

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO  
CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

---

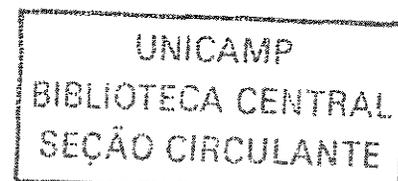
**ESTABILIZAÇÃO TERMO-OXIDATIVA DE FIBRAS DE  
POLIACRILONITRILA: MODELAGEM E SIMULAÇÃO, APLICAÇÃO  
DE REDES NEURAS E ANÁLISE EXPERIMENTAL DO PROCESSO.**

Autor: Andrea Milene Apolinario Rosa Costa  
Orientador: Prof. Dr. Sergio Persio Ravagnani  
Co-Orientador: Dr. Antônio Pascoal Del' Arco Júnior

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Campinas - São Paulo

Dezembro / 2003



IDADE AR  
CHAMADA T/Unicamp  
C823e  
EX  
IMBO BCI 57652  
LOC 16.117-04  
D α  
REÇO 11.00  
ATA  
CPD

CM00196717-5

Bib id: 314772

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

C823e Costa, Andrea Milene Apolinário Rosa  
Estabilização termo-oxidativa de fibras de poliacrilonitrila: modelagem e simulação, aplicação de redes neurais e análise experimental do processo. / Andréa Milene Apolinário Rosa Costa.--Campinas, SP: [s.n.], 2003.

Orientadores: Sergio Persio Ravagnani e Antônio Pascoal Del'Arco Júnior.

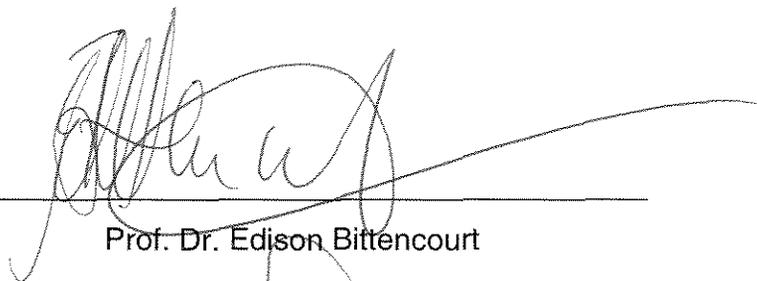
Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Fibras acrílicas. 2. Modelos matemáticos. 3. Simulação (Computadores). 4. Redes Neurais (Computação). I. Ravagnani, Sergio Persio. II. Del'Arco Júnior, Antônio Pascoal. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

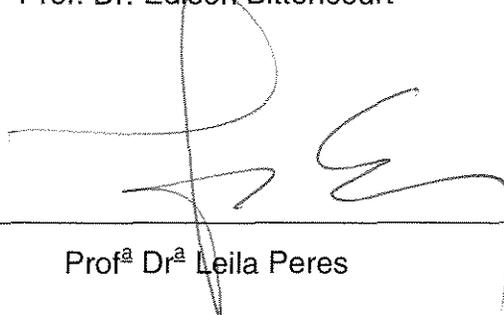
Tese de Doutorado defendida por Andrea Milene Apolinario Rosa Costa e aprovada em 15 de dezembro de 2003 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



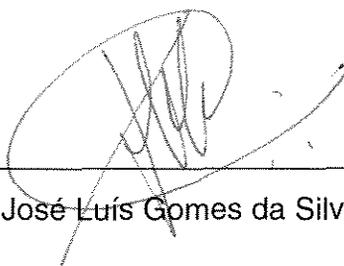
Prof. Dr. Sergio Persio Ravagnani - Orientador



Prof. Dr. Edison Bittencourt



Profª Drª Leila Peres



Dr. José Luís Gomes da Silva



Dr. Gilton Esperidião Ferreira

182504002

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia Química.

A handwritten signature in black ink, consisting of stylized initials 'S P R' followed by a long horizontal stroke.

---

Prof. Dr. Sergio Persio Ravagnani - Orientador

---

Aos meus pais Bira e Maria Rosa,  
aos meus irmãos Bruno e Amanda e  
ao meu marido Márcio.

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Sergio Persio Ravagnani, pela excelente orientação, confiança e amizade dispensados ao longo da realização deste trabalho.

Ao Dr. Antônio Pascoal Del' Arco Júnior, pela co-orientação, ajuda e compreensão por minha ausência na parte experimental do trabalho.

Ao Departamento de Tecnologia de Polímeros / Faculdade de Engenharia Química / Unicamp, por tornar possível a realização desta tese.

Ao Centro Técnico Aeroespacial / Instituto de Aeronáutica e Espaço / Divisão de Materiais, pelo suporte técnico, disponibilidade do forno de estabilização e matérias primas e pela determinação da massa específica das amostras.

Ao Dr. José Luís Gomes da Silva, pela atenção e colaboração na parte experimental do trabalho.

A Naira Machado da Silva, do Centro de Pesquisas da Petrobrás (CENPES), pelo ajuda e realização das análises de ressonância magnética nuclear.

A todos os meus amigos e familiares, pelo carinho e grande torcida.

À FAPESP pelo apoio financeiro.

## RESUMO

Foi realizado no presente trabalho um estudo sobre a estabilização termo-oxidativa das fibras de poliacrilonitrila (PAN). A etapa de estabilização termo-oxidativa das fibras precursoras é limitante no processo de fabricação de fibras de carbono, envolvendo reações químicas complexas e mudanças na estrutura física das fibras. Desta forma, é de grande importância ampliar o conhecimento sobre a estabilização termo-oxidativa, para uma melhor compreensão dos fenômenos envolvidos e busca de parâmetros que permitam ampliar a qualidade e diminuir o custo do processo.

---

Os objetivos deste trabalho foram analisar a etapa de estabilização termo-oxidativa das fibras PAN através de um modelo matemático para os fenômenos que ocorrem durante a transformação de PAN em fibras estabilizadas oxidativamente (PANOX), simular os resultados e comparar os dados simulados com os dados experimentais, para verificar o ajuste do modelo.

Foi desenvolvido um modelo matemático para a etapa de estabilização de uma fita de fibras PAN. As equações do modelo descrevem as principais reações químicas de estabilização, a difusão de oxigênio e a transferência de calor na fita. Para a resolução do modelo foi desenvolvido um programa computacional na linguagem Fortran, utilizando os métodos de Colocação Ortogonal e Runge–Kutta Semi-implícito. Foram obtidos resultados de perfis de temperaturas e de composições na fita de fibras PAN em função do tempo de estabilização e da posição na espessura da fita.

Um modelo de Redes Neurais foi proposto a partir do conjunto de dados obtidos pela simulação da etapa de estabilização de feixes e de fitas de fibras PAN. As redes encontradas ajustaram de modo bastante satisfatório o conjunto de dados fornecido.

A estabilização experimental de fitas de fibras PAN foi conduzida em um forno existente no Laboratório de Divisão de Materiais do Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE) do Centro Técnico Aeroespacial (CTA). Os perfis de temperatura do forno e da fita de fibras foram determinados utilizando-se termopares acoplados ao conjunto de fibras e em cada zona do forno. Algumas amostras da fita foram retiradas durante o processo para a caracterização, utilizando-se as técnicas de análise elementar orgânica e ressonância

magnética nuclear, para a determinação da composição das fibras, além da determinação da massa específica para o acompanhamento da qualidade da estabilização.

A fibra PANOX obtida apresentou massa específica de  $1,4 \text{ g/cm}^3$ , o que confirma a eficiência da estabilização. As diferenças observadas entre as respostas simuladas e experimentais (tanto para os perfis de temperatura quanto para os perfis de composições da fita), indicaram que o modelo fenomenológico utilizado representa razoavelmente bem o processo.

---

**PALAVRAS-CHAVE:** Estabilização Termo-oxidativa, Fibras PAN, Fibras PANOX, Modelo Matemático, Redes Neurais.

## ABSTRACT

The present work presents a study related to the thermo-oxidative stabilization of polyacrylonitrile fibers. The thermo-oxidative stabilization stage is the limiting step in manufacturing process of carbon fibers, involving complex chemical reactions and changes in physical structure of fibers. In this way, it is very important to increase knowledge about thermo-oxidative stabilization in order to get a better comprehension of the phenomenon involved, finding parameters to allow quality improvement and reducing process costs.

---

The objectives of this work were to analyze the stage of thermo-oxidative stabilization of polyacrylonitrile fibers (PAN) through a mathematical model to describe the phenomenon that occurs during the transformation in stabilized PAN fibers (PANOX), to simulate the results and to compare them with the experimental data.

The mathematical model was developed for the stabilization process of a strip of polyacrylonitrile fibers. The model equations describe the main chemical reactions of stabilization, oxygen diffusion and heat transfer in the strip. For the solution of the model was developed a Fortran program, using Orthogonal Collocation and Semi-implicit Runge-Kutta methods. The results of temperatures and compositions in the strip of polyacrylonitrile fibers were obtained in function of the stabilization time and position in the thickness of the strip.

A Neural Network model was proposed starting from the group of data obtained by simulating of the stabilization stage of bundles and strips of PAN fibers. The neural networks were adjusted in a quite satisfactory way to the supplied group of data.

The experimental stabilization of strips of PAN fibers was carried out using an oven in the laboratory of Materials Division of the Institute of Aeronautics and Space (IAE) of the Aerospace Technical Center (CTA). The oven and strip temperature profiles were determined using thermocouple probes coupled to the group of fibers and for each zone of the oven. Some samples of the strip were collected during the process for characterization, utilizing organic elementary analysis and nuclear magnetic resonance techniques for

determination of composition fibers, and density determination for stabilization quality control.

The PANOX fiber obtained presented density of  $1.4 \text{ g/cm}^3$  that indicates good quality of stabilization. The experimental results (for both temperatures and compositions of the strip) showed good agreement with computer simulations.

**KEYWORDS:** Thermo-oxidative Stabilization, PAN Fibers, PANOX Fibers,  
Mathematical Model, Neural Network

---

## ÍNDICE

<b>NOMENCLATURA .....</b>	<b>IV</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS .....</b>	<b>IX</b>
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>4</b>
2.1 INTRODUÇÃO.....	4
2.2 BREVE HISTÓRICO SOBRE AS FIBRAS DE CARBONO.....	4
2.3 FABRICAÇÃO DE FIBRAS DE CARBONO.....	6
2.4 PRODUÇÃO DE FIBRAS DE CARBONO A PARTIR DA FIBRA PAN.....	8
2.5 OBTENÇÃO DA FIBRA PAN PRECURSORA .....	12
2.6 ESTABILIZAÇÃO TERMO-OXIDATIVA DAS FIBRAS PAN .....	14
2.6.1 <i>Reações químicas de estabilização</i> .....	15
2.6.2 <i>Dados cinéticos da estabilização</i> .....	19
2.6.3 <i>Caracterização da fibra PAN durante a estabilização</i> .....	22
2.6.4 <i>Modelagem matemática da estabilização</i> .....	23
<b>3. MODELAGEM DA ETAPA DE ESTABILIZAÇÃO DE FIBRAS PAN .....</b>	<b>29</b>
3.1 INTRODUÇÃO.....	29
3.2 EQUAÇÕES QUE DESCREVEM A ETAPA DE ESTABILIZAÇÃO TERMO-OXIDATIVA .....	29
3.2.1 <i>Interpretação física</i> .....	29
3.2.2 <i>Reações químicas</i> .....	30
3.2.3 <i>Balanco de massa para a fita de fibras</i> .....	32
3.2.4 <i>Transferência de Calor para a fita de fibras</i> .....	34
<b>4. MÉTODOS MATEMÁTICOS .....</b>	<b>37</b>
4.1 INTRODUÇÃO.....	37
4.2 MÉTODO DA COLOCAÇÃO ORTOGONAL .....	37
4.2.1 <i>Colocação ortogonal em problemas com simetria</i> .....	40
4.2.2 <i>Cálculo das Matrizes de Colocação</i> .....	43
4.3 MÉTODO DE RUNGE-KUTTA SEMI-IMPLÍCITO .....	44
4.4 RESOLUÇÃO DAS EQUAÇÕES DO MODELO.....	46
4.4.1 <i>Aplicação dos Métodos Matemáticos nas Equações do Modelo</i> .....	46
<b>5. SIMULAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS.....</b>	<b>50</b>
5.1 INTRODUÇÃO.....	50

5.2	PERFIS DE TEMPERATURAS E CONCENTRAÇÕES EM FUNÇÃO DE $X^*$ .....	51
5.3	PERFIS DE TEMPERATURAS E CONCENTRAÇÕES EM FUNÇÃO DO TEMPO.....	52
5.3.1	<i>Estudo da temperatura isotérmica do forno</i> .....	55
5.3.2	<i>A Influência da velocidade do fluxo de ar</i> .....	57
5.3.3	<i>Estudo do número de filamentos</i> .....	59
5.3.4	<i>Perfis de temperatura do forno modificados</i> .....	61
<b>6.</b>	<b>APLICAÇÃO DE REDES NEURAIS AOS DADOS SIMULADOS.....</b>	<b>64</b>
6.1	INTRODUÇÃO.....	64
6.2	UM BREVE HISTÓRICO SOBRE RN.....	66
6.3	REDES NEURAIS .....	67
6.3.1	<i>Tipos de RN</i> .....	67
6.3.2	<i>Estrutura de uma RN</i> .....	68
6.3.3	<i>Seqüência para a construção de uma RN</i> .....	71
6.4	DADOS PARA O TREINAMENTO DA RN.....	73
6.4.1	<i>Caso A - Estabilização de um feixe de fibras PAN</i> .....	73
6.4.2	<i>Caso B - Estabilização de uma fita de fibras PAN</i> .....	74
6.5	NORMALIZAÇÃO DOS DADOS.....	74
6.6	TREINAMENTO E SIMULAÇÃO DA RN UTILIZANDO O SOFTWARE MATLAB 6.0.....	75
6.6.1	<i>Criação da RN Feedforward</i> .....	75
6.6.2	<i>Treinamento da RN</i> .....	76
6.6.3	<i>Simulação e Teste da RN</i> .....	76
6.7	RESULTADOS DO MODELO NEURAL PARA A ESTABILIZAÇÃO DO CASO A.....	77
6.7.1	<i>Temperatura no feixe (<math>T_{feixe}</math>)</i> .....	77
6.7.2	<i>Concentração de grupos Nitrila (<math>y_{cn}</math>)</i> .....	82
6.7.3	<i>Concentração de ligações carbono-carbono desidrogenadas (<math>y_{c=c}</math>)</i> .....	85
6.7.4	<i>Concentração de grupos oxigênio ligados às moléculas de polímero (<math>y_o</math>)</i> .....	88
6.7.5	<i>Rede Neural global</i> .....	91
6.8	RESULTADOS DO MODELO NEURAL PARA A ESTABILIZAÇÃO DO CASO B .....	97
6.8.1	<i>Temperatura na fita (<math>T_{fita}</math>)</i> .....	97
6.8.2	<i>Concentração de grupos Nitrila (<math>y_{cn}</math>)</i> .....	100
6.8.3	<i>Concentração de ligações carbono-carbono desidrogenadas (<math>y_{c=c}</math>)</i> .....	104
6.8.4	<i>Concentração de grupos oxigênio ligados às moléculas de polímero (<math>y_o</math>)</i> .....	107
6.8.5	<i>Rede Neural global</i> .....	110
<b>7.</b>	<b>ESTUDO EXPERIMENTAL DO PROCESSO .....</b>	<b>116</b>
7.1	INTRODUÇÃO.....	116
7.2	MATERIAL E MÉTODOS .....	116
7.2.1	<i>Material</i> .....	116

7.2.2	<i>Procedimento experimental (segundo Del' Arco, 1997)</i> .....	116
7.2.3	<i>Métodos de caracterização</i> .....	121
7.3	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	123
7.3.1	<i>Determinação experimental dos perfis de temperatura do forno e da fita</i> .....	123
7.3.2	<i>Determinação experimental da massa específica e da composição das fibras</i> .....	128
7.3.3	<i>Simulação dos perfis de temperatura da fita</i> .....	139
7.3.4	<i>Comparação entre os perfis de temperatura experimentais e simulados</i> .....	140
7.3.5	<i>Simulação das quantidades normalizadas de C≡N, C=C e P-O-R</i> .....	142
7.3.6	<i>Comparação entre as composições experimentais e simuladas.</i> .....	143
7.3.7	<i>Considerações finais</i> .....	147
<hr/>		
8.	<b>CONCLUSÕES</b> .....	148
9.	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	151
	<b>ANEXO: CONSTANTES DO MODELO</b> .....	161

## NOMENCLATURA

$\bar{a}$	Coefficientes definidos na equação (4.10)
<b>a</b>	Dados de saída da Rede Neural
$A = A_{j,i}$	Coefficientes matriciais para o cálculo da derivada de primeira ordem de acordo com o método da Colocação Ortogonal
<b>b</b>	Pesos aditivos
$B = B_{j,i}$	Coefficientes matriciais para o cálculo do laplaciano de acordo com o método da Colocação Ortogonal
$b_2$	Parâmetro definido na equação (4.36)
$b_{31}$	Parâmetro definido na equação (4.37)
$b_{32}$	Parâmetro definido na equação (4.38)
Biot	Número de Biot para a transferência de calor na superfície da fita
$C = C_{j,i}$	Coefficientes matriciais definidos pela equação (4.22)
$c_i$	Coefficientes do polinômio utilizado na Colocação Ortogonal
$C_{O_2}$	Concentração de oxigênio livre na fita
$C_{O_2x}$	Concentração de oxigênio no ar do forno
$C_{O_2xi}$	Concentração inicial de oxigênio no ar do forno
$c_p$	Capacidade calorífica da fita
$c_{p,ar}$	Capacidade calorífica do ar
$C_{rep}$	Concentração inicial de unidade repetitiva de acrilonitrila
$\bar{d}$	Matriz delta – é a derivada da matriz erro de saída de uma camada da Rede Neural, com relação à matriz de entrada da mesma camada
<b>d</b>	Derivada
$D = D_{j,i}$	Coefficientes matriciais definidos pela equação (4.23)
$D_e$	Difusividade efetiva de oxigênio através da fita
$d_i$	Constantes definidas na equação (4.14)

$\bar{e}$	Diferença ou erro entre os pontos de saída desejados (t) e os pontos de saída (a)
$e$	Espessura da fita
$E=E_{j,i}$	Matriz jacobiana definida na equação (4.30)
$E_1$	Energia de ativação da reação de ciclização
$E_2$	Energia de ativação da reação de desidrogenação
$E_3$	Energia de ativação da reação de oxidação
$E_j$	Energia de ativação para a reação j
$e_{n+1}$	Vetor das diferenças entre as soluções encontradas pelo método de Runge-Kutta Semi Implícito definido na equação (4.41)
$f(x)$	Função genérica
$fil$	Número de filamentos na fita
$G$	Equação diferencial definida na equação (4.1)
$h$	Coefficiente de transferência de calor na superfície da fita
$H$	Passo de integração
$I$	Matriz identidade
$i$	Representa um número inteiro utilizado para indicar variações
$j$	Representa um número inteiro utilizado para indicar variações
$k$	Representa um número inteiro utilizado para indicar variações
$k_{0,1}$	Fator pré-exponencial de Arrhenius para a reação de ciclização
$k_{0,2}$	Fator pré-exponencial de Arrhenius para a reação de desidrogenação
$k_{0,3}$	Fator pré-exponencial de Arrhenius para a reação de oxidação
$K_{0,j}$	Fator de frequência de Arrhenius para a reação j
$k_1$	Constante de velocidade para a reação de ciclização
$k_2$	Constante de velocidade para a reação de desidrogenação
$k_3$	Constante de velocidade para a reação de oxidação
$k_{ar}$	Condutividade térmica do ar

$k_e$	Condutividade térmica efetiva da fita
$k_i$	Constante de velocidade para a iniciação da reação
$k_j$	Constante de velocidade para a reação $j$
$k_m$	Coefficiente de transferência de massa na superfície
$l_1$	Vetor definido pela equação (4.31)
$l_2$	Vetor definido pela equação (4.32)
$l_3$	Vetor definido pela equação (4.33)
$m$	Representa um número inteiro utilizado para indicar variações
$M_{ox}$	Peso molecular do oxigênio (16 g / mol)
$M_{rep}$	Peso molecular de uma unidade repetitiva de acrilonitrila (53 g/mol)
<b>MSE</b>	Média do erro quadrado entre as saídas da rede (a) e as saídas esperadas (t)
$n$	Representa um número inteiro utilizado para indicar variações
$N$	Números internos de pontos de colocação
$Nu$	Número de Nusselt para a transferência de calor na superfície da fita
$\bar{p}$	Parâmetro definido na equação (4.35)
$P_N$	Polinômio definido pela equação (4.3)
$p$	Dados de entrada
$q$	Valor máximo assumido pelo módulo da relação $e_i / \epsilon_i$
$Q$	Número de dados de entrada e saída para cada $R$ definido = $S_2$
$Q = Q_{j,i}$	Coefficientes matriciais definidos pela equação (4.21)
$R$	Constante universal dos gases
$R$	Número de tipos de elementos de entrada
$R(x, y_N)$	Resíduo definido pela equação (4.4)
$R_1$	Parâmetro definido pela equação (4.39)
$R_2$	Parâmetro definido pela equação (4.40)
$Re$	Número de Reynolds

$R_{fil}$	Raio do filamento individual de precursor
$s$	Fator de forma aplicado na Colocação Ortogonal
$S$	Número de pontos de saída, número de neurônios na camada neural e número de parâmetros aditivos
$S1$	Número de neurônios na camada interna (rede neural de 3 camadas).
$S2$	Número de tipos de dados diferentes = número de neurônios nas camadas de entrada / saída (rede neural de 3 camadas).
$Sh$	Número de Sherwood para a transferência de massa na superfície da fita
$t$	Tempo
$t$	Pontos de saída desejados
$T_f$	Temperatura da fita
$T_{fi}$	Temperatura inicial da fita
$T_x$	Temperatura do forno
$T_{xi}$	Temperatura inicial do forno
$v$	Velocidade do fluxo de ar no forno
$V_{consumo}$	Velocidade de consumo de oxigênio por reações químicas
$V_{energia}$	Velocidade de produção de energia por reações químicas
$w$	Pesos multiplicadores
$w_j$	Função de ponderação
$x$	Variável genérica
$x^*$	Posição adimensionalizada na espessura da fita
$x_e$	Posição na espessura da fita
$x_i$	Pontos de colocação ou raízes do polinômio de maior grau
$x_m$	Fração mássica de ligação oxigênio nas fibras não estabilizadas
$y$	Variável genérica
$y(x)$	Função genérica

$y_{C=C}$	Concentração adimensionalizada de dupla ligação na fita
$y_{CN}$	Concentração adimensionalizada de grupo nitrila na fita
$y_O$	Concentração adimensionalizada de ligação oxigênio na fita
$y_{O_2}$	Concentração adimensionalizada de gás oxigênio na fita
$y_{O_2x}$	Concentração adimensionalizada de gás oxigênio no ar do forno
$y_{O_i}$	Concentração inicial adimensionalizada de ligação oxigênio na fita
$z$	Variável genérica

---

### *Letras Gregas*

$\Delta b$	Incrementos de b, partindo da diferença (t-a)
$\Delta H_1$	Calor de reação para a ciclização
$\Delta H_2$	Calor de reação para a desidrogenação
$\Delta H_3$	Calor de reação para a oxidação
$\Delta w$	Incrementos de w, partindo da diferença (t-a)
$\Delta b$	Incrementos de b, partindo da diferença (t-a)
$\alpha$	Parâmetro do polinômio de Jacobi
$\alpha_{ar}$	Difusividade térmica do ar
$\alpha_e$	Difusividade térmica efetiva da fita
$\alpha_{fil}$	Difusividade térmica da fibra individual
$\alpha_t$	Difusividade térmica
$\beta$	Parâmetro do polinômio de Jacobi
$\eta_f$	Fração volumétrica da fita
$\mu_{ar}$	Viscosidade do ar do forno
$\theta$	Temperatura adimensionalizada da fita

$\rho$	Massa específica da fita
$\rho_{ar}$	Massa específica do ar
$\rho_f$	Massa específica da fibra individual
$\partial$	Derivada parcial
$\nabla$	Laplaciano
$\epsilon$	Vetor tolerância do método de integração

---

## LISTA DE ABREVIATURAS

CTA	Centro Técnico Aeroespacial
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho
GPC	Cromatografia de Permeação em Gel
IAE	Instituto de Aeronáutica e Espaço
Matlab	Laboratório de matrizes - software utilizado para o treinamento e simulação das Redes neurais
PAN	Poliacrilonitrila
PANOX	Poliacrilonitrila estabilizada oxidativamente
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RN	Redes Neurais
TA	Análises Térmicas

## **1. INTRODUÇÃO**

Até alguns anos atrás, devido ao alto preço, os materiais reforçados com fibra de carbono só podiam ser utilizados em casos especiais, como nas indústrias aeroespacial e naval. Atualmente suas aplicações já aparecem em outros setores, como na medicina e nas indústrias de materiais esportivos, automobilísticos e construção civil.

Apesar de possuírem uma vasta aplicação industrial, as fibras de carbono ainda não são produzidas, comercialmente, no Brasil. Portanto, é importante buscar para o País o aprimoramento tecnológico e o domínio das tecnologias de fabricação e caracterização destes materiais, abrangendo desde os produtos intermediários até a obtenção das fibras de carbono. Este domínio tecnológico permitirá não apenas o acesso da sociedade a produtos de alta tecnologia, mas também a competitividade do setor industrial brasileiro no mercado internacional e, sobretudo, a utilização de materiais considerados estratégicos e cujo acesso é controlado pelos países detentores dessa tecnologia de fabricação (CNPq, notícias 2002).

Desta forma, é de grande importância a participação da sociedade técnico-científica e industrial no desenvolvimento de materiais e processos que contribuam para o desenvolvimento tecnológico do País. O Departamento de Tecnologia de Polímeros da UNICAMP, conjuntamente com o Centro Técnico Aeroespacial vem realizando, há vários anos, esforços para o desenvolvimento e domínio da tecnologia de obtenção das fibras de carbono e suas aplicações.

Dentre estas pesquisas, podemos ressaltar: Del' Arco (1997) desenvolveu e otimizou um processo de obtenção de fibras PAN oxidadas (PANOX) por meio de um conjunto de técnicas de caracterização para o monitoramento do processo; Amico (1996) e Aguila (1999) estudaram a possibilidade de utilizar as fibras PANOX como reforço em compósitos na fabricação de freios veiculares, devido à restrição na utilização de fibras de asbesto; Rosa (1999) desenvolveu um programa computacional para a modelagem e simulação da etapa de estabilização de um feixe de fibras PAN; Ferreira (2000), desenvolveu uma tecnologia nacional para a modificação da superfície de fibras de carbono, por descarga corona; Ferreira (2002), desenvolveu o processo de obtenção, em escala laboratorial, de compósitos reforçados com fibras de carbono utilizando boro, silício e a mistura deste dois

materiais como aditivos antioxidantes, para a aplicação como material isolante térmico de sistemas aeroespaciais.

A Divisão de Materiais do Instituto de Aeronáutica e Espaço do Centro Técnico Aeroespacial vem desenvolvendo pesquisas com enfoque para o uso de diferentes matrizes poliméricas, otimização de processos e melhoria de propriedades mecânicas, principalmente pelo estudo de interfaces fibra / matriz e tratamento superficial de reforços (Resende, 2000). Destaca-se ainda, a produção de piche mesofásico a partir de alcatrão de hulha, piche de petróleo e processamento e caracterização de compósitos avançados. Além desses, outros trabalhos foram desenvolvidos para a caracterização de diversos tipos de materiais carbonosos e de seus precursores (IAE / CTA, 2003).

Julião (2002) desenvolveu recentemente no Brasil um processo que permite a conversão do resíduo de craqueamento catalítico, denominado óleo decantado, em piches de petróleo precursores de fibras de carbono.

Os custos finais das fibras de carbono são elevados principalmente por causa da complexidade e dos custos na obtenção do produto intermediário (PANOX) obtido na etapa de estabilização termo-oxidativa. Torna-se, portanto interessante e importante melhorar as condições do processo para se obter as fibras PANOX. Neste contexto, este trabalho vem contribuir para a determinação de parâmetros fundamentais, envolvidos na etapa de estabilização termo-oxidativa, que possam melhorar o processo e o produto final obtido.

Tendo em vista a importância da etapa de estabilização, foi proposto um modelo matemático fenomenológico e um outro de redes neurais para a estabilização de fitas e feixes de fibras PAN e foi realizada a comparação das respostas simuladas pelo modelo convencional com dados experimentais do processo (a investigação experimental do processo foi possível devido ao apoio do CTA e disponibilidade do forno de estabilização oxidativa existente na Divisão de Materiais).

Os objetivos deste trabalho foram:

- Estudar a etapa de estabilização oxidativa através de equações que descrevam os fenômenos que ocorrem durante a transformação de PAN em PANOX.

- Simular os resultados a partir de um programa computacional.
- Determinar um modelo de Redes Neurais para a etapa de estabilização termo-oxidativa de feixes e fitas de fibras PAN.
- Interpretar os dados simulados pelo modelo matemático fenomenológico e de Redes Neurais.
- Acompanhar o processo experimental de estabilização oxidativa e obter os dados experimentais do processo, como temperatura e composição das fibras.
- Comparar os dados simulados e experimentais e verificar a adequação do modelo fenomenológico.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Introdução

Comercialmente as fibras de carbono são produzidas pela decomposição térmica de fibras precursoras compostas de copolímeros de poliacrilonitrila (PAN). No processo de fabricação de fibras de carbono, a PAN precursora é primeiramente fiada e estirada para se obter uma orientação preferencial na molécula do polímero, seguindo-se a estabilização em ar e para finalizar a carbonização da fibra estabilizada em atmosfera inerte.

A etapa de estabilização antes da carbonização é que possui o maior impacto na qualidade final da fibra de carbono. Na prática, aquecendo-se o precursor na região de 200 a 300°C, na presença de ar, produz-se uma espécie que é resistente ao calor e que não fundirá na subsequente carbonização à altas temperaturas (1000 a 2000°C).

As reações mais importantes que ocorrem durante o tratamento térmico de estabilização são as reações de ciclização, de desidrogenação e de oxidação. O comportamento térmico da poliacrilonitrila é altamente exotérmico e o processo é governado pela transferência de calor e de difusão de oxigênio na fibra. Durante a estabilização termo-oxidativa das fibras PAN, a estrutura de cadeia linear é transformada em uma estrutura anelar plana, conseqüentemente, as transformações químicas e físicas durante a estabilização ocasionam o desenvolvimento de uma nova estrutura e morfologia da fibra (Bashir, 1991, Pinghua et al., 1992).

### 2.2 Breve Histórico sobre as fibras de carbono

(Walsh, 2001)

O uso comercial mais antigo de fibras de carbono é freqüentemente atribuído a carbonização de fibras de bambu e algodão, descoberta por Thomas Edison em 1880 para filamentos de lâmpada elétrica incandescentes. Porém, o uso comercial prático destas fibras, começou no final dos anos 50 com o interesse em materiais ablativos para foguetes. A Union Carbide comercializou um tecido baseado em rayon carbonizado no início dos anos 60. A DuPont trabalhou com "Orlon preto" no final dos anos 50 e mostrou que os acrílicos poderiam ser termicamente estabilizados, enquanto Shindo no Japão e Watt e

colaboradores no Reino Unido demonstraram que, o uso de tensão no processo de carbonização poderia ser utilizado para melhorar as propriedades mecânicas das fibras.

Os estudos voltados à fabricação das fibras de carbono aumentaram rapidamente durante os anos 60 e 70 devido à necessidade de melhorar a relação custo / qualidade destas fibras. Muito destes esforços buscaram novos precursores, Donnet e Bansal (1990) apresentaram uma revisão sobre o estudo de vários investigadores na busca destes precursores, incluindo, PAN, piche, rayon (celulose regenerada), resinas fenólicas, polímidas, poliamidas, polímeros vinílicos e outros materiais celulósicos.

A demanda global de fibras de carbono cresceu aproximadamente para 1000 toneladas nos anos 80, devido principalmente à indústria aeroespacial e a indústria esportiva que absorveu as fibras de carbono fora das especificações para a aplicação aeroespacial. O uso das fibras de carbono baseado em PAN excedeu a todos os outros precursores naquele momento, devido principalmente a dificuldade e custo na fiação do piche e devido às propriedades inferiores e ao baixo rendimento das fibras de rayon.

Em meados dos anos 90, um menor custo efetivo para as fibras de carbono foi proposto pelas companhias Zoltec e Fortafil (US\$11/kg), com a utilização de um novo precursor baseado em fibras têxteis de PAN modificadas. Carrott et al. (2001) mostraram que as fibras acrílicas têxteis podem ser utilizadas para produzir fibra de carbono ativada com propriedades comparáveis com as das fibras PAN não têxteis.

Atualmente a tendência global é melhorar a relação custo / qualidade para a fabricação tanto de fibras baseadas em PAN, como baseadas em piche. A demanda de fibra de carbono cresceu para uma estimativa de 11000 toneladas ao ano, distribuída em aplicações aeroespaciais, aplicações esportivas e aplicações comerciais / industriais.

Recentemente, pesquisadores das Universidades do Texas (Estados Unidos) e Trinity College (Irlanda) anunciaram a obtenção de uma nova fibra de carbono mais resistente do que qualquer outra fibra conhecida. Feitas de nanotubos de carbono, as novas fibras de carbono poderão um dia viabilizar a confecção de tecidos que poderão funcionar tanto para roupas quanto para baterias e sensores (Daldon et al., 2003).

### 2.3 Fabricação de fibras de carbono

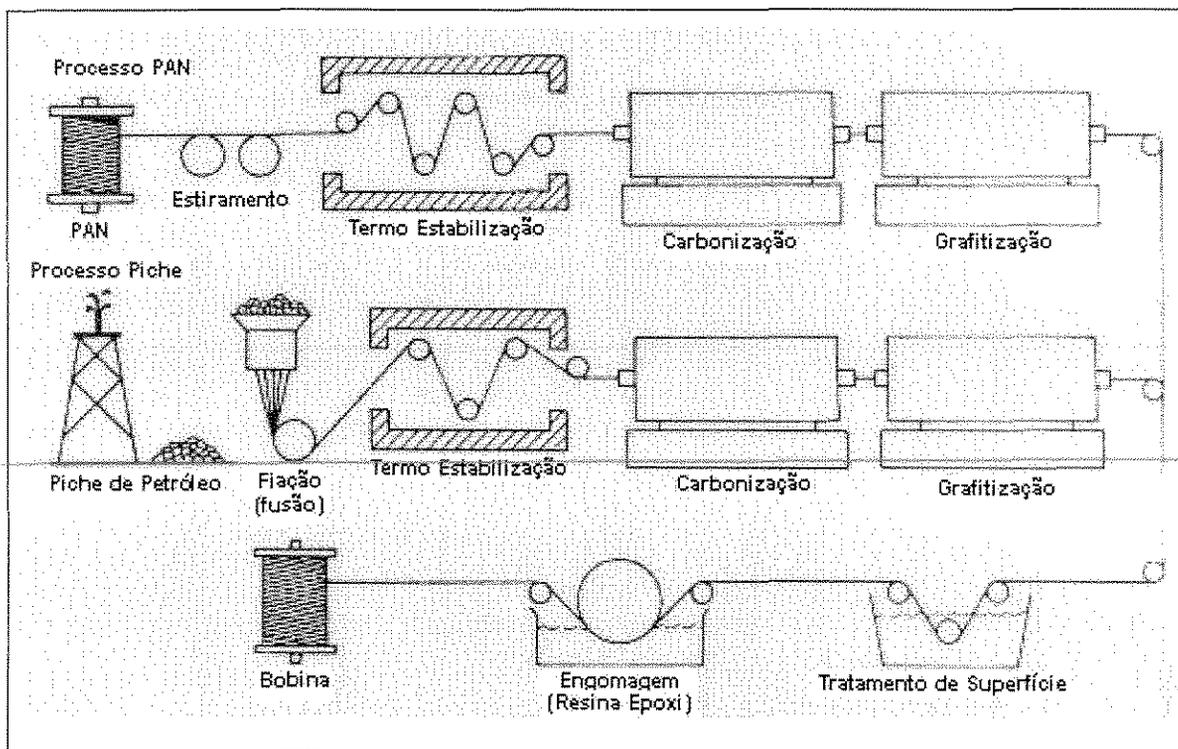
Dependendo de suas origens, as fibras de carbono podem ser agrupadas em quatro principais categorias: a) as fibras originadas da poliacrilonitrila (PAN), b) as fibras baseadas em piche, c) as fibras obtidas em fase gasosa e d) as fibras originadas de rayon. Atualmente, as fibras de carbono obtidas das fibras PAN dominam o consumo, contando com cerca de 90 % de todas as vendas do mundo.

Por outro lado, a produção comercial de fibras obtidas em fase gasosa ainda está iniciando e para as fibras de carbono baseadas em piche, espera-se um aumento em boa parte do mercado, visto que estas têm um potencial para diminuição de custo, comparada com as fibras baseadas em PAN.

Apesar de ser uma matéria prima de baixo custo, a fibra de rayon apresenta baixo rendimento da carbonização e fibras de carbono com propriedades inferiores daquelas produzidas de PAN e piche, mas atualmente ainda são utilizadas para isolamento e aplicações ablativas, mas não para aplicações estruturais (Walsh, 2001).

Embora os detalhes específicos do processo para cada precursor sejam diferentes, todos seguem uma ordem básica, envolvendo a fiação de precursor, a estabilização, a carbonização e um acabamento ou revestimento, como mostrado na Figura 2.1.

As fibras de carbono descontínuas, chamadas *whiskers*, são agora produzidas em um processo em batelada de gases de hidrocarbonetos usando um mecanismo de crescimento vapor – líquido – sólido.



**Figura 2.1: Seqüência para o processo de fabricação de fibras de carbono a partir de fibras PAN e fibras de piche (Walsh, 2001).**

A fabricação de fibras de carbono a partir da PAN, de piche e também de rayon seguem uma ordem similar, como mostrado na Figura 2.1, que envolve a fiação, a estabilização, a grafitação, um tratamento superficial e enrolamento, e o que diferencia estes processos são os parâmetros envolvidos, como temperatura, tempo de estabilização e taxa de estiramento, que são diferentes em cada processo.

Os detalhes da composição final e do método de fiação de mesofase piche são geralmente guardados em segredo pelos fabricantes. Julião, (2002) desenvolveu recentemente no Brasil um processo que permite a conversão do resíduo de craqueamento catalítico, denominado óleo decantado, em piches de petróleo precursores de fibras de carbono. Desta forma, surgem novas perspectivas para o aproveitamento de frações pesadas de petróleo, o que possibilita a conversão de resíduos em produtos de maior valor agregado.

Comercialmente as fibras de carbono estão disponíveis por muitos produtores com uma ampla faixa de propriedades e tamanho de cabos. Estes formatos incluem filamentos contínuos, fibra moída, fibra cortada, tecidos, feltros e véus. A maioria destas fibras é

geralmente enrolada em bobina e então processada nos formatos específicos em operações secundárias. O tamanho do cabo ou feixe de fibras de carbono pode ser de 1000 a mais de 200000 filamentos. Geralmente as fibras aeroespaciais estão disponíveis em feixes de 3000, 6000, 12000 e 24000 filamentos, enquanto a maioria das fibras para aplicação industrial / comercial está disponível em feixes de 48000 filamentos ou em maior quantidade (Walsh, 2001).

## 2.4 Produção de fibras de carbono a partir da fibra PAN

A poliacrilonitrila (PAN) é um homopolímero formado pelo mecanismo de polimerização por radical livre do monômero acrilonitrila, representado na Figura 2.2:

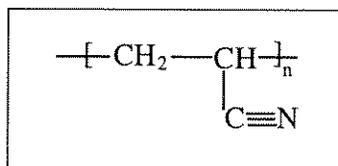


Figura 2.2: Unidade repetitiva constituinte do polímero PAN.

No entanto, na grande maioria das aplicações da acrilonitrila são utilizadas as fibras do polímero PAN, formadas principalmente por acrilonitrila e uma pequena porcentagem de outro monômero, tais como o metil acrilato e o metil metacrilato (Brandrup e Immergut, 1975).

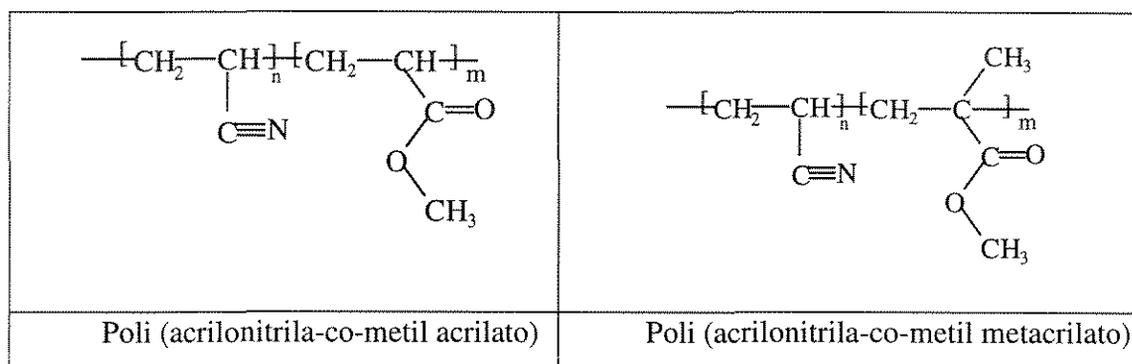


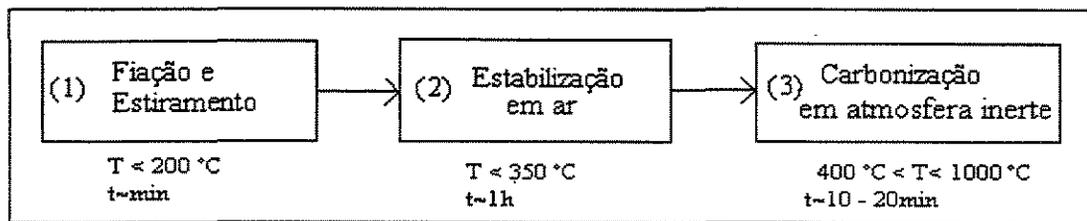
Figura 2.3: Exemplos de copolímeros PAN.

Existem alguns modelos propostos sobre a estrutura da fibra PAN, mas são poucas as conclusões definitivas a este respeito até o momento. Alguns autores (Mukesh e

Abhiraman, 1987 e Del' Arco, 1992) descreveram a PAN como uma estrutura fibrilar típica, onde regiões ordenadas e desordenadas estão ligadas ao longo do eixo da fibra.

A fabricação do precursor é alcançada pela fiação do polímero PAN em filamentos, que são brancos com uma massa específica de aproximadamente  $1,17 \text{ g / cm}^3$  e uma estrutura constituída de orientação e moléculas de cadeia longa (Dunham e Edie, 1992).

O processo de fabricação de fibras de carbono, a partir da PAN, consiste em três etapas (Fitzer, Frohs e Heine, 1986): (1) fiação e estiramento da fibra precursora; (2) estabilização em ar; e (3) carbonização da fibra estabilizada em atmosfera inerte. Considerando os tempos de residência dos fios em cada uma das três etapas (Figura 2.4), pode-se notar que a estabilização é a etapa que consome mais tempo, levando mais de uma hora.



**Figura 2.4: Processo de fabricação de fibras de carbono a partir da PAN (Fitzer, Frohs e Heine, 1986).**

O estiramento depois da fiação (Etapa 1) e durante a estabilização ajuda a desenvolver uma estrutura molecular com uma orientação preferencial das moléculas, o que permite um aumento do módulo de elasticidade e melhor resistência à tensão sob subsequente tratamento térmico (Fitzer, Frohs e Heine, 1986). Nesta etapa a PAN precursora fiada é tratada termicamente a  $180 \text{ °C}$  e submetida à tensão constante, não ocorrendo transformações químicas mas somente a orientação das cadeias carbônicas (Del' Arco, 1997).

A estabilização termo-oxidativa em ar (Etapa 2) envolve um estiramento e um aquecimento das fibras PAN a aproximadamente  $200$  a  $300 \text{ °C}$  em uma atmosfera contendo oxigênio. Segundo Del' Arco (1997), esta etapa compreende uma pré-estabilização e a oxidação. Primeiramente na pré-estabilização a temperatura fica em torno de  $220 \text{ °C}$  em

atmosfera oxidante e as cadeias carbônicas abertas e alinhadas, iniciam a formação de cadeias aneladas e a massa específica do material aumenta aproximadamente 10 %. Em seguida ocorre um tratamento térmico denominado estabilização ou oxidação e é realizado entre 260 e 300 °C em atmosfera oxidante, com o material anelado reagindo com o oxigênio, alterando sua composição química e mantendo os anéis. A massa específica aumenta cerca de 10 %, o que torna o precursor estabilizado, ideal para se obter a fibra de carbono.

A carbonização da fibra estabilizada (Etapa 3) envolve a pirólise da fibra a uma faixa de temperatura de 1000 a 1500 °C em uma atmosfera inerte – nitrogênio ou argônio (Riggs, Shuford e Lewis, 1982, Fitzer, Heine e Metzler, 1986). Durante esta etapa, a maior parte dos elementos não carbônicos na fibra, é volatilizada na forma de metano, hidrogênio, água, monóxido de carbono, dióxido de carbono, amônia e outros gases para se obter cerca de 95 % de carbono (Walsh, 2001). Com a eliminação destes elementos, ocorre uma maior compactação dos anéis, o que é verificado pela diminuição de diâmetro e perda de aproximadamente 50 % em massa e a massa específica pode aumentar de 18 a 25 % (Del' Arco, 1997 e Fitzer, Frohs e Heine, 1986).

Depois da carbonização as fibras podem ainda passar por uma etapa de tratamento superficial (Figura 2.1) para criar grupos funcionais que possam melhorar sua força de ligação com uma matriz. A fibra é então enrolada em bobina.

A Figura 2.5 ilustra as mudanças na estrutura durante as etapas de conversão da PAN em fibra de carbono. Durante a etapa de estabilização termo-oxidativa, a molécula de cadeia termoplástica é transformada em um polímero anelado infusível, pela ciclização, desidrogenação e oxidação. Durante a subsequente carbonização em atmosfera inerte, oxigênio e nitrogênio heterocíclicos são separados e poliaromáticos planares são formados. Todas estas reações de estabilização e carbonização resultam em subprodutos voláteis.

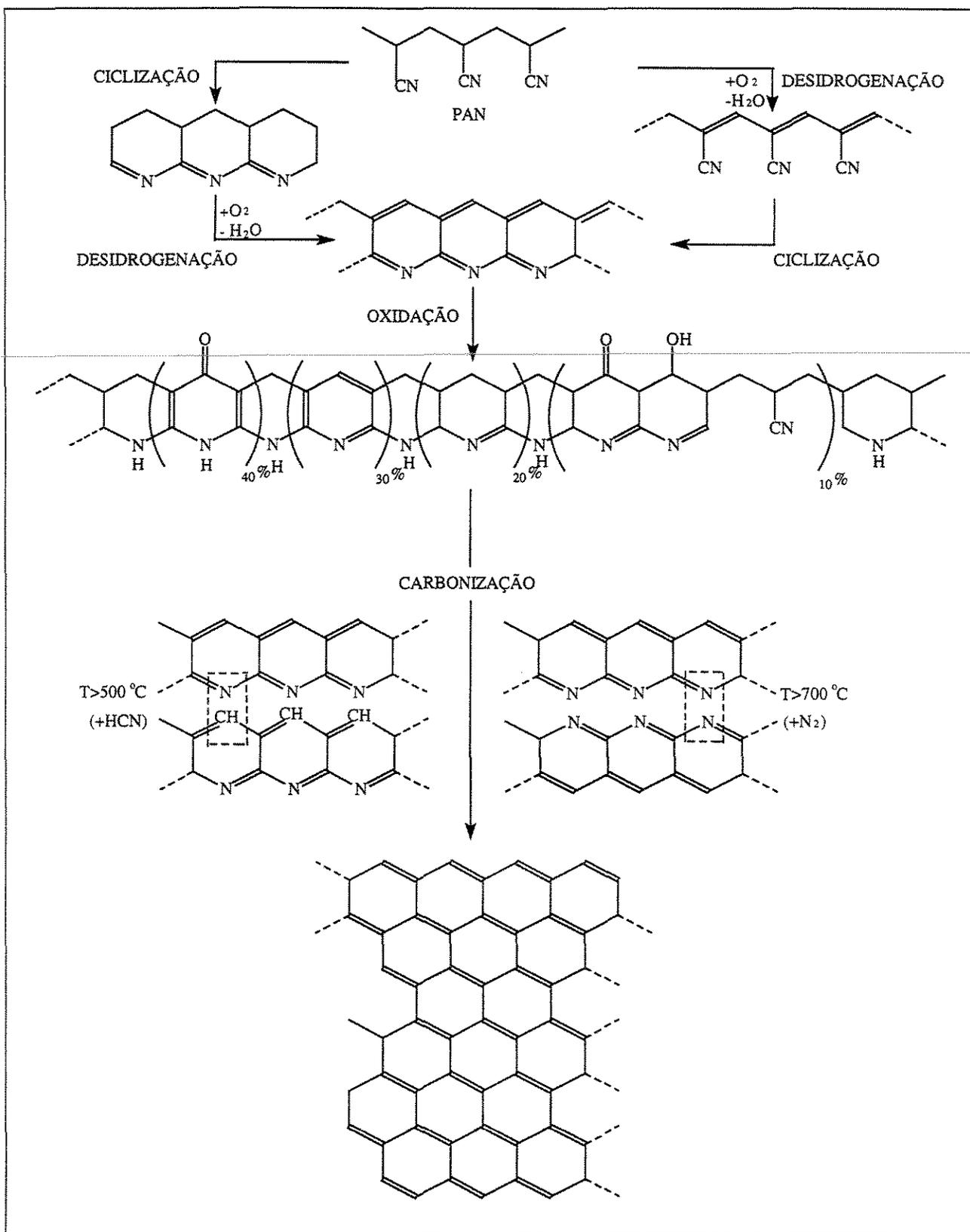


Figura 2.5: Mecanismos da química de estabilização e subsequente carbonização

(Morita et al., 1982).

Apesar das ferramentas analíticas disponíveis, tais como, espectroscopia no infravermelho (FTIR), Ressonância Magnética Nuclear (RMN), análises térmicas (TA), cromatografia de permeação em gel (GPC), etc., a química de estabilização oxidativa das fibras de PAN não é completamente compreendida. A complexidade surge da combinação de reações químicas e pela difusão de oxigênio e ainda uma estrutura sólida que muda, como resultado da mobilidade do segmento e conversão química (Xue, Mckinney e Wilkie, 1997, Beltz, Gustafson, 1996, Del' Arco, 1997, Bashir, 1991)

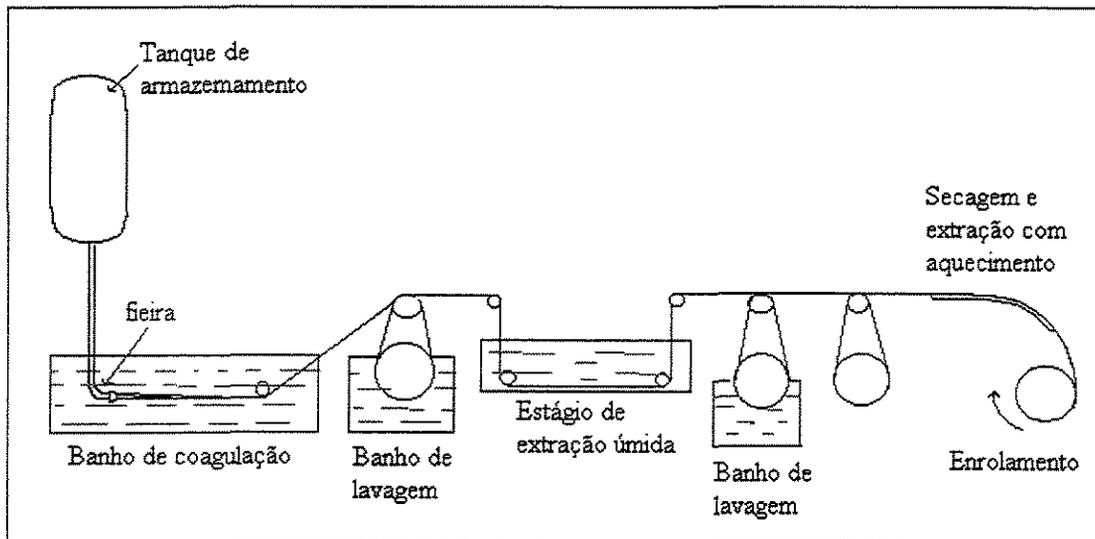
## 2.5 Obtenção da Fibra PAN Precursora

Quase todas as fibras comerciais são produzidas utilizando-se uma das três técnicas seguintes: fiação através de fusão, fiação via úmida e fiação via seca. Na fiação sob fusão, o precursor é simplesmente fundido e extrusado através de uma fiação. Quando os precursores emergem dos capilares, esfriam e solidificam em forma de fibras. Em fiação via úmida, uma solução concentrada do precursor é extrusada através de uma máquina de fiar em um banho de coagulação. O solvente é mais solúvel no fluido de coagulação do que no precursor, portanto, quando a solução emerge dos capilares da máquina de fiar, o precursor precipita em forma de fibra. A fiação via seca também envolve uma solução concentrada através de uma fiação, porém, a solução é extrusada em uma câmara de secagem, na qual, o solvente evapora e o precursor precipita em forma de fibra (Edie, 1998).

O processo de formação de fibra preferido é a fiação através de fusão, pois converte o precursor puro diretamente à forma de fibra e não envolve acréscimo de gastos em reciclagem e recuperação de solvente. Entretanto, as técnicas de fiação via seca e úmida devem ser empregadas se o precursor degrada próximo à temperatura de fusão (Grassie, Hay e McNeill, 1962).

A poliacrilonitrila é um polímero atático e linear contendo grupos nitrila pendentes altamente polares. Devido à sua natureza polar, a PAN pura tem uma temperatura de transição vítrea de 120 °C e tende a se decompor antes da fusão. Portanto, as fibras precursoras PAN devem ser produzidas pelos processos de fiação seca ou úmida, usando um solvente altamente polar (Edie, 1998).

As condições de processo, os métodos de fiação, e a natureza química dos monômeros, são algumas variáveis que alteram as propriedades finais da fibra PAN. Embora as fibras PAN possam ser produzidas pelos processos de fiação seca e úmida, a fiação úmida tem sido mais empregada na obtenção de fibras de carbono (Prasad, 1985 e Mukesh e Abhiraman, 1987). A solução usada na fiação úmida consiste de 10 a 30 % em massa de PAN ou copolímero PAN, dissolvida em um solvente polar, como dimetilformamida e dimetilsulfóxido (Del' Arco, 1997). Esta solução é primeiramente filtrada e então extrusada através de uma fieira em um banho de coagulação (Ram e Riggs, 1972 e Ziabicki, 1976), conforme esquematizado na Figura 2.5.



**Figura 2.6:** Esquema do processo de fiação úmida usado para produzir fibras PAN precursoras (Ram e Riggs, 1972).

A velocidade de formação da fibra é controlada pelo ajuste de vários parâmetros, tais como a concentração da solução, a concentração do banho de coagulação, a temperatura do banho e a velocidade de extrusão (Knudsen, 1963). Depois de ser transformada em fibra, a orientação dentro desta é melhorada por estiramento.

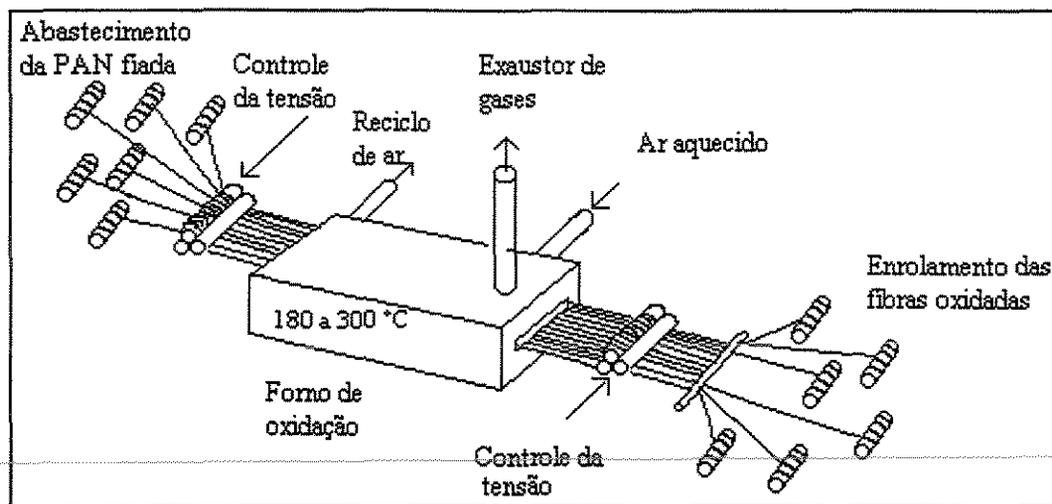
Recentemente, B P Amoco Chemicals produziu um copolímero de PAN capaz de ser fiado sob fusão, contendo alta quantidade de comonômero metil metacriato localizado irregularmente ao longo da cadeia polimérica e a adição de um agente estabilizante para inibir a degradação térmica (Davidson et al., 2000). Paiva et al. (2003) desenvolveram um

processo de estabilização para estas fibras de copolímeros de PAN fiadas sob fusão e também a conversão destas fibras estabilizadas em fibras de carbono. Este estudo estabeleceu a viabilidade da produção de fibras de carbono a partir deste tipo fibra de copolímeros de PAN fiadas sob fusão, porém estas fibras de carbono apresentaram baixas propriedades mecânicas, que puderam ser melhoradas substancialmente pela otimização da estrutura polimérica (Composição do copolímero e peso molecular) e pelas condições de fiação sob fusão, para formar fibras precursoras com diâmetros menores com alto grau de orientação molecular.

Como outros processos de fibras comerciais, as propriedades finais são, em grande parte, determinadas pelo material, o processo e as condições usadas para formar a fibra precursora. As etapas posteriores (estabilização e carbonização) apenas refinam e aperfeiçoam a estrutura como fibra. Isto não significa que as propriedades das fibras não possam ser drasticamente alteradas em tratamentos posteriores. No entanto, a estrutura fundamental de fibra, necessária para desenvolver alta resistência ou alta condutividade térmica, deve ser criada durante a etapa inicial de formação da fibra precursora (Edie, 1998).

## 2.6 Estabilização Termo-Oxidativa das Fibras PAN

Os feixes ou fitas de poliacrilonitrila utilizados na etapa de estabilização são formados por multifilamentos de fibras do copolímero PAN e o número de filamentos nestes dependem de sua aplicação (segundo Walsh, 2001 aplicação aeroespacial – 3000 a 24000 filamentos e aplicações industriais – de 48000 até acima de 200000 filamentos). Na estabilização termo-oxidativa as fibras precursoras devem ser estabilizadas por uma a duas horas em fornos com temperaturas (entre 180 a 300 °C), fluxo de ar, e tensões cuidadosamente controlados (Figura 2.6). Como as reações de estabilização são exotérmicas, o controle da temperatura da fibra é fundamental. Se a temperatura é muito baixa, as reações são lentas e podem resultar em estabilização incompleta, gerando propriedades pobres nas fibras de carbono. Se a temperatura é demasiadamente alta, a fibra pode superaquecer e fundir, ou mesmo queimar.



**Figura 2.7:** Esquema do forno comercial para a etapa de estabilização de fibras PAN (Edie e Diefendorf, 1993).

Existem algumas alternativas para o tratamento de calor durante a estabilização, a estabilização isotérmica, que foi o primeiro método para produzir fibras de carbono em um processo contínuo, e é a que consome mais tempo (Fitzer, Frohs e Heine, 1986). A segunda alternativa constitui-se de um aumento, em etapa, da temperatura de estabilização. Esta é usada industrialmente, tendo seqüência de fornos ou seções separadas em um forno (Toray Industries, 1975 e Toray Beslon, 1981). A última alternativa apresenta o uso de uma etapa de estabilização com aumento da temperatura ao longo de um forno tubular (Fitzer, Frohs e Heine, 1986).

Alguns trabalhos têm utilizado a passagem do cabo de precursor através de fornos divididos em várias zonas com perfil crescente de temperatura, a massa específica do precursor aumenta continuamente enquanto sua coloração muda de branco para preto brilhante (Del' Arco, 1997, Tse-Hao Ko, 1993, Mukesh e Abhiraman, 1987).

### 2.6.1 Reações químicas de estabilização

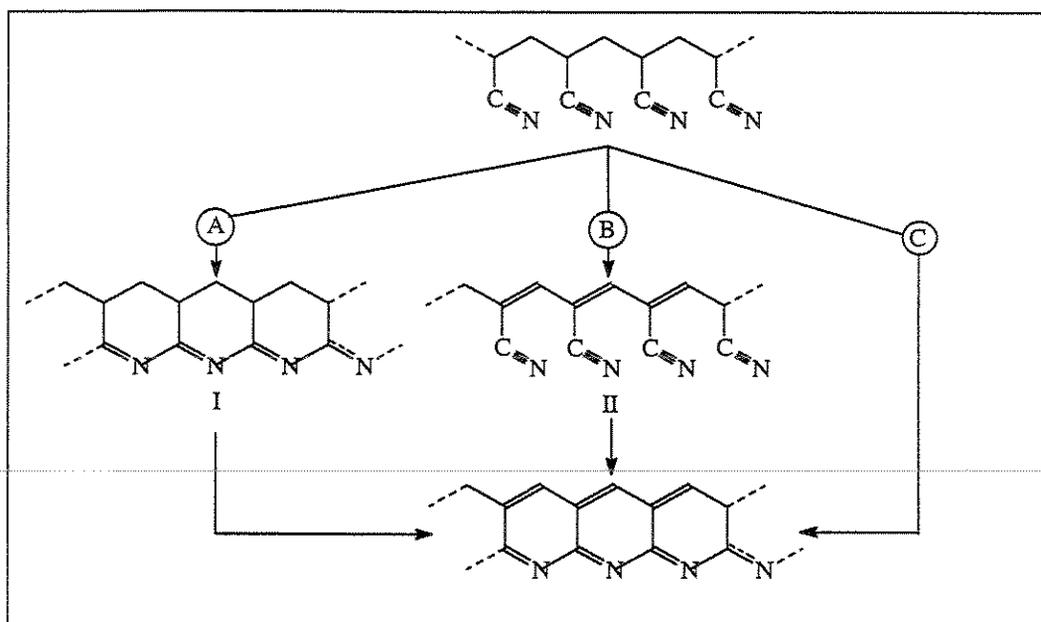
Várias pesquisas foram desenvolvidas nas décadas de 50 e 60 para o esclarecimento das reações sofridas pela PAN, durante a estabilização. Muitos mecanismos de reações foram sugeridos na literatura para explicar as complexas mudanças que ocorrem durante a

estabilização, com conflitos entre reações cruzadas e ciclização. Bashir (1991) apresentou uma revisão cronológica destes mecanismos.

Em 1953 (US Pat. 2 913 802, 1953/1959) já se referiam a uma característica reação exotérmica que ocorre na PAN durante o tratamento de calor entre 240 a 350 °C, entretanto, só no final dos anos 60 é que este comportamento exotérmico foi referido como ciclização do precursor PAN (Turner e Johnson, 1969 e Grassie e McGuchan, 1970, 1971). Esta reação exotérmica é observada em vácuo (Grassie e McGuchan, 1970), bem como em gases inertes, como nitrogênio (Grassie e McGuchan, 1970, 1971, Grassie e McGuchan, 1972) e também em ar e oxigênio (Grassie e McGuchan, 1970, 1971, Danner e Meybeck, 1971, Grassie e McGuchan, 1972) e dependem das temperaturas de tratamento (Hay, 1968 e Uchida et al, 1971) e da natureza dos polímeros (Thompson, 1966).

Vários pesquisadores na década de 80 resumiram as extensas referências bibliográficas que relacionam o curso das reações de estabilização (Fitzer e Muller, 1975, Kollerbach, 1982, e Mukesh e Abhiraman, 1987). Nestes trabalhos discutem-se três possibilidades para a seqüência temporal do curso das duas reações parciais mais importantes, a ciclização e a desidrogenação, sem considerar a incorporação de oxigênio na macromolécula, ilustrada na Figura 2.8.

Burland and Parsons (1956) mostraram que a primeira etapa da estabilização ocorre através da ciclização dos grupos nitrila, sendo a desidrogenação significativa somente acima de 300 °C (seqüência A). Grassie e McGuchan (1971) propuseram que as reações de desidrogenação e ciclização ocorressem simultaneamente (seqüência C), formando tanto uma cadeia de polímero não ciclizado como com anéis heterocíclicos condensados. Já Conley e Bieron (1963), sugeriram que especialmente na presença de ar a desidrogenação ocorre antes da ciclização (seqüência B).



**Figura 2.8: Modelo da seqüência temporal das reações na estabilização de fibras PAN (Kollerbach, 1982).**

- A) Inicialmente a ciclização e depois a desidrogenação.
- B) Inicialmente a desidrogenação e depois a ciclização.
- C) Simultaneamente a ciclização e desidrogenação.

A estrutura fundamental formada em todos os casos é de um polímero heteroaromático anelado. A maioria dos autores apóia a hipotética seqüência de reação onde a ciclização primária precede a desidrogenação, e os estudos fundamentam-se nas análises dos produtos sólidos intermediários. Esta seqüência (Figura 2.8) não considera a percentagem de aproximadamente 16 % de oxigênio adquirida depois do tratamento térmico. Duas alternativas para a estrutura da PAN oxidada são discutidas na literatura:

- Uma estrutura em parte hidrogeneizada contendo oxigênio na forma de óxido de nitrogênio (Peebles, Brandrup, 1966), que não é geralmente aceita.
- Uma estrutura (Figura 2.9) onde o oxigênio se liga ao carbono do anel, que é a estrutura mais aceita (Kollerbach, 1982, Bashir, 1991).

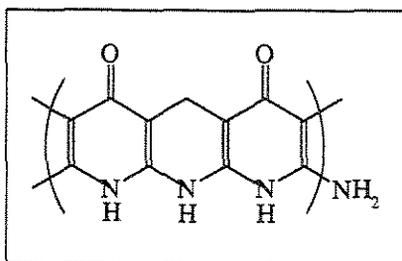


Figura 2.9: Representação da estrutura da PAN estabilizada (Kollerbach, 1982).

Em razão da estabilidade termodinâmica e da natureza atática da PAN, o comprimento da seqüência pode ser de no máximo seis anéis, e podendo atingir um grau máximo de ciclização de cerca de 80 % (Martin, Liggat e Snap, 2001). Contudo, até hoje não se dispõe de uma concepção única do complexo mecanismo químico de estabilização (Kollerbach, 1982, Mukesh e Abhiraman, 1987).

O mecanismo preciso para a ciclização pode diferir, dependendo das condições experimentais e do tipo de copolímero (Fitzer e Müller, 1975). Numerosas reações podem ocorrer durante o aquecimento da PAN, e muitas ainda não são bem compreendidas, como descrito por Bashir (1991).

Segundo Kollerbach, 1982 as reações são influenciadas pela variação dos polímeros precursores, pelo método de polimerização, pelo peso molecular e também pelo agente de reação.

Com relação à estrutura molecular da PAN, muitos autores têm discutido a estereoespecificidade da reação de ciclização (Olivé, Olivé, 1981, Coleman et al., 1983 e Chen et al., 1981). Gupta e Harrison (1996 e 1997) observaram que as reações de ciclização intramoleculares ocorrem a baixas temperaturas (175 a 230 °C) na fase amorfa do polímero, ganhando uma considerável diminuição nas interações intermoleculares devido à diminuição na concentração dos grupos nitrilas altamente polares. Isto contribuiria para a rigidez macroscópica observada neste estágio. As regiões cristalinas atuariam como elos entre as regiões amorfas. Os autores reportam que, a temperaturas acima de 320 °C, ocorrem a oxidação e as ligações cruzadas intermoleculares, e que as reações de degradação oxidativa ocorrem acima de 380 °C.

Em resumo, a estabilização de fibras PAN precursoras é um processo complexo que depende tanto da composição química do copolímero como das características estruturais. A orientação molecular significativamente afeta as propriedades das fibras poliméricas, portanto a aplicação de tensão durante a oxidação do precursor é importante na prevenção da relaxação das cadeias e subsequente perda de orientação durante o processo de formação de ligações cruzadas, onde ocorrem alterações químicas e físicas na estrutura das cadeias poliméricas (Kollerbach, 1982, Mukesh e Abhiraman, 1987 e Tse-Haoko, 1993).

### *2.6.2 Dados cinéticos da estabilização*

Como proposto na literatura, os mais importantes tipos de reações que ocorrem durante o tratamento térmico de estabilização são as reações de ciclização, que transformam o polímero linear em um polímero anelado, pela polimerização dos grupos nitrila, as reações de desidrogenação, que podem ocorrer no polímero não ciclizado, bem como nos anéis heterocíclicos condensados e as reações de oxidação que acontecem durante um estágio do tratamento de calor, deixando os polímeros anelados com muitos grupos funcionais.

A geração de calor, o consumo de nitrila e a absorção de oxigênio são manifestações experimentais das transformações químicas que ocorrem durante a etapa de estabilização. A reação de ciclização é extremamente exotérmica, mas este comportamento pode ser consideravelmente reduzido quando um comonômero, como o metil metacrilato, vinil acetato, ou ácido itacônico, por exemplo é introduzido na cadeia polimérica. Além disso, a energia de ativação da reação de ciclização é menor para o copolímero, comparado ao homopolímero PAN, indicando que o comonômero atua como um iniciador alternativo para a reação de ciclização. Quando as fibras PAN são termicamente estabilizadas, a quantidade de comonômero no precursor não somente afeta a velocidade da estabilização oxidativa (Grassie, Hay e McNeill, 1962, Fitzer e Muller, 1975), como também afeta a temperatura e a tensão requeridas (Fitzer e Muller, 1975).

O efeito da composição do copolímero, da temperatura e do meio de reação em homopolímero e copolímero – ácido itacônico (ITA), na velocidade de ciclização, foi estudado por Beltz e Gustafson (1996). Os estudos experimentais da estabilização do

homopolímero de poliácridonitrila e do copolímero de poliácridonitrila – ácido itacônico, verificaram o impacto da composição do copolímero, da temperatura e do meio de reação na velocidade de ciclização.

Beltz e Gustafson (1996) constataram que a estabilização do homopolímero PAN em nitrogênio e em 10,5 e 21 % de oxigênio produziu curvas de forma sigmoideal, para um gráfico de extensão da ciclização em função do tempo de reação. A duração do período inicial de indução na forma sigmoideal da curva do homopolímero decresceu com o aumento da temperatura e com a presença do oxigênio. As curvas de ciclização do copolímero também exibiram um período de indução na presença de nitrogênio, porém um período menor do que para o caso do homopolímero. O tempo de indução para as amostras de copolímeros decresceu com o aumento da temperatura e com o aumento da concentração do ácido. Na presença de oxigênio, não ocorreu o período de indução. As reações em 10,5 ou 21% de oxigênio resultaram em um retardamento da ciclização para o homopolímero e o copolímero PAN em relação à reação em nitrogênio. O efeito do retardamento da reação, pela presença de oxigênio, foi minimizado com o aumento da concentração do ácido itacônico.

A determinação das energias de ativação e dos fatores pré-exponenciais de dados térmicos requer que a reação seja de primeira ordem (Beltz e Gustafson, 1966). Alguns pesquisadores encontraram que a ciclização da PAN seja descrita por uma equação cinética de primeira ordem. Fitzer e Müller (1975) estudaram a velocidade de ciclização de fibras de homopolímero PAN em nitrogênio e em ar usando a análise térmica diferencial (DTA) e concluíram que a ciclização poderia ser descrita por um modelo cinético de primeira ordem. As análises de infravermelho foram utilizadas por Noh e Yu (1966), Morita et al. (1982) e Dunham e Edie (1992) para estudar a cinética de ciclização de homopolímero PAN e copolímero PAN – ácido. Como Fitzer e Müller (1975), estes investigadores encontraram que a ciclização nestas fibras poderia ser descrita por uma cinética de primeira ordem. Porém, em alguns casos o gráfico de Arrhenius destes dados, usado para calcular as energias de ativação e fatores pré-exponenciais, apresentou uma não linearidade.

Outros pesquisadores encontraram que a ciclização da PAN não exibe um simples comportamento de primeira ordem. Collins e colaboradores (1988) estudaram a cinética de

ciclização de homopolímeros e copolímeros PAN em ar a 265 °C e por análise de infravermelho concluíram que a ciclização em nenhum polímero poderia ser descrita por um único modelo cinético de primeira ordem. Desta forma, Collins e colaboradores (1988) aplicaram dois modelos cinéticos consecutivos de primeira ordem para descrever estes dados. Morita e colaboradores (1982) apresentaram evidências de um período de indução durante a ciclização de fibras de homopolímero e copolímero PAN em ar. Apesar disso, Morita e colaboradores (1982) utilizaram um modelo cinético de primeira ordem para descrever a ciclização de homopolímero e copolímero PAN em ar. Finalmente, Kubsova e colaboradores (1985) estudaram filmes de PAN e mostraram que a absorvância de grupos nitrila decresce com o aumento do tempo de reação, gerando uma curva com a forma sigmoide.

Os dados cinéticos para a reação de ciclização podem ser obtidos pela Calorimetria Exploratória Diferencial (Differential Scanning Calorimetry- DSC), usando o método de Kissinger (Kissinger, 1957). O método de Kissinger é baseado na observação que quando a velocidade de reação varia com a temperatura (ou seja, quando a reação tem uma energia de ativação), a posição do pico do DSC varia com a velocidade de aquecimento, se todas as outras variáveis são picos constantes. Este método foi utilizado por alguns pesquisadores para estimar os dados cinéticos das principais reações de estabilização (ciclização, desidrogenação e oxidação) a partir de resultados de DSC (Fitzer e Muller, 1975, Bahl, Mathur e Dhami, 1985, Popovska e Mladenov, 1983 e Dunham e Edie, 1992). Fitzer e Müller (1975), mostraram que o primeiro dos dois picos observados quando a PAN é estabilizada em ar ocorre devido às reações de ciclização e desidrogenação. Dunham e Edie (1992) obtiveram deste pico uma estimativa para as constantes cinéticas destas duas reações e do segundo pico determinaram a constante cinética de oxidação.

O calor das reações também pode ser determinado pela técnica de DSC, com a ciclização e desidrogenação determinadas no primeiro pico e reação de oxidação no segundo pico. Dunham e Edie (1992) conduziram a estabilização em atmosfera inerte (nitrogênio) e em ar e o valor do calor das reações de desidrogenação e ciclização puderam ser calculados pela relação:  $\Delta H_{\text{ciclização}} = \Delta H_{\text{N}_2}$  e  $\Delta H_{\text{desidrogenação}} = \Delta H_{\text{ar}} - \Delta H_{\text{N}_2}$ .

### 2.6.3 Caracterização da fibra PAN durante a estabilização

Os estudos da estabilização de fibras PAN utilizam uma variedade de técnicas: análise térmica (DSC, TGA), análise espectroscópicas (RMN, FTIR), Análise elementar Orgânica, Difração de Raios-X, Análise Termomecânica (TMA), Microscopia eletrônica de Varredura (MEV), Determinação da massa específica e Ensaio Mecânicos de Tração, para caracterização das fibras precursoras e termo-oxidadas (Martin, Liggat e Snape, 2001, Coleman, Petcavich, 1978, Fochler et al., 1985, Sivy, Gordon, Coleman, 1983, Dunham e Edie, 1992 e Shimada et al., 1986, Del' Arco, 1997).

As técnicas mais utilizadas para acompanhar quantitativamente o progresso das reações de estabilização são a Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR) e Análise Elementar Orgânica (CHN). Atualmente as reações de estabilização podem ser monitoradas mais eficientemente pela Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) no estado sólido (Del' Arco, 1997, Dalton, Heatley e Budd, 1999, Martin, Liggat, Snape, 2001, Freitas, Bonagamba e Emmerich, 2001, Bajaj, Sreekumar e Sem, 2001 e Katsuraya, et. Al, 2001). O núcleo do  $^{13}\text{C}$  pertencente aos carbonos aromáticos têm ressonância a uma faixa de frequência facilmente separada dos outros carbonos alifáticos, fornecendo informações importantes sobre a estrutura química destes materiais.

Devido à importância do processo de estabilização, é fundamental ter um parâmetro para a avaliação do comportamento da estabilização das fibras PAN, este parâmetro pode indicar as condições ótimas para a estabilização.

Uchida e colaboradores (1971) indicaram um índice de aromatização (AI) medido pela técnica da difração de raio X. Ogawa (1994) relatou que uma quantidade de oxigênio quimicamente ligado na fibra oxidada de 12 % e um calor exotérmico de 42 J / g durante a oxidação são quantidades ótimas para a produção de fibras de carbono de alta qualidade. Ogawa e Saito (1995) propuseram um índice de estabilização (SI) para acompanhar a oxidação das fibras PAN baseado na razão da tensão de encolhimento que ocorre quando a amostra é resfriada da temperatura em que foi aquecida para a temperatura de 180 °C e apontaram dois pontos importantes: 1. A diminuição da tensão pelo resfriamento depende

fortemente do grau de oxidação (ou seja, das mudanças na estrutura química das fibras), e

2. A tensão nas fibras sempre se torna constante abaixo de 180 °C.

Del' Arco (1997) teve como meta principal, para a estabilização, a obtenção de fibras PANOX com massa específica maior ou igual a 1,4 g/cm<sup>3</sup>, que segundo o autor, confere a fibra o melhor conjunto de características para a sua transformação em fibra de carbono, tanto em relação às propriedades finais da fibra, quanto em relação à duração e custo do processo. O ganho da massa específica depende do grau de aromaticidade e das ligações cruzadas conferidos à fibra durante várias etapas do tratamento térmico (Mathur, Bahl e Mihal, 1992). Uma estabilização oxidativa excessiva introduz na PANOX uma grande quantidade de ligações carbono – oxigênio, que durante a etapa de carbonização são eliminados na forma de C=O e CO<sub>2</sub>, provocando a diminuição de carbono na fibra, aumentando a sua massa específica, e ocasionando o aparecimento de vazios e defeitos, tais como microfissuras e rompimento de ligações, o que conseqüentemente afeta as propriedades mecânicas da fibra de carbono.

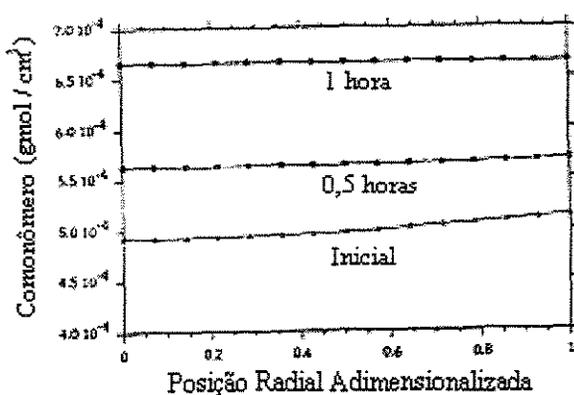
#### 2.6.4 Modelagem matemática da estabilização

A produção de fibras de carbono de alto desempenho a partir de PAN é criticamente dependente da etapa de estabilização. O longo tempo de processamento associado à importância da completa oxidação, faz da estabilização um primeiro candidato à modelagem do processo.

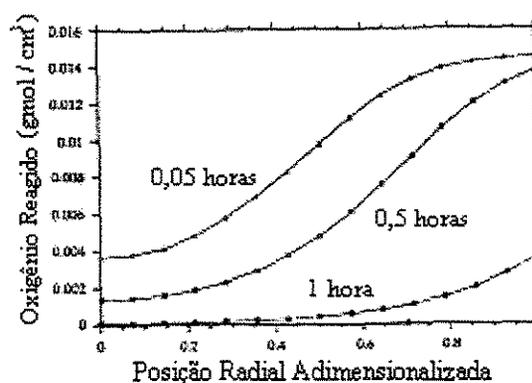
As condições apropriadas, tais como, taxa de aquecimento, tempo, temperatura de aquecimento e difusão do oxigênio, devem ser estabelecidas para a otimização da etapa de estabilização. Estas condições ainda são obtidas de maneira semi-empírica, e dependem muito da estrutura e propriedades do polímero precursor. A significativa quantidade de testes que devem ser repetidos a cada novo precursor, aumenta os custos e diminui a confiabilidade do processo. Desta forma, os modelos matemáticos, combinados com as constantes de velocidade das reações de estabilização, podem contribuir para a determinação das condições ótimas de temperatura e composições para as fibras e portanto, eliminar custos com testes experimentais.

A modelagem da estabilização requer dois tipos de informação: as expressões cinéticas para a ciclização, desidrogenação e oxidação e a informação sobre a difusão de oxigênio e calor através do polímero em reação. Apesar da insuficiência de dados cinéticos para as reações, os resultados obtidos de trabalhos de simulação foram satisfatórios.

Grove e Abhiraman (1992) desenvolveram e resolveram numericamente um modelo simplificado para a estabilização em um filamento de fibra PAN. Este modelo considera uma estabilização em batelada ocorrendo em meios inerte e oxidante, e só é válido para baixas temperaturas de estabilização, onde as reações são controladas e pode-se admitir condições isotérmicas através da fibra. O modelo acompanha a conversão de alguns grupos químicos, como: a concentração de grupos nitrila, a concentração de oxigênio livre e oxigênio reagido, a concentração de espécies ativas e a concentração de comonômero, em função da posição radial na fibra e em função do tempo de reação. Neste modelo matemático não foi considerada a geração e a transferência de calor na fibra. Alguns exemplos dos resultados obtidos neste trabalho são mostrados nas Figuras 2.10 a 2.12.



(a)



(b)

**Figura 2.10: (a) Perfil de concentração radial de comonômero e (b) Perfil de concentração radial de oxigênio reagido (Grove e Abhiraman, 1992).**

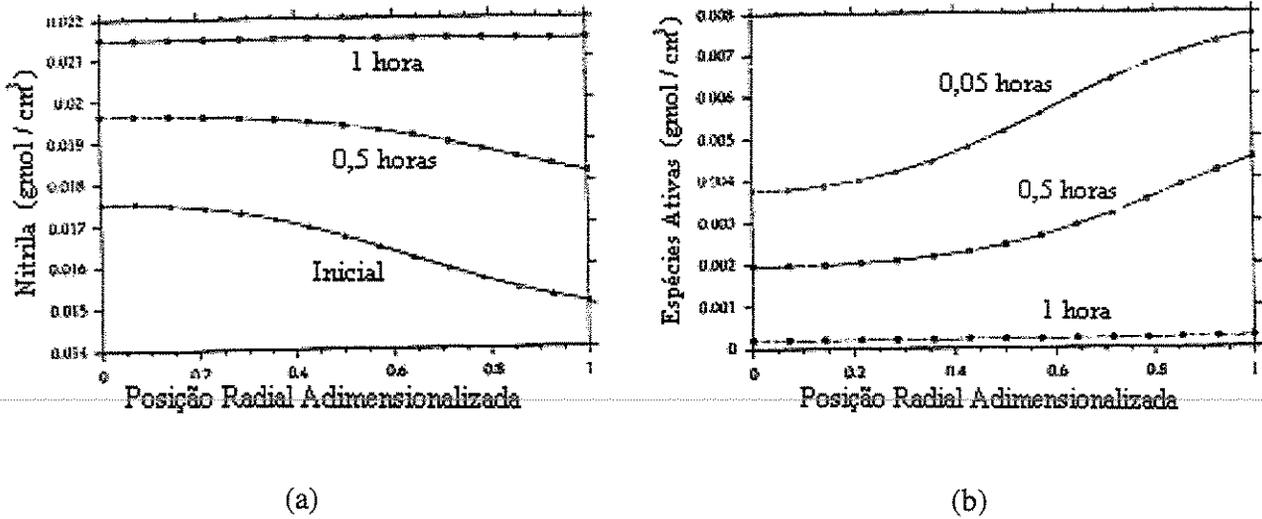


Figura 2.11: (a) Perfil de concentração radial de grupos nitrila e (b) Perfil de concentração radial de espécies ativas (Grove e Abhiraman, 1992).

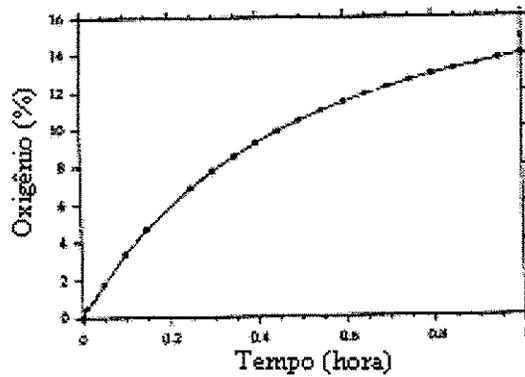
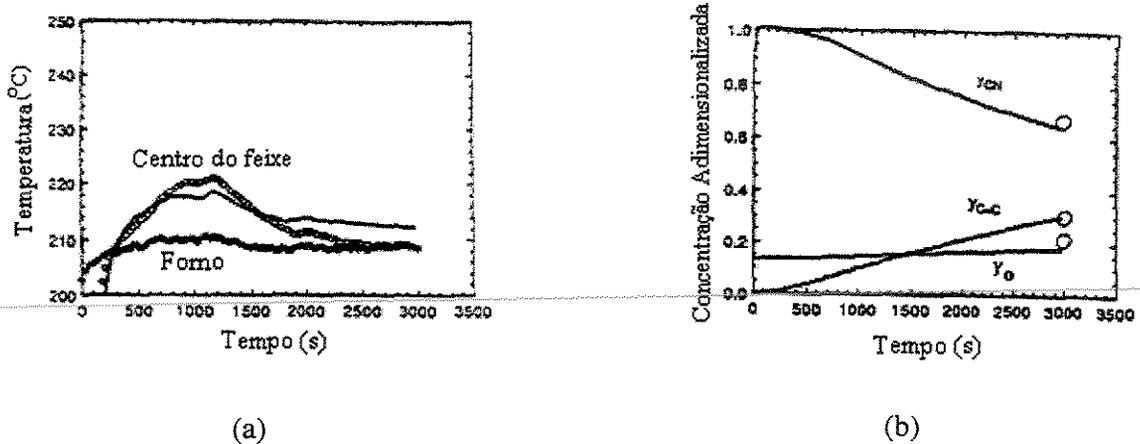


Figura 2.12: Percentagem de incorporação de oxigênio reagido na fibra (Grove e Abhiraman, 1992).

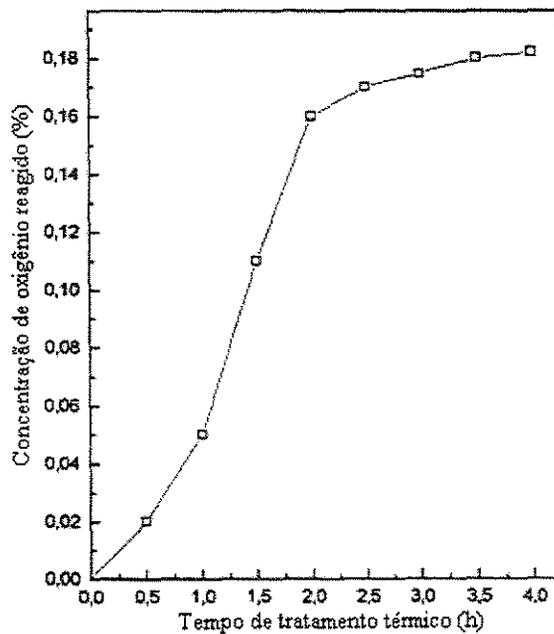
Dunham e Edie (1992) combinaram uma modelagem matemática com dados experimentais e obtiveram um modelo para o processo de estabilização. Este modelo considera um feixe homogêneo de fibras PAN sofrendo as principais reações de estabilização: ciclização, desidrogenação e oxidação. Incluíram ainda a difusão de oxigênio e a transferência de calor ocorrendo em grandes feixes de fibras PAN. Os dados experimentais indicaram que o modelo descreve bem as temperaturas e composições para

feixes de 12000 a 60000 filamentos e que a temperatura do feixe pode ficar aproximadamente 10 °C acima da temperatura do forno, como mostrado na Figura 2.13 (a).



**Figura 2.13: (a) Comparação entre os perfis de temperatura medidos (o) e simulados(-) e (b) Concentrações simuladas (-) comparadas com as concentrações medidas (o) no final da estabilização (Dunham e Edie, 1992).**

Del' Arco (1997) propôs uma modelagem matemática para a concentração de oxigênio difundido na fibra PAN durante a estabilização oxidativa.



**Figura 2.14: Concentração do oxigênio reagido em função do tempo de tratamento térmico (Del' Arco, 1997).**

A figura 2.14 foi obtida pela simulação do modelo de Del' Arco, que utiliza a equação para o oxigênio reagido na fibra proposto por Grove e Abhiraman (1992) e inclui um parâmetro para oxigênio difundido.

Segundo o autor, esta figura indica que a concentração de oxigênio aumenta com o tempo de tratamento térmico e que portanto diminui a difusão de oxigênio do ambiente para as camadas internas da fibra. A simulação mostrou que a difusão ocorre radialmente a partir da superfície da fibra e que a concentração diminui em direção ao centro, devido ao efeito simultâneo de barreira provocado pela reação do oxigênio na região superficial da fibra. O autor confirmou este comportamento pela análise de oxigênio reagido por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Em um prévio trabalho desenvolvido em 1999 (Rosa, 1999) foram obtidos resultados simulados de temperaturas e concentrações em um feixe de fibras PAN (segundo modelo proposto por Dunham e Edie, 1992), onde foi verificada a importância da temperatura do forno, da direção e velocidade do fluxo de ar no forno e do número de filamentos no feixe para controlar as reações exotérmicas de estabilização. As condições utilizadas para estas simulações foram baseadas em dados simulados e experimentais determinados por Dunham e Edie (1992). As figuras a seguir ilustram os tipos de dados simulados a partir deste modelo para um feixe de 50000 filamentos (raio de 0,16 cm) em um forno a 240 °C.

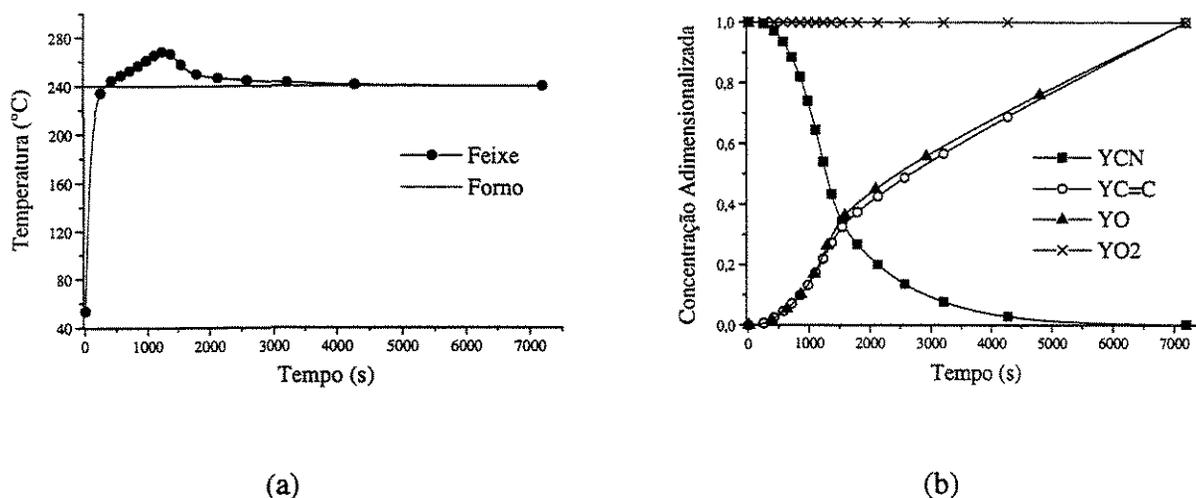


Figura 2.15: (a) Perfil de temperatura em um feixe de fibras PAN e (b) Perfis de concentrações em um feixe de fibras PAN durante a estabilização (Rosa, 1999).

- *Aplicação de redes neurais ao processo de estabilização*

Inspirada no sistema nervoso biológico, uma rede neural (RN) é uma ferramenta matemática importante que pode ser usada para simular uma ampla variedade de problemas complexos de engenharia. Uma RN eficiente é em grande parte determinada pelas interconexões entre os neurônios artificiais, semelhante ao que acontece nos sistemas biológicos naturais. Para se treinar uma RN, uma certa quantidade de resultados experimentais é exigida e depois que uma RN aprende a resolver os problemas, dados novos podem ser simulados de maneira rápida e sem a necessidade de longos experimentos. O objetivo de usar um RN é também de aplicar esta ferramenta em estudos de parâmetros para a otimização de processos.

Em contraste à modelagem tradicional, as RN não requerem modelos mecanísticos ou suposições de normalidade ou linearidade. Como no sistema biológico, as RN podem aprender por exemplos, e então esta pode ser treinada para encontrar soluções sobre as relações complexas de não-linearidade e multi – dimensionalidade, sem qualquer suposição anterior sobre a sua natureza. Ainda não existem muitas publicações sobre o uso de RN para processos poliméricos, encontrando-se na literatura algumas aplicações, principalmente para a simulação de fadiga e monitoração do processo industrial. Zhang e Friedrich (2003) apresentam uma revisão sobre a aplicação de RN para a simulação de algumas propriedades e desempenho de compósitos poliméricos.

Os modelos matemáticos tradicionais para o processo de estabilização de fibras PAN (Dunham e Eddie, 1992, Grove e Abhiraman, 1992, Del' Arco, 1997 e Rosa, 1999) foram obtidos a partir da observação de dados experimentais, identificação de características e associações relevantes entre elas e posterior desenvolvimento de expressões e regras matemáticas bem definidas para a representação destas relações. Porém, nenhum destes modelos consegue representar, sem simplificações, o comportamento da estabilização, pois torna-se extremamente difícil determinar as constantes cinéticas para todas as reações de estabilização. Desta forma, propõe-se uma solução alternativa, inédita para este processo, através da aplicação da técnica de Redes Neurais.

### 3. MODELAGEM DA ETAPA DE ESTABILIZAÇÃO DE FIBRAS PAN

#### 3.1 Introdução

Os fenômenos físicos e químicos envolvidos em um sistema podem ser modelados por equações que representam estes fenômenos e apresentam a característica de dependência da evolução do tempo e da influência das condições iniciais e de contorno. Desenvolveu-se neste trabalho, um modelo matemático para uma fita de fibras PAN sendo continuamente estabilizada em um forno, baseado no modelo para um feixe de fibras PAN já desenvolvido em trabalho anterior (Rosa, 1999).

Como a maioria dos processos industriais estabiliza fitas planas de fibras PAN, o objetivo é desenvolver um modelo matemático para este conjunto de fibras e o que basicamente muda em relação ao modelo de feixe é a forma geométrica do conjunto de fibras. Foi proposto então um modelo matemático para a etapa de estabilização de uma fita de fibras PAN. As equações deste modelo descrevem as principais reações químicas de estabilização, a difusão de oxigênio e a transferência de calor na fita. Os perfis de temperaturas e concentrações na fita de fibras PAN serão analisados e comparados com os perfis simulados em um feixe de fibras PAN (Rosa, 1999).

#### 3.2 Equações que descrevem a etapa de estabilização termo-oxidativa

##### 3.2.1 Interpretação física

O modelo proposto para a estabilização de um feixe de fibras PAN (Dunham e Edie, 1992 e Rosa, 1999) considerou um conjunto de fibras PAN formando o feixe (forma cilíndrica), como apresentado na figura 1.

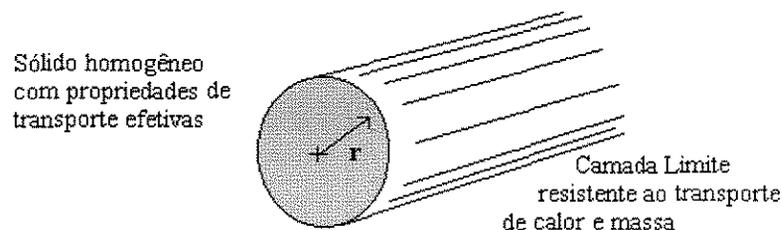


Figura 3.1 - Diagrama do modelo de um feixe de fibras PAN (Dunham e Edie, 1992).

Para a disposição plana de um conjunto de fibras formando uma fita a interpretação é a seguinte:

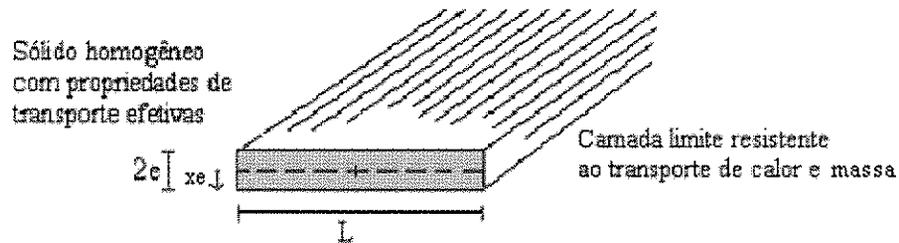


Figura 3.2 - Diagrama do modelo de uma fita de fibras PAN.

Considera-se um conjunto de fibras formando uma fita plana que deve ser estabilizada a temperaturas relativamente baixas para prevenir reações desenfreadas. A velocidade de estabilização é controlada pelas reações químicas e a fita sólida e homogênea é cercada por uma camada limite, através da qual calor e oxigênio difundem.

O que muda em relação à modelagem obtida para o feixe é justamente a forma geométrica do conjunto de fibras e conseqüentemente a forma de difusão de oxigênio e transferência de calor nas fibras.

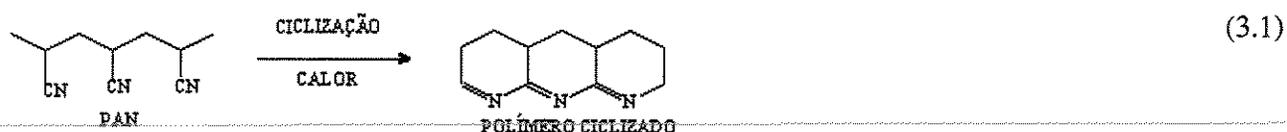
### 3.2.2 Reações químicas

As equações do balanço de massa para as reações químicas são as mesmas propostas para o modelo de feixe (Dunham e Edie, 1992 e Rosa, 1999).

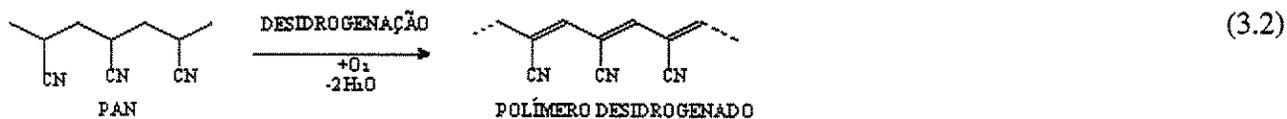
Vários mecanismos complexos de reação foram propostos para muitas reações de estabilização (Peebles, 1979 e Riggs, Shuford e Lewis, 1982). Porém, estes mecanismos não são claros e os dados de velocidade de reação são escassos. Numa prévia tentativa de modelar o processo de estabilização, Grove e Abhiraman (1992) usaram uma aproximação baseada em mecanismos complexos, com cinco reações principais, em filamentos com temperaturas uniformes. Porém, concluíram que suas aproximações não eram práticas, por causa do número de constantes de velocidade desconhecidas. Portanto, é necessário combinar a química complexa em grupos menores e significativos, para os quais as constantes de velocidade possam ser determinadas (Dunham e Edie, 1992). Desta forma,

foram considerados três grupos representativos de reações: a ciclização do grupo nitrila, a desidrogenação da ligação carbono-carbono e a oxidação.

A reação de ciclização da cadeia carbônica com a formação de anéis (sendo o nitrogênio da nitrila um dos seis componentes) é a mais complexa reação interna de polimerização, com etapas padrão de iniciação e propagação (Dunham e Edie, 1992).

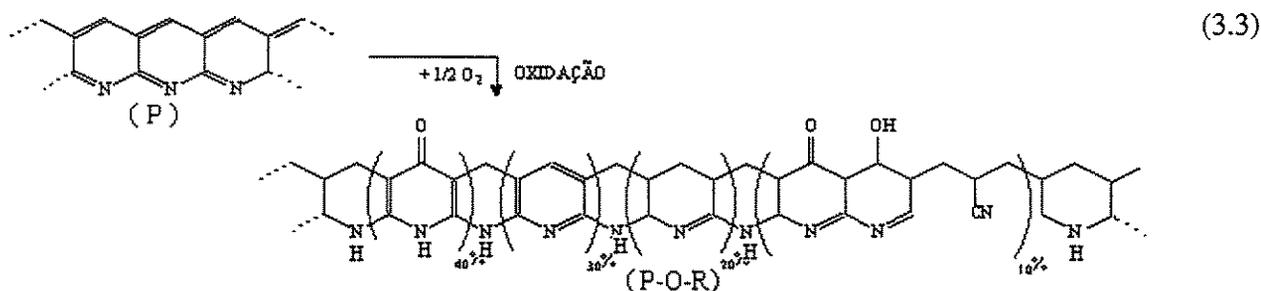


A reação de desidrogenação inclui uma série de reações, constituindo de oxidação seguida pela desidrogenação. Como o complexo mecanismo e velocidades da reação não são conhecidos, o modelo considera a reação global.



A velocidade desta reação depende da concentração de oxigênio e concentração de unidades repetitivas restantes, ou seja, que não tenham sofrido desidrogenação. Cada polímero iniciante ou produto ciclizado pode desidrogenar.

As reações de oxidação são as mais complexas, como indica as formas múltiplas de oxigênio detectadas na fibra estabilizada (Coleman e Sivy, 1981).



onde P representa um segmento de polímero não oxidado e P-O-R representa um segmento oxidado com um ligante geral R, que pode ser hidrogênio, carbono na forma de éter, ou carbono na forma de dupla ligação.

3.2.3 Balanço de massa para a fita de fibras

A partir de um balanço de massa para grupos nitrila, polímero desidrogenado e ligação oxigênio, obtêm-se equações em função do tempo e de forma adimensionalizada,  $y_{CN}$ ,  $y_{C=C}$ ,  $y_O$ , tem-se:

$$\frac{\partial y_{CN}}{\partial t} = -k_1(1 - e^{-k_i t})y_{CN} \quad (3.4)$$

$$\frac{\partial y_{C=C}}{\partial t} = k_2 C_{O_2xi} y_{O_2} (1 - y_{C=C}) \quad (3.5)$$

$$\frac{\partial y_O}{\partial t} = k_3 C_{O_2xi} y_{O_2} (1 - y_O + y_{O_i}) \quad (3.6)$$

As concentrações do grupo nitrila, da dupla ligação e a concentração de ligação oxigênio, estão expressas como quantidades adimensionalizadas, normalizadas pela concentração de unidade repetitiva,  $C_{rep}$ . A concentração de oxigênio livre na fita foi normalizada pela concentração de oxigênio no ar do forno,  $C_{O_2xi}$ . As derivadas são mostradas como derivadas parciais, pois as concentrações dependem da posição na espessura ( $x_e$ ) e do tempo ( $t$ ). O balanço de massa com relação à nitrila apresenta uma reação de consumo de primeira ordem, com um termo de atraso exponencial originada pela reação de iniciação (Collins, Thomas e Williams, 1988). As outras duas reações são admitidas de primeira ordem, com oxigênio e grupos funcionais sendo consumidos.

A solução destas três equações diferenciais parciais de primeira ordem requer condições iniciais de concentração, apresentadas a seguir:

- A concentração do grupo nitrila é considerada a de unidade repetitiva;
- A concentração de dupla ligação é zero;
- A concentração de ligação oxigênio inicial inclui o oxigênio presente nos comonômeros.

A difusão de oxigênio na estabilização de um feixe de fibras acontece radialmente, já a difusão em uma fita ocorre na espessura. De acordo com as leis de Fick, a concentração de oxigênio livre  $C_{O_2}$  é descrita por:

$$\frac{\partial C_{O_2}}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 C_{O_2}}{\partial x_e^2} - V_{\text{consumo}} \quad (3.7)$$

onde  $V_{\text{consumo}}$  é a velocidade total de consumo de oxigênio livre por reações químicas, e  $D_e$  é a difusividade efetiva de oxigênio através da fita. Lembrando que o modelo assume um sólido homogêneo com propriedades de transporte efetivas, pode-se admitir um eixo de simetria. Assim no balanço de oxigênio livre, a concentração adimensionalizada  $y_{O_2}$ , é:

$$\frac{\partial y_{O_2}}{\partial t} = \frac{D_e}{e^2} \frac{\partial^2 y_{O_2}}{\partial x^{*2}} - k_2 C_{rep} y_{O_2} (1 - y_{C=C}) - \frac{1}{2} k_3 C_{rep} y_{O_2} (1 - y_O + y_{O_i}) \quad (3.8)$$

onde  $x^*$  é a distância adimensionalizada da espessura da fita,  $x^* = x_e / e$ . A solução desta equação requer uma condição inicial e duas condições de contorno.

Condição inicial: como a solubilidade de oxigênio em polímeros baseados em PAN é baixa, o oxigênio livre inicial é aproximadamente o oxigênio contido no ar entre as fibras, que de forma adimensionalizada fica:

$$y_{O_2}(x^*, 0) = 1 - \eta_f \quad (3.9)$$

onde,  $\eta_f$  é a fração volumétrica das fibras.

Condição de contorno 1: é aplicada na metade da espessura da fita, ou seja a condição de simetria.

$$\frac{\partial y_{O_2}}{\partial x^*}(0, t) = 0 \quad (3.10)$$

Condição de contorno 2: é determinada na superfície da fita, onde a transferência de massa é descrita pela equação de difusão de oxigênio, com a velocidade de convecção de oxigênio através da camada limite da superfície.

$$\frac{\partial y_{O_2}}{\partial x^*}(1, t) = Sh(y_{O_{2x}} - y_{O_2}(1, t)) \quad (3.11)$$

onde  $y_{O_{2x}}$  é dado por:

$$y_{O_{2x}} = \frac{C_{O_{2x}}}{C_{O_{2xi}}} \quad (3.12)$$

e  $Sh$  é o número de Sherwood, uma forma adimensionalizada do coeficiente de transferência de massa,  $k_m$ . O número de Sherwood é definido por:

$$Sh = \frac{k_m e}{D_e \rho} \quad (3.13)$$

As constantes de velocidade  $k_1$ ,  $k_2$  e  $k_3$  dependem da temperatura de reação,  $T$ . A equação padrão de Arrhenius pode ser aplicada:

$$k_j = k_{0,j} e^{-E_j/RT_f} \quad (3.14)$$

onde  $k_j$  é a constante de velocidade para a reação  $j$ ,  $k_{0,j}$  é o fator de frequência de Arrhenius para a reação  $j$ ,  $E_j$  é a energia de ativação para a reação  $j$  e  $R$  é a constante universal dos gases.

### 3.2.4 Transferência de Calor para a fita de fibras

As fibras de PAN devem ser estabilizadas a temperaturas relativamente baixas para prevenir reações desenfreadas. O balanço de energia considera a transferência de calor do forno em função da espessura da fita e o calor gerado pelas reações químicas exotérmicas, ou seja:

$$\rho c_p \frac{\partial T_f}{\partial t} = k_e \frac{\partial^2 T}{\partial x_e^2} + V_{\text{energia}} \quad (3.15)$$

onde  $\rho$  é a massa específica da fita,  $C_p$  é a capacidade calorífica da fita,  $k_e$  é a condutividade térmica efetiva da fita homogênea e  $V_{\text{energia}}$  é a velocidade de produção de energia térmica

por reações químicas. A pressão e a condutividade térmica efetiva são assumidas constantes. De forma adimensionalizada, tem-se:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \theta}{\partial t} = & \frac{\alpha_e}{e^2} \frac{\partial^2 \theta}{\partial (x^*)^2} + \frac{(-\Delta H_1)}{T_{xi} \rho c_p} k_1 C_{rep} (1 - e^{-k_1 t}) y_{CN} \\ & + \frac{(-\Delta H_2)}{T_{xi} \rho c_p} k_2 C_{rep} C_{O_2 xi} y_{O_2} (1 - y_{C=C}) + \frac{(-\Delta H_3)}{T_{xi} \rho c_p} k_3 C_{rep} C_{O_2 xi} y_{O_2} (1 - y_O + y_{O_i}) \end{aligned} \quad (3.16)$$

a adimensionalização da temperatura é feita da seguinte forma:

$$\theta = \frac{T_f - T_x}{T_{xi}} \quad (3.17)$$

onde  $T_{xi}$  é a temperatura inicial do forno. A difusividade térmica efetiva,  $\alpha_e$  é análoga à difusividade efetiva no balanço de oxigênio e é dada por:

$$\alpha_e = \frac{k_e}{\rho c_p} \quad (3.18)$$

Como no balanço de oxigênio, a solução desta equação diferencial requer uma condição inicial e duas condições de contorno.

Condição inicial: é a temperatura inicial da fita,  $T_{fi}$ .

$$\theta(x^*, 0) = \frac{T_{fi} - T_{xi}}{T_{xi}} \quad (3.19)$$

Condição de contorno 1: condição de simetria.

$$\frac{\partial \theta}{\partial x^*}(0, t) = 0 \quad (3.20)$$

Condição de contorno 2: é determinada na superfície da fita onde o calor é perdido para o ar ambiente por convecção, resultando em:

$$\frac{\partial \theta}{\partial x^*}(1, t) = -Biot \theta(1, t) \quad (3.21)$$

onde o Número de Biot pode ser interpretado como a razão entre resistência do fluxo de calor interno e a resistência do fluxo de calor externo, definido adimensionalmente por:

$$Biot = \frac{h.e}{k_e} \quad (3.22)$$

O valor de  $k_e$  é obtido pela equação (3.18) e refere-se ao material sólido e  $h$  é determinado pela correlação do número de Nusselt (Anexo I), lembrando que:

---

$$Nu = \frac{h.e}{k_{ar}} \quad (3.23)$$

As variáveis dependentes preditas pelo modelo são temperatura,  $\theta$ , e as concentrações das quatro espécies reativas,  $y_{CN}$ ,  $y_{C=C}$ ,  $y_O$  e  $y_{O_2}$ . As cinco equações que descrevem as variáveis dependentes e independentes contém muitos parâmetros de transporte, propriedades físicas, constantes cinéticas de reações e composição inicial para a fita, a origem dos parâmetros usados no modelo estão resumidos no anexo I. Todos os dados de constantes foram encontrados em pesquisas anteriores (Dunham e Edie, 1992 e Rosa, 1999).

## 4. MÉTODOS MATEMÁTICOS

### 4.1 Introdução

Quando se confronta com um modelo expresso na forma de equações, deve-se decidir qual o método mais adequado na sua solução. Neste capítulo serão apresentados os métodos utilizados na resolução do modelo matemático para a representação da etapa de estabilização termo-oxidativa de uma fita de fibras PAN. São eles o método da Colocação Ortogonal (Villadsen, 1970) e método de Runge-Kutta Semi-implícito (conforme Michelsen, 1976).

Os balanços de massa e energia que descrevem o modelo de uma fita na etapa de estabilização oxidativa formam um conjunto de equações diferenciais parciais não lineares. Como há somente uma dimensão de espaço, o método da Colocação Ortogonal é especialmente usado com um método de integração. O método de Colocação Ortogonal é aplicado para tornar discreta a variável espacial ( $x^*$ ) e o método de Runge-Kutta Semi-implícito integra implicitamente as equações na dimensão de tempo,  $t$ .

### 4.2 Método da Colocação Ortogonal

(Villadsen, 1970, Villadsen e Michelsen, 1978 e Finlayson, 1980)

O método da Colocação é um dos métodos dos resíduos ponderados para aproximação polinomial de funções incógnitas. No método para problemas de contorno, a solução aproximada é especificada como uma série de polinômios ortogonais que satisfazem as condições de contorno, sendo os pontos de colocação as raízes do polinômio de maior grau. O ideal é que os pontos sejam tomados automaticamente, evitando assim uma escolha arbitrária e inadequada. Ao se aplicar o método, as equações diferenciais parciais se transformam em um conjunto de equações diferenciais ordinárias, ou, se partindo de equações diferenciais ordinárias, em um conjunto de equações algébricas. No método da Colocação Ortogonal três características são importantes:

- A função tentativa é tomada como uma série de polinômios ortogonais.
- Os pontos de colocação são raízes do polinômio de maior grau.

- Os valores das variáveis dependentes são funções do valor da solução nos pontos de colocação.

A principal vantagem deste método é que ele permite uma considerável redução da ordem do modelo, resolvendo eficientemente o problema quando comparado a outros métodos, além de apresentar um equacionamento simples, implicando em um menor tempo computacional e quantidade de memória necessária para a execução do programa computacional. Outra vantagem consiste em ter um mínimo de escolhas arbitrárias a se fazer. Basicamente, o método se desenvolve nas seguintes etapas:

- Definição da família de polinômios ortogonais;
- Determinação dos pontos de colocação;
- Determinação dos coeficientes da matriz dos pontos de colocação;
- Determinação da solução aproximada do problema.

A função original do problema é tomada como uma série de polinômios ortogonais, cujos coeficientes são determinados nos pontos de colocação, os quais são os zeros do polinômio de maior grau. Para uma equação diferencial:

$$G(y^m, y^{m-1}, \dots, y', y, x) = 0 \quad (4.1)$$

uma forma comum para a solução aproximada é:

$$y_N = \sum_{i=0}^N c_i x^i \quad (4.2)$$

ou

$$P_N(x) = \sum_{i=0}^N c_i x^i \quad (4.3)$$

com grau N e ordem N+1.

Devido à aproximação da equação (4.2) por um polinômio como a equação (4.3), erros são introduzidos na solução, chamados de “resíduos”, que são a diferença entre a solução real e a solução aproximada para cada valor de  $x$ :

$$R(x, y_N) = g(y^m, y^{m-1}, \dots, y_N', y_N, x) \quad (4.4)$$

Na determinação dos coeficientes  $c_i$  do polinômio são levadas em conta as condições de contorno originais. Para se ter a melhor solução aproximação possível, o resíduo  $R(x, y_N)$  é calculado de acordo com o critério de minimização estabelecido, devendo a integral ponderada dos resíduos, no intervalo de colocação  $(a, b)$ , satisfazer a:

$$\int_a^b w_j R(x, y_N) dx = 0 \quad (4.5)$$

A função peso ou função de ponderação  $w_j$  é quem determina os vários tipos de polinômios, sendo a função Delta de Dirac a escolhida neste trabalho, por ser empregada em colocação:

$$W(x) = \delta(x - x_i) \quad (4.6)$$

Suas propriedades genéricas são:

$$\delta(x - x_i) = 0, \quad x \neq x_i$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x - x_i) dx = 1$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x - x_i) f(x) dx = f(x)$$

Das equações (4.5) e (4.6) combinadas tem-se:

$$\int_a^b \delta(x - x_i) R(x, y_N) dx = R(x, y_N) = 0 \quad (4.7)$$

Os resíduos calculados nos pontos de colocação se anulam e a função polinomial se iguala à função original do problema nesses pontos. Os coeficientes do polinômio são determinados devido a imposição de que os resíduos avaliados nos pontos de colocação sejam nulos.

A determinação da família de polinômios ortogonais e seus coeficientes é feita aplicando-se a seguinte condição de ortogonalidade:

$$\int_a^b w(x) P_{j-1}(x) P_N(x) dx = 0 \tag{4.8}$$

onde  $w(x)$  é a função de ponderação ( $\geq 0$ ).

Para isso, é imposta a condição de que  $P_N$  seja ortogonal a cada  $P_{j-1}$ , com  $j=1, \dots, N$ . Os pontos de colocação ( $x_i$ ), uma vez encontrados os polinômios ( $P_0, P_1, \dots, P_N$ ), são as raízes do polinômio de maior grau. Os polinômios de grau inferior irão compor a expansão da solução. A ortogonalidade na equação (4.8) assegura que os zeros de  $P_N(x)$  sejam reais, distintos e localizados no intervalo entre  $a$  e  $b$ . Neste trabalho serão utilizados os polinômios de Jacobi, conforme Villadsen (1970), que são ortogonais no intervalo  $[0,1]$ . Os pontos de colocação serão tomados como as raízes do polinômio de Jacobi  $P_N^{(\alpha,\beta)}$  ou simplesmente  $N(\alpha,\beta)$ , dado por:

$$\int_0^1 x^\beta (1-x)^\alpha x^j P_N^{(\alpha,\beta)}(x) dx = 0 \quad j = 1, 2, \dots, N \tag{4.9}$$

#### 4.2.1 Colocação ortogonal em problemas com simetria

Seja um sistema simétrico com a solução no intervalo de  $0 \leq x \leq 1$  e simetria em torno de  $x = 0$ , a escolha para a solução, considerando a condição de contorno, deve ser uma função simétrica de  $x$ , isto é, uma função de expoentes pares. Para satisfazer esta exigência, assume-se que os polinômios ortogonais sejam funções de  $x^2$  e procura-se incluir esta informação na função tentativa, ou seja:

$$y(x^2) = y(1) + (1-x^2) \sum_{l=1}^N \bar{a}_l P_{l-1}(x^2) \tag{4.10}$$

onde N é o número de pontos internos de colocação. Os polinômios ortogonais da equação (4.10) são construídos usando a condição de ortogonalidade de Jacobi. Ou seja:

$$\int_0^1 (1-z)^\alpha z^\beta P_k(z) P_N(z) dz = 0 \quad k = 0, 1, \dots, N-1 \quad (4.11)$$

Substituindo  $z = x^2$ ,  $dz = 2x dx$ , tem-se

$$\int_0^1 (1-x^2)^\alpha (x^2)^{\beta+1} P_k(x^2) P_N(x^2) dx = 0 \quad k = 0, 1, \dots, N-1 \quad (4.12)$$

Desta forma, com a equação (4.12) pode-se construir a série de polinômios ortogonais pares. Chamando  $\alpha = 2\beta+2$ , a equação (4.12) pode ser escrita como:

$$\int_0^1 (1-x^2)^\alpha P_k(x^2) P_N(x^2) x^s dx = 0 \quad k = 0, 1, \dots, N-1 \quad (4.13)$$

Os valores para  $s (= 2\beta+2)$  são 1, 2 e 3 para geometrias plana, cilíndrica e esférica, respectivamente. Filayson (1980), recomenda o uso de  $\alpha=1$  para aproximações de ordem baixa, enquanto que para muitos problemas de engenharia química, a convergência é mais rápida para  $\alpha=0$ .

Uma vez definidos os polinômios da solução aproximada (equação (4.10)), esta pode ser rearranjada para a seguinte forma:

$$y = \sum_{i=1}^{N+1} d_i x^{2i-2} \quad (4.14)$$

A solução tentativa é avaliada nos pontos de colocação:

$$y(x_j) = \sum_{i=1}^{N+1} d_i x_j^{2i-2} \quad (4.15)$$

A equação (4.14) fornece N+1 constantes ( $d_i$ ). Como os pontos  $x$  são facilmente obtidos das raízes do polinômio de grau N, N constantes ( $d_i$ ) são determinadas nestes pontos de colocação (equação (4.15)), como necessitam-se de N+1 equações, a outra é dada

pela condição de contorno superficial em  $x = 1$ . O ponto  $x = 0$  não é incluído devido a condição de simetria, e esta informação já está embutida na definição da solução aproximada.

Os operadores gradiente e laplaciano para a equação (4.14) avaliados nos pontos de colocação são:

$$\left. \frac{dy}{dx} \right|_{x_j} = \sum_{i=1}^{N+1} d_i (2i - 2) x_j^{2i-3} \quad j = 1, 2, \dots, N \quad (4.16)$$

$$\nabla^2 y \Big|_{x_j} = \frac{1}{x^{s-1}} \frac{d}{dx} \left( x^{s-1} \frac{dy'}{dx} \right) \Big|_{x_j} = \sum_{i=1}^{N+1} d_i (2i - 2) [(2i - 3) + s - 1] x_j^{2i-4} \quad (4.17)$$

Escrevendo na forma matricial, tem-se então:

$$y = \mathbf{Qd} \quad (4.18)$$

$$\frac{dy}{dx} = \mathbf{Cd} \quad (4.19)$$

$$\nabla^2 y = \mathbf{Dd} \quad (4.20)$$

onde,

$$Q_{ji} = x_j^{2i-2} \quad (4.21)$$

$$C_{ji} = (2i - 2) x_j^{2i-3} \quad (4.22)$$

$$D_{ji} = (2i - 2) [(2i - 3) + s - 1] x_j^{2i-4} \quad (4.23)$$

onde  $\mathbf{Q}$ ,  $\mathbf{C}$  e  $\mathbf{D}$  são matrizes  $(N+1)(N+1)$ . Pode-se então escrever o gradiente e o laplaciano como:

$$\frac{dy}{dx} = \mathbf{CQ}^{-1}y = \mathbf{Ay} \quad (4.24)$$

$$\nabla^2 y = \mathbf{DQ}^{-1}y = \mathbf{B}y \quad (4.25)$$

ou,

$$\frac{dy}{dx}(x_j) = \sum_{i=1}^{N+1} A_{j,i} y(x_i) \quad (4.26)$$

$$\nabla^2 y(x_j) = \sum_{i=1}^{N+1} B_{j,i} y(x_i) \quad (4.27)$$

Assim as derivadas ficam expressas em termos do valor da função nos pontos de colocação. Os operadores para  $j = N+1$  não são necessários quando a condição de contorno é de simetria, mas são úteis quando a condição de contorno não é a de simetria, pois envolve derivada no contorno. Neste ponto, o contorno é também um ponto de colocação e os cálculos tornam-se um método de colocação misto.

Portanto, a resolução de uma equação diferencial consiste em aproximar as derivadas da função por somatórios ponderados dos valores da função nos pontos de colocação. A derivada para um determinado ponto de colocação é expressa em termos da solução de todos os pontos de colocação. Os coeficientes  $A_{j,i}$  e  $B_{j,i}$  são facilmente calculados, pois só dependem dos pontos de colocação para serem determinados. Em Villadsen (1970), encontram-se algoritmos e sub-rotinas para o cálculo desses coeficientes. Uma explicação mais detalhada das técnicas apresentadas nesta seção pode ser encontrada nas publicações de Villadsen (1970), Villadsen e Michelsen (1978) e Finlayson (1980).

O programa de computador DMATA, desenvolvido por Ravagnani (1988), é utilizado neste trabalho para a determinação das raízes do polinômio e as sub-rotinas encontradas em Villadsen (1970) são utilizadas para determinar as matrizes  $A_{j,i}$  e  $B_{j,i}$ , em função do número de pontos internos de colocação e dos parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$  do polinômio de Jacobi.

#### 4.2.2 Cálculo das Matrizes de Colocação

Para calcular as matrizes de colocação ortogonal a partir das raízes dos polinômios ortogonais, aplica-se o seguinte roteiro:

- Ler N.

- Calcular as raízes  $x$ .
- Calcular as matrizes  $Q, C, D$ , usando as equações [(4.21), (4.22) e (4.23)].
- Inverter  $Q$ .
- Calcular as matrizes  $A, B$ , usando as equações [(4.24) e (4.25)].
- Imprimir os resultados.

### 4.3 Método de Runge-Kutta Semi-implícito

(Michelsen, 1976)

Será utilizada a versão do método de Runge-Kutta de terceira ordem modificado por Michelsen (1976) com a inclusão de um procedimento para o ajuste do passo de integração a cada iteração.

Consideremos o sistema a ser integrado:

$$\frac{d(y)}{dt} = f(y) \quad (4.28)$$

cuja condição inicial é dada por :

$$y(t=0) = y_0 \quad (4.29)$$

e sendo o jacobiano  $E$  dado por :

$$E_{j,i} = \left( \frac{\partial f_j}{\partial y_i} \right)_{y_n} \quad (4.30)$$

A solução  $y_{n+1}$ , para  $t_n + H$  é obtida a partir de:

$$l_1 = H(I - HpE)^{-1} f(y_n) \quad (4.31)$$

$$l_2 = H(I - HpE)^{-1} f(y_n + b_2 l_1) \quad (4.32)$$

$$l_3 = (I - HpE)^{-1} (b_{31} l_1 + b_{32} l_2) \quad (4.33)$$

$$y_{n+1} = y_n + R_1 l_1 + R_2 l_2 + l_3 \quad (4.34)$$

onde :

$$\bar{p}^3 - 3\bar{p}^2 + \frac{3}{2}\bar{p} - \frac{1}{6} = 0 \quad \bar{p} = 0,4345... \quad (4.35)$$

$$b_2 = 0,75 \quad (4.36)$$

$$b_{31} = -\frac{1}{6\bar{p}}(8\bar{p}^2 - 2\bar{p} + 1) \quad (4.37)$$

$$b_{32} = -\frac{2}{9\bar{p}}(6\bar{p}^2 - 6\bar{p} - 1) \quad (4.38)$$

$$R_1 = \frac{11}{27} - b_{31} \quad (4.39)$$

$$R_2 = \frac{16}{27} - b_{32} \quad (4.40)$$

Para o cálculo do passo de integração utiliza-se o algoritmo descrito a seguir.

Inicialmente o problema é integrado usando-se o passo de integração pré-determinado, H. O vetor solução encontrado é definido como sendo  $y_{n+1}(H)$ . Em seguida, realiza-se a mesma integração em duas etapas com passo igual a 0,5 H. Com este procedimento será encontrada a solução  $y_{n+1}(H/2)$ . Calcula-se então a diferença entre as soluções:

$$e_{n+1} = y_{n+1}(H/2) - y_{n+1}(H) \quad (4.41)$$

e o vetor diferença  $e$  é comparado com o vetor de tolerância preestabelecido,  $\epsilon$ .

Definindo  $q$  como o máximo valor assumido pelo módulo da relação  $e_i/\epsilon_i$ , e se  $q$  for menor do que a unidade, o vetor solução é refinado através da expressão:

$$y_{n+1} = y_{n+1}(H/2) + \frac{1}{7} e_{n+1} \quad (4.42)$$

Caso  $q$  seja maior que a unidade, a integração a partir de  $t_n$  é repetida utilizando-se agora os passos de integração  $H/2$  e  $H/4$ .

Uma vez aceito o resultado da integração, o passo proposto para a próxima iteração e dado por:

$$H_{n+1} = H_n \text{ Min } [(4q)^{-0,25}, 3] \quad (4.43)$$

o que permite acelerações para valores de  $q$  menores que 0,25.

#### 4.4 Resolução das Equações do Modelo

Os balanços de massa e energia descritos no modelo (Capítulo 3) formam um conjunto de equações diferenciais parciais não lineares. Como há somente uma dimensão de espaço ( $x^*$ ), a colocação ortogonal é utilizada junto com um método de integração para a resolução das equações do modelo.

Empregando-se a técnica de colocação ortogonal, às equações do modelo (descritas no Capítulo 3) as derivadas das composições e temperatura com relação à posição  $x^*$ , serão substituídas por polinômios ortogonais, determinados pela escolha de  $N$  pontos internos de colocação. Portanto, quando esta aproximação é aplicada às equações, para cada um dos pontos de colocação um conjunto de problemas de valor inicial é obtido.

##### 4.4.1 Aplicação dos Métodos Matemáticos nas Equações do Modelo

Todas as equações do modelo representam as concentrações e temperaturas que dependem da posição na espessura e do tempo. Desta forma tem-se um conjunto de equações diferenciais parciais, nas quais deve-se aplicar a colocação ortogonal em  $x^*$ , de acordo com a Figura (4.1):

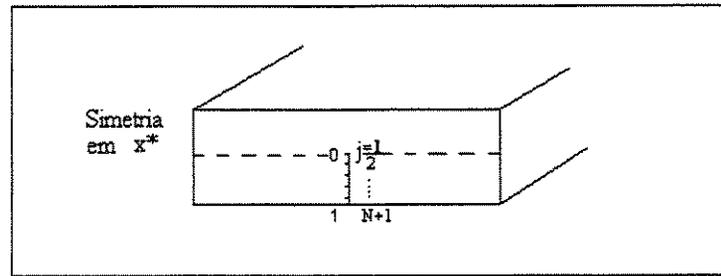


Figura 4.1: Aplicação da colocação ortogonal na variável espacial,  $x^*$ .

E as equações do modelo ficam da seguinte forma:

Para  $y_{CN}$ ,  $y_{C=C}$  e  $y_O$ :

$$\frac{dy_{CN}(j)}{\partial t} = -k_1(j)(1 - e^{-k_1 \Delta t})y_{CN}(j) \quad j=1, 2, \dots, N+1 \quad (4.44)$$

$$\frac{dy_{C=C}(j)}{\partial t} = k_2(j)C_{O_2xi}y_{O_2}(j)(1 - y_{C=C}(j)) \quad j=1, 2, \dots, N+1 \quad (4.45)$$

$$\frac{dy_O(j)}{\partial t} = k_3(j)C_{O_2xi}y_{O_2}(j)(1 - y_O(j) + y_{O_i}) \quad j=1, 2, \dots, N+1 \quad (4.46)$$

Como definido anteriormente,  $k_1$ ,  $k_2$  e  $k_3$  dependem da temperatura da reação, portanto mudam de valor com a posição  $x^*$  em cada ponto de colocação:

$$\left\{ \begin{array}{l} k_1(j) = k_{0,1}e^{-E_1/RT_f(j)} \\ k_2(j) = k_{0,2}e^{-E_2/RT_f(j)} \\ k_3(j) = k_{0,3}e^{-E_3/RT_f(j)} \end{array} \right\} \quad (4.47)$$

Para  $y_{O_2}$  e  $\theta$ :

A seguinte aproximação para o gradiente e laplaciano é utilizada:

$$\frac{dy}{dx^*} = \sum_{i=1}^{N+1} A(j,i)y(i) \quad j = 1, 2, \dots, N$$

$$\frac{d^2y}{dx^{*2}} = \sum_{i=1}^{N+1} B(j,i)y(i) \quad j = 1, 2, \dots, N$$

portanto, para as equações de difusão de oxigênio e calor tem-se:

$$\begin{aligned} \frac{dy_{O_2}(j)}{dt} = & \frac{D_e}{e^2} \left( \sum_{i=1}^{N+1} B(j,i) y_{O_2}(i) \right) - k_2(j) C_{rep} y_{O_2}(j) (1 - y_{C=C}(j)) \\ & - \frac{1}{2} k_3(j) C_{rep} y_{O_2}(j) (1 + y_{oi} - y_o(j)) \end{aligned} \quad (4.48)$$

e,

$$\begin{aligned} \frac{d\theta}{dt}(j) = & \frac{\alpha_e}{e^2} \left( \sum_{i=1}^{N+1} B(j,i) \theta(i) \right) + \frac{(-\Delta H_1)}{T_{xi} \rho c_{Cp}} k_1(j) C_{rep} (1 - e^{K_{in}t}) y_{CN}(j) \\ & + \frac{(-\Delta H_2)}{T_{xi} \rho c_{Cp}} k_2(j) C_{rep} C_{O_2xi} y_{O_2}(j) (1 - y_{C=C}(j)) \\ & + \frac{(-\Delta H_3)}{T_{xi} \rho c_{Cp}} k_3(j) C_{rep} (1 - e^{K_{in}t}) y_{O_2}(j) (1 - y_o(j) + y_{oi}) \end{aligned} \quad (4.49)$$

em ambas  $j = 1, 2, \dots, N$ .

As condições de contorno devem ser incluídas nas equações (4.48) e (4.49), para isto deve-se aplicar a colocação ortogonal nestas condições. Como a condição de simetria já está incluída nas equações, a colocação será aplicada na superfície,  $N+1$ , ou seja nas equações (3.11) e (3.21) obtendo  $y_{O_2}(N+1)$  e  $\theta(N+1)$ :

$$\sum_{i=1}^{N+1} A(N+1,i) y_{O_2}(i) = Sh(y_{O_2x} - y_{O_2}(N+1)) \quad (4.50)$$

abrindo o somatório e isolando o termo  $y_{O_2}(N+1)$ , tem-se:

$$y_{O_2}(N+1) = \frac{Sh y_{O_2x} - \sum_{i=1}^N A(N+1,i) y_{O_2}(i)}{A(N+1,N+1) + Sh} \quad (4.51)$$

Para  $\theta(N+1)$  aplica-se a Colocação Ortogonal:

$$\sum_{i=1}^{N+1} A(N+1,i) \theta(i) = -Biot \theta(N+1) \quad (4.52)$$

resolvendo  $\theta(N+1)$ , obtém-se:

$$\theta(N+1) = \frac{-\sum_{i=1}^N A(N+1, i)\theta(i)}{(A(N+1, N+1) + Biot)} \quad (4.53)$$

As condições de contorno, equações (4.51) e (4.53), devem ser substituídas nas equações principais (4.48) e (4.49), deixando-as da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \frac{dy_{O_2}(j)}{dt} = & \frac{D_e}{e^2} \left( \sum_{i=1}^N B(j, i)y_{O_2}(i) + B(j, N+1)(y_{O_2}(N+1)) \right) \\ & - k_2(j)C_{rep}y_{O_2}(j)(1 - y_{C=C}(j)) \\ & - \frac{1}{2}k_3(j)C_{rep}y_{O_2}(j)(1 + y_{oi} - y_o(j)) \end{aligned} \quad (4.54)$$

e,

$$\begin{aligned} \frac{d\theta}{dt}(j) = & \frac{\alpha_e}{e^2} \left( \sum_{i=1}^N B(j, i)\theta(i) + B(j, N+1)(\theta(N+1)) \right) \\ & + \frac{(-\Delta H_1)}{T_{xi}\rho C_{cp}} k_1(j)C_{rep}(1 - e^{Kin^t})y_{CN}(j) \\ & + \frac{(-\Delta H_2)}{T_{xi}\rho C_{cp}} k_2(j)C_{rep}C_{O_2xi}y_{O_2}(j)(1 - y_{C=C}(j)) \\ & + \frac{(-\Delta H_3)}{T_{xi}\rho C_{cp}} k_3(j)C_{rep}(1 - e^{Kin^t})y_{O_2}(j)(1 - y_o(j) + y_{oi}) \end{aligned} \quad (4.55)$$

desta forma,  $j = 1, 2, \dots, N$ , em ambas as equações.

Com a aplicação da colocação ortogonal obtém-se então equações diferenciais ordinárias que dependem somente do tempo de estabilização. As matrizes **A** e **B** são determinadas facilmente e para resolução das equações diferenciais ordinárias obtidas (equações (4.44), (4.45), (4.46), (4.54) e (4.55)) aplica-se um método de integração. Neste trabalho utiliza-se o Método de Runge-Kutta Semi-implícito para integração das equações, já que este método é utilizado com eficiência na resolução de equações diferenciais ordinárias do tipo rígidas, com estabilidade superior a outros métodos de integração.

## 5. SIMULAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

### 5.1 Introdução

Foi desenvolvido um programa computacional na linguagem Fortran para resolver as equações do modelo. Com a resolução destas equações são obtidos os perfis de temperaturas e concentrações em uma fita de fibras PAN durante a estabilização. Através destes perfis pôde-se analisar o comportamento das reações exotérmicas de estabilização e verificar as diferenças que ocorrem entre uma estabilização em um feixe e em uma fita de fibras PAN.

O fluxograma a seguir ilustra os passos para resolução das equações do modelo e simulação dos resultados.

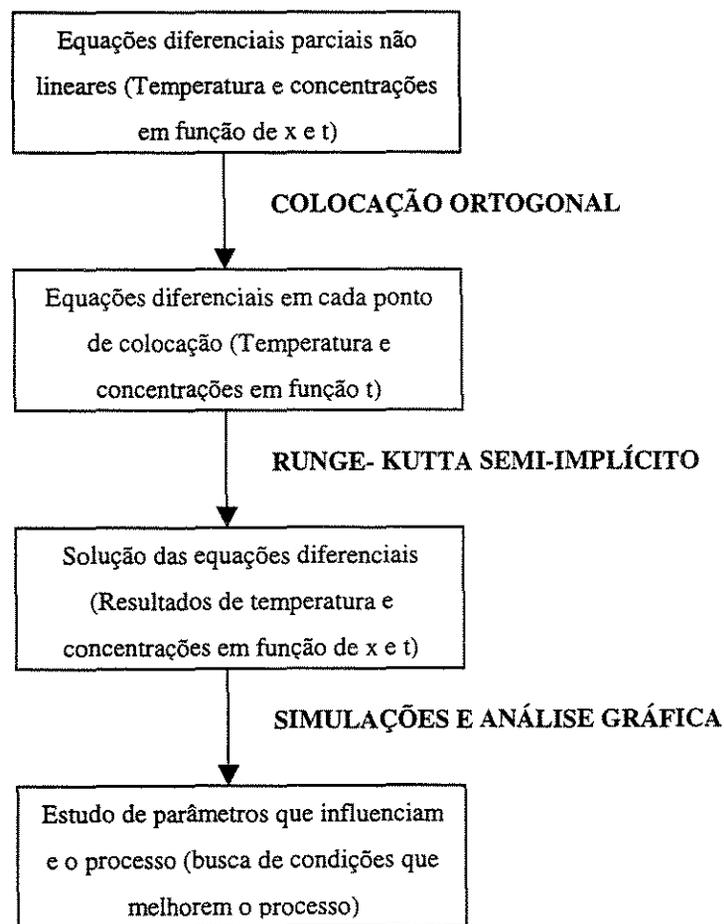
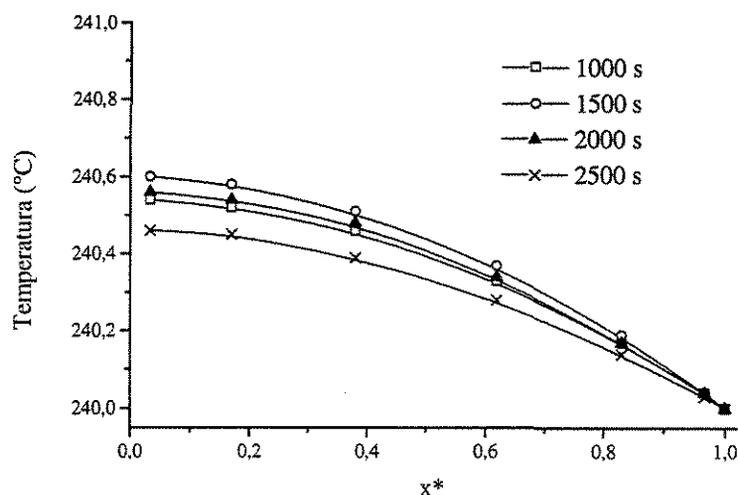


Figura 5.1: Resolução das equações do modelo e simulação dos resultados.

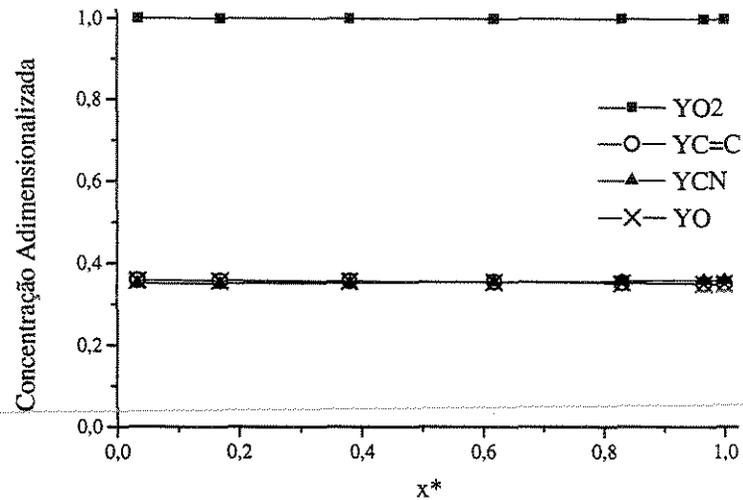
## 5.2 Perfis de temperaturas e concentrações em função de $x^*$

Nas Figuras 5.2 e 5.3 apresentam-se os perfis de temperaturas e composições em função da espessura da fita para 7 pontos de colocação e  $\alpha=0$  e  $\beta=0$ . Os testes realizados para mais e menos pontos de colocação apresentaram o mesmo comportamento uniforme (como observado na estabilização de um feixe de fibras PAN). Na Figura 5.2 apresentam-se os perfis de temperatura em função de  $x^*$  em quatro tempos durante a estabilização, e na Figura 5.3 apresentam-se os perfis de concentrações em função de  $x^*$  após 2500 segundos de estabilização. Estas simulações foram feitas para grandes fitas de 50000 filamentos, em um forno isotérmico a 240 °C e com velocidade do ar no forno de 300 cm/s (condições definidas por Dunham e Edie, 1992).



**Figura 5.2:** Perfis de temperatura na fita de fibras PAN em função de  $x^*$  depois de 1000, 1500, 2000 e 2500 s de estabilização, para valores de  $N+1 = 7$ ,  $\alpha$  e  $\beta = 0$ .

Observa-se na Figura 5.2 uma pequena variação da temperatura com a espessura da fita que ocorre através da camada limite da superfície devido à transferência de calor que ocorre neste ponto. Já os perfis de concentrações com a espessura (Figura 5.3), quase não apresentaram variação.



**Figura 5.3: Perfis de concentrações na fita em função de  $x^*$  depois de 2500 segundos de estabilização, para valores de  $N+1 = 7$ ,  $\alpha = 0$  e  $\beta = 0$ .**

Estes perfis quase constantes foram obtidos também para um feixe de fibras PAN e indicam que mesmo para grandes feixes ou fitas, a estabilização ocorre de forma uniforme no raio do feixe ou espessura da fita.

Para a simulação das concentrações e temperaturas em função do tempo utilizaram-se 7 pontos de colocação e uma distribuição uniforme dos pontos de colocação ( $\alpha=0$  e  $\beta=0$ ). Devido à pequena variação das concentrações e temperaturas com a espessura da fita, analisaram-se os resultados para uma posição  $x^*$  fixa de 0,38, em função do tempo de estabilização, estes resultados foram comparados com os obtidos para o feixe de fibras PAN (Rosa, 1999). A integração das equações obtidas pela Colocação Ortogonal com o tempo foi adequadamente realizada pelo método de Runge-Kutta Semi-implícito com ajuste do passo.

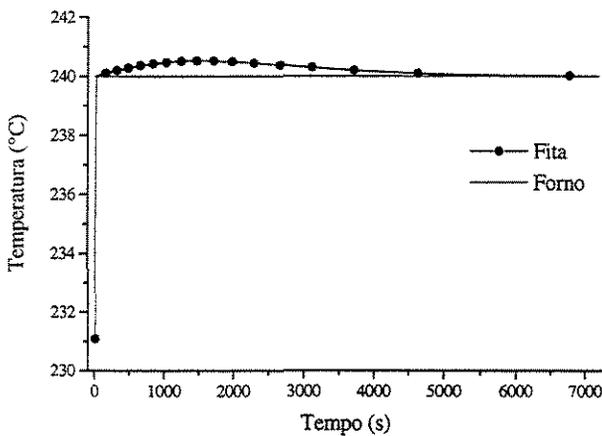
### 5.3 Perfis de temperaturas e concentrações em função do tempo

O modelo ao longo do tempo para um simples perfil isotérmico do forno é apresentado para discutir o gradiente de temperatura e composição na fita e comparar com os perfis obtidos para o modelo de feixe.

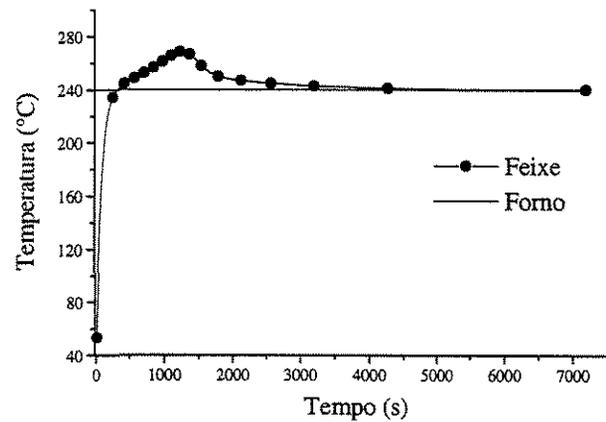
A temperatura, na posição  $x^*$  de 0,38, de uma fita de 50000 filamentos em um forno a 240 °C, é apresentado na figura 5.4. As condições para este caso (caso 1) estão resumidas na Tabela 5.1. No modelo de feixe foram consideradas as mesmas condições, com um raio do feixe de 0,16 cm.

**Tabela 5.1:** Condições utilizadas para o caso 1.

	Caso 1
Espessura da fita ( $e$ , cm)	0,1
Largura da fita ( $L$ , cm)	2,0
Raio do filamento ( $R_{fil}$ , cm)	5,5e-4
Número de filamentos	50000
Temperatura inicial do forno ( $T_{xi}$ , °C)	240
Temperatura inicial da fita ( $T_{fi}$ , °C)	25
Velocidade do ar do forno ( $v$ , cm/s)	300
Perfil de temperatura do forno	Isotérmico



(a)

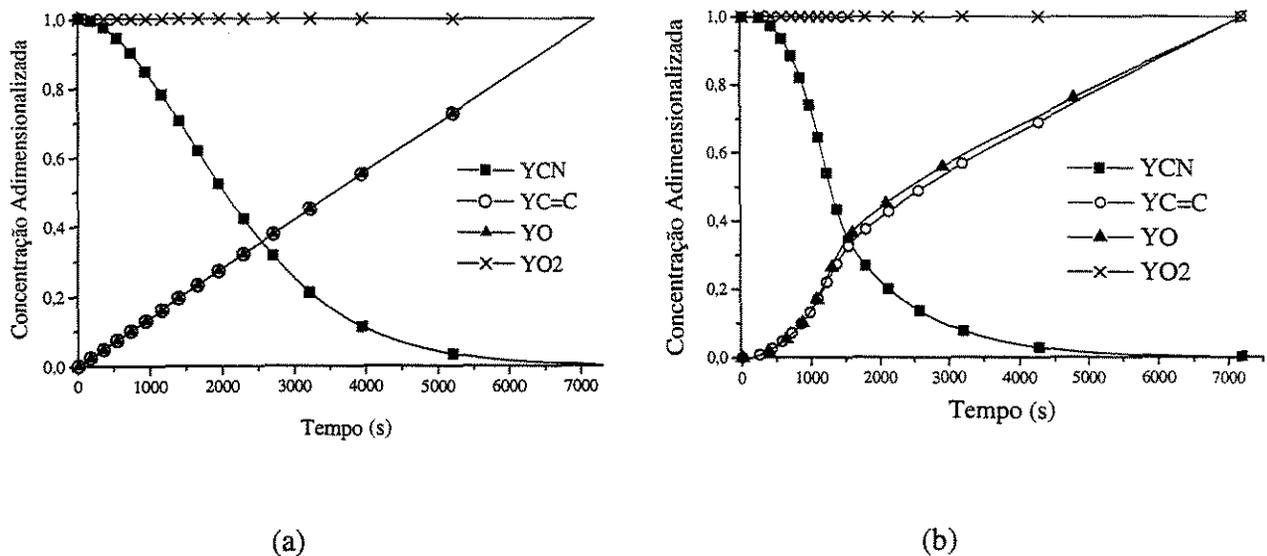


(b)

**Figura 5.4:** Perfil de temperatura durante a estabilização termo-oxidativa para as condições do caso 1; (a) para uma fita de fibras e (b) para um feixe de fibras.

Como as reações são exotérmicas, a temperatura da fita fica acima da temperatura do forno. Porém, observa-se que no caso de uma fita, o acúmulo de calor é bem menor do que no feixe, na fita a temperatura fica somente 1°C acima da temperatura do forno, enquanto no feixe este aumento é de aproximadamente 30 °C.

Na Figura 5.5 verifica-se o comportamento das espécies reagindo com o tempo, para fita e feixe. Para as concentrações de ligações oxigênio e de duplas ligações adimensionalizadas obteve-se pequenas variações que foram melhor observadas com a normalização destas pelas concentrações no tempo final da simulação (esta normalização foi aplicada em todos os testes para os perfis de concentração destas espécies) e como esperado, os grupos nitrila são consumidos e as ligações oxigênio e duplas ligações são formadas com o tempo. A concentração de oxigênio livre se manteve igual à concentração de gás oxigênio presente no ar do forno durante a estabilização. Os perfis obtidos no feixe indicam que as reações são mais rápidas do que na fita e isto se deve ao maior aumento da temperatura no feixe. Estes perfis mostram que a estabilização na fita é muito mais controlada do que no feixe.



**Figura 5.5: Perfis de concentrações durante a estabilização termo-oxidativa para as condições do caso 1; (a) para uma fita de fibras e (b) para um feixe de fibras.**

A estabilização em um feixe para as condições do caso 1 apresentou um comportamento meta-estável, o que não é indicado para a estabilização, pois nestas condições as reações exotérmicas podem ficar descontroladas, causando cisão de cadeia ou até queima do feixe. Neste caso seria importante melhorar as condições de transferência de calor ou diminuir a temperatura do forno. Para a estabilização em uma fita nas mesmas condições do caso 1 observou-se um perfil mais estável com as reações exotérmicas mais controladas. Este comportamento pode ser explicado justamente pela opção da disposição plana das fibras que, pelas leis de Fick, garantem uma melhor difusão de oxigênio e transferência de calor do forno para as fibras. Desta forma, a maioria dos processos comercial de estabilização utiliza a disposição plana das fibras (fita), garantindo maior controle das reações químicas e melhor transferência de calor.

Os estudos realizados em feixes (Rosa, 1999) ilustram a importância da temperatura no processo de estabilização e mostram que a velocidade do fluxo de ar no feixe e o tamanho do feixe são ferramentas importantes para controlar as reações exotérmicas de estabilização. No entanto, em fitas estes parâmetros não interferem tanto, pois a transferência de calor na fita é melhor e portanto as reações exotérmicas mais controladas. Um conjunto de simulações foi realizado com a intenção comparar o efeito da temperatura, fluxo de ar e número de filamentos na fita e no feixe de fibras PAN.

### *5.3.1 Estudo da temperatura isotérmica do forno*

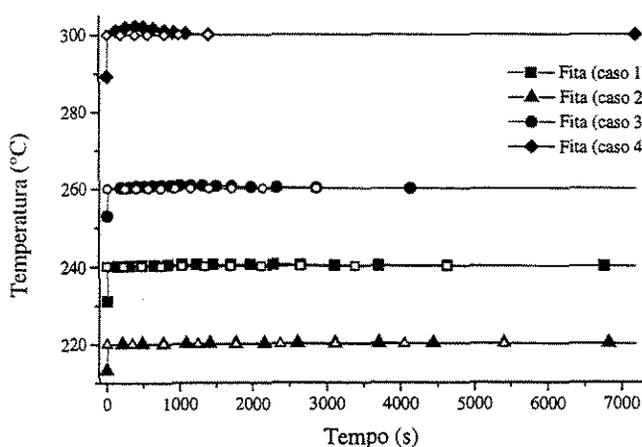
A Tabela 5.2 apresenta as condições utilizadas para ilustrar o efeito da temperatura isotérmica do forno na fita de fibras PAN. Para um feixe de fibras PAN de raio 0,16 cm foram considerados os casos 1, 2 e 3 com as temperaturas de 240, 220 e 200 °C e as demais condições são as mesmas utilizadas para a fita.

Para uma melhor visualização do efeito da temperatura isotérmica do forno agruparam-se os perfis de temperaturas e concentrações para o caso 1, 2, 3 e 4. Na Figura 5.6 (a) apresentam-se os perfis de temperatura para os casos 1, 2, 3 e 4 na fita de fibras e na Figura 5.6 (b) os perfis de temperatura para os casos 1, 2 e 3 no feixe de fibras.

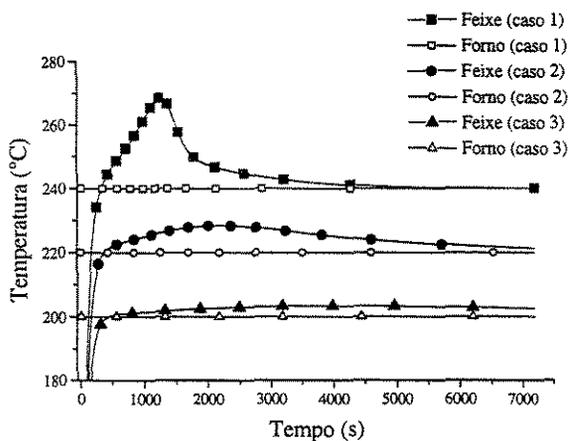
Na Figura 5.7 (a) apresentam-se os perfis de concentrações para os casos 1, 2, 3 e 4 na fita de fibras e na Figura 5.7 (b) os perfis de temperatura para os casos 1, 2 e 3 no feixe de fibras.

**Tabela 5.2:** Condições utilizadas nas simulações para os casos 2, 3 e 4 com uma diminuição da temperatura do forno.

	Caso 2	Caso 3	Caso 4
Espessura da fita (e, cm)	0,1	0,1	0,1
Largura da fita (L, cm)	2,0	2,0	2,0
Raio do filamento ( $R_{fil}$ , cm)	5,5e-4	5,5e-4	5,5e-4
Número de filamentos	50000	50000	50000
Temperatura inicial do forno ( $T_{xi}$ , °C)	220	260	300
Temperatura inicial da fita ( $T_{fi}$ , °C)	25	25	25
Velocidade do ar do forno (v, cm/s)	300	300	300
Perfil de temperatura do forno	Isotérmico	Isotérmico	Isotérmico

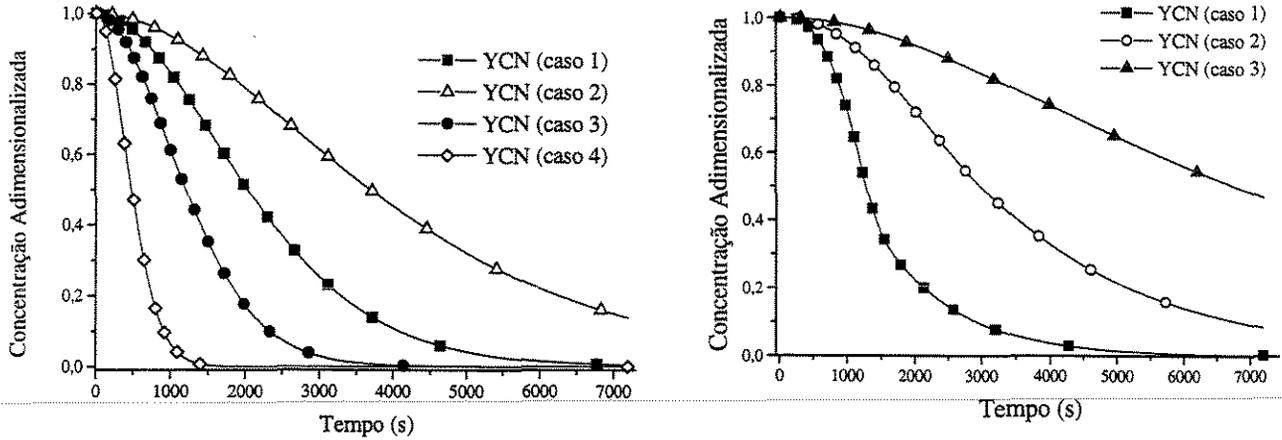


(a)



(b)

**Figura 5.6:** Análise comparativa dos perfis de temperaturas na estabilização. (a) para as condições do caso 1, 2, 3 e 4 na fita de fibras PAN e (b) para as condições 1, 2 e 3 no feixe de fibras PAN.



(a) (b)

**Figura 5.7: Análise comparativa dos perfis de concentrações de grupos nitrila durante a estabilização (a) para a fita nas condições do caso 1, 2, 3 e 4 e (b) para o feixe nas condições do caso 1, 2 e 3.**

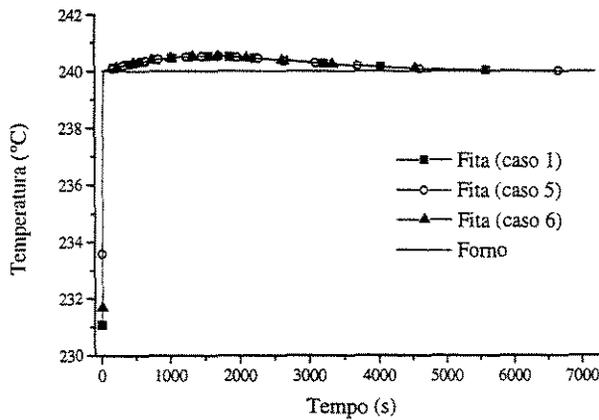
O modelo para a estabilização de uma fita de fibras pôde ser testado para temperaturas mais altas de estabilização (até a temperatura limite de estabilização de 300 °C) e ainda assim as reações ficaram controladas sem comprometer a estabilização das fibras. Já para a estabilização do feixe de fibras deve-se tomar muito cuidado com a temperatura de estabilização para que não ocorra um acúmulo exagerado de calor e possivelmente a queima do feixe. Para a condução da estabilização de um feixe à temperaturas mais elevadas é necessário melhorar as condições de transferência de calor como por exemplo aumentando o fluxo de ar ou diminuindo o número de filamentos deste feixe (como ilustrado nas simulações a seguir).

**5.3.2 A Influência da velocidade do fluxo de ar**

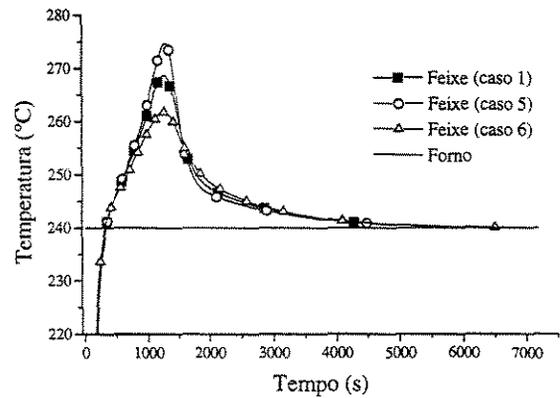
Na Tabela 5.3 são apresentadas as condições para o estudo da velocidade do fluxo de ar na fita de fibras. As condições dos casos 5 e 6 aplicadas para um feixe de  $r=0,16$  cm são  $v=280$  cm/s e  $350$  cm/s.

**Tabela 5.3:** Condições utilizadas nas simulações para os casos 5 e 6 com variações na velocidade do fluxo de ar.

	Caso 5	Caso 6
Espessura da fita ( $e$ , cm)	0,1	0,1
Raio do filamento ( $R_{fil}$ , cm)	$5,5e-4$	$5,5e-4$
Número de filamentos	50000	50000
Temperatura inicial do forno ( $T_{xi}$ , °C)	240	240
Temperatura inicial da fita ( $T_{fi}$ , °C)	25	25
Velocidade do ar do forno ( $v$ , cm/s)	200	1000
Perfil de temperatura do forno	Isotérmico	Isotérmico



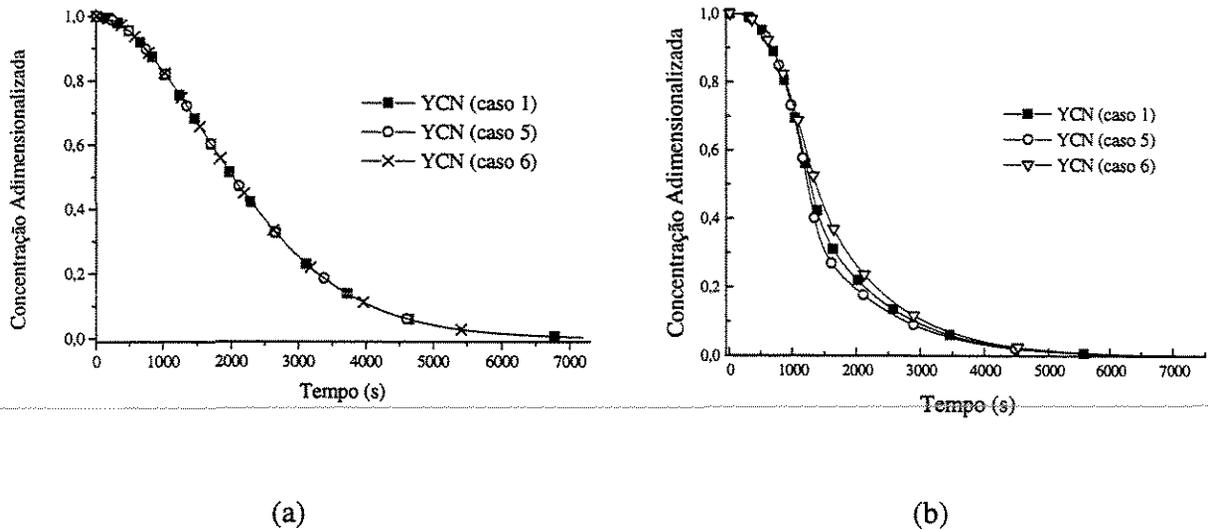
(a)



(b)

**Figura 5.8:** Análise comparativa dos perfis de temperaturas na estabilização. (a) para as condições do caso 1, 5 e 6 na fita de fibras PAN e (b) para as condições 1, 5 e 6 no feixe de fibras PAN.

Estas simulações sugerem que para a estabilização de uma fita de fibras PAN, pode-se utilizar fluxos de ar mais baixos sem comprometer a qualidade da estabilização, já que as reações mantiveram-se controladas, e que para a estabilização de um feixe, para as mesmas condições estudadas, um aumento do fluxo de ar pode ser utilizado para melhorar a transferência de calor e conseqüentemente manter as reações exotérmicas controladas.



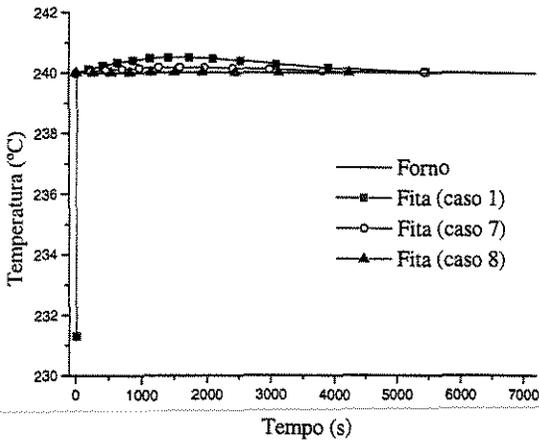
**Figura 5.9:** Análise comparativa dos perfis de concentrações de grupos nitrila durante a estabilização (a) para a fita nas condições do caso 1, 5 e 6 e (b) para o feixe nas condições do caso 1, 5 e 6.

**5.3.3 Estudo do número de filamentos**

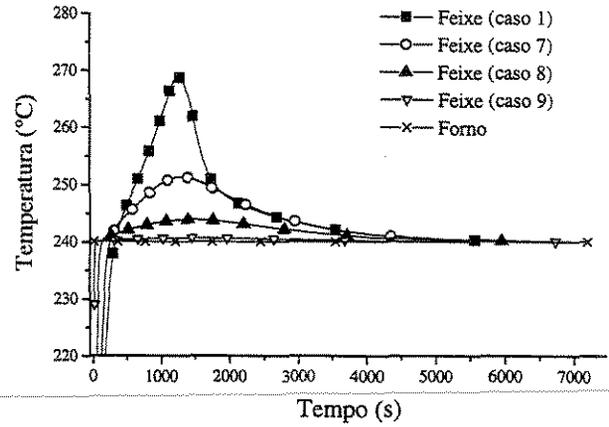
Na Tabela 5.4 estão as condições utilizadas para a estabilização da fita de fibras PAN e para um feixe foram considerados os casos 7, 8 e 9 com 30000, 10000 e 1000 filamentos e raios de 0,13, 0,073 e 0,023 respectivamente.

**Tabela 5.4:** Condições utilizadas nas simulações para os casos 7 e 8 com variações no número de filamentos da fita.

	<b>Caso 7</b>	<b>Caso 8</b>
<b>Espessura da fita (e, cm)</b>	0,06	0,02
<b>Largura da fita (L, cm)</b>	2,0	2,0
<b>Raio do filamento (<math>R_{fil}</math>, cm)</b>	5,5e-4	5,5e-4
<b>Número de filamentos</b>	30000	10000
<b>Temperatura inicial do forno (<math>T_{xi}</math>, °C)</b>	240	240
<b>Temperatura inicial da fita (<math>T_{fi}</math>, °C)</b>	25	25
<b>Velocidade do ar do forno (v, cm/s)</b>	300	300
<b>Perfil de temperatura do forno</b>	Isotérmico	Isotérmico

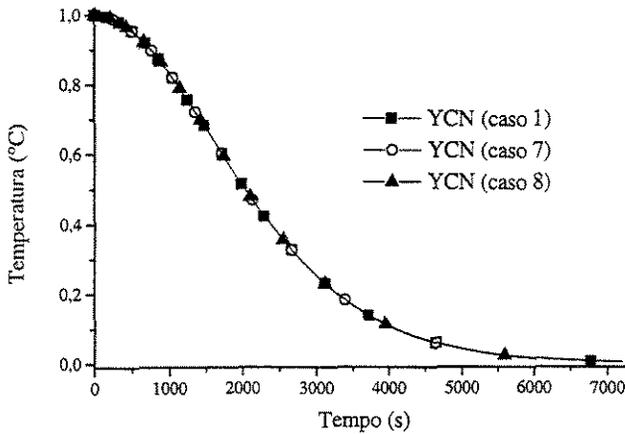


(a)

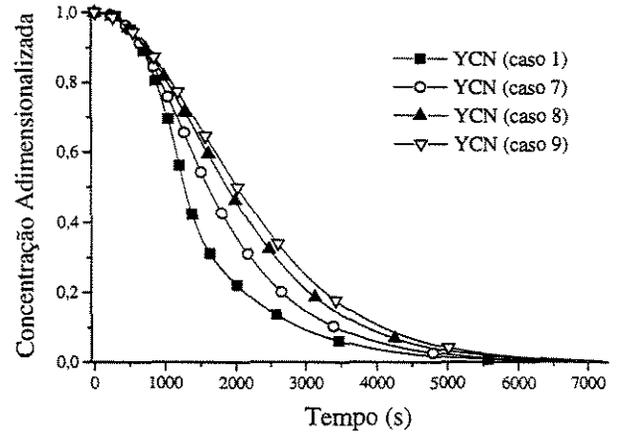


(b)

**Figura 5.10: Análise comparativa dos perfis de temperaturas durante a estabilização (a) para as condições do caso 1, 7 e 8 na fita de fibras PAN e (b) para as condições 1, 7, 8 e 9 no feixe de fibras PAN.**



(a)



(b)

**Figura 5.11: Análise comparativa dos perfis de concentrações de grupos nitrila durante a estabilização (a) para a fita nas condições do caso 1, 7 e 8 e (b) para o feixe nas condições do caso 1, 7, 8 e 9.**

As Figuras (5.10 (a) e 5.11 (a)) indicam que mesmo para um grande número de filamentos (50000), as reações exotérmicas na fita de fibras PAN mantiveram-se controladas, mas para a estabilização de um feixe, um menor número de filamentos pode ser utilizado para garantir uma melhor transferência de calor (Figura 5.10 (b)) e reações químicas mais controladas (Figura 5.11 (b)).

O estudo de todos os casos apresentados ilustra que as alterações na temperatura do forno, no número de filamentos na fita e na velocidade do fluxo de ar, não causam grandes mudanças nos perfis de temperatura e concentrações na fita de fibras. Desta forma, para as condições estudadas, pode-se afirmar que é muito mais difícil controlar as reações exotérmicas em um feixe do que em uma fita de fibras.

#### *5.3.4 Perfis de temperatura do forno modificados*

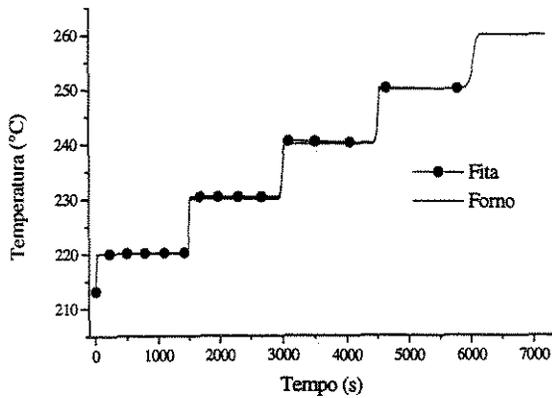
Algumas simulações foram realizadas para explorar a possibilidade de reduzir o tempo requerido para a estabilização pela mudança do perfil de temperatura do forno. Um perfil de temperatura isotérmico no forno, por exemplo no caso 2, requer mais do que 2 h para atingir um valor de 0,2 para a concentração de grupos nitrila. Processos industriais utilizam uma série de estágios no forno com aumento da temperatura para reduzir o tempo requerido para a estabilização.

No caso 9', são utilizados estágios de temperatura no forno com isotermas uniformes, cada uma com 10 graus a mais requerido do que a última, começando com 220°C. Os perfis de temperaturas e concentrações para esta simulação estão apresentados na Figura 5.12. As condições para este teste estão resumidas na Tabela 5.5.

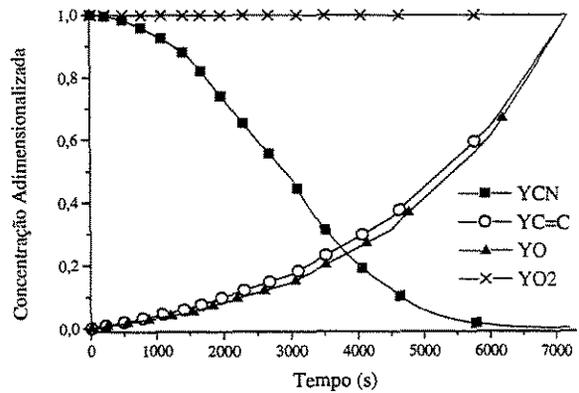
A diminuição no tempo de estabilização pode ser melhor observada comparando-se as curvas de concentração de grupos nitrila do caso 2 (perfil isotérmico a 220 °C) com as do caso 9 (perfil com temperatura inicial de 220 °C e variável com o tempo), como apresentado na Figura 5.13.

Tabela 5.5: Condições utilizadas na simulação para o caso 9', para perfis de temperatura do forno com estágios de temperaturas uniformes.

Caso 9	
Espessura da fita (e, cm)	0,1
Largura da fita (L, cm)	2,0
Raio do filamento ( $R_{fil}$ , cm)	$5,5e-4$
Número de filamentos	50000
Temperatura inicial do forno ( $T_{xi}$ , °C)	220
Temperatura inicial da fita ( $T_{fi}$ , °C)	25
Velocidade do ar do forno (v, cm/s)	300
Perfil de temperatura do forno	Estágios uniformes com aumento de 10 graus a cada 1500 s

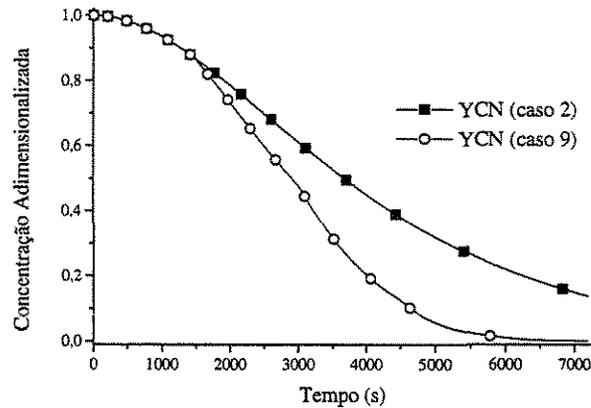


(a)



(b)

Figura 5.12: (a) Perfil de temperatura em uma fita de fibras PAN para as condições do caso 9 e (b) Perfis de concentrações em uma fita de fibras PAN para as condições do caso 9.



**Figura 5.13: Análise comparativa dos perfis de concentrações de grupos nitrila na fita durante a estabilização para as condições do caso 2 e 9.**

Neste caso 9', a concentração de grupos nitrila atinge o valor de 0,2 com aproximadamente 1 hora de estabilização, o que confirma a eficiência deste tipo de forno para a diminuição do tempo de estabilização. Para a simulação da estabilização de um feixe de fibras, com um mesmo perfil de temperatura uniformemente variável, confirmou-se também a redução do tempo de estabilização.

## 6. APLICAÇÃO DE REDES NEURAI AOS DADOS SIMULADOS

### 6.1 Introdução

A idéia que deu origem às chamadas Redes Neurais Artificiais foi inicialmente inspirada no cérebro humano, o qual pode ser definido como um computador extremamente complexo, não-linear e capaz de captar diferentes informações do meio ambiente e processá-las paralelamente. A sua unidade básica de processamento é o neurônio, que interage através de ligações chamadas de sinapses. As RN são funções que estimam relações de entrada / saída de um sistema. Sua característica mais interessante é que não dependem de um modelo matemático que relacione a entrada do processo com a saída. Elas "aprendem" essa relação a partir de um processo de "treinamento" semelhante ao aprendizado de um cérebro humano.

Na modelagem matemática tradicional procura-se uma expressão matemática bem definida ou um conjunto delas, capaz de representar os fenômenos de um determinado processo. Já na modelagem através de Redes Neurais as características do processo são "aprendidas" pela rede diretamente através da apresentação de exemplos na fase de treinamento, sem que se necessite de uma expressão matemática pré-definida que represente o comportamento da estabilização.

A Redes Neurais são atualmente muito utilizadas na modelagem e controle de processos, principalmente em sistemas complexos ou que apresentem alguma incerteza quanto à cinética ou parâmetros envolvidos.

A maioria dos processos químicos apresenta uma forte não linearidade devido aos fenômenos físicos e químicos associados ao mesmo tempo no processo, e muitas vezes impede a obtenção de modelos fenomenológicos, a ponto de em alguns casos conseguir-se apenas um modelo extremamente simplificado e válido somente em condições muito específicas. Entretanto, o sucesso da modelagem via Rede Neural (RN) depende fortemente do conhecimento das variáveis significativas do processo, da geometria do sistema, além de ser necessária uma base de dados de boa qualidade tanto em quantidade de informações quanto em precisão destas informações (Pedrosa, 1999).

As etapas para o desenvolvimento de um modelo de RN podem ser descritas como: análise do processo e construção da base de dados; configuração da estrutura da RN; treinamento ou aprendizado da RN e teste do modelo de RN.

Atualmente, para desenvolver uma Rede Neural contamos com inúmeras ferramentas, tais como:

- Programas comerciais;
- Simuladores comerciais;
- Auxiliares matemáticos comerciais (Matlab);
- Programas gerados a partir do equacionamento disponível na literatura (Nascimento, 1991);
- Placas de microcomputadores com chips neurais.

O Matlab, Laboratório de Matrizes, é um poderoso e muito utilizado software de computação numérica desenvolvido para usuários das áreas industrial e acadêmica que necessitam de um ambiente capaz de, além de realizar cálculos matemáticos, possibilitar o desenvolvimento de algoritmos, a modelagem e a simulação de protótipos e a utilização de rotinas internas. O Matlab ainda oferece um grande número de *toolboxes*, ferramentas importantes para a resolução de problemas referentes a várias áreas, tais como estatística, lógica fuzzy, processamento de sinais e imagens, sistemas de controles e Redes Neurais, (Matlab, 1992).

Para este trabalho, a utilização do Matlab é de grande importância, especialmente por causa do *toolbox* – Neural Networks. As Redes Neurais do *toolbox* Matlab não são simplesmente um resumo de procedimentos e sim uma ferramenta útil para indústria, educação e pesquisa, uma ferramenta que pode ajudar os usuários a desenvolver e estender o campo de Redes Neurais.

Apresenta-se neste capítulo o modelo de Redes Neurais proposto para o treinamento e simulação de dados do processo de estabilização oxidativa, e para isto utiliza-se o conjunto de dados simulados pelo modelo matemático tradicional para a estabilização de uma fita e um feixe de fibras de poliacrilonitrila (PAN), obtidos e apresentados previamente.

## 6.2 Um Breve Histórico sobre RN

(Braga, Carvalho e Ludermir, 1998)

O primeiro modelo artificial de um neurônio biológico foi fruto do trabalho de Warren McCulloch e Walter Pitts em 1943. Este trabalho publicado em 1943, "*A logical Calculus of Ideas Immanent in Nervous Activity*", concentra-se em descrever um modelo artificial de um neurônio e apresentar as suas capacidades computacionais.

Alguns anos depois, em 1949, Donald Hebb, observando o que ocorria nas sinapses dos neurônios, propôs uma teoria para explicar o aprendizado em nodos biológicos baseada no reforço das ligações sinápticas entre nodos excitados. Esta teoria determina que quanto mais a saída de um neurônio ativar a entrada de outro neurônio, maior deverá ser o nível ou a intensidade da ligação entre os dois (sinapse). A Regra Hebb, como é conhecida a sua teoria na comunidade de RN, foi interpretada do ponto de vista matemático sendo hoje utilizada em vários algoritmos de aprendizado. Mais tarde, Widrow e Hoff sugeriram uma regra de aprendizado, conhecida como regra de Widrow – Hoff ou *regra delta*, que é ainda hoje bastante utilizada. Esta, por sua vez, é baseada no método do gradiente para a minimização do erro na saída de um neurônio com resposta linear.

Em 1958, Franck Rosenblatt demonstrou com seu novo modelo, o *Perceptron*, que se fossem acrescentadas de sinapses ajustáveis, as RN poderiam ser treinadas para classificar certos tipos de padrões. O *Perceptron* mais simples descrito por Rosenblatt possui três camadas: a primeira recebe as entradas do exterior e possui conexões fixas (retina), a segunda recebe impulsos da primeira através das conexões, cuja eficiência de transmissão (peso) é ajustável e, por sua vez, envia saídas para a terceira camada (resposta). Este tipo elementar de *Perceptron* comporta-se como um classificador de padrões, dividindo o espaço de entrada em regiões distintas para cada uma das classes existentes.

O *Perceptron* gerou na comunidade científica um entusiasmo muito grande: teria surgido a base para o desenvolvimento da inteligência artificial. Contudo em 1969 a publicação, feita por Marvin Minsk (conhecido e renomado pesquisador da área) e Seymour Papert, de um livro chamado "*Perceptrons*", provocou um grande atraso no desenvolvimento das Redes Neurais Artificiais. Neste livro ficou provado que o

“*Perceptron*” de Roseblatt só era capaz de solucionar problemas linearmente separáveis, ou seja, problemas cuja solução pode ser obtida dividindo-se o espaço de entrada em duas regiões através de uma reta. O principal argumento de Minsk e Papert era que o problema do crescimento explosivo, tanto do espaço ocupado, como do tempo requerido para a solução de problemas complexos, afetariam as RN, inclusive os *Perceptrons*.

Nos anos 70, a abordagem conexionista ficou adormecida (em grande parte devido à repercussão do trabalho de Minsk e Papert), apesar de alguns poucos pesquisadores continuarem trabalhando na área.

O reaquecimento das pesquisas em RN começou em 1982 quando John Hopfield publicou um artigo que chamou a atenção das propriedades associativas das RN. Hopfield introduziu uma arquitetura de rede adaptativa para memórias associativas e o conceito da função energia às redes, associando a convergência da rede à estabilidade dessa função em seu mínimo global. Não obstante, a descrição do algoritmo de treinamento “*Backpropagation*”, por Rumelhart, Hilton e Williams em 1986, mostrou que a visão de Minsky e Papert sobre o *Perceptron* era bastante pessimista. As RN de múltiplas camadas são, sem dúvida, capazes de resolver “problemas que são difíceis de aprender”.

Atualmente busca-se a consolidação dos fundamentos teóricos das RN e o seu sucesso em aplicações práticas, ocasionado pelo aumento do poder de cálculo dos microcomputadores e redução do custo dos mesmos.

Na área de engenharia química a utilização de Redes Neurais iniciou-se a partir de trabalhos em modelagem e controle de processos químicos (Bhat e McAvoy, 1990).

## 6.3 Redes Neurais

### 6.3.1 Tipos de RN

A maneira pela qual os neurônios estão interconectados caracteriza a estrutura da rede, chamada de arquitetura da mesma. Uma RN típica apresenta três tipos de camadas de neurônios: camada de entrada (input), as camadas internas (hidden layers) e camada de saída (output), mais externa. Estas camadas podem ser interligadas na forma *Feedforward* (a informação segue uma única direção) ou *Recurrent* (as informações de saída retornam a

entrada da RN). A arquitetura *Feedforward* tem se mostrada efetiva para descrever os tipos de relações não lineares, geralmente encontrados em processos químicos (Nogueira, 2001).

O treinamento de uma RN é essencialmente uma tarefa de ajuste de pesos para cada uma das conexões que ligam os neurônios. O tipo de regra de treinamento mais utilizada é a de retropropagação (*Backpropagation*), a qual minimiza o somatório do quadrado dos erros. Esta metodologia foi obtida através do método de otimização do gradiente descendente e tem sido utilizada na grande maioria dos trabalhos publicados na área de Redes Neurais aplicadas a processos químicos (Pedrosa, 1999).

Uma RN é caracterizada pelo modelo de conexão entre seus neurônios (arquitetura da rede), pelo método de determinação dos pesos de suas conexões (algoritmo de treinamento ou aprendizagem), e pela função de transferência.

O modelo de Redes Neurais proposto para este trabalho é o de alimentação progressiva (*Feedforward*). Neste tipo de rede, cada camada de neurônios, recebe valores de entrada apenas de camadas anteriores, ou seja, não há retorno, ou “refluxo” de conexões da saída de uma camada de neurônios de volta à sua entrada.

As RN multicamadas são capazes de ajustar qualquer conjunto de dados que se comportem de forma não linear, e podem aproximar qualquer função razoável arbitrariamente bem, dado um número suficiente de neurônios em cada camada, e funções de transferência apropriadas. Quando há várias camadas de neurônios em uma rede, a regra de aprendizado é adaptada pelo algoritmo de retropropagação (*Backpropagation*).

### 6.3.2 Estrutura de uma RN

O modelo de RN se baseia na aplicação de pesos multiplicadores ( $\mathbf{w}$ ) e aditivos ( $\mathbf{b}$ ) aliados a um conjunto de funções simples ( $\mathbf{F}$ ), que chamamos de camada de neurônios, ou camada neural, a um conjunto de pontos de entrada ( $\mathbf{p}$ ). Após passarem pela RN, que pode ser constituída de uma ou mais camadas de neurônios, os valores de entrada são transformados em valores de saída ( $\mathbf{a}$ ). A seguir tem-se o esquema geral de uma Rede Neural constituída de uma única camada aplicada a um conjunto de valores de entrada ( $\mathbf{p}$ ).

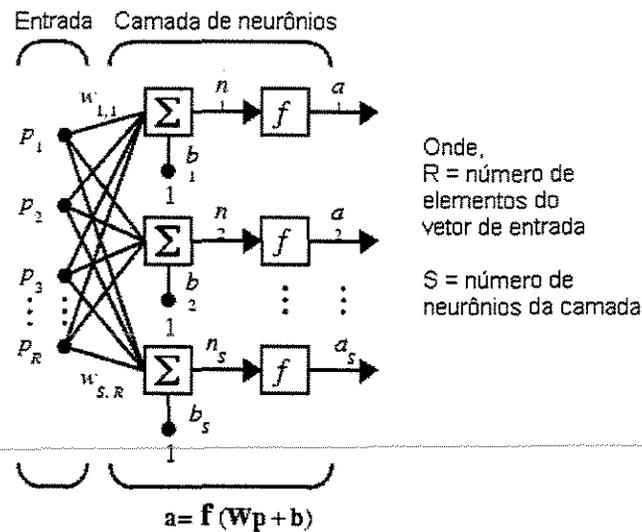
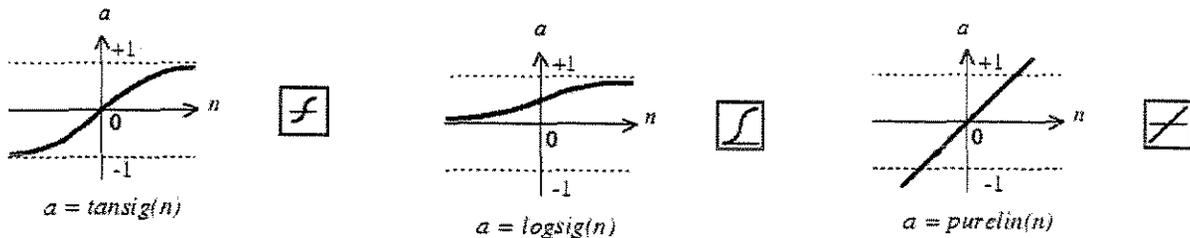


Figura 6.1: Esquema geral de uma Rede Neural (Demuth, 2000).

Temos então neste modelo um número **R** de valores de entrada. Esse conjunto de pontos entra na camada neural na forma de matriz **Rx1**. O conjunto é então multiplicado pela matriz de parâmetros **w**, **SxR**, onde **S** é o número de pontos de saída (**a**) assim como de neurônios na camada neural (que corresponde ao número de funções operando em paralelo). **S** é também o número de parâmetros aditivos (**b**), os quais são somados à matriz resultante do produto **w.p**.

Para o ajuste de relações empíricas são aplicadas às RN regras de aprendizado e treinamento. Através destas regras é possível alterar o conjunto de parâmetros **w** e **b** até que se tenha um conjunto de valores de saída desejado correspondente ao conjunto de entrada. As regras de aprendizado alteram os valores dos parâmetros **w** e **b** por incrementos  $\Delta w$  e  $\Delta b$  partindo da diferença ou erro  $\bar{e} = t - a$  entre os pontos de saída desejados (**t**) e os pontos de saída (**a**) calculados com os parâmetros **w** e **b** atuais. As regras de treinamento são processos iterativos que incluem as regras de aprendizado e definem parâmetros como o erro limite desejado e número máximo de iterações. Aplicando-se as regras de treinamento têm-se então valores dos parâmetros **w** e **b** que, aplicados ao conjunto de entrada (**p**) dão como saída, valores próximos aos desejados (**t**).

As funções mais usadas nos modelos de alimentação progressiva (*Feedforward*) com mais de uma camada e regra de aprendizado por retropropagação (*Backpropagation*), são as funções sigmoidais (*logsig* e *tansig*) e a função linear (*purelin*), apresentadas a seguir.



**Figura 6.2:** Gráficos das funções de transferência *tansig*, *logsig* e *purelin*.

A função *logsig* retorna valores de saída entre 0 e 1 à medida que os valores de entrada vão de menos a mais infinito  $(-\infty, +\infty)$ . A função tem a seguinte equação geral:

$$f(x) = \frac{1}{1 + e^{-x}} \tag{6.1}$$

A função *tansig* é a mesma função conhecida como tangente hiperbólica, ou seja  $f(x) = \tanh(x)$ . Nesse caso os valores de saída estão entre  $-1$  e  $1$  para um domínio  $(-\infty, +\infty)$ .

A função linear retorna como valores de saída ( $a$ ) os valores de entrada transformado pelos parâmetros da camada neural,  $\mathbf{a} = \mathbf{w} \cdot \mathbf{p} + \mathbf{b}$ , ou seja  $f(x) = x$ .

Observa-se então que as funções sigmoidais limitam os valores de saída a certos intervalos. Por essa razão é muito comum em Redes Neurais de alimentação progressiva o uso de duas camadas de neurônios, sendo uma camada escondida formada por uma função sigmoideal e outra, de saída, pela função linear. Desse modo, contornam-se as limitações inerentes a cada uma das funções. Após passar pela camada sigmoideal, os resultados intermediários poderão ser alterados pelos parâmetros da camada linear para atingir qualquer resultado desejado no intervalo  $(-\infty, +\infty)$ . Por outro lado, uma Rede Neural contendo apenas uma camada linear mostra-se incapaz de solucionar problemas e ajustar

pontos não lineares. Assim sendo, uma combinação de camadas neurais com os dois tipos de funções é capaz de contornar as limitações de cada função.

O modelo proposto, para os resultados simulados da estabilização termo-oxidativa, foi justamente o de uma Rede Neural com três camadas, sendo a primeira o conjunto de entrada dos dados, a segunda (interna) uma função sigmoideal (*tansig*), e a terceira (de saída) a função linear (*purelin*). A Rede Neural utilizada pode ser representada pelo seguinte esquema geral:

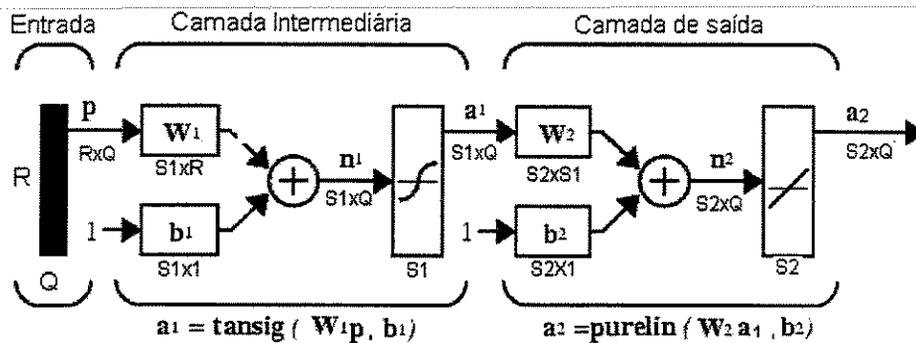


Figura 6.3: Esquema da Rede Neural utilizada no trabalho.

Nesse caso não se tem apenas um tipo de dados de entrada, mas sim um número **R** de tipos, cada um destes tipos contendo **Q** valores entrada. Este é justamente o esquema dos dados de entrada deste trabalho, sendo o problema essencialmente multivariável. Do mesmo modo, **Q** é o número de valores de saída, e **S2** o número de tipos de valores diferentes.

### 6.3.3 Seqüência para a construção de uma RN

Segundo Pedrosa (1999), a seqüência para o desenvolvimento de aplicações de Redes Neurais é:

#### Coleta de dados e separação em conjuntos.

Os dois primeiros passos do processo de desenvolvimento de RN são a coleta de dados relativos ao problema e a sua separação em um conjunto de treinamento e um conjunto de testes. Esta tarefa requer uma análise cuidadosa sobre o problema para

minimizar ambigüidades e erros nos dados. Além disso, os dados coletados devem ser significativos e cobrir amplamente o domínio do problema; não devem cobrir apenas as operações normais ou rotineiras, mas também as exceções e as condições nos limites do domínio do problema.

Normalmente, os dados coletados são separados em duas categorias: dados de treinamento, que serão utilizados para o treinamento da rede e dados de teste, que serão utilizados para verificar sua performance sob condições reais de utilização.

---

### **Normalização dos dados.**

Em geral a faixa de normalização dos dados fica entre  $[0, 1]$ . Para os casos simulados neste trabalho utilizou-se o intervalo de  $[0,1; 0,9]$  de modo a manter os valores dos pesos mais equilibrados.

### **Treinamento da RN.**

Como as entradas e saídas da RN já foram definidas, sabe-se o número de neurônios nas camadas de entrada / saída da RN. Após esta definição e de posse de um software específico, no caso utilizou-se o software Matlab, arbitra-se o número de neurônios na camada interna, o número de iterações para o treinamento, o valor do erro e então procede-se ao treinamento da RN propriamente dito.

O treinamento deve ser interrompido quando a rede apresentar uma boa capacidade de generalização e quando a taxa de erro for suficientemente pequena, ou seja menor que um erro admissível. Assim, deve-se encontrar um ponto ótimo de parada com erro mínimo e capacidade de generalização máxima.

### **Testes de consistência e utilização da RN.**

Durante esta etapa o conjunto de teste é utilizado para determinar o desempenho da rede com dados que ainda não foram apresentados. O resultado da rede, obtido nesta fase, é uma boa indicação de seu desempenho real.

Uma vez treinada, a RN pode ser simulada com grande rapidez. Milhares de simulações podem ser processadas em segundos, o que possibilita o emprego do modelo de RN em procedimentos de otimização ou controle de processo em tempo real.

#### 6.4 Dados para o treinamento da RN

O modelo neural apresentado na Figura 6.3 foi aplicado aos dados simulados pelo modelo matemático tradicional, tanto para fita de fibras PAN (resultados apresentados no capítulo 5) como para feixe de fibras PAN (resultados obtidos em estudo anterior, Rosa (1999)). Para o feixe, utilizou-se o conjunto de 11 simulações, correspondendo a 1525 pontos, onde 1 / 3 destes pontos (509) foram utilizados para o treinamento da rede, pontos estes representativos do processo e o restante (1016 pontos) para o teste de desempenho da rede. Para a fita, utilizou-se o conjunto de 9 simulações totalizando 1315 pontos, 1 / 3 (349) para o treinamento e 876 para análise do desempenho da rede.

Foram definidas, as seguintes condições de entrada e saídas importantes do processo:

##### 6.4.1 Caso A - Estabilização de um feixe de fibras PAN

- Raio do feixe
- Perfil de velocidade no forno: os perfis estudados foram do tipo paralelo e perpendicular ao eixo de simetria do feixe;
- Temperatura do forno;
- Velocidade do ar no forno;
- Tempo decorrido do processo de estabilização;
- Tipo de forno utilizado (isotérmico ou uniformemente variável com o tempo).

A matriz de entrada é portanto definida com a dimensão  $6 \times Q$  (6 tipos diferentes de entrada com 509 elementos). As variáveis importantes de saída definidas foram:

- Temperatura do feixe;
- Concentração de grupos nitrila ( $y_{CN}$ );
- Concentração de ligações carbono-carbono desidrogenadas ( $y_{C=C}$ );

- Concentração de grupos oxigênio ligados às moléculas de polímero ( $y_o$ );

#### 6.4.2 Caso B - Estabilização de uma fita de fibras PAN

- Espessura da fita;
- Temperatura do forno;
- Velocidade do ar no forno;
- Tempo decorrido do processo de estabilização;
- Tipo de forno utilizado (isotérmico ou uniformemente variável).

---

Para a estabilização de uma fita de fibras PAN a matriz de entrada é constituída de 5 tipos de dados de entrada com  $Q$  (349) elementos. As variáveis importantes de saída são as mesmas definidas para o feixe.

Os testes para o ajuste dos parâmetros da Rede Neural foram feitos para cada variável de saída separadamente, ou seja, ajustou-se um conjunto de parâmetros  $w_1$ ,  $b_1$ ,  $w_2$  e  $b_2$  para cada variável de saída (representadas por matrizes de saída  $1 \times Q$ ) e também procedeu-se o teste para o ajuste de todas as variáveis juntas, através de uma matriz de saída  $4 \times Q$ .

### 6.5 Normalização dos dados.

A função erro do método das redes neurais (MATLAB) é um somatório dos desvios absolutos entre os valores obtidos através do modelo matemático desenvolvido e os calculados pela rede neural sobre todas as variáveis de saída escolhidas, que são as concentrações e temperaturas. Estas variáveis, evidentemente, possuem ordens de grandeza totalmente diferentes, como por exemplo, concentrações adimensionalizadas com valores de no máximo 1 a temperaturas de até 300 °C. Para evitar que os desvios sofram as influências das unidades escolhidas, é feita a normalização de todas as variáveis, garantindo assim a mesma contribuição dos desvios obtidos.

A normalização de todos os valores de entrada e saída foi feita no intervalo [0,1; 0,9]. Essa normalização é vantajosa pois uma análise das funções sigmoidais leva à conclusão de que, embora qualquer valor seja aceito como entrada, valores absolutos muito altos produzem como saída valores próximos de 1, e nessa região não há grandes variações na saída ao variar-se a entrada. Para cada tipo de parâmetro, determinou-se o menor e o maior

valor encontrado em todos os casos (no feixe e na fita separadamente). O menor valor ficou definido como sendo 0,1, e o maior, como 0,9.

Para o caso do perfil de velocidade do ar no forno e tipo de forno, em que não se tem nenhum valor numérico correspondente, apenas as informações de perfil paralelo ou perpendicular e forno isotérmico ou uniformemente variável, definiu-se arbitrariamente o forno isotérmico como correspondendo a 0,1 e o perpendicular a 0,9 e perfil uniforme 0,1 e variável 0,9.

## 6.6 Treinamento e Simulação da RN utilizando o software Matlab 6.0

Uma rede neuronal *Feedforward* com três camadas (Fig. 6.3) foi desenvolvida, treinada e analisada para cada caso em estudo (feixe e fita). Com o modelo de Redes Neurais definido e escolhido o conjunto de pontos que representará o processo, resta ajustar os pontos à Rede Neural. A seqüência básica de execução do programa no software Matlab 6.0 (Demuth, 2000), consiste em: criar a estrutura da rede e definir dos parâmetros **w1**, **b1**, **w2** e **b2** iniciais; treinar a Rede Neural e simular de valores de saída ajustados pelos novos valores dos parâmetros.

### 6.6.1 Criação da RN Feedforward

O primeiro passo para o treinamento uma rede *Feedforward* é criar a estrutura da rede. A função *newff* cria uma rede *Feedforward*. Algumas condições do modelo devem ser definidas como: as matrizes de entrada (**p**) e o tamanho da camada **Q**, e o número de neurônios na camada interna **S1**. Além disso, para que os melhores valores iniciais sejam calculados, recomenda-se que a matriz de entrada já contenha os valores máximos e mínimos possíveis para cada tipo de entrada **minmax(p)**. A função de transferência utilizada na primeira camada é a *tansig* e a função de transferência da camada de saída é a *purelin*. A regra de treinamento utilizada foi a de Levenberg-Marquardt (**trainlm**), uma otimização da regra de treinamento geral de redes de alimentação progressiva. Essa regra permite treinamentos mais rápidos que a regra geral, ou seja, atinge-se o erro quadrático médio (**MSE**) desejado em menos iterações; no entanto exige mais memória do computador.

O seguinte comando cria a Rede Neural:

```
net=newff([minmax(p)],[S1,Q],{'tansig','purelin'},'trainlm');
```

 (6.2)

Este comando cria e inicializa os pesos e conexões da rede; então a rede está pronta para o treinamento. O comando *newff* inicializará automaticamente os pesos.

### 6.6.2 Treinamento da RN

Uma vez inicializados os pesos e as conexões, a rede está pronta para o treinamento.

O processo de treinamento requer um conjunto de exemplos do comportamento da rede - conjunto de entrada **p** e saídas esperadas **t**. Durante o treinamento, os pesos e as conexões da rede são iterativamente ajustadas para minimizar a função de desempenho da rede. A função de desempenho de falhas para redes *Feedforward* é de erro (**MSE**) - a média do erro quadrado entre as saídas da rede **a** e as saídas esperadas **t**. Por esse método, os parâmetros da última camada (camada de saída) são ajustados a partir da matriz erro quadrático médio (**MSE**). Por sua vez os parâmetros das camadas anteriores (camadas internas) são recalculados a partir da mesma matriz de saída do sistema (**a**), da matriz peso (**w**) e da chamada matriz delta ( $\bar{d}$ ), da camada posterior. A matriz delta de uma camada de neurônios é a derivada da matriz erro de saída dessa camada, com relação à matriz de entrada da mesma camada. O comando usado para o treinamento é:

```
[net,tr]=train(net,p,t);
```

 (6.3)

### 6.6.3 Simulação e Teste da RN

Algumas condições da simulação devem ser definidas, como número máximo de iterações e o erro limite desejado (**MSE**). O processo de treinamento é executado até que o erro desejado seja atingido, ou até que se alcance o número máximo de iterações permitido. Terminado o processo de treinamento, o programa retorna os novos parâmetros da Rede Neural, além do número de iterações realizado, e do erro atingido após cada iteração. Terminado o processo de treinamento, o programa pode simular valores de saída a partir dos novos parâmetros da Rede Neural aplicados aos dados de entrada, utilizando-se o comando:

$$a = \text{sim}(\text{net}, p); \quad (6.4)$$

Com isso, pode-se comparar o conjunto de valores de saída obtido pela Rede Neural (**a**) com o conjunto de pontos desejado (**t**).

O desempenho de uma rede treinada pode ser medido pelos erros no treinamento e teste através de uma regressão linear entre a resposta da rede e os objetivos correspondentes. A sub-rotina `postreg` executa esta análise.

$$a = \text{sim}(\text{net}, p); \quad (6.5)$$

$$[m, b, r] = \text{postreg}(a, t) \quad (6.6)$$

Este comando retorna três parâmetros, que representam a melhor regressão linear entre as saídas desejadas (**t**) e as saídas da Rede Neural (**a**),  $a = \mathbf{m} \cdot t + \mathbf{b}$ . Para um ajuste perfeito ( $t = a$ ), **m** deveria ser 1, e **b** seria 0. A terceira variável devolvida por `postreg` é o coeficiente de correlação (**R**) entre as saídas da RN e as saídas esperadas. Se este número é igual a 1, então há uma correlação perfeita entre os objetivos (**t**) e produções (**a**).

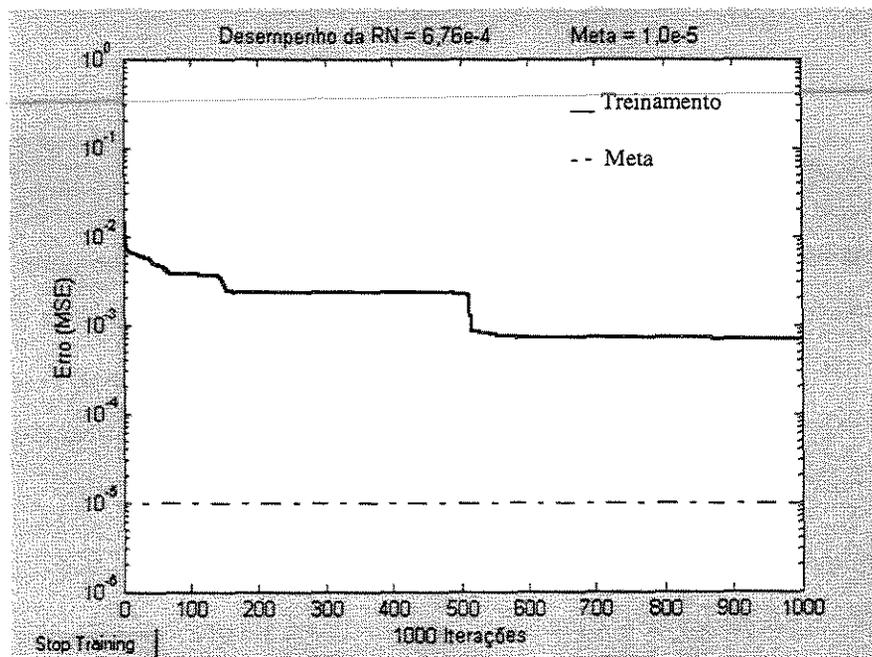
Conforme descrito procedeu-se à execução da seqüência programada com o objetivo de ajustar as RN para cada variável de saída separadamente e depois para uma Rede Neural contendo todas as variáveis de entrada e saída (tanto para a estabilização de um feixe como de uma fita de fibras PAN). Apresenta-se a seguir cada caso separadamente.

## 6.7 Resultados do Modelo Neural para a Estabilização do caso A

### 6.7.1 Temperatura no feixe ( $T_{\text{feixe}}$ )

Do total de 11 casos para estabilização de um feixe foram escolhidos 509 pontos para o treinamento da RN, portanto, a matriz de entrada (**p**) apresenta dimensão 6x509 e a matriz de saída 1x509. Os pontos foram escolhidos de forma que representassem bem os perfis de temperatura, priorizando pontos em que se observava grande variação. Procurou-se também regularizar os intervalos de tempo, mesmo quando não havia grandes variações nessas grandezas.

Os critérios de parada definidos para o treinamento da RN foram um erro limite (MSE) de  $1,0e-5$  e um número máximo de 1000 iterações (valores suficientes para a obtenção de bons ajustes como verificaremos a seguir). Primeiramente analisou-se o erro do treinamento em função do número de iterações para diferentes números de neurônios na camada interna durante o treinamento. A Figura 6.4 ilustra o tipo de curva obtida para o treinamento da RN com 5 neurônios na camada interna.

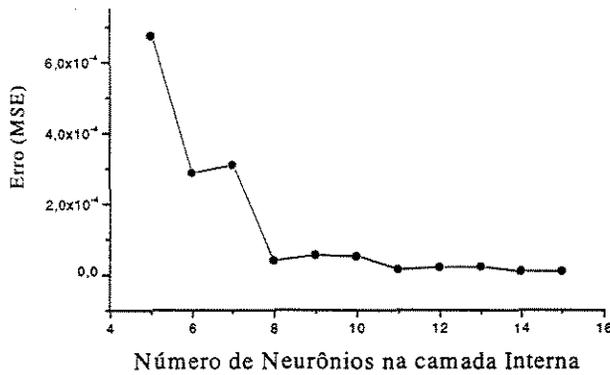


**Figura 6.4: Caso A ( $T_{\text{feixe}}$ ) - Erro (MSE) do treinamento, para  $S1 = 5$ , em função do número de iterações.**

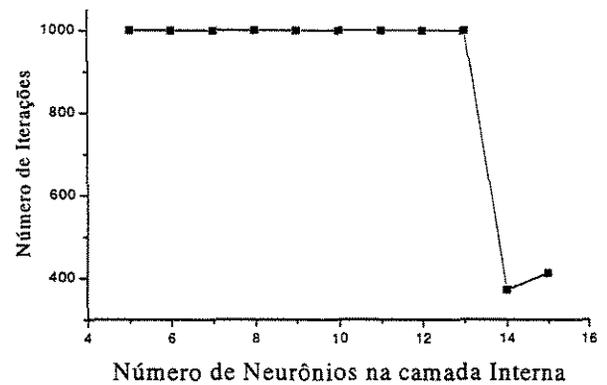
Para o caso de 5 neurônios na camada interna, o erro atingido após 1000 iterações foi de  $6,8e-4$ , e a meta definida de  $1,0e-5$  não foi alcançada. Foram realizados testes para mais neurônios e os resultados estão apresentados na Tabela 6.1. A intenção de se analisar estas curvas é a de encontrar o número ótimo de neurônios na camada interna, onde espera-se alcançar a meta definida para o erro com um menor número de iterações e menor número de neurônios possíveis, com resultados satisfatórios. Na Figura 6.5 temos a representação do desempenho do treinamento para diferentes números de neurônios na camada interna.

**Tabela 6.1:** Caso A ( $T_{\text{feixe}}$ ) - Estudo do erro (MSE) em função do número de iterações para diferentes números de neurônios na camada interna durante o treinamento.

Número de Iterações	Erro (MSE)	Número de Neurônios (S1)
1000	6,8e-4	5
1000	2,9e-4	6
1000	3,1e-4	7
1000	3,8e-5	8
1000	5,6e-5	9
1000	5,2e-5	10
1000	1,4e-5	11
1000	2,1e-5	12
1000	2,3e-5	13
372	1,0e-5	14
413	1,0e-5	15



(a)

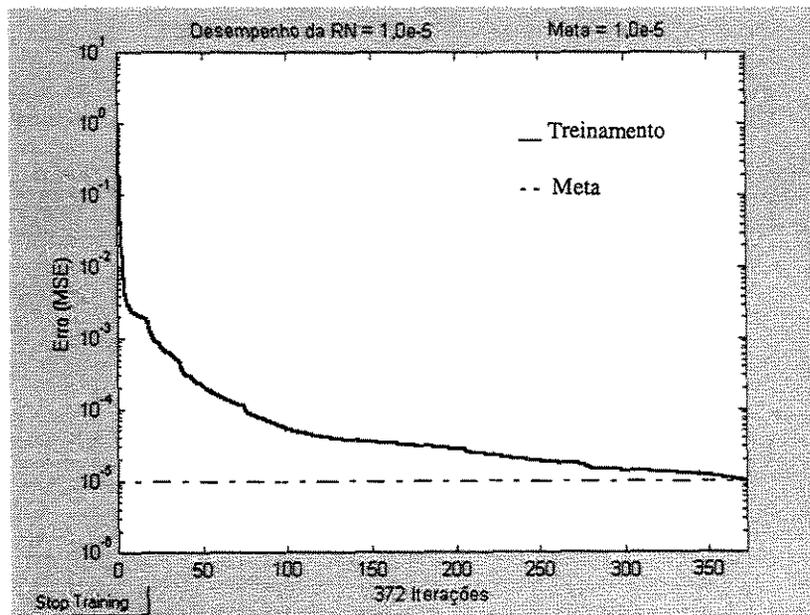


(b)

**Figura 6.5:** Caso A ( $T_{\text{feixe}}$ ) - (a) (MSE) do treinamento em função do número de neurônios na camada interna; (b) Número de iterações em função do número de neurônios na camada interna.

Analisando-se os valores da Tabela 6.1 e a Figura 6.5, verifica-se que existe um número ótimo de neurônios na camada interna em função do número de iterações e erro definido. Neste caso, o menor número de iterações para alcançar a meta de  $1,0e-5$  foi de 14 neurônios, portanto este é o melhor valor para o treinamento da RN. É importante lembrar que quanto maior o número de neurônios e iterações, mais lenta será a execução do programa, já que maior será o número de pesos sinápticos a serem ajustados.

A Figura a seguir apresenta o desempenho do treinamento para 14 neurônios (camada interna).



**Figura 6.6: Caso A ( $T_{\text{feixe}}$ ) - Erro (MSE) do treinamento, para  $S1 = 14$ , em função do número de iterações.**

Os resultados obtidos pelo treinamento da RN com  $S1 = 14$  são apresentados na Figura 6.7, através de uma comparação entre as saídas esperadas (t) e saídas da RN (a).

Na Figura 6.8 apresenta-se o teste para a avaliação do desempenho desta RN utilizando as demais entradas que ainda não foram apresentadas à rede. Trata-se somente da simulação das saídas pela RN a partir das novas entradas (conjunto teste - 1016 pontos) com a arquitetura obtida pelo treinamento. Esta simulação indica se a RN foi ou não capaz

de fazer generalizações, ou seja, se os valores simulados pela rede são ou não consistentes com os valores esperados.

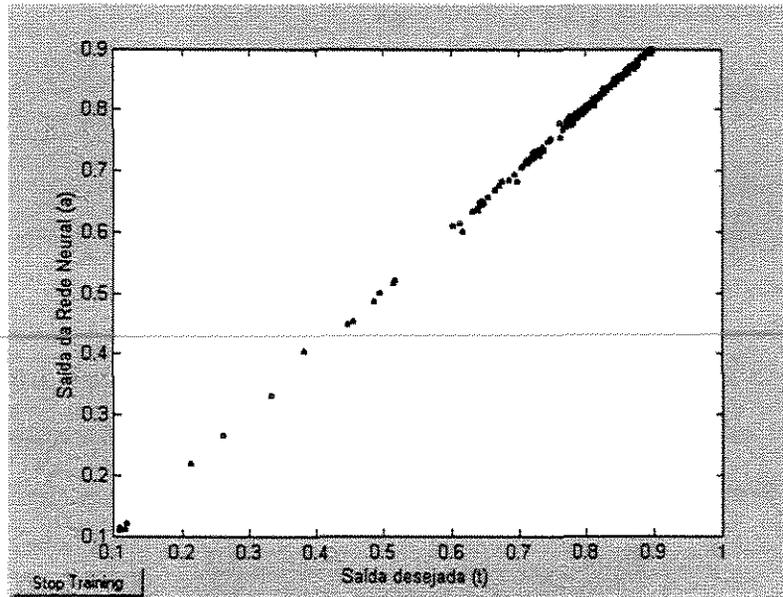


Figura 6.7: Caso A ( $T_{\text{feixe}}$ ) - Resposta do treinamento da RN, com  $S1 = 14$ : comparação entre as saídas da Rede Neural (a) e saídas desejadas (t).

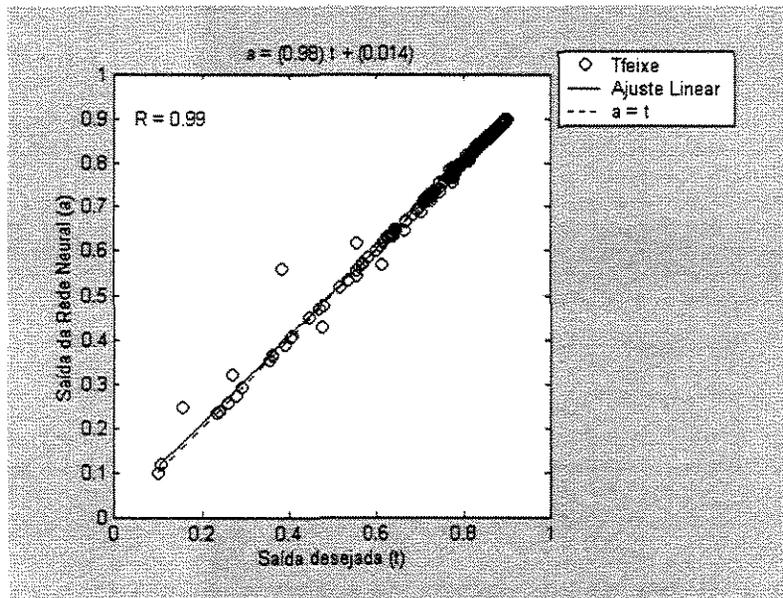


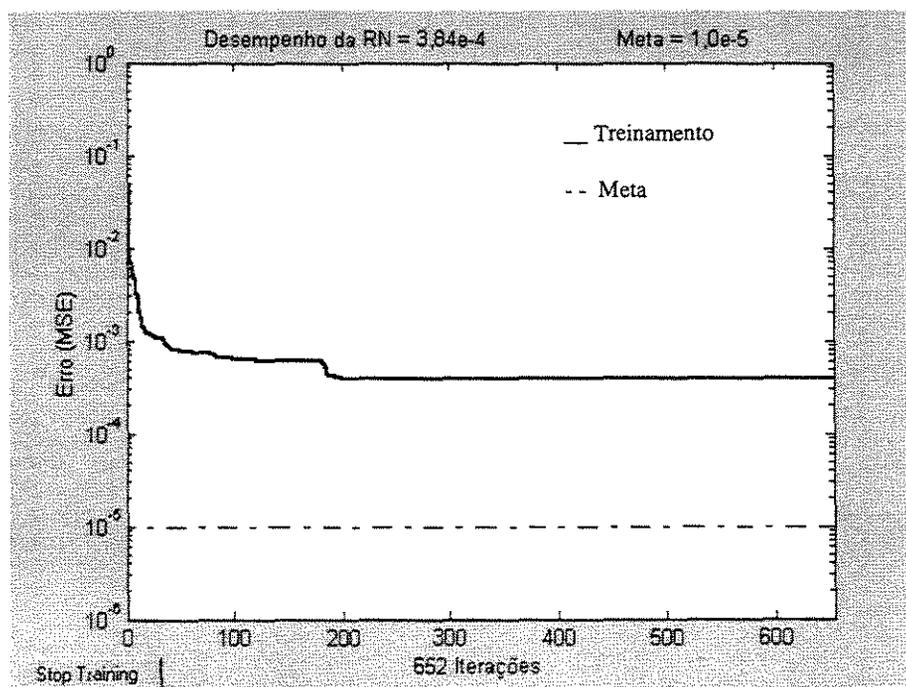
Figura 6.8: Caso A ( $T_{\text{feixe}}$ ) - Avaliação do desempenho da RN, através do melhor ajuste linear, para o conjunto de teste: comparação entre as saídas da RN (a) e saídas desejadas (t).

Na Figura 6.8 tem-se o melhor ajuste linear entre as saídas da RN (a) e as saídas esperadas (a) e este ajuste indica que a RN obtida tem um ótimo desempenho já que a regressão linear apresentou  $R = 0,99$ .

### 6.7.2 Concentração de grupos Nitrila ( $y_{cn}$ )

Para a mesma matriz de entrada  $6 \times 509$  avalia-se agora a resposta para a concentração de grupos nitrila ( $y_{cn}$ ). Definiu-se também para o treinamento destes dados uma meta de  $1,0e-5$  e um número máximo de 1000 iterações.

Para o caso de 5 neurônios na camada interna o erro atingido após 1000 iterações foi de  $3,8e-4$ , e a meta definida de  $1,0e-5$  não foi alcançada. Foram realizados testes para mais neurônios e os resultados estão apresentados na Tabela 6.2.



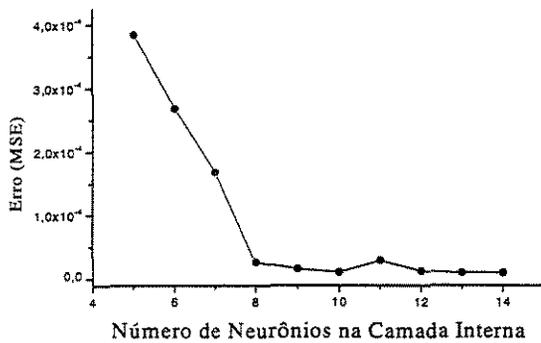
**Figura 6.9:** Caso A ( $y_{cn}$ ) - Erro (MSE) do treinamento, para  $S1 = 5$ , em função do número de iterações.

Como no caso da temperatura, analisou-se o erro do treinamento em função do número de iterações para diferentes números de neurônios na camada interna durante o treinamento. A Figura 6.9 ilustra a curva obtida para o teste da RN com 5 neurônios na camada interna.

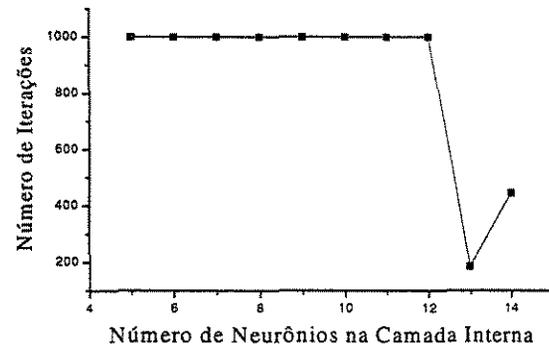
**Tabela 6.2:** Caso A ( $y_{cn}$ ) - Estudo do erro (MSE) em função do número de iterações para diferentes números de neurônios na camada interna durante o treinamento.

Número de Iterações	Erro (MSE)	Número de Neurônios (S1)
1000	3,8e-4	5
1000	2,7e-4	6
1000	1,7e-4	7
1000	2,7e-5	8
1000	1,6e-5	9
1000	1,2e-5	10
1000	3,0e-5	11
1000	1,3e-5	12
186	1,0e-5	13
446	1,0e-5	14

A Figura 6.10 representa graficamente estes pontos. Neste caso, o menor número de iterações para alcançar a meta de  $1,0e-5$  foi de 13 neurônios na camada interna, portanto este é o melhor valor para o número de neurônios.



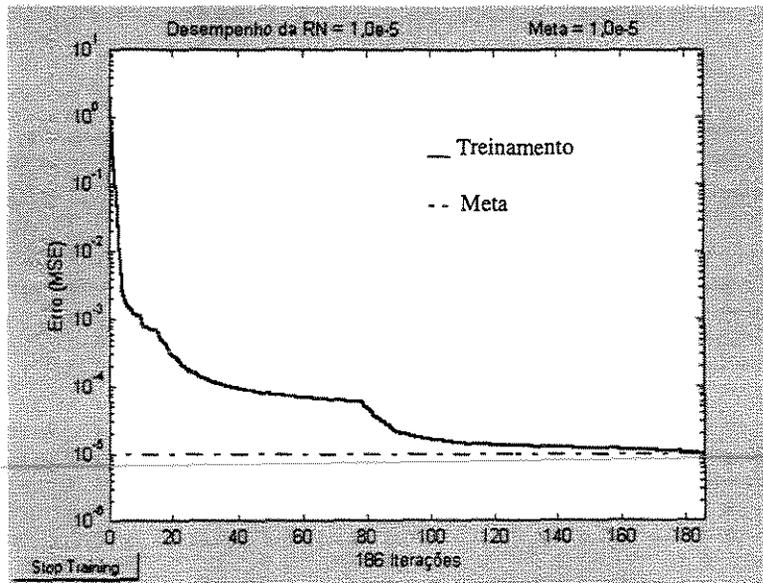
(a)



(b)

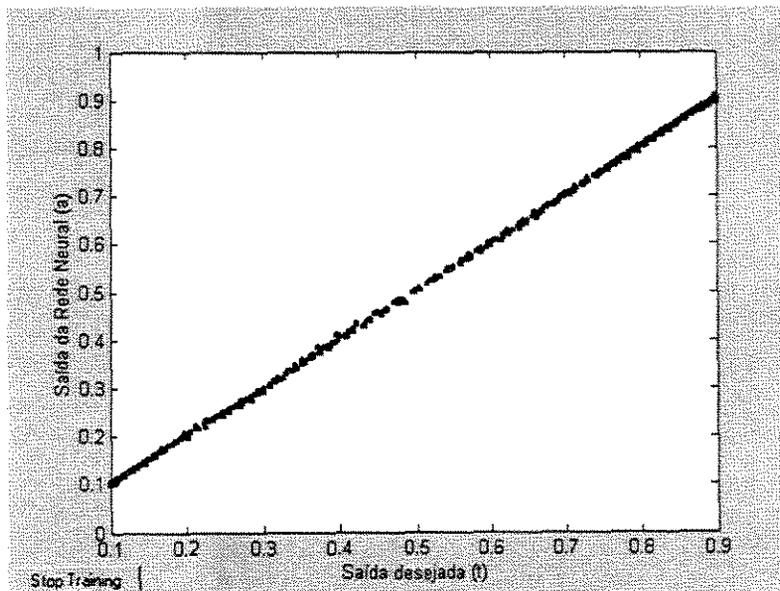
**Figura 6.10:** Caso A ( $y_{cn}$ ) - (a) (MSE) do treinamento em função do número de neurônios na camada interna; (b) número de iterações em função do número de neurônios na camada interna.

A Figura 6.11 acompanha o desempenho do treinamento para 13 neurônios na camada interna.



**Figura 6.11: Caso A ( $y_{cn}$ ) - Erro (MSE) do treinamento para  $S1 = 13$ , em função do número de iterações.**

Os resultados obtidos pela RN com  $S1 = 13$  e 186 iterações, são apresentados na Figura 6.12.



**Figura 6.12: Caso A ( $y_{cn}$ ) - Resposta do treinamento da RN com  $S1 = 13$ : comparação entre as saídas da Rede Neural e saídas desejadas.**

A seguir aplica-se o teste para a avaliação do desempenho desta RN utilizando o conjunto teste. A Figura 6.13 indica que a RN obtida tem um excelente ajuste ( $R = 1$ ).

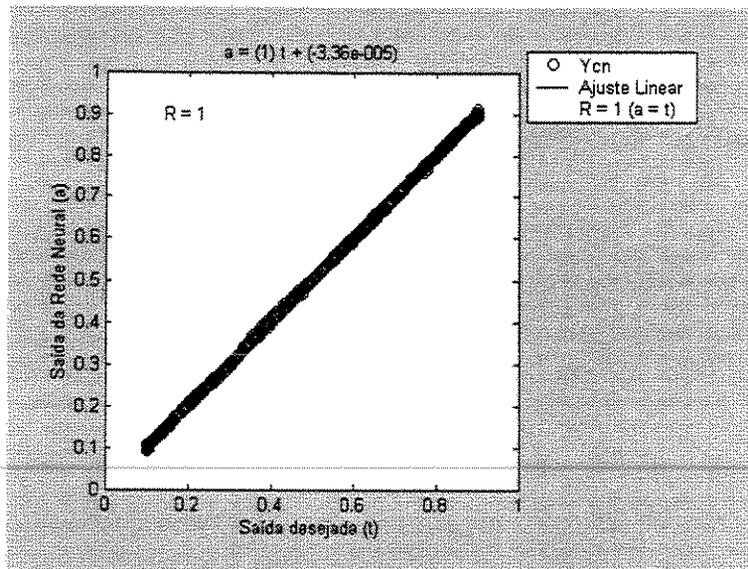


Figura 6.13: Caso A ( $y_{cn}$ ) - Avaliação do desempenho da RN, através do melhor ajuste linear, para o conjunto de teste: comparação entre as saídas da RN (a) e saídas desejadas (t).

### 6.7.3 Concentração de ligações carbono-carbono desidrogenadas ( $y_{c=c}$ )

Definiu-se para o treinamento da RN para a concentração de ligações carbono-carbono um erro limite de  $1,0e-5$  e um número máximo de iterações de 1000. A Figura 6.14 mostra o erro treinamento da RN com 5 neurônios na camada interna.

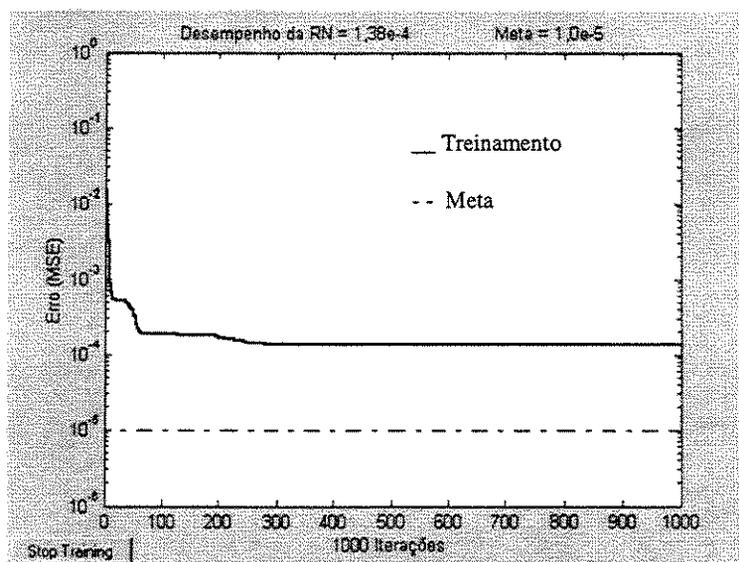


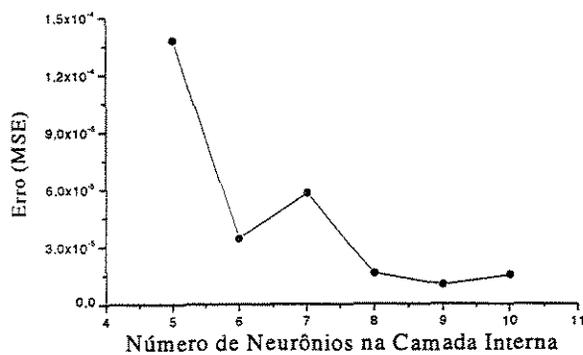
Figura 6.14: Caso A ( $y_{c=c}$ ) - Erro (MSE) do treinamento, para  $S1 = 5$ , em função do número de iterações.

Para o caso de 5 neurônios na camada interna o erro atingido após 1000 iterações foi de  $1,4e-4$ , e meta definida de  $1,0e-5$  não foi alcançada. Os treinamentos para mais neurônios estão apresentados na Tabela 6.3.

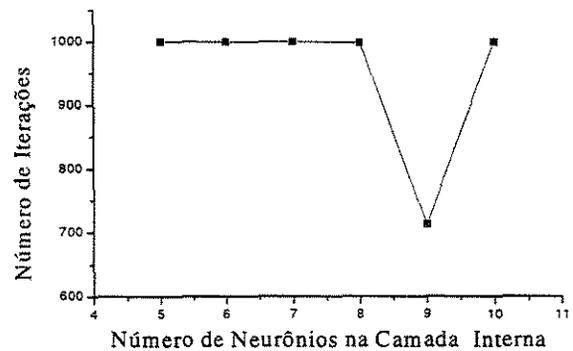
**Tabela 6.3:** Caso A ( $y_{c=c}$ ) - Estudo do erro (MSE) em função do número de iterações para diferentes números de neurônios na camada interna durante o treinamento.

Número de Iterações	Erro (MSE)	Número de Neurônios (S1)
1000	$1,4e-4$	5
1000	$3,4e-5$	6
1000	$5,8e-5$	7
1000	$1,6e-5$	8
713	$1,0e-5$	9
1000	$1,5e-5$	10

Neste caso, o menor número de iterações para alcançar a meta de  $1,0e-5$  foi de 9 neurônios na camada interna, portanto este é o melhor valor para o número de neurônios.



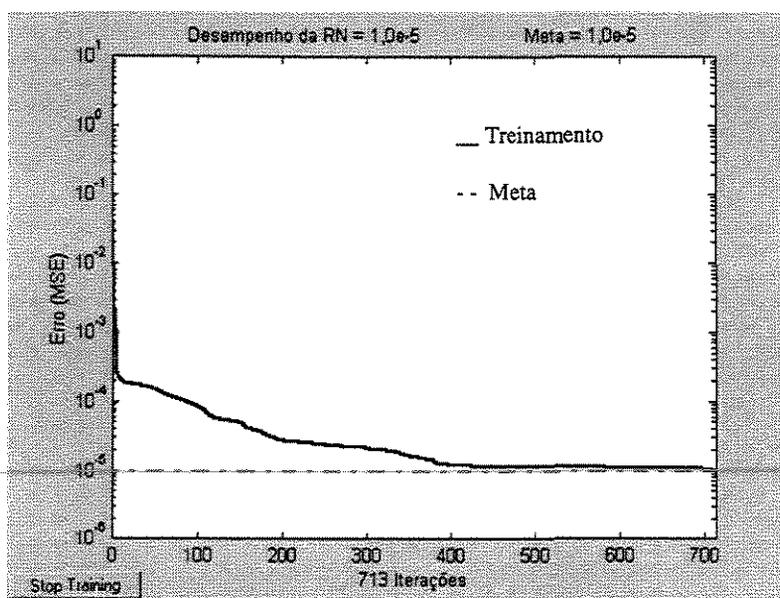
(a)



(b)

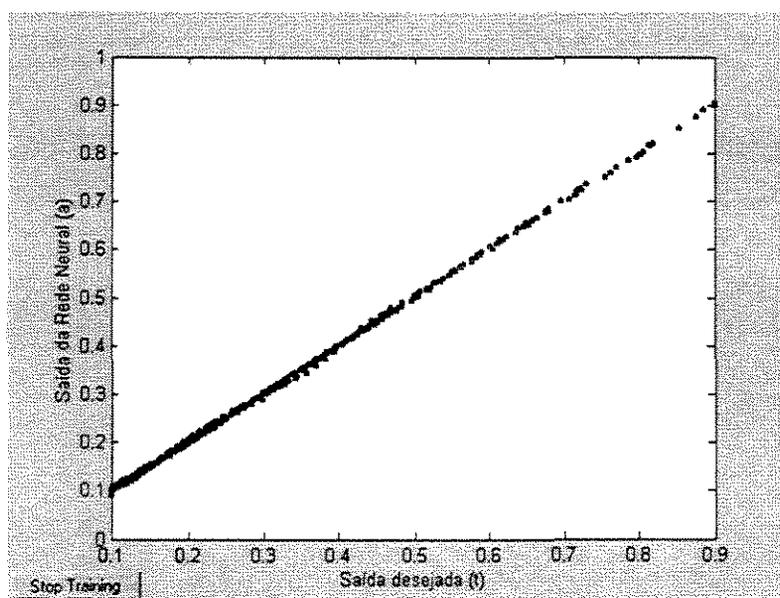
**Figura 6.15:** Caso A ( $y_{c=c}$ ) - (a) (MSE) do treinamento em função do número de neurônios na camada interna; (b) número de iterações em função do número de neurônios na camada interna.

A Figura 6.16 acompanha o desempenho do treinamento para 9 neurônios na camada interna.



**Figura 6.16: Caso A ( $y_{c=c}$ ) - Erro (MSE) do treinamento, para  $S1 = 9$ , em função do número de iterações.**

Os resultados da Rede Neural com  $S1 = 9$  e 713 iterações, são apresentados na Figura 6.17.



**Figura 6.17: Caso A ( $y_{c=c}$ ) - Resposta do treinamento da RN com  $S1 = 9$ : comparação entre as saídas da Rede Neural e saídas desejadas.**

A Figura 6.18 indica que a RN obtida tem um ajuste perfeito ( $R = 1,0$ ).

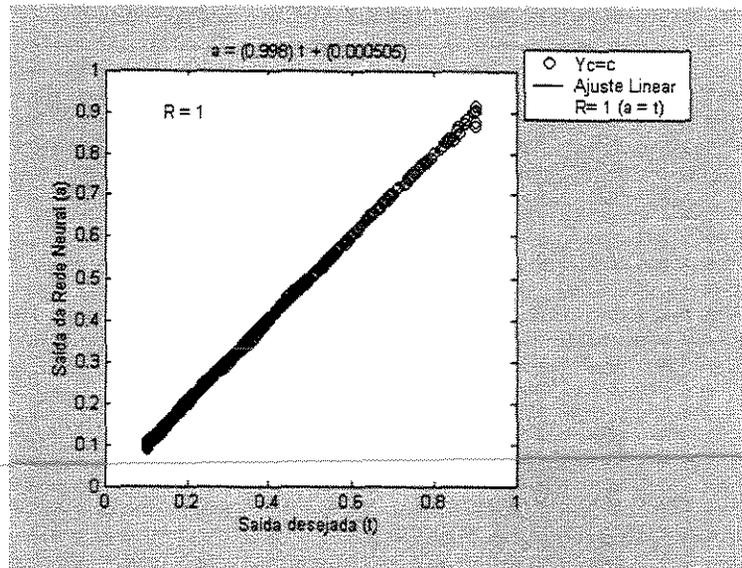


Figura 6.18: Caso A ( $y_{c=c}$ ) - Avaliação do desempenho da RN, através do melhor ajuste linear, para o conjunto de teste: comparação entre as saídas da RN (a) e saídas desejadas (t).

6.7.4 Concentração de grupos oxigênio ligados às moléculas de polímero ( $y_o$ )

Definiu-se para o treinamento da RN um erro limite de  $1,0e-5$  e um número máximo de 1000 iterações. A Figura 6.19 apresenta o treinamento para 5 neurônios na camada interna.

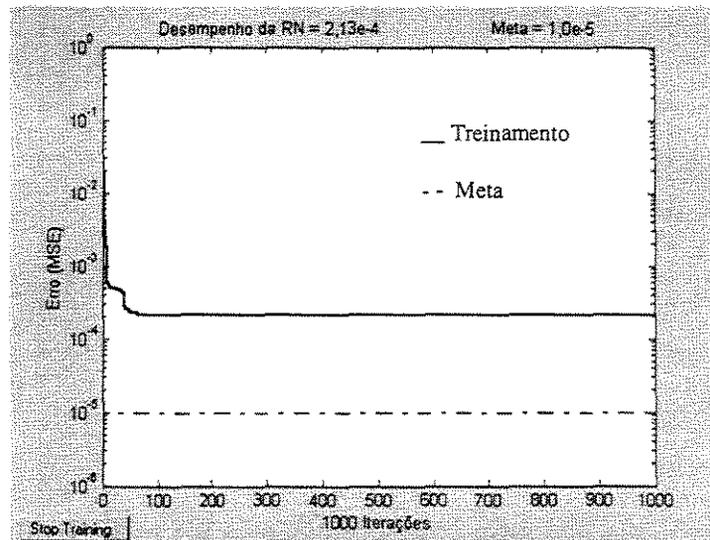
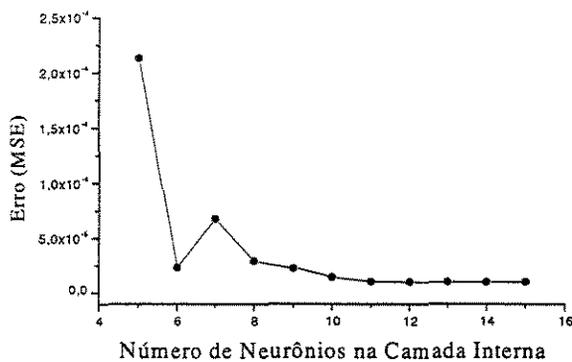


Figura 6.19: Caso A ( $y_o$ ) - Erro (MSE) do treinamento, para  $S1 = 5$ , em função do número de iterações.

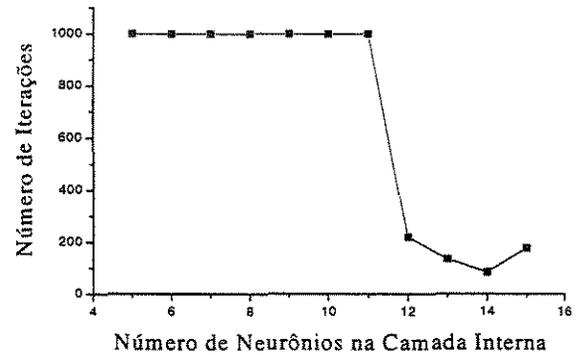
Para o caso de 5 neurônios na camada interna o erro atingido após 1000 iterações foi de  $2,13 \times 10^{-4}$ , e meta definida de  $1,0 \times 10^{-5}$  não foi alcançada. Os treinamentos para mais neurônios estão apresentados na Tabela 6.4 e Figura 6.20.

**Tabela 6.4:** Caso A ( $y_0$ ) - Estudo do erro (MSE) em função do número de iterações para diferentes números de neurônios na camada interna durante o treinamento.

Número de Iterações	Erro (MSE)	Número de Neurônios (S1)
1000	$2,1 \times 10^{-4}$	5
1000	$2,3 \times 10^{-5}$	6
1000	$6,8 \times 10^{-5}$	7
1000	$3,0 \times 10^{-5}$	8
1000	$2,3 \times 10^{-5}$	9
1000	$1,4 \times 10^{-5}$	10
1000	$1,0 \times 10^{-5}$	11
216	$1,0 \times 10^{-5}$	12
134	$1,0 \times 10^{-5}$	13
84	$1,0 \times 10^{-5}$	14
178	$1,0 \times 10^{-5}$	15



(a)



(b)

**Figura 6.20:** Caso A ( $y_0$ ) - (a) (MSE) do treinamento em função do número de neurônios na camada interna; (b) número de iterações em função do número de neurônios na camada interna.

O menor número de iterações para alcançar a meta foi de 14 neurônios na camada interna. A Figura a seguir acompanha o desempenho do treinamento para 14 neurônios na camada interna.

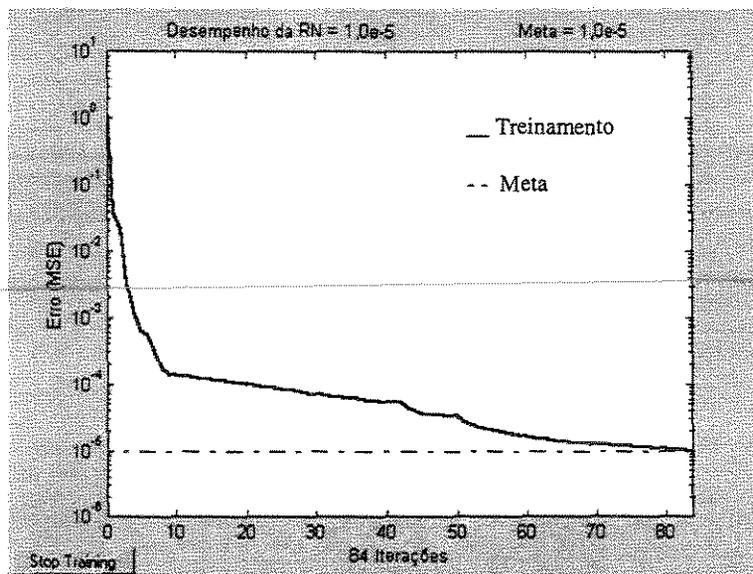


Figura 6.21: Caso A ( $y_0$ ) - Erro (MSE) do treinamento, para  $S1 = 14$ , em função do número de iterações.

Os resultados obtidos pela RN com  $S1 = 14$ , são apresentados na Figura 6.22.

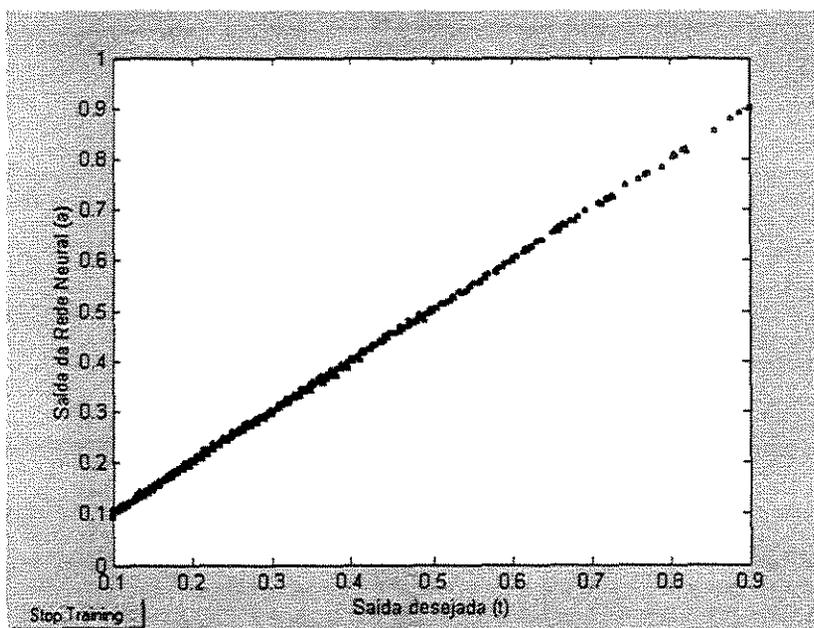
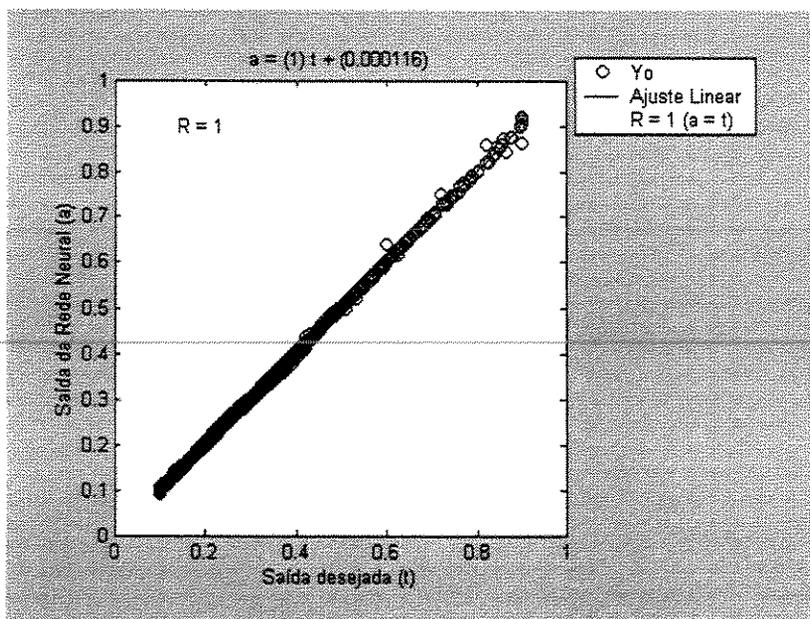


Figura 6.22: Caso A ( $y_0$ ) - Resposta do treinamento da RN com  $S1 = 14$ : comparação entre as saídas da Rede Neural (a) e saídas desejadas(t).

A seguir aplica-se o teste para a avaliação do desempenho desta RN. A RN obtida tem um ótimo desempenho ( $R = 1,0$ ).

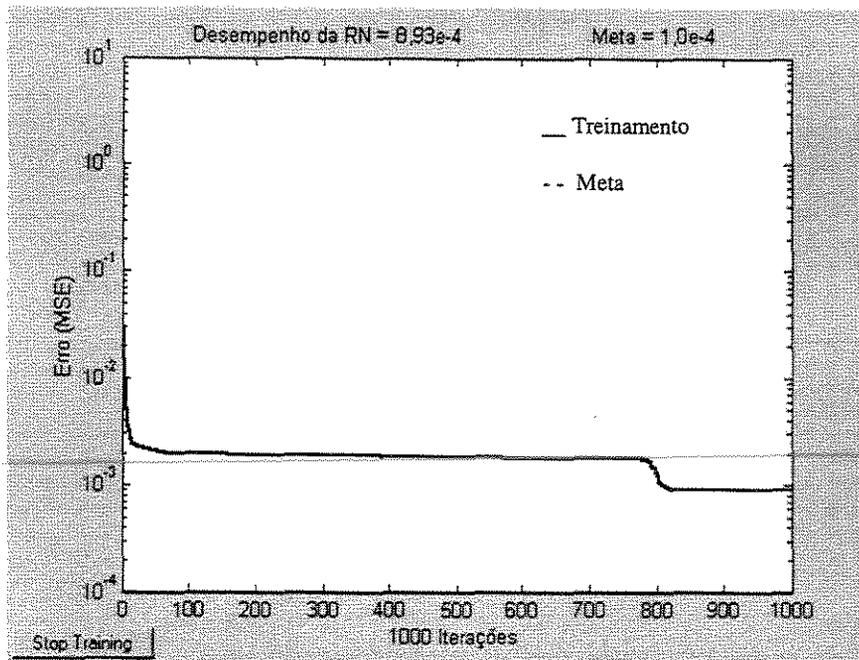


**Figura 6.23: Caso A ( $y_0$ ) - Avaliação do desempenho da RN, através do melhor ajuste linear, para o conjunto de teste: comparação entre as saídas da RN (a) e saídas desejadas (t).**

### 6.7.5 Rede Neural global.

A última Rede Neural a ser ajustada contém todas as variáveis de saída em estudo juntas, a temperatura e as concentrações, formando uma matriz  $4 \times 509$ . Conforme esperado, o ajuste foi mais difícil e lento do que para os outros casos. Definiu-se então um erro limite maior de  $1,0 \times 10^{-4}$  e número máximo de iterações igual a 1000. Primeiramente analisou-se o erro do treinamento em função do número de iterações para diferentes números de neurônios na camada interna durante o treinamento. A Figura 6.24 ilustra o tipo de curva obtida para o teste da RN com 5 neurônios na camada interna.

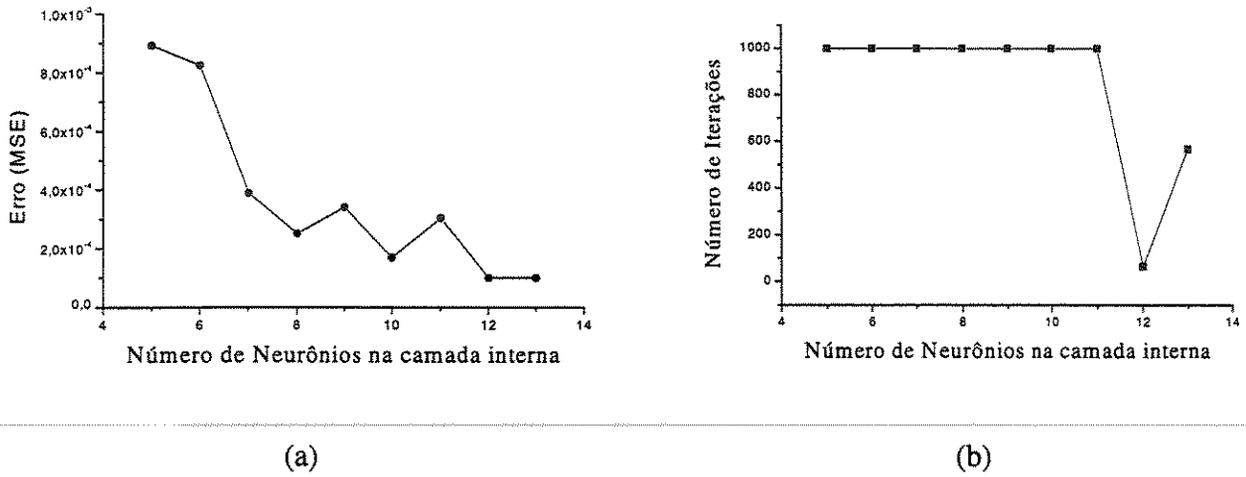
Para o caso de 5 neurônios na camada interna o erro atingido após 1000 iterações foi de  $8,9 \times 10^{-4}$ , e a meta definida de  $1,0 \times 10^{-4}$  não foi alcançada. Foram realizados testes para mais neurônios e os resultados estão apresentados na Tabela 6.5 e Figura 6.25.



**Figura 6.24:** Caso A (RN global) - Erro (MSE) do treinamento, para S1 = 5, em função do número de iterações.

**Tabela 6.5:** Caso A (RN global) - Estudo do erro (MSE) em função do número de iterações para diferentes números de neurônios na camada interna durante o treinamento.

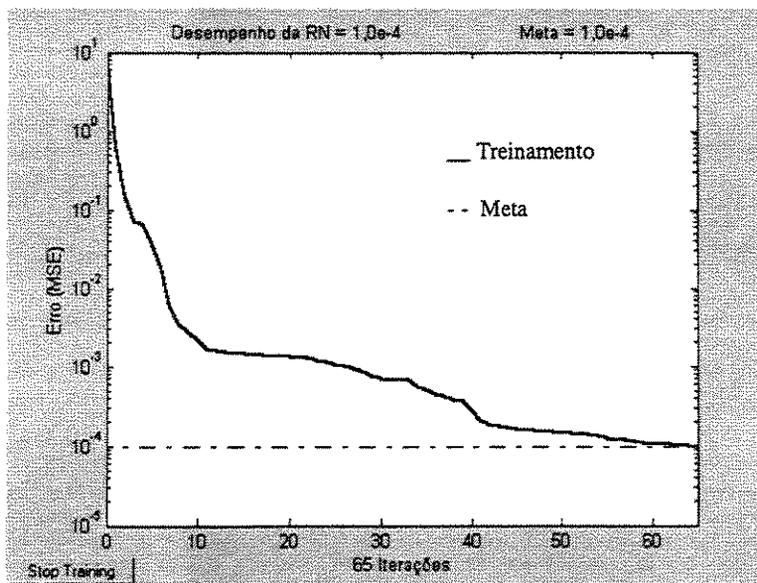
Número de Iterações	Erro (MSE)	Número de Neurônios (S1)
1000	8,9e-4	5
1000	8,3e-4	6
1000	3,9e-4	7
1000	2,5e-4	8
1000	3,4e-4	9
1000	1,7e-4	10
1000	3,0e-4	11
65	1,0e-4	12
567	1,0e-4	13



**Figura 6.25: Caso A (RN global) - (a) (MSE) do treinamento em função do número de neurônios na camada interna; (b) número de iterações em função do número de neurônios na camada interna.**

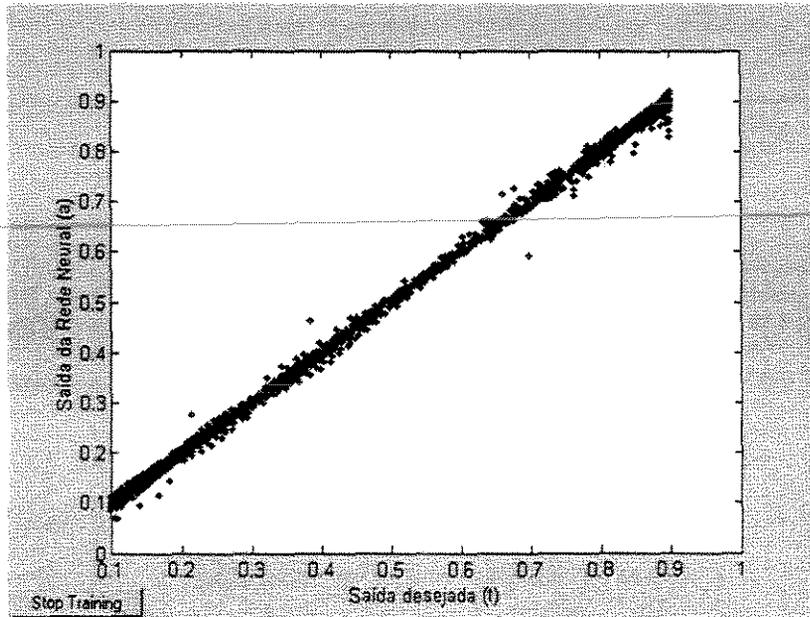
Analisando a Tabela 6.5 e a Figura 6.25 conclui-se que a melhor opção de treinamento é com 12 neurônios na camada interna, onde se atinge o erro limite de 1,0 e-4 com 65 iterações.

A Figura 6.26 apresenta o desempenho do treinamento para 12 neurônios na camada interna.



**Figura 6.26: Caso A (RN global) - Erro (MSE) do treinamento, para S1 = 12, em função do número de iterações.**

Os resultados a seguir foram obtidos pela Rede Neural global com  $S1 = 12$ . Apesar do erro definido neste caso ser maior que nos ajustes das variáveis separadamente, o resultado obtido foi muito bom, como verificado pelo ajuste linear obtido pela simulação do conjunto teste.



**Figura 6.27: Caso A (RN global) - Resposta do treinamento da RN com  $S1 = 12$ : comparação entre as saídas da Rede Neural (a) e saídas desejadas (t).**

A seguir (Figura 6.28) aplica-se o teste para a avaliação do desempenho desta RN para as demais entradas que ainda não foram apresentadas à rede.

O ajuste linear é obtido para cada variável de saída separadamente. Os Gráficos 6.29, 6.30, 6.31 e 6.32 indicam que a RN obtida tem um ótimo desempenho já que as regressões lineares apresentaram  $R = 0,98$ ,  $R = 0,99$ ,  $R = 0,99$  e  $R = 0,99$  respectivamente.

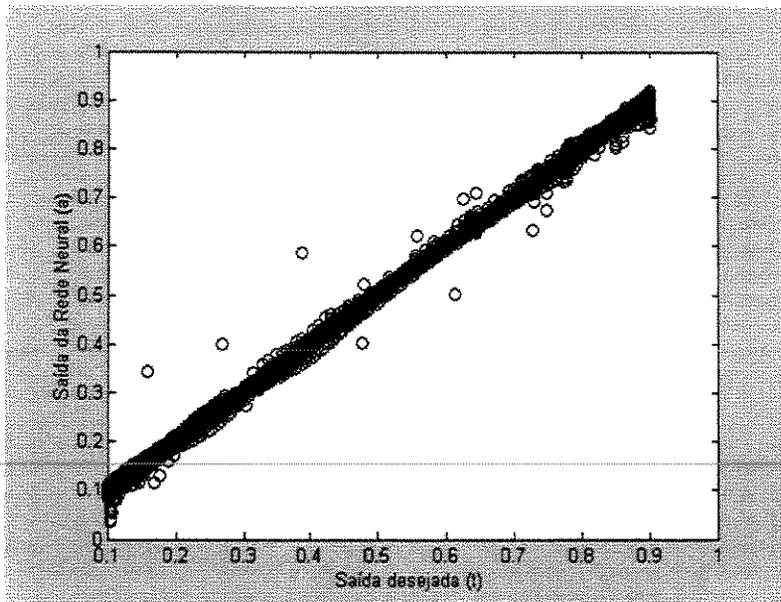


Figura 6.28: Caso A (RN global) - Avaliação do desempenho da RN para o conjunto de teste: comparação entre as saídas da Rede Neural (a) e saídas desejadas (t).

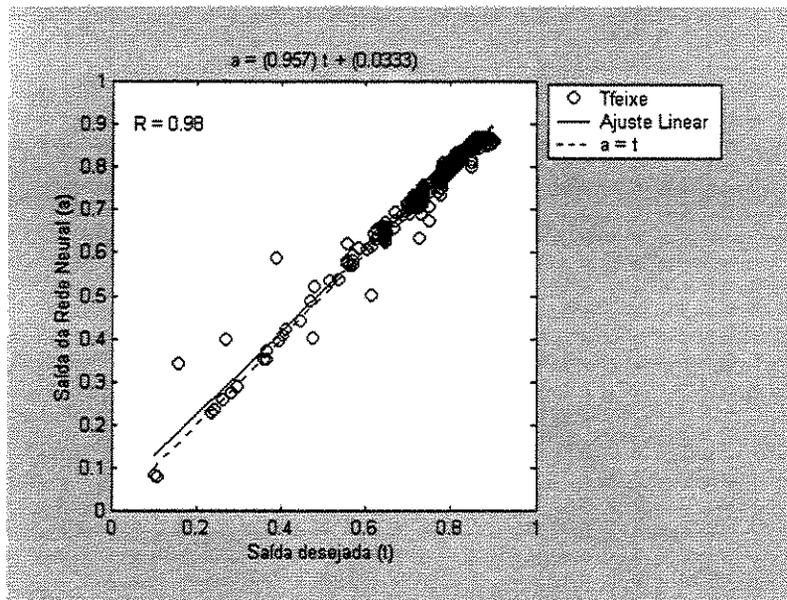


Figura 6.29: Caso A (RN global,  $T_{feixe}$ ) - Avaliação do desempenho da RN, através do melhor ajuste linear, para o conjunto de teste: comparação entre as saídas da RN (a) e saídas desejadas (t).

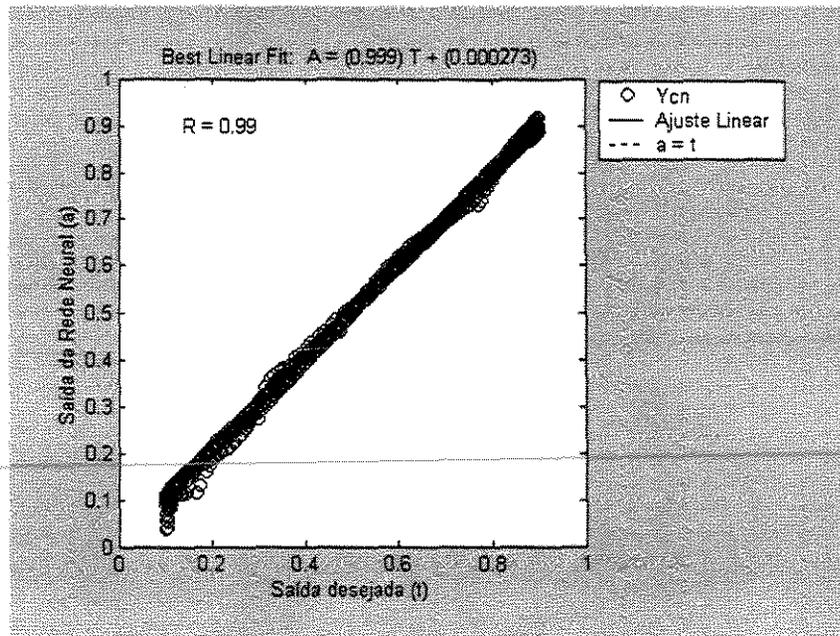


Figura 6.30: Caso A (RN global,  $y_{CN}$ ) - Avaliação do desempenho da RN, através do melhor ajuste linear, para o conjunto de teste: comparação entre as saídas da RN (a) e saídas desejadas (t).

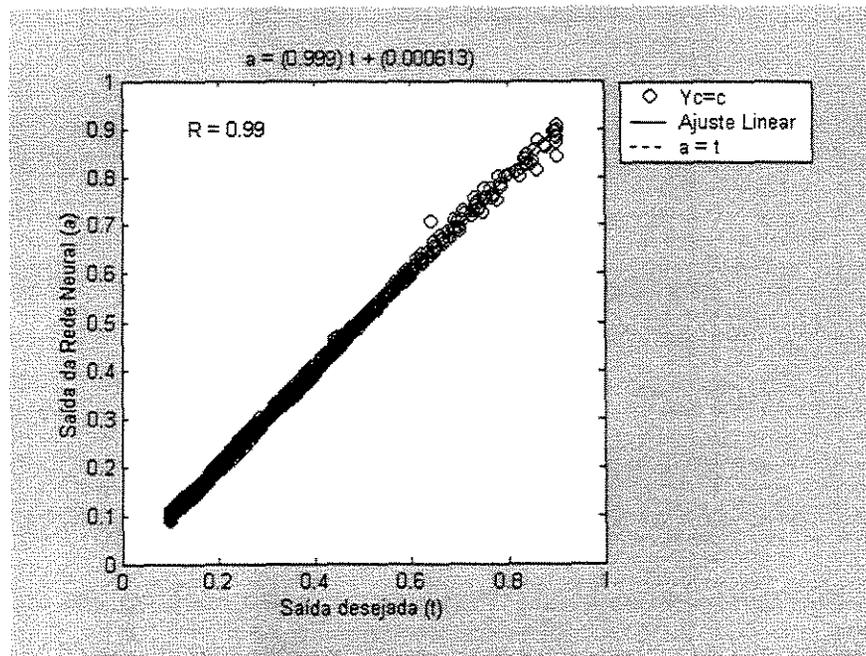
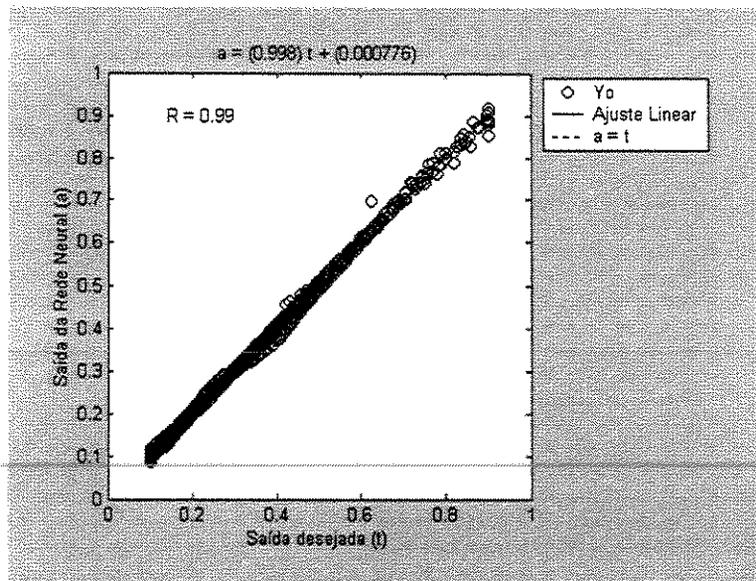


Figura 6.31: Caso A (RN global,  $y_{C=C}$ ) - Avaliação do desempenho da RN, através do melhor ajuste linear, para o conjunto de teste: comparação entre as saídas da RN (a) e saídas desejadas (t).



**Figura 6.32: Caso A (RN global,  $y_0$ ) - Avaliação do desempenho da RN, através do melhor ajuste linear, para o conjunto de teste: comparação entre as saídas da RN (a) e saídas desejadas (t).**

## 6.8 Resultados do Modelo Neural para a Estabilização do caso B

### 6.8.1 Temperatura na fita ( $T_{fita}$ )

Do total de 9 casos para estabilização de uma fita foram escolhidos 439 pontos para o treinamento da RN, portanto, a matriz de entrada (p) apresenta dimensão  $5 \times 439$  e a matriz de saída  $1 \times 439$ . Definiu-se para o treinamento da RN para a temperatura um erro limite de  $1,0e-5$  e um número máximo de 1000 iterações. A Figura 6.33 mostra o treinamento da RN com 3 neurônios e os testes para mais neurônios estão apresentados na Tabela 6.6 e Figura 6.34.

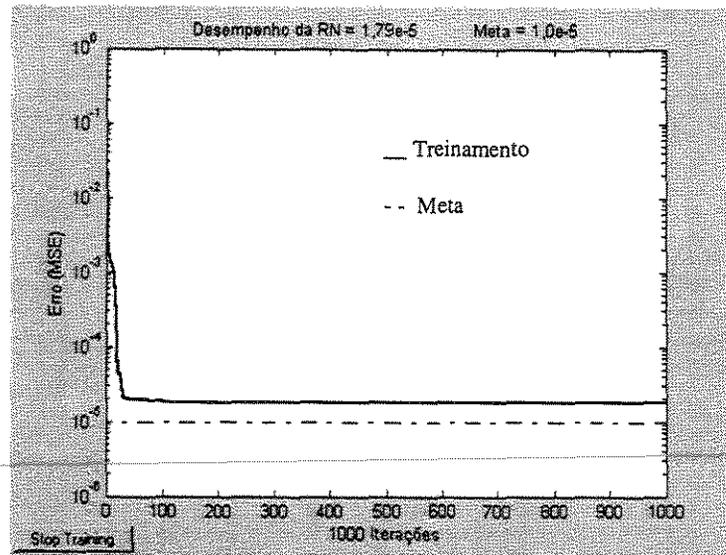
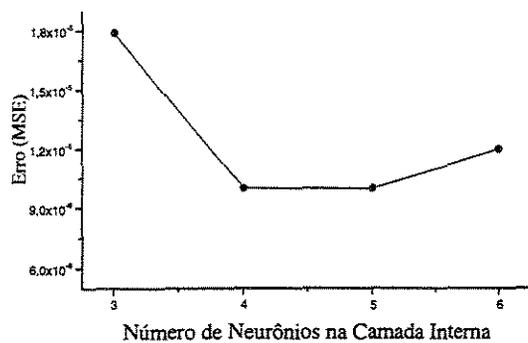


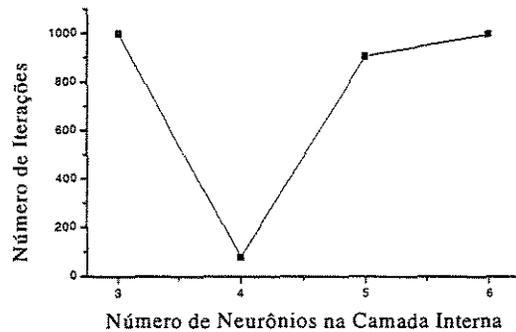
Figura 6.33: Caso B ( $T_{fita}$ ) - Erro (MSE) do treinamento, para  $S1 = 3$ , em função do número de iterações.

Tabela 6.6: Caso B ( $T_{fita}$ ) - Estudo do erro (MSE) em função do número de iterações para diferentes números de neurônios na camada interna durante o treinamento.

Número de Iterações	Erro (MSE)	Número de Neurônios ( $S1$ )
1000	1,8e-5	3
80	1,0e-5	4
908	1,0e-5	5
1000	1,2e-5	6



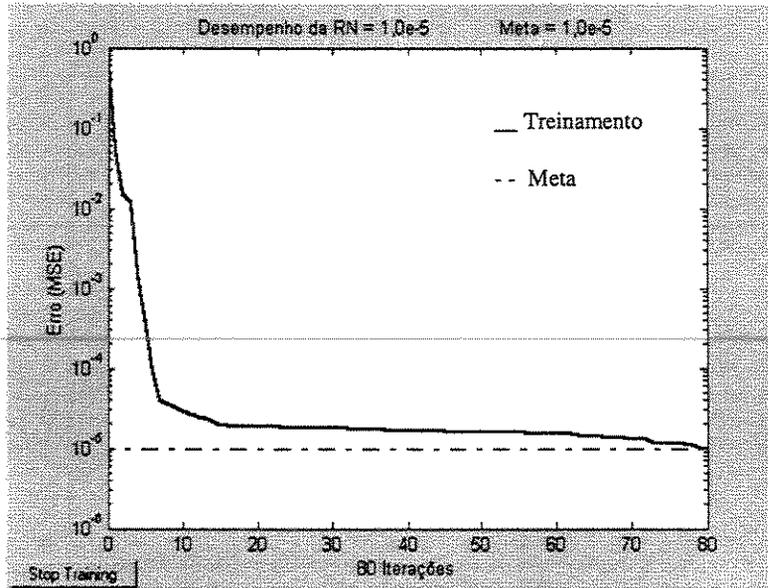
(a)



(b)

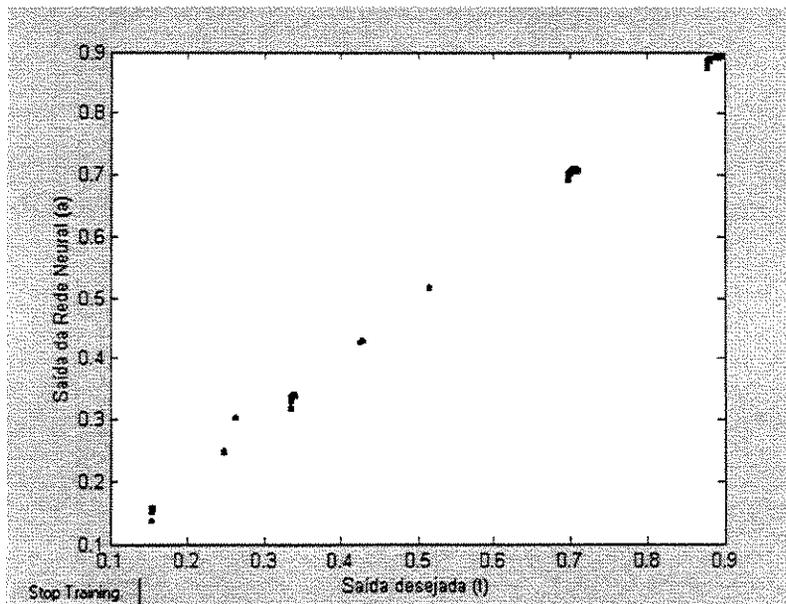
Figura 6.34: Caso B ( $T_{fita}$ ) - (a) (MSE) do treinamento em função do número de neurônios na camada interna; (b) número de iterações em função do número de neurônios na camada interna.

Neste caso definimos  $S1 = 4$  como o melhor valor para o treinamento. Na Figura 6.35 temos o desempenho do treinamento para 4 neurônios na camada interna.



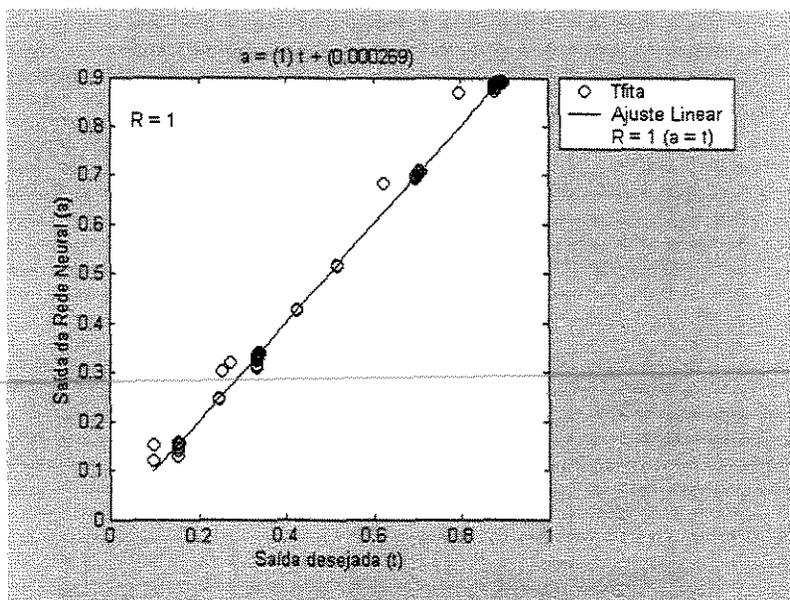
**Figura 6.35: Caso B ( $T_{fita}$ ) - Erro (MSE) do treinamento, para  $S1 = 4$ , em função do número de iterações.**

Os resultados obtidos para a temperatura da fita com  $S1 = 4$ , são apresentados na Figura 6.36 através de uma comparação entre as saídas esperadas ( $t$ ) e saídas da RN ( $a$ ).



**Figura 6.36: Caso B ( $T_{fita}$ ) - Resposta do treinamento da RN com  $S1 = 4$ : comparação entre as saídas da Rede Neural ( $a$ ) e saídas desejadas ( $t$ ).**

A seguir aplica-se o teste para a avaliação do desempenho desta RN.

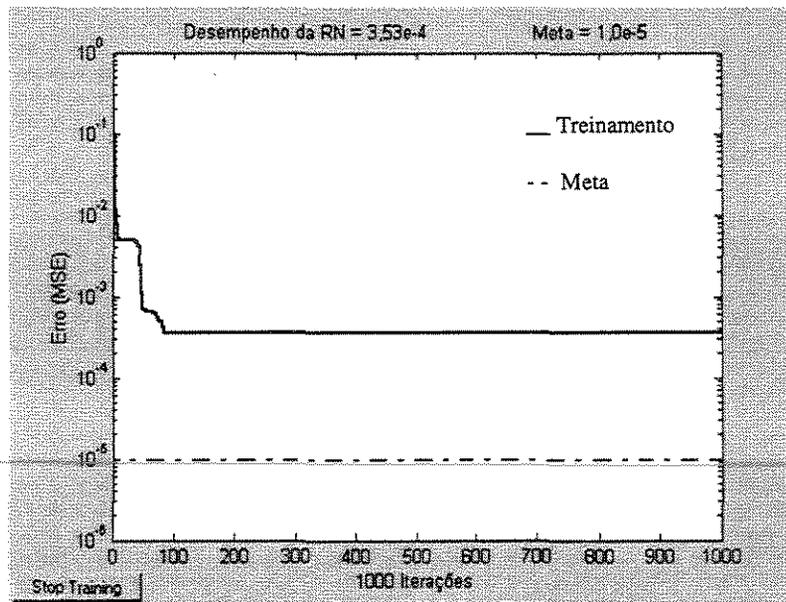


**Figura 6.37: Caso B ( $T_{fita}$ ) - Avaliação do desempenho da RN, através do melhor ajuste linear, para o conjunto de teste: comparação entre as saídas da RN (a) e saídas desejadas (t).**

A Figura 6.37 indica que a RN obtida tem um excelente desempenho ( $R = 1$ ).

### 6.8.2 Concentração de grupos Nitrila ( $y_{cn}$ )

Definiu-se para o treinamento da RN um erro limite de  $1,0e-5$  e um número máximo de 1000 iterações. A Figura 6.38 acompanha o treinamento da RN com 4 neurônios na camada interna. Para o caso de 4 neurônios na camada interna o erro atingido após 1000 iterações foi de  $3,5e-4$ , e a meta definida de  $1,0e-5$  não foi alcançada.

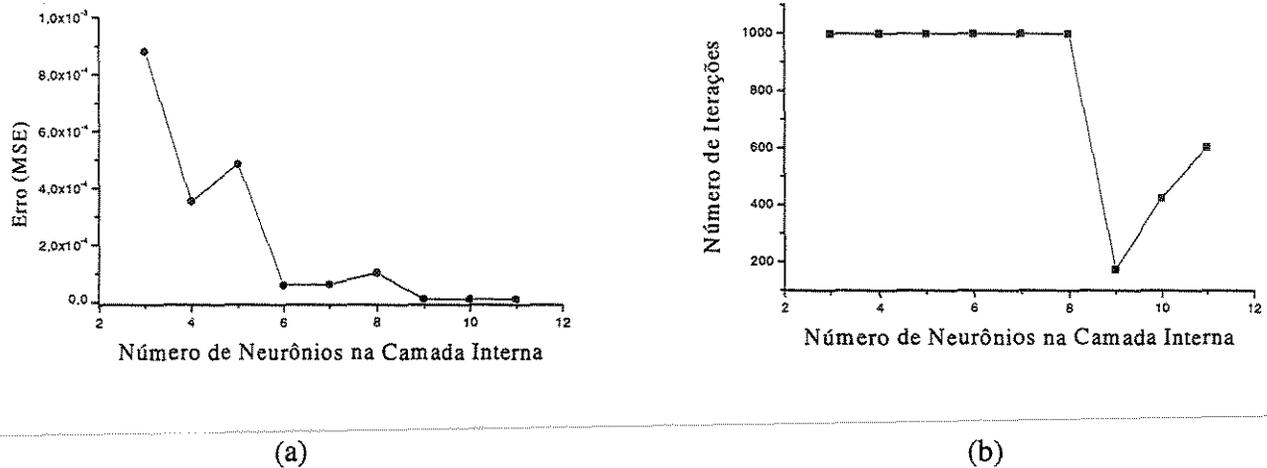


**Figura 6.38:** Caso B ( $y_{cn}$ ) - Erro (MSE) da RN, para  $S1 = 4$ , em função do número de iterações.

Foram realizados testes para o erro e o número de iterações em função do número de neurônios, apresentados na Tabela 6.7 e Figura 6.39.

**Tabela 6.7:** Caso B ( $y_{cn}$ ) - Estudo do erro (MSE) em função do número de iterações para diferentes números de neurônios na camada interna durante o treinamento.

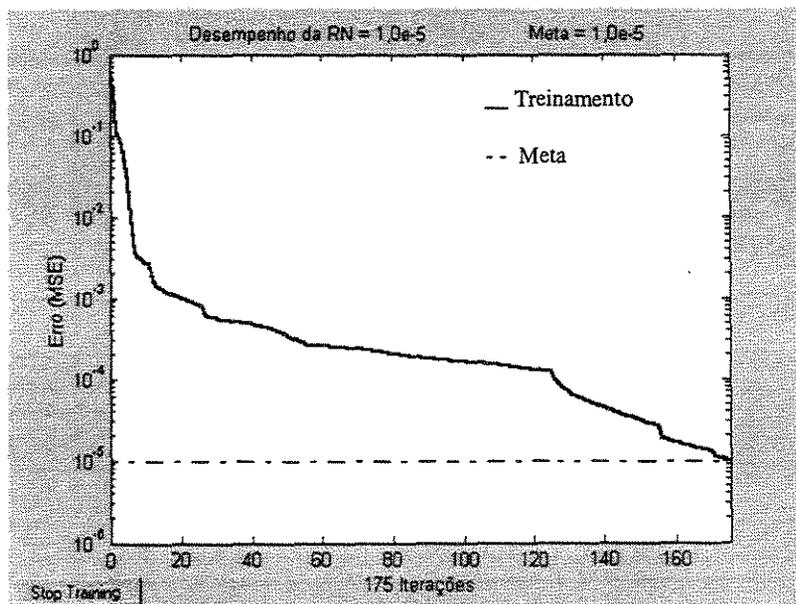
Número de Iterações	Erro (MSE)	Número de Neurônios (S1)
1000	8,8e-4	3
1000	3,5e-4	4
1000	4,8e-4	5
1000	5,9e-5	6
1000	1,6e-5	7
1000	6,2e-5	8
175	1,0e-5	9
425	1,0e-5	10
603	1,0e-5	11



**Figura 6.39: Caso B ( $y_{cn}$ ) - (a) (MSE) do treinamento em função do número de neurônios na camada interna; (b) número de iterações em função do número de neurônios na camada interna.**

Neste caso, o menor número de iterações para alcançar a meta de  $1,0e-5$  foi de 9 neurônios na camada interna, portanto este é o melhor valor para o número de neurônios.

Na Figura 6.40 temos o desempenho do treinamento para 9 neurônios na camada interna.



**Figura 6.40: Caso B ( $y_{cn}$ ) - Erro (MSE) do treinamento, para  $S1 = 9$ , em função do número de iterações.**

Os resultados obtidos para a concentração de grupos nitrila na fita pela Rede Neural com  $S1 = 9$  e 175 iterações, são apresentados na Figura 6.41.

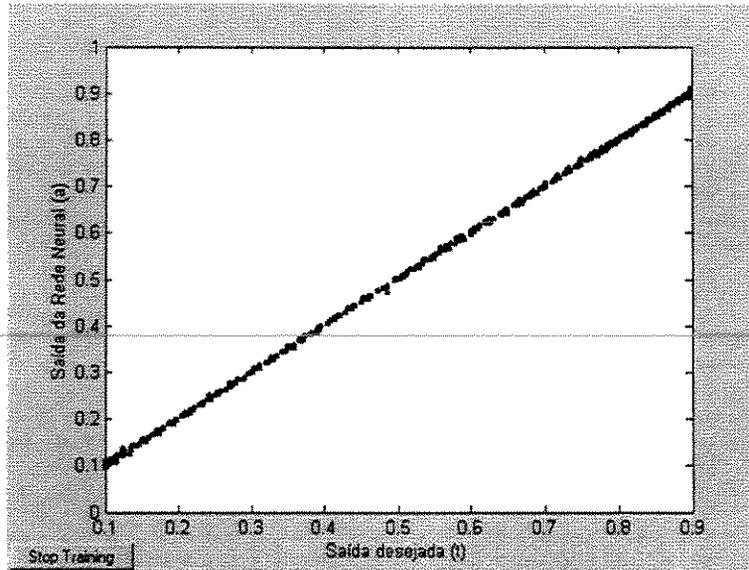


Figura 6.41: Caso B ( $y_{cn}$ ) - Resposta do treinamento da RN com  $S1 = 9$ : comparação entre as saídas da Rede Neural (a) e saídas desejadas (t).

O conjunto de teste, na Figura 6.42, apresentou um ajuste linear perfeito ( $R = 1$ ).

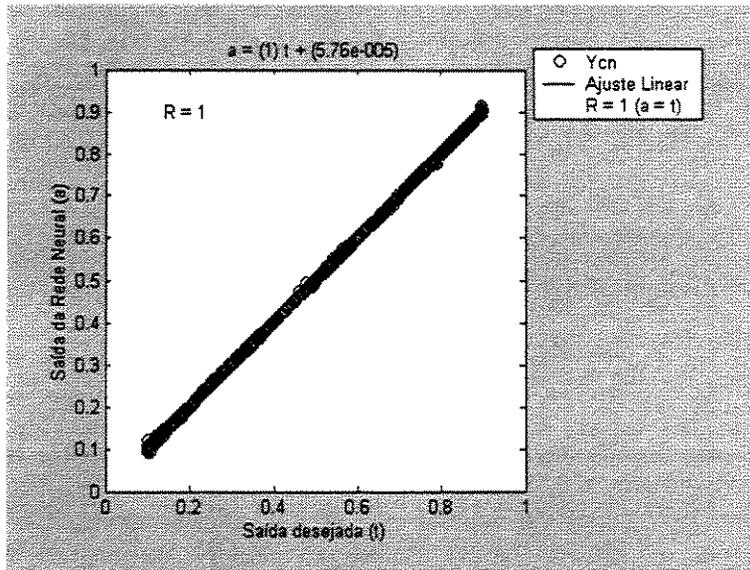
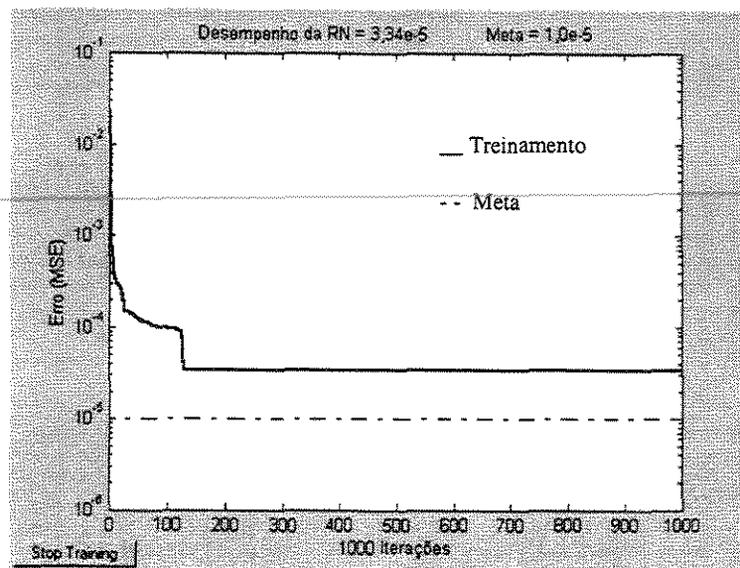


Figura 6.42: Caso B ( $y_{cn}$ ) - Avaliação do desempenho da RN, através do melhor ajuste linear, para o conjunto de teste: comparação entre as saídas da RN (a) e saídas desejadas (t).

6.8.3 Concentração de ligações carbono-carbono desidrogenadas ( $y_{c=c}$ )

Definiu-se para o treinamento da RN um erro limite de  $1,0e-5$  e um número máximo de 1000 iterações. A Figura 6.43 apresenta o treinamento com 2 neurônios na camada interna.

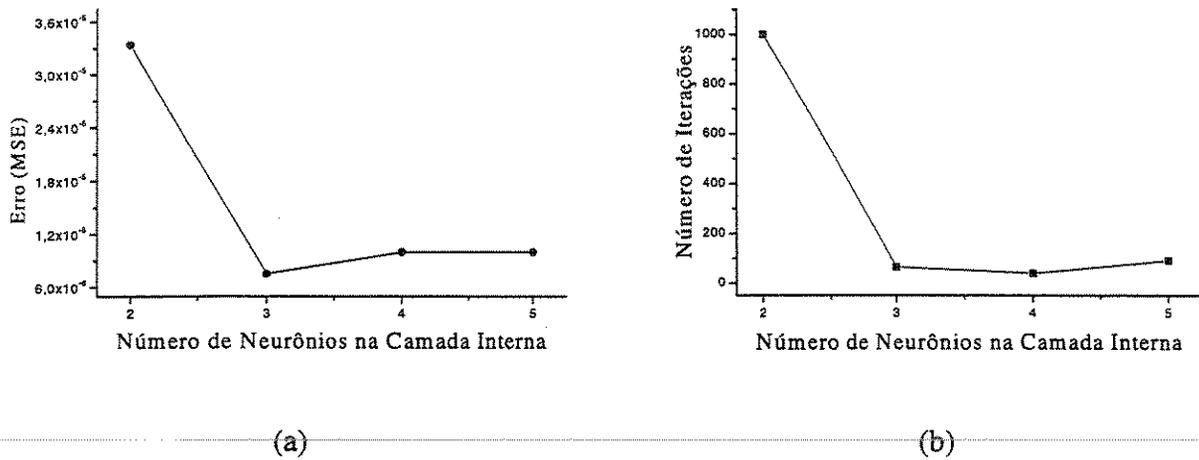


**Figura 6.43:** Caso B ( $y_{c=c}$ ) - Erro (MSE) do treinamento, para  $S1 = 2$ , em função do número de iterações.

Neste caso o erro atingido após 1000 iterações foi de  $3,3e-5$ , e a meta definida de  $1,0e-5$  não foi alcançada. Os treinamentos para mais neurônios estão apresentados na Tabela 6.8 e Figura 6.43.

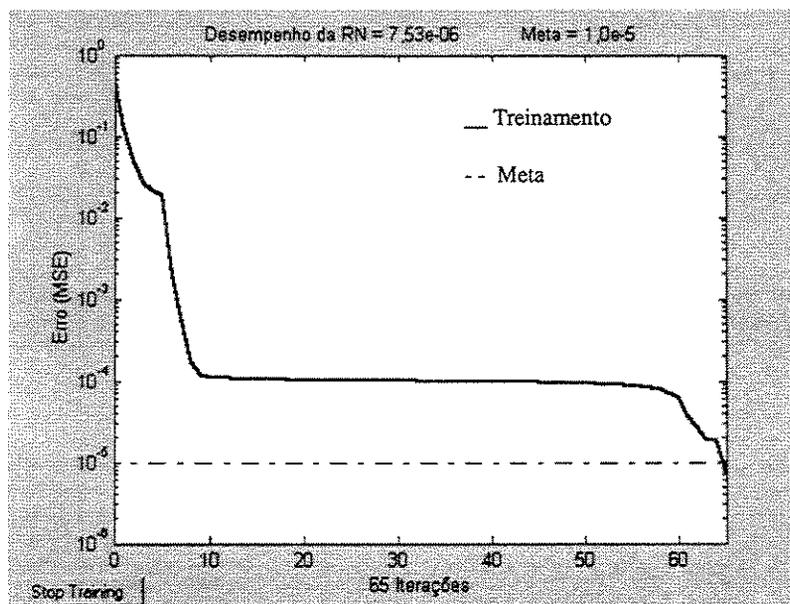
**Tabela 6.8:** Caso B ( $y_{c=c}$ ) - Estudo do erro (MSE) em função do número de iterações para diferentes números de neurônios na camada interna durante o treinamento.

Número de Iterações	Erro (MSE)	Número de Neurônios ( $S1$ )
1000	$3,3e-5$	2
65	$7,5e-6$	3
39	$1,0e-5$	4
91	$1,0e-5$	5



**Figura 6.44: Caso B ( $y_{c=c}$ ) - (a) (MSE) do treinamento em função do número de neurônios na camada interna; (b) número de iterações em função do número de neurônios na camada interna.**

Neste caso o menor erro (menor do que o limite definido) foi obtido com 65 iterações e com apenas 3 neurônios na camada interna, portanto, optamos pelo treinamento com 3 neurônios na camada interna.



**Figura 6.45: Caso B ( $y_{c=c}$ ) - Erro (MSE) do treinamento, para  $S1 = 3$ , em função do número de iterações.**

Os resultados obtidos para a concentração de C=C na fita pela Rede Neural com S1 = 3 e 65 iterações, são apresentados na Figura 6.46.

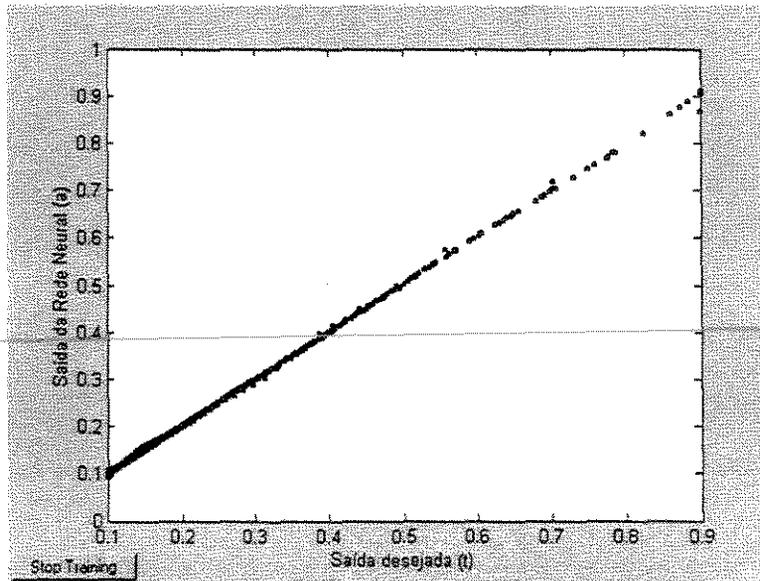


Figura 6.46: Caso B ( $y_{c=c}$ ) - Resposta do treinamento da RN com S1 = 3: comparação entre as saídas da Rede Neural (a) e saídas desejadas (t).

A Figura 6.47 indica que a RN obtida tem um excelente ajuste - R = 1.

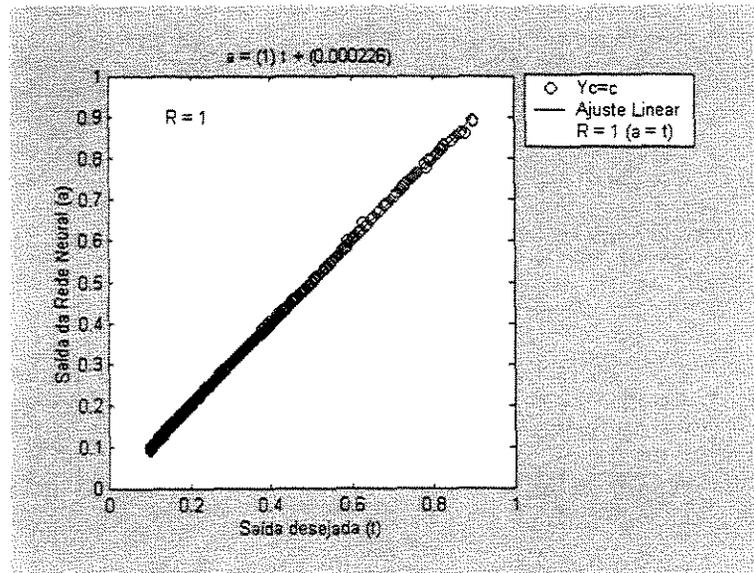
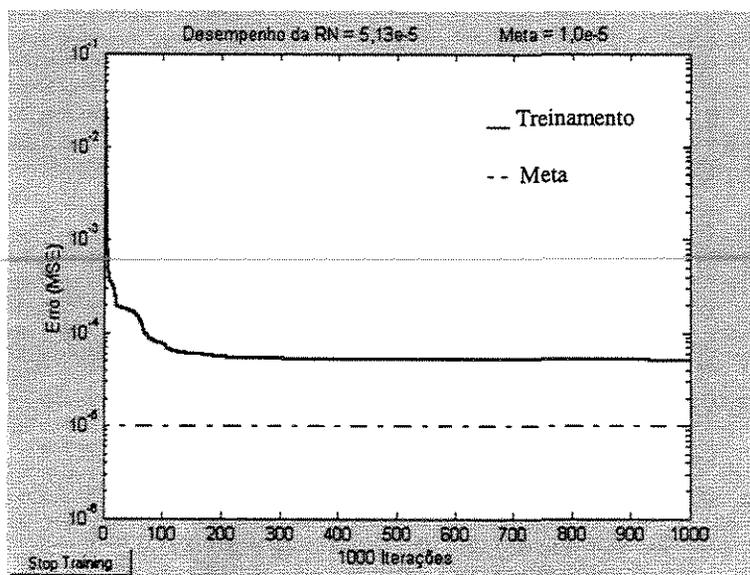


Figura 6.47: Caso B ( $y_{c=c}$ ) - Avaliação do desempenho da RN, através do melhor ajuste linear, para o conjunto de teste: comparação entre as saídas da RN (a) e saídas desejadas (t).

6.8.4 Concentração de grupos oxigênio ligados às moléculas de polímero ( $y_o$ )

Definiu-se para o treinamento desta RN um erro de  $1,0e-5$  e um número máximo de 1000 iterações. A Figura 6.48 apresenta o treinamento com 2 neurônios na camada interna.



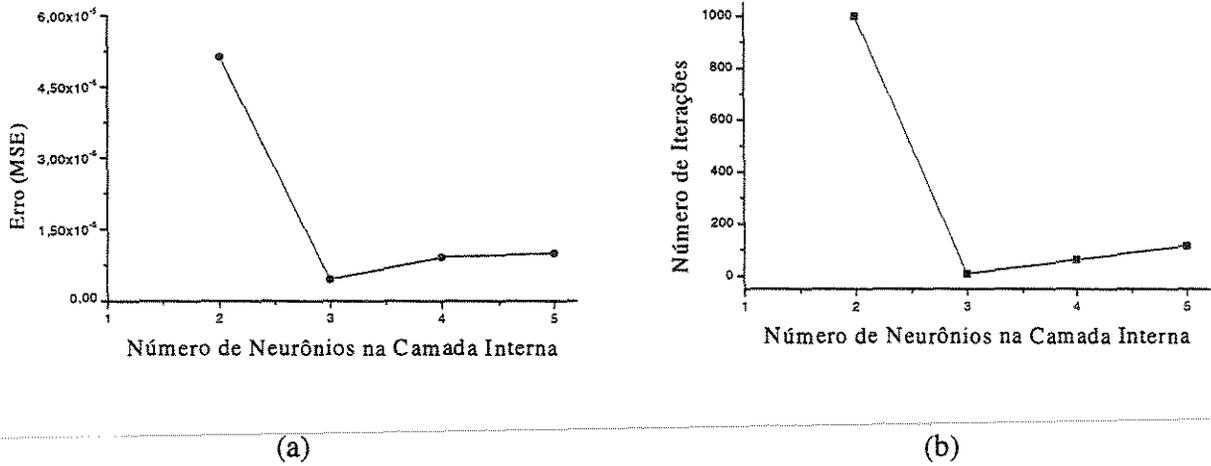
**Figura 6.48:** Caso B ( $y_o$ ) - Erro (MSE) do treinamento, para  $S1 = 2$ , em função do número de iterações.

Para 2 neurônios na camada interna o erro atingido após 1000 iterações foi de  $5,1e-5$ , e a meta definida de  $1,0e-5$  não foi alcançada. Os testes para mais neurônios estão apresentados na Tabela 6.9 e Figura 6.49.

**Tabela 6.9:** Caso B ( $y_o$ ) - Estudo do erro (MSE) em função do número de iterações para diferentes números de neurônios na camada interna durante o treinamento.

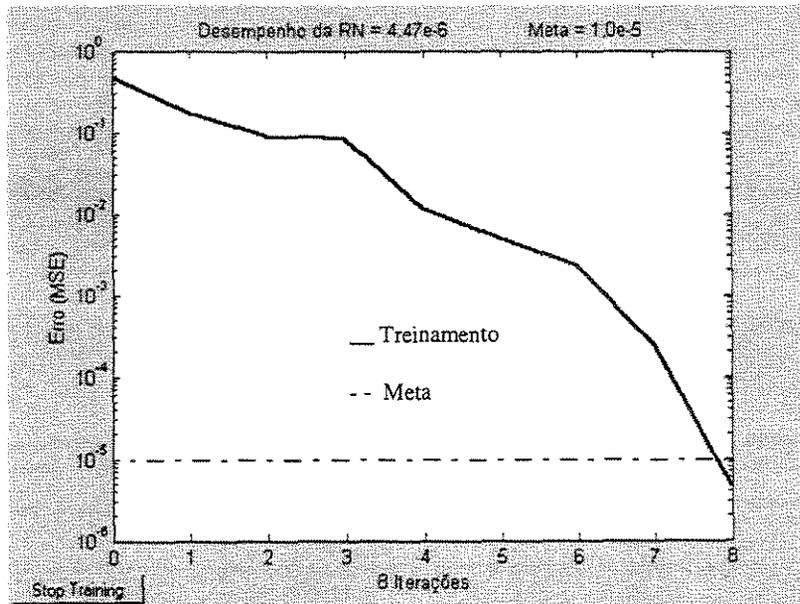
Número de Iterações	Erro (MSE)	Número de Neurônios (S1)
1000	$5,1e-5$	2
8	$4,5e-5$	3
63	$9,2e-5$	4
117	$1,0e-5$	5

O menor número de iterações para alcançar a meta de  $1,0e-5$  foi de 3 neurônios na camada interna.



**Figura 3.49: Caso B ( $y_0$ ) - (a) (MSE) do treinamento em função do número de neurônios na camada interna; (b) número de iterações em função do número de neurônios na camada interna.**

A Figura 6.50 acompanha o desempenho do treinamento para 3 neurônios na camada interna.



**Figura 6.50: Caso B ( $y_0$ ) - Erro (MSE) do treinamento para  $S1 = 3$  em função do número de iterações.**

Os resultados obtidos para a concentração de oxigênio na fita pela Rede Neural com  $S1 = 3$  e 8 iterações, são apresentados na Figura 6.51.

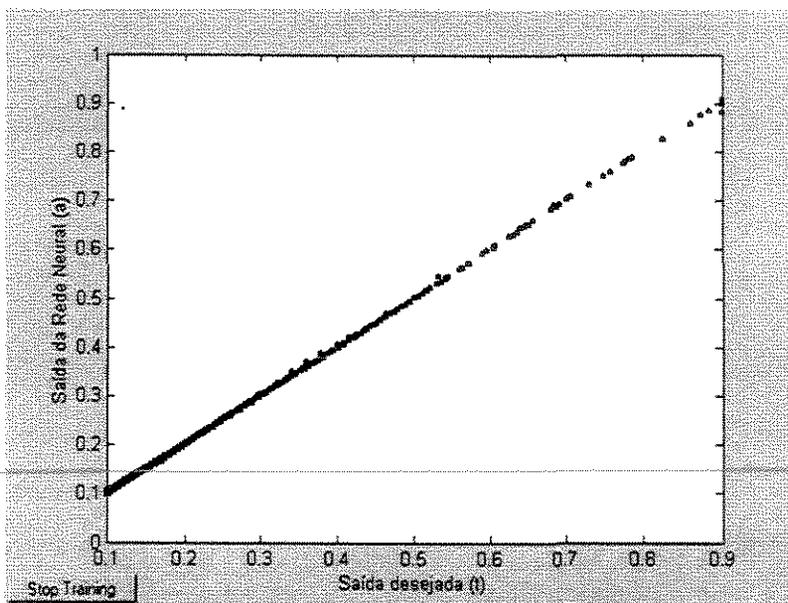


Figura 6.51: Caso B ( $y_o$ ) - Resposta do treinamento da RN com  $S1 = 3$ : comparação entre as saídas da Rede Neural (a) e saídas desejadas (t).

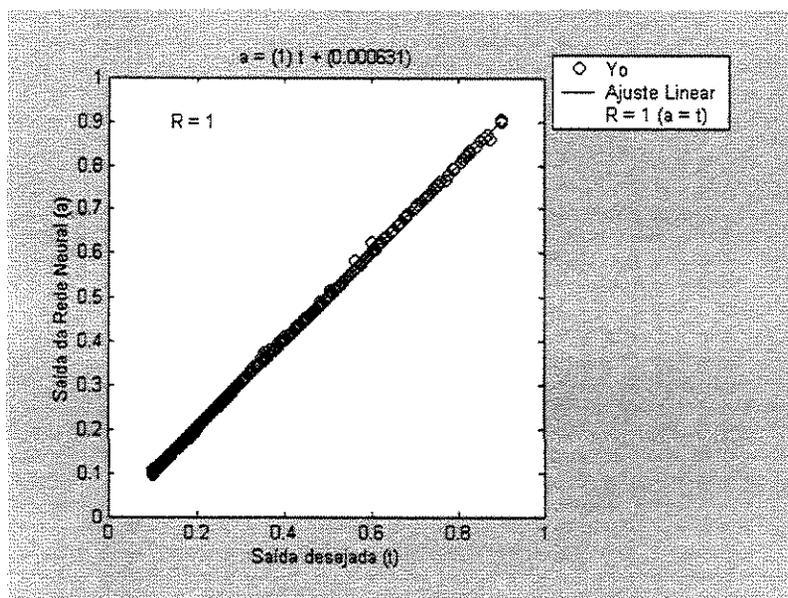


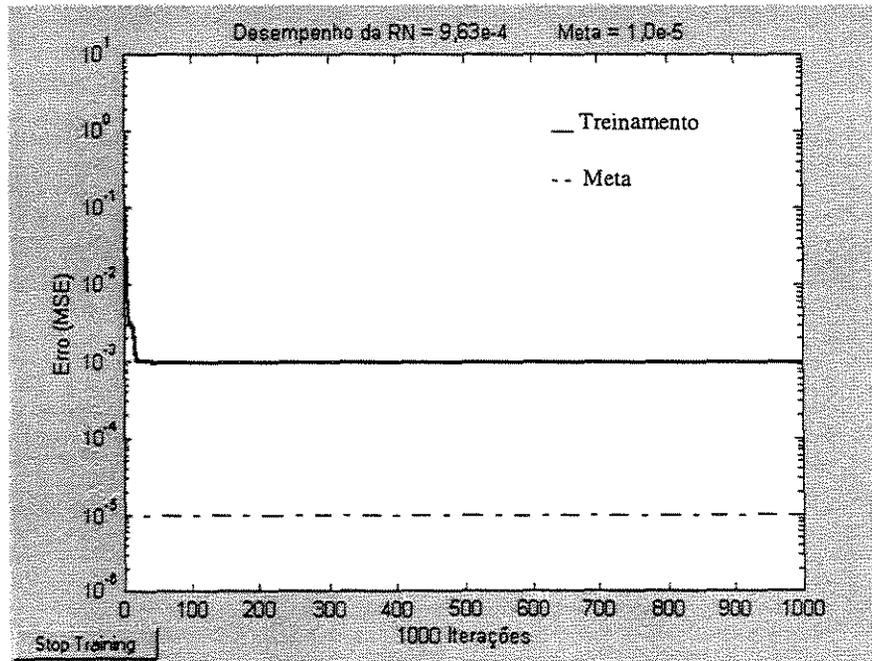
Figura 6.52: Caso B ( $y_o$ ) - Avaliação do desempenho da RN, através do melhor ajuste linear, para o conjunto de teste: comparação entre as saídas da RN (a) e saídas desejadas (t).

A RN obtida tem um excelente ajuste já que a regressão linear apresentou  $R = 1$ .

6.8.5 Rede Neural global.

Foi observado que todos os treinamentos para as variáveis da estabilização do feixe foram mais lentos do que os treinamentos do caso fita, pois exigiram mais neurônios e iterações para alcançarem a meta estabelecida. Este fato pode ser explicado devido ao comportamento mais estável apresentado na estabilização das fitas PAN.

A última Rede Neural a ser ajustada contém todas as variáveis de saída em estudo juntas, formando uma matriz 4x509. Definiu-se para o treinamento da RN um erro limite de  $1,0e-5$  (para fita esta meta foi atingida) e um número máximo de 1000 iterações. A Figura 6.53 mostra o treinamento da RN com 3 neurônios na camada interna.



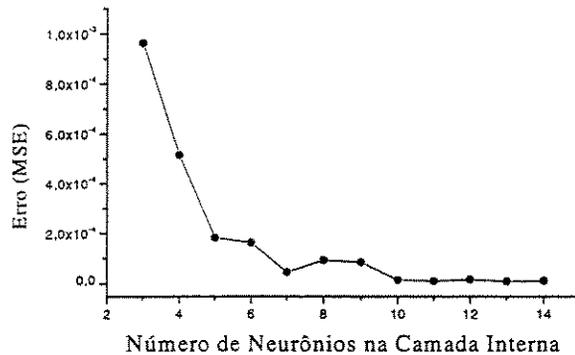
**Figura 6.53: Caso B (RN global) - Erro (MSE) do treinamento, para S1 = 3, em função do número de iterações.**

Para o caso de 3 neurônios na camada interna o erro atingido após 1000 iterações foi de  $9,6e-4$ , e a meta definida de  $1,0e-5$  não foi alcançada. Foram realizados testes para mais neurônios e os resultados estão apresentados na Tabela 6.10 e Figura 6.54.

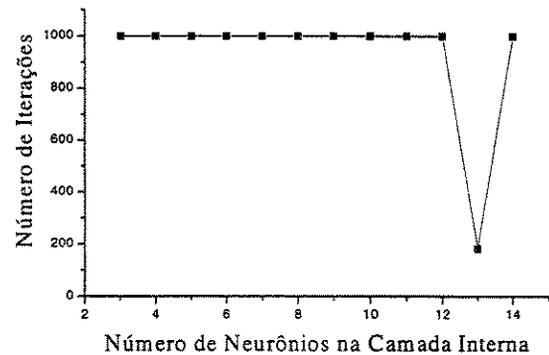
**Tabela 6.10: Caso B (RN global) - Estudo do erro (MSE) em função do número de iterações para diferentes números de neurônios na camada interna durante o treinamento.**

Número de Iterações	Erro (MSE)	Número de Neurônios (S1)
1000	9,6e-4	3
1000	5,2e-4	4
1000	1,8e-4	5
1000	1,6e-4	6
1000	4,7e-5	7
1000	9,4e-5	8
1000	8,6e-5	9
1000	1,6e-5	10
1000	1,2e-5	11
1000	1,8e-5	12
183	1,0e-5	13
1000	1,3e-5	14

Neste caso, o menor número de iterações para o menor erro foi de 13 neurônios na camada interna.



(a)



(b)

**Figura 6.54: Caso B (RN global) - (a) (MSE) do treinamento em função do número de neurônios na camada interna; (b) número de iterações em função do número de neurônios na camada interna.**

A Figura 6.55 mostra o desempenho do treinamento para 13 neurônios na camada interna.

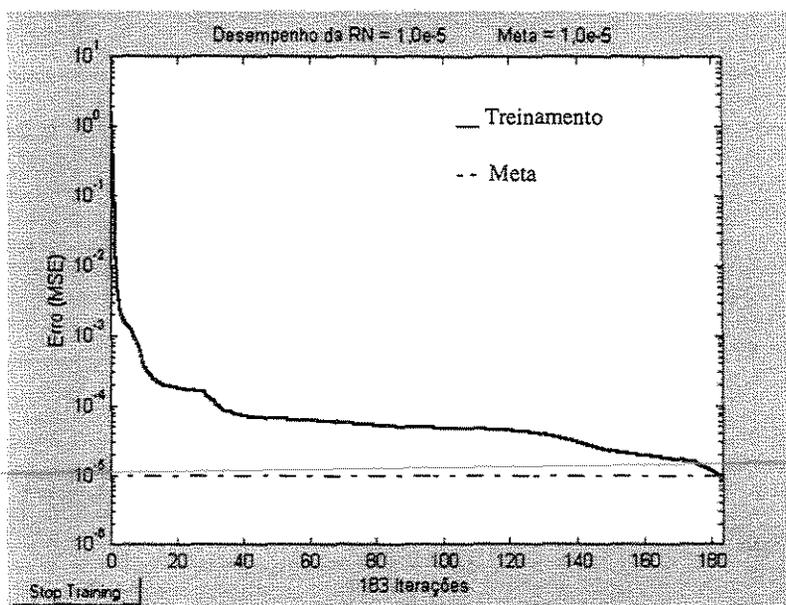


Figura 6.55: Caso B (RN global) - (MSE) do treinamento, para  $S1 = 13$ , em função do número de iterações.

Os resultados com  $S1 = 13$  e 183 iterações, são apresentados na Figura 6.56.

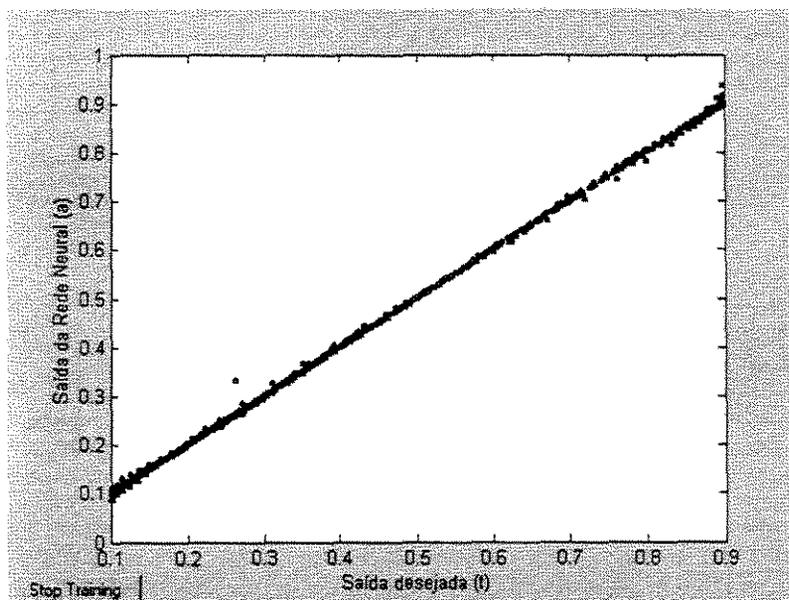
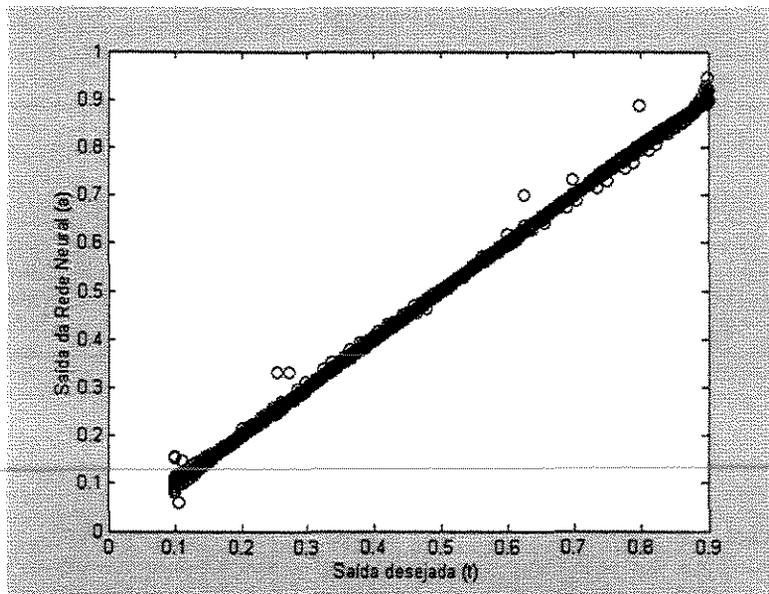


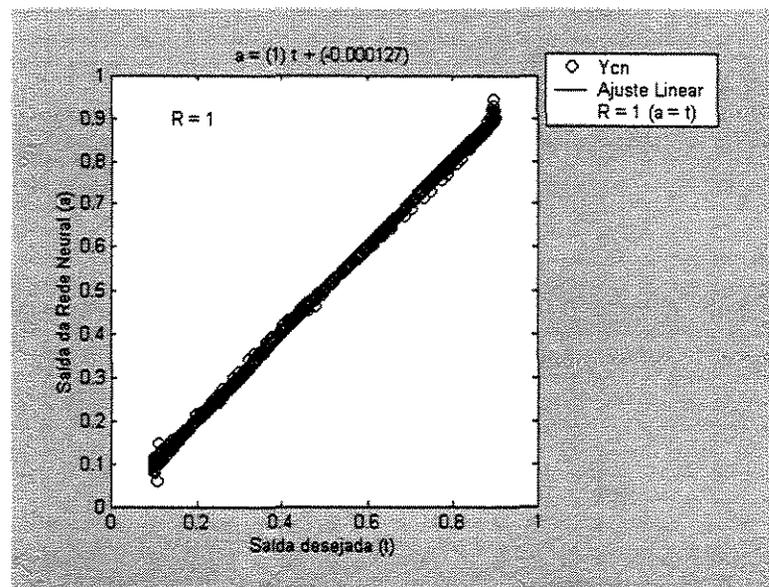
Figura 6.56: Caso B (RN global) - Resposta do treinamento da RN com  $S1 = 13$ : comparação entre as saídas da Rede Neural (a) e saídas desejadas (t).

A seguir aplica-se o teste para desempenho desta RN.



**Figura 6.57: Caso B (RN global) - Avaliação do desempenho da RN para o conjunto de teste: comparação entre as saídas da Rede Neural (a) e saídas desejadas (t).**

As Figuras abaixo indicam que os dados foram perfeitamente ajustados pela RN ( $R = 1$  em todos os casos).



**Figura 6.58: Caso B (RN global,  $y_{CN}$ ) - Avaliação do desempenho da RN, através do melhor ajuste linear, para o conjunto de teste: comparação entre as saídas da RN (a) e saídas desejadas (t).**

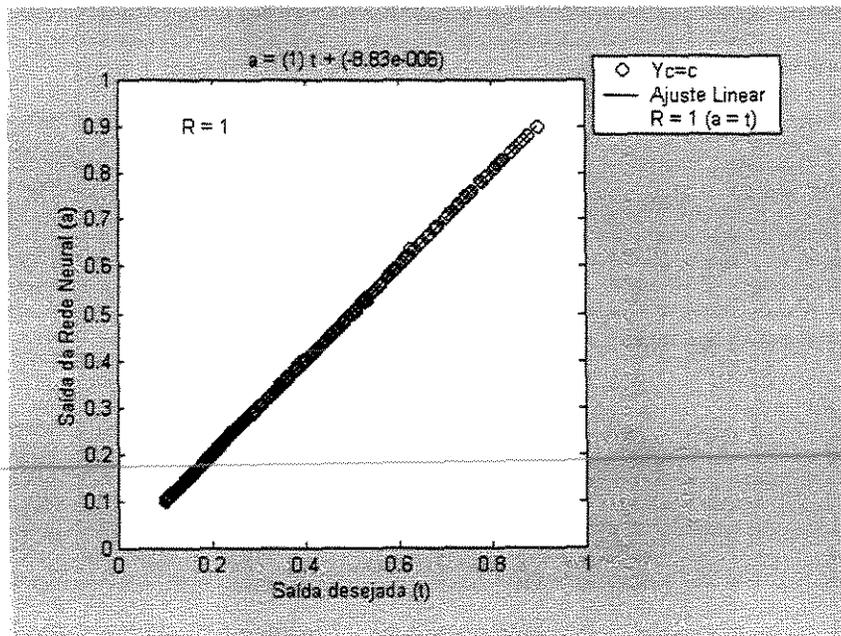


Figura 6.59: Caso B (RN global,  $y_{c=c}$ ) - Avaliação do desempenho da RN, através do melhor ajuste linear, para o conjunto de teste: comparação entre as saídas da RN (a) e saídas desejadas (t).

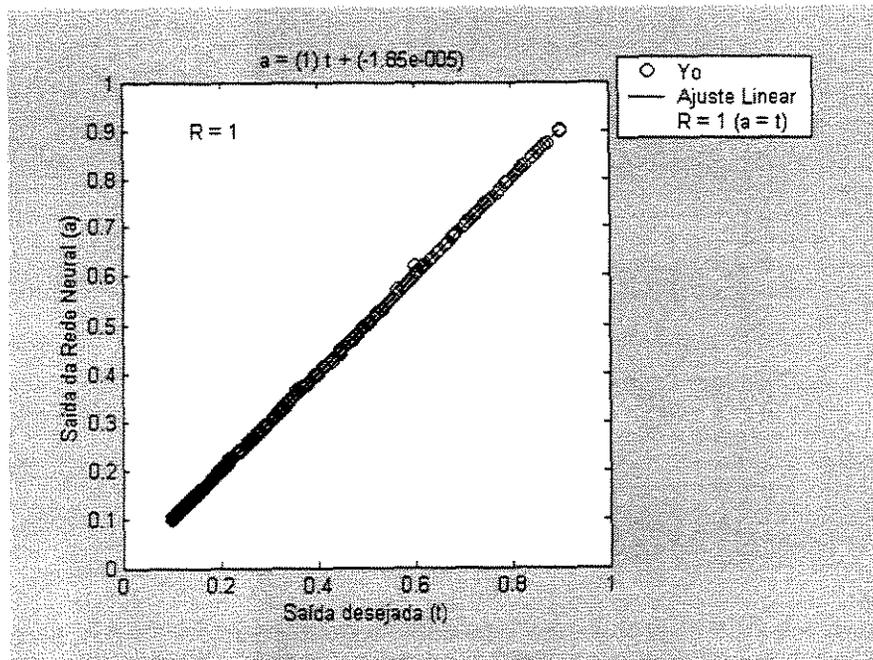
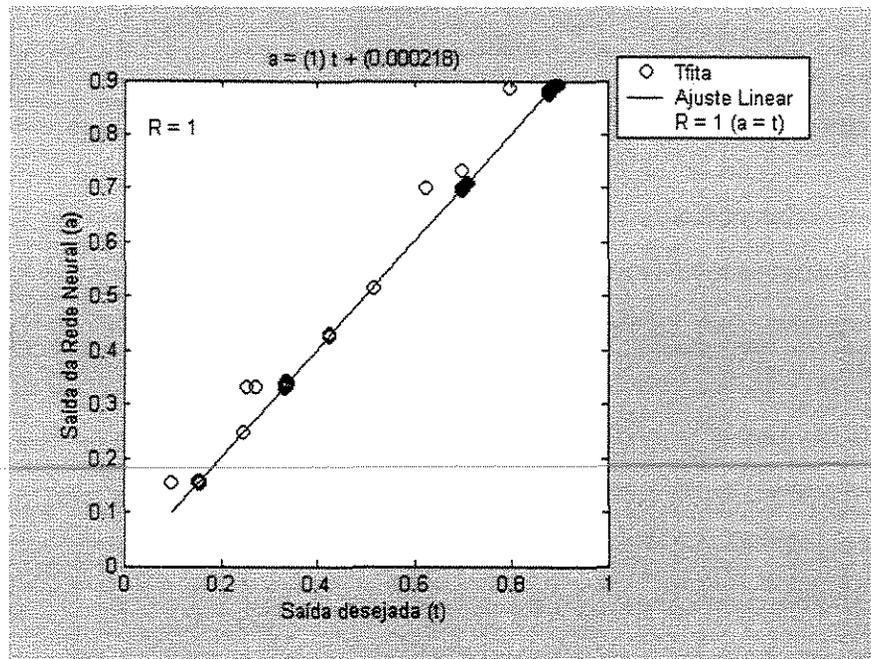


Figura 6.60: Caso B (RN global,  $y_0$ ) - Avaliação do desempenho da RN, através do melhor ajuste linear, para o conjunto de teste: comparação entre as saídas da RN (a) e saídas desejadas (t).



**Figura 6.61: Caso B (RN global,  $T_{fita}$ ) - Avaliação do desempenho da RN, através do melhor ajuste linear, para o conjunto de teste: comparação entre as saídas da RN (a) e saídas desejadas (t).**

## 7. ESTUDO EXPERIMENTAL DO PROCESSO

### 7.1 Introdução

A planta experimental para a estabilização termo-oxidativa das fibras PAN, inclui um forno de estabilização tubular horizontal existente no laboratório de Divisão de Materiais do Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE) do Centro Técnico Aeroespacial (CTA), a qual foi também utilizada no trabalho de Del' Arco (1997). Utilizaram-se as mesmas condições de estabilização propostas por Del' Arco (1997), que foram obtidas por vários testes experimentais. Os perfis de temperatura do forno e da fita de fibras foram determinados e algumas amostras da fita foram selecionadas durante o processo para subsequente caracterização (análise elementar orgânica, ressonância magnética nuclear e determinação da massa específica).

### 7.2 Material e Métodos

#### 7.2.1 Material

Utilizou-se como matéria-prima fibras de poliacrilonitrila SAF (Special Acrylic Fiber) da Ind. Courtaulds (Courtaulds U. S. Patent, 1970), em fitas de 3000 filamentos contínuos, com a seguinte composição química:

- 93 % p/p acrilonitrila;
- 6 % p/p acrilato de metila;
- 1 % p/p ácido itacônico

Esta fita de 3000 filamentos tem aproximadamente uma largura de 0,4 cm, espessura de 0,1 cm, cor branca e foi transformada em PAN oxidada (PANOX) após tratamento térmico de estabilização oxidativa.

#### 7.2.2 Procedimento experimental (segundo Del' Arco, 1997)

Durante o processo de estabilização oxidativa, a fibra PAN é submetida a um tratamento térmico, sob condições de temperaturas, fluxo de ar, e tensões cuidadosamente controlados. Neste trabalho utilizaram-se as condições de estabilização propostas por Del'

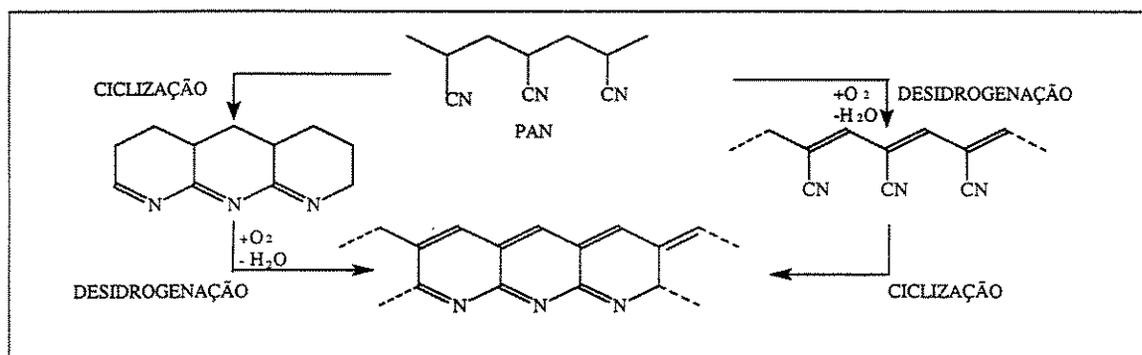
Arco (1997), obtidas por estudos sistemáticos das condições de estabilização (perfil de temperatura, tempo de residência, tensão e atmosfera).

O conjunto de fibras PAN foi submetido então à estabilização termo-oxidativa mantendo-se um perfil de temperatura entre 190 °C e 270 °C, tempo de tratamento de 6000 segundos e sob tensão. Estas condições de processo foram determinadas por Del' Arco (1997) que teve como meta principal a obtenção de fibras PANOX com a massa específica maior ou igual a 1,4 g/cm<sup>3</sup>.

O processo de estabilização pode ser descrito nas seguintes etapas:

*Primeira etapa:* a fibra de poliacrilonitrila é mantida sob tensão, para permitir uma melhor fixação da orientação das cadeias carbônicas da fibra PAN.

*Segunda etapa:* a fibra PAN passa nesta etapa por uma grande transformação através das reações químicas de desidrogenação e ciclização da cadeia carbônica (Figura 7.1). A temperatura inicial fica em torno de 190 °C alcançando 230 °C no final. Nesta fase a fibra já apresenta cor bem escura.



**Figura 7.1: Ciclização e desidrogenação da PAN.**

*Etapa final da estabilização:* ocorre entre 230 °C a 270 °C, onde iniciam-se as reações químicas de oxidação das fibras. Ao final desta etapa obtém-se enfim a fibra estabilizada oxidativamente (fibra PANOX), que constitui um material negro de alta resistência térmica (Figura 7.2) e aplicação industrial como isolante térmico.

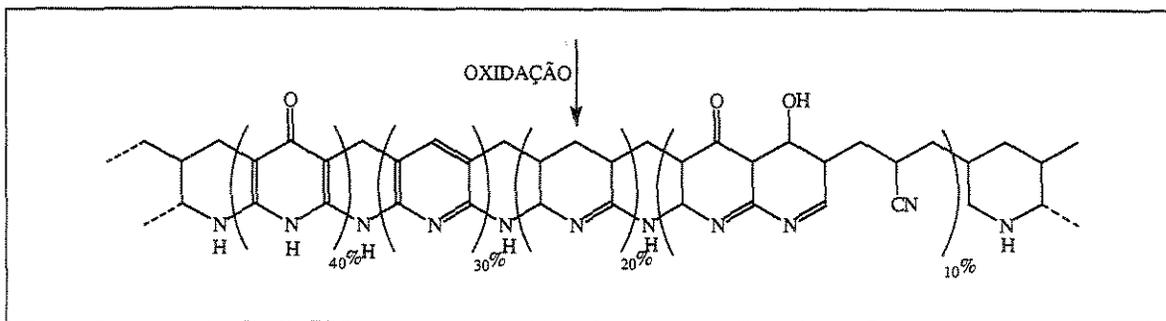


Figura 7.2: Oxidação da PAN.

O esquema do forno de estabilização utilizado está representado na Figura 7.3 e na Figura 7.4 apresenta-se uma foto dos fornos experimentais montados no CTA. Trata-se de um forno contínuo de estabilização.

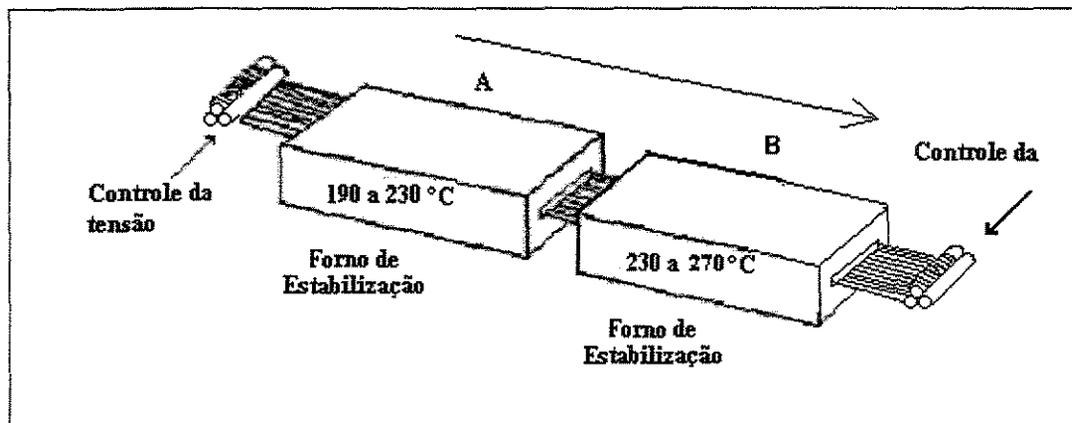
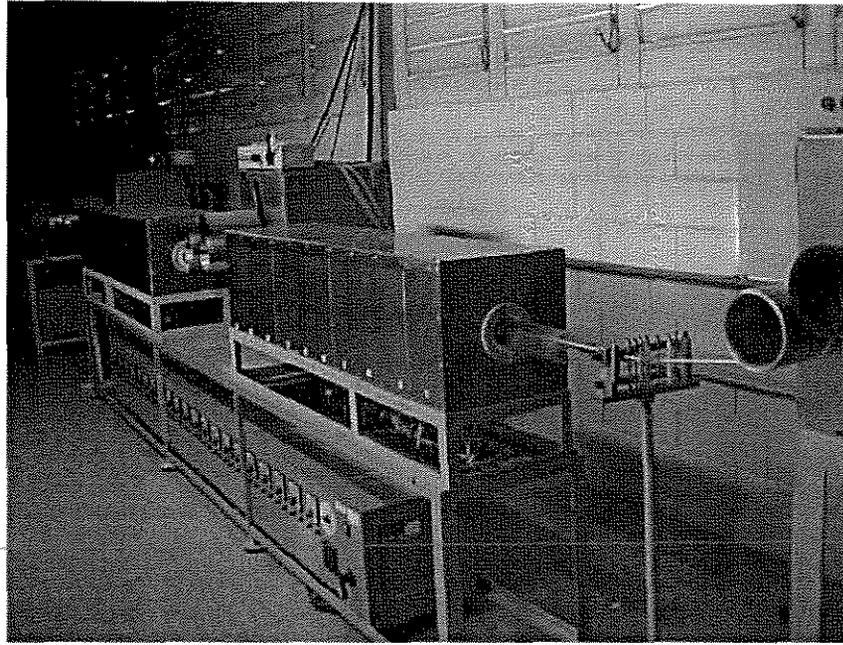


Figura 7.3: Esquema do forno para a etapa de estabilização de fibras PAN

O esquema experimental é composto de uma seqüência de dois fornos (A e B) cada um com 150 cm de comprimento e com aberturas nas extremidades ao ambiente. Devido à distância entre os fornos A e B, a fita de fibras fica exposta à temperatura ambiente e pode-se observar a cor (escura) da fita na saída do primeiro forno e no final da segunda etapa do processo. Este primeiro forno A é composto de 10 zonas de temperatura controladas que variam de 190 a 230 °C, a uma distância de aproximadamente 15 cm entre elas e o segundo forno B é também composto 10 zonas de temperatura que variam de 230 a 270 °C com uma distância de 15 cm entre cada zona. O tempo total de estabilização é de aproximadamente 6000 segundos.



**Figura 7.4: Montagem experimental dos fornos de estabilização montados na Divisão de Materiais do CTA.**

Como a estabilização é um processo exotérmico, é necessário uma seqüência de aquecimento gradual para evitar a ocorrência exagerada de liberação de energia pelas reações químicas, o que poderia provocar uma grande oxidação e queima das fibras. A PAN é então submetida à estabilização oxidativa mantendo-se constante o perfil de temperatura, o tempo de tratamento e a tensão aplicada à fibra (estes parâmetros, perfis de temperatura, tempo e tensão, foram reproduzidos do trabalho de Del' Arco (1997), de forma a se obter as fibras de PANOX com a massa específica maior ou igual a  $1,4 \text{ g/cm}^3$ , menor tempo e a melhor qualidade da estabilização).

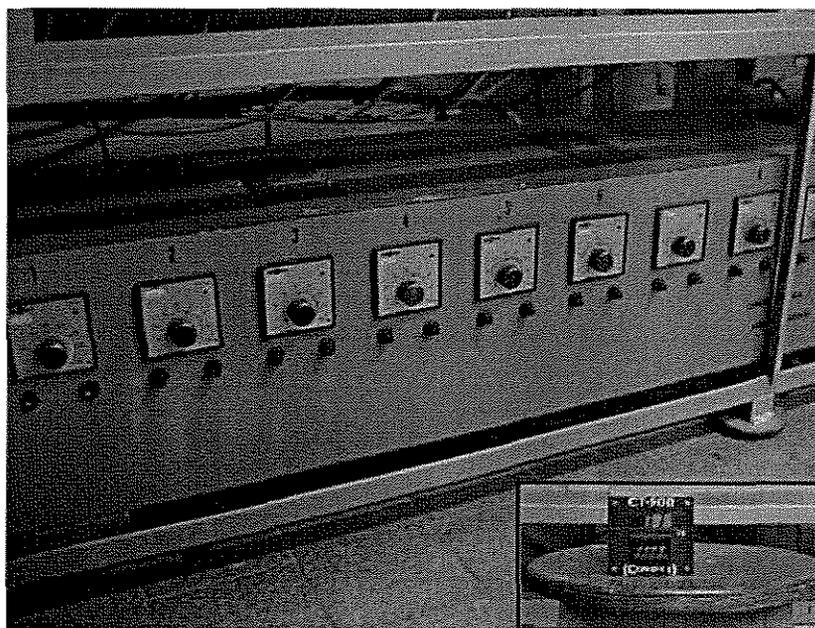
Na Figura 7.5 apresenta-se a foto das fibras durante o processo de estabilização, onde as fibras de PAN originalmente brancas tornam-se amarelas, douradas, marrons e finalmente negras.

Os perfis de temperatura do forno e da fita foram determinados por um único termopar, que corria pelo interior do forno, primeiramente para o acompanhamento da temperatura deste e após foi acoplado ao conjunto de fibras para a obtenção do perfil de temperatura da fita ao longo do forno. A Figura 7.6 apresenta a foto referente aos

controladores de temperatura de cada zona do forno e em destaque a indicação de temperatura do termopar, que determinou os perfis de temperatura.

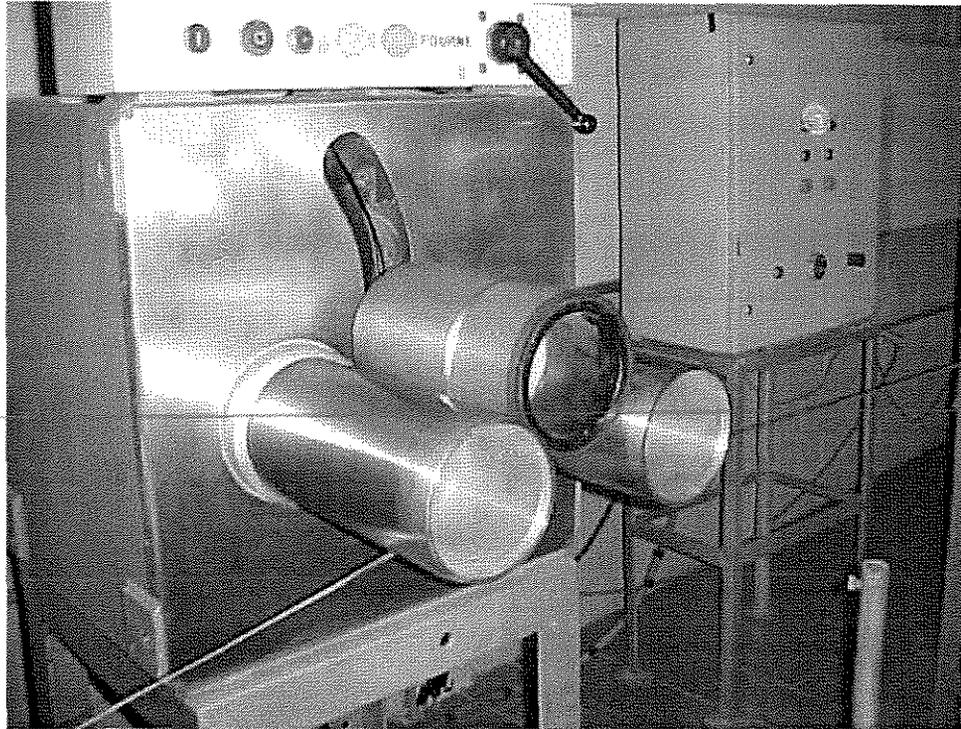


**Figura 7.5:** Mudanças de cor observadas durante a transformação de PAN (branca) a PANOX (preta brilhante).



**Figura 7.6:** Controladores de temperatura do forno e na parte inferior direita, o registrador de temperatura do termopar dentro do forno e acoplados à fita de fibras.

A Figura 7.7 apresenta em detalhe os controladores de tensão existentes na entrada e saída dos fornos, os quais mantinham a velocidade da fita constante.



**Figura 7.7: Controladores de tensão existentes na entrada e na saída do processo.**

### 7.2.3 Métodos de caracterização

Utilizaram-se os seguintes métodos de caracterização (para as fibras PAN precursoras e para as fibras estabilizadas oxidativamente): análise elementar orgânica, ressonância magnética nuclear e determinação da massa específica. Os objetivos destes ensaios são a avaliação da qualidade da estabilização (pelo acompanhamento da massa específica durante o processo) e obtenção das quantidades relativas dos principais grupos funcionais presentes na fibra durante o processo de estabilização (pela análise elementar orgânica e ressonância magnética nuclear) e comparar estes dados com as respostas previstas pela simulação. Durante o processo contínuo de estabilização as amostras foram recolhidas (cortadas) em pontos definidos nos fornos, o que lhe confere um tempo diferente de estabilização, e estas foram então encaminhadas para os ensaios de caracterização.

- *Análise elementar orgânica.*

O equipamento utilizado para a determinação das percentagens de C, H e N foi o Perkin Elmer 2400 - CHN, da Central Analítica/ Instituto de Química/ Unicamp.

O Perkin Elmer 2400 - CHN utiliza o método de combustão para converter os elementos da amostra em gases simples ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ). A amostra é oxidada em ambiente de oxigênio puro, resultando estes gases simples que são controlados para condições exatas de pressão, temperatura e volume. Estes gases são separados (em uma coluna cromatográfica) sob condições de estado estacionário e então são medidos como uma função da condutividade térmica.

As percentagens de cada elemento (C, H e N) são determinadas pelo processador do equipamento, mas antes da contagem dos elementos da amostra, o equipamento deve ser calibrado utilizando uma amostra padrão com parâmetros de C, H, N conhecidos. O fator de calibração é então utilizado para determinar as quantidades da amostra e os resultados obtidos são valores médios de três determinações.

- *Ressonância magnética nuclear.*

As amostras de fibras PAN à PANOX foram analisadas pela técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), utilizando-se o equipamento Varian VXR-300 (7,1 T de campo magnético), equipado com sonda (CP/MAS) apropriada para a análise de amostras no estado sólido, do Centro de Pesquisas da Petrobrás (CENPES). Esta técnica foi utilizada para o acompanhamento dos seguintes grupos funcionais: C=N, C=C e C=O / COOH, obtendo-se valores comparativos entre as amostras selecionadas durante a estabilização.

Foram realizadas análises semi-quantitativas (polarização cruzada com rotação no ângulo mágico – CP/MAS) para cada amostra, observando-se o núcleo de  $^{13}\text{C}$ , e os picos dos espectros obtidos foram integrados e comparados. As condições experimentais foram:

#### $^{13}\text{C}$ CP/MAS

- ❖ Núcleo Observado:  $^{13}\text{C}$
- ❖ Frequência: 75,4MHz
- ❖ Janela espectral: 50000Hz

- ❖ Tempo de aquisição: 0,05 s
- ❖ Pulso: 90°(4,5 s)
- ❖ Intervalo entre pulsos: 1,5 s
- ❖ Sequência: Polarização cruzada (CP) com rotação no angulo mágico (MAS)
- ❖ Tempo de contato: 1000 s
- ❖ Numero de transientes: 1600
- ❖ Rotor: 7mm (zirconia com tampa de Kel-F)
- ❖ Velocidade de rotação no MAS: 4000Hz
- ❖ Referência: HMB (Hexa metilbenzeno - Pico metilas a 17,3ppm).

Processamento:

- ❖ Line Broadening (lb): 30 Hz
  - *Determinação da massa específica.*

As massas específicas das fibras foram determinadas pelo método “Sink- Float” (ASTM D3800-79) na Divisão de Materiais/ Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE)/ Centro Técnico Aeroespacial (CTA). As amostras são pulverizadas em almofariz de ágata e colocadas em um frasco com líquidos de massa específica conhecida (padrões de tolueno e tetracloreto de carbono) em um banho termostático. A massa específica obtida corresponde ao frasco no qual a amostra está distribuída de maneira uniforme na parte central do mesmo.

## 7.3 Resultados e discussão

### 7.3.1 Determinação experimental dos perfis de temperatura do forno e da fita

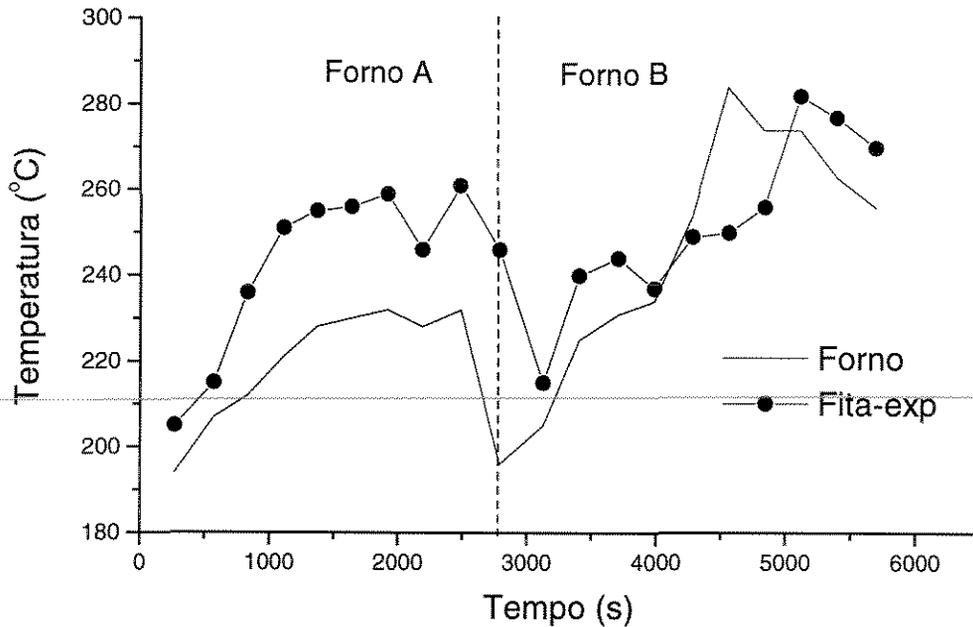
Como discutido no capítulo 5, os processos industriais de estabilização utilizam fornos com zonas diferentes de temperatura com a intenção de reduzir o tempo de estabilização. Os fornos utilizados neste trabalho são compostos de 20 zonas de temperaturas, que foram determinadas com o auxílio de um termopar junto à fita e no interior do forno. Apresenta-se a seguir uma tabela com os valores experimentais de

temperatura do forno e da fita em cada zona dos fornos. A velocidade da fita no forno é de 0,05 cm/s e, portanto a fita deixa o forno A a 3000 segundos e o final da estabilização ocorre a 6000 segundos, na saída do forno B.

Na tabela 7.1 encontram-se um primeiro conjunto de valores experimentais de temperaturas do forno e da fita em cada zona dos fornos e na Figura 7.8 apresentam-se estes perfis de temperatura do forno e da fita em função do tempo de estabilização.

**Tabela 7.1:** Perfis de temperatura do forno e da fita durante a estabilização (teste 1).

Forno	Posição no forno (cm)	Tempo (s)	Temperatura do forno (°C)	Temperatura da fita (°C)
A	13,5	270	194	205
	28,5	570	207	215
	41,5	830	212	236
	55,5	1110	221	251
	68,5	1370	228	255
	82,0	1640	230	256
	96,0	1920	232	259
	109,5	2190	228	246
	124,5	2490	232	261
	139,5	2790	196	246
B	156,5	3130	205	215
	170,5	3410	225	240
	185,5	3710	231	244
	199,5	3990	234	237
	214,5	4290	254	249
	228,5	4570	284	250
	242,5	4850	274	256
	256,5	5130	274	282
	270,5	5410	263	277
	285,5	5710	256	270



**Figura 7.8:** Valores experimentais de temperatura do forno e da fita de fibras PAN durante o processo de estabilização oxidativa (teste 1).

Como as reações de estabilização são exotérmicas, espera-se que a temperatura na fita esteja acima da temperatura do forno, principalmente no forno **A** (ou seja, na segunda etapa de estabilização – Figura 7.1 – devido às reações de ciclização e desidrogenação à temperatura de 190 a 230 °C). Este comportamento foi observado no forno **A** com uma diferença entre a temperatura da fita e do forno de aproximadamente 30 °C.

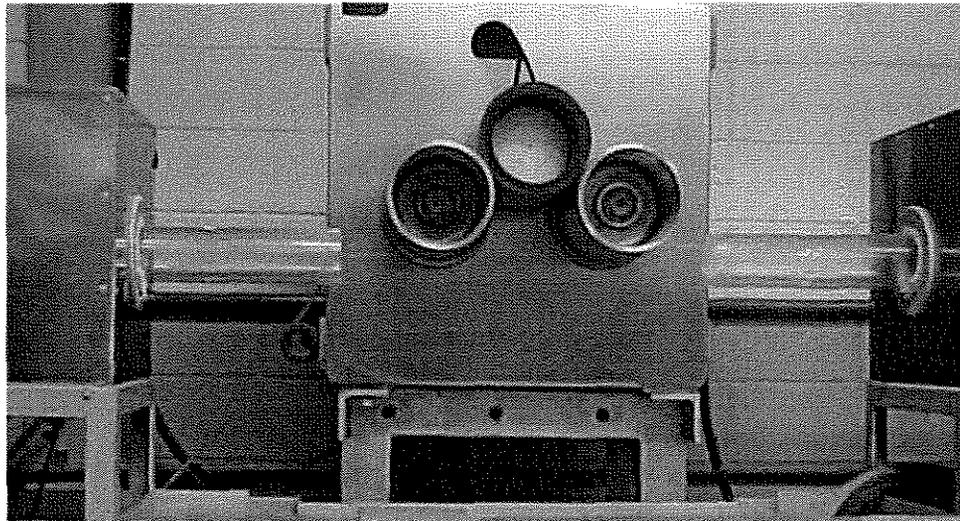
Já no forno **B** esta diferença deveria ser menor (comportamento descrito para a etapa final da estabilização entre 230 °C e 270 °C - Figura 7.2), pois nesta etapa diminuem-se as reações de desidrogenação e ciclização e iniciam-se as reações de oxidação. Realmente pôde-se observar este comportamento, com uma diferença entre a temperatura do forno e fita de aproximadamente 10 °C, porém três valores determinados entre 4290 e 4850 segundos de estabilização apresentaram um comportamento incoerente, ou seja, valores de temperatura do forno bem acima da temperatura da fita. Estes valores não representam o processo e portanto, foi necessário realizar outros ensaios para encontrar os possíveis erros

(que podem ser erros de leitura dos termopares e na posição do termopar na fita de fibras e forno).

Foram realizadas novas corridas para acompanhar estes perfis de temperatura, com maior atenção na maneira de acoplar os termopares à fita de fibras e forno. Um novo conjunto de resultados (teste 2) foi obtido e está apresentado na tabela 7.2 e na Figura 7.10.

Estes perfis de temperatura do forno e fita apresentaram um comportamento coerente, ou seja, a temperatura da fita sempre acima da temperatura do forno. No forno A, a temperatura fica entre 190 a 230 °C, ocorrendo as reações exotérmicas de estabilização, a diferença entre a temperatura da fita e do forno chega a 50 °C.

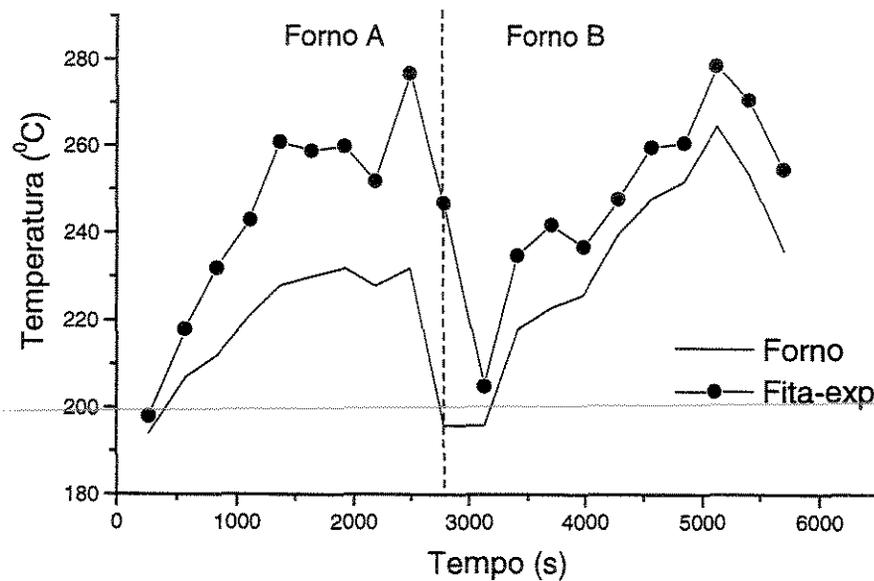
No forno B observa-se, como esperado, uma menor diferença entre a temperatura da fita e do forno, que alcança no máximo 19 °C (próximo a 3700 segundos). Na saída do forno A e entrada do forno B, entre 2700 a 3200 segundos, observa-se uma queda da temperatura do forno e conseqüentemente da fita, isto ocorre porque os fornos são abertos nas extremidades e a fita fica exposta ao ambiente. Esta distância entre os fornos pode ser observada na Figura 7.9 e nesta etapa (fora dos fornos) não foi determinada a temperatura da fita, somente foi monitorada a temperatura da fita dentro dos fornos.



**Figura 7.9: Distância entre os fornos de estabilização.**

Tabela 7.2: Perfis de temperatura do forno e fita durante a estabilização (teste 2).

Forno	Posição no forno (cm)	Tempo (s)	Temperatura do forno (°C)	Temperatura da fita (°C)
<b>A</b>	13,5	270	194	198
	28,5	570	207	218
	41,5	830	212	232
	55,5	1110	221	243
	68,5	1370	228	261
	82	1640	230	259
	96	1920	232	260
	109,5	2190	228	252
	124,5	2490	232	277
	139,5	2790	196	247
<b>B</b>	156,5	3130	196	205
	170,5	3410	218	235
	185,5	3710	223	242
	199,5	3990	226	237
	214,5	4290	240	248
	228,5	4570	248	260
	242,5	4850	252	261
	256,5	5130	265	279
	270,5	5410	254	271
	285,5	5710	236	255



**Figura 7.10: Valores experimentais de temperatura do forno e da fita de fibras PAN durante o processo de estabilização oxidativa (teste 2).**

Mantidas estas condições de temperaturas, foram retiradas amostras, em pontos pré-determinados do forno (posições indicadas em negrito), para a caracterização. Para este procedimento, o processo contínuo de estabilização é interrompido, a fita é cortada nas extremidades e depois são retiradas as amostras em cada posição estabelecida.

### 7.3.2 Determinação experimental da massa específica e da composição das fibras.

A estabilização termo-oxidativa foi conduzida de acordo com as condições descritas nas tabela 7.2 e figura 7.9 e algumas amostras (posições em negrito) foram retiradas para as determinações da massa específica e composições (análise elementar orgânica e RMN).

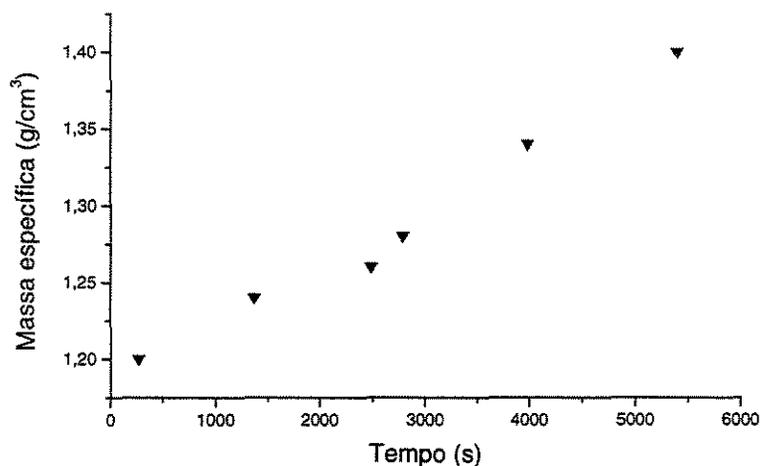
- *Determinação da massa específica das fibras durante a estabilização.*

Apresenta-se na tabela 7.3 e Figura 7.11 os valores da massa específica da fibra nas posições pré-estabelecidas.

**Tabela 7.3:** Massa específica das fibras durante o processo de estabilização

Forno	Posição no forno (cm)	Tempo (s)	Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )
A	13,5	270	1,20
	68,5	1370	1,24
	124,5	2490	1,26
	139,5	2790	1,28
B	199,5	3990	1,34
	270,5	5410	1,40

De acordo com literatura (Dunham e Edie, 1992), a massa específica da PAN é de aproximadamente 1,17 g/cm<sup>3</sup> e observa-se pela Tabela 7.3 e Figura 7.11 que a massa específica da fibra aumenta com o tempo de estabilização, isto ocorre devido às reações químicas com eliminação de voláteis e modificações estruturais. A fibra com 5410 segundos de estabilização apresenta a massa específica de 1,4 g/cm<sup>3</sup>, o que confirma a eficiência do procedimento experimental, determinado por Del' Arco (1997), para a determinação de fibras PANOX com a massa específica maior ou igual a 1,4 g/cm<sup>3</sup>.



**Figura 7.11:** Massa específica da fibra durante o processo de estabilização termo-oxidativa.

- *Análise elementar orgânica.*

Nesta análise obtêm-se valores percentuais de carbono, nitrogênio e hidrogênio presentes nas amostras e os resultados estão expressos como valores médios e desvio padrão para a análise feita em triplicata.

**Tabela 7.4:** Resultados obtidos pela análise elementar orgânica (C, H, N) - % m/m expressos como médias e estimativas do desvio padrão.

Forno	Posição no forno (cm)	Tempo (s)	Carbono (%)	Hidrogênio (%)	Nitrogênio (%)
<b>A</b>	<b>13,5</b>	270	65,0 ± 2,0	5,9 ± 0,2	23,9 ± 0,7
	<b>68,5</b>	1370	60,0 ± 10,0	5,0 ± 0,1	23,0 ± 2,0
	<b>124,5</b>	2490	65,0 ± 6,0	4,4 ± 0,2	23,0 ± 1,0
	<b>139,5</b>	2790	66,0 ± 4,0	4,4 ± 0,2	22,0 ± 2,0
<b>B</b>	<b>199,5</b>	3990	70,0 ± 10,0	4,1 ± 0,2	22,0 ± 2,0
	<b>270,5</b>	5410	57,0 ± 2,0	4,0 ± 0,01	20,1 ± 0,6
<b>PAN</b>			66,0 ± 0,2	5,6 ± 0,5	24,2 ± 0,2

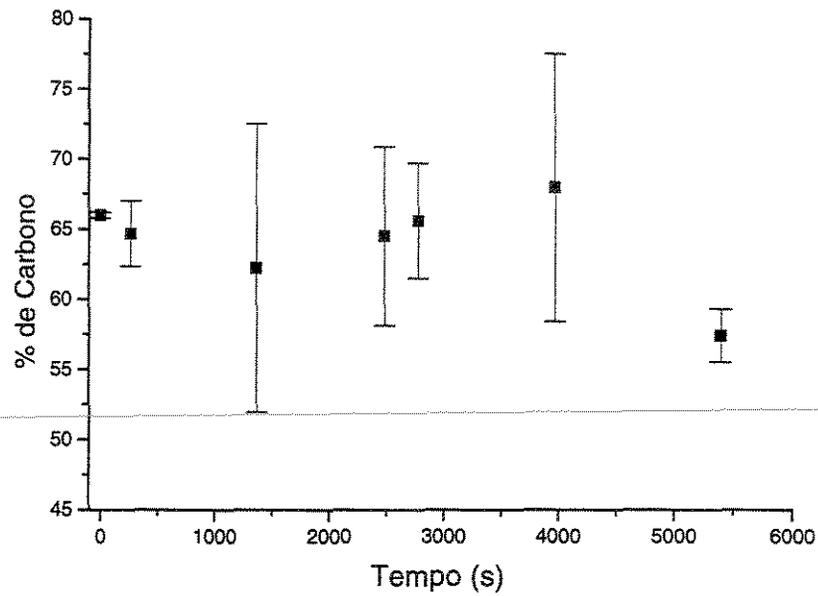
Considerando que as amostras de fibras PAN e PANOX são compostas de C, H, N e O, é possível estimar a percentagem de oxigênio a partir da diferença para se obter a composição total de 100 %, estes valores estão apresentados na Tabela 7.5.

**Tabela 7.5:** Valores estimados, por diferença, para a percentagem de oxigênio presente nas amostras.

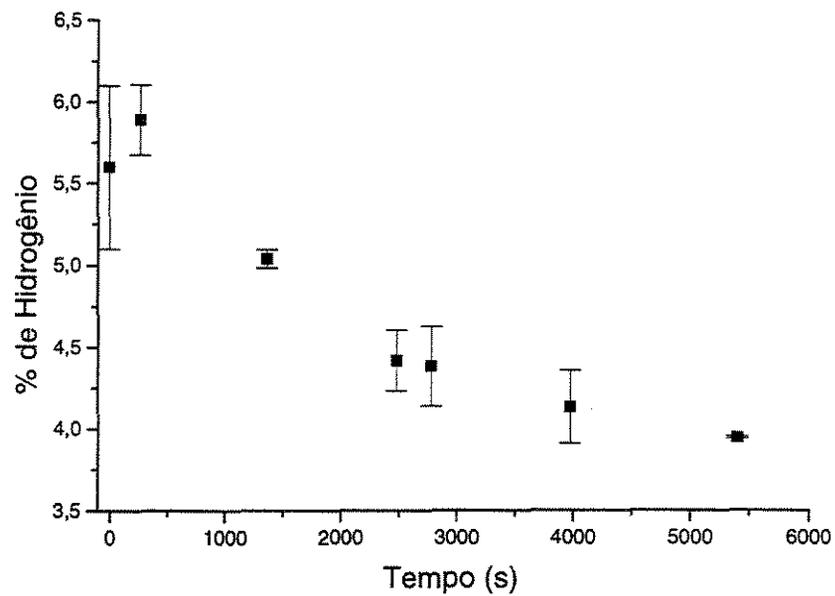
Forno	Posição no forno (cm)	Tempo (s)	Oxigênio (%)
A	13,5	270	5,6 ± 3,4
	68,5	1370	15,5 ± 10,6
	124,5	2490	8,4 ± 8,3
	139,5	2790	7,8 ± 4,5
B	199,5	3990	11,8 ± 5,9
	270,5	5410	18,6 ± 2,6
PAN			4,2 ± 0,5

Apresentam-se a seguir (Figuras 7.12, 7.13, 7.14, 7.15) os gráficos referentes às percentagens de C, H, N e O em função do tempo de estabilização. Observam-se grandes desvios principalmente para a percentagem de carbono e nitrogênio (que se propagam para os cálculos de O). A análise foi feita em triplicata e este desvio pode ter ocorrido principalmente devido ao tempo de combustão da fibra durante a análise. Como o material é resistente ao calor, principalmente quando a fibra se aproxima do final da estabilização, seria necessário aumentar o tempo para a combustão completa da amostra e isto pode não ter ocorrido, inclusive, a análise das amostras no tempo de 5410 s (próximo ao final da estabilização) apresentou valores muito baixos de % de carbono e foi necessária nova análise inclusive com a utilização de catalisador para a combustão.

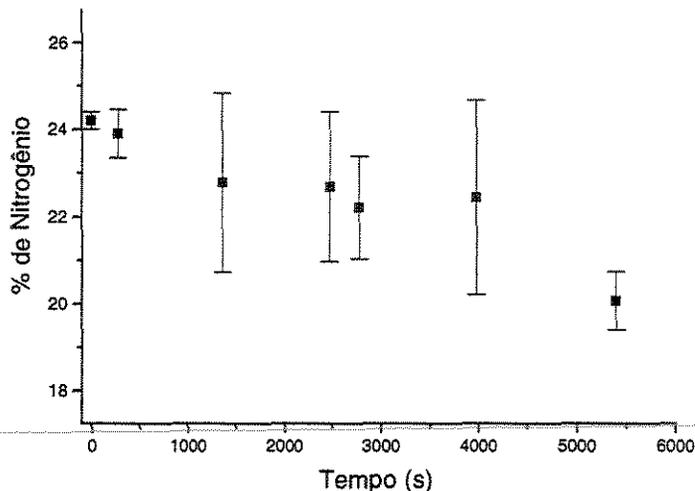
Nas Figuras 7.12, 7.13, 7.14, observa-se que as percentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio diminuem com a estabilização. O que se esperava (de acordo com as reações consideradas no modelo matemático) é que a percentagem de hidrogênio diminuísse com a estabilização devido à reação de desidrogenação, porém para os demais elementos carbono e nitrogênio isto não deveria ocorrer ou seja estes elementos deveriam se manter constantes. Na realidade, carbono e nitrogênio podem ser eliminados em pequenas quantidades na forma de voláteis durante a oxidação.



**Figura 7.12:** Valor médio e desvio padrão da porcentagem de carbono presente nas amostras (m/m) durante o processo de estabilização termo-oxidativa.

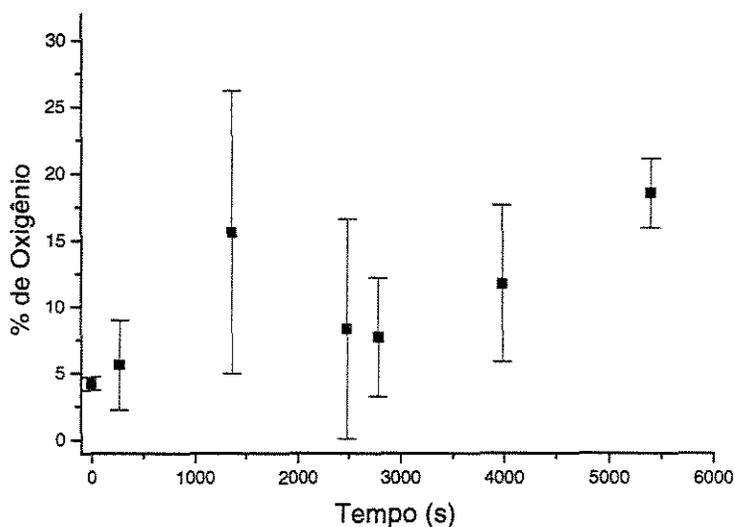


**Figura 7.13:** Valor médio e desvio padrão da porcentagem de hidrogênio presente nas amostras (m/m) durante o processo de estabilização termo-oxidativa.



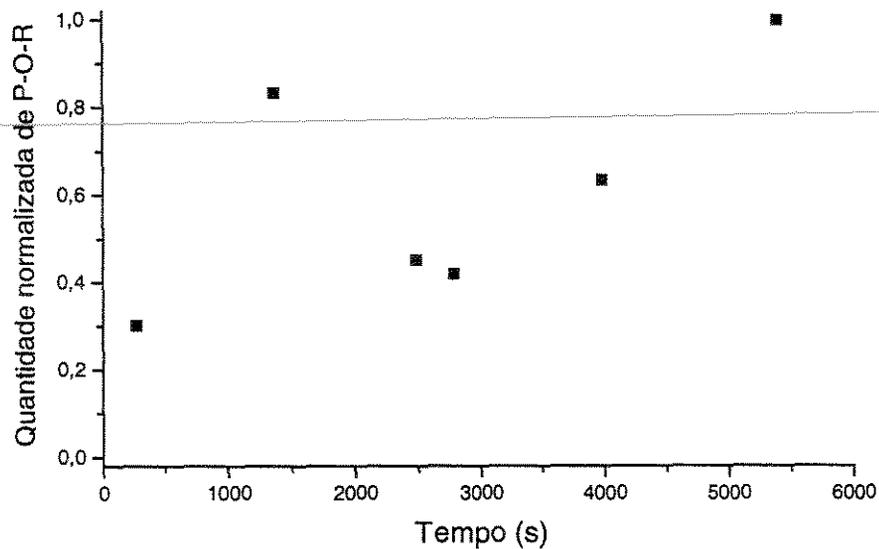
**Figura 7.14: Valor médio e desvio padrão da porcentagem de nitrogênio presente nas amostras (m/m) durante o processo de estabilização termo-oxidativa.**

A figura 7.15 apresenta a quantidade de oxigênio incorporada à amostra durante a estabilização e com exceção do valor obtido para a amostra a 1370 segundos e considerando os desvios, pode-se observar (como esperado devido à reação de oxidação), que esta quantidade aumenta com o andamento da estabilização.



**Figura 7.15: Valor médio e desvio padrão da porcentagem de oxigênio presente nas amostras durante o processo de estabilização termo-oxidativa.**

Com a intenção de comparar estes dados, referentes às quantidades de oxigênio, com a resposta obtida pelo modelo matemático (valores normalizados de composições), estes valores médios de % de oxigênio nas fibras durante a estabilização foram normalizados em função do valor final obtido a 5410 segundos de estabilização e os valores obtidos são apresentados na Figura 7.16.



**Figura 7.16: Quantidades normalizadas de oxigênio (P-O-R) presente nas amostras durante o processo de estabilização termo-oxidativa.**

Del' Arco (1997) obteve para esta mesma fibra PAN e depois para a fibra PANOX resultados de análise elementar orgânica (somente os valores médios, sem o desvio padrão). Na Tabela 7.6 apresentam –se estes valores e os determinados neste trabalho (considerando que a PANOX corresponde a fibra a 5410 segundos de estabilização).

Apesar de não se ter os desvios padrões, pode-se afirmar que os resultados estão próximos e que para a PAN e PANOX as determinações são consistentes.

**Tabela 7.6:** Comparação entre os resultados de análise elementar orgânica, obtidos por Del' Arco (1997)\* e determinados neste trabalho.

amostra	Carbono (%)	Hidrogênio (%)	Nitrogênio (%)	Oxigênio %
PAN*	66,0	5,7	24,7	3,6
PAN	66,0	5,6	24,2	4,2
PANOX*	59,4	4,2	21,6	14,8
PANOX	57,0	4,0	20,1	18,6

- *Ressonância magnética nuclear.*

Os resultados obtidos por esta análise são expressos como áreas relativas dos picos dos espectros obtidos para os principais grupos funcionais presentes desde a fibra PAN até a fibra PANOX. Os grupos funcionais selecionados foram C=C (do anel) referente a reação de desidrogenação, C=N (do anel) para a reação de ciclização e C=O (oxidação)+COOH (que apresentam-se na mesma curva a 177 ppm) e com algumas considerações é possível comparar estes resultados com os dados simulados pelo modelo matemático.

**Tabela 7.7:** Áreas relativas dos picos, referente aos espectros dos principais grupos funcionais presentes nas fibras, obtidos pela técnica de RMN  $^{13}\text{C}$  (CP/MAS).

Forno	Posição no forno (cm)	Tempo (s)	Áreas Relativas dos Picos		
			RH-C=C 138 ppm	C=N 155 ppm	C=O + COOH 177 ppm
A	13,5	270	0	0	20,4
	68,5	1370	0	0	53,0
	124,5	2490	3,7	4,0	37,8
	139,5	2790	4,0	4,9	39,5
B	199,5	3990	4,7	5,4	36,2
	270,5	5410	12,4	17,3	45,8
PAN			0	0	20,3

Estes dados foram normalizados em função da área obtida para a última amostra da estabilização (a 5410 segundos), ou seja, todos os valores das áreas obtidas para RHC=C foram divididos por 12,4, para C=N por 17,3 e no caso de C=O (que é a principal forma de ligação oxigênio obtida após a oxidação, como representado na Figura 7.2), primeiramente foi descontado a quantidade de 20,3 dos valores determinados pois, esta quantidade de oxigênio presente na PAN não é referente a reação de oxidação e sim à quantidades de oxigênio presentes nos comônômeros na forma de COOH.

Apresenta-se na tabela 7.8 as quantidades relativas normalizadas para C≡N, C=C e C=O. Para a determinação das quantidades de C≡N, considerou-se que para os valores normalizados, o valor total de 1 é referente ao valor inicial de C≡N que diminui com a ciclização e formação da ligação C=N, ou seja  $[C≡N] = (1 - C=N)$ .

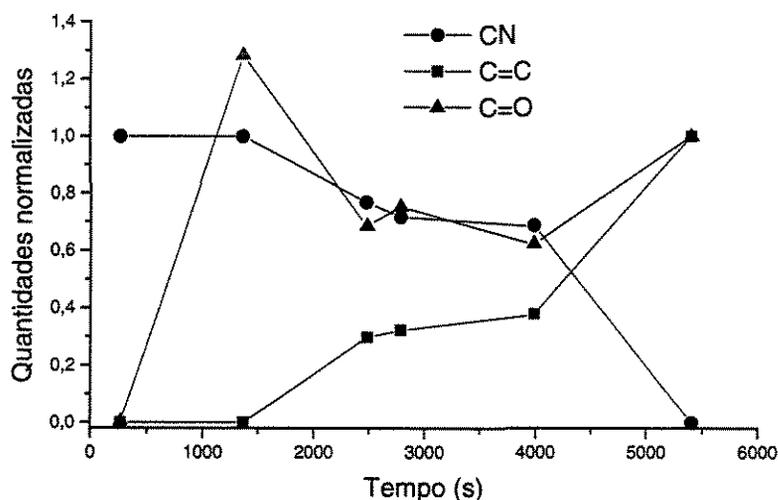
**Tabela 7.8:** Quantidades normalizadas de C≡N, C=C e C=O, obtidas pela técnica de RMN <sup>13</sup>C (CP/MAS).

Forno	Posição no forno (cm)	Tempo (s)	Quantidades normalizadas		
			C≡N	C=C	C=O
A	13,5	270	1	0	0,04
	68,5	1370	1	0	1,28
	124,5	2490	0,77	0,30	0,69
	139,5	2790	0,72	0,32	0,75
B	199,5	3990	0,68	0,38	0,62
	270,5	5410	0	1,0	1

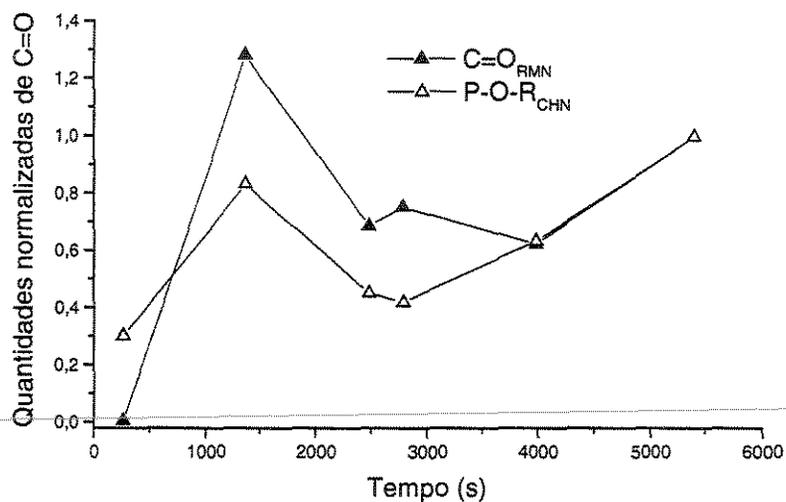
Na Figura 7.17 apresentam-se as quantidades normalizadas de C≡N, C=C e C=O durante o processo de estabilização e na Figura 7.18 apresenta-se um gráfico comparativo para as quantidades relativas de ligação oxigênio obtidas pelas análises de RMN e análise elementar orgânica – CHN.

Nota-se com estas análises que a amostra referente à posição de 68,5 cm e 1370 segundos de estabilização apresenta algum problema em relação à quantidade de oxigênio,

a diferença entre os demais valores obtidos por estas duas técnicas pode ser explicada pelo fato de que pela análise de RMN acompanha-se um tipo específico de ligação (C=O que representa 40% das ligações oxigênio obtidas durante a oxidação) e também não se acompanha possíveis perdas de O (pela reação de desidrogenação) e a formação de outros tipos de ligação oxigênio como representados na figura 7.2. Já pela análise elementar orgânica, acompanha-se o oxigênio total presente na amostra durante a estabilização e apesar dos grandes desvios obtidos nesta análise, estes valores são mais apropriados para o que foi considerado no desenvolvimento do modelo para a reação de oxidação, ou seja, uma forma geral P-O-R representando as possíveis ligações de oxigênio.

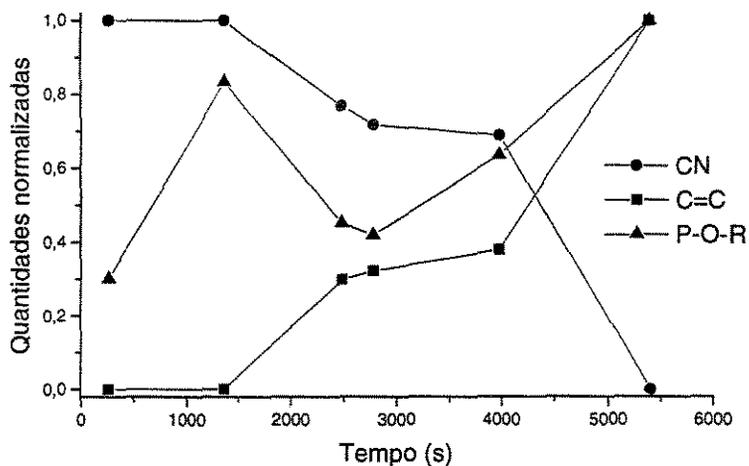


**Figura 7.17: Quantidades normalizadas de C≡N, C=C e C=O presente nas amostras durante o processo de estabilização termo-oxidativa, obtidas pela análise de RMN.**



**Figura 7.18: Comparação entre as quantidades relativas de ligação oxigênio obtidas por RMN e análise elementar orgânica, durante o processo de estabilização termo-oxidativa.**

Desta forma o perfil obtido para  $C\equiv N$ ,  $C=C$  e  $P-O-R$  (análise elementar orgânica) fica seguinte forma:



**Figura 7.19: Quantidades normalizadas de  $C\equiv N$ ,  $C=C$  e  $C=O$  presente nas amostras durante o processo de estabilização termo-oxidativa.**

7.3.3 Simulação dos perfis de temperatura da fita

O perfil de temperatura do forno determinado experimentalmente foi então utilizado para simular o perfil de temperatura da fita através do modelo proposto, apresentado no capítulo 4. Na Tabela 7.9 apresentam-se as condições utilizadas para a simulação da estabilização (estas são as mesmas utilizadas experimentalmente).

Tabela 7.9: Condições utilizadas para a simulação da estabilização (fita de fibras PAN)

<b>Espessura da fita (e, cm)</b>	0,05
<b>Largura da fita (L, cm)</b>	0,4
<b>Raio do filamento (<math>R_{fil}</math>, cm)</b>	1,0e-3
<b>Número de filamentos</b>	3000
<b>Temperatura inicial do forno (<math>T_{xi}</math>, °C)</b>	194
<b>Temperatura inicial da fita (<math>T_{fi}</math>, °C)</b>	25
<b>Velocidade do ar do forno (v, cm/s) ou velocidade da fita no forno experimental</b>	0,05
<b>Perfil de temperatura do forno</b>	experimental

Na Figura 7.20 apresentam-se os perfis simulados de temperatura no forno e fita.

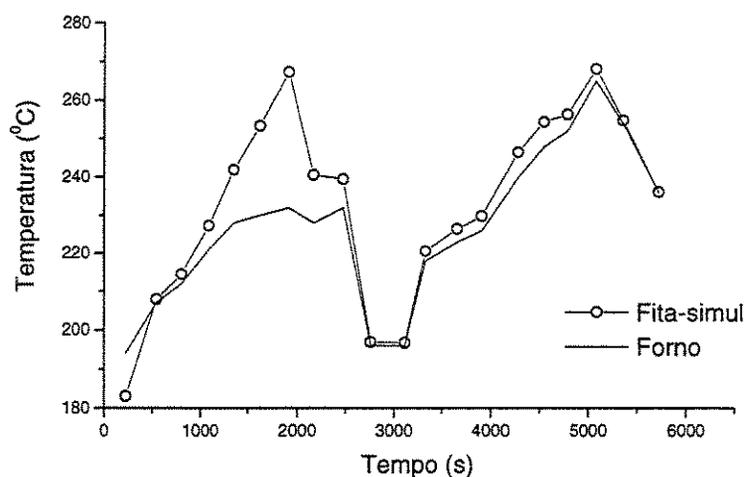
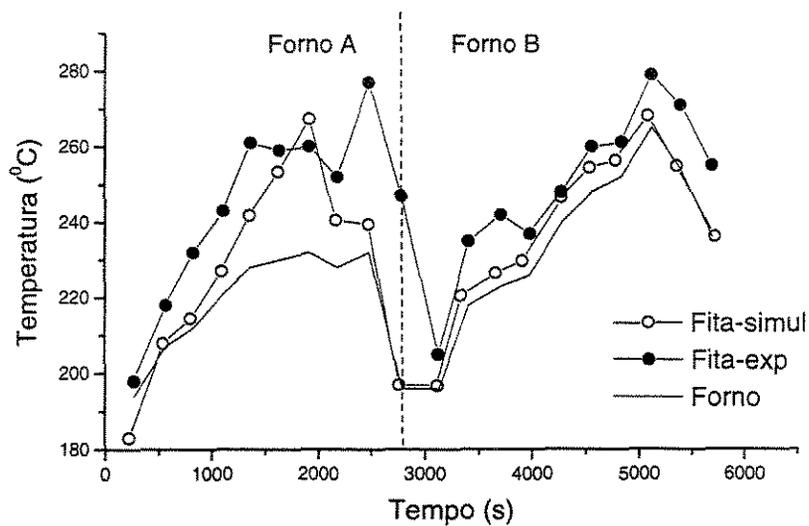


Figura 7.20: Valores simulados de temperatura da fita de fibras PAN durante o processo de estabilização-oxidativa.

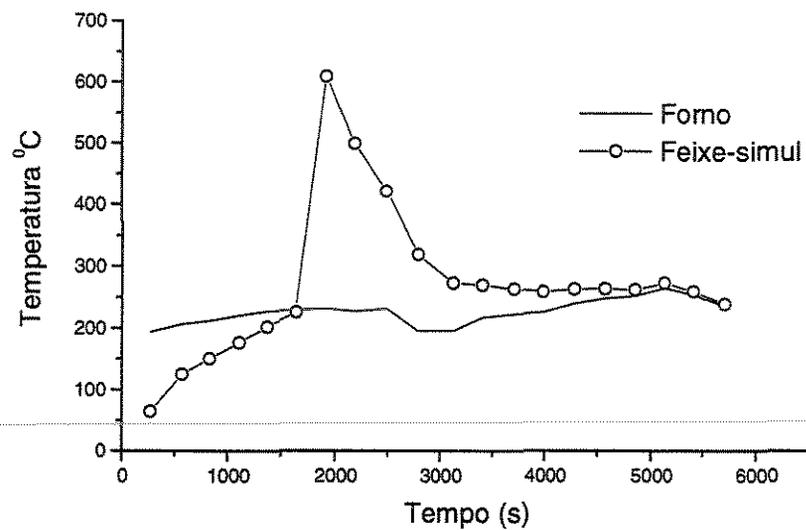
O perfil de temperatura da fita apresenta-se acima da temperatura do forno, e de acordo com os resultados experimentais, a maior diferença entre a temperatura da fita e do forno acontece no primeiro forno de estabilização (devido às reações exotérmicas que ocorrem na entre 190 a 230 °C), porém esta diferença foi menor do que a obtida experimentalmente (aproximadamente 35 °C); já no segundo forno, esta diferença atingiu 6 °C. Esta maior variação experimental pode ser explicada pela forma com que o conjunto de fibras passa pelos fornos, em alguns momentos dentro dos fornos as fibras podem torcer formando um feixe, e como verificado pelo modelo de feixe, a transferência de calor para esta geometria é menos efetiva.

### 7.3.4 Comparação entre os perfis de temperatura experimentais e simulados

Na figura 7.21 pode-se verificar que a temperatura da fita experimental fica acima da temperatura simulada. Realizou-se então um teste deste perfil de temperatura do forno para o modelo de feixe, com raio de 0,1 cm e com as mesmas condições experimentais (apresentado na Tabela 7.8) e a resposta foi um perfil de temperatura do feixe completamente descontrolado (Figura 7.22). O que podemos concluir é que experimentalmente a disposição do conjunto de fibras tenha se alterado entre fita e feixe, o que permitiu uma estabilização controlada.



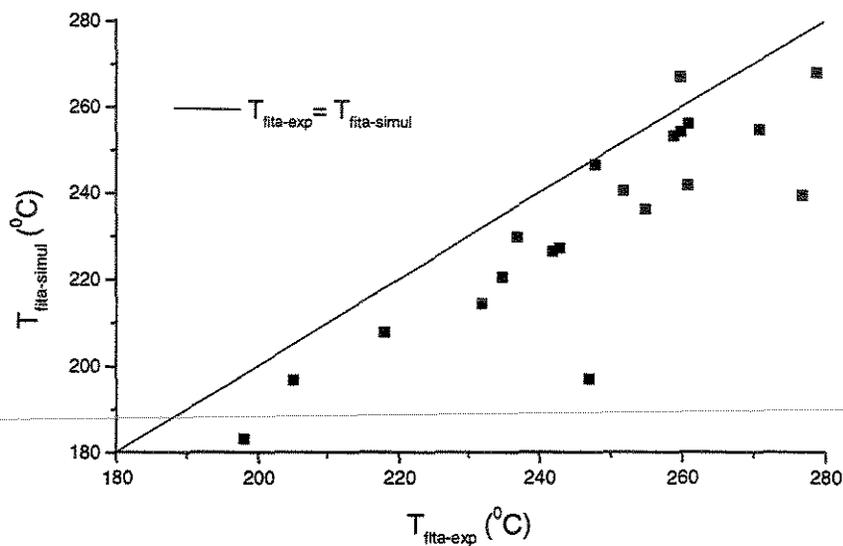
**Figura 7.21: Comparação entre os perfis de temperatura experimentais e os simulados para o processo de estabilização oxidativa.**



**Figura 7.22: Valores simulados de temperatura do feixe de fibras PAN durante o processo de estabilização oxidativa.**

Para não ocorrer este tipo de problema com a estabilização de feixes de fibras PAN é necessário promover uma melhor transferência de calor, como por exemplo, aumentando a velocidade do fluxo de ar no forno (como os valores utilizados para a simulação dos modelos e que foram baseadas nos ensaios experimentais determinados por Dunham e Edie, 1992).

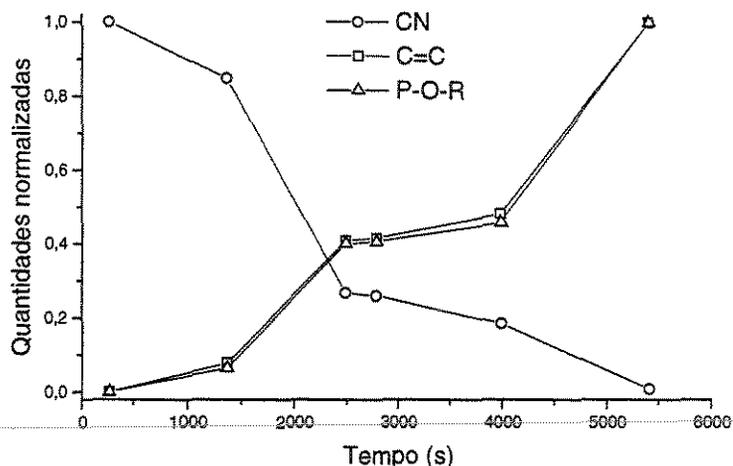
A Figura 7.23 ilustra o deslocamento obtido entre os resultados experimentais e os resultados simulados para a temperatura da fita durante a estabilização. Os resultados apresentam-se abaixo da curva ideal ( $T_{\text{fita-simul}} = T_{\text{fita-exp}}$ ), ou seja, os resultados experimentais estão acima dos simulados.



**Figura 7.23: Valores experimentais em função dos valores simulados de temperatura da fita de fibras PAN durante o processo de estabilização oxidativa.**

### 7.3.5 Simulação das quantidades normalizadas de $C\equiv N$ , $C=C$ e $P-O-R$ .

As condições experimentais foram utilizadas então para simular a composição das fibras durante o processo de estabilização (condições apresentadas na Tabela 7.9). A figura a seguir apresenta os perfis obtidos para os pontos selecionados experimentalmente. Nota-se que para o modelo considerou-se concentrações, mas o procedimento de normalização em função do último valor obtido para cada concentração foi aplicado e portanto estes valores também são referentes às quantidades relativas de cada grupo considerado.



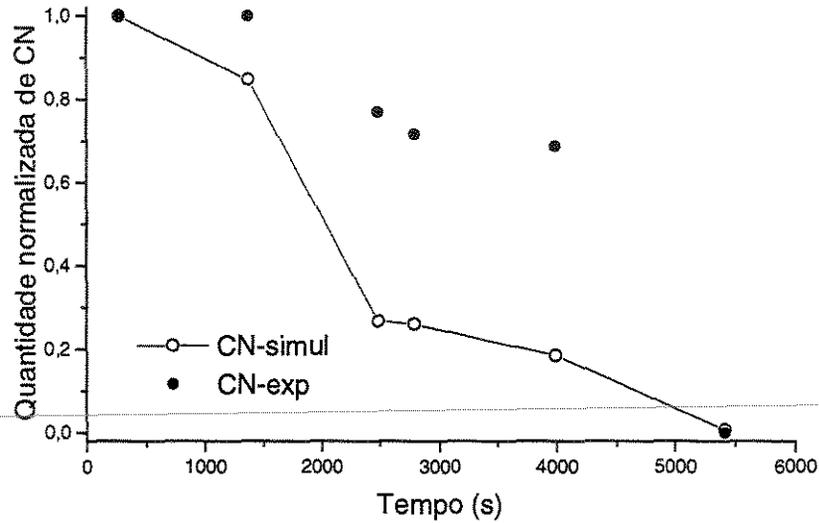
**Figura 7.24:** Quantidades normalizadas de  $C\equiv N$ ,  $C=C$  e  $P-O-R$  simuladas para o processo de estabilização termo-oxidativa.

### 7.3.6 Comparação entre as composições experimentais e simuladas.

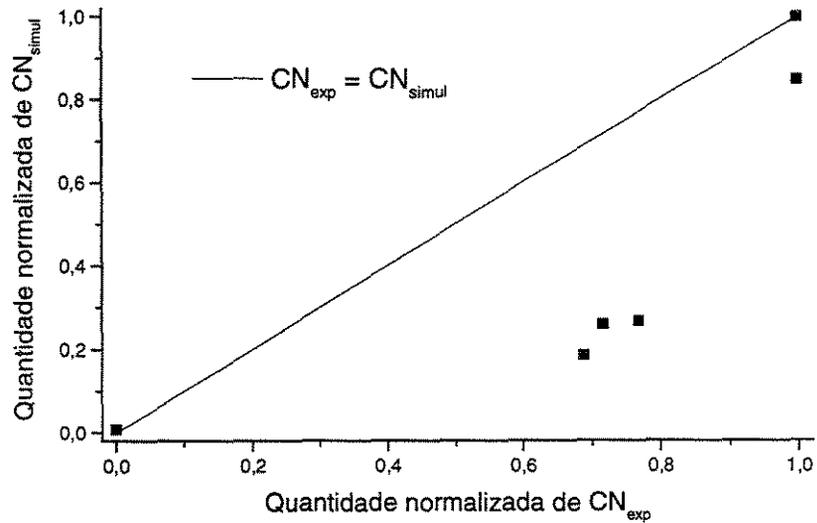
Os resultados simulados para as quantidades normalizadas de  $C\equiv N$ ,  $C=C$  e  $P-O-R$  foram comparados com os resultados experimentais obtidos pela análise de RMN ( $C\equiv N$  e  $C=C$ ) e pela análise elementar orgânica ( $P-O-R$ ). É importante lembrar que a análise de RMN é semi-quantitativa e que a análise elementar orgânica apresentou grandes desvios, que podem infelizmente não representar exatamente as composições em questão.

- Quantidade normalizada de  $C\equiv N$

A Figura 7.25 ilustra o comportamento da reação de ciclização (consumo de grupos nitrila) obtido pelo modelo matemático e experimentalmente pela análise de RMN. Observa-se por este gráfico o perfil de consumo dos grupos nitrila que ocorre de maneira mais efetiva experimentalmente do que pela simulação, porém com a mesma tendência. A Figura 7.26 confirma o deslocamento dos dados da curva ideal de  $CN_{exp} = CN_{simul}$ , ou seja, os valores experimentais sempre acima dos simulados.

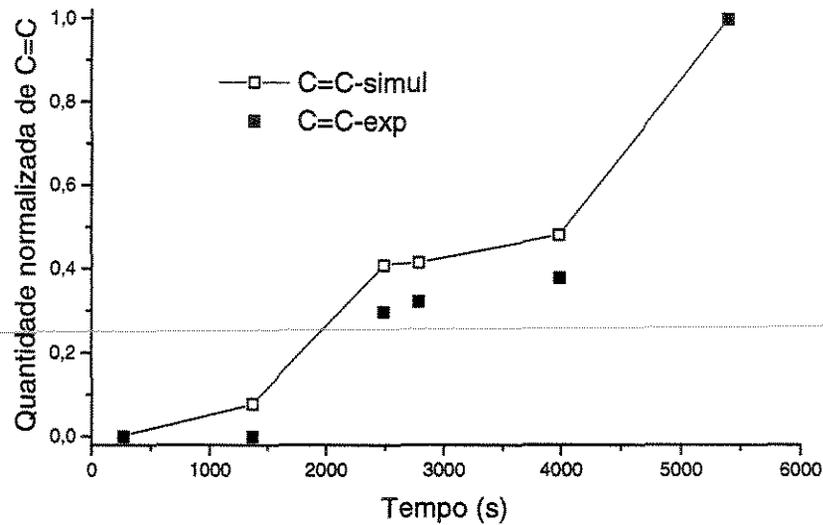


**Figura 7.25:** Comparação entre as quantidades normalizadas de C≡N obtidas experimentalmente e simuladas pelo modelo para o processo de estabilização termo-oxidativa.

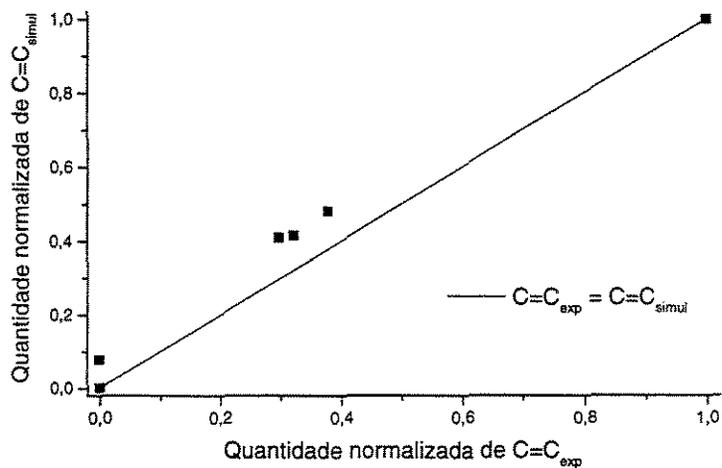


**Figura 7.26:** Valores experimentais em função dos valores simulados das quantidades normalizadas de C≡N na fita de fibras PAN durante o processo de estabilização oxidativa.

- Quantidade normalizada de C=C



**Figura 7.27:** Comparação entre as quantidades normalizadas de C=C obtidas experimentalmente e simuladas pelo modelo para o processo de estabilização termo-oxidativa.

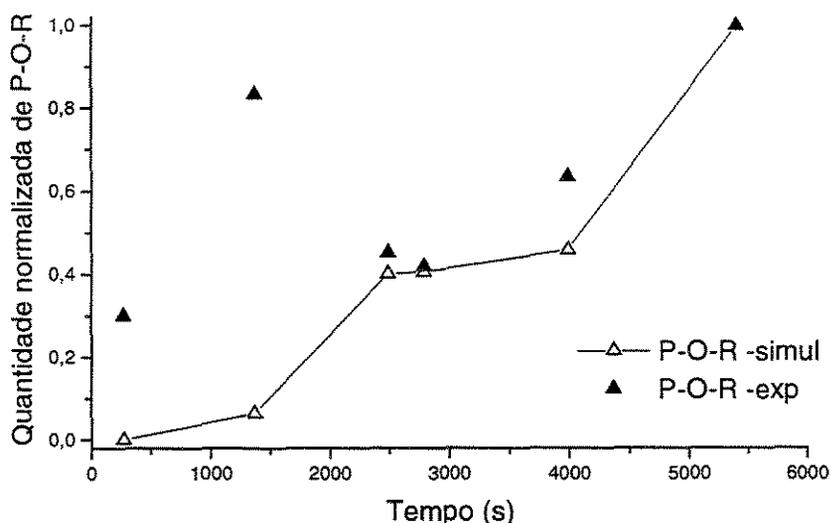


**Figura 7.28:** Valores experimentais em função dos valores simulados das quantidades normalizadas de C=C na fita de fibras PAN durante o processo de estabilização oxidativa.

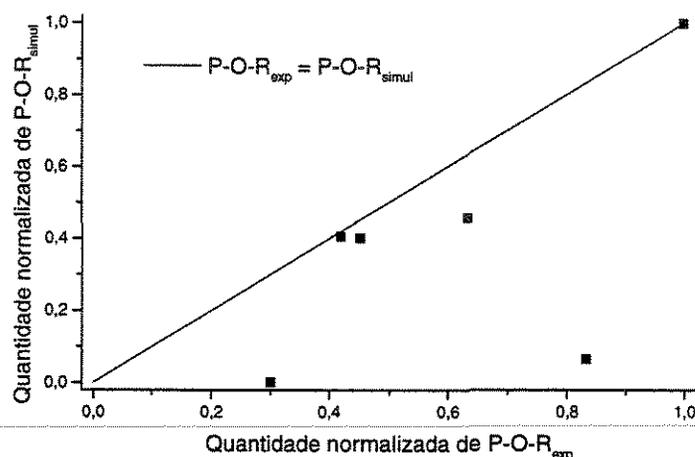
Na Figura 7.27 acompanha-se a formação de grupos C=C (reação de desidrogenação), determinada pelo modelo matemático e experimentalmente pela análise de RMN. Neste caso, observa-se o perfil de formação dos grupos C=C, que experimentalmente fica um pouco abaixo do simulado. A Figura 7.28 mostra o pequeno deslocamento para cima dos dados em relação a curva ideal de  $C=C_{\text{exp}} = C=C_{\text{simul}}$ , ou seja, os valores experimentais estão abaixo dos simulados.

- Quantidade normalizada de P-O-R

Observa-se na Figura 7.29 a evolução das reações de oxidação (formação de ligações P-O-R) determinada pelo modelo matemático e experimentalmente pela análise elementar orgânica. O perfil de formação dos grupos P-O-R experimental apresenta-se acima do perfil simulado, mas desconsiderando o valor experimental da fibra a 1370 segundos, pode-se notar uma aproximação entre os demais valores experimentais e simulados. A Figura 7.30 mostra o deslocamento para abaixo dos dados em relação a curva ideal de  $C=C_{\text{exp}} = C=C_{\text{simul}}$ , ou seja, os valores experimentais acima dos simulados.



**Figura 7.29:** Comparação entre as quantidades normalizadas de P-O-R obtidas experimentalmente e simuladas pelo modelo para o processo de estabilização termo-oxidativa.



**Figura 7.30: Valores experimentais em função dos valores simulados das quantidades normalizadas de P-O-R na fita de fibras PAN durante o processo de estabilização oxidativa.**

### 7.3.7 Considerações finais

As diferenças observadas entre as respostas simuladas e experimentais (tanto para os perfis de temperatura quanto para os perfis de composições da fita), indicam que o modelo utilizado representa satisfatoriamente o processo, e há uma forte indicação que fenômenos não considerados no modelo podem ter ocorrido durante a estabilização, ou seja, alteração da forma geométrica considerada pelo modelo. É ainda importante lembrar que os resultados obtidos pela análise de RMN são semi-quantitativos e que a análise elementar orgânica apresentou desvios muito grandes, sendo portanto necessário uma melhor definição dos métodos de análise.

Em função destes detalhes e das repostas obtidas e apresentadas graficamente, pode-se concluir que o modelo pode representar processo experimental, mas que sua precisão ainda depende de alguns estudos (em função da forma geométrica considerada) e novos testes experimentais.

O que se sugere é um novo treinamento das redes neurais somando o conjunto de dados referentes ao modelo de feixe ao conjunto de dados do modelo de fita e neste caso encontrar uma solução intermediária entre as formas geométricas, cilíndrica e plana.

## 8. CONCLUSÕES

### *Modelo Matemático:*

- Este trabalho mostrou que o processo de estabilização termo-oxidativa pode ser modelado, para fitas e feixes de fibras PAN e os métodos matemáticos utilizados apresentaram-se adequados para a resolução das equações do modelo.
- O comportamento dos perfis de temperaturas e concentrações em função da espessura da fita e raio do feixe, apresentaram um comportamento uniforme através da fita e feixe durante a estabilização.
- Comparando-se os perfis de temperaturas em função do tempo para fitas e feixes de fibras PAN observou-se um perfil muito mais estável e com as reações exotérmicas mais controladas na fita do que no feixe. Este comportamento pode ser explicado justamente pela opção da disposição plana das fibras que, pelas leis de Fick, garantem uma melhor difusão de oxigênio e transferência de calor do forno para as fibras. Desta forma, a maioria dos processos comercial de estabilização utiliza a disposição plana das fibras (fita), garantindo maior controle das reações químicas e melhor transferência de calor.
- O comportamento das concentrações das espécies reagindo com o tempo confirmou a evolução das reações, ou seja, grupos nitrila sendo consumidos e duplas ligações e ligações oxigênio sendo formadas.
- Um perfil de temperatura do forno isotérmico exige um maior tempo de estabilização e estágios uniformes neste perfil podem reduzir significativamente o tempo requerido para a estabilização.

### *Redes Neurais:*

- Os dados (simulados pela modelagem tradicional) foram bem representados pelo modelo de Redes Neurais.

- Foram construídas matrizes correspondentes aos parâmetros **w1**, **b1**, **w2** e **b2** para cada Rede Neural (fita e feixe separadamente): uma relativa à temperatura, uma para cada concentração relevante estudada e uma rede global. Uma vez ajustados estes parâmetros pelo treinamento, a simulação de novos valores de saída apresentando novos valores de entrada é simples e rápida. Isso permite uma grande aplicação das Redes Neurais no processo de estabilização em tempo real, pois uma vez que a Rede Neural esteja definida, novos dados podem ser ajustados muito mais rapidamente do que por métodos de otimização tradicionais.

---

*Comparação entre os resultados experimentais e simulados:*

- A massa específica da fibra aumenta com o tempo de estabilização, isto ocorre devido às reações químicas com eliminação de voláteis e modificações estruturais. A fibra PANOX obtida a 5410 segundos de estabilização apresenta massa específica de 1,4 g/cm<sup>3</sup>, o que confirma a eficiência do procedimento experimental, determinado por Del' Arco (1997), para a determinação de fibras PANOX com massa específica maior ou igual a 1,4 g/cm<sup>3</sup>.
- Observam-se grandes desvios nas determinações de C, H, N e O pela análise elementar orgânica, principalmente para a percentagem de carbono, nitrogênio e oxigênio. Como o material é resistente ao calor, seria necessário melhorar o método utilizado pela Central Analítica / Instituto de Química / UNICAMP.
- O perfil de temperatura da fita apresenta-se acima da temperatura do forno e esta maior variação experimental pode ser explicada pela forma com que o conjunto de fibras passa pelos fornos.
- O perfil de consumo dos grupos nitrila ficou bastante acima do simulado, porém com a mesma tendência.
- Para o perfil de formação dos grupos C=C observaram-se bons resultados.

- O perfil de formação dos grupos P-O-R experimental apresentou-se acima do perfil simulado, mas desconsiderando o valor experimental da fibra a 1370 segundos, pode-se notar uma boa aproximação entre os demais valores experimentais e simulados.
- Este estudo pode, com certeza, auxiliar na produção efetiva de fibras PANOX no Brasil e para isto é importante dar a continuidade a novos projetos e enfim obter o aprimoramento tecnológico da fabricação e caracterização destes materiais (desde a PAN até a fibra de carbono).

---

*Sugestões:*

- Realizar estudos computacionais com o objetivo de diminuir o tempo de estabilização, através de uma maior velocidade da fita com conseqüente aumento da temperatura do forno.
- Realizar um novo treinamento das redes neurais somando o conjunto de dados referentes ao modelo de feixe ao conjunto de dados do modelo de fita e neste caso encontrar uma solução intermediária entre a forma geométrica cilíndrica e plana.

## 9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUILA, J. Z., *Estudo das Propriedades de Compósitos Reforçados com Fibras de Poliacrilonitrila Estabilizada Oxidativamente e Polpa de Aramida a serem utilizados em freios automotivos*, Dissertação de Mestrado, UNICAMP, 1999.
- AMICO, S. C., *Desenvolvimento de compósitos com fibras de PAN oxidada para a utilização em freios automotivos*, Dissertação de Mestrado, UNICAMP, 1996.
- ASTM D3800-79, *Standard Test Method for Density of High – Modulus Fibers*, American Society for Testinh and materials.
- BAHL, O. P., MATHUR, R. B. e DHAMI, T. L., Modification of polyacrylonitrile fibres to make them suitable for conversion into high performance carbon fibres, *Material Science and Engineering*, v. **73**, p. 105-112, 1985.
- BAJAJ, P., SREEKUMAR, T. V. e SEM, K., Thermal behavior of copolymers having methacrylic and itaconic acid comonomers, *Polymer*, v. **42**, p. 1707-1718, 2001.
- BASHIR, Z. A, Critical Review of the Stabilization of Polyacrylonitrile, *Carbon*, v. **29**, n. 8, p. 1081-1090, 1991.
- BELTZ, L. A. E GUSTAFSON, R. R., Cyclization Kinetics of Poly(acrylonitrile), *Carbon*, v. **34**, n. 5, p. 561-566, 1996.
- BHAT, N. V. e MCAVOY, T. J., Use of Neural Nets for Dynamic Modeling and Control of Chemical Process Systems, *Computer Chemical Engineering*, v. **14** (4 / 5), p. 573 - 583, 1990.
- BIRD R. B., STEWART W. E. e LIGHTFOOT E. N., *Transport Phenomena*, Wiley, New York, 1960.
- BRAGA, A. P., CARVALHO, A. P. L. F. e LUDERMIR, T. B., Fundamentos de Redes Neurais Artificiais, *11ª. Escola de Computação*, 1998.

- BRANDRUP, J. e IMMERGUT, E. H., Polymer Handbook, 2<sup>nd</sup> Edition, Wiley, New York, p. 215, 1975.
- BURLAND, W. J. E PARSONS, J. L., Pyrolysis of polyacrylonitrile, *Journal of Polymer Science*, v. **22**, p. 249-56, 1956.
- CARROTT, P. J.M., NABAIS, J. M. V., RIBEIRO CARROT, M. M. L., PAJARES, J. A., Preparation of activated carbon fibres from acrylic textile fibres, *Carbon*, v. **39**, n. 10, p. 1543-1555, 2001.
- 
- CHEN, S. S., HERMS, J., PEEBLES, L. H., UHLMANN, D. R., Oxidative Stabilization of acrylic fibres, *Journal of Materials Science*, V. **16**, p. 1490-1510, 1981.
- CNPq, *Comissão de Materiais Avançados - Histórico das Reuniões*, 2002. Disponível em <[http://www.cnpq.br/noticias/informes/documento\\_materiais.pdf](http://www.cnpq.br/noticias/informes/documento_materiais.pdf)> acesso em junho de 2003.
- COLEMAN, M. M. e PETCAVICH, R. J., Fourier transform infrared studies on the thermal degradation of polyacrylonitrile *Journal of Polymer Science*, v. **16**, n. 5, p. 821-832, 1978.
- COLEMAN, M. M. e SIVY, G. T., Fourier transform IR studies of the degradation of polyacrylonitrile copolymers—I: Introduction and comparative rates of the degradation of three copolymers below 200°C and under reduced pressure, *Carbon*, v. **19**, n. 2, p. 123-126, 1981.
- COLEMAN, M. M., SIVY, G. T., PAINTER P. C., SNYDER, R. W., GORDON III, B., Studies of the degradation of acrylonitrile / acrylamide copolymers as a function of composition and temperature, *Carbon*, v. **21**, n. 3, p. 255-267, 1983.
- COLLINS, G. L., THOMAS, N. W. e WILLIAMS, G. E., Kinetic relationships between heat generation and nitrile consumption in the reaction of polyacrylonitrile in air at 265<sup>0</sup> C, *Carbon*, v. **26**, n. 5, p. 671–679, 1988.

- CONLEY, R. T. e BIERON, J. F., Examination of the oxidative degradation of polyacrylonitrile using infrared spectroscopy, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 7, n. 5, p. 1757-1773, 1963.
- COURTAULDS U. S. Patent 3533741, 1970 ("apud": DEL' ARCO, A. P. J., *Análise e Desenvolvimento do Processo de Obtenção de Fibras de Carbono a Partir da Estabilização Oxidativa das Fibras de Poliacrilonitrila*, Tese de Doutorado, UNICAMP, 1997).
- DALTON, A. B., COLLINS, S., MUÑOZ, E., RAZAL, J. M., EBRON, V. H., FERRARIS, COLEMAN, J. N., KIM, B. G. e BAUGHMAN, R. H. Super-tough carbon-nanotube fibres, *Nature*, v. 423, p. 703, junho de 2003.
- DALTON, S., HEATLEY, F. e BUDD, P. M., Thermal Stabilization of polyacrylonitrile fibres, *Polymer*, v. 40, p. 5531-5543, 1999.
- DANNER, B. e MEYBECK, J., Carbon fibres, their composites and applications: proceedings, *International Conference On Carbon Fibres*, n. 6, London, 1971.
- DAVIDSON, J. A., JUNG, H-T, HUDSON, S.D. e PERCEC. S., Investigation of molecular orientation in melt-spun high acrylonitrile fibers, *Polymer*, v. 41, p. 3357-3364, 2000.
- DEL' ARCO, A. P. J., *Análise e Desenvolvimento do Processo de Obtenção de Fibras de Carbono a Partir da Estabilização Oxidativa das Fibras de Poliacrilonitrila*, Tese de Doutorado, UNICAMP, 1997.
- DEL' ARCO, A. P. J., *Caracterização de Fibras de Poliacrilonitrila Precursoras para a Obtenção de Fibras de Carbono*, Dissertação de Mestrado, UFSCar, 1992.
- DEMUTH, H. e BEALE, M., Neural Network Toolbox – User's Guide-Version 4.0, For use with MATLAB, *The Math Works Inc.*, 2000.
- DONNET, J.B. e BANSAL, R.C., *Carbon Fibers*, 2nd ed., p. 1-82, Marcel Dekker, New York, 1990 ("apud": WALSH, P., Carbon Fibers, *ASM Handbook*, v. 21, p. 35-40, 2001).

- DUNHAM, M. G. e EDIE, D. D., Model of Stabilization for PAN-Based Carbon Fiber Precursor Bundles, *Carbon*, v. **30**, n. 3, p. 435-450, 1992.
- EDIE, D. D. e DIEFENDORF, R. J., Carbon fiber manufacturing, *Carbon-Carbon Materials and Composites*, p. 19-37, Park Ridge, 1993.
- EDIE, D. D., The effect of processing on the structure and properties of carbon fibers, *Carbon*, v. **36**, n. 4, p. 345-362, 1998.
- ~~FERREIRA, G. E., *Estudo da obtenção e caracterização de compósitos reforçados com fibras de carbono para aplicação como material isolante térmico de sistemas aeroespaciais*, Tese de Doutorado, Unicamp, 2002.~~
- FERREIRA, S. R., *Modificação da superfície de fibras de carbono por processo de descarga corona e estudo das características de adesão*, Tese de Doutorado, Unicamp, 2000.
- FINLAYSON, B. A., *Nonlinear Analysis in Chemical Engineering*, New York, McGraw-Hill, Inc., 1980.
- FITZER, E e MÜLLER, D. J., The influence of oxygen on the chemical reactions during stabilization of PAN as carbon fiber precursor, *Carbon*, v. **13**, n. 1, p. 63-69, 1975.
- FITZER, E., FROHS, W. e HEINE, M., Optimization of Stabilization and Carbonization Treatment of PAN Fibres and Structural Characterization of the resulting Carbon Fibres, *Carbon*, v. **24**, n. 4, p. 387-395, 1986.
- FITZER, E., HEINE, M., e METZLER, W., Gaseous products during heat treatment of polyacrylonitrile, *In Carbon'86*, Proceedings of the Fourth International Carbon Conference, Baden-Baden, Germany, 1986.
- FOCHLER, H. S., MOONEY, J. R., BALL, L. E., BOYER, R. D. e GRASSELLI, J. G., Infrared and NMR spectroscopic studies of the thermal degradation of polyacrylonitrile, *Spectrochimica Acta*, v. **41A**, p. 271-278, 1985.

- FREITAS, J. C. C., BONAGAMBA, T. J. e EMMERICH, F. G., Investigation of biomass- and polymer-based carbon materials using  $^{13}\text{C}$  high-resolution solid-state NMR, *Carbon*, v. **39**, n. 4, p. 535-545, 2001.
- GRASSIE, N. e MCGUCHAN, R., Pyrolysis of polyacrylonitrile and related polymers—I. Thermal analysis of polyacrylonitrile, *European Polymer Journal*, v. **6**, n. 9, p. 1277-1291, 1970.
- GRASSIE, N. e MCGUCHAN, R., Pyrolysis of polyacrylonitrile and related polymers—V. Thermal analysis of  $\alpha$  substituted acrylonitrile polymer, VI. Acrylonitrile copolymers containing carboxylic acid and amide structures, *European Polymer Journal*, v. **8**, n. 2, p. 243-255 e 257-269, 1972.
- GRASSIE, N. e MCGUCHAN, R., Pyrolysis of polyacrylonitrile and related polymers. III. Thermal analysis of preheated polymers, *European Polymer Journal*, v. **7**, n. 7, p. 1357-1371, 1971.
- GRASSIE, N., HAY, J. N. e MCNEILL, I. C., Thermal coloration and insolubilization in polyacrylonitrile, *Journal of Polymer Science*, v. **56**, p. 189-202, 1962.
- GROVE III, D. A. e ABHIRAMAN, A. S., A Mathematical Model of Solid-State Thermo-Oxidative Stabilization of Acrylic Fibers, *Carbon*, v. **30**, n. 3, p. 45-457, 1992.
- GUPTA, A. e HARRISON, I. R., New aspects in the oxidative stabilization of PAN-based carbon fibers, *Carbon*, v. **34**, n. 11, p. 1427-1445, 1996.
- GUPTA, A. e HARRISON, I. R., New aspects in the oxidative stabilization of PAN-based carbon fibers: II, *Carbon*, v. **35**, n. 6, p. 809-819, 1997.
- HAY, J. N., Thermal reactions of polyacrylonitrile, *Journal of Polymer Science Part A1*, v. **6**, n. 8, p. 2127-2135, 1968.
- IAE/CTA, Home Page, *Projetos*, 2003. Disponível em <<http://www.iae.cta.br/AMRHomePage/Instituicao/amrhistoric.htm>> acesso em junho de 2003.

- JULIÃO, J. T., *Desenvolvimento de fibras de carbono e precursores de alto valor agregado a partir de óleo decantado*, Tese de Doutorado, FEM / UNICAMP, 2002.
- KATSURAYA, K., HATANAKA, K., MATSUZAKI, K. e MINAGAWA, M., Assignment of finely resolved  $^{13}\text{C}$  spectra of polyacrylonitrile, *Polymer*, v. **42**, p. 6323-6326, 2001.
- KISSINGER, H. E., Reaction kinetics in differential thermal analysis, *Anal. Chem.*, v. **29**, p. 1702-1706, 1957.
- KNUDSEN, J. P., ~~The Influence of Coagulation Variables on the Structure and Physical Properties of an Acrylic Fiber~~, *Textile Research Journal*, v. **33**, p. 13-20, 1963.
- KOLLERBACH, M. T., *Estudo de parâmetros para a estabilização de PAN na fabricação de fibras de carbono*, Tese de PhD, Universidade de Karlsruhe, 1982 ("apud": DEL'ARCO, A. P. J., *Análise e Desenvolvimento do Processo de Obtenção de Fibras de Carbono a Partir da Estabilização Oxidativa das Fibras de Poliacrilonitrila*, Tese de Doutorado, UNICAMP, 1997).
- KREITH, F., *Princípios da transmissão de calor*, tradução da 3ª edição, 1977
- KUBESOVA, N., KUSAKOV, M. e SHISKINA, M., *Strong Fibers*, Elsevier Science, p. 340-341, 1985 ("apud": BELTZ, L. A. E GUSTAFSON, R. R., Cyclization Kinetics of Poly(acrylonitrile), *Carbon*, v. **34**, n. 5, p. 561-566, 1996).
- MARTIN, S. C., LIGGAT, J. J. e SNAPE, C. E., In situ NMR investigation into the thermal degradation and stabilization of PAN, *Polymer Degradation and Stability*, v. **74**, p. 407-412, 2001.
- MATHUR, R. B., BAHL, O. P., MIHAL, J., A New Approach to Thermal Stabilization Treatment of PAN Fibers and Structural Characterization of the Resulting Carbon fiber, *Carbon*, v. **24**, n. 4, p. 387-395, 1992.
- MATLAB, High-Performance Numeric Computation and Visualization Software, User's Guide, *The Math Works Inc.*, 1992.

- MICHELSSEN, M. L., An Efficient General Purpose Method for the Integration of Stiff Ordinary Differential Equations, *A. I. Ch. E. Journal*, 22(3): 594-7, 1976.
- MORITA, K., et al., Ext. *Abstr. Intern. Symp. On Carbon*, Carbon Soc. Japan, p. 321, Toyohashi, 1982 ("apud": FITZER, E., FROHS, W. e HEINE, M., Optimization of Stabilization and Carbonization Treatment of PAN Fibres and Structural Characterization of the resulting Carbon Fibres, *Carbon*, v. 24, n. 4, p. 387-395, 1986).
- MUKESH, J. K. e ABHIRAMAN, A. S., Conversion of Acrylonitrile Based Precursor Fibers to Carbon Fibers, *Journal of Materials Science*, p. 287-300, 1987.
- NASCIMENTO, C. A. O., Programa de Redes Neurais, Neuro 14, Departamento de Engenharia Química, EPUSP, 1991.
- NOGUEIRA, A. L., Modelagem e Simulação Numérica de um Sistema Reacional Composto por Reatores Tipo Tanque Agitado e Tubular em Processos de Polimerização, *Dissertação de Mestrado*, FEQ, Unicamp, 2001.
- NOH, I. e YU, H., Kinetics and statistics of structural changes in polyacrylonitrile, *Journal of Polymer Science Part B*, v. 4, p. 721-726, 1966.
- OGAWA, H. e SAITO, K., Oxidation Behavior of Polyacrylonitrile Fibers Evaluated by New Stabilization Index, *Carbon*, v. 33, n. 6, p. 783-788, 1995.
- OGAWA, H., *Nippon Kagaku Kai Shi*, v. 5, p. 560, 1994 ("apud": OGAWA, H. e SAITO, K., Oxidation Behavior of Polyacrylonitrile Fibers Evaluated by New Stabilization Index, *Carbon*, v. 33, n. 6, p. 783-788, 1995).
- OLIVÉ, G. H. e OLIVÉ, S., Inter-versus intramolecular oligomerization of nitrile groups in polyacrylonitrile, *Polymer Bull.*, v. 5, p. 457-461, 1981.
- PAIVA, M. C., KOTASTHANE, P., EDIE, D. D. e OGALE, A. A., UV stabilization route for melt-processible PAN-based carbon fibers, *Carbon*, v. 41, n. 7, p. 1399-1409, 2003.

- PEDROSA, J. C., Aplicação de Redes Neurais na Análise de Dados de Processo de Transferência de Calor em Tanques com Agitação Mecânica., *Tese de doutorado*, EPUSP, 1999
- PEEBLES, L. H. J., *Encyclopedia of Chemical Technology*, Supplement, p.1, Wiley, New York, 1979.
- PEEBLES, L. H. Jr e BRANDRUP, J., *Makromolek. Chem.*, v. **98**, p. 189, 1966 ("apud": FITZER, E e MÜLLER, D. J., The influence of oxygen on the chemical reactions during stabilization of PAN as carbon fiber precursor, *Carbon*, v. **13**, n. 1, p. 63-69, 1975).
- PERRY, R. H., *Chemical Engineer's Handbook*, 5<sup>th</sup> ed., McGraw-Hill, New York, 1984.
- PINGHUA, W, JIE, L, ZHANGREN, Y, RENGHUAN, L., Thermal oxidative stabilization of polyacrylonitrile precursor fiber—progression of morphological structure and mechanical properties, *Carbon*, v. **30**, n. 1, p. 113-120, 1992.
- POPOVSKA, N. e MLADENOV, I., Untersuchungen zur Herstellung von Kohlenstoffasern auf der Basis von mit Wasserstoffperoxid Modifizierten Pan-Fasern, *Carbon*, v. **21**, n. 1, p. 33-38, 1983.
- PRASAD, G., Wet Spinning of Acrylic Fibre and Effects of Spinning Variables on Fibre Formation, *Synthetic Fibers*, 1985.
- RAM, M. J. e RIGGS, J. P., Process for Production of Acrylic Filaments, *U. S. Patent 3 657 409*, 1972 ("apud": EDIE, D. D., The effect of processing on the structure and properties of carbon fibers, *Carbon*, v. **36**, n. 4, p. 345-362, 1998)..
- RAVAGNANI, S .P., *Modelos de Ordem Reduzida para Processos de Separação por Destilação Multicomponente em Colunas de Pratos. Aplicação a Sistemas Complexos*, Tese de Doutorado, USP, 1988.
- RESENDE, M. C., O uso de compósitos estruturais na indústria aeroespacial, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. **10**, n. 2, 2000.

- RIGGS, D. M., SHUFORD, R. J., e LEWIS, R. W., *Graphite fibers and composites*, Handbook of composites, ed. G. Lubin Van Nostrand Reinhold, p. 196-271, New York, 1982.
- ROSA, A. M. A. R., Modelagem e Simulação da Etapa de Estabilização Termo-oxidativa de Fibras de Poliacrilonitrila (PAN) Precursoras na Fabricação de Fibras de Carbono, Dissertação de Mestrado, UNICAMP, 1999.
- SHIMADA, I., TAKAHAGI, T., FUKUHARA, M., MORITA, K. e ISHITANI, A., FT-IR study of the stabilization reaction of polyacrylonitrile in the production of carbon fibers, *Journal of Polymer Science Part A*, v. **24**, m. 8, p. 1989-1995, 1986.
- SIVY, G. T., GORDON, B. e COLEMAN, M. M., Studies of the degradation of copolymers of acrylonitrile and acrylamide in air at 200°C. Speculations on the role of the pre-oxidation step in carbon fiber formation, *Carbon*, v. **21**, n. 6, p. 573-578, 1983.
- THOMPSON, E. V., The thermal behavior of acrylonitrile polymers. I. On the decomposition of polyacrylonitrile between 250 and 325°C, *Journal of Polymer Science Part B*, v. **4**, n. 5, p. 361-366, 1966.
- TORAY BESLON Co., Ltd., D31 32 784, 1981 ("apud": FITZER, E., FROHS, W. e HEINE, M., Optimization of Stabilization and Carbonization Treatment of PAN Fibres and Structural Characterization of the resulting Carbon Fibres, *Carbon*, v. **24**, n. 4, p. 387-395, 1986).
- TORAY INDUSTRIES, *Japan Pat.* 48 228, 1975 ("apud": FITZER, E., FROHS, W. e HEINE, M., Optimization of Stabilization and Carbonization Treatment of PAN Fibres and Structural Characterization of the resulting Carbon Fibres, *Carbon*, v. **24**, n. 4, p. 387-395, 1986).
- TSE-HAOKO, Characterization of PAN-Based Nonburning (Nonflammable) Fibers, *Journal of Applied Polymer Science*, v. **47**, n. 4, p. 707-715, 1993.

- TURNER, W. N. e JOHNSON, F.C., The pyrolysis of acrylic fiber in inert atmosphere. I. Reactions up to 400°C, *Journal of Applied Polymer Science*, v. **13**, n. 10, p. 2073-2084, 1969.
- UCHIDA, T., SHIONOYA, I., ITO, Y. e NUKADA, K., The structural changes in the formation of carbon fibers from polyacrylonitrile precursors, *Carbon*, v. **10**, n. 3, p. 330, 1971.
- US PAT. 2 913 802 (1953 / 1959), (I. Barnett) ("*apud*": FITZER, E e MÜLLER, D. J., The influence of oxygen on the chemical reactions during stabilization of PAN as carbon fiber precursor, *Carbon*, v. **13**, n. 1, p. 63-69, 1975).
- VILLADSEN, J. e MICHELSEN, M. L., *Solution of Differential Equation Models by Polynomial Approximation*, New Jersey, Prentice-Hall, Inc., 1978.
- VILLADSEN, J., *Selected Approximation Methods for Chemical Engineering Problems*, Lyngby, Danmarks Tekniske Højskole, 1970.
- WALSH, P., Carbon Fibers, *ASM Handbook*, v. **21**, p. 35-40, 2001, Disponível em <[http://www.zoltek.com/technical\\_resources/cf\\_overview.pdf](http://www.zoltek.com/technical_resources/cf_overview.pdf)> acesso em junho de 2003.
- WASHBURN, E. W., *International Critical Tables*, v. **6**, p. 81, McGraw-Hill V, New York, 1929.
- XUE, T., MCKINNEY, M. A., WILKIE, C. A., The Thermal Degradation of Polyacrylonitrile, *Polymer Degradation and Stability*, v. **58**, p. 193-202, 1997
- ZHANG, Z. e FRIEDRICH, K., Artificial neural network to polymer composites: a review, *Composites Science and Technology*, v. **63**, p. 1-16, 2003.
- ZIABICKI, A., *Fundamentals of Fibre Formation*, Wiley, London, 1976.

## ANEXO: CONSTANTES DO MODELO

**Tabela 1:** Origem das constantes requeridas pelo modelo da estabilização de fitas de fibras PAN

CONSTANTE	DESCRIÇÃO	ORIGEM	REFERÊNCIA
$c_p$	Capacidade calorífica da fita $c_p=1,28$ J/g	Fração mássica da fibra pesada e propriedades do ar	Brandrup e Immergut, 1975
$c_{p,ar}$	Capacidade calorífica do ar no feixe	Correlação de valores da literatura	Washburn, 1929
$C_{O_2xi}$	Concentração inicial de oxigênio no ar do forno	Composição de ar e lei dos gases ideais	
$C_{rep}$	Concentração inicial de unidade repetitiva	$C_{rep} = \left( \frac{\rho_f}{M_{rep}} \right) \eta_f$	
$D_e$	Difusividade efetiva de $O_2$ através da fita $D_e=0,5$ cm <sup>2</sup> /s	Difusividade de $O_2$ através do ar	Bird, Stewart e Lightfoot, 1960
$E_j$	Energia de ativação da reação j	Medida pelo DSC	Dunham e Edie, 1992
$\Delta H_j$	Calor da reação j	Medida pelo DSC	Dunham e Edie, 1992
$k_{ar}$	Condutividade térmica do ar na fita	Correlação de valores da literatura	Perry, 1984
$k_j$	Constante de velocidade para iniciação da reação de ciclização	Estimada no trabalho de Collins	Collins, Thomas e Williams, 1988
$K_{0,j}$	Fator pré-exponencial de Arrhenius para a reação j	Medida pelo DSC	Dunham e Edie, 1992
$Nu$	Número de Nusselt para a condição limite de transferência de calor	$Nu = 0,332 Re^{0,50}$	Kreith, 1977

CONSTANTE	DESCRIÇÃO	ORIGEM	REFERÊNCIA
Re	Número de Reynolds	$Re = 2R_f \rho_{ar} v / \mu$	
Sh	Número de Sherwood para a condição limite de transferência de massa	Analogia de Chilton-Colburn com número de Nusselt  $Sh = Nu \left( \frac{\alpha_e}{D_e} \right)^{\frac{1}{3}}$	Bird, Stewart e Lightfoot, 1960
$y_{oi}$	Concentração inicial de ligação de oxigênio	Calculado da medida de fração mássica de oxigênio, $x_m$  $y_{oi} = \frac{x_m M_{rep}}{1 - x_m M_{ox}}$	
$Y_{O_2x}$	Concentração adimensionalizada de $O_2$ no forno	Concentração de $O_2$ e lei dos gases ideais  $y_{O_2,x} = T_{xi} / T_x$	
$\alpha_{ar}$	Difusividade térmica do ar na fita	Definição,  $\alpha_{ar} = k_{ar} / \rho_{ar} c_{p,ar}$	
$\alpha_e$	Difusividade térmica efetiva da fita	Regras de mistura e propriedades da fibra e ar  $\frac{1}{\alpha_e} = \frac{\eta_f}{\alpha_{fil}} + \frac{1 - \eta_f}{\alpha_{ar}}$	Dunham e Edie, 1992
$\alpha_f$	Difusividade térmica da fibra PAN, $\alpha_f = 0,0006 \text{ cm}^2/\text{s}$	Calculado das propriedades da PAN	Branddrup e Immergut, 1975
$\eta_f$	Fração volumétrica da fibra	Calculada da geometria da fita e número de filamentos  $\eta_f = \frac{\pi R_{fil}^2 f}{eL}$	
$\mu_{ar}$	Viscosidade do ar no forno	Correlação de valores da literatura	Perry, 1984

CONSTANTE	DESCRIÇÃO	ORIGEM	REFERÊNCIA
$\rho_{ar}$	Massa específica do ar na fita	Correlação de valores da literatura	Perry, 1984
$\rho$	Massa específica da fita	Fração volumétrica da fibra pesada e propriedades do ar $\rho = \eta_f \rho_f$	
$\rho_f$	Massa específica da fibra PAN $\rho_f = 1,17 \text{ g/cm}^3$		Dunham e Edie, 1992

**Tabela 2:** Resultados obtidos por Dunham e Edie (1992), para as constantes cinéticas.

<b>Calor de reação</b> (J/mol)	$\Delta H1$	Ciclização	31,0 e3
	$\Delta H2$	Desidrogenação	19,7 e3
	$\Delta H3$	Oxidação	53,2 e3
<b>Fator de frequência de Arrhenius</b> ( $s^{-1}$ )	$k_{0,1}$	Ciclização	1,22 e8
	$k_{0,2}$	Desidrogenação	1,22 e8
	$k_{0,3}$	Oxidação	1,3 e9
<b>Energia de ativação</b> (J/mol)	E1	Ciclização	108 e3
	E2	Desidrogenação	108 e3
	E3	Oxidação	125 e3