilmetacrilato pois este, assim como a maioria dos polímeros metacrílicos, é produzido como copolímero com acrilatos e outros monômeros.

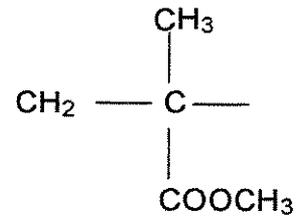
Ésteres acrílicos são etilenos substituídos assimetricamente, e sua fórmula básica é dada a seguir:



estrutura básica
dos acrílicos



metilmetacrilato



unidade repetitiva

A substituição de R_1 ou R_2 ou de ambos por átomos de hidrogênio ou por um grupo alifático leva a obtenção de uma grande quantidade de monômeros acrílicos. A densidade e a natureza dos grupos R_1 e R_2 determinam as propriedades dos monômeros e polímeros. Os polímeros desta classe são notados por sua incrível transparência e pela estabilidade de suas propriedades mesmo em condições severas. As características deste tipo de material podem variar de adesivos a borrachas, passando por plásticos e até mesmo por pós moldáveis.

Temperatura de Transição Vítreia (T_g) reflete as propriedades mecânicas do polímero dentro de uma determinada faixa de temperatura. Abaixo desta temperatura os polímeros são sólidos, duros e quebradiços semelhantes ao vidro, acima de T_g , se o polímero possui um peso molecular alto o suficiente, este se torna flexível, maleável e algumas vezes elástico, chegando até mesmo a fluir se expostos a temperaturas muito altas.

Abaixo da T_g , a maioria das cadeias de polímero possui uma configuração fixa, com pouca rotação e translação. Acima da T_g o polímero tem energia suficiente para rotação e considerável oscilação, desta forma a T_g marca o início

da mobilidade segmental, ou seja, a temperatura de transição vítrea indica a temperatura acima da qual o polímero é flexível e abaixo da qual o mesmo é rígido.

As propriedades mecânicas dos polímeros variam a medida que o peso molecular aumenta. Porém acima de um determinado peso molecular crítico a variação dos valores das propriedades mecânicas é leve e se nivela de forma assintótica.

As propriedades dos polímeros dependem principalmente de três fatores: a) da natureza química dos monômeros e suas implicações na estrutura molecular, tanto no que se refere à constituição quanto à configuração, b) do peso molecular e da conformação da cadeia, devido ao mecanismo envolvido e suas repercussões na estrutura macromolecular; c) e da técnica escolhida para essa produção.

Qualquer que seja o modo de obtenção (via aniônica, catiônica, radical livre, etc.) de um determinado polímero, uma vez purificado, suas propriedades físicas e químicas são as mesmas. Entretanto, conforme o processo utilizado para sua produção, as características físicas variam, passando de materiais resistentes até flexíveis, resultando em aplicações bastante diferentes para o mesmo material. Em função do tipo de reações envolvidas, em função da adição de agentes específicos (agentes de transferência de cadeia, por exemplo), pode ser obtida uma cadeia linear ou com ramificações e insaturações. Tal variação estrutural influi decisivamente nas propriedades do material. As ramificações, por exemplo, atuam como “atrapalhadores” da proximidade dos segmentos de cadeia, diminuindo a interação entre estes segmentos e conseqüentemente, a temperatura necessária para destruir estas interações, tornando o produto mais macio e flexível. Portanto ramificações agem como plastificantes internos do polímero (Mano, 1985).

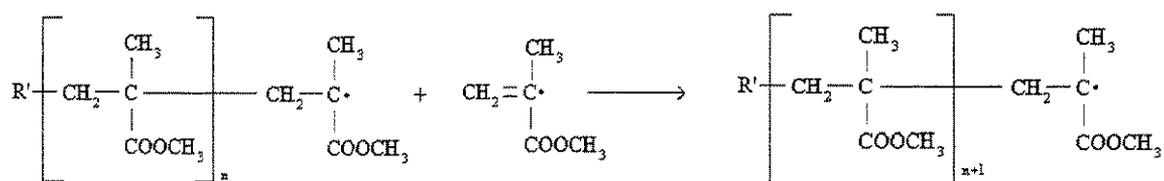
O polimetilmetacrilato é o primeiro membro da série de metacrilatos alifáticos lineares. À temperatura ambiente é sólido e pouco rígido podendo ser serrado, gravado ou torneado. Quando aquecido acima da temperatura de transição vítrea torna-se um material flexível, maleável, extensível e facilmente

dobrável, moldável ou extrudável. A T_g dos polimetacrilatos em geral é determinada pelo comprimento da cadeia lateral do polímero, outros fatores que também contribuem para a determinação da T_g são a flexibilidade do polímero e o grau de cristalinidade da cadeia. A medida que o comprimento das cadeias laterais aumenta a T_g diminui.

1.4. Formas de Polimerização

Existem cinco métodos básicos de polimerização em fase líquida. A polimerização pode ser conduzida apenas com o monômero (em massa), em gotas, sendo que cada uma das gotas representa uma polimerização individual em massa (em suspensão), como uma emulsão aquosa (em emulsão), com pequena quantidade de água e um lubrificante (granulação), ou em um solvente (em solução),

Todas as formas de polimerização descritas acima são conduzidas, no caso do MMA e do estireno, via radical livre. Este tipo de polimerização segue o mecanismo clássico no qual a etapa de propagação de cadeia é do tipo “cabeça – cauda”, onde o radical polimérico ataca a dupla ligação do monômero.



Estas polimerizações são conhecidamente inibidas pelo oxigênio, por isso cuidados extras devem ser tomados para excluir o ar durante a reação.

Na etapa de iniciação, utiliza-se um agente responsável pela geração de radicais livres que reagem com o monômero, gerando as moléculas de radicais em crescimento, Tais se propagam gerando a cadeia polimérica que tem seu crescimento interrompido durante a etapa de terminação, que ocorre pela

combinação de duas moléculas, pelo desproporcionamento ou pela transferência de cadeia, dando origem, neste último caso, a uma nova cadeia em crescimento.

Em algumas polimerizações, é comum a incompatibilidade dos reagentes (iniciadores ou agentes de transferência de cadeia), com o meio de dispersão ou com a via de polimerização mais adequada para a aplicação final do produto. Por exemplo, alguns sistemas envolvendo compostos de coordenação ou iônicos são inativos em água, de forma que apenas os processos em massa e solução são viáveis. Da mesma forma, processos onde ocorre condensação são melhor conduzidos em emulsão ou suspensão.

1.4.1. Polimerização em Massa

Nesta polimerização, monômero, polímero e iniciador são os únicos componentes. Neste tipo de polimerização, a auto aceleração é observada, começando entre 20 – 50% de conversão, para o PMMA (Trommsdorff et al., 1947 e Schultz e Harborth, 1947). Este efeito será visto com mais detalhes no item 2.2. Neste ponto, há também o aumento do peso molecular do polímero formado. Esta aceleração é conhecida como efeito gel. Dois tipos de polimerização em massa podem ser feitos: o fixo, também conhecido como “*casting*”, e o agitado. Ambos são aplicados partindo-se do princípio de que o polímero é solúvel no monômero e que sua viscosidade é progressivamente aumentada com a conversão. O processo *casting* que é o mais utilizado para o caso do PMMA, será descrito a seguir. Este é o método para se obter polimetilmetacrilato em folhas, hastes, tubos ou barras.

Casting

Este processo é o que se usa para a fabricação de folhas obtidas por polimerização do monômero fluido no molde. Este tipo de produção tem várias vantagens, uma delas é que o efeito gel irá gerar uma grande fração de polímero com alto peso molecular, o que resulta em um material bastante rígido e altamente viscoso quando fundido, o que é ideal para operações com este tipo de folhas,

uma vez que a produção deste material de outra forma, para sua posterior moldagem em folhas seria muito difícil, devido a sua alta viscosidade.

O molde consiste em duas placas de vidro separadas por uma gaxeta flexível que é preenchido com o monômero e depois colocado em um forno a temperatura constante (Rodrigues, 1982).

Os principais problemas neste processo são: a) a remoção do calor gerado pela reação, que pode causar a ebulição do monômero gerando bolhas no material, b) a conversão de todo o monômero, c) e a acomodação devido à redução de volume que ocorre durante a polimerização, volume este que deve ser compensado no molde. Polímeros são invariavelmente mais densos que seus monômeros, mesmo quando ambos são amorfos e esta redução de volume pode variar de 10 – 20%.

1.4.2. Polimerização em Suspensão

Se o monômero é insolúvel em água, a polimerização em massa pode ser conduzida em suspensão. Neste processo, o monômero é colocado em suspensão na água sob a forma de gotas de 0,1 – 5 μm , e estabilizado por um colóide protetor (agente de suspensão) a fim de prevenir a coalescência das bolhas. Cargas eletrostáticas também podem ser usadas para o mesmo fim (Rodrigues, 1982). O comportamento dentro das bolhas é semelhante ao de uma polimerização em massa, porém devido ao pequeno tamanho das gotas, reações mais rápidas ocorrem sem que haja a ebulição do monômero. A polimerização é iniciada por um iniciador solúvel no monômero e ocorre dentro das gotas do mesmo. A fase aquosa se torna o meio de transferência de calor, uma vez que esta fase é contínua. A viscosidade do meio muda muito pouco com a conversão, de forma que a transferência de calor para as paredes do reator é eficiente. O tamanho das partículas é controlado pela taxa de agitação e pelo tipo e quantidade de agentes de suspensão. O polímero gerado é em forma de pequenas pérolas, e é separado por filtração ou centrifugação.

Uma vantagem em se utilizar este método é o fácil controle e remoção do calor gerado durante a reação, porém a pureza do polímero pode ser comprometida pela presença de agentes de suspensão que podem vir a ficar absorvidos no polímero.

Este método de polimerização é muito usado para a produção de polimetilmetacrilato, sendo usualmente empregado como copolímero com até 20% de acrilatos para que suas características quebradiças sejam reduzidas melhorando assim sua processabilidade, além de ser usado sob a forma de pós moldáveis e resinas de troca iônica (Kine et al., 1985).

1.4.3. Polimerização em Emulsão

Neste processo, uma dispersão instável de monômero em fase aquosa é convertida, pela ação de um surfactante, em uma dispersão estável de partículas de polímero com diâmetro em torno de 1 – 3 μm . Uma emulsão típica, contém o meio dispersante (água), monômero, iniciador solúvel em água e o agente emulsificante (surfactante). Micelas, que na verdade são um aglomerado de moléculas de surfactante, são formadas. Apenas uma pequena parte das moléculas de monômero pode ser encontrada em solução, a maioria se encontra solubilizada dentro da micela ou em “bolsões” de monômeros na fase aquosa. A polimerização não ocorre nos bolsões de monômero, que servem apenas como um reservatório, mas no interior da micela (nucleação micelar), ou, em alguns casos, na fase contínua (nucleação homogênea), quando o monômero é pelo menos levemente solúvel nesta fase (Rosen, 1993).

A figura 1.1, mostra as diversas estruturas presentes na polimerização em emulsão. As moléculas de monômero, dispersas na fase aquosa se difundem até as micelas, nas quais ocorre a reação. As gotas ou bolsões de monômero, são responsáveis pelo suprimento de monômero, quando o mesmo se esgota na fase aquosa.

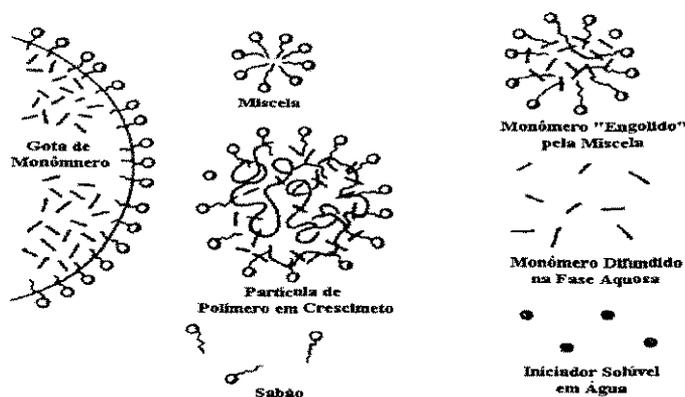


Figura 1.1. Estruturas na polimerização em emulsão.

As polimerizações deste tipo são usualmente rápidas, e geram polímero de alto peso molecular, em alta concentração e baixa viscosidade. Dificuldades de agitação, transferência de calor e massa, comuns em soluções viscosas de polímero, são muito diminuídas quando se trabalha com este tipo de dispersão, além do risco dos solventes tóxicos e inflamáveis ser eliminado (Rodrigues, 1982).

O produto final da polimerização em emulsão é uma dispersão cinza leitosa ou um látex de alto peso molecular com uma concentração de 30 – 60 % em água.

1.4.4. Polimerização por Granulação

Este processo é muitas vezes usado para a produção de pós para moldagem e é uma variante dos processos de suspensão. Usa-se uma quantidade muito pequena de água com certa quantidade de lubrificante e um catalisador solúvel em água ou no monômero. A polimerização é levada a efeito em um agitador com pás. A mastigação contínua do material durante a polimerização resulta na formação de partículas fofas. Dada a ausência de emulsificador ou colóides protetores, este tipo de polímero é extremamente puro (Miles e Briston, 1975).

1.4.5. Polimerização em Solução

A polimerização é feita adicionando-se o monômero a um solvente orgânico, no qual o polímero obviamente também deve ser solúvel, na presença de um iniciador. Neste tipo de polimerização, assim como na polimerização em massa, o efeito da auto aceleração é observado, na mesma faixa de conversão apresentada anteriormente no item 1.4.1 (Trommsdorff et al., 1947 e Schulz e Harborth, 1947).

O tipo de iniciador depende de vários aspectos, entre eles sua solubilidade, taxa de decomposição e uso final do produto a ser obtido. A medida que a quantidade de iniciador diminui, o peso molecular aumenta, como resultado de se ter iniciado poucas cadeias por unidade de monômero em peso. A concentração de iniciador também pode ser usada para controlar o peso molecular.

Este método é adequado para a obtenção de polímeros com peso molecular entre 2000 – 200.000. Polímeros com peso molecular mais altos não são de difícil obtenção através deste método, porém possuem uma viscosidade muito alta, o que dificulta a sua processabilidade. O peso molecular do polímero também pode ser controlado por um agente de transferência de cadeia, concentração de monômero, tipo de solvente e temperatura. Porém, de uma forma geral, o peso molecular dos polímeros obtidos por este processo é menor do que o obtido nos processos de polimerização em massa.

A principal vantagem deste processo é a remoção de calor e o controle da viscosidade feitos através do solvente. A auto aceleração pode ser atenuada com a presença do solvente, porém este mesmo solvente pode ser responsável por um fator que pode onerar o processo: a inserção de etapas adicionais para a separação do solvente do polímero, que podem não ser totalmente eficientes, restringindo, desta forma, o uso final do produto, conforme a natureza do solvente utilizado.

Os polímeros metacrílicos obtidos através desta polimerização são usados em solução, e sua aplicação se dá principalmente no ramo de adesivos, lacas, revestimentos, agentes impregnantes e laminados.

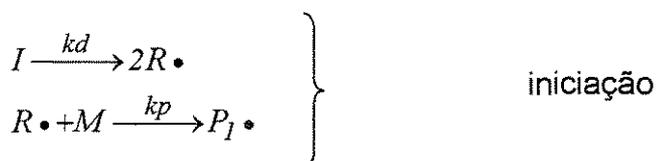
Nos processos industriais, as polimerizações em solução, são geralmente conduzidas em reatores de aço inoxidável, níquel ou vidro. Um agitador do tipo âncora, é suficiente para soluções com mais de 100 cp de viscosidade. Para viscosidades maiores são usados agitadores mais eficientes e com pequena distância das paredes do reator a fim de se minimizar os efeitos de mistura.

Devido a este tipo de polimerização ser acompanhada de uma considerável liberação de calor, as chances de que possa ocorrer uma polimerização descontrolada existem, e devem ser evitadas. Isto pode ser feito através da adição gradativa dos reagentes no reator. O monômero é adicionado através de tanques ligados ao reator. A taxa de adição do monômero é ajustada para permitir a remoção de calor utilizando o fluxo total de água do condensador e o fluxo parcial da camisa de refrigeração.

Iniciadores, usualmente 0,02 – 2% em peso de monômero, são dissolvidos no solvente, e alimentados em uma corrente separada. Como o oxigênio é um inibidor, sua concentração no sistema deve ser reduzida ao máximo adicionando-se nitrogênio ou CO₂ ao processo.

1.5. Efeito Gel

Para que haja uma melhor compreensão deste efeito é necessário antes, que se esclareçam alguns itens sobre a cinética de polimerização. As etapas que compreendem uma reação de polimerização homogênea via radical livre são apresentadas, de maneira simplificada, a seguir:



$$r_i = r_t$$

$$2fk_dC_i = 2k_tP_{\bullet}^2$$

$$P_{\bullet} = \left(\frac{fk_dC_i}{k_t} \right)^{1/2}$$

Este valor de P_{\bullet} quando substituído na taxa de propagação, gera a expressão clássica da taxa de polimerização via radical livre, taxa na qual o monômero é convertido em polímero.

$$R_p = k_p C_m \cdot \left(\frac{fk_dC_i}{k_t} \right)^{1/2} \quad (1.1)$$

Durante uma reação de polimerização, a medida que a concentração de polímero aumenta, uma aceleração distinta na taxa de polimerização é observada, e esta não se comporta de acordo com a cinética clássica. Este fenômeno é conhecido como auto aceleração, efeito Trommsdorff ou efeito gel.

A razão para este comportamento diferente reside na diferença entre as etapas de propagação e terminação e na alta viscosidade das soluções concentradas de polímero. As reações de propagação envolvem a aproximação entre uma pequena molécula de monômero e uma terminação de cadeia em crescimento, enquanto a etapa de terminação requer que as terminações de cadeias em crescimento se encontrem. A medida que o monômero vai sendo convertido em polímero em um sistema homogêneo, a viscosidade pode aumentar rapidamente. Neste meio altamente viscoso, as pequenas moléculas de monômero ainda conseguem se difundir facilmente até às cadeias em crescimento, de forma que k_p se mantém relativamente constante, mas as grandes cadeias em crescimento tem dificuldades em se difundir no meio reacional, uma em direção da outra, uma vez que a terminação é bimolecular. A etapa de terminação é, então, severamente afetada pela viscosidade, de forma que k_t tende

a diminuir consideravelmente, não só pela natureza da reação química, mas também pela taxa com que os reagentes se difundem ao mesmo tempo, passando a terminação então a ser controlada por difusão.

De acordo com Trommsdorf et al. (1947) e Schultz e Harbroth (1947) a alta viscosidade da solução causa a diminuição da constante da taxa de terminação.

Observa-se pela equação (1.1), que a diminuição de k_t causa um aumento efetivo da taxa de polimerização, uma vez que a constante da taxa de terminação encontra-se no denominador da expressão global da taxa de polimerização.

A transição entre a cinética normal e a auto aceleração é bem acentuada, e agravada pela taxa de geração de calor, que pode causar um aumento da temperatura na mistura reacional e o conseqüente aumento da taxa de polimerização. A adição de uma quantidade maior de iniciador ou solvente, a fim de se obter um peso molecular menor, pode adiar o início da auto aceleração. Por outro lado, o uso de monômeros polifuncionais, pode gerar ramificações e estas, que por sua vez, podem fazer com que a auto aceleração e a formação de gel se dêem antes do esperado (Rodrigues, 1982).

No trabalho de Trommsdorff et al. (1947), foi adicionado metilmetacrilato pré polimerizado, a fim de induzir o efeito gel. A concentração crítica para o início da auto aceleração começa em torno de $23 \pm 1\%$ em peso de polímero, com ou sem polímero pré dissolvido (High et al., 1979).

Schultz e Harbroth (1947) adicionaram solvente com o propósito de eliminar o efeito gel, e observaram uma considerável demora na ocorrência do efeito gel.

Benson e North (1959), citado por Louie et al. (1985), investigaram o efeito do solvente na terminação e detectaram uma constante da taxa inversamente proporcional à viscosidade da solução a baixas conversões.

Segundo High et al. (1979), um outro fator que deve ser considerado ao se estudar o efeito gel diz respeito a taticidade do polímero. A maioria dos trabalhos considera os polímeros como "convencionais" e a taticidade do mesmo é

negligenciada, entretanto tem sido reportado que polímeros estéreos regulares favorecem a formação de polímeros com taticidade complementar. A taticidade diz respeito a ordem de configuração macromolecular (*D* ou *L*) do polímero de acordo com o centro quiral dos carbonos acrescentados à molécula. Três tipos de configuração podem ser encontradas: todos os átomos de carbono podem ter a mesma configuração, seja *D* ou *L*, neste caso os polímeros são chamados isotáticos; uma alternância na configuração designa os polímeros sindiotáticos e a disposição aleatória da estrutura indica os polímeros atáticos. Em alguns casos, a disposição da estrutura resulta na ocorrência de gel que presumivelmente pode causar a ocorrência da auto aceleração antes do previsto pela teoria *Close Packing* (Turner, 1977).

A viscosidade e as propriedades relacionadas à solução de polímero, aumentam abruptamente com a concentração crítica de polímero, valor este que depende do peso molecular. Estas mudanças abruptas, são explicadas pelos emaranhados poliméricos ou pelo empacotamento das macromoléculas. A teoria *Close Packing*, se baseia na simples consideração de que todas as macromoléculas tem o mesmo peso molecular, e são consideradas equivalentes a esferas rígidas de raio *r*, as quais, na concentração crítica, formam uma estrutura empacotada que ocupa uma fração de volume na solução (Turner, 1977). O início da auto aceleração depende da temperatura e da quantidade de iniciador usada (Louie et al., 1985). Vários trabalhos relacionam o início do efeito gel com a equação a seguir,

$$K_c = c\bar{M}_n^a$$

onde *c* é a concentração de polímero, \bar{M}_n é o peso molecular médio do polímero em número, K_c é uma constante tabelada, e *a*, que é o fator que se deseja determinar, varia dentro do seguinte intervalo: $0,5 \leq a \leq 1$. Quando $a = 1/2$, o início do efeito gel ocorre quando o polímero formado começa a “empacotar”, ocupar uma fração de volume cada vez menor, devido a sua estrutura e quando $a = 1$ a

causa é a formação de uma rede emaranhada de cadeias (Turner, 1977). Lee e Turner (1977) determinaram que K_c tem uma leve dependência com a temperatura na faixa de 30 – 90°C. Porém outras faixas de temperatura se encontram na literatura (Tulig e Tirrell, 1981).

Este efeito ocorre de forma pronunciada quando polímero de alto peso molecular é formado, uma vez que a viscosidade do meio reacional aumenta a medida que o peso molecular do polímero é aumentado.

Um efeito de viscosidade semelhante, Efeito Vítero ou *Glass*, retarda a propagação da reação. Porém devido a propagação envolver pequenas moléculas de monômero com grandes cadeias poliméricas em crescimento, este efeito só se manifesta a viscosidades muito altas. Estudos mais recentes vêm desenvolvendo modelos vinculando estes efeitos à teoria do volume livre. O resultado são taxas de propagação e terminação dependentes do comprimento da cadeia de polímero (Schmidt e Ray, 1981 e Schork et al., 1993). Um outro efeito da alta viscosidade do meio é o Efeito Gaiola ou *Cage*, o movimento das moléculas de iniciador é comprometido com o aumento da viscosidade o que diminui a formação de novos radicais e conseqüentemente eleva o peso molecular do polímero.

1.6. Reatores de Polimerização:

Reações de polimerização são caracterizadas principalmente por seu comportamento exotérmico, portanto os reatores de polimerização possuem algumas características especiais para que sejam satisfeitas as necessidades do processo e o produto final seja obtido de forma adequada.

Os reatores mais comumente utilizados em indústrias de polimerização são classificados em três tipos:

- batelada ou semi-batelada;
- contínuo de tanque agitado (*CSTR*) – *Continuos Stirred Tank Reactor*;
- contínuo tubular ou de fluxo pistonado (*PFR*) – *Plug Flow Reactor*.

Pelo fato das reações de polimerização serem exotérmicas, todos os reatores utilizados para conduzir tais reações devem ser encamisados, ou possuir outro mecanismo para troca de calor.

Para investigar o impacto da configuração do reator no polímero a ser produzido, deve-se compreender o ambiente no qual a mistura reacional está exposta. Uma forma de se fazer isto é conhecer a distribuição do tempo de residência em cada tipo de reator. Reatores do tipo *PFR*, fornecem o mesmo tempo de residência para cada elemento do fluido, mas em um ambiente onde existe uma variação de concentração. Já os reatores do tipo *CSTR* fornecem diferentes tempos de residência para cada elemento do fluido, porém em um ambiente onde a concentração é constante. Esta diferença fundamental nas características dos reatores resultam em uma significativa influência do tipo de reator na estrutura do polímero e determina o uso de um ou outro tipo de reator para uma combinação específica da cinética e das propriedades desejadas do polímero final.

1.6.1. Reatores de Polimerização Descontínuos:

Historicamente, os reatores descontínuos se constituíram nos sistemas mais importantes para a produção de polímeros, sendo os mais utilizados ainda hoje devido a sua grande flexibilidade. Como não há estado estacionário, um reator descontínuo opera sempre em regime transiente, de forma que a otimização e dinâmica estão intimamente relacionadas. O problema usual de otimização para este tipo de reator é determinar as condições de operação que maximizem a conversão do monômero e permitam a obtenção do polímero com as características desejadas e com o menor custo possível.

1.6.1.1. Reatores Batelada

Os reatores deste tipo são simplesmente tanques agitados (para homogeneização da mistura reacional) e encamisados (para remoção do calor de polimerização) onde não há a adição de reagentes nem remoção de produtos durante o curso da polimerização. Os reagentes são adicionados no início da polimerização e os produtos retirados apenas após o término da batelada.

A vantagem deste tipo de equipamento é a flexibilidade para fornecer diversos produtos, porém possuem a desvantagem de apresentar variabilidade com relação a qualidade do produto formado entre uma batelada e outra.

Cineticamente, a importância dos reatores tipo batelada implica no fato de que os reagentes são adicionados no início da polimerização e que nada é removido até o final desta. Com isso, a taxa de polimerização varia constantemente com o tempo, à medida que a concentração do monômero e iniciador diminuem.

Em polimerizações de crescimento por etapas (policondensações), onde o tempo de crescimento de uma única cadeia é aproximadamente o tempo da batelada, os efeitos das variações das condições do meio não são críticas com relação a homogeneidade do polímero, uma vez que todas as cadeias estarão expostas a estas variações, pois o crescimento das mesmas inicia-se quase que ao mesmo tempo. Portanto, pode-se dizer que o processo em batelada para polimerizações de crescimento por etapas é muito vantajoso, pois permite que a reação possa ser facilmente conduzida até altas conversões, fornecendo um polímero de alto peso molecular médio e com baixa polidispersidade.

Nas reações de polimerização por radicais livres (polimerização por crescimento de cadeias), onde o tempo de formação de uma única cadeia representa apenas uma pequena fração do tempo total de uma batelada, as variações das condições do meio resultam em um polímero não homogêneo, já que as cadeias não iniciam seu crescimento no mesmo instante, e sim ao longo do curso da reação. No caso das copolimerizações isto é extremamente importante, pois as cadeias de polímero formadas no início, apresentarão alta porcentagem do

monômero mais reativo, enquanto que as cadeias formadas depois apresentarão alta porcentagem do monômero restante, ou seja, o menos reativo.

Em polimerizações aniônicas com transferência de cadeia, se esta transferência for significativa, o polímero formado no início, ou seja, quando a concentração de monômero ainda é alta, apresentará um peso molecular médio maior do que o polímero formado depois, ou seja, quando a concentração de monômero é baixa. Caso a transferência de cadeia seja insignificante, o polímero formado apresentará uma polidispersidade muito próxima da unidade a altas conversões, fazendo da polimerização aniônica em processos do tipo batelada, um bom método para manufatura de polímeros com alto peso molecular médio e baixa polidispersidade.

O projeto de reatores batelada deve ser baseado em estimativas do tempo de polimerização obtidas pela simulação e/ou dados de uma planta piloto. Quando trata-se de equipamentos em escala reduzida, deve-se tomar cuidado com a mistura e a transferência de calor, uma vez que estes fenômenos se tornam mais presentes com o aumento do tamanho do equipamento (*scale up*). Em projetos de reatores para polimerizações via radicais livres, a capacidade de transferência térmica deve ser projetada para o que é conhecido como exotérmico, ou o ponto no qual, devido ao efeito gel, a taxa de polimerização é máxima.

A otimização deste tipo de reator inclui considerações sobre o tempo de batelada *versus* conversão e o tempo de batelada *versus* o custo de recuperação do monômero em uma batelada para alcançar propriedades desejadas no produto final.

1.6.1.2 Reatores Semi-Batelada

Os reatores tipo semi-batelada são tanques agitados e encamisados que apresentam as mesmas vantagens e desvantagens dos reatores tipo batelada, porém são constituídos por apenas uma linha para constante alimentação de reagentes, ou então por apenas uma para constante remoção de produtos.

Se um reagente (como um comonômero) é adicionado durante o curso da polimerização, então diz-se que este equipamento opera de modo semi-batelada. Se uma pequena quantidade de iniciador for adicionada constantemente durante uma polimerização por radicais livres (talvez para controle da taxa de polimerização), significa que o reator estará operando de modo semi-batelada. Caso o fluxo de iniciador seja pequeno o suficiente, de forma que a variação no volume total da mistura reacional possa ser considerada desprezível, significa que o reator opera no modo batelada. Quando em um reator descontínuo estiver ocorrendo uma reação de policondensação, o processo é considerado como sendo semi-batelada, uma vez que moléculas pequenas (subprodutos deste tipo de reação) como H_2O , HCl , etc. devem ser constantemente removidas do meio reacional de modo que haja o deslocamento do equilíbrio da reação no sentido da formação de produtos.

Em reações de copolimerizações, processos operando de modo semi-batelada são mais frequentemente utilizados como uma tentativa de manter a composição do copolímero razoavelmente constante quando os comonômeros apresentam uma grande variação em suas reatividades. Processos semi-batelada onde alimenta-se constantemente iniciador ao meio reacional são frequentemente utilizados para manter o controle da temperatura, limitando a taxa de transferência de calor. Para manter uma distribuição de peso molecular desejada, deve-se alimentar constantemente um iniciador ou um agente de transferência de cadeia.

Estratégias quantitativas para processos semi-batelada devem ser desenvolvidas através de experimentos empíricos em uma planta piloto ou, se modelos matemáticos precisos estiverem disponíveis, técnicas clássicas de otimização devem ser utilizadas.

1.6.2. Reatores de Polimerização Contínuos

Um grande esforço vem sendo feito nos últimos vinte anos no sentido de desenvolver reatores contínuos de polimerização. Como certos polímeros são

produzidos em quantidades cada vez maiores, há maiores incentivos para o uso de processos contínuos.

As principais características que distinguem os vários reatores contínuos de polimerização são o grau de transferência de calor e os graus de mistura axial e radial. A remoção de calor do meio reacional (exotermicidade da reação de polimerização) pode ser realizada fazendo-se circular na camisa do equipamento um fluido refrigerante

Existem quatro fatores comuns a reatores contínuos de polimerização que dificultam o projeto e a escolha da configuração mais adequada:

- Forte dependência das propriedades do polímero com relação não só à conversão, mas também com relação às condições de operação do reator;
- Aumento considerável da viscosidade da mistura reacional com a conversão;
- Alta exotermicidade das reações de polimerização (o calor liberado pela reação é geralmente superior a 15 Kcal/mol);
- Baixas difusividades moleculares nas misturas poliméricas.

O primeiro fator indica que, independentemente de qual reator seja utilizado, é necessário um estudo cinético detalhado para definir as condições de operação adequadas que otimizem as propriedades do polímero obtido.

Viscosidades elevadas são um problema maior para os reatores do tipo *CSTR*, já que existe a necessidade de uma grande quantidade de energia para manter o meio reacional bem misturado a altas conversões. As variações de viscosidade também são um problema para os reatores do tipo tubular, pois geram perfis de velocidade alongados (velocidade próxima de zero na região da parede do tubo), o que faz com que apareçam gradientes de concentração na direção radial, induzindo o surgimento de uma larga distribuição de tempos de residência e a produção de polímeros com propriedades bastante heterogêneas.

Devido à grande quantidade de calor liberada nas reações de polimerização, as dimensões de projeto dos reatores *CSTR* devem ser reduzidas,

de modo que o fluido refrigerante que circula pela camisa do reator consiga remover este calor gerado. O grande problema ocorre a altas conversões, quando o coeficiente de transferência de calor é muito pequeno. Por este motivo, costuma-se utilizar reatores *CSTR's* associados em série com reatores tubulares, onde os *CSTR's* possuem a finalidade de realizar a pré-polimerização e, os tubulares, de conduzir a polimerização até altos graus de conversão. Com relação aos reatores tubulares, o problema da remoção do calor gerado pela reação praticamente não existe, uma vez que a grande área superficial de troca térmica é capaz de remover efetivamente este calor.

O projeto de reatores contínuos de polimerização é complexo, pois a qualidade do produto depende muito do grau da mistura e do controle adequado da temperatura. Além disso, o aumento proporcional de reatores em escala piloto pode levar ao surgimento de pontos de aquecimento em reatores de escala industrial, se os gradientes internos de temperatura não forem considerados.

1.6.2.1. Reatores *CSTR*

Para este tipo de reator, capacidades de transferência de calor adequadas devem ser consideradas, pois a maioria destes sistemas possuem uma transferência de calor limitada. Em sistemas de reatores *CSTR* em série, é aconselhável superdimensionar o sistema de resfriamento, pois grande parte do calor total de reação deve ser gerado por um único reator do sistema. O local onde esta grande fração do calor total de reação é liberado, depende das condições de operação e do produto, o que faz com que cada *CSTR* do sistema possua uma capacidade de transferência térmica suficiente para remoção deste calor.

Para reações de polimerização via radicais livres com um efeito gel significativo, o volume total do reator deve ser minimizado, dimensionando-se cada reator independentemente. Normalmente o que se faz é minimizar cada reator na mesma proporção, de modo a ter reatores de iguais dimensões associados em série.

A principal desvantagem dos reatores *CSTR* é a impossibilidade de se obter altas conversões. Este limite é devido à alta viscosidade que a mistura reacional atinge em um determinado momento da reação, principalmente em reações de polimerização via radicais livres, sendo um obstáculo para a mistura da massa reacional, o que resulta em um controle deficiente da temperatura e, conseqüentemente, da distribuição de peso molecular. Dados práticos de projeto consideram apenas uma conversão de no máximo 60%, principalmente por questões econômicas, e qualquer polimerização além deste limite deve ser obtida em um reator tubular.

Outras duas desvantagens que este tipo de reator apresenta é a presença de múltiplos estados estacionários e problemas de estabilidade, uma vez que estas reações de polimerização apresentam alta exotermicidade. Estas desvantagens ainda ocorrem devido a influência da viscosidade do meio reacional na cinética da reação.

1.6.2.2. Reatores Tubulares

Estes reatores são tubos encamisados que podem ser vazios ou possuírem misturadores estáticos em seu interior, com constante alimentação de reagentes e remoção de produtos.

Muitas vezes são utilizados como um segundo reator, associado em série a um primeiro, chamado de reator de pré-polimerização.

Reatores tubulares, com a presença de misturadores estáticos, operando com altas taxas de reciclo podem ser considerados como reatores do tipo *CSTR*, pois pode-se considerar a hipótese de mistura perfeita tanto na direção radial como axial.

Usualmente é reportado que reatores tubulares com misturadores estáticos, na maioria das vezes, melhoram a qualidade do produto, permitindo a obtenção de polímeros com índices de polidispersidade menores, uma vez que o gradiente radial de concentração é insignificante e as condições da reação são mais

uniformes. Porém as vantagens na utilização de um tipo de reator sobre o outro ainda hoje, é um ponto de discussão.

1.7. Conclusão

Neste capítulo foi dado um breve histórico sobre as formas de obtenção dos polímeros e os usos dos reatores de polimerização. Foram também descritas algumas propriedades relevantes para o entendimento de alguns efeitos causados pelo aumento da viscosidade. O mais importante deles, o *Efeito Gel*, e seus fatores geradores são descritos de forma mais detalhada. O polimetilmetacrilato, foi adotado para este trabalho como caso estudo.

2. CINÉTICA DE POLIMERIZAÇÃO

O metilmetacrilato (MMA) é geralmente polimerizado via radical livre, pelo mecanismo de crescimento de cadeia. Devido a ocorrência do efeito gel neste tipo de polimerização, é importante que as etapas de polimerização via radical livre sejam bem detalhadas, para que seja possível a posterior compreensão de alguns fenômenos relativos à auto aceleração envolvendo estas etapas.

2.1. Polimerização via Radical Livre

Este processo consiste basicamente de três etapas: iniciação, propagação e terminação. Os radicais primários são formados pela fragmentação do iniciador e uma vez formados, os mesmos se propagam reagindo com os monômeros presentes na vizinhança, formando longas cadeias através do deslocamento do sítio ativo até a extremidade da cadeia, a fim de promover a adição de um novo monômero. A reação termina quando dois radicais reagem entre si. Alguns trabalhos levam em conta as reações de transferência de cadeia, que são responsáveis pelo controle do peso molecular. Para fins de simplificação do modelo, em alguns casos, apenas a transferência de cadeia com o monômero é considerada (Gentic et al., 1997), outros consideram também a transferência de cadeia com o solvente além do monômero (Louie et al., 1985). Existem casos ainda onde se faz a inclusão de um agente específico para a transferência de cadeia, este procedimento se dá quando se pretende diminuir o peso molecular, a fim de que se obtenha uma propriedade específica no produto final.

Uma forte aceleração ocorre na taxa de polimerização, juntamente com aumento da viscosidade do meio reacional (Trommsdorff et al., 1947). É alcançada uma conversão limite quando a etapa de propagação e terminação são diminuídas pela alta da viscosidade, portanto modelagens para a polimerização a altas viscosidades devem levar em conta este efeito.

2.1.1. Iniciação de Cadeia

Os radicais livres são geralmente produzidos pela decomposição do iniciador. Os radicais primários reagem com os monômeros das vizinhanças e iniciam uma cadeia polimérica. A fragmentação é a etapa limitante no processo de iniciação.

Nem todos os radicais primários produzem cadeias em crescimento. Uma vez formados, muitos radicais fazem movimentos oscilatórios em torno das moléculas, antes de se difundirem. Durante este período, os radicais primários podem reagir entre si e formar espécies inativas. A fim de que esta recombinação seja levada em conta, a “eficiência”, f , do iniciador é usada (Louie et al., 1985). Já se tal eficiência é constante ou não, é um ponto de controvérsia. Esta pode ser considerada uma função da conversão do monômero (Bissenberger e Sebastian, 1983) ou variar segundo uma correlação (Tefera et al., 1997) tendendo a diminuir durante o curso da reação (ou ser considerada constante durante o curso de toda a reação, até mesmo a altas conversões, uma vez que os radicais primários não são sujeitos a limitações difusionais (Cardenas e O’Driscoll, 1976 e Soh e Sundberg, 1982, citados por Louie et al, 1985). O trabalho experimental de Brooks (1977), citado por Louie et al, (1985), suporta esta conclusão, mostrando que a eficiência do iniciador se mantém constante mesmo a altas viscosidades. A dependência do iniciador com a natureza do solvente, foi investigada por Kulkani et al. (1980) e Lewis e Matheson (1949), que concluíram que as taxas de decomposição do iniciador eram desvinculadas da natureza do solvente. Porém de acordo com Petersen et al. (1961) há uma pequena dependência com o tipo de solvente utilizado.

2.1.2. Propagação de Cadeia

Uma vez formados os radicais primários, estes reagem rapidamente com os monômero para formar longas cadeias poliméricas. A reatividade dos radicais é

geralmente tida como independente do comprimento da cadeia, de forma que só a extremidade da cadeia é necessária para a reação.

A propagação termina quando a concentração de equilíbrio do monômero é atingida ou quando polímero na forma vítrea (causado pelo efeito *glass*) é formado. Neste último caso, mesmo o movimento das menores partículas é restrito (Louie et al., 1985). Este ponto estabelece uma conversão limite no processo de polimerização. Blake e Hamielec (1973) associaram a formação de polímero na forma vítrea ao volume livre da mistura reacional, e de acordo com seus resultados, polímero na forma vítrea é formado quando a fração de volume livre se encontra abaixo de 0,025. Estudos experimentais da polimerização em emulsão do MMA, sugerem que k_p se mantém constante quase até o final da polimerização (Friis e Hamielec, 1976, citado por Louie et al., 1985). Este estudo está de acordo com Ross e Lawrence (1977) e Martin e Hamielec (1979), citados por Louie et al. (1985), que declaram o início do efeito *glass* para frações de volume livre de 0,05 e 0,066 respectivamente, ambas frações correspondendo a viscosidades muito mais altas. Segundo Hayden e Merille (1960), citado por Louie et al. (1985), a constante da taxa de propagação cai quando a conversão é em torno de 50%. Foi concluído então que a etapa de propagação é controlada por difusão a altas conversões, sendo, desta forma, a propagação tão rápida quanto for a rapidez do monômero em atingir o radical em crescimento. A queda de k_p é causada pela viscosidade atingida nos últimos estágios da polimerização.

2.1.3. Transferência de Cadeia

Nem todas as etapas de propagação levam ao aumento da cadeia polimérica. Reações de transferência de cadeia entre o macro radical e outras moléculas são sempre uma possibilidade a ser considerada durante uma polimerização. Este processo envolve a abstração de um átomo de hidrogênio de uma molécula doadora, convertendo a mesma em um radical. Reações de transferência de cadeia para o solvente e o monômero podem ter um impacto significativo nas polimerizações em solução (Tulig e Tirrell, 1981). Tipos de reação de transferência de cadeia são apresentados na tabela 2.1.

Tabela 2.1. Reações de transferência de cadeia.

Reações de Transferência de Cadeia		
Com o polímero	$P_n^\bullet + D_m \xrightarrow{k_{fp}} D_n + P_m^\bullet$	$R_{fp} = k_{fp} D_m P_n^\bullet$
Com o monômero	$P_n^\bullet + M \xrightarrow{k_f} P_1^\bullet + D_n$	$R_f = k_f C_m P_n^\bullet$
Com o solvente	$P_n^\bullet + S \xrightarrow{k_s} D_n + S^\bullet$	$R_s = k_s C_s P_n^\bullet$
	$S^\bullet + M \longrightarrow S + P_1^\bullet$	
Com o iniciador	$P_n^\bullet + I \xrightarrow{k_{fi}} D_n + I^\bullet$	$R_{fi} = k_{fi} C_i P_n^\bullet$
	$I^\bullet + M \longrightarrow I + P_1^\bullet$	
Com o ATC*	$P_n^\bullet + ACT \xrightarrow{k_{fACT}} D_n + ACT^\bullet$	$R_{fATC} = k_{fATC} C_{ATC} P_n^\bullet$

* ATC: Agente de Transferência de Cadeia

2.1.4. Terminação de Cadeia

A terminação ocorre quando dois radicais reagem por via bimolecular. Segundo Benson e North (1959), a taxa de terminação é controlada por difusão, mesmo a conversão zero. É sugerido por eles que a constante média da taxa de terminação deve ser proporcional à difusividade dos radicais. Ainda de acordo com os mesmos autores e também com Chiu et al. (1982), o processo de terminação se divide em três etapas. Inicialmente dois radicais separados no espaço se movem em direção um do outro, estes orientam suas terminações radicalares através da difusão segmental e só então eles reagem para que haja a terminação, podendo esta se dar por desproporcionamento ou combinação. A figura 2.1 mostra as três etapas de terminação.

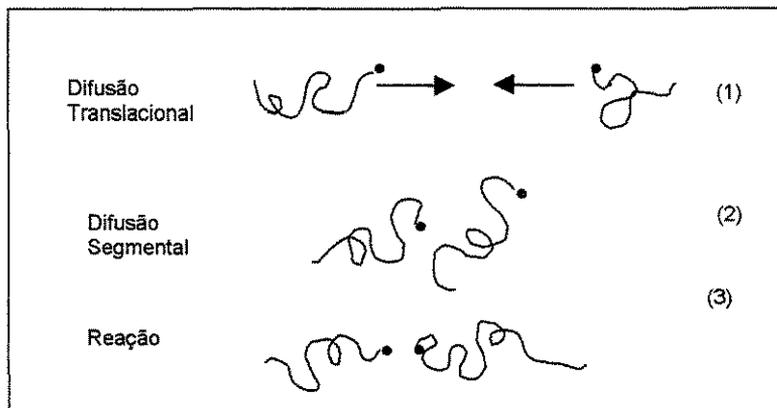


Figura.2.1. Terminação controlada por difusão. (1) movimento dos radicais até que um esteja próximo do outro;(2) alinhamento dos centros ativos por movimento segmental; (3) reação.

Quando a terminação ocorre por desproporcionamento, uma ligação dupla terminal é mantida. Ramificações podem ocorrer desta ligação, caso esta seja atacada e a ela seja incorporado outro radical em crescimento. De acordo com Louie et al. (1985), esta reação paralela aumenta o peso molecular médio em número (\bar{M}_n), peso molecular em função do número de moléculas presentes na cadeia de polímero, e em peso (\bar{M}_w), peso molecular em função do peso de moléculas presentes na cadeia de polímero, através da diminuição do número de cadeias poliméricas a medida que o peso molecular do polímero formado é aumentado. Porém, Motrom e Priima, (1958) encontraram para o caso do PMMA, pouca ou nenhuma ramificação. Este fato se explica pela mobilidade da ligação dupla dos monômeros ser maior que a da dupla ligação correspondente à cadeia de polímero, que se forma mais lentamente. Desta forma, os radicais em crescimento tendem muito mais a reagir com o monômero do que as duplas ligações terminais.

2.2. Efeito Gel

A fim de se modelar processos que envolvam a ocorrência do efeito gel, é preciso que haja um maior entendimento dos processos difusionais envolvidos.

Segundo Louie et al. (1985), a taxa de terminação inicialmente é controlada por difusão segmental. Porém, a altas conversões, emaranhados poliméricos se formam e tendem a diminuir significativamente o movimento translacional. Esta afirmação é sustentada pelos trabalhos de Tulig e Tirrell (1981).

A despeito de existirem duas regiões controladas por difusão, muitos trabalhos ainda ignoram o regime controlado por difusão segmental. Resultados quantitativos são obtidos, devido ao fato de que a atual taxa de terminação não varia muito de um valor constante quando em baixas conversões. Desta forma, o único regime a ser modelado para a ocorrência do efeito gel é o de terminação controlada por difusão translacional. Este tipo de difusão é diretamente relacionado com a auto difusividade dos macrorradicais que reagem em solução. Modelos baseados nesta teoria, geram funções contínuas para descrever o efeito gel (Chiu et al., 1982 e Louie et al., 1985). São duas as teorias para descrever o coeficiente de autodifusão das moléculas de polímero. Teoria da Difusão de Buecher (Buecher, 1952) e Teoria do Volume Livre (Fujita et al., 1959, e Fujita, 1961, citados por Louie et al., 1985). A teoria de Bueche necessita de um modelo preciso de difusão para que possa ser usada. A teoria do volume livre, tem como desvantagens sua natureza semi empírica e o fato de possuir uma descontinuidade na função de correção para o efeito gel (Fleury et al., 1992), porém sua vantagem, o fato de ser aplicável em toda a faixa de conversão, a torna muito usada.

A maioria dos modelos para o efeito gel foram desenvolvidos para a polimerização em massa. Somente alguns trabalhos como de Cardenas e O'Driscoll (1976), Martin e Hamielec, (1979), Schmidt e Ray (1981), Soh e Sundberg (1982), Louie et al. (1985), Adebekun et al. (1988) e Fleury et al. (1992) foram especialmente testados para a polimerização em solução. Alguns destes modelos serão descritos na próxima seção.

2.3. Modelos Propostos para o Efeito Gel

A mais marcante característica dos reatores de polimerização é o seu comportamento não linear. Tal comportamento é causado pela complexidade cinética das reações de polimerização, pela alta liberação de calor durante as mesmas, pela alta viscosidade do meio reacional e pela baixa transferência de calor.

Para se possibilitar a obtenção de produtos com propriedades específicas, e para que se possa construir um modelo capaz de prever, da melhor forma possível, a polimerização, é preciso que todos os fenômenos descritos até aqui sejam levados em consideração. Alguns destes fatores, além de afetar as propriedades do polímero, também podem ser responsáveis pelo surgimento de múltiplos estados estacionários ou pela instabilidade dos mesmos durante a polimerização (Adebekun et al., 1988).

Para o desenvolvimento do modelo, é necessário, em primeiro lugar, identificar o mecanismo cinético, considerando todas as reações relevantes. Através da cinética de reação, o desenvolvimento dos balanços de massa é feito, aplicando-se, em alguns casos, aproximações como a Hipótese da Cadeia Longa (LCH) e a Aproximação do *Quasi* Equilíbrio (QSSA), ambas para fins de simplificação dos modelos quando da sua resolução. A redução do número infinito de equações para os radicais existentes para um pequeno conjunto, também deve ser feita, para que a resolução do modelo seja viável.

2.3.1. Modelo de Chiu et al. (1982)

O modelo foi desenvolvido considerando uma polimerização via radical livre, e os efeitos gel e *glass*. Reações de transferência de cadeia foram negligenciadas para fins de simplificação.

• *Modelagem para o Efeito Gel*

A etapa de terminação é considerada dependente da temperatura. Processo esquematizado anteriormente pela figura 2.1

As correções feitas devido aos efeito vítreo e gel são:

$$\frac{1}{k_p} = \frac{1}{k_{p0}} + \theta_p \frac{P}{g(x)} \quad (2.4)$$

$$\frac{1}{k_t} = \frac{1}{k_{t0}} + \theta_t \cdot \frac{P}{f(x)} \quad (2.5)$$

onde,

$\theta_t = \frac{r_m^2}{3D_0}$, representa o tempo de migração característica dos radicais em

crescimento.

θ_p , é o tempo característico de migração dos monômeros.

$f(x)$, fator dependente da conversão.

$g(x)$, dependência da conversão com a difusão do monômero devido ao aumento da viscosidade do meio.

Tabela 2.2. Valores numéricos usados no cálculo do modelo

Parâmetro	Valor	Unidade
f	0,58	---
k_d	$6,32 \times 10^6 \exp(-15,43 \times 10^3 / T \text{ (K)})$	l / min
k_{td0}	$5,88 \times 10^9 \exp(-701 / 1,987T \text{ (K)})$	l / min.mol
k_{po}	$2,95 \times 10^7 \exp(-4353 / RT \text{ (K)})$	l/min.mol
k_{tc}	0 (terminação apenas por desproporcionamento)	---
ρ_p	1,2	g / cm ³
ρ_m	$0,973 - 1,164 \times 10^{-3}(T(K) - 273)$	g / cm ³

2.3.2. Modelo de Louie et al. (1985)

O mecanismo de polimerização é o mesmo anterior, apenas com uma pequena diferença na etapa de iniciação.



O modelo considera ainda as reações de transferência de cadeia com o monômero e o solvente, a fim de aumentar a precisão na predição do peso molecular. As outras reações de transferência são ignoradas.

O consumo de monômero por radicais primários e reações de transferência de cadeia é ignorado, (hipótese da cadeia longa) e a aproximação do *quasi* equilíbrio (QSSA) é aplicada apenas aos radicais primários.

A taxa de iniciação é simplificada, incorporando a terminação de radical com a eficiência do iniciador.

A conversão e o fator de contração de volume, são os mesmos considerados por Chiu et al. (1982), porém a contração do volume da mistura leva em conta também a fração de volume de solvente, β .

$$V = V_m^0 (1 - \varepsilon x + \beta) \quad (2.6)$$

- *Modelagem do Efeito Gel*

Esta parte da modelagem se baseia no mecanismo proposto por Chiu et al. (1982).

Parâmetros de operação e propriedades físicas utilizadas pelo modelo estão relacionados na tabela 2.2.

Tabela 2.3: Valores numéricos usados no cálculo do modelo para MMA.

Parâmetro	Valor	Unidade
f	0,58	---
k_d	$6,32 \times 10^6 \exp(-30,66 / T \text{ (K)})$	l / min
k_t^0	$5,88 \times 10^9 \exp(-701 / RT \text{ (K)})$	l / min.mol
k_{tc}/k_{td}	$3,956 \times 10^{-4} \exp(4,09 / RT \text{ (K)})$	---
k_f/k_p	$9,48 \times 10^3 \exp(-4,35 / RT \text{ (K)})$	---
k_s/k_p	$1,01 \times 10^3 \exp(-11,40 / RT \text{ (T)})$	---

2.3.3. Modelo de Ross e Laurence (1977)

A cinética de polimerização é a mesma das anteriores. Reações de transferência de cadeia com o solvente e com o monômero são consideradas na construção do modelo, bem como a variação de volume, este parâmetro tem sua equação em função da vazão volumétrica do sistema.

O fator de expansão é dado por,

$$\varepsilon = \frac{M_0 w_{mma}}{1000} \left(\frac{1}{\rho_p} - \frac{1}{\rho_m} \right) \quad (2.7)$$

onde,

ρ_m = densidade do metilmetacrilato

ρ_p = densidade do polimetilmetacrilato

ε = coeficiente de expansão de volume

M_0 = peso molecular tempo zero da reação

w_{mma} = peso molecular do monômero

Os valores de densidade variam com a temperatura para Schmidt & Ray (1981) e são considerados constantes para Adebekun et al. (1988). Este último trabalho utiliza as mesmas correlações e faz as mesmas considerações (exceto a densidade, como visto acima), de Schmidt e Ray (1981), porém a modelagem é feita para o reator no estado dinâmico.

- *Modelagem para o Efeito Gel*

Ao invés de se propor mecanismos para modelar a etapa de terminação e consequentemente o efeito gel, este modelo opta por utilizar correlações que calculam um termo que, embutido à taxa de terminação exiba o comportamento da mesma, quando da ocorrência do efeito gel. Esta correlação, como foi visto no capítulo 1, utiliza a teoria do volume livre para a obtenção dos valores de g_t , relacionando desta forma, o comprimento da cadeia em crescimento, com a autoaceleração.

Correlações semelhantes são utilizadas para se descrever o efeito da viscosidade na taxa de propagação. Porém o trabalho apresentado não fez uso desta correlação, por esta só se apresentar em condições de altíssimas viscosidade, por este motivo no trabalho apresentado g_p é considerado igual a 1.

- Correção das Taxas de Propagação e Terminação

$$g_p = \begin{cases} 1 & \text{para } V_f > 0,05 \\ 7,1 \times 10^{-5} \exp(171,53V_f) & \text{para } V_f \leq 0,05 \end{cases} \quad (2.8)$$

$$g_t = \begin{cases} 0,10575 \exp[17,15V_f - 0,01715(T - 273,2)] & \\ \text{para } V_f > [0,1856 - 2,965 \times 10^{-4}(T - 273,2)] & \\ 2,3 \times 10^{-6} \exp(75V_f) & \\ \text{para } V_f \leq [0,1856 - 2,965 \times 10^{-4}(T - 273,2)] & \end{cases} \quad (2.9)$$

O volume livre é calculado através das composições de monômero, polímero e solvente na mistura reacional.

$$V_f = V_{fp} \cdot \phi_p + V_{fm} \cdot \phi_m + V_f \cdot \phi_s \quad (2.10)$$

$$g_t = \frac{k_t}{k_{t0}} \quad (2.11)$$

$$g_p = \frac{k_p}{k_{p0}} \quad (2.12)$$

Tabela 2.4: Valores numéricos usados no cálculo do modelo para MMA.

Parâmetro	Valor	Unidade
f	0,5	---
k _d	1,69 x 10 ¹⁴ exp (-30000 / T (K))	s ⁻¹
k _{t0}	5,88 x 10 ⁹ exp (-701 / RT (K))	l/gmol.s
k _{p0}	4,92 x 10 ⁵ exp (-4353 / RT (K))	l/gmol.s
k _f	0,043	l/gmol.s
k _{fs}	0,091	l/gmol.s
k _{td} /k _{tc}	8,23	---
ρ _{mma}	0,9654 - 0,00109 T - 9,7 x 10 ⁻⁷ T ²	g / cm ³
ρ _{pmma}	ρ _{mma} / (0,754 - 9,0 x 10 ⁻⁴ (T(°C)-70))	g / cm ³

2.3.4. Modelo de Fleury et al. (1992)

O modelo geral para a polimerização via radical livre, assumindo o *quasi* equilíbrio pode é expresso como segue,

$$-R_M = R_p = k_{p0} f_p \sqrt{\frac{2 f k_d C_i f_t}{k_{t0}}} \cdot M \quad (2.12)$$

onde k_{p0} e k_{t0} são taxas de propagação e terminação a conversões muito baixas, f_p e f_t são funções de correção dependentes da temperatura, concentração de polímero, solvente e iniciador, indicadoras do efeito gel.

Experimentos com este modelo foram feitos a temperaturas acima de T_g , e portanto k_p não é afetado e $f_p=1$. Esta função f tem o mesmo significado de g nos trabalhos de Schmidt e Ray (1981).

Funções para f_t e f_p são deduzidas a partir do mesmo mecanismo de terminação usado por Chiu et al. (1982) e Louie et al. (1985), que consideram a influência de difusão na taxa de terminação desde o início da polimerização.

$$f_p = 1 \quad (2.13)$$

$$f_t = \frac{k_{t0}}{k_t} = 1 + \frac{\theta \cdot k_{t0}}{\exp(\alpha - \beta \cdot X)} \quad \theta = 1 \text{ kmol} \cdot \text{s} / \text{m}^3 \quad (2.14)$$

Os parâmetros α e β são funções dependentes da temperatura (T) e da fração de solvente (ϕ_s).

$$\alpha = 23,15 - 12,50 \cdot \phi_{s0}$$

$$\beta = 29,848 - 37,25 \cdot \phi_{s0} - 6,966 \cdot C_i - 0,11(T - 273)$$

2.3.5. Modelo de Soroush e Kravaris et al. (1993)

O modelo matemático foi desenvolvido, considerando a aproximação do estado estacionário (QSSA) e a hipótese da cadeia longa (LCH), todas as etapas da reação são elementares e irreversíveis, as taxas de reação são independentes do comprimento da cadeia polimérica, e as reações de transferências de cadeia com o solventes são consideradas desprezíveis em relação ao consumo dos outros reagentes.

As correlações que corrigem as taxas de propagação e terminação são dadas a seguir:

$$D = \exp\left(\frac{2.31(1-\phi_p)}{A(T)+B(1-\phi_p)}\right) \quad (2.16)$$

$$k_t = \frac{k_{t0}}{1 + \frac{\xi_0 k_{t0}}{Dk_{\theta t}}} \quad (2.17)$$

$$k_p = \frac{k_{p0}}{1 + \frac{\xi_0 k_{p0}}{Dk_{\theta p}}} \quad (2.18)$$

$$\xi_0 = \sqrt{\frac{2f k_i C_i}{k_t}} \quad (2.19)$$

Tabela 2.5: Valores numéricos usados no cálculo do modelo para MMA.

Parâmetro	Valor	Unidade
f	0,58	---
k_d	$Z_i \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right)$	s ⁻¹
k_{t0}	$Z_{t0} \exp\left(\frac{-E_{t0}}{RT}\right)$	m ³ /Kmol.s
k_{p0}	$Z_{p0} \exp\left(\frac{-E_{p0}}{RT}\right)$	m ³ /Kmol.s
k_{fm}	$Z_{fm} \exp\left(\frac{-E_{fm}}{RT}\right)$	m ³ /Kmol.s
$k_{\theta p}$	$Z_{\theta p} \exp\left(\frac{-E_{\theta p}}{RT}\right)$	m ³ /Kmol.s
$k_{\theta t}$	$k_{\theta t} = C_{1f} Z_{\theta t} \exp\left(\frac{-E_{\theta t}}{RT}\right)$	m ³ /Kmol.s
A(T)	$0.168 - 8.21 \times 10^{-6} (T - T_{gp})^2$	---
B	0.03	---

Tabela 2.6. Parâmetros para o cálculo das energias de ativação

Parâmetro	Valor	Unidade
Z_{t0}	9.8×10^{-7}	m ³ Kmol / s
Z_{p0}	4.9167×10^5	m ³ Kmol / s
Z_{fm}	4.661×10^9	m ³ Kmol / s
$Z_{\theta t}$	1.454×10^{20}	m ³ Kmol / s
Z_i	1.0533×10^{15}	s ⁻¹
E_{t0}	2.9442×10^3	KJ / mol
E_{p0}	1.8283×10^4	KJ / mol
$E_{\theta t}$	1.4584×10^5	KJ / mol
$E_{\theta p}$	1.17×10^5	KJ / mol
E_{fm}	7.4479×10^4	KJ / mol
E_i	1.2877×10^5	KJ / mol

2.3.6. Modelo de Tefera et al. (1997)

O modelo para a polimerização em massa do MMA e estireno considera equações para reações controladas por difusão desde o início da polimerização. O modelo também considera a variação da eficiência do iniciador com o aumento da conversão, entre outros parâmetros cinéticos.

- *Modelagem para o Efeito Gel*

$$k_t = \frac{I}{\frac{I}{k_{t0} - k_{RD0}} + \frac{I}{g_3} \left(M_w^n \exp(g_1 X_{Vf}) - M_{w0}^n \right)} \quad (2.20)$$

$$k_p = \frac{I}{\frac{I}{k_{p0}} + \frac{I}{k_{PD0}} \cdot (\exp(g_6 \cdot X_{VF}) - 1)} \quad (2.21)$$

$$f = \frac{2 f_0}{1 + \exp(g_2 X_{Vf})} \quad (2.22)$$

$$X_{Vf} = \frac{I}{V_f} - \frac{I}{V_{f0}} \quad (2.23)$$

Tabela 2.7: Valores numéricos usados no cálculo do modelo para MMA.

Parâmetro	Valor	Unidade
f	0,43	---
k_d	$2.8 \times 10^{15} \exp(-15685/T)$	s^{-1}
k_{p0}	$4.9 \times 10^5 \exp(-2190/T)$	l/mol s
k_f	$2.324 \times 10^8 \exp(-9218/T)$	l/mol s
k_t	$9.8 \times 10^7 \exp(-353/T)$	l/mol s
k_{tc}	771	l/mol s
ρ_m	$968 - 1.15(T - 273.15)$	g/l
ρ_p	$1.212 \times 10^{-3} - 0.845(T - 273.15)$	g/l

De todas as correlações utilizadas, com exceção da correlação de Ross e Laurence (1977), que se aplica exclusivamente ao MMA, todas as outras correlações se aplicam para metilmetacrilato e estireno.

2.5. Conclusão

Neste capítulo foram apresentadas em detalhes as etapas de uma polimerização via radical livre, devido a importância das mesmas, em decorrência do efeito gel. Foram descritos os fenômenos que ocorrem nas diferentes etapas da polimerização, devido às limitações difusionais causadas pela viscosidade do meio, efeito gel (na terminação) e efeito *glass* (na propagação). Também foram apresentados alguns modelos propostos para representar o efeito gel na polimerização do MMA.

3. CARACTERIZAÇÃO DO POLÍMERO

As propriedades dos materiais poliméricos estão diretamente relacionadas à sua distribuição de peso molecular. Desta forma, a modelagem matemática em sistemas poliméricos é uma ferramenta de grande importância.

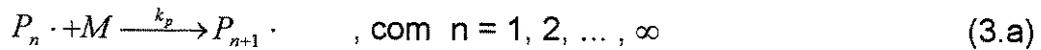
Modelos matemáticos que englobam os principais fenômenos do processo de polimerização e baseados em dados cinéticos consistentes permitem que sejam estabelecidas as melhores condições de operação a fim de se obter um polímero com características que forneçam ao produto final as propriedades desejadas.

Curvas de distribuição de pesos moleculares são histogramas que descrevem a distribuição de certa propriedade global das cadeias poliméricas como função de uma determinada variável, que pode apresentar valores diferentes em uma faixa especificada. Dos vários histogramas que podem ser construídos, tomando por base as propriedades do polímero, os mais importantes são os que apresentam a distribuição do número de macromoléculas como função do número de monômeros que contêm em sua estrutura (distribuição em número do tamanho de cadeia) e os que mostram a distribuição da massa total das macromoléculas como função do número de monômeros presentes nas mesmas (distribuição em peso do tamanho de cadeia). Entretanto, verifica-se que tanto o número de monômeros existentes em uma macromolécula quanto o número ou a massa de macromoléculas que indicam uma determinada propriedade não podem assumir valores quaisquer. Nos dois primeiros casos, as variáveis só podem ser descritas por números inteiros positivos, enquanto que no segundo caso, a variável só pode assumir valores múltiplos do peso molecular do monômero. É comum representá-las por curvas contínuas, como se fossem distribuições diferenciais (Carafilakis, 1993 e Ray, 1972).

Podem ser encontrados na literatura diversos métodos para a obtenção das curvas de distribuição de peso molecular: Integração Numérica; Funções Geradoras; Transformadas Z; Métodos Estatísticos e o Método dos Momentos,

sendo este último o mais utilizado na área de modelagem de processos poliméricos.

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



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

- Para o monômero:

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_p \cdot [M] \cdot \sum_{n=1}^{\infty} [P_n \cdot] \quad (3.1)$$

$$[M](0) = [M_0] \quad (3.2)$$

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

$$\frac{d[P_n \cdot]}{dt} = -k_p \cdot [M] \cdot ([P_n \cdot] - [P_{n-1} \cdot]) \quad (3.3)$$

M = concentração de monômero

P = concentração de polímero

$$[P_n \cdot](0) = 0 \quad (3.4)$$

- Para o radical de iniciação P_1 :

$$\frac{d[P_1]}{dt} = -k_p \cdot [M] \cdot [P_1] \quad (3.5)$$

$$[P_1](0) = [P_{1,0}] \quad (3.6)$$

3.1. Integração Numérica

Uma alternativa óbvia para a solução do sistema de equações acima é a integração simultânea de todas as equações geradas, fazendo 'n' variar de 1 até um número suficientemente grande.

Somando-se as equações (3.3) e (3.5) obtém-se $\frac{dP}{dt} = 0$ onde,

$$P = \sum_{n=1}^{\infty} P_n$$

Considerando $P = P_{1,0}$, P pode ser determinado de forma independente, significando que as equações (3.3) e (3.5) podem ser resolvidas seqüencialmente ao invés de ser necessário uma resolução simultânea. Este tipo de simplificação pode ser aplicado à maioria dos sistemas poliméricos. Há um grande número de aplicações deste método na literatura para uma variedade de polímeros.

Em situações isotérmicas, Ray (1972) mostrou que sistemas como este podem ser facilmente resolvidos com esta técnica. Por outro lado, um sistema mais realístico apresenta, muitas vezes, exotermicidade e cinética bastante complexa, tornando este método de solução impróprio, pois seria inviável integrar um sistema de equações não-lineares de dimensão, à princípio, infinita.

3.2. Funções Geradoras

Outro método de resolução para o sistema acima são as funções geradoras, utilizadas pela primeira vez por Scanlan (1956).

Considere as equações

$$\frac{dP_1}{dt} = -P_1 \quad P_1(0) = P_{1,0} \quad (3.7)$$

$$\frac{dP_n}{dt} = -P_n + P_{n-1} \quad P_n(0) = 0 \quad n \geq 2 \quad (3.8)$$

A função geradora para este sistema é definida como,

$$G(s,t) = \sum_{n=1}^{\infty} s^n P_n(t) \quad (3.9)$$

As equações para o reator batelada passam então a ser,

$$\frac{dG(s,t)}{dt} = (s-1)G(s,t) \quad G(s,0) = sP_{1,0} \quad (3.10)$$

$$G(s,t) = \exp(-t)sP_{1,0} \exp(st) \quad (3.11)$$

expandindo a equação 3.11 em séries de potências, tem-se:

$$G(s,t) = P_{1,0} \exp(-t) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(t)^{n-1}}{(n-1)!} s^n \quad (3.12)$$

Comparando com a definição (3.11) obtém-se

$$P_n(t) = P_{1,0} \exp(-t) \frac{(t)^{n-1}}{(n-1)!} \quad n \geq 1 \quad (3.13)$$

Nem sempre é necessário expandir $G(s,t)$ em séries de potência para se obter a solução $P_n(t)$. Uma tabela com as funções geradoras e seus inversos pode ser encontrada em Erderlyi (1967).

3.3. Transformadas Z

Uma técnica muito semelhante às funções geradoras envolve o uso das transformadas Z, que são definidas como,

$$F(z) = \sum_{n=0}^{\infty} P_n z^{-n} \quad (3.14)$$

Esta função pode ser aplicada da mesma forma que a função geradora, Considerando o mesmo exemplo anterior e aplicando a transformada Z obtém-se,

$$\frac{dF(z,t)}{dt} = \left(\frac{1}{z} - 1 \right) F(z,t) \quad F(z,0) = \frac{P_{1,0}}{z} \quad (3.15)$$

cuja solução é:

$$F(z,t) = \frac{P_{1,0}}{z} \exp(-t) \exp\left(\frac{t}{z}\right) \quad (3.16)$$

Expandindo em séries de potências em $\frac{1}{z}$:

$$F(z,t) = P_{1,0} \exp(-t) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(t)^{n-1}}{(n-1)!} \quad (3.17)$$

Finalmente, comparando os coeficientes obtém-se a distribuição diferencial

$$P_n(t) = P_{1,0} \exp(-t) \frac{(t)^{n-1}}{(n-1)!} \quad (3.18)$$

Uma possível vantagem na utilização das transformadas Z em relação às funções geradoras, é a existência de um maior número de tabelas de transformadas Z e seus inversos.

3.4. Métodos Estatísticos

Todas as técnicas citadas até este ponto têm em comum a resolução de equações diferenciais resultantes da cinética do mecanismo de polimerização. Nesta seção serão abordados os métodos estatísticos que consideram o crescimento da cadeia como um processo probabilístico que possui estados resultantes da cinética, e propriedades dependentes de parâmetros cinéticos. Um

dos primeiros trabalhos a aplicar este conceito foi feito por Khun (1930), Schultz (1935) e Flory (1936).

Considere, para análise, no sistema visto previamente, a equação 3.1. A probabilidade de uma simples adição do monômero M_1 à cadeia P_n é proporcional à $k_p M_1 t$, onde t é o tempo da batelada no reator. Se assumirmos por ora que $k_p M_1$ é mantido constante com o tempo, então a probabilidade da adição do monômero à cadeia P_n é independente do comprimento da cadeia. Desta forma, a probabilidade de n cadeias serem adicionadas a um monômero, no tempo t é dada pela Distribuição de Poisson, Lindgren (1962).

$$Pr ob\{n \text{ cadeias adicionadas no tempo } t\} = \exp(-k_p M_1 t) \frac{(-k_p M_1 t)^{n-1}}{(n-1)!} \quad (3.19)$$

A concentração de P no reator batelada é:

$$P_n(t) = P_{1,0} \exp(-k_p M_1 t) \frac{(-k_p M_1 t)^{n-1}}{(n-1)!} \quad (3.20)$$

O que se mostra de acordo com os resultados obtidos pelos outros métodos.

Outro método utilizado dentro dos métodos estatísticos, é o *Método das Cadeias de Markov*.

Considere dois passos de polimerização:



As outras etapas tais como, transferência de cadeia, e terminação por combinação, foram ignoradas para efeito prático.

A probabilidade da cadeia se propagar é,

$$p = \frac{R_p}{(R_t + R_p)} \quad (3.23)$$

e a probabilidade de terminação da cadeia é,

$$(1-p) = \frac{R_t}{(R_t + R_p)} \quad (3.24)$$

O método das cadeias de Markov, utiliza uma matriz de probabilidade de transição dada por:

posição futura
estado 1 estado 2

$$P = \left[\begin{array}{cc} 1 & 0 \\ 1-p & p \end{array} \right] \left. \begin{array}{l} \text{estado 1} \\ \text{estado 2} \end{array} \right\} \text{posição atual} \quad (3.25)$$

O estado 1 representa o polímero “morto”, terminado, e o estado 2 representa o polímero “vivo”, em crescimento. As linhas da matriz representam a posição presente da cadeia e as colunas representam a posição após a transição. Desta forma, o elemento $p_{11}=1$ representa a probabilidade da cadeia de polímero no estado 1 (morto). Esta se manterá no estado 1 após a transição, o que significa dizer que cadeias terminadas se mantêm terminadas. De forma similar, p_{12} = “probabilidade de que uma cadeia terminada se transforme em uma cadeia em crescimento” = 0. A Segunda linha da matriz P descreve a probabilidade de uma cadeia terminando ($p_{21}=p$) ou propagando ($p_{22}=p$). Desta forma, a matriz de

transição de Markov representa a probabilidade da mudança de um estado para o outro em uma etapa de reação. A probabilidade de mudança de um estado para o outro em n etapas é;

$$P^n = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 1-p & p \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 1-p & p \end{bmatrix} \cdots \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 1-p & p \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 1-p^n & p^n \end{bmatrix}$$

e a probabilidade de haver o estado x_n após as n transições começando com a probabilidade de estado inicial de x_0 é;

$$x_n = x_0 P^n \quad (3.26)$$

onde,

$$x_n = \begin{bmatrix} x_{1n} \\ x_{2n} \end{bmatrix} \quad x_0 = \begin{bmatrix} x_{10} \\ x_{20} \end{bmatrix} \quad (3.27)$$

Para o caso no qual as cadeias crescentes representam o estado inicial;

$$x_0 = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \quad (3.28)$$

o estado após n transições tem a probabilidade dada por;

$$x_n = \begin{bmatrix} 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 1-p^n & p^n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1-p^n \\ p^n \end{bmatrix} \quad (3.29)$$

Esta aproximação pode ser usada para calcular a distribuição do comprimento de cadeia para o polímero produzido pelo mecanismo mostrado nas equações (3.21) e (3.22).

3.5. Método dos Momentos

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

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

$$\mu_k = \sum_{n=1}^{\infty} n^k \cdot f_n \quad (3.30)$$

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

$$\hat{\mu}_k = \sum_{n=1}^{\infty} n^k \cdot \frac{[P_n]}{[P_T]} \quad , \text{ com } k=0, 1, 2, \dots, \infty \quad (3.31)$$

e na, forma não - adimensional por:

$$\mu_k = \sum_{n=1}^{\infty} n^k \cdot [P_n \cdot J] \quad , \text{ com } k= 0, 1, 2, \dots, \infty \quad (3.32)$$

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

$$M_n = \frac{\mu_1}{\mu_0} \cdot PM_m \quad (3.33)$$

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

O momento morto de ordem dois representa a soma dos pesos de cada macromolécula em função da quantidade de monômero contida em cada uma. Logo, o peso molecular médio ponderal, M_w , é dado por :

$$M_w = \frac{\mu_2}{\mu_1} \cdot PM_m \quad (3.34)$$

e, da mesma forma, μ_2/μ_1 representa o número médio ponderal das unidades monoméricas na cadeia.

Ray (1972) mostrou que qualquer curva de distribuição pode ser completamente caracterizada por seus infinitos momentos. As variáveis estatísticas associadas às curvas de distribuição, como médias, desvio padrão, assimetria, variância, etc. são determinadas, também, pelas relações entre os momentos. Como por exemplo, a média pode ser obtida da relação:

$$\bar{X} = \frac{\mu_1}{\mu_0} \quad (3.35)$$

e a variância por:

$$\sigma_n^2 = \frac{(\mu_2 \cdot \mu_0 - \mu_1^2)}{\mu_0^2} \quad (3.36)$$

e, o fator de assimetria, pela relação:

$$k^3 = \frac{(\mu_3 \cdot \mu_0^2 - 3 \cdot \mu_0 \cdot \mu_1 \cdot \mu_2 + 2 \cdot \mu_1^3)}{\mu_0^3} \quad (3.37)$$

Define-se ainda, à partir das equações (3.33) e (3.35), a polidispersão, Z:

$$Z = \frac{Mw}{Mn} = 1 + \frac{\sigma_n^2}{\bar{X}^2} \quad (3.38)$$

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

Desta forma, a solução do conjunto de equações (3.1) à (3.6) pode ser facilmente obtida com o uso da definição dos momentos, aplicando-a da seguinte forma:

$$\sum_{n=1}^{\infty} n^k \cdot \frac{d[P_n \cdot]}{dt} = \frac{d\mu_k}{dt} = -K_p \cdot [M] \cdot \mu_k + K_p \cdot [M] \cdot \sum_{n=1}^{\infty} (n+1)^k \cdot [P_n \cdot] \quad (3.39)$$

$$\mu_k(0) = [P_{1,0} \cdot] \quad (3.40)$$

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_p \cdot [M] \cdot \mu_0 \quad (3.41)$$

$$[M](0) = [M_0] \quad (3.42)$$

Muitos trabalhos publicados sobre a modelagem de sistemas poliméricos já demonstraram que apenas os três primeiros momentos são suficientes para caracterizar o sistema. Assim, escrevendo-se as equações para $k=0, 1$ e 2 para a equação (3.39), tem-se:

$$\frac{d\mu_0}{dt} = 0 \quad (3.43)$$

$$\mu_0(0) = [P_{1,0} \cdot] \quad (3.44)$$

$$\frac{d\mu_1}{dt} = k_p \cdot [M] \cdot \mu_0 \quad (3.45)$$

$$\mu_1(0) = [P_{1,0} \cdot] \quad (3.46)$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = k_p \cdot [M] \cdot (2 \cdot \mu_1 + \mu_0) \quad (3.47)$$

$$\mu_2(0) = [P_{1,0} \cdot] \quad (3.48)$$

E, ainda, para o monômero:

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_p \cdot [M] \cdot \mu_0 \quad (3.49)$$

$$[M](0) = [M_0] \quad (3.50)$$

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

Uma boa discussão sobre a aplicação do método dos momentos a sistemas poliméricos pode ser encontrada em *Biesenberger e Sebastian* (1983), em *Carafilakis* (1993) e em *Ray* (1972), que inclui também uma discussão da aplicação em sistemas de copolimerização.

3.6. Conclusão

Neste capítulo foi feito um breve resumo de alguns dos mais importantes e utilizados métodos de caracterização para materiais poliméricos. Uma demonstração matemática abreviada de todos os métodos foi feita, assim como foram apontadas vantagens e desvantagens na aplicação de alguns métodos sobre outros.

4. DESENVOLVIMENTO DO MODELO DETERMINÍSTICO

O objetivo deste é apresentar a modelagem desenvolvida para a polimerização do polimetilmetacrilato via radical livre para um reator batelada.

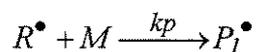
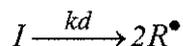
Primeiramente serão apresentadas as equações do modelo matemático, bem como as considerações feitas para a determinação do modelo. A seguir serão apresentadas as equações dos momentos vivo e morto para a caracterização do polímero, os modelos testados neste trabalho, suas respectivas hipóteses e por último serão apresentados os resultados e as comparações de desempenho entre os modelos.

4.1. Mecanismo Cinético

Existem diversos mecanismos cinéticos para a polimerização do polimetilmetacrilato, propostos por vários pesquisadores. O presente trabalho utiliza o mecanismo cinético que considera as seguintes etapas: iniciação química; propagação; terminação somente por combinação e transferência de cadeia com o monômero e com o solvente.

A seguir será apresentado o mecanismo cinético adotado :

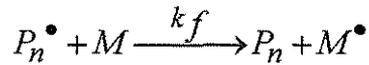
- *iniciação*



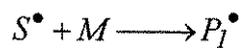
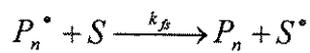
- *propagação*



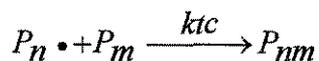
- *transferência de cadeia para o monômero*



- *transferência de cadeia para o solvente*



- *terminação por combinação*



4.2. Modelagem Matemática

Nesta seção serão descritas as equações de balanço de massa dos reagentes e produto, bem como as equações de caracterização da polimerização (Wu et al. 1982).

Na teoria, todas as taxas são inicialmente descritas como 'quimicamente controladas', e corrigidas posteriormente ao longo da reação, através de correlações encontradas na literatura, passando então a ser 'controladas por difusão'. Estas correlações para taxas controladas por difusão, são utilizadas para corrigir os efeitos *Gel*, *Glass* e em alguns casos, *Cage*.

A aproximação do estado estacionário (QSSA), é a situação onde os radicais livres são considerados um produto intermediário, cujo acúmulo no meio reacional pode ser considerado desprezível, devido ao fato destes serem muito reativos e de vida muito curta.

Ao se considerar esta hipótese, a taxa de reação dos radicais iniciadores será aproximadamente igual à taxa de terminação, sendo possível neste caso, o cálculo da concentração total de radicais livres. A expressão abaixo representa a hipótese de que a taxa de formação de radicais é igual a taxa de terminação. Esta aproximação é demonstrada segundo a equação:

$$Rad^* = \left(\frac{2f k_d C_i}{k_t} \right)^{0,5}$$

Considerou-se neste trabalho a hipótese de estado estacionário para os radicais no reator batelada durante toda a simulação.

Outra consideração feita foi a hipótese da cadeia longa (LCH), onde se admite que as constantes específicas das taxas de reação independem do tamanho do radical livre.

Também é utilizada a teoria do *Volume Livre*, espaço não ocupado pelas moléculas, para o cálculo de dos fatores de correção das taxas de terminação e propagação e eficiência do iniciador, quando considerado o efeito *Cage*. No decorrer da reação com a formação de polímero, o volume livre vai diminuindo e com ele a mobilidade molecular do sistema. Esta diminuição se mantém até um valor crítico onde o movimento molecular cessa.

Para modelagem do reator operando em regime batelada e estado estacionário foram utilizadas as seguintes equações:

- *Varição de volume*

$$V = V_0(1 + \varepsilon x)$$

ε é o coeficiente de contração de volume e está relacionado com a mudança do volume específico ao se converter monômero em polímero. Este coeficiente pode ser expresso pela forma:

$$\varepsilon = \frac{d_m - d_p}{d_p}$$

x , a conversão, é função da concentração de monômero e dos volumes:

$$x = \frac{(C_{m0} V_0) - (C_m V)}{(C_{m0} V)}$$

Foi considerado regime isotérmico para todos os modelos adotados.

4.2.1. Balanço de Massa das Espécies

A seguir, serão apresentados os balanços de massa para cada componente no reator.

- *Iniciador*

$$\frac{dC_i}{dt} = -k_d C_i - C_i \left((k_p + k_f) C_m \mu_0 \frac{\varepsilon}{C_{m0}} \right) \quad (4.1)$$

- *Monômero*

$$\frac{dC_m}{dt} = \frac{(k_p + k_f) - C_m \mu_0 (C_{m0} + \varepsilon C_m)}{C_{m0}} \quad (4.2)$$

- *Solvente*

$$\frac{dC_s}{dt} = -C_s \left((k_p + k_f) C_m \mu_0 \frac{\varepsilon}{C_{m0}} \right) \quad (4.3)$$

- *Polímero*

$$\frac{dC_p}{dt} = 2f \cdot k_d C_i - k_t C_p^2 - C_p \left((k_p + k_f) C_m \mu_0 \frac{\varepsilon}{C_{m0}} \right) \quad (4.4)$$

onde,

C_i = concentração de iniciador

C_{m0} = concentração de monômero na alimentação

C_m = concentração de monômero

C_p = concentração de polímero

f = eficiência do iniciador

ε = coeficiente de expansão volumétrica

k_d = constante da taxa de dissociação do iniciador

k_p = constante da taxa de propagação

k_f = constante da taxa de transferência de cadeia

k_t = constante da taxa de terminação

4.2.2. Modelo da Caracterização do Polímero

A seguir são apresentadas as equações dos momentos vivo e morto do polímero para a obtenção do peso molecular.

- *Momento Zero do Polímero Vivo*

$$\frac{d\lambda_0}{dt} = 2f k_d C_i - k_t \lambda_0^2 - \lambda_0 \left(\frac{(k_p + k_f) C_m \lambda_0 \varepsilon}{C_{m0}} \right) \quad (4.5)$$

- Primeiro Momento do Polímero Vivo

$$\frac{d\lambda_1}{dt} = 2f k_d C_i + k_p C_m \lambda_0 + (k_{fs} C_s + k_f C_m)(\lambda_0 - \lambda_1) - k_t \lambda_0 \lambda_1 - \lambda_1 \left(\frac{(k_p + k_d) C_m \lambda_0 \varepsilon}{C_{m0}} \right) \quad (4.6)$$

- Segundo Momento do Polímero Vivo

$$\frac{d\lambda_2}{dt} = 2f k_d C_i + k_p C_m (2\lambda_1 + \lambda_0) + (k_{fs} C_s + k_f C_m)(\lambda_0 - \lambda_1) - k_t \lambda_0 \lambda_1 - \lambda_2 \left(\frac{(k_p + k_d) C_m \lambda_0 \varepsilon}{C_{m0}} \right) \quad (4.7)$$

- Momento Zero do Polímero Morto

$$\frac{d\mu_0}{dt} = (k_{fs} C_s + k_f C_m) \lambda_0 + k_t \lambda_0^2 - \mu_0 \left(\frac{(k_p + k_f) C_m \lambda_0 \varepsilon}{C_{m0}} \right) \quad (4.8)$$

- Primeiro Momento do Polímero Morto

$$\frac{d\mu_1}{dt} = (k_{fs} C_s + k_f C_m) \lambda_1 + k_t \lambda_0 \lambda_1 - \mu_1 \left(\frac{(k_p + k_f) C_m \lambda_0 \varepsilon}{C_{m0}} \right) \quad (4.9)$$

- Segundo Momento do Polímero Morto

$$\frac{d\mu_2}{dt} = (k_{fs} C_s + k_f C_m) \lambda_2 + k_t \lambda_0 \lambda_1 + k_t \lambda_1^2 - \mu_2 \left(\frac{(k_p + k_f) C_m \lambda_0 \varepsilon}{C_{m0}} \right) \quad (4.10)$$

onde,

λ_0 = momento zero do polímero vivo

λ_1 = primeiro momento do polímero vivo

λ_2 = segundo momento do polímero vivo

μ_0 = momento zero do polímero morto

μ_1 = primeiro momento do polímero morto

μ_2 = segundo momento do polímero morto

Para o cálculo dos pesos moleculares numérico (M_n) e médio (M_w) são utilizadas as equações abaixo:

- *Peso Molecular Médio Numérico (M_n)*

$$Mn = PM_m \cdot \frac{\lambda_1 + \mu_1}{\lambda_0 + \mu_0} \quad (4.11)$$

- *Peso Molecular Médio (M_w)*

$$Mw = PM_m \cdot \frac{\lambda_2 + \mu_2}{\lambda_1 + \mu_1} \quad (4.12)$$

- *Polidispersidade (Z)*

$$Z = \frac{Mw}{Mn} \quad (4.13)$$

4.2.3. Correlações para a Correção dos Efeitos Gel, Glass e Cage

A seguir apresentam-se as correlações utilizadas no trabalho para representar os efeitos difusivos bem como as hipóteses a serem consideradas.

4.2.3.1 Modelo de Tefera et al. (1997)

Este modelo considera que a terminação entre dois macro radicais compreende um processo de três etapas: difusão translacional; difusão segmental (rearranjo dos finais de cadeias com radicais); e difusão reacional.

A primeira parcela de soma no denominador da fração principal representa a etapa de difusão segmental e a reação química, predominantes na fase inicial da reação; a segunda parcela da soma do denominador da fração principal, representa a etapa de difusão translacional, predominante em conversões intermediárias. Finalmente a difusão reacional, presente ao longo de toda a reação é representada pela segunda parcela de soma do termo principal.

Na etapa de propagação, são considerados termos da constante de propagação intrínseca e de difusão. Este último levando em conta limitações difusionais na etapa de propagação, principalmente a altas conversões onde o movimento dos radicais e moléculas é restrito.

É considerado que a eficiência do iniciador também sofre a influência das limitações difusionais, sendo desta forma corrigida pela equação empírica a seguir:

$$f = \frac{2 f_0}{1 + \exp(g_2 X_{VF})} \quad (4.14)$$

onde f_0 é o fator de eficiência do iniciador no início da reação.

Nas três expressões utilizadas no modelo de Tefera et al. os parâmetros g_1 , g_2 , g_3 , e $g_4(n)$, são parâmetros de ajuste dependentes da temperatura para cada sistema.

4.2.3.2 Modelo de Ross e Laurence (1977)

Um outro modelo bastante adotado em simulação, é o modelo de Ross e Laurence (1977). O modelo considera que a transição vítrea ocorre a um volume livre de 0,025, tal aproximação se mostra bastante satisfatória, uma vez que se adequa a um grande número de sistemas poliméricos.

Suas equações foram apresentadas previamente no item 2.3.3 do capítulo 2. As taxas aparentes de terminação e propagação são obtidas através dos fatores de correção das taxas de terminação e propagação g_t e g_p respectivamente.

O volume livre é calculado através das composições de monômero, polímero e solvente na mistura reacional.

O sistema para a polimerização do PMMA foi apresentado em regime batelada gerado pelos balanços das espécies e pelos momentos vivos e morto do polímero consiste de dez equações diferenciais ordinárias. Sua resolução foi feita utilizando a rotina DIVPRK da biblioteca IMSL do Fortran Power Station 4, para a resolução de EDO's pelo método de Runge – Kutta 4ª ordem.

4.3. Validação do Modelo

A seguir apresentam-se os resultados obtidos na simulação. Primeiro serão apresentados os resultados de validação do modelo determinístico, que foram comparados com os dados experimentais obtidos na literatura. A simulação foi feita utilizando os Modelo de Ross e Laurence (1977) e Tefera (1997).

O artigo de Tefera et al. (1997) apresenta dados experimentais de conversão para a homopolimerização em massa do MMA a 50°C, 70°C e 90°C, variando a concentração de iniciador AIBN (azodiisobutironitrila). As figuras 4.3 e 4.4, apresentam a comparação dos resultados de simulação obtidos neste trabalho com os dados experimentais de Tefera (1997).

Observa-se que a previsão do modelo para os efeitos gel e vítreo estão de acordo com a teoria e próximos dos dados experimentais. Comparando a previsão do modelo para as duas temperaturas utilizadas, nota-se que o modelo representa bem a aceleração da conversão e o efeito gel. De forma geral o modelo se ajusta bem a todos os dados experimentais.

O aumento da concentração inicial de AIBN, provoca um aumento da taxa de propagação, em consequência de um aumento do número de radicais livres presentes no meio. Havendo um maior número de cadeias poliméricas em crescimento presentes no meio reacional, uma consequência imediata é o comprometimento de mobilidade translacional das moléculas resultando no aumento do efeito da autoaceleração.

A conversão limite se apresenta menor para menores concentrações de iniciador, isto se deve ao fato de que menores concentrações de iniciador geram um menor número de cadeias no meio, e estas por consequência atingem um tamanho maior fazendo com que o meio reacional atinja o ponto de vitrificação em uma conversão menor. Porém este efeito pode ser considerado independente da concentração de iniciador na alimentação, por ser muito pequeno.

O modelo de Ross e Laurence (1977), se aplica exclusivamente para o metilmetacrilato. Nas figuras 4.1 e 4.2, são encontrados os dados experimentais para a simulação da homopolimerização em massa do MMA para 50°C e 70°C e concentrações de iniciador de 0,0258 moles/l. Os dados experimentais usados na validação do modelo de Ross e Laurence, foram retirados de Kumar e Gupta (1991). As previsões do modelo para os efeitos *Gel* e *Glass* concordam com a teoria, e se ajustam razoavelmente aos pontos experimentais, principalmente nas regiões onde a autoaceleração é mais pronunciada.

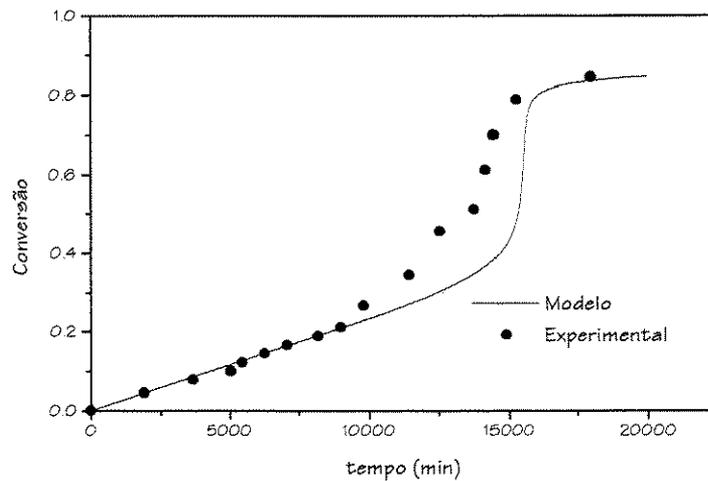


Figura 4.1. Homopolimerização do MMA em massa a 50°C. $C_{AIBNO} = 0,0258$ moles/l. Dados experimentais Kumar e Gupta (1991)

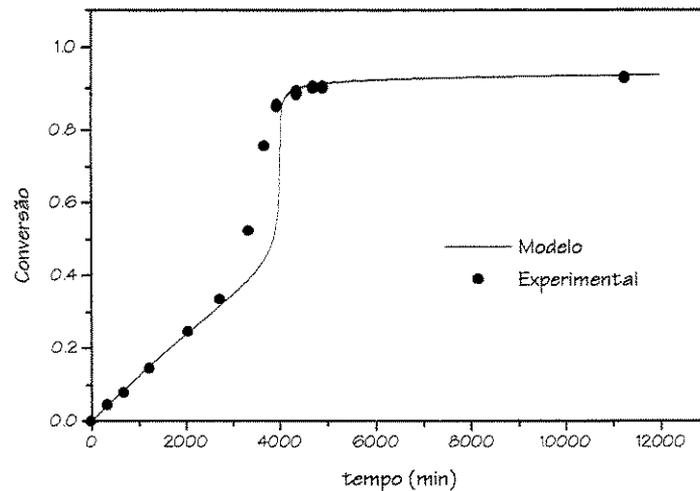


Figura 4.2. Homopolimerização do MMA em massa a 70°C. $C_{AIBNO} = 0,0258$ moles/l. Dados experimentais Kumar e Gupta (1991)

Analisando os resultados obtidos das duas correlações é possível concluir que ambas se ajustam bem aos dados experimentais e representam bem os efeitos gel e glass, entretanto, o modelo de Tefera et al. (1997) apresenta a mesma equação para representar k_p e k_t , ao longo de toda a reação. O modelo de Ross e Laurence (1977), apresenta uma descontinuidade nestas funções, o que pode acarretar problemas de resolução numérica, dependendo do método a ser utilizado, sendo portanto um método menos robusto. Portanto o modelo adotado a partir daqui nos demais desenvolvimentos deste trabalho será o de Tefera et al. (1997).

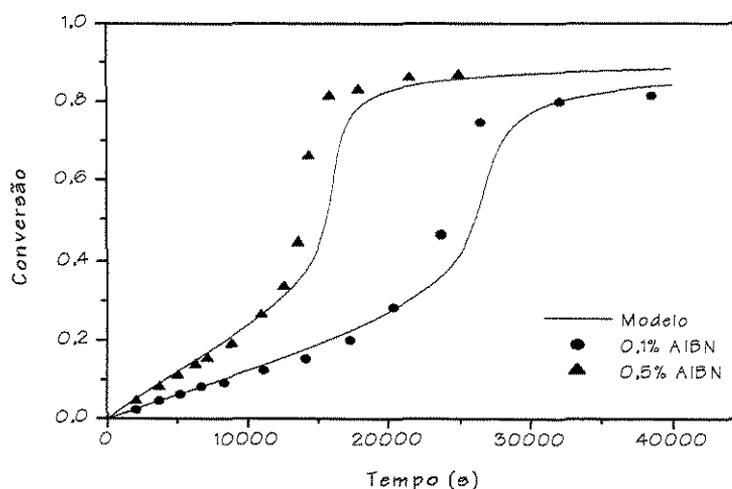


Figura 4.3: Homopolimerização do MMA em massa a 50°C. Iniciador AIBN 0,1% e 0,5% em peso. Dados experimentais Tefera et al. (1997).

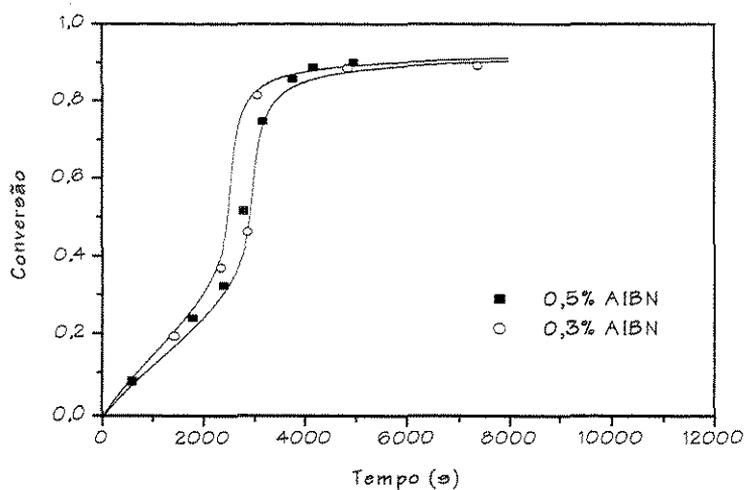


Figura 4.4: Homopolimerização do MMA em massa a 70°C. Iniciador AIBN 0,3% e 0,5% em peso. Dados experimentais Tefera et al. (1997).

4.4. Estudo Paramétrico do Modelo Desenvolvido

A seguir será utilizado o modelo proposto para representar os efeitos difusivos. Serão estudados os efeitos concentração de solvente, iniciador e temperatura na conversão e no peso molecular do polímero.

Nas figuras 4.5, 4.6 e 4.7 é possível observar que a conversão aumenta de forma linear até o início do efeito gel. A figura 4.5 mostra que maiores quantidades de

solvente retardam o efeito da autoaceleração devido à facilidade de difusão dos radicais poliméricos na mistura reacional. A medida que a quantidade de solvente é diminuída, o movimento molecular é drasticamente reduzido até que, em determinados casos este pode cessar. Esta queda ocorre devido ao crescimento das macromoléculas que atingem um tamanho crítico, onde estas não mais se difundem no meio, devido ao fato do volume livre ter atingido seu valor crítico. A partir deste momento, a taxa de terminação passa a cair e a taxa de propagação aumenta uma vez que apenas moléculas de tamanho menor, como as de iniciador, monômero e solvente são capazes de se difundir no meio. Como a taxa de terminação das moléculas ativas diminui, e o número destas é superior ao número de radicais resultantes da decomposição das moléculas de iniciador, há um maior consumo de monômero causando um aumento do peso molecular e conseqüentemente da viscosidade do meio. A adição de um solvente tanto retarda quanto atenua o efeito gel. O aumento da temperatura é também responsável pelo aumento da velocidade de conversão, como mostra a figura 4.6, isto se deve ao aumento da taxa de polimerização que sofre um aumento devido à maior energia cinética envolvida na reação. O aumento da temperatura é também responsável pelo aumento dos radicais livres, que por sua vez também contribuem para o aumento da taxa de polimerização. Este aumento do número de radicais presentes no meio causa uma diminuição na difusão e conseqüentemente na taxa de terminação. Desta maneira é possível concluir que o aumento da velocidade de conversão observado na figura 4.7 também se deve ao aumento dos radicais livres graças ao aumento da concentração de iniciador na alimentação.

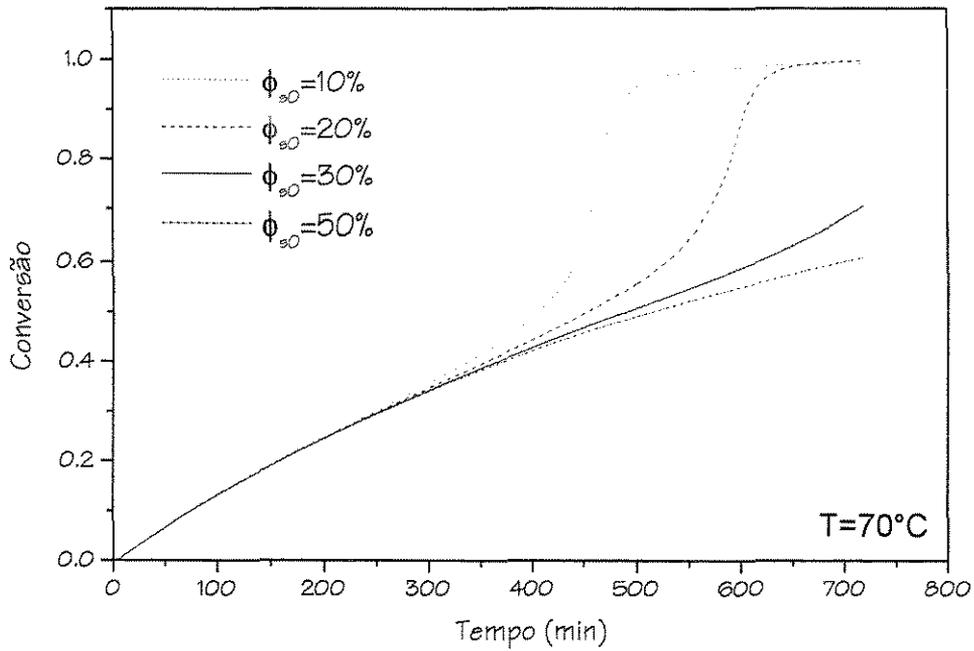


Figura 4.5: Perfil de conversão para polimerização em solução do MMA para T=70°C e C_{AIBNO}= 0,031 moles/l. Influência do solvente.

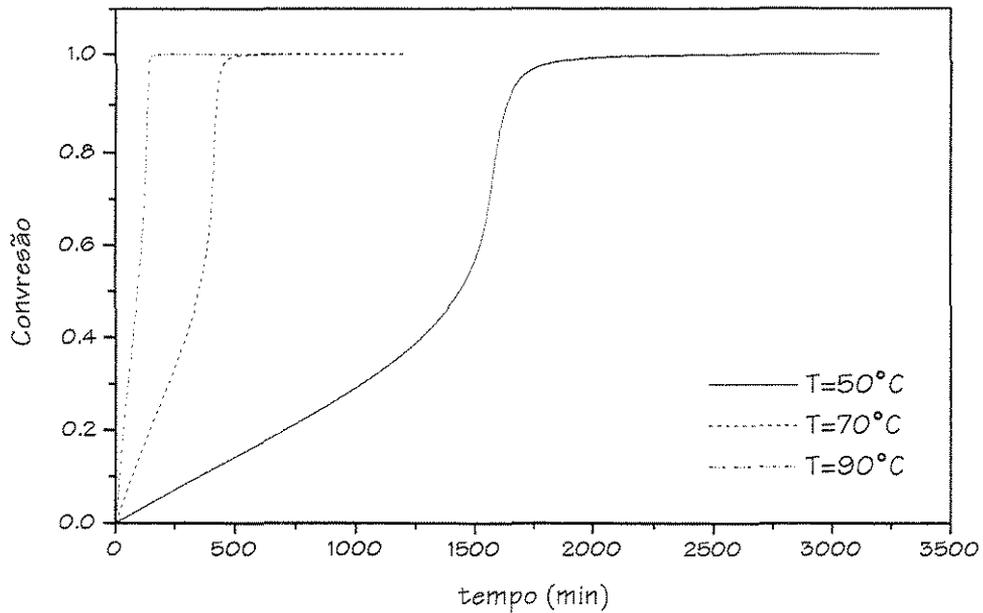


Figura 4.6: Perfil de conversão para polimerização em solução do MMA para C_{AIBNO}=0,032 moles/l e φ_{SO}=20% de acetato de etila. Influência da temperatura

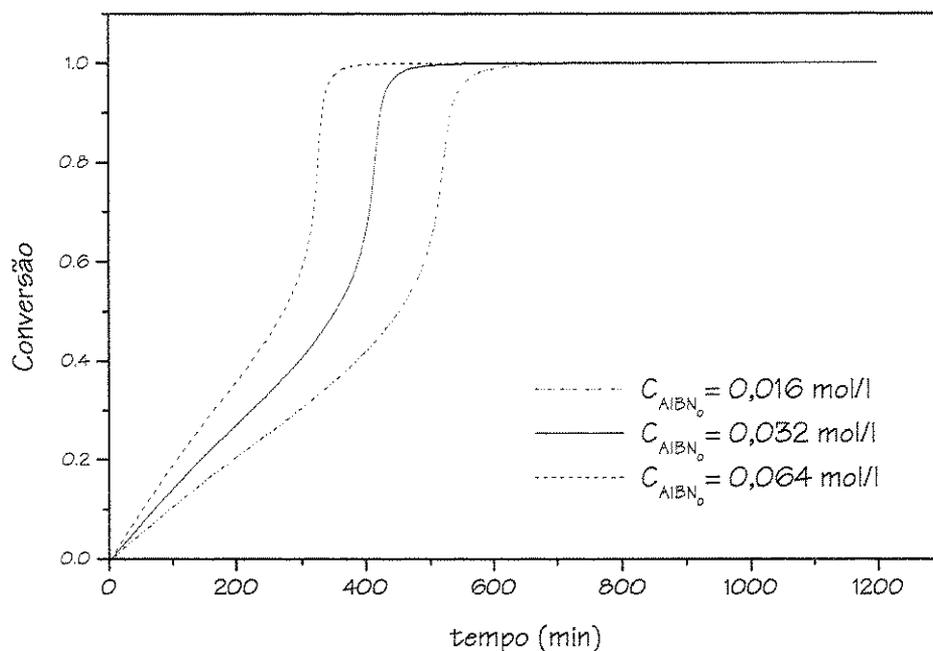


Figura 4.7: Perfil de conversão para polimerização em solução do MMA para $\phi_{so}=20\%$ de acetato de etila e $T=70^{\circ}\text{C}$. Influência da concentração de iniciador.

Os pesos moleculares médio ponderal (M_w) e numérico (M_n) também sofrem a influência da concentração de solvente, iniciador e temperatura, como pode ser visto nas figuras de 4.8 a 4.13. Analisando as figuras 4.8 e 4.11, observa-se que para reações em solução um fator determinante para a diminuição dos pesos molecular médio e numérico do polímero, é a presença de solvente, que atua diretamente na diminuição da viscosidade do meio e promove as reações de transferência de cadeia que também são responsáveis pela queda do peso molecular, uma vez que a concentração de monômero disponível para promover o crescimento da cadeia polimérica diminui. O início do efeito gel marca a produção de cadeias mais longas e o aumento do peso molecular. O modelo representa bem o efeito das reações de transferência de cadeia para o solvente resultando em pesos moleculares menores para maiores frações de solventes, comprovando que a adição do solvente reduz o efeito da auto aceleração e quantidade de polímero de alto peso molecular produzido.

Para maiores temperaturas observou-se pesos moleculares menores. Maiores temperaturas, responsáveis pela maior mobilidade das cadeias fazem com que a

terminação ocorra de forma mais rápida e por consequência as cadeias atinjam tamanhos menores, como pode ser visto nas figura 4.9 e 4.12. Outro fator que contribui para a diminuição do peso molecular do polímero, são as reações de transferência de cadeias que também tem sua taxa aumentada em virtude do aumento da temperatura.

Maiores concentrações de iniciador geram pesos moleculares menores, como pode ser visto nas figuras 4.10 e 4.13. Um maior número de radicais presentes no meio resulta num número maior de cadeias iniciadas. As moléculas de monômero, por sua vez, acabam por participar mais de reações com os radicais iniciados, do que em reações de crescimento de cadeia, o que consequentemente resulta em moléculas de tamanho menor.

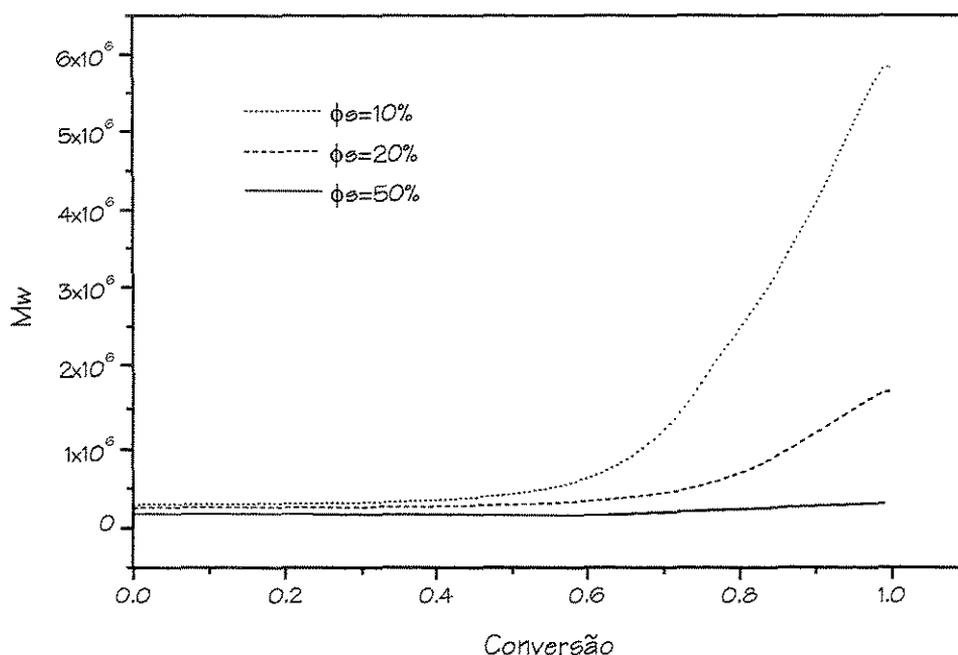


Figura 4.8: Peso molecular mássico para polimerização em solução do MMA para $T=70^{\circ}\text{C}$ e $C_{\text{AIBNO}}=0,032$ moles/l. Influência do solvente.

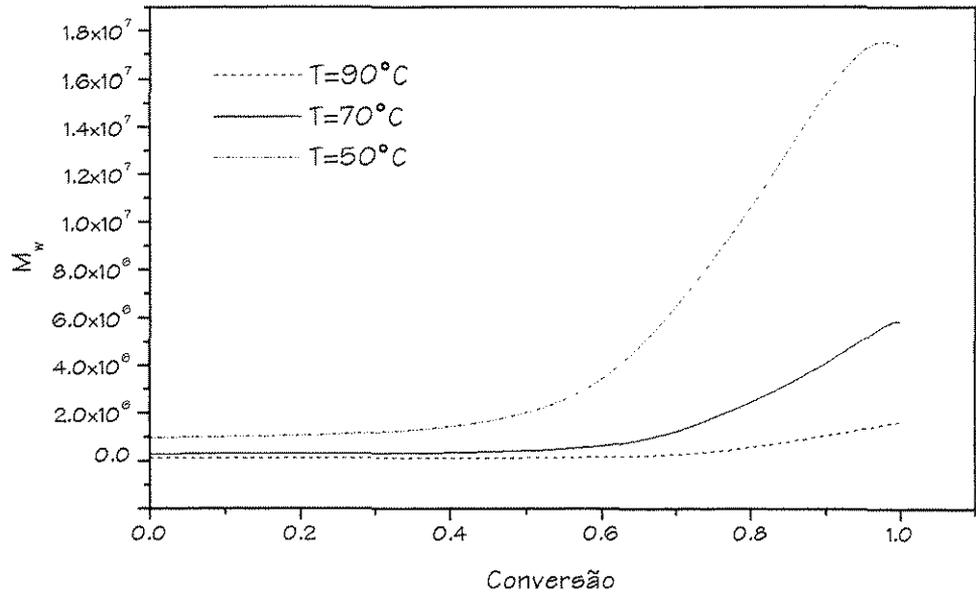


Figura4.9: Peso molecular mássico para polimerização em solução do MMA para $\phi_{s0}=20\%$ de acetato de etila e $C_{AIBN0} = 0,032$ moles/l. Influência da temperatura.

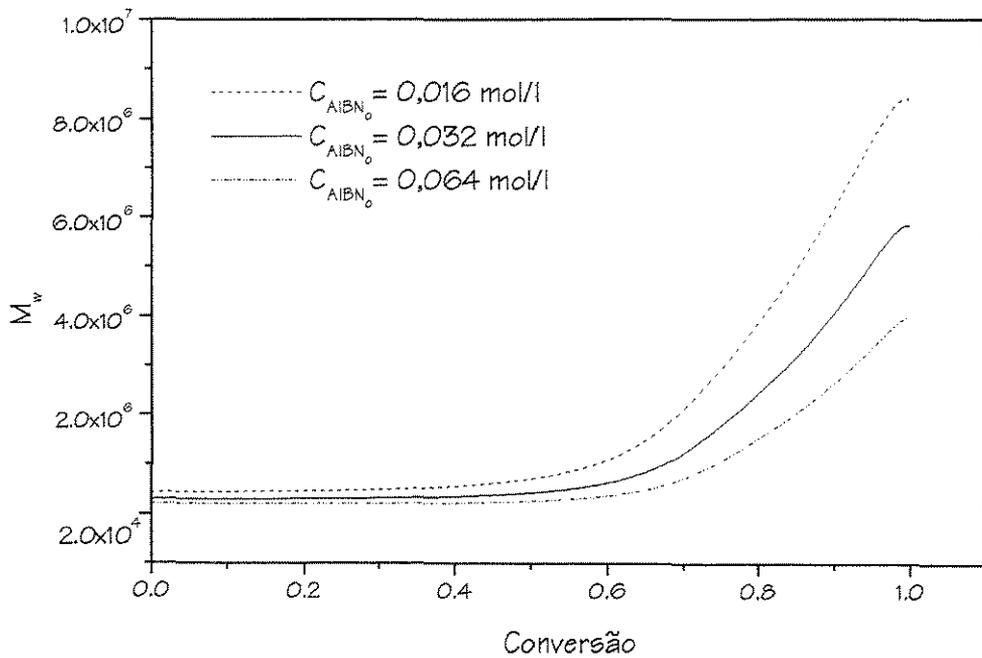


Figura4.10: Peso molecular mássico para polimerização em solução do MMA para $\phi_{s0}=20\%$ de acetato de etila e $T=70^\circ\text{C}$. Influência do Iniciador.

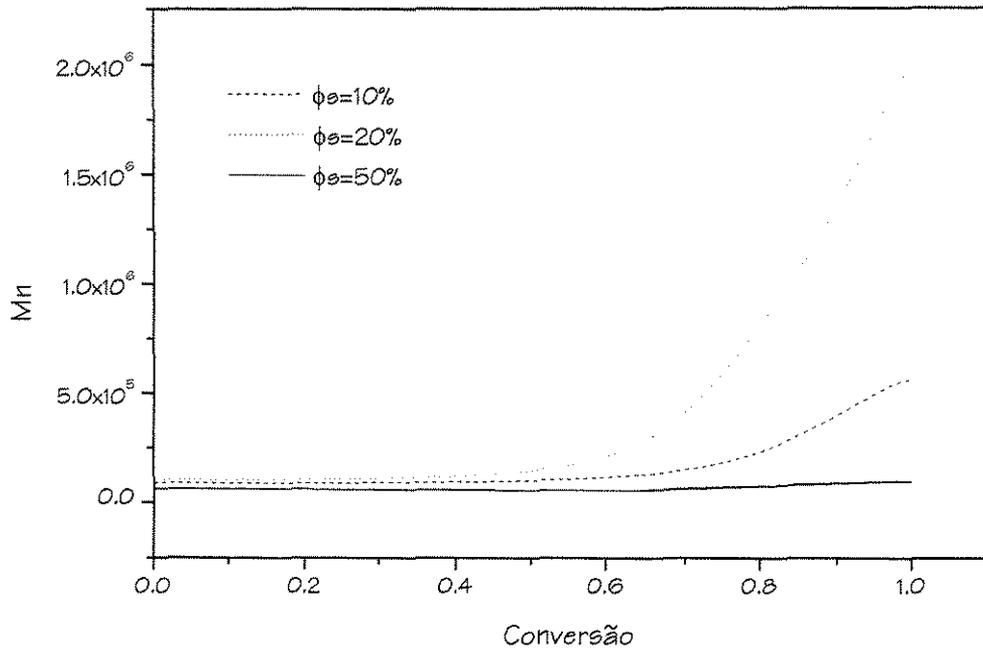


Figura 4.11: Peso molecular numérico para polimerização em solução do MMA para $T=70^\circ\text{C}$ e $C_{AIBNO}=0,032$ moles/l. Influência do solvente.

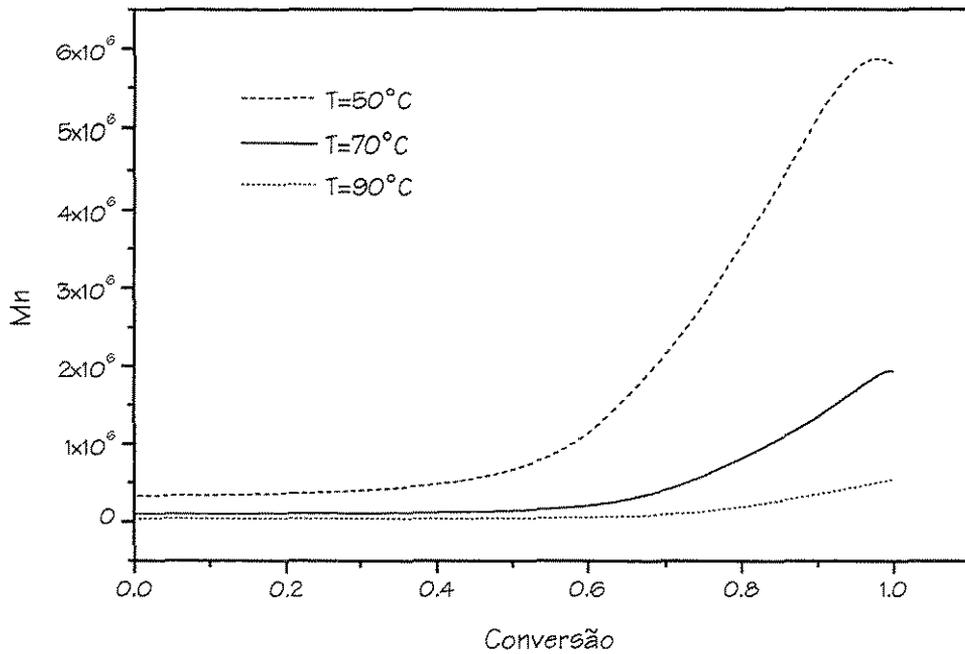


Figura 4.12: Peso molecular numérico para polimerização em solução do MMA para $\phi_{s0}=20\%$ de acetato de etila e $C_{AIBNO}=0,032$ moles/l. Influência da temperatura.

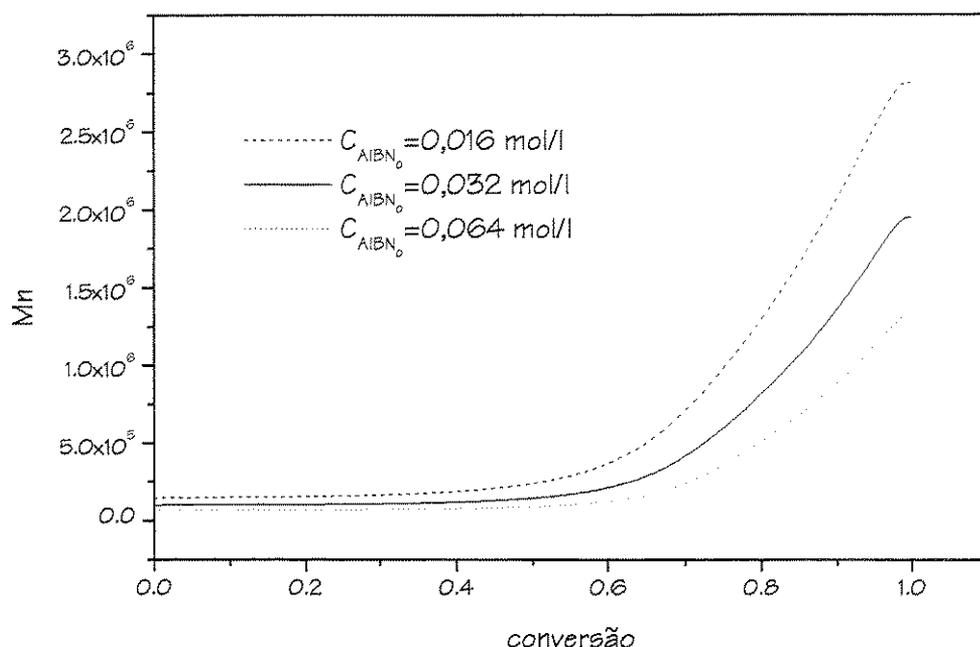


Figura 4.13: Peso molecular numérico para polimerização em solução do MMA para $\phi_{s0}=20\%$ de acetato de etila e $T=70^\circ\text{C}$. Influência do Iniciador.

A polidispersão (Z), representa uma medida da distribuição das cadeias de tamanhos diferentes que constituem o polímero. Ela é uma razão entre os pesos moleculares médio ponderal e médio numérico. Seu aumento se dá, quando ocorre o aumento da taxa de propagação frente a taxa de iniciação, o que significa dizer que as moléculas de polímero em crescimento aumentam mais a sua massa que o seu número. O aumento da polidispersão indica que a etapa de terminação passa a ser controlada por difusão, aumentando o número de macromoléculas ativas no meio reacional, e favorecendo o aumento das taxas de propagação, o que pode ser comprovado na figura 4.14, onde maiores frações de solventes produzem uma polidispersidade praticamente constante, significando que a adição de solvente é capaz de controlar o peso molecular do polímero formado, influenciando desta forma em suas características finais.

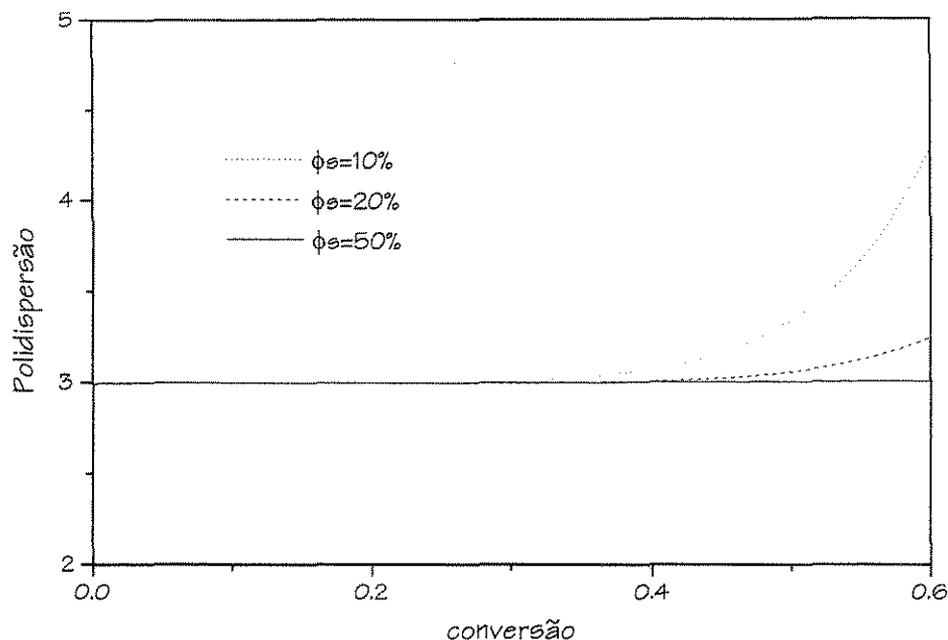


Figura 4.14: Polidispersão do PMMA, para polimerização em solução a $T=70^\circ\text{C}$, $\phi_{s0}=20\%$ de acetato de etila e $C_{\text{AIBNO}}=0,032$ moles/l.

4.5. Conclusão

Neste capítulo foi apresentado o modelo matemático e os mecanismos cinéticos utilizados no trabalho. Também foram apresentados os balanços das espécies e o modelo de caracterização do polímero que foram aplicados ao modelo determinístico. Encontram-se também neste capítulo correlações para a correção dos efeitos difusivos (efeitos *Gel*, *Glass* e *Cage*) bem como todas as hipóteses adotadas para o desenvolvimento das mesmas. A validação do modelo e um estudo de parâmetros também foram apresentados.

5. REDES NEURAIAS

A aplicação de redes neurais na modelagem e controle de processos vem aumentando muito nos últimos anos. Seu uso é especialmente útil na modelagem de sistemas complexos ou que apresentam alguma incerteza quanto à cinética ou parâmetros do modelo.

Em indústrias químicas, modelos não lineares são normalmente requeridos para controle, otimização e predição do comportamento de processos. O desenvolvimento destes modelos é uma tarefa muito difícil, principalmente quando o processo é muito complexo ou quando o mesmo é muito pouco compreendido. A maior vantagem em elaborar um modelo matemático com redes neurais artificiais reside no fato de que sua síntese não requer o conhecimento detalhado do processo. Tipicamente, o principal objetivo em desenvolver modelos com redes neurais é o de prever de forma confiável comportamentos transientes e permanentes, de forma a monitorar e melhorar a performance do processo (Sridhar et al., 1996).

Redes neurais são métodos matemáticos baseados na estrutura neurológica do cérebro. Trata-se portanto de uma técnica de inteligência artificial, cuja característica é o “aprendizado” de uma lógica existente em um determinado conjunto de dados e com isso é capaz de prever valores diferentes daqueles utilizados para o treinamento da rede.

Uma rede neural típica apresenta três camadas de neurônios: camada entrada, (*input*), intermediária (*hidden*) e de saída (*output*), os quais podem ser interligados na forma *feedforward* ou recorrente. A arquitetura *feedforward* tem se mostrado eficiente para descrever os tipos de relações não lineares geralmente encontrados nos processos químicos.

Algumas das redes mais comuns são: retropropagação (Rumelhart e McClelland, 1986), counterpropagation (Hecht e Nielsen, 1987), neocognitron (Fukushima e Miyake, 1984), memória associativa bidirecional (Kosko, 1987) e rede de ressonância adaptativa (Grossberg, 1986; Carpenter e Grossberg, 1987).

O aprendizado da rede é conhecido como treinamento de rede, e é conseguido através de determinação dos pesos para cada uma das conexões que ligam os neurônios. Quando a rede é do tipo retropropagação (*backpropagation*) os pesos são minimizados através da minimização do erro quadrado entre as saídas calculadas pela rede e as saídas desejadas.

A utilização de modelos híbridos envolvendo redes neurais em processos químicos é prática bastante usual na engenharia química. Modelos híbridos são constituídos de um modelo determinístico e uma rede neural, cuja função é fornecer parâmetros importantes do processo utilizados no modelo determinístico, parâmetros estes, muitas vezes de difícil determinação.

Por ser baseada em um conjunto de dados de treinamento específico, uma rede neural só é válida para condições nas mesmas faixas de operação utilizadas na obtenção dos dados experimentais.

Neste trabalho, será estudada a viabilidade de se utilizar redes neurais na simulação de um reator de polimerização para a predição do efeito gel. Será usada uma rede do tipo *backpropagation*, por ser mais flexível e muito utilizada em engenharia química, segundo Bhat e McAvoy (1991).

5.1. Definições sobre Redes Neurais

Para a melhor compreensão do comportamento das redes neurais, nesta seção serão descritos alguns conceitos essenciais, e será apresentado o algoritmo de treinamento da rede do tipo retropropagação (*backpropagation*).

A rede consiste de neurônios e de canais de fluxo de informações entre os neurônios, chamados interconectores. A Figura 5.1 apresenta um exemplo de uma rede neural típica. Os quadrados são neurônios que simplesmente recebem os dados de entrada para a rede. Existem três camadas de neurônios: *entrada*, neurônios sensores; *intermediários*, neurônios processadores; e *saída*, neurônios onde a resposta de rede é gerada. Quando estas camadas são conectadas na forma *feedforward*, as informações são passadas da camada de *entrada* para a *intermediária*, e daí para a camada de *saída*. Os neurônios da camada de *entrada* tem a função de receber as informações e

distribuí-las para as camadas seguintes. O número de camadas ocultas é variável, contudo para a maioria das aplicações uma ou duas camadas são suficientes.

Para compreender a passagem de informações entre os neurônios, considere um neurônio genérico j mostrado na figura 5.2, e assuma que ele esteja na camada intermediária.

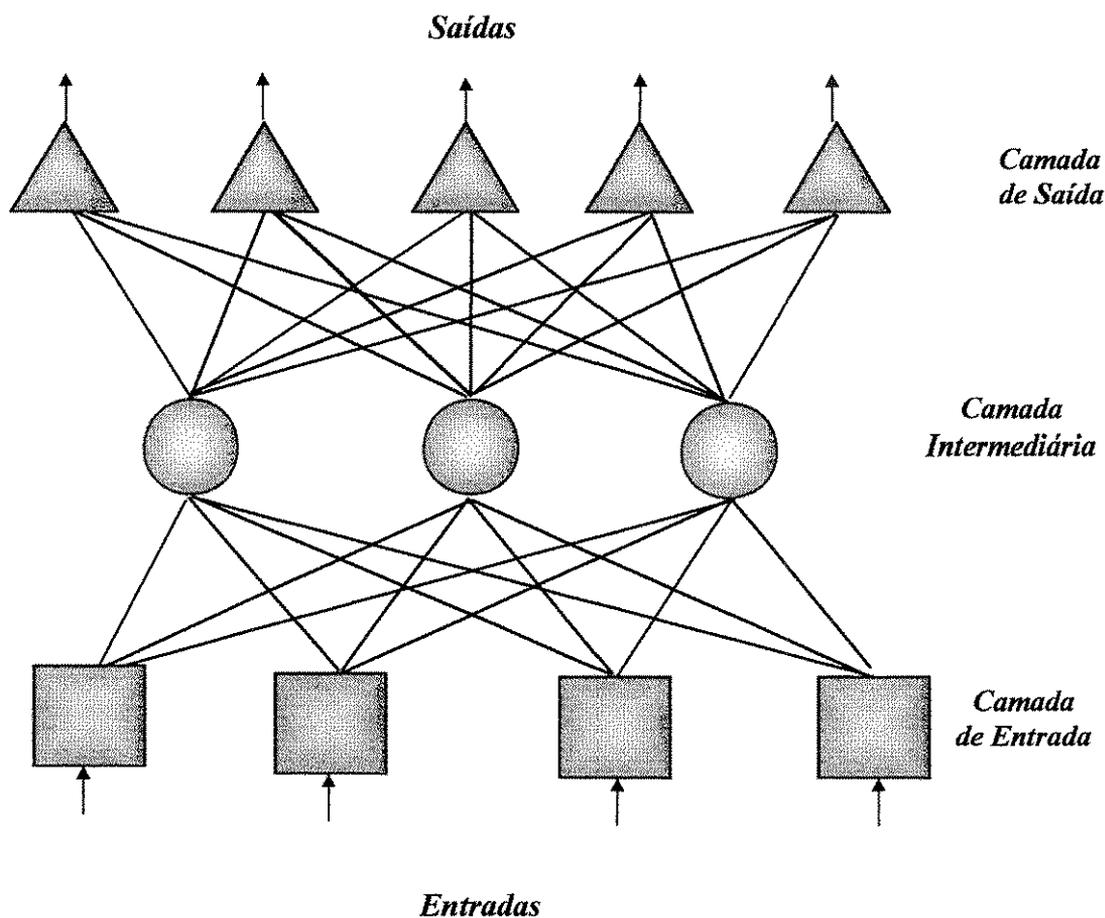


Figura 5.1. Estrutura de uma rede neural.

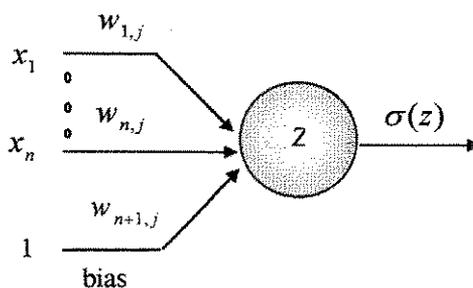


Figura 5.2. Estrutura de um único neurônio.

As entradas deste neurônio consistem de um vetor de dimensão N e um *bias*, cujo valor é 1. Cada uma das entradas tem um peso associado a ela. O primeiro cálculo dentro do neurônio consiste do somatório dos pesos das entradas:

$$S_j = \sum_{i=1}^N w_{ij}x_i + w_{N+1j} \quad (5.1)$$

onde,

x = entradas; w_{ij}

w = pesos;

S_j = o somatório das entradas da camada intermediária.

A seguir, a saída do neurônio é calculada a partir de uma função de ativação, como a função *sigmoidal*, por exemplo

$$O_j = \sigma(S_j) \quad (5.2)$$

onde:

$$\sigma(S_j) = \frac{1}{1 + e^{-S_j}} \quad (5.3)$$

A função sigmoidal é ilustrada na figura 5.3.

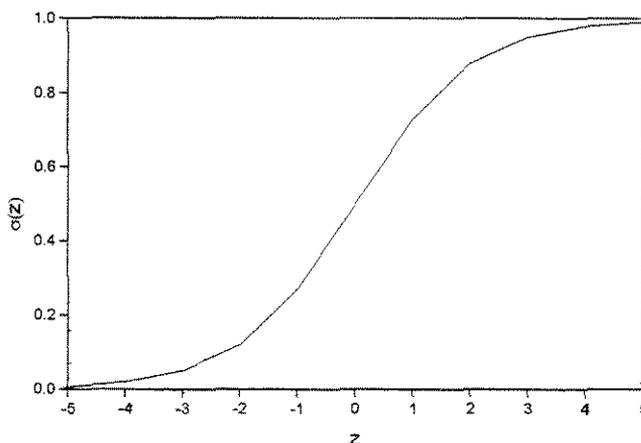


Figura 5.3: Função sigmoidal

Uma vez calculadas as saídas da camada intermediária, estas são passadas para a camada *de saída*. Na camada *de saída*, cálculos análogos são feitos. A saída da camada *de saída* (O_k) pode ser calculada a partir de:

$$O_k = \frac{1}{1 + e^{-S_k}} \quad (5.4)$$

onde,

$$S_k = \sum_{j=1}^M w_{jk} O_j + w_{M+1k} \quad (5.5)$$

onde,

S_k = o somatório das entradas da camada *de saída*

A rede de retropropagação aprende através de mudanças nos pesos, ou seja, pela obtenção adequada dos valores dos pesos. A rede neural é treinada para minimizar a função erro,

$$E = \sum_{m=1}^R \sum_{k=1}^P (y_k^{(m)} - O_k^{(m)})^2 \quad (5.6)$$

onde,

y = valor real ;

O = valor predito pela rede;

k = índice que representa o número de neurônios da camada *de saída*;

m = índice que representa o número de modelos de treinamento (conjunto entrada - saída) apresentado à rede.

Vários métodos de otimização podem ser usados para minimizar a expressão acima. O mais tradicional é o método Gradiente. A partir da minimização desta função

erro é possível determinar uma variação do peso (Δw_{ij}), a ser acrescentado ao valor do peso atual a cada iteração do processo de minimização. O método Gradiente Conjugado (*gradient descent*) é descrito pelas equações que seguem. Neste procedimento, o erro é minimizado por mudanças em w_{ij} e θ_j através de Δw_{ij} e $\Delta \theta_j$, onde,

$$\Delta w_{ij} = -\frac{\partial E}{\partial w_{ij}} \eta \quad (5.7)$$

$$\Delta \theta_j = -\frac{\partial E}{\partial \theta_j} \eta \quad (5.8)$$

onde,

η = taxa de aprendizagem.

Após simplificações, Δw_{ij} e $\Delta \theta_j$ podem ser expressos como,

$$\Delta w_{ij}^P = \eta \sum_p \delta_j^P y_i^P + \alpha \Delta w_{ij}^{P-1} \quad (5.9)$$

$$\Delta \theta_j = \eta \sum_p \delta_j^P \quad (5.10)$$

onde,

$$\delta_j^P = (d_j^P - y_j^P) y_j^P (1 - y_j^P)^P \quad (5.11)$$

se o neurônio j está na camada de saída, e

$$\delta_j^P = y_j^P (1 - y_j^P) \sum_k \delta_k^P w_{jk} \quad (5.12)$$

se o neurônio está na camada intermediária. O índice k representa, todos os neurônios acima da camada do neurônio j .

Segundo Karim e Rivera (1991), o método Gradiente Conjugado é bastante superior ao método Gradiente. Este representa uma melhora do método Gradiente, com um pequeno aumento no esforço computacional. As informações correntes sobre o vetor gradiente são combinadas com as informações do vetor gradiente da iteração anterior, a fim de se obter a nova direção de procura. A seguir será apresentado o algoritmo de treinamento da rede de retropropagação.

- *Algoritmo de Treinamento da Rede de Retropropagação:*

- 1) Calcule as saídas da camada *intermediária*;
- 2) Calcule as saídas da camada *de saída*;
- 3) Calcule δ e atualize θ na camada *de saída*;
- 4) Atualize as conexões w entre as camadas *intermediária* e *de saída*;
- 5) Calcule δ e atualize θ na camada *intermediária*;
- 6) Atualize as conexões w entre as camadas *de entrada* e *intermediária*;
- 7) Testar a convergência: Se $Er < Erro\ permitido$, então pare. Senão retorne ao passo 1.

No algoritmo, Er representa a soma dos quadrados dos erros entre as predições da rede e as saídas desejadas.

Durante o treinamento, um conjunto de exemplos, que consiste em um vetor de pares entrada/saída (x^p, d^p) é dado. O objetivo é selecionar pesos que minimizem a soma dos quadrados dos erros entre a predição da rede (y^d) e as saídas desejadas, especificados pelos exemplos de treinamento (d^p) .

Para iniciar o aprendizado, a rede é inicializada com pesos de valores baixos, aleatoriamente escolhidos. Se todos os pesos forem inicializados com valores iguais e se a solução requer que pesos desiguais sejam desenvolvidos, o sistema pode nunca aprender, ou seja convergir (Rumelhart et al., 1989).

O vetor entrada x^p se propaga através da rede para gerar a saída predita y^p . O parâmetro η é a taxa de aprendizagem e é equivalente ao tamanho do passo, e α é o termo do momento, que é usado para acelerar a convergência. O esquema de treinamento pode ser visto de forma mais detalhada a seguir:

- *Esquema de Treinamento da Rede:*

1) Iniciar todos os *bias* randomicamente, com pequenos valores: θ_j

2) Iniciar todos os pesos randomicamente, com pequenos valores: w_{ij}

3) Repetir até $Er < \xi$ (ξ é o critério de convergência)

para $p = 1$ até TP (TP = número total de pares de treinamento)

para $j = 1$ até n_2 (n_2 = número de neurônios na camada *intermediária*)

calcule as saídas da camada *intermediária*: y_j

fim de malha de convergência

para $k = 1$ até n_3 (n_3 = número de neurônios na camada *de saída*)

calcule as saídas da camada *de saída*: y_k

calcule δ_k^p

$$(\theta_k^p) = \theta_k^{(p-1)} + \Delta\theta_k^{(p)}$$

fim de malha de convergência

para $j = 1$ até n_2 e $k = 1$ até n_3

$$w_{jk}^{(p)} = w_{jk}^{(p-1)} + \Delta w_{jk}^{(p)}$$

fim de malha de convergência

para $j = 1$ até n_2

calcule δ_j^p

$$\theta_j^{(p)} = \theta_j^{(p-1)} + \Delta\theta_j^{(p)}$$

fim de malha de convergência

para $i = 1$ até n_1 e $j = 1$ até n_2 (n_1 = número de neurônios na camada de entrada)

$$w_{ij}^{(p)} = w_{ij}^{(p-1)} + \Delta w_{ij}^{(p)}$$

fim de malha de convergência

fim de malha de convergência.

5.2. Redes Tipo “Caixa Preta”

Uma alternativa para suprir a falta de conhecimentos de determinado processo, e superar as dificuldades matemáticas na modelagem, é o uso de redes neurais artificiais por serem, muitas vezes, capazes de representar sistemas multivariáveis, altamente não lineares, sem a necessidade de algum conhecimento do processo. Neste caso, a rede é utilizada como uma *caixa preta* do processo, onde os parâmetros são estimados através de treinamentos da rede com um conhecimento prévio do processo na forma de dados experimentais, sem que haja a necessidade de nenhum dado adicional referente ao processo em questão.

5.3. Modelo Híbrido

Genericamente, um modelo determinístico pode ser uma ferramenta poderosa devido a sua ampla faixa de aplicabilidade. Contudo, a necessidade de estimar um grande número de parâmetros e resolver complexos sistemas de equações constituem uma grande desvantagem na sua utilização.

O modelo híbrido busca superar as desvantagens presentes nos modelos determinístico e puramente neural. A modelagem híbrida visa a fusão de todo o conhecimento disponível do processo com a metodologia das redes. O conhecimento pobre ou desconhecimento de propriedades do processo, como cinéticas reacionais, podem ser minimizados, ou superados com a adição de metodologias de inteligência artificial, no caso, as redes neurais.

A inclusão prévia do conhecimento é investigada como uma maneira de melhorar as previsões da rede. O conhecimento prévio do sistema, neste caso, nada mais é do que um modelo matemático composto por equações baseadas nos fenômenos que se deseja representar. A utilização deste modelo determinístico, juntamente com uma rede neural, ajuda controlar a precisão dos resultados dentro da faixa de aceitabilidade de treinamento da rede. De acordo com a literatura, a utilização do conhecimentos prévios aumenta a capacidade de generalização do modelo puramente neural. Sabe-se ainda, que a modelagem híbrida necessita de menos dados para estimativa de parâmetros, produz previsões mais consistentes e precisas, além de fornecer previsões mais reais.

5.4. Desenvolvimento de Trabalhos de Literatura que utilizam RNA para prever Comportamento de Reatores

A aproximação convencional para a modelagem de processos baseia-se nas equações dos modelos determinísticos (balanços de massa, energia e, se necessário, de quantidade de movimento). Este tipo de modelagem requer conhecimentos específicos do processo, como a cinética da reação e propriedades físicas, além de conhecimentos termodinâmicos e de transporte. No caso de processos poliméricos, o desenvolvimento de modelagens determinísticas é relativamente limitado, principalmente devido ao pouco entendimento e grande dificuldade em se expressar, na forma de equações matemáticas, os complexos fenômenos cinéticos e de transporte característicos destes sistemas reacionais.

Zang et al. (1998) utilizaram redes neurais artificiais para modelar o processo de polimerização de MMA em reatores batelada. Dados experimentais expandidos pela aproximação de um modelo do processo (utilizando a expansão por séries de Taylor de primeira ordem para extrapolar valores em torno dos dados experimentais) foram

utilizados no treinamento da rede para prever os perfis de conversão e das propriedades do polímero ao longo da batelada. Foram utilizadas redes neurais feedforward em série (*stacked*), onde a predição final do modelo é a combinação de cada rede individualmente. É considerada presença de impurezas nos estágios iniciais da reação devido ao reciclo de monômero e solventes não consumidos que devem ser recuperados ao final da reação. Os autores concluíram que o uso das redes mesmo com a consideração das impurezas prediz de forma satisfatória as propriedades físicas e mecânicas do polímero, evitando desta forma, o uso de modelos cinéticos complexos de polimerização e a integração de um grande número de equações diferenciais complexas durante um longo período de tempo.

Chan e Nascimento (1994) utilizaram redes neurais artificiais para modelar o processo de polimerização de olefinas via radicais livres em reatores tubulares a altas pressões. Dados industriais foram utilizados no treinamento da rede para prever os perfis de temperatura e das propriedades do polímero ao longo do reator. A utilização da rede neural neste estudo, é justificada pela dificuldade em se desenvolver modelos cinéticos precisos de sistemas poliméricos, especialmente a altas pressões e temperaturas. As dificuldades resultam de complexas reações ocorrendo simultaneamente, assim como do pobre conhecimento da fluidodinâmica e transferências de calor e massa de misturas envolvendo polímeros. Neste trabalho, utilizou-se o algoritmo de retropropagação com apenas uma camada intermediária (*hidden*) para uma rede do tipo *feedforward*. Analisando o erro médio quadrático em função do número de neurônios na camada intermediária, os autores concluíram que seis neurônios nesta camada eram suficientes para a rede modelar de forma aceitável, com dados não treinados (de teste), o processo. Os resultados fornecidos pelo modelo neural foram tão bons quanto ou até melhores que os resultados fornecidos pelo modelo determinístico, quando comparados aos dados experimentais. Nestes dois exemplos de aplicações de redes neurais apresentados, foi utilizada a rede do tipo caixa preta.

Apesar das redes neurais serem relativamente fáceis de serem desenvolvidas e aplicadas para modelar e simular sistemas, há várias dificuldades que não devem ser omitidas: 1) a realidade da rede depende da qualidade e da diversidade dos dados de treinamento; 2) o processo de treinamento da rede pode consumir muito tempo; 3)

algumas vezes, a convergência pode ser lenta e difícil, requerendo o uso de técnicas de otimização mais eficientes.

Segundo Thompson e Kramer (1994), o problema em se utilizar modelos puramente neurais para representar sistemas, é que estes podem apresentar problemas quando aplicados além do domínio dos dados de treinamento (extrapolação), principalmente quando dados esparsos e com ruídos são utilizados para treinar a rede.

Thompson et al. (1994) desenvolveu um estudo, cujo o objetivo consistia em apresentar um método para simular processos químicos combinando conhecimentos prévios do sistema a redes neurais artificiais. A metodologia apresentada pelos autores é aplicada no processo de fermentação da penicilina. A inclusão do conhecimento prévio é investigada como uma maneira de melhorar as predições da rede. O conhecimento prévio do sistema, neste caso, nada mais é do que um modelo matemático composto por equações baseadas nas leis de conservação. A utilização deste modelo determinístico, juntamente com uma rede neural, ajuda controlar a precisão dos resultados dentro da faixa de aceitabilidade quando a rede é extrapolada. Segundo os autores, a utilização do conhecimento prévio aumenta a capacidade de generalização do modelo puramente neural. Concluiu-se ainda que a modelagem híbrida necessita de menos dados para estimativa de parâmetros, produz predições mais consistentes e precisas, além de fornecer extrapolações mais reais. No modelo híbrido desenvolvido, a rede neural é utilizada em paralelo a um modelo determinístico (simplificado), para ajuste das taxas específicas das reações.

Portanto, a utilização da modelagem híbrida busca superar as desvantagens presentes nos modelos determinísticos e puramente neurais. Os fundamentos de um modelo híbrido são as leis de conservação. O pouco ou total desconhecimento de propriedades do processo, como cinéticas reacionais, podem ser contornados. A modelagem pode ser feita com a adição de metodologias de inteligência artificial, no caso, as redes neurais.

Azevedo e Oliveira (1997) utilizaram três tipos de modelagem para simular o processo de produção de leveduras. Os autores desenvolveram um modelo determinístico, um modelo de rede neural, onde três topologias diferentes para a rede

foram testadas, e um modelo híbrido neural. Os resultados obtidos nas simulações foram comparados com dados experimentais retirados de uma unidade piloto. O modelo determinístico forneceu previsões aceitáveis para validação, porém mostrou habilidade limitada ao se aplicar o conjunto de teste. A rede neural artificial foi capaz de descrever experimentos no estágio de treinamento, mas falhou na validação, fornecendo resultados oscilatórios do processo. As previsões do modelo híbrido foram boas com o treinamento e muito satisfatórias com os dados de testes experimentais. Segundo os autores, o maior problema relacionado aos modelos híbridos está no tempo requerido para o treinamento da rede. Neste trabalho, o modelo híbrido é constituído pela associação em série da rede neural com o modelo determinístico, onde a rede estima a taxa de formação de biomassa, que é utilizada no balanço de massa. A cada intervalo de integração do balanço de massa, a rede neural fornece uma estimativa para o dado cinético do sistema. Com este estudo, concluiu-se que a modelagem híbrida é uma poderosa ferramenta no desenvolvimento de modelos para processos de engenharia biotecnológica, principalmente quando conhecimentos teóricos são limitados. A exemplo do que foi apresentado nesta seção, modelos híbridos com redes neurais são largamente aplicados em processos biotecnológicos, onde a rede neural é usada para prever a taxa de reação bioquímica, que não tem grande sensibilidade no modelo, viabilizando a aplicação desta técnica de inteligência artificial. Para reações de polimerização, que são altamente não lineares, apresentam efeitos difusivos, como os efeitos gel e vítreo muito pronunciados, e dependem fortemente da temperatura, nenhum estudo foi encontrado em literatura aberta que aplicasse esta técnica.

No modelo híbrido desenvolvido, a rede neural é utilizada em série a um modelo fenomenológico para se obter a conversão de polímero em presença do efeito gel.

5.5. Concepção da Rede

Nesta seção, serão discutidos os fatores que determinaram a escolha dos neurônios de entrada e saída de rede proposta.

O objetivo do modelo híbrido proposto no presente trabalho, é a utilização de redes neurais de modo que não seja mais necessário a utilização das correlações

empíricas para o efeito gel, que determinam a diminuição da constante da taxa de terminação (k_t) ao longo da polimerização, a medida que surgem os primeiros indícios de limitações difusionais. Esta escolha deve-se ao fato de que é possível observar consideráveis diferenças de resultados no comportamento das variáveis do sistema, em função da correlação utilizada.

5.5.1. Determinação das Variáveis de Entrada e saída de Rede

A etapa determinante para o sucesso de uma rede, é a escolha adequada dos neurônios de entrada e saída da mesma. A escolha destas variáveis de entrada deve levar em conta a sua influência na determinação da variável de saída, ou seja, nos fatores que influenciam diretamente os fenômenos que se deseja representar.

No sistema em questão, a variável de difícil quantificação é a constante da taxa de terminação (k_t), entretanto, ao se escolher quais serão as variáveis tanto de entrada quanto de saída da rede, é preciso notar que sejam elas quais forem, todas devem poder ser medidas experimentalmente, uma vez que o conceito de rede é determinar medidas quantitativas desconhecidas utilizando dados experimentais de entrada e saída de um determinado processo (por exemplo, uma taxa de reação desconhecida).

A seguir será mostrado o critério da escolha das variáveis de entrada e saída da rede proposta neste trabalho.

A variável k_t , de difícil quantificação, pode ser calculada por diversas correlações, entretanto os resultados obtidos diferem entre si e as correlações não são genéricas para vários sistemas de poliméricos e faixas de operação. Como exemplo a correlações de Tefera et al. (1997) para a predição de k_t , descrita previamente no capítulo 2.

Uma vez que k_t é uma medida que não pode ser obtida experimentalmente, é necessário se utilizar uma variável através da qual k_t pode ser obtida por meio de alguma variável do processo que possa ser medida experimentalmente. Analisando as equações de balanço de massa das espécies e dos momentos vivo e morto do polímero, chegou-se a $k_t C_p^2$, que é a quantidade de polímero morto produzido. É

importante frisar que esta variável foi escolhida por poder ser determinada experimentalmente.

A seguir seguem os balanços de massa das espécies e dos momentos vivo e morto com destaque na variável k_i :

- *Balanco de Massa das Espécies*

$$\frac{dC_i}{dt} = -k_d C_i - C_i \left((k_p + k_f) C_m \mu_0 \frac{\varepsilon_p}{C_{m0}} \right) \quad (5.13)$$

$$\frac{dC_m}{dt} = \frac{(k_p + k_f) - C_m \mu_0 (C_{m0} + \varepsilon_p C_m)}{C_{m0}} \quad (5.14)$$

$$\frac{dC_s}{dt} = -C_s \left((k_p + k_f) C_m \mu_0 \frac{\varepsilon_p}{C_{m0}} \right) \quad (5.15)$$

$$\frac{dC_p}{dt} = 2f \cdot k_d C_i - \underline{k_t} C_p^2 - C_p \left((k_p + k_f) C_m \mu_0 \frac{\varepsilon_p}{C_{m0}} \right) \quad (5.16)$$

- *Momentos Vivo e Morto do Polímero*

$$\frac{d\lambda_0}{dt} = 2f k_d C_i - \underline{k_t} \lambda_0^2 - \lambda_0 \left(\frac{(k_p + k_f) C_m \lambda_0 \varepsilon}{C_{m0}} \right) \quad (5.17)$$

$$\frac{d\lambda_1}{dt} = 2f k_d C_i + k_p C_m \lambda_0 + (k_{fs} C_s + k_f C_m) (\lambda_0 - \lambda_1) - \underline{k_t} \lambda_0 \lambda_1 - \lambda_1 \left(\frac{(k_p + k_d) C_m \lambda_0 \varepsilon}{C_{m0}} \right)$$

(5.18)

$$\frac{d\lambda_2}{dt} = 2f k_d C_i + k_p C_m (2\lambda_1 + \lambda_0) + (k_{fs} C_s + k_f C_m) (\lambda_0 - \lambda_1) - \underline{k}_t \lambda_0 \lambda_1 - \lambda_2 \left(\frac{(k_p + k_d) C_m \lambda_0 \varepsilon}{C_{m0}} \right)$$

(5.19)

$$\frac{d\mu_0}{dt} = (k_{fs} C_s + k_f C_m) \lambda_0 + \underline{k}_t \lambda_0^2 - \mu_0 \left(\frac{(k_p + k_f) C_m \lambda_0 \varepsilon}{C_{m0}} \right) \quad (5.20)$$

$$\frac{d\mu_1}{dt} = (k_{fs} C_s + k_f C_m) \lambda_1 + \underline{k}_t \lambda_0 \lambda_1 - \mu_1 \left(\frac{(k_p + k_f) C_m \lambda_0 \varepsilon}{C_{m0}} \right) \quad (5.21)$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = (k_{fs} C_s + k_f C_m) \lambda_2 + \underline{k}_t \lambda_0 \lambda_1 + \underline{k}_t \lambda_1^2 - \mu_2 \left(\frac{(k_p + k_f) C_m \lambda_0 \varepsilon}{C_{m0}} \right) \quad (5.22)$$

Através das equações do modelo, é possível observar que k_t está presente em sete das dez equações do modelo porém é possível determinar k_t , através do termo $k_t C_p^2$, presente na equação 5.17, que representa a quantidade de polímero morto produzido ao longo do reator. Por meio de $k_t C_p^2$, é possível então se determinar k_t .

A escolha das variáveis de entrada da rede, foi feita através da análise da influência direta de cada variável do processo no surgimento do efeito gel, e conseqüentemente no k_t , que é a variável que se pretende determinar. O efeito gel sofre a influência das seguintes variáveis: temperatura do reator (T); fração mássica de iniciador na alimentação (y_{i0}); conversão (x); fração volumétrica de polímero (ϕ_p) e monômero (ϕ_m) e o peso molecular mássico (M_w). A temperatura ocasiona uma variação na energia cinética envolvida na reação, devido ao aumento da constante de dissociação do iniciador, ocasionando um aumento na quantidade de radicais. Estes por sua vez, são responsáveis pelo número de cadeias em crescimento, o que afeta

diretamente a difusividade do meio reacional e conseqüentemente o efeito gel. A fração mássica de iniciador na alimentação é responsável pelo peso molecular de polímero formado, que por sua vez influi na viscosidade do meio reacional e na difusividade do meio. As frações volumétricas de polímero e monômero, são responsáveis pela variação no volume livre (V_f), que é a grandeza que rege o movimento molecular dentro do reator. Ao longo da reação, V_f vai diminuindo com a formação de polímero e com ele diminui também o movimento molecular até que V_f atinge um valor tal que este movimento cessa, e não há mais a terminação das cadeias poliméricas. O processo de diminuição do volume livre acarreta em uma diminuição de k_t e no surgimento do efeito gel. O peso molecular mássico (M_w), é também responsável pela autoaceleração, uma vez que seu aumento ocasiona um aumento da viscosidade e a diminuição de k_t .

5.5.2. Coleta e Separação de Dados

Definidos os neurônios de entrada e saída da rede, é necessária se estabelecer a faixa de condições de operação do reator que será usada no modelo fenomenológico, a fim de se gerar os conjuntos de treinamento e teste.

A obtenção dos dados de treinamento e teste foi feita através do modelo determinístico, apresentado no capítulo 4, operando nas seguintes condições:

$$T(^{\circ}\text{C}) = \begin{cases} 50 \\ 70 \\ 90 \end{cases} \quad y_{10}(\%) = \begin{cases} 0,1 \\ 0,2 \\ 0,3 \\ 0,4 \\ 0,5 \end{cases}$$

A partir destas condições, foram obtidas as variáveis de entrada restantes, que correspondem às condições no reator ao longo do tempo.

Foram obtidos a partir destas condições de alimentação, 15 gráficos para as 3 temperaturas a 5 frações mássicas de iniciador na alimentação, para serem analisados e a partir deles serem escolhidos os melhores pontos para a retirada dos dados que

irão gerar os conjuntos de treinamento e teste. O critério utilizado na coleta de dados foi feito de forma a se obter o maior número de pontos dos conjuntos de teste e treinamento, na região que compreende a ocorrência do efeito gel, sem que porém se deixe de cobrir uma ampla faixa de domínio do problema. A seguir a figura 5.4, ilustra a faixa de ênfase na retirada de dados para os conjuntos de treinamento e teste.

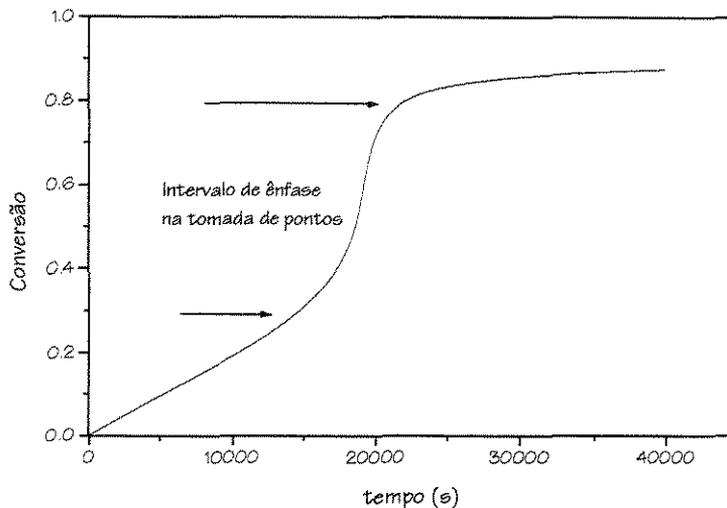


Figura 5.4. Curva de conversão de polímero a $T=50^{\circ}\text{C}$ e $\% \text{AIBN} = 0,5$. Entre as seta, área de ênfase na tomada de pontos para os conjuntos de treinamento e teste.

Foram obtido um total de 150 conjuntos, sendo 130 conjuntos para o treinamento e 20 conjuntos de teste.

Vale lembrar que, caso uma montagem experimental estivesse disponível, as medidas seriam feitas ao longo do tempo e numa freqüência maior na região de ocorrência do efeito gel.

5.5.3. Treinamento e Determinação da Topologia de Rede

Esta etapa consiste na determinação da topologia da rede a ser utilizada, ou seja, o número de camadas intermediárias, o número de neurônios em cada camada, etc. Existem algumas metodologias na condução da escolha do número de camadas, e

nas taxas de aprendizagem e momento, que podem melhorar o tempo de treinamento da rede, porém a determinação da configuração de uma rede neural, ainda é considerada uma tarefa de tentativa e erro. A seguir serão mostrados alguns passos na etapa de treinamento e a influência dos parâmetros de ajuste na performance da rede.

Em todas as etapas de treinamento foi usada uma camada intermediária de neurônios.

A figura 5.5 mostra o primeiro treinamento da rede, onde foi estabelecido um número máximo de 15 milhões de iterações, uma taxa de aprendizado de 0,025 e dois neurônios na camada intermediária.

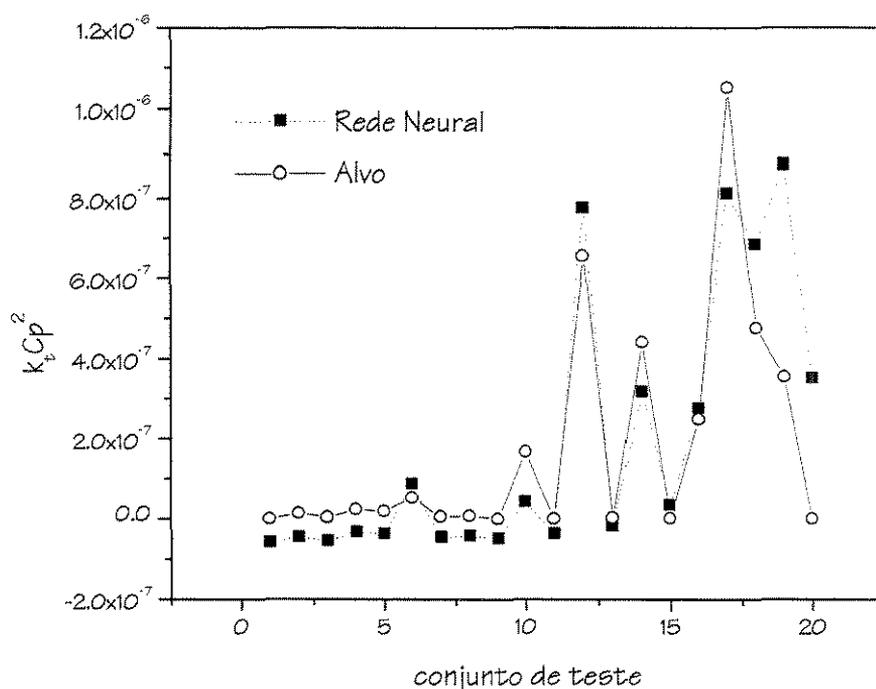


Figura 5.5. Teste da rede considerando 15 milhões de iterações, taxa de momento (η) de 0,025 e dois neurônios na camada intermediária.

Na figura 5.6, a taxa de aprendizado foi mantida e o número de neurônios foram mantidos e o número máximo de iterações foi aumentado para 20 milhões, a fim de se analisar a influência do número de vezes que o conjunto de treinamento é apresentado à rede na eficiência do treinamento. É possível observar que o aumento do número de iterações já ocasiona numa melhora na resposta da rede, visto que com este

procedimento a retropropagação do erro é feita mais vezes e este por sua vez, tem seu valor minimizado de forma mais efetiva devido ao maior número de ciclos.

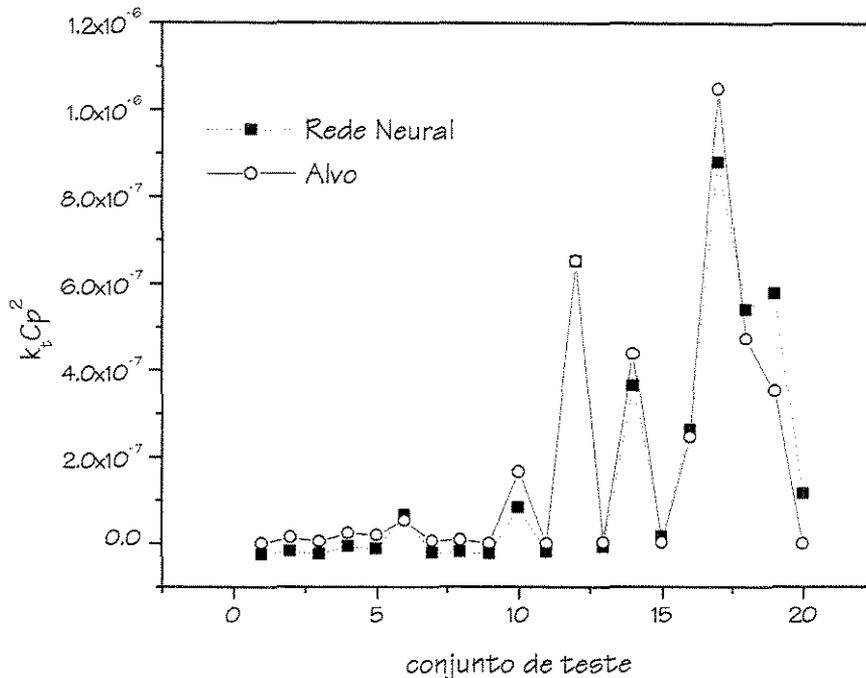


Figura 5.6. Teste da rede considerando 20 milhões de iterações, taxa de momento (η) de 0,025 e dois neurônios na camada intermediária.

A fim de se acelerar a velocidade de treinamento de rede, o número de iterações e o número de neurônios na camada intermediária foram mantidos e η teve seu valor aumentado para 0,05. É possível observar que o aumento da taxa de aprendizado melhora de forma considerável o treinamento da rede, o que era esperado uma vez que η é responsável pela velocidade do aprendizado da rede, porém é importante ressaltar que um aumento excessivo da taxa de aprendizado pode fazer com que a rede venha a não convergir ou venha a convergir para um mínimo local, o que pode comprometer treinamento da rede, gerando valores irrealis.

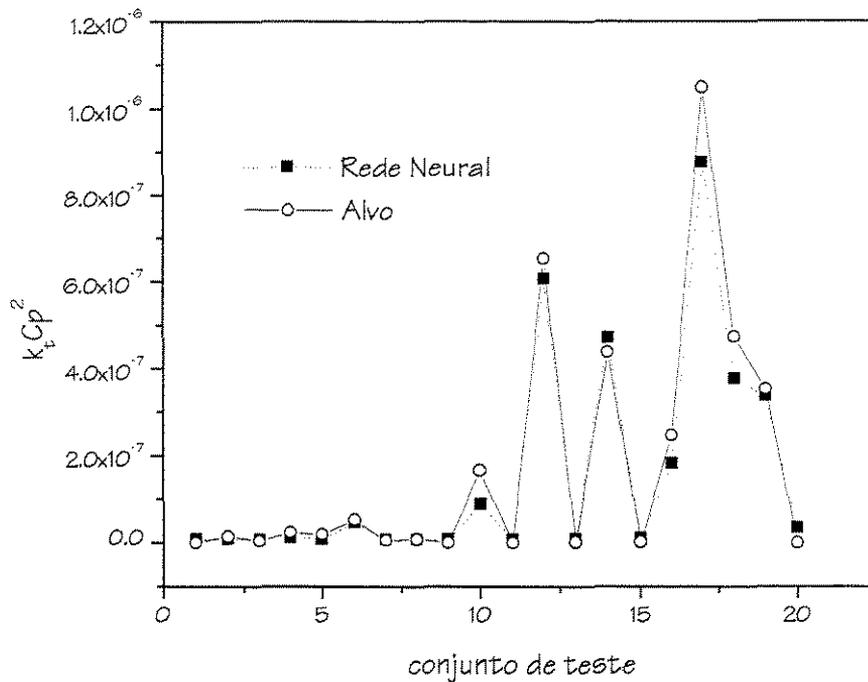


Figura 5.7. Teste da rede considerando 20 milhões de iterações, taxa de momento (η) de 0,05 e dois neurônios na camada intermediária.

Na figura 5.8, foi aumentado novamente o número máximo de iterações, desta vez para 30 milhões, e foi observado que desta vez o aumento do número de iterações não mais influenciou na eficiência do treinamento, uma vez que o resultado da comparação entre os valores reais e preditos pela rede, são praticamente os mesmos. A figura 5.9 ilustra o resultado do treinamento para um número máximo de iterações de 35 milhões, uma taxa de aprendizado de 0,1 e três neurônios na camada intermediária. O perfil de treinamento é praticamente o mesmo, porém é possível notar uma pequena melhora no ajuste nos pontos 16 17 e 18 do gráfico. Isto significa dizer que o aumento de um neurônio na camada intermediária e a taxa de aprendizagem foram capazes melhorar o desempenho de rede, ao passo que o número de iterações não foi capaz de fazer o mesmo.

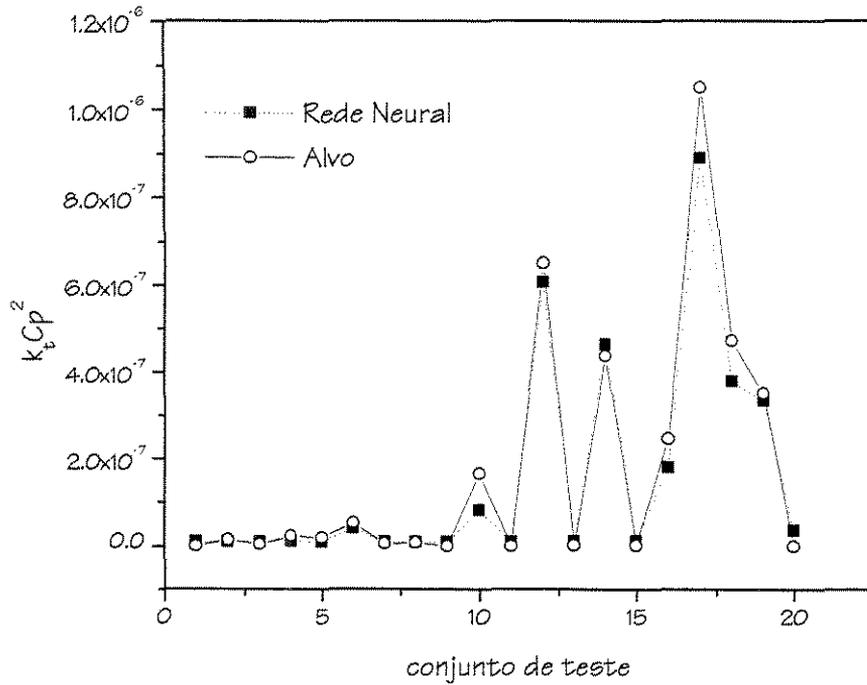


Figura 5.8. Teste da rede 30 milhões de iterações, taxa de momento (η) de 0,05 e dois neurônios na camada intermediária.

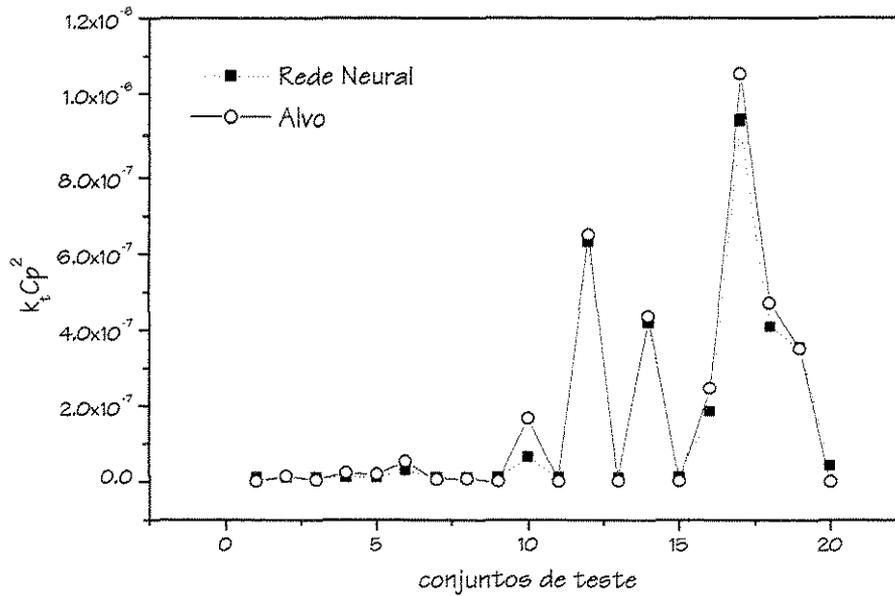


Figura 5.9. Teste da rede 35 milhões de iterações, taxa de momento (η) de 0,1 e três neurônios na camada intermediária.

É possível notar a importância da validação da eficiência da rede, através do conjunto de teste, ao se comparar o desempenho dos conjuntos de teste e treinamento, uma vez treinada a rede. Observa-se claramente ao se comparar as figuras 5.9 e 5.10, que os dados preditos pela rede na etapa de treinamento são melhor ajustados aos valores reais, do que os dados de teste. Isto ocorre porque como a rede foi treinada, e teve o seu erro minimizado para o conjunto de treinamento, é necessário a utilização de um conjunto de teste a fim de verificar a capacidade de generalização da rede, visto que a performance da rede será sempre melhor para o treinamento do que para o teste. O treinamento deve parar quando atinge-se um erro mínimo do treinamento e teste, e não só do treinamento, a fim de evitar o sobreajuste ou *overfitting*

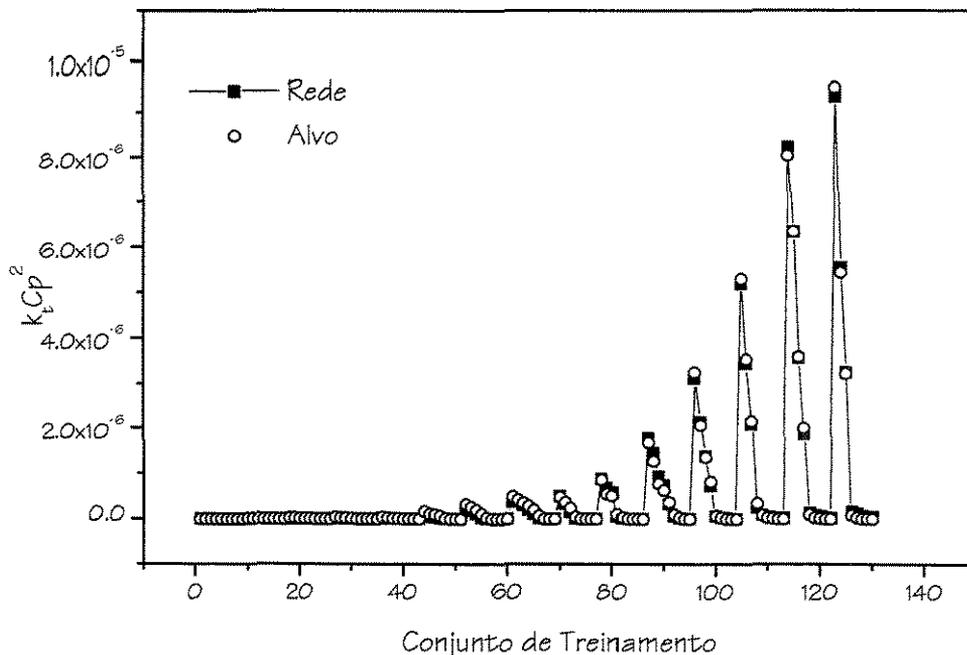


Figura 5.10. Treinamento da rede: 35 milhões de iterações, taxa de momento (η) de 0,1 e três neurônios na camada intermediária.

A tabela 5.1 e as figuras 5.11 e 5.12, resumem o que foi dito anteriormente. Foram plotadas as respostas da rede versus o alvo, para o teste e o treinamento, em seguida foi feita uma regressão linear para se obter uma reta de ajuste onde se pode

observar de maneira mais clara as diferenças entre os resultados do treinamento e do teste.

Na tabela 5.1, são encontrados os parâmetros de ajuste obtidos na regressão assim como o coeficiente de correlação, que é uma medida da qualidade do ajuste entre os valores preditos e os valores reais.

Tabela 5.1 Parâmetros da regressão linear para os conjuntos de treinamento e teste.

Teste			
Parâmetro	Valor	Erro	R ²
A	1,42605x10 ⁻⁹	7,9251x10 ⁻⁹	0,99364
B	0,90212	0,0241	-----
Treinamento			
A	-6,13228 x10 ⁻¹⁰	5,4154x10 ⁻⁹	0,9924
B	0,99676	0,00344	-----

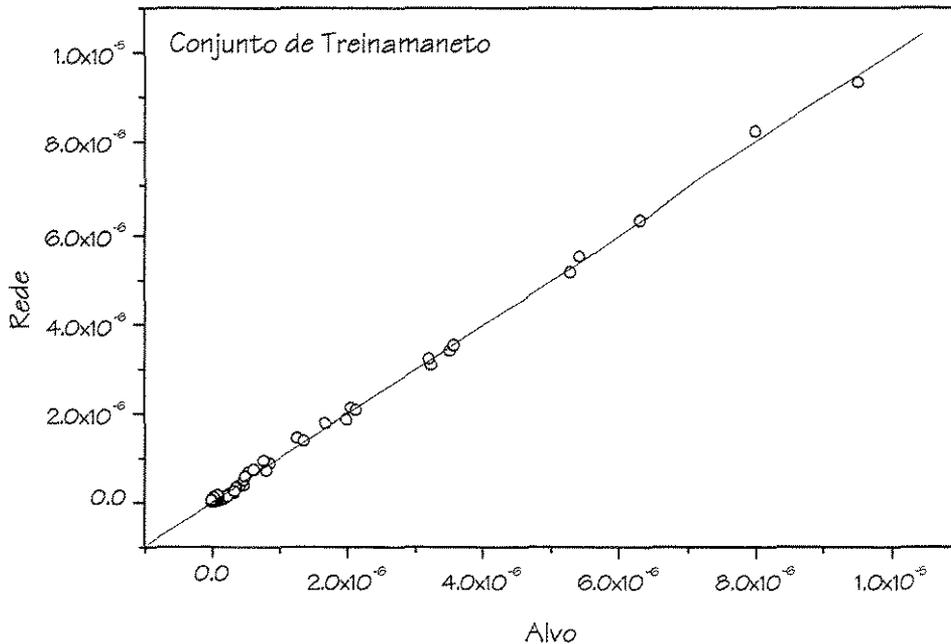


Figura 5.11. Valores de $k_p C_p^2$ preditos pela rede versus alvos, para o conjuntos de treinamento. Condições: 35 milhões de iterações, taxa de momento (η) de 0,1 e três neurônios na camada intermediária.

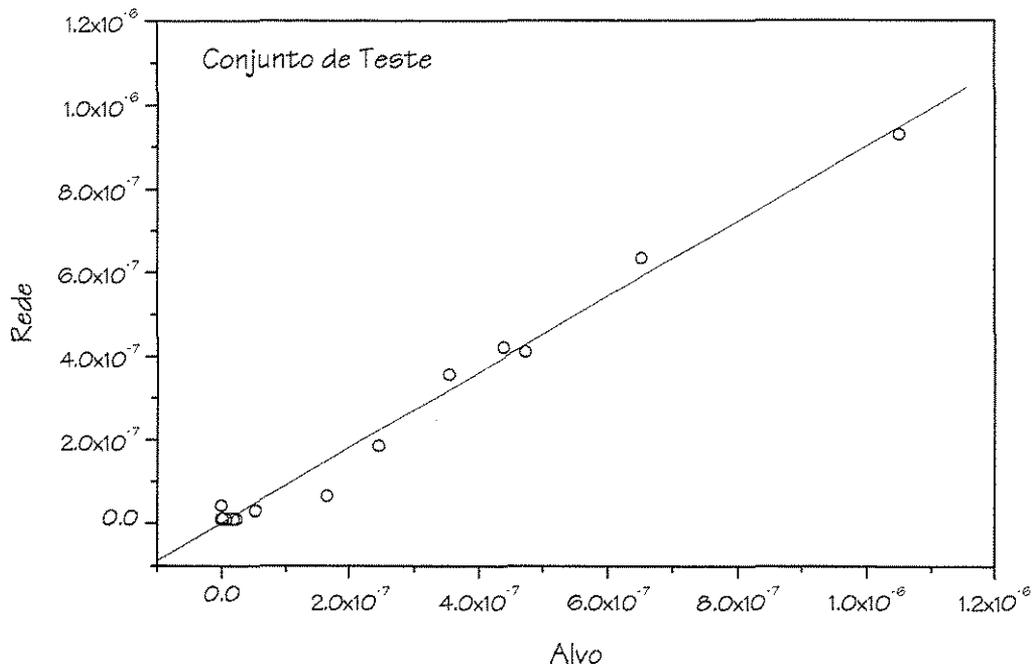


Figura 5.12. Valores de $k_t C_p^2$ preditos pela rede versus alvos, para o conjuntos de teste. Condições: 35 milhões de iterações, taxa de momento (η) de 0,1 e três neurônios na camada intermediária.

Uma vez feitas as análises a respeito da eficiência do treinamento da rede, é possível, finalmente, se estabelecer a sua topologia. No presente trabalho a configuração final da rede foi a seguinte:

- 6 neurônios na camada de entrada (*input*)
- 3 neurônios na camada intermediária (*hidden*)
- 1 neurônios na camada de saída (*output*)
- foram também considerados um bias na entrada e um na camada intermediária

A figura 5.13 ilustra a configuração final da rede a ser utilizada.

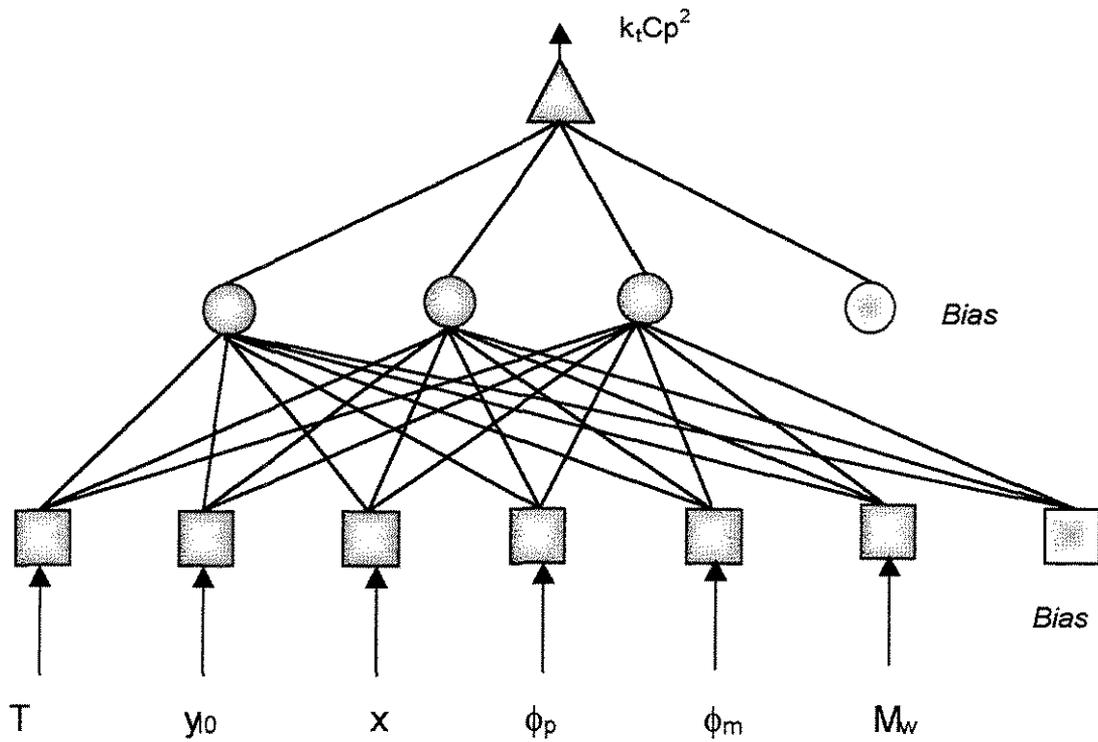


Figura 5.13. Topologia da rede a ser utilizada

5.5.4. Algoritmo para o Modelo Híbrido

O modelo híbrido neural desenvolvido neste trabalho é composto dos balanços de massa por componente, dos momentos vivo e morto do polímero e da rede neural, que descreve a produção de polímero morto ao longo da reação. O esquema do modelo híbrido utilizado é dado a seguir.

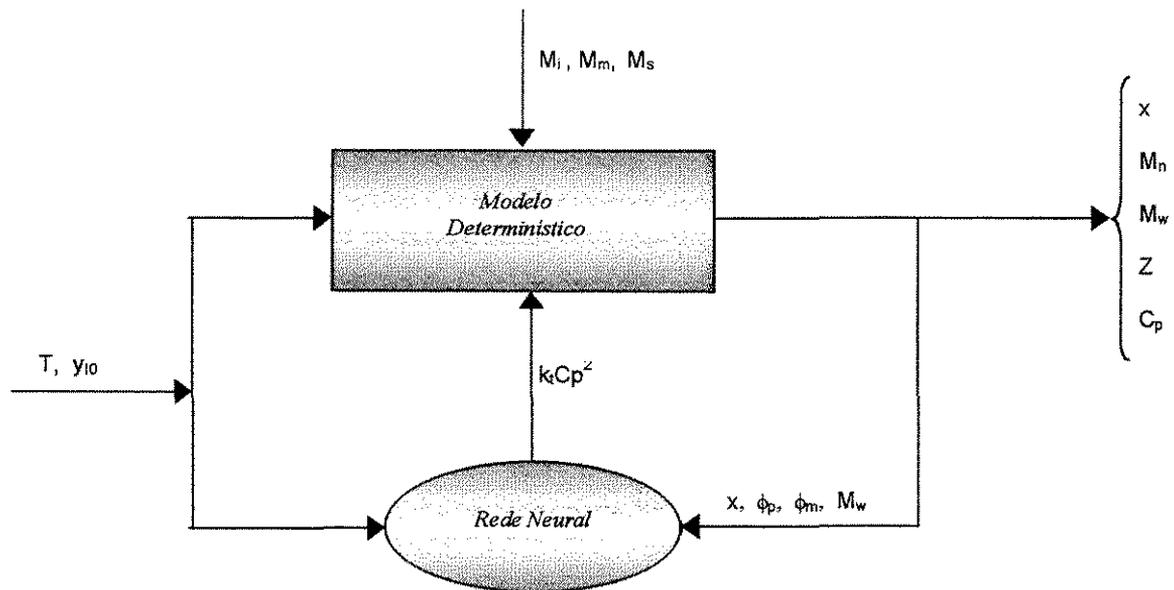


Figura 5.14. Esquema do modelo híbrido utilizado no trabalho.

Segundo o esquema deve-se repetir o algoritmo abaixo até o final da batelada.

- *Algoritmo de Resolução do Modelo Híbrido*

- 1) Entre com as condições de alimentação no modelo determinístico para a obtenção dos neurônios de entrada da rede
- 2) Calcule o valor da resposta predita pela rede
- 3) Alimente a resposta da rede ao modelo determinístico

5.6. Conclusões

Neste capítulo foi feita uma revisão bibliográfica sobre os usos das redes neurais, sua definição e metodologia de treinamento. Foram diferenciadas as redes propriamente ditas, do tipo *caixa preta*, e suas variações quando utilizadas na forma híbrida aliadas a modelos determinísticos, quanto a suas vantagens e desvantagens, na predição de parâmetros de processo. Também foram mostradas as etapas e os critérios adotados para a coleta de dados para a determinação dos conjuntos de treinamento e teste da rede utilizada no presente trabalho, visando estabelecer a sua topologia. Resultados de treinamento e teste também foram obtidos.

6. RESULTADOS DA MODELAGEM HÍBRIDA COM REDE NEURAIS

Neste capítulo foi feita uma revisão bibliográfica sobre os usos das redes neurais, sua definição e metodologia de treinamento. Foram diferenciadas as redes propriamente ditas, do tipo *caixa preta*, e suas variações quando utilizadas na forma híbrida aliadas a modelos determinísticos, quanto a suas vantagens e desvantagens, na predição de parâmetros de processo. Também foram mostradas as etapas e os critérios adotados para a coleta de dados para a determinação dos conjuntos de treinamento e teste da rede utilizada no presente trabalho, visando estabelecer a sua topologia.

Neste capítulo será feita uma análise dos modelos determinístico e híbrido. Vários testes foram feitos com o objetivo de melhorar ainda mais a resposta de rede. A viabilidade e a sensibilidade do modelo híbrido serão analisadas.

Como foi visto no capítulo anterior, o neurônio de resposta da rede corresponde à taxa de terminação do polímero morto ($k_t C_p^2$), a partir da qual o kt , que é a variável que tem o seu valor diminuído com a ocorrência do feito gel, é determinado. As figuras 5.11 e 5.12 sugerem que a rede está muito bem treinada apresentando boas predições, tanto para dados de treinamento como para os de teste, com um coeficiente de correlação de 0,9924 e 0,99364 respectivamente. Entretanto, é interessante observar que o intervalo para $k_t C_p^2$ ao longo de toda a batelada varia em média, de acordo com a temperatura de reação e a concentração de iniciador na alimentação, de 6×10^{-7} (no início da reação) a $1,7 \times 10^{-11}$ (no final da reação).

Neste capítulo, uma análise mais detalhada é feita sobre as respostas da rede. A primeira rede treinada teve $k_t C_p^2$ como neurônio de saída, e teve seus valores escalonados no intervalo entre **0** ($1,7 \times 10^{-11}$) e **1** (6×10^{-7}), como feito anteriormente. Entretanto após o treinamento e a obtenção dos pesos, o conjunto de teste considerado foi todo o intervalo da batelada, ou seja, todos os 9000 segundos e não apenas os 20 pontos utilizados anteriormente. Quando os

resultados gerados da rede são plotados contra o alvo, desvios equivalentes aos da figura 5.12 são obtidos. Uma outra forma de graficar os resultados é mostrada na figura 6.1. Os resultados obtidos pela rede se mostraram aparentemente satisfatórios, entretanto, uma análise mais detalhada mostra um erro considerável principalmente no final da reação, o que pode ser visto na tabela 6.1, que apresenta o erro percentual entre o alvo e a resposta da rede. Isto significa que o erro embutido no valor de $k_t C_p^2$ predito pela rede é suficiente para influenciar no comportamento do modelo híbrido.

A mesma rede foi treinada então utilizando como neurônio de saída, $\log(k_t C_p^2)$, visando diminuir o intervalo a ser escalonado de 10^{-7} a 10^{-11} , para -7 a -11 , a fim de diminuir a faixa de variação da saída da rede, tornando desta forma, a resposta da rede mais precisa.

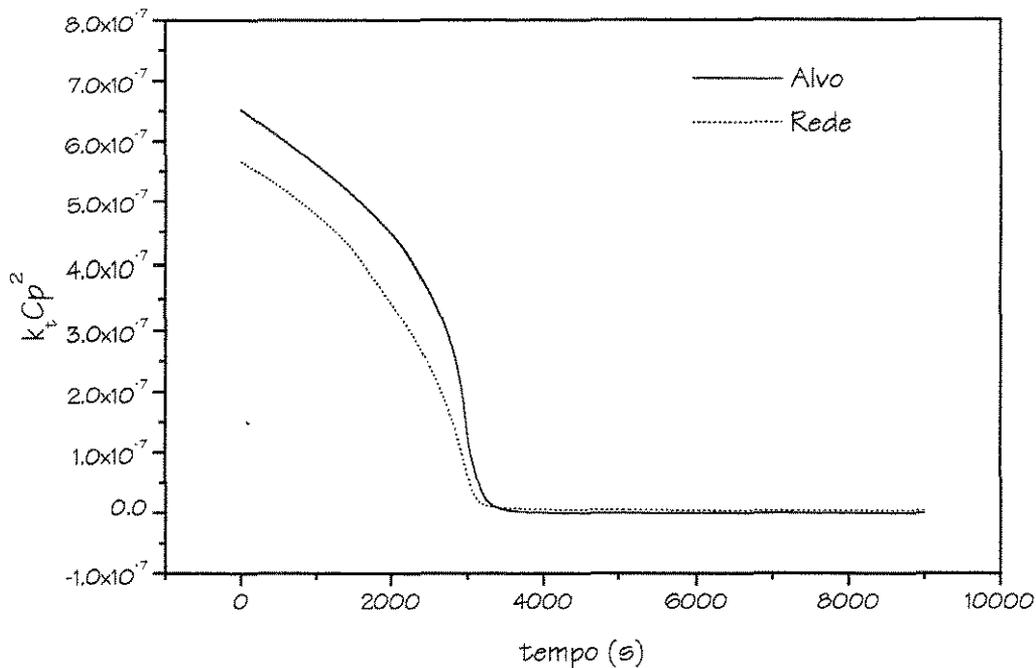


Figura 6.1. Alvo e resposta da rede $k_t C_p^2$ versus tempo de reação

Tabela 6.1: Erro percentual entre o alvo e as resposta das redes.

Tempo (s)	Erro (%)
	Rede ($k_t C p^2$)
1	13,2154
1000	14,8753
2000	22,7228
3000	51,4599
4000	486,8739
5000	2445,5538
6000	6121,0307
7000	11728,7012
8000	19443,5704
9000	29418,3309

Usando este procedimento houve uma sensível melhora nos resultados. Uma outra maneira de observar a visível melhora da rede após a escalonamento dos valores dos neurônios de resposta, é através das figuras 6.2 a 6.7. onde são apresentados os valores calculados pela rede para 9000 pontos e os valores reais. Nas figuras 6.2 e 6.3, foi feita uma regressão linear e foi analisado o melhor ajuste para os valores preditos versus valores reais para os conjuntos de teste *rede* $k_t C p^2$ e *rede* $\log(k_t C p^2)$, como pode ser visto na tabela 6.2.

Tabela 6.2: Parâmetros da regressão linear de resposta rede $k_t C_p^2$ e rede $\log(k_t C_p^2)$

Rede ($k_t C_p^2$)			
Parâmetro	Valor	Erro	R ²
A	$-2,5088 \times 10^{-9}$	$2,6516 \times 10^{-10}$	0,99442
B	0,82052	$9,1793 \times 10^{-10}$	-----
Rede $\log(k_t C_p^2)$			
A	$-5,15184 \times 10^{-9}$	$2,8148 \times 10^{-10}$	0,99716
B	1,20321	$9,6625 \times 10^{-10}$	-----

É possível concluir através da comparação dos coeficientes de correlação das duas retas de ajuste, que os valores preditos pela rede $\log(k_t C_p^2)$, são mais próximos dos valores alvo.

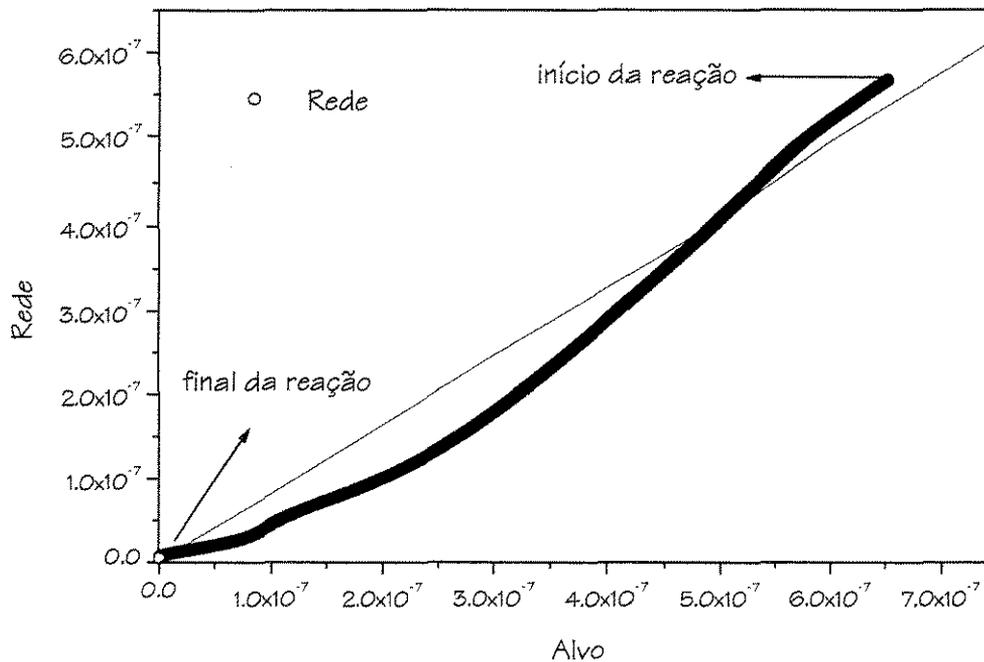


Figura 6.2. Reta ajustada por regressão da curva alvo versus resposta da rede $k_t C_p^2$

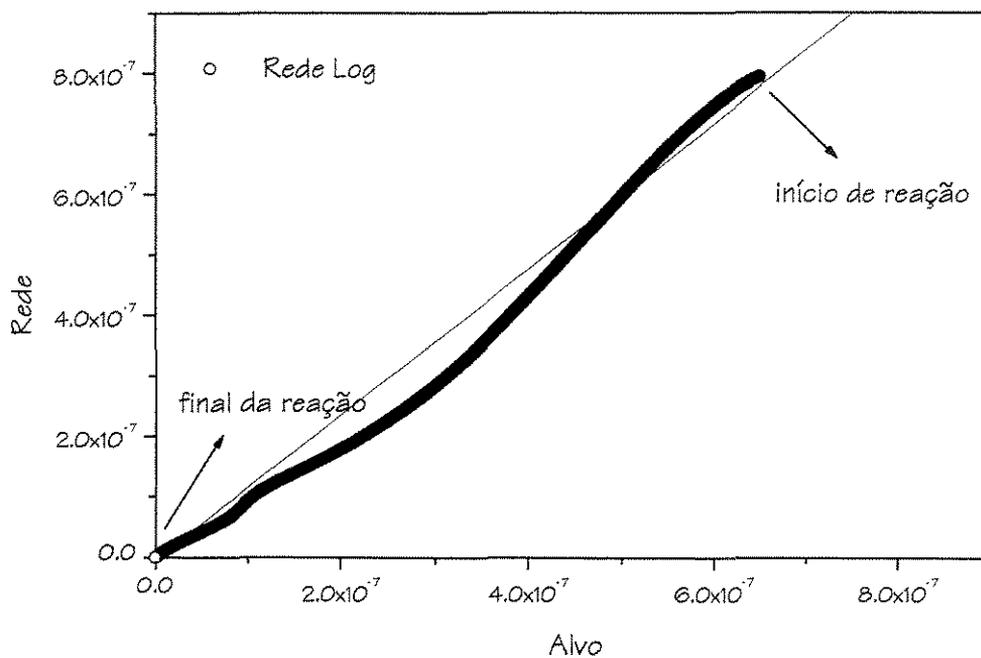


Figura 6.3: Reta ajustada por regressão da curva alvo versus resposta da rede $\log(k_t C p^2)$

As figuras 6.4 e 6.5, correspondem aos valores de $k_t C p^2$, e as figuras 6.6 e 6.7 correspondem a valores de $\log(k_t C p^2)$. As figuras 6.4 e 6.6, representam o tempo da reação de 0 a 30%, (início da reação) e as figuras 6.5 e 6.7 representam o final da reação, ou seja, de 40% do tempo do tempo de reação até o final. Observando em detalhe os gráficos do início e final da reação, para as duas redes propostas, é possível, mais uma vez, observar a superioridade da eficiência da rede $\log(k_t C p^2)$, na precisão da resposta, em relação à rede $k_t C p^2$.

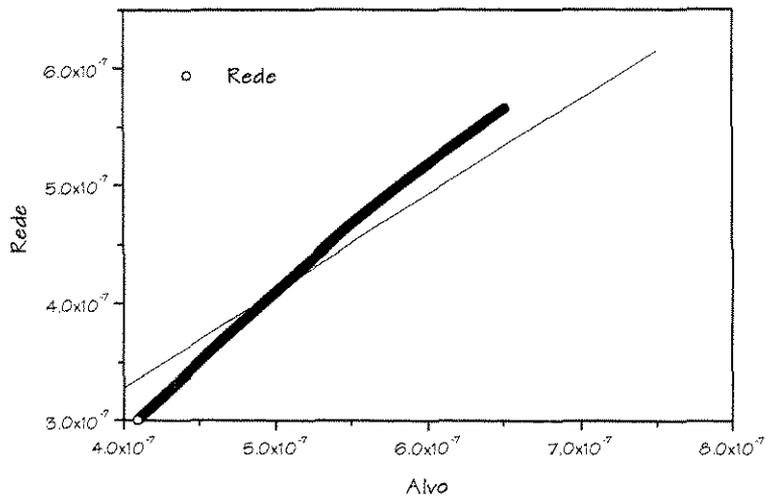


Figura 6.4 Retas ajustadas por regressão linear, da curva alvo versus resposta da rede k_1Cp^2 (detalhe: início da reação)

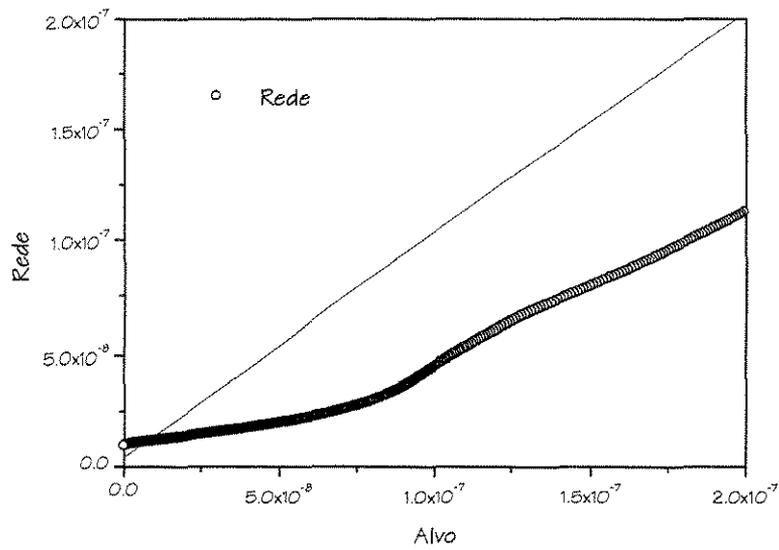


Figura 6.5 Retas ajustadas por regressão linear, da curva alvo versus resposta da rede k_1Cp^2 (detalhe: final da reação)

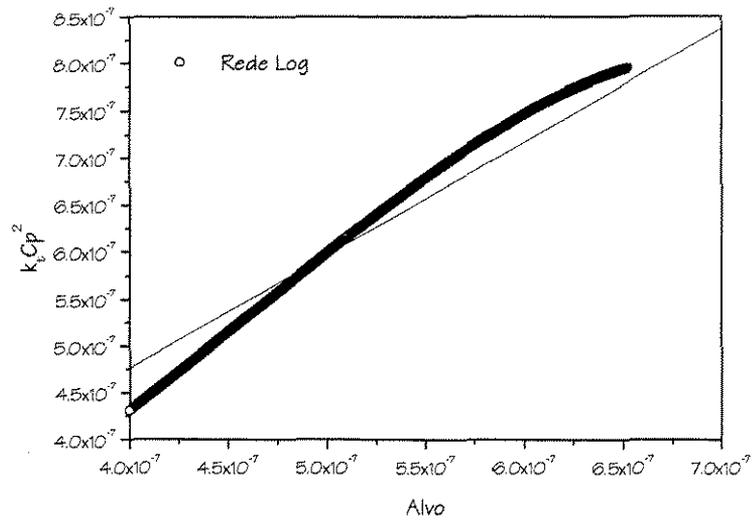


Figura 6.6. Retas ajustada por regressão linear, da curva alvo versus resposta da rede $\log(k_t C_p^2)$ (detalhe início da reação)

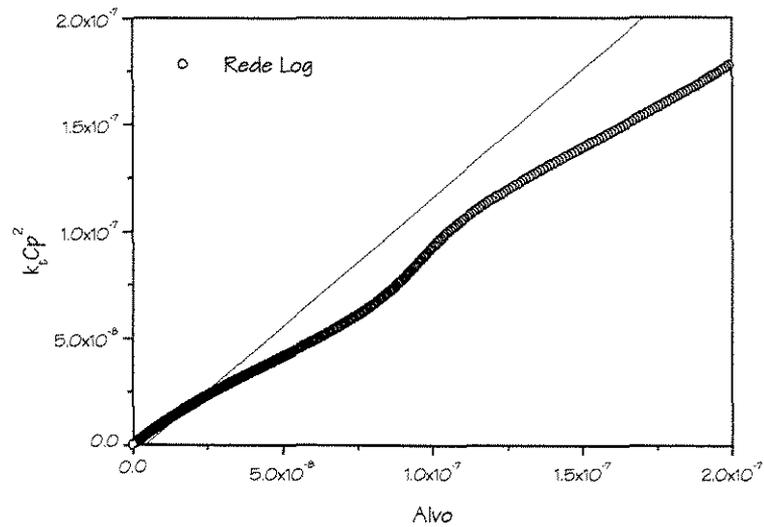


Figura 6.7. Retas ajustada o regressão linear, da curva alvo versus resposta da rede $\log(k_t C_p^2)$ (detalhe final da reação)

É importante lembrar que as retas presentes nas figuras de 6.4 a 6.7, são as mesmas retas ajustadas para todos os 9000 pontos correspondendo ao tempo total da batelada, ou seja as mesmas retas das figuras 6.2 e 6.3.

Uma forma mais efetiva de mostrar a superioridade nos resultados quando

a função logarítmica é aplicada ao neurônio da saída da rede é através da figura 6.8. que, apresenta as curvas, real, rede ($k_t C p^2$) e rede $\log(k_t C p^2)$. A resposta da rede $\log(k_t C p^2)$, apesar de apresentar um erro maior, em relação ao alvo, no início da reação, do que a rede ($k_t C p^2$), se mostra melhor ajustada ao alvo, na medida em que avança a reação. A tabela 6.3 mostra o comportamento do erro nas duas redes.

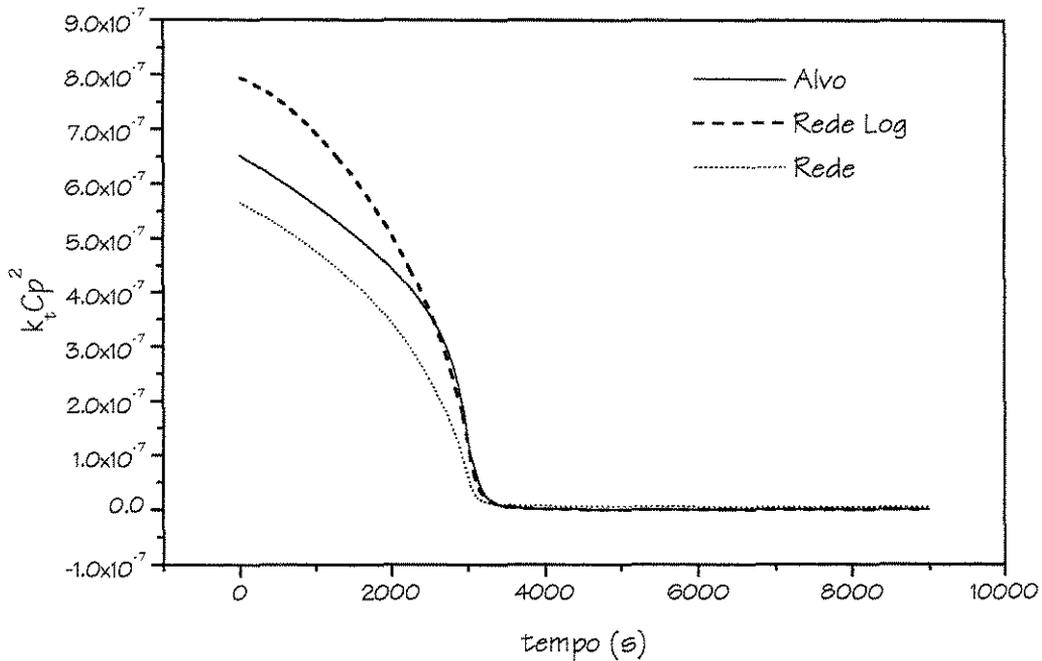


Figura 6.8: Alvo, resposta da rede $k_t C p^2$ e resposta da rede $\log(k_t C p^2)$ versus tempo de reação

A figura 6.9 é a resposta da rede versus o alvo a partir de 4000 segundos total de reação, a partir deste gráfico é possível perceber a melhora na performance da resposta da rede com a utilização do logaritmo para linearizar a variável de resposta. Valores de resposta da rede $\log(k_t C p^2)$, se mostram bem melhor ajustados em relação ao alvo, $1,78 \times 10^{-11}$ e $1,65 \times 10^{-11}$, respectivamente, ao passo que a resposta da rede $k_t C p^2$ difere do alvo na ordem de grandeza, $4,46 \times 10^{-9}$ e $1,65 \times 10^{-11}$.

Tabela 6.3: Erro percentual entre o alvo e as resposta das redes.

Tempo (s)	Erro (%)	
	Rede $(k_r C_p^2)$	Rede $\log(k_r C_p^2)$
1	13,2154	21,8219
1000	14,8753	23,7242
2000	22,7228	13,7660
3000	51,4599	5,0234
4000	486,8739	13,4139
5000	2445,5538	25,5747
6000	6121,0307	23,1963
7000	11728,7012	15,0389
8000	19443,5704	3,6256
9000	29418,3309	7,8139

A tabela 6.3 mostra o que não é possível se ver da forma clara na figura 6.8, em função da escala, ou seja, o erro da rede $k_r C_p^2$, no final da reação, é muito superior ao erro da rede $\log(k_r C_p^2)$.

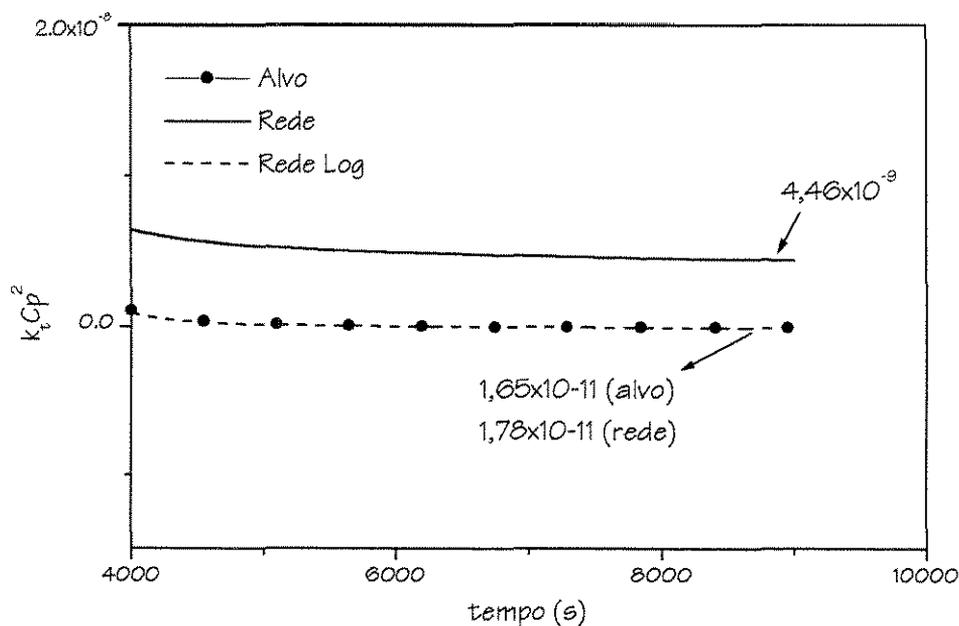


Figura 6.9: Alvo, resposta da rede $k_t Cp^2$ e resposta da rede $\log(k_t Cp^2)$ versus tempo de reação (detalhe: final da reação)

Uma vez comprovada a obtenção de erros menores em relação aos alvos, foi feito então o modelo híbrido, a fim de se obter a conversão de polímero sem que seja necessária a utilização de uma correlação empírica para o cálculo de k_t .

A figura 6.10 mostra as curvas de conversão contra o tempo para os modelos determinístico e híbrido. Ao contrário do que se podia esperar, as curvas do modelo híbrido, não exibiram um comportamento satisfatório. O modelo híbrido produziu altas conversões em baixíssimos tempos de reação. A predição da rede, apesar de ter se mostrado satisfatória, quando comparada com os valores reais, não se mostrou precisa o suficiente para representar de forma adequada o perfil de conversão.

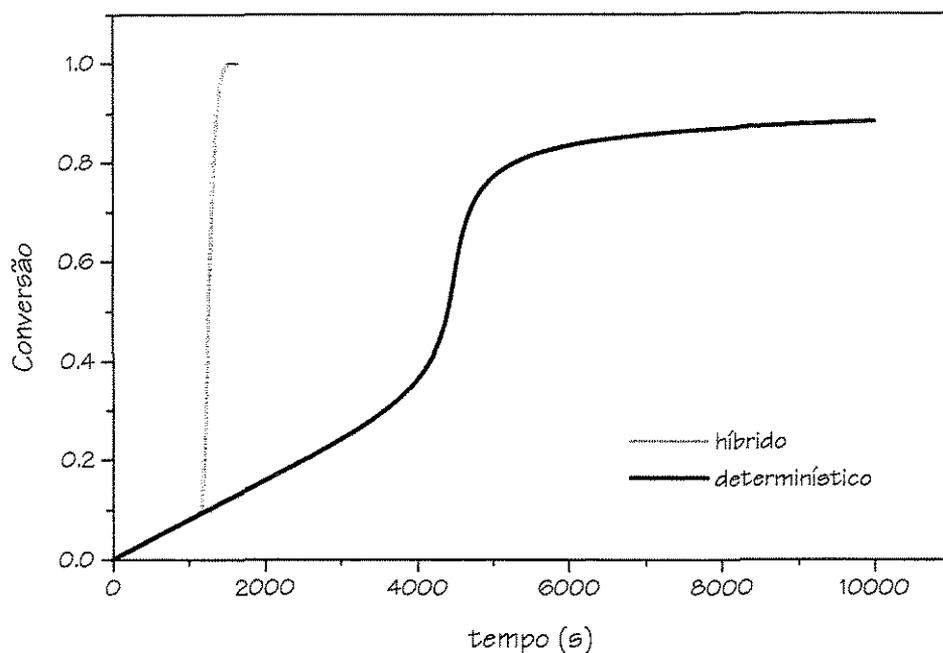


Figura 6.10. Curvas de conversão para os modelos híbrido e determinístico

Este inesperado comportamento do modelo híbrido, pode ser atribuído a alguns fatores que se relacionam à sensibilidade do modelo devido ao fato, deste exibir um comportamento altamente não linear.

Na utilização do modelo híbrido, somente o primeiro conjunto de entrada da rede é calculado de forma precisa, utilizando k_{t0} , que é a constante da taxa de terminação no tempo zero. Daí por diante, todos os conjuntos de entrada do modelo híbrido, são calculados, a partir do $k_t C_p^2$ predito pela rede na iteração anterior.

A resolução do sistema de EDO's, é feita utilizando o método de Runge-Kutta 4ª ordem, conforme mencionado anteriormente no capítulo 4. A integração é feita no tempo, ou seja, ao longo da reação, de forma que há um erro que se propaga ao longo de todo o tempo e que afeta tanto as entradas quanto as saídas geradas pela rede. Esta propagação de erro, e mais o modo pelo qual k_t varia a partir do início da ocorrência do efeito gel até o final da reação, são responsáveis pela grande diferença entre o resultado do modelo híbrido e o determinístico.

A figura 6.11 ilustra bem a situação descrita acima. A faixa apontada no gráfico indica a área onde se inicia e ocorre de forma mais acentuada o efeito gel. É possível concluir ao se observar as duas curvas, de conversão e k_t , que pequenas variações na constante da taxa de terminação, causam grandes variações nos valores de conversão. A partir da análise da figura 6.11, é possível perceber o quão sensível a pequenas variações de k_t o modelo é. Uma pequena variação de k_t faz com que a conversão tenha seu valor muito aumentado como indica a tabela 6.4.

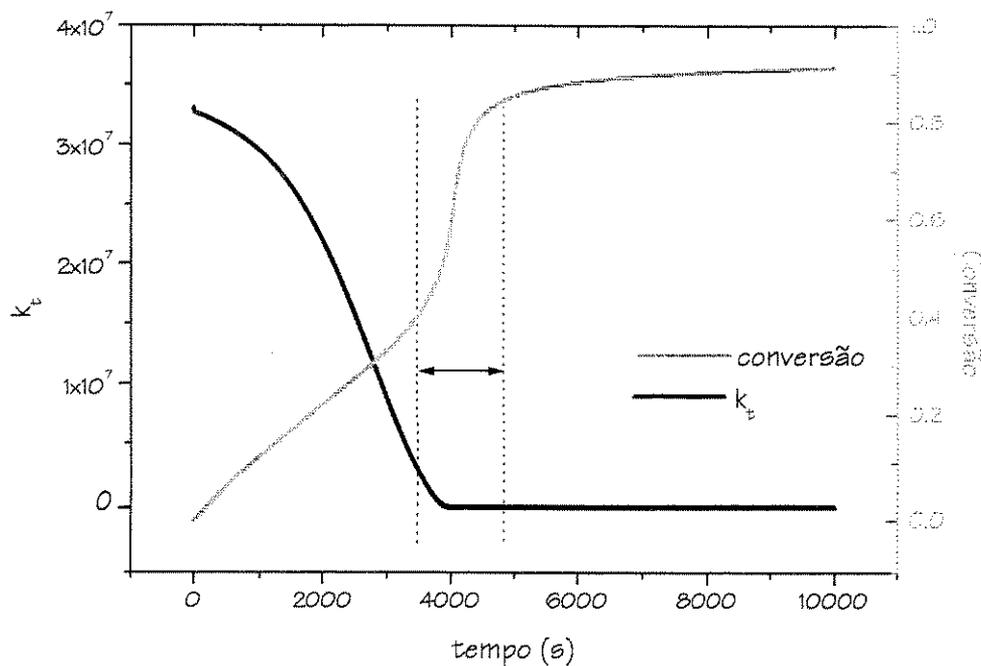


Figura 6.11. Variação de conversão e de k_t com o curso da reação

Tabela 6.4. Efeito na variação de k_t na conversão na faixa de ocorrência do efeito gel

k_t	conversão
7651,70	0,66508
7375,65	0,70216
7347,76	0,90570

A partir destes resultados, foi possível se concluir que a modelagem híbrida neural para sistemas poliméricos, se mostrou bastante complexa por exibir características de alta não linearidade e sensibilidade a pequenas variações de parâmetros.

6.1. Conclusões

Neste capítulo foi feita a modelagem híbrida neural para um reator operando em regime batelada, usando o polimetilmetacrilato como caso estudo. Duas redes foram propostas e estudadas a fim de verificar a influência de linearização das variáveis de saída da rede, por meio da aplicação de um logaritmo, no erro das predições da rede em relação aos valores reais (alvos)

7. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi apresentado um modelo matemático e apresentados os mecanismos cinéticos utilizados, bem como as correlações para a correção dos efeitos difusivos (efeitos *Gel*, *Glass* e *Cage*) testadas no modelo determinístico, e todas as hipóteses adotadas para o desenvolvimento do mesmo. Foram mostradas as etapas e os critérios adotados para a coleta de dados para a determinação dos conjuntos de treinamento e teste da rede utilizada no presente trabalho, visando estabelecer a sua topologia. Foi feita a modelagem híbrida neural para um reator operando em regime batelada, usando o polimetilmetacrilato como caso estudo. Visando minimizar as dificuldades encontradas ao se trabalhar com o sistema proposto, as seguintes medidas foram tomadas:

- Duas redes foram propostas e estudadas a fim de verificar a influência do escalonamento das variáveis de saída da rede, por meio da aplicação de um logaritmo, no erro das predições da rede em relação aos valores reais (alvos).
- A propagação do erro e a sensibilidade dos sistemas poliméricos que apresentam o efeito gel, também surgiram como fatores contribuintes para a discrepância de resultados observada quando da comparação dos modelos híbrido e determinístico.
- A utilização do método de Runge – Kutta 4^a ordem , para a resolução de sistema de EDO's é sem dúvida outro fator responsável pela propagação do erro durante a resolução do modelo, uma vez que o fundamento da resolução de EDO's por este tipo de método está em fazer um a integração passo a passo ao longo de todo tempo de reação.

Analisando as medidas tomadas chegou-se as seguintes conclusões:

- O treinamento da rede, apesar dos resultados de treinamento e teste terem se mostrado bastante satisfatórios, pode ser melhorado ainda mais, de forma a se minimizar o erro o máximo possível, visando direcionar o treinamento para que esta minimização seja feita principalmente visando as áreas de ocorrência do efeito gel.

- Um estudo mais detalhado deve ser feito a fim de averiguar se a modelagem híbrida neural pode vir a ser bem sucedida, caso seja utilizado um outro método numérico mais robusto e que não apresente o problema da propagação de erro.
- Uma sugestão seria a discretização do sistema de EDO's do modelo híbrido e sua resolução através do modelo de Colocação Ortogonal. Nesta situação a utilização da rede neural para a predição de $k_t C_p^2$, seria necessária apenas nos pontos de colocação. Este fato, faria com que o problema da propagação de erro fosse minimizado.

Como comentário geral, tem-se que o desenvolvimento de um modelo neural híbrido para representar sistemas poliméricos representa um grande desafio. Modelagens híbridas são aplicadas com sucesso para representar processos biotecnológicos. Entretanto, para o caso de reações de polimerização, que são altamente não lineares e apresentam fortes dependências com a temperatura, além de grandes problemas difusionais, devido ao efeito gel, uma metodologia mais precisa para o desenvolvimento híbrido deve ser criada.

Talvez a metodologia apresentada neste trabalho pudesse apresentar bem as reações poliméricas em solução ou reações de polimerização onde o efeito gel fosse menos pronunciado.

A escolha do sistema a ser simulado pelo modelo híbrido: polimerização em massa do metilmetacrilato, foi feita justamente com a intenção de mostrar todas as limitações e dificuldades que podem ser encontradas no desenvolvimento de modelos híbridos neurais para representar sistemas poliméricos.

BIBLIOGRAFIA

- ADEBEKUN, A. K., KWALIK, K. M. SCHORK, F. J. Steady State Multiplicity During Solution Polymerization of Methyl Methacrylate in a CSTR, **Chem. Eng. Sci.**, v. 44, n.10, p. 2269-2281, 1989
- AZEVEDO, S. F.; DAHM, B. ; F. R. OLIVEIRA Hybrid Modelling of Biochemical Processes: A comparison with the conventional approach. **Computers Chemical Engineering**, v. 21, Suppl., p. S751-S756, 1997
- BENSON, S. W. e NORTH, A. M. A Simple Dilatometric Method of Determining the Rate Constants of Chain Reactions. **J. Am. Chem. Soc.**, v.81, p.1339-1345, Mar. 1959
- BEUCHE, J., **J. Chem. Phys.**, v. 20, p. 1959, 1952, *apud* LOUIE, B. M. , CARRAT, G. M. e SOONG, D. Modelling the Free Radical Solution and Bulk Polymerization of Methyl Methacrylate. **J. Appl. Pol. Sci.**, v.30, p. 3985-4012, 1985
- BHAT, N., Mc AVOY, T. J., Use of Neural Nets for Dynamic Modelling and Control of Chemical Processes Systems, **Computes Chem. Eng.**, v.14, n.4/5, p. 573,583, 1991
- BIESENBERGER, J. A. e SEBASTIAN, D. H. **Principles of Polymerization Engineering**, Nova York: Willey – Interscience, 1983. 496 p.
- BLAKE, S. T. e HAMIELEC, A. E. Bulk Polymerization of Methyl Methacrylate, **J. Appl. Pol.**, v. 17, p. 905-949, 1973
- BRANDRUPP, J. e IMMERGUT, E. H. **Polymer Handbook**. 2^a ed. Nova York: Willey – Intescience, 1975.
- BROOKS, B. W., **Proc. Roy. Soc. London A**, v.357, p.183, 1977, *apud* LOUIE, B. M. , CARRAT, G. M. e SOONG, D. Modelling the Free Radical Solution and

- Bulk Polymerization of Methyl Methacrylate. **J. Appl. Pol. Sci.**, v.30, p. 3985-4012, 1985
- CARAFILAKIS, S. *Estratégias Ótimas de Controle de um Reator Descontínuo de Polimerização Via Radicais Livres*. Rio de Janeiro: COPPE, UFRJ, 1993; 150 p. Tese (Mestrado)
 - CARDENAS, J. T. e O'DRISCOLL, K. F. , **J. Pol. Sci. Chem. Ed.**, v.14, p. 883,1976, *apud* LOUIE, B. M. , CARRAT, G. M. e SOONG, D. Modelling the Free Radical Solution and Bulk Polymerization of Methyl Methacrylate. **J. Appl. Pol. Sci.**, v.30, p. 3985-4012, 1985
 - CARPENTER, G., GROSBERG, S. Massively Parallel Architecture for a Self Organizing Neural Patern Recognition Machine, **Comp. Vision Grafic Image Process**, v.37, p. 54-115, 1987
 - CHAN, W. ; NASCIMENTO, C. A. O. Use of Neural Networks for Modeling of Olefin Polymerization in High Pressure Tubular Reactors. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 53, p. 1277-1289, 1994
 - CHIU, W. Y. , CARRAT, G. M. e SOONG, D. A Computer Model of Gel Effect in Free Radical Polymerization. **Macromolecules**, v.16, p.348-357, 1982
 - ERDERLY, A., MAGNUS, W. OBERHETTINGER, F. TRICONI, F. G., Higher Transcendental Functions. C3, p228, Mc Graw-Hill, New York, 1955, *apud* RAY, W. On the Modeling of Polymerizations Reactors. **Journal of Macromolecular Sciences – Revs. Macromol. Chem.** C8, n1, p1-56, 1972
 - FLEURY, P. A., MEYER, T. e RENKEN, A. Solution Polymerization of Methyl Methacrylate at High Conversion in a Recycle Tubular Reactor. **Chem. Eng. Sci.**, v. 47, n.9-11, p. 2597-2602, 1992
 - FLORY, P. J., *Journal Amer. Soc.* V.58, p. 1877, 1936, , *apud* RAY, W. On the Modeling of Polymerizations Reactors. **Journal of Macromolecular Sciences – Revs. Macromol. Chem.** C8, n1, p1-56, 1972

-
- FRIIS, N. e HAMIELEC, A. E. , **Am. Chem. Soc. Sym. Ser.**, v. 24, p.82, 1976, *apud* LOUIE, B. M. , CARRAT, G. M. e SOONG, D. Modelling the Free Radical Solution and Bulk Polymerization of Methyl Methacrylate. **J. Appl. Pol. Sci.**, v.30, p. 3985-4012, 1985
 - FUJITA, H., Fortschr. Hochpolym. – Forsch. BD3, s1, 1961, *apud* LOUIE, B. M., CARRAT, G. M. e SOONG, D. Modelling the Free Radical Solution and Bulk Polymerization of Methyl Methacrylate. **J. Appl. Pol. Sci.**, v.30, p. 3985-4012, 1985
 - FUJITA, H., KISHIMOTO, A. e MATSUMOTO, K., **Trans. Faraday Soc.**, v. 56, p. 424, 1960, *apud* LOUIE, B. M. , CARRAT, G. M. e SOONG, D. Modelling the Free Radical Solution and Bulk Polymerization of Methyl Methacrylate. **J. Appl. Pol. Sci.**, v.30, p. 3985-4012, 1985
 - FUKUSHIMA, K., MIYAKE, S. Neocognitron: A new Algorithm for Pattern Recognition Tolerant of Deformation and Shifts in Position, **Pattern Recognition**, 15, p.455-469, 1984
 - GENTIC, C., CORRIOU, J. P. e PLA, F. Experimental Study of Nonlinear Geometric Control of a Batch Emulsion Polymerization Reactor, **Comp. Chem. Eng.**, v. 21, suppl. p. 1043-1048, 1997
 - GROSBERG, S., *The Adaptive Brain*. v.1-2, Elsevier, North Holland, Amsterdam, 1987
 - HAYDEN, P. e MEVILLE, S. H., **J. Pol. Sci.**, v. 43, p. 201, 1960, *apud* LOUIE, B. M. , CARRAT, G. M. e SOONG, D. Modelling the Free Radical Solution and Bulk Polymerization of Methyl Methacrylate. **J. Appl. Pol. Sci.**, v.30, p. 3985-4012, 1985
 - HECHT,-NIELSEN, R. Counterpropagation Networks. **Proc. IEEE Int. Conf. on Neural Networks**. 1987

- HIGH, K. A., LEE, H. B. e TURNER, D. T. Autoacceleration of Free Radical Polymerization 4 – Predissolved Polymer. **Macromolecules**, v.12, n.2, p. 232-237, Mar. 1979
- JAISINGHANI, R. e RAY, W. H. On the Dynamic Behaviour of a Classic Homogeneous Continuous Stirred Tank Polymerization Reactors. **Chem. Eng. Sci.**, v. 32, p. 811-825, 1977
- KARIN, M. N., RIVERA, S. L., Comparison os Feedforward and Recurrent Neural Networks for Bioprocess State Estimation. **European Symposium of Computer Aided Proc. Eng.** v.1, p.s369-s377, 1992
- KHUN, W. **Chem. Ber.** V.63, p. 1503, 1930, *apud* RAY, W. On the Modeling of Polymerizations Reactors. **Journal of Macromolecular Sciences – Revs. Macromol. Chem.** C8, n1, p1-56, 1972
- KINE, B. B., NOVAK, R. W. e ROHM AND HASS COMPANY Acrylic and Methacrylic Esther Polymer. In: MARK, H.F. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering** 2^a ed. Nova York: J.Willey, 1985. p.234-299
- KIPARISSIDES, C. Polymerization Reactor Modelling: A Review of Recent Developments and Future Directions. **Chem. Eng. Sci.**, v.51, n.10, p.1637-1659, 1996
- KOSKO, B., Bidirectional Associative Memories, **Bite Mag.** 1987
- KULKANI, M. G., MASHELKAR, R. A. e DORAISWAMY, L. K. Solvent and Viscosity Effects in the Decomposition of Azobisisobutyronitrile. **Chem Eng. Sci.**, v.35, n.4, p. 823-830, Feb. 1980
- LEE, H. B. e TURNER, D. T. Autoacceleration of Free- Radical Polymerization. 3 – Methyl Methacrylate plus Diluents. **Macromolecules**, v. 10, n.2, p.231-235, Mar. 1977
- LEE, H. B. e TURNER, D. T. Autoacceleration of Free- Radical Polymerization. 2 – Methyl Methacrylate. **Macromolecules**, v. 10, n.2, p.226-231, Mar. 1977

-
- LEWIS, F. M. e MATHESON, M. S. Decompositoin of Alifatic azo Compounds. V. 71, p. 747-748, **J. Am. Chem. Soc.**, Feb. 1949
 - LINDGREN, B. W., Statistical Theory, Mac Millan, London, 1962. , *apud* RAY, W. On the Modeling of Polymerizations Reactors. **Journal of Macrumolecular Sciences – Revs. Macromol. Chem.** C8, n1, p1-56, 1972
 - LOUIE, B. M. , CARRAT, G. M. e SOONG, D. Modelling the Free Radical Solution and Bulk Polymerization of Methyl Methacrylate. **J. Appl. Pol. Sci.**, v.30, p. 3985-4012, 1985
 - MANO,E. B. **Introdução a Polímeros**. Rio de Janeiro: Ed. Edgard Blücher Ltda. 1985. 111p.
 - MARTIN, F. L. e HAMIELEC, A. E. , **Am. Chem. Soc. Sym. Ser.**, v. 104, p.43, 1979, *apud* LOUIE, B. M. , CARRAT, G. M. e SOONG, D. Modelling the Free Radical Solution and Bulk Polymerization of Methyl Methacrylate. **J. Appl. Pol. Sci.**, v.30, p. 3985-4012, 1985
 - MILES, D. C. e BRISTON, J. H. **Tecnologia dos Polímeros** São Paulo: Ed. Polígono, 1975. Cap.13: Polímeros Acrílicos. p. 267-282
 - MORTON , M. e PRIIMA, I. The Branching Reaction II – Styrene and Methyl Methacrylate. **J. Am. Chem. Soc.**,v.80, p. 5596-5602, Jan. 1958
 - PETERSEN, R. C. ,MARKGRAFF, J. H. e ROSS, S. D. Solvente Effects in the Decompositons of 1-1' Diphenylazoethane and 2-2'-Azobis-(2-methylpropionitrilic). **J. Am. Chem. Soc.**, v.83, n.8, p. 3819-3823, Sep. 1961
 - RAY, W. On the Modeling of Polymerizations Reactors. **Journal of Macrumolecular Sciences – Revs. Macromol. Chem.**. C8, n1, p1-56, 1972
 - RODRIGUES, F. **Principles of Polymer Sistems** 2^a ed Nova York: Ed. Mac Graw Hill, 1982. 575 p.
 - ROSEN, S. L. **Fundamental Principles of Polymeric Materials** 2^a ed. Nova York: J. Willey & Soons, Inc., 1993. 418p.

- ROSS, R. T. e LAURENCE, R. L. , **AIChE Symp. Ser.** v. 72, p.74, 1977, *apud* LOUIE, B. M. , CARRAT, G. M. e SOONG, D. Modelling the Free Radical Solution and Bulk Polymerization of Methyl Methacrylate. **J. Appl. Pol. Sci.**, v.30, p. 3985-4012, 1985
- RUMERHART, D., Mc CLELLAND, J. *Paralles Distributed Processing: Exploration in the Microstructures of Cognition*, v.1, c.8, M.I.T., Cambige, Massachussets
- SAMPATH, V., PALANKI, S. e COCKBURN, J. C. Robust Nonlinear Control of Polymethylmethacrylate Production in a Batch Reactor, **Comp. Chem. Eng.**, v. 22, suppl. p. 451-457, 1998
- SCALAN, J. *Trans Faraday Soc.*, v.52, p.1286, 1956, *apud* RAY, W. On the Modeling of Polymerizations Reactors. **Journal of Macromolecular Sciences – Revs. Macromol. Chem.** C8, n1, p1-56, 1972
- SCHIMIDT, A. D. e RAY, W. H. The dynamic Behaviour of Continuous polymerization Reactors I – Isothermal Solution in a CSTR. **Chem Eng. Sci.**, v.36, p.1401-14710
- SCHMIDT, A. D. e CLINCH, A. B. e RAY, W. H. The dynamic Behaviour of Continuous polymerization Reactors III – An experimental Study of Multiple Steady State in Solution Polymerization. **Chem Eng. Sci.**, v.39, n. 3, p.419-432, 1984.
- SCHORK, J. F. ,DESPHANDE, B. P. e LEFFEW, K. W. **Control of Polymerization Reactors**. Nova York: Marcel Dekker, Inc., 1993. 355p.
- SCHULTZ, G.V., **Z. Phys. Chem.**, B30, p. 379, (1935) , *apud* RAY, W. On the Modeling of Polymerizations Reactors. **Journal of Macromolecular Sciences – Revs. Macromol. Chem.** C8, n1, p1-56, 1972
- SCHULTZ, V. G. V. , HARBROTH, G. Über den Mechanismus des Explosiven Polymerisations Verlaufes des Methacrylsäuremethylesters. **Makromol. Chem.**, v.1, p. 106-139, Mar. 1947

-
- THOMPSON, M. L. ; KRAMER, M. A. Modeling Chemical Process Using Prior Knowledge and Neural Networks. **AIChE Journal**, v. 40, n. 8, 1994
 - TOBOLSKY, A V. Dead-end Radical Polymerization. **J. Am. Chem. Soc.**, v.80, p. 5987-5929, Nov. 1958
 - TROMMSDORFF, V. E. KÖHLE, H. e LAGALLY, P. Zur Polymerisation des Methacrylsäuremethylesters. **Makromol. Chem.**, v.1, p. 169-198, Mar. 1947
 - TULLIG, T. J. e TIRRELL, M. On the Onset of the Trommsdorff Effect. **Macromolecules**, v. 15, n.2, p.459-463, Sep. 1981
 - TULLIG, T. J. e TIRRELL, M. Towad a Molecular Theory of the Trommsdorff Effect. **Macromolecules**, v. 14, n.2, p.1501-1511, Mar. 1981
 - TURNER, D. T. Autoaceleration of Free- Radical Polymerization 1 – The Critical Concentration. **Macromolecules**, v. 10, n.2, p.221-226, Mar. 1977
 - ZANG, W. TUNG, Y. JONHNSON, F. Radial Voidage Profiles in Fast Fluidized Beds of Different Diamaters, **Chem. Eng. Sci.**, v.46, n.12, p. 3045-3052