

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE UM PROCESSO DE COPOLIMERIZAÇÃO
PELO USO DE LÓGICA FUZZY E MODELO DETERMINÍSTICO**

MARIA CRISTIANE BARTASSON

PROFESSOR Dr.RUBENS MACIEL FILHO

(Orientador)

Campinas – São Paulo

Dezembro 2005

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE UM PROCESSO DE COPOLIMERIZAÇÃO
PELO USO DE LÓGICA FUZZY E MODELO DETERMINÍSTICO**

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

MARIA CRISTIANE BARTASSON

PROFESSOR Dr.RUBENS MACIEL FILHO

(Orientador)

Campinas – São Paulo

Dezembro 2005

UNIDADE BC
Nº CHAMADA: UNICAMP B281m
V. _____ EX. _____
TOMBO BOCL 74164
PROC 16.145-07
C _____ D X
PREÇO 11,00
DATA 15/09/07
BIB-ID 476903

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

B281m Bartasson, Maria Cristiane
Modelagem e simulação de um processo de copolimerização pelo uso de lógica nebulosa e modelo determinístico / Maria Cristiane Bartasson.--Campinas, SP: [s.n.], 2005.

Orientador: Rubens Maciel Filho
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Lógica difusa. 2. Polimerização. 3. Copolimerização. 4. Simulação (Computadores). 5. Modelos matemáticos. I. Maciel Filho, Rubens. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Modelling and simulation of a copolymerization process based in concepts of fuzzy logic and deterministic model
Palavras-chave em Inglês: Fuzzy logic, Copolymeriozation, Simulation, Modelling.
Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos
Titulação: Mestre em Engenharia Química
Banca examinadora: Liliane Maria Ferraresco Lona, Jair Francisco Maggioni, Flávio Vasconcelos da Silva.
Data da defesa: 07/12/2005
Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Maria Cristiane Bartasson e aprovada em 07 de Dezembro de 2005 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr. Rubens Maciel Filho - Orientador



Prof. Dr. Liliane Maria Ferraresco Lona (titular)



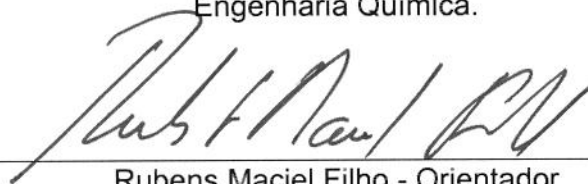
Prof. Dr. Jair Francisco Maggioni (titular)



Prof. Dr. Flávio Vasconcelos da Silva (titular)

200743200

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em
Engenharia Química.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Rubens Maciel Filho' with a stylized flourish at the end.

Rubens Maciel Filho - Orientador

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me indicar o caminho e à minha família e amigos que tem tornado minha jornada melhor, por fornecer água, brisa e às vezes sombra para o descanso.

Aos amigos e colegas do LOPCA.

À CNPQ pela bolsa de estudos concedida.

RESUMO

O processo de copolimerização do metacrilato de metila/acetato de vinila ocorre pelo mecanismo cinético de radicais livres. Este sistema de copolimerização é interessante pois o metacrilato de metila é muito mais reativo que o acetato de vinila, como indicado por suas respectivas taxas de reatividades, 26 e 0,3. O produto é caracterizado pela fração molar de metacrilato de metila no copolímero, pelo peso molecular e pela viscosidade intrínseca. O mecanismo reacional e parâmetros cinéticos foram obtidos da literatura (Congalidis, J.P., 1989) e discutidos no capítulo 3. O processo foi modelado em malha aberta por Mattedi (2003) em um software em Fortran. Tal software foi usado em simulações e estudo do processo. O comportamento dinâmico do sistema foi avaliado. O pacote Statistica versão 7.0 foi utilizado para a execução da técnica de planejamento fatorial, sendo que a “planta” do processo foi o próprio software de simulação. Esta etapa foi fundamental para a construção de modelos empíricos e da avaliação das variáveis fundamentais para cada saída do processo. A partir das avaliações do planejamento fatorial, escolheram-se as condições para simulação do modelo, inserindo-se variações-degrau nas variáveis de entrada do reator que influenciavam preponderantemente nas variáveis de saída do processo. A fim de se obter modelos práticos para operações no processo, foram elaborados modelos inteligentes, baseados em conceitos de lógica *fuzzy*.

ABSTRACT

The process of solution copolymerization of methyl methacrylate and vinyl acetate occurs through free radicals mechanism. This system of copolymerization is interesting therefore the methyl methacrylate is much more reactive than the vinyl acetate, as indicated for its respective rate of reactivity 26 and 0,3. A idea of the product quality is obtained by the methyl methacrylate molar fraction in the copolymer, molecular weight and intrinsic viscosity. The reaction mechanism and parameters kinetic had been gotten of literature (Congalidis, J.P., 1989) and showed in chapter 3. The process was modeling in open system by Mattedi (2003) in a software in FORTRAN. This software was used in simulation and study of the process. The dynamic behavior of the system was evaluated. The Statistica software version 7.0 was used for the execution of the technique of factorial planning, being that the "plant" of the process was the proper software of simulation. This stage was basic for the construction of empirical models and the evaluation of the basic variable for each control variable of the process. From the evaluations of the factorial planning, one chose the conditions for simulation of the model, inserting itself variation-step in manipulated variable of the reactor that influenced preponderantly in the control variable of the process. In order to get practical models for operations in the process, intelligent models were construct, based in concepts of fuzzy logic.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	i
RESUMO	ii
ABSTRACT	iii
Nomenclatura	iv
INTRODUÇÃO	01
1.1.Motivações do trabalho	02
1.2.Objetivos propostos	03
1.3..Contribuições da dissertação	03
1.4.Organização da dissertação	04
Revisão bibliográfica	06
2.1. Introdução	06
2.2. Modelagem, simulação e controle de processos químicos	06
2.3. Modelagem e controle de processos de polimerização	10
2.4.Lógica nebulosa	13
2.4.1. Aplicação de lógica nebulosa em processos de polimerização	16
2.5. Conclusões do capítulo	17
DESCRIZAÇÃO DO CASO DE ESTUDO	18
3.1. Introdução	18
3.2. Caso de estudo	19
3.3. Descrição do processo de copolimerização	20
3.4. Mecanismo Cinético	23
3.5. Balanço de Massa e Energia	26
3.6. Programa de simulação do Processo de Copolimerização	33
3.7. Discussões	34
3.8. Conclusões	43
PLANEJAMENTO FATORIAL	44
4.1. Introdução	44
4.2. Planejamento Fatorial Fracionário	49
4.3. Planejamento Fatorial Completo	50
4.3.1 Planejamento Fatorial Completo com pontos axiais.	51
4.4. Resultados - Planejamento Fatorial	52
4.4.1. Resultados da avaliação por Planejamento de Fatorial Fracionário 2(7-2)	54

4.4.1.2. Conclusões e Discussões do planejamento fatorial fracionário 2(7-2).	59
4.4.2. Planejamento Fatorial Completo	62
4.4.2.5. Conclusões do Planejamento Fatorial Completo	68
4.4.3. Planejamento Fatorial completo com Pontos Axiais.	68
4.4.2.2 Conclusões do planejamento fatorial completo com pontos axiais.	87
RESULTADOS DE SIMULAÇÕES DO MODELO DETERMINÍSTICO EM MALHA ABERTA	90
5.1. Introdução	90
5.2. Taxa de produção do copolímero	90
5.3 Fração molar parcial do metacrilato de metila no copolímero.	91
5.4 Massa molecular média do copolímero.	94
5.5. Temperatura do reator	96
5.6. Considerações e simulações adicionais	97
5.7. Conclusões	103
Sistemas nebulosos	105
6.1.Introdução	105
6.2.Conjuntos nebulosos	105
6.2.1. Operações dos Conjuntos nebulosos	108
6.3. Sistema de lógica nebulosa	113
6.3.1. Fuzzificação	114
6.3.2. Base do Conhecimento	116
6.3.3. Mecanismo de Inferência nebulosa	119
6.3.3.1. Modelo Clássico	119
6.3.3.2. Modelos de sistemas nebulosos lingüísticos / baseado em regras	120
6.3.3.3. Modelo de inferência nebulosa funcional	123
6.3.3.4. Modelos de sistemas nebulosos relacionais	124
6.3.4. Defuzzificação	127
6.4. Modelos nebulosos: Metodologias e aplicações	131
6.5. Considerações Teóricas Finais	133
6.6. Resultados de Modelos nebulosos Para o Processo de Copolimerização em estudo.	134
6.6.1.Taxa de produção do copolímero.	135
6.6.2.Fração molar parcial do copolímero.	137
6.6.3. Massa Molecular média do copolímero.	139
6.6.4. Temperatura do reator.	141
6.7. Conclusões	143

CONSIDERAÇÕES FINAIS	144
7.1. Conclusões	144
7.2. Sugestões de Trabalhos Futuros	144
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	145
APÊNDICE 1 - TERMOS USADOS EM PLANEJAMENTO FATORIAL	149
APÊNDICE 2 - CONCEITOS UTILIZADOS NO SOFTWARE STATISTICA.	152
APÊNDICE 3 - ALGUNS CONCEITOS SOBRE A QUÍMICA DE POLIMERIZAÇÃO.	185

Nomenclatura

Notação:

A = fator de Arrhenius, monômero A

B = monômero B, variável intermediária no cálculo do MWD

C = concentração, kmol/m^3 ; variável intermediária no cálculo do MWD

c = capacidade calorífica, kJ/kg.K , variável intermediária no cálculo do MWD

E = energia de ativação, kJ/kmol

F = taxa da vazão molar, kmol/s

G = taxa da vazão mássica, m^3/s

H = entalpia, kJ/kmol

I = iniciador

K = controle de ganho

k = constante cinética de taxa

L = intermediários de cálculo do MWD

M = peso molecular, kg/kmol

P = polímero morto

Q = taxa de vazão volumétrica, m^3/s

R = constante dos gases, kJ/kmol.K ; taxa de reação, $\text{kmol/m}^3.\text{s}$; razão

r = razão de reatividade

S = área superficial, m^2 ; solvente

T = temperatura, K; agente de transferência de cadeia

t = tempo, s

U = coeficiente de transferência de calor, $\text{kJ/m}^2.\text{s.K}$

V = volume, m^3

y = fração molar

Z = inibidor

Letras Gregas:

α = variável intermediária no cálculo de MWD

γ = variável intermediária no cálculo de MWD

ϵ = eficiência inicial

θ = tempo de residência, s
 λ = concentração molar dos monômeros no polímero
 ξ = fração molar de purga
 ρ = densidade, kg/m³
 σ = valor singular
 τ = tempo dimensionável, t/θ_r ; controlador dimensionável de tempo
 χ = variável intermediária no cálculo de MWD
 ψ = momento de distribuição de peso molecular

Subscritos

a = monômero A
b = monômero B
c = terminação por acoplamento (combinação)
d = terminação por desproporcionamento
f = alimentação do reator
h = tanque aquecido
i = iniciador, instantâneo
j = jaqueta de resfriamento, medidor de corrente
k = medidor componente
m = número de unidades de B na cadeia polimérica
n = número de unidades de A na cadeia polimérica, número de propriedades médias do polímero
o = valor inicial
p = propagação, polímero morto
q = número de unidades de B na cadeia polimérica
r = reator, número de unidades de A na cadeia polimérica
s = solvente, valor de estado estacionário, separador
t = agente de transferência de cadeia
w = propriedade peso médio do polímero
x = agente de transferência de cadeia
z = inibidor

(●) = radical livre

Superscritos

($\dot{}$) = variável escalada para valores de estado estacionário, e.g., $Y'_{ap} = Y_{ap}/Y_{aps}$

($\overset{+}{}$) = variável de desvio fracional, e.g., $Y^+_{ap} = (Y_{ap} - Y_{aps})/Y_{aps}$

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Os polímeros correspondem a uma parte da indústria petroquímica que tem se desenvolvido muito nos últimos anos. Os modernos plásticos industriais tiveram início com a vulcanização da borracha natural pela Goodyear em 1839 e sobretudo pela incorporação de negro de fumo no látex a fim de conferir as propriedades desejáveis de resistência e elasticidade para o uso como pneus. Desde então, os polímeros são usados como plásticos, borrachas, fibras, adesivos e revestimentos em todo o mundo. Os polímeros industriais têm exibido um crescimento consistente e rápido nas últimas décadas e provavelmente continuará a se desenvolver com o advento da nanociência e nanotecnologia.

A indústria de polímeros é talvez, o segmento da indústria petroquímica que mais cresce no Brasil. A razão desse crescimento é devida à progressiva substituição de materiais tais como vidro, madeira, papel e metal, por produtos feitos a partir de polímeros. As indústrias dependem de constantes inovações tecnológicas para que suas empresas possam se manter competitivas. Assim, a capacidade de criar tecnologia é vital para o progresso e sobrevivência a longo tempo no mercado. Desta forma, acompanhando o avanço natural da ciência, o campo de polímeros está passando por mudanças de paradigmas pelo surgimento da nanociência e nanotecnologia que tem ampliado o uso de polímeros em diversas áreas, desde a medicina, com a aplicação de sistemas de liberação controlada de drogas, até na microinformática, como polímeros condutores de eletricidade para aplicação em chips de computadores.

Compósitos têm sido desenvolvidos de forma criar materiais poliméricos com propriedades inovadoras e diferenciadas. O uso de fibras naturais como cargas na matriz polimérica tem promovido o uso de materiais poliméricos na indústria automotiva. Nanocompósitos de pigmentos tais como a rodamina-B e outros corantes tem sido associadas com látex sintéticos para promover propriedades de adesão diferenciadas. Atualmente, a grade classificatória de polímero/aplicação está sofrendo mudanças devido à utilização de nanocompósitos e nanopartículas. Novas aplicações estão surgindo, assim

como propriedades que antes eram inexistentes ou desconhecidas estão sendo agora pesquisadas pela inclusão da nanotecnologia neste setor da indústria.

Embora seja possível buscar competir através do atendimento ao cliente, do *design*, da proliferação de produtos ou do valor conferido aos mesmos, a inovação pode ser a palavra-chave. Na indústria química, o processo de inovação está fortemente ligado à tecnologia, que tanto pode ser adquirida de fontes externas às empresas como pode ser gerada internamente. Em ambos os casos as atividades de pesquisa e desenvolvimento (P&D) se fazem necessárias; seja pela criação efetiva da tecnologia, seja pela adaptação daquela adquirida de terceiros aos propósitos ou a determinadas condições específicas.

A produção eficiente de polímeros pode resultar em uma maior competitividade e margens de lucro para as indústrias químicas. O melhor entendimento quantitativo dos fenômenos químicos e físicos nos processos de polimerização poderá ajudar a aumentar a eficiência da produção. Neste sentido, modelagem e simulação do processo desempenham um papel importante na produção eficiente de polímeros. A associação da nanociência e nanotecnologia e na elaboração de materiais inovadores com a modelagem, simulação e controle do processo trará benefícios ampliados para a indústria no Brasil no tocante à produção eficiente de materiais especiais e inovadores.

1.1.Motivações do trabalho

A demanda de polímeros de diferentes propriedades aumenta, em grande parte o interesse em pesquisas de processos de copolimerização. Sendo compostos de dois tipos diferentes de monômeros, os copolímeros apresentam cadeias com estruturas mais complexas, que levam a diversas propriedades de uso final. Na produção de homopolímeros, as operações de processos são principalmente concentradas no controle da peso molecular médio ponderado ou na distribuição do peso molecular (MWD) enquanto que a indústria de copolímeros podem considerar fatores adicionais como a composição dos copolímeros e a seqüência da cadeia. (Park, Rhee, 2003).

Para o controle de propriedades do polímero, muitos algoritmos de controle avançados foram adaptados a reatores de polimerização. Modelos de controle preditivo

(MPC) e não-lineares tem sido usados (Mattedi, 2003, Lima,2005). Para aumentar a performance do controlador baseado em modelo, um estimador de estado tem sido adotado por muitos pesquisadores. Ellis, Taylor, e Jensen (1994) desenvolveram um estimador on-line para a estimação e controle da distribuição do peso molecular médio incorporando um modelo de processo com medidas de conversão dos monômeros, temperatura e tempo de residência.

O controle da taxa de alimentação do monômero mais reativo e a taxa de conversão para reações de copolimerização são importantes, pois afetam diretamente a viscosidade do polímero e suas propriedades de uso final. Para o desenvolvimento de controladores e de procedimentos de avaliação e acompanhamento de processos, é necessário antes fazer a modelagem e simulação do processo e para isso, modelos matemáticos determinísticos com poder de predição são necessários. Uma alternativa aos modelos determinísticos tem sido apresentada pelas técnicas de inteligência artificial, como algoritmos genéticos, redes neuronais e lógica *nebulosa*.

Esta dissertação propõe o desenvolvimento de um modelo de processo de copolimerização a partir de conceitos de lógica *nebulosa*.

1.2.Objetivos propostos

O objetivo deste trabalho é a construção de um modelo nebuloso para o uso como estimador de um processo de copolimerização do acetato de vinila e metacrilato de metila de modo a avaliar “on time” as características do produto final por meio de algumas variáveis que o caracterizam, de acordo com mudanças nas variáveis de entrada do reator em torno do ponto de estado estacionário do processo.

1.3..Contribuições da dissertação

O copolímero produzido possui propriedades de adesão que podem ser controladas por meio do peso molecular, fração molar parcial dos monômeros envolvidos e a temperatura do reator de polimerização. Uma outra variável importante para o processo é a taxa de produção do copolímero, pois relaciona fatores econômicos com a qualidade do

produto. Tais variáveis são ditas comumente como variáveis de saída do reator e são controladas de modo indireto a partir de outras variáveis ditas como variáveis de entrada do reator, que neste caso de estudo são as vazões dos monômeros, temperatura da jaqueta de resfriamento do reator, vazões do iniciador da reação, solvente e agente de transferência de cadeia, pois são variáveis que se pode alterar antes e durante o processo e tais mudanças afetam diretamente a qualidade do produto. Desta forma, um modelo que forneça rapidamente respostas a alterações em tais variáveis pode ser muito vantajoso para uso industrial em operações diárias, assim como ferramenta na área de pesquisa de novos materiais.

1.4. Organização da dissertação

O capítulo 2 apresenta conceitos de modelagem, controle de processos e a aplicação para processos de polimerização, sobretudo pela aplicação de lógica *nebulosa*.

O capítulo 3 apresenta o modelo determinístico do processo de copolimerização de acetato de vinila/metacrilato de metila proposto por Congalidis et. al. (1989). Um resumo sobre diversos tipos de processos de polimerização e a química reacional envolvida está contido no assunto do anexo 3.

No item 3.5 do capítulo 3, é apresentado o modelo determinístico do processo implementado em Fortran, que é utilizado como “planta” a fim de se obter dados do processo.

A fim de atingir o objetivo do trabalho, foi feito um tratamento estatístico de dados por meio de planejamento fatorial a fim de se definir as variáveis de entrada do reator que mais influenciam na qualidade do produto, ou seja nas variáveis de saída do reator. Assim, o capítulo 4 apresenta as técnicas de planejamento fatorial usadas com o software computacional Statistica versão 5.0, sendo que a teoria detalhada dos conceitos envolvidos nos cálculos através do software estão contidos no apêndice 2. O apêndice 1 contém a descrição do significado de termos usados em planejamento fatorial.

Os resultados do planejamento fatorial estão contidos no capítulo 4, e como já mencionado, o objetivo é propor o uso desta ferramenta como um procedimento para identificar a interação entre as variáveis.

Para se conhecer melhor a dinâmica do processo, a partir dos resultados do planejamento fatorial, foram feitas novas simulações com o modelo determinístico dinâmico (capítulo 5), incluindo variações-degrau nas variáveis de entrada do reator que mais influenciam em cada variável de saída. Simula-se desta forma possíveis aumentos da carga para estudo de controle de problema servo.

O capítulo 6 apresenta algumas noções de lógica nebulosa e a base dos mecanismos envolvidos para a aplicação em modelagem de processos, neste capítulo também se encontra os modelos nebulosos elaborados para o caso de estudo.

O capítulo 7 trás as conclusões da dissertação, bem como sugestões de trabalhos futuros. O capítulo 8 trás as referências bibliográficas utilizadas neste trabalho.

CAPITULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Introdução

O objetivo deste capítulo é apresentar conceitos introdutórios sobre os modelagem, simulação e controle de processos; assim como, a aplicação de tais técnicas em processos de polimerização. Será apresentada a lógica nebulosa como uma técnica de modelagem não-linear para processos de polimerização.

2.2. Modelagem, simulação e controle de processos químicos

A modelagem de um processo envolve a descrição deste em termos matemáticos de modo a ser possível prever o comportamento dinâmico ou estático do processo. Os modelos matemáticos podem ser classificados genericamente em duas categorias, (Bindlish, 1999):

- Teóricos (fenomenológicos): desenvolvidos a partir de pressupostos teóricos que tentam descrever de forma mais fundamentada os vários aspectos envolvidos no problema. Tais modelos incluem de modo integrado equações cinéticas das reações, balanço de massa e energia, e parâmetros cinéticos e fenômenos do reator.
- Empíricos: não estão baseados em quaisquer pressupostos teóricos, mas apenas são utilizados para descrever um certo conjunto de pontos experimentais conhecidos e mesmo dados experimentais com informações operacionais.

A princípio, os modelos empíricos são tão bons quanto os modelos fenomenológicos, embora esta forma de modelagem possa ser utilizada de forma bem mais racional do que os modelos empíricos. Por exemplo, as extrapolações feitas com modelos empíricos não são recomendadas, já que tais modelos são elaborados e válidos para uma faixa específica de operação.

Os modelos podem ser classificados também como lineares e não lineares. O uso de modelos lineares se baseia na hipótese de que os sistemas têm um comportamento que pode ser aproximado linearmente. O seu uso é difundido pois a teoria de controle linear está bem desenvolvida e as equações lineares em geral tem solução analítica, o que permite a fácil obtenção de resultados. Em particular na área de controle de processos, como a principal forma de operação nas grandes indústrias é no estado estacionário, os pequenos desvios associados ao efeito de perturbações não chega a afastar o sistema de um comportamento aproximadamente linear.

Entretanto, muitos processos têm comportamento não linear. As crescentes exigências de qualidade e quantidade colocadas para a indústria a defrontam com situações de operação extremas, onde os efeitos não lineares são muito mais importantes. Ainda existem inúmeros processos que são operados em batelada ou batelada alimentada (polímeros, produtos farmacêuticos, etc). Neste tipo de operação, não há estado estacionário, e o comportamento do processo é fortemente não linear. Neste caso, são necessários modelos não lineares. Para processos contínuos com mudanças de patamares operacionais (problema servo) as não linearidades precisam ser também consideradas no projeto do controlador.

Ao se modelar um sistema de interesse, deve-se ter em mente que um modelo muito complexo não tem utilidade em análise e projeto de sistemas de controle. Muitas leis de controle são obtidas a partir de versões simplificadas do comportamento do processo e/ou são ajustadas usando essas versões. Em um processo iterativo de projeto, via tentativa e erro, o uso freqüente do modelo matemático também requer que o mesmo seja uma versão simples da realidade, caso contrário o esforço computacional requerido seria muito grande. Ainda, muitas das leis de controle mais avançadas incluem um modelo do processo que, conseqüentemente, tem que ser resolvido em tempo real. Assim, modelos complexos não são práticos para aplicação em controle.

Nas plantas químicas o estado estacionário, apesar de ter uma condição de operação desejável, isto nem sempre é atingido ou mantido por muito tempo. Isso quer dizer que em uma planta química, as condições de operação estão sujeitas a mudanças ao longo do tempo. O nível de líquido em um equipamento, a pressão em um vaso, a vazão de

um reagente ou sua composição, todas estas condições podem e costumam variar. Assim, existe a necessidade de se monitorar a operação destas plantas e intervir para garantir a satisfação dos objetivos propostos. Tal ação é chamada de controle do processo e envolve atuar sobre ele, ou sobre as condições a que o processo está sujeito, de modo a atingir algum objetivo – por exemplo, manter o processo em um determinado estado estacionário, mesmo que efeitos externos tentem desviá-lo desta condição. Tal estado estacionário pode ter sido escolhido para atender melhor os requisitos de qualidade e segurança do processo. (Simões, 1999.)

As variáveis de um processo podem ser associadas a um processo químico e são divididas em dois grupos:

- Variáveis de entrada: estão relacionadas com o efeito do meio externo no processo.

- Variáveis de saída: estão relacionadas com o efeito do processo no meio externo.

As variáveis de entrada podem ainda ser classificadas da seguinte maneira:

- Variáveis manipuladas (ou ajustáveis): são variáveis em que seus valores podem ser ajustados por um operador humano ou por um mecanismo de controle.

- Perturbações: são variáveis cujos valores não são resultantes de ajuste por um operador ou sistema de controle.

As variáveis de saída podem ser classificadas em:

- Variáveis medidas: são variáveis cujos valores são conhecidos por medida direta

- Variáveis não medidas: são variáveis cujos valores não podem ser medidos diretamente.

As perturbações também podem ser medidas ou não medidas.

Quaisquer que sejam os objetivos de controle em um processo, é necessário meios para monitorar o desempenho do processo químico. Isto é feito medindo-se os valores de certas variáveis do processo (temperaturas, pressões, concentrações, vazões, etc). Em seguida, deve ser apontar quais variáveis devem ser medidas para monitorar o desempenho

da planta, ou seja, definir quais variáveis devem ser medidas, sendo que estas devem representar os objetivos de controle. Tais medidas são chamadas de medidas primárias.

Quando os objetivos de controle não são quantidades mensuráveis, devem ser utilizadas outras variáveis que podem ser medidas com facilidade e confiança. Essas medidas de suporte são chamadas de medidas secundárias. Então, desenvolve-se relações matemáticas entre as saídas não medidas e as medidas secundárias, que permitem determinar os valores das variáveis na medidas, ou seja:

$$\text{Saída não medida} = f(\text{medidas secundárias})$$

Tais relações matemáticas podem resultar de considerações empíricas, experimentais ou teóricas.

Uma outra classe de medidas que podem ser feitas para monitorar o comportamento do processo inclui a medida direta de perturbações externas. Medir tais perturbações antes que elas atinjam o processo pode ser muito vantajoso, pois permite saber com antecedência qual vai ser o comportamento do processo a fim de se tomar ações de controle para evitar quaisquer conseqüências indesejadas. Neste ponto é interessante colocar como possíveis formas de monitorar o processo, informações não quantitativas que podem ser convertidas em dados quantitativos. De fato, esta abordagem tem sido freqüentemente negligenciada no desenvolvimento de sistemas de controle.

Uma vez que os objetivos do controle foram especificados e as várias medidas identificadas, deve-se selecionar quais variáveis manipuladas devem ser usadas para controlar o sistema. Essa seleção é importante, pois afetará a qualidade das ações de controle tomadas. Nesta etapa, geralmente, utiliza-se do modelo matemático ou empírico construído para se fazer simulações ou seja, avaliar o comportamento de variáveis de saída por meio de alterações nas variáveis de entrada.

A variável à manipular tem que ter um efeito razoável ou significativo sobre aquelas que definem o objetivo desejado. Muita ou pouca sensibilidade geram inconvenientes que devem ser evitados.

A partir deste ponto, pode-se selecionar a configuração do controle e projetar o controlador. Uma configuração (estrutura) de controle é a estrutura de informação usada

para conectar as medidas disponíveis às variáveis manipuladas disponíveis. Em toda configuração de controle, o controlador é o elemento ativo que recebe a informação das medidas e toma ações de controle apropriadas para ajustar os valores das variáveis manipuladas.

2.3. Modelagem e controle de processos de polimerização

Em um reator de polimerização, os reagentes são misturados em condições de operações específicas para produzir polímeros com propriedades desejadas. As propriedades de uso finais importantes para as resinas em geral incluem a cor, viscoelasticidade, propriedades térmicas e propriedades mecânicas dentre outras. Para produzir polímeros com tais propriedades desejáveis, algumas variáveis tais como peso molecular, distribuição do peso molecular, temperatura e viscosidade Mooney devem ser rigidamente controladas. As variáveis manipuladas utilizadas para o controle de variáveis de saída em um ponto de estado estacionário incluem as taxas de fluxo dos reagentes e catalisadores, temperatura do fluxo de alimentação, temperatura do reator, e/ou taxa de aquecimento ou resfriamento.

Ray (1972) e Canu (1991) detalharam as características do produto polimérico são dependentes do tamanho e distribuição das cadeias. As diferentes técnicas matemáticas para o cálculo de sistemas de copolimerização da distribuição de peso molecular e seus momentos A cinética dos sistemas de copolimerização e sua distribuição de peso molecular tem sido avaliados a partir de modelos de processos apropriados. As técnicas matemáticas de geração de funções para estimar as distribuições de peso molecular tem sido revistas, aplicadas e verificadas experimentalmente para processos de policondensação linear.

A consideração do estado quase-estacionário para cadeias vivas em crescimento e a hipótese de cadeia longa para produtos poliméricos são suposições empregadas em modelagem de cinéticas de polimerização para reduzir a complexidade do modelo.

No campo da meso escala, o estudo dos fenômenos de transportes necessitam ser considerados como processos de polimerização em multi-fases. Neste aspecto, há trabalhos muito significativos em que foram abordados fenômenos de transportes intrafásico e

interfásico na polimerização de olefinas pelo processo de Ziegler-Natta. Trabalhos experimentais com processos de polimerização via radicais livres tem provido com sucesso um entendimento do mecanismo das reações de difusão controlada (Bindlish, 1999).

Modelos empíricos também têm sido estudados para descrever os fenômenos físicos em reatores de polimerização, e tais modelos tem sido recomendados por serem mais práticos para otimização *on line* do que os modelos fenomenológicos, que podem ser computacionalmente exaustivos.

Os modelos desenvolvidos precisam ser validados antes de serem usados para monitorar, controlar e otimizar os processos de polimerização. Esses modelos podem ter desacordos estruturais ou paramétricos. Os erros paramétricos podem ser corrigidos através de modelos de estimativas de parâmetros usando dados do processo disponíveis e informações. A estimação de parâmetros pode ser feita pelo uso de técnicas tais como: mínimos quadrados, máxima probabilidade (máxima verossimilhança) ou estimação Bayesian.

Os processos de polimerização, em geral envolvem um grande número de parâmetros cinéticos. Algumas vezes tais parâmetros se encontram disponíveis na literatura, mas em outros casos são obtidos por meio de medidas experimentais. Mas ainda há situações onde os mecanismos cinéticos não estão disponíveis. Nessas situações, pode-se utilizar com sucesso modelos de identificação de dados de entrada e saída.

O controle de reatores de polimerização é um problema difícil e complexo por muitas razões. De acordo com Maner, (1997) estes reatores freqüentemente exibem comportamento dinâmico complexo e altamente não-linear e há uma carência de medidas on-line para uma propriedade desejada do polímero.

Reações de polimerização podem ser entendidas como uma série complexa de reações consecutivas e paralelas. Sendo assim, não é de surpreender a presença de múltiplos estados estacionários. Muitos trabalhos tem sido publicados a respeito da multiplicidade de estados estacionários em reações de polimerização em solução e “bulk”; somente poucos trabalhos reportaram a existência de mais do que três diferentes estados estacionários para as mesmas condições de operação. Schimidt *et al.*(1984) estudaram a polimerização de metacrilato de metila em acetato de vinila iniciados por peróxido de

benzoíla e a polimerização de acetato de vinila em terc-butanol tendo como iniciador o AIBN. A existência de cinco estados estacionários foi determinada teoricamente para a homopolimerização do metacrilato de metila. Os autores concluíram ser possível o surgimento de cinco possíveis estados-estacionários para a polimerização em solução, sendo que o usual é três, devido às fortes não-linearidades introduzidas pelo efeito gel. Pinto e Ray (1994) desenvolveram um modelo para a homopolimerização do acetato de vinila em que foi determinada a existência de cinco estados estacionários diferentes para certas condições de polimerização. Pinto e Ray (1994) concluíram que as saídas do par adicional de estados-estacionários foram introduzidos pelo aquecimento forçado durante a polimerização em pressão constante. Em todos os trabalhos analisados, a existência de cinco estados estacionários pode ser relacionada com a existência de condições muito especiais: forte efeito gel, desrespeito de constantes termodinâmicas, reações heterogêneas, iniciação espontânea de primeira ordem, complexidades do reator de fluxo laminar.

Além da existência de estados-estacionários múltiplos, tem sido verificado que a polimerização através de radical-livre de alguns monômeros em reatores contínuos de tanque agitado (CSTRs), apresentam sensibilidade paramétrica e ciclos limite. Contudo, o comportamento complexo dinâmico não-linear desses reatores torna-se mais evidente durante a etapa de transição do que em operação em estado estacionário. Uma breve discussão desses problemas e algumas sugestões de como superá-las tem sido relatado por Ray, (1985).

Alguns resultados apresentados por Teymour e Ray (1991) mostram que o comportamento dinâmico de reatores contínuos de polimerização em solução pode ser muito complexo. Teymour e Ray (1991) observaram o desenvolvimento de comportamento caótico para a homopolimerização do acetato de vinila em terc-butanol iniciado por azobisisobutironitrila (AIBN), e foram hábeis em identificar uma nova rota para explicar o comportamento caótico, e em estabelecer o desenvolvimento de soluções de múltiplas oscilações estáveis para certos intervalos das condições operacionais.

Existem pesquisas a fim de explicitar o uso de modelos não-lineares para o cálculo de ações de controle para aplicações em controle de processos; não raro, para

processos de polimerização, que envolvem a implementação de um grande número de equações de estado e um modelo determinístico complexo. Modelos empíricos baseados em redes neurais têm sido usados para diminuir os esforços no desenvolvimento de modelos. Zhang et al, (1997) propuseram o uso de redes neurais a fim de prever a qualidade do poli(metacrilato de metila) em um reator do tipo batelada. As redes neurais têm se mostrados capazes em aproximar qualquer quantidade de funções contínuas não lineares e tem sido aplicada a processos de modelagem e controle.

Desta forma, existe um incentivo para o desenvolvimento de modelos alternativos que consigam descrever as não-linearidades e o comportamento complexo de forma adequada. Dentre as possíveis formas alternativas neste trabalho é proposto o uso de lógica nebulosa.

2.4.Lógica nebulosa

A lógica nebulosa foi desenvolvida a partir da teoria de conjuntos nebulosos, elaborada na década de 60 por Zadeh para tratar do aspecto vago da informação, Hemais (2004), Seymour (1992). Esta teoria generaliza a teoria clássica dos conjuntos, sendo que um conjunto nebuloso específico, denominado geralmente de “crisp”, permite que objetos possuam graus de pertinência a determinados conjuntos o que possibilita a representação de conceitos imprecisos, sem perder a precisão matemática no tratamento (Simões, 1999).

A operação de sistemas inteligentes é normalmente associada a sistemas biológicos, ou seja, ao funcionamento do ser humano. Mas, ainda permanece um descompasso entre a capacidade criativa humana e a possibilidade de solução de problemas que as máquinas computacionais oferecem, em virtude do raciocínio humano ser incerto, impreciso, difuso ou nebuloso; enquanto que os computadores e máquinas utilizam o raciocínio preciso e binário. A eliminação dessa restrição proporcionaria às máquinas a inteligência humana, o raciocínio impreciso. Essa forma de raciocínio é chamada em inglês por “*fuzzy*” e tem sido utilizada como sinônimo de incerto, impreciso, difuso ou nebuloso. (Simões, 1999)

A lógica nebulosa surgiu como uma técnica inovadora de se tratar informações, que podem ser vagas e imprecisas, incorporando a forma humana de raciocínio. Sendo um sistema inteligente, é capaz de fornecer respostas pertinentes para a solução de problemas e situações propostas, que podem ser inesperadas, inovadoras e criativas. (Simões, 1999)

A lógica nebulosa pode ser usada para a modelagem, estimação e controle de processos.

No campo de modelagem, a lógica nebulosa pode ser usada com vantagem aos modelos fenomenológicos por sua rápida implementação e relativa facilidade em tratar sistemas complexos e não-lineares. (Simões, 1999)

O objetivo de um modelo é capturar o funcionamento de um sistema. A construção de um modelo pode ser considerada como um processo em que a coleção de variáveis e parâmetros de um modelo possam ser relacionados com conectivos e operadores do modelo. As variáveis usadas no modelo correspondem a características do sistema que está sendo modelado. Assim, duas classes de modelos podem ser diferenciadas a partir dos tipos de conectivos usados na modelagem do processo de modo a ter-se os modelos matemáticos e os modelos lógicos. Enquanto que nos modelos matemáticos os parâmetros bem como os valores das variáveis são geralmente baseados em valores numéricos, os modelos lógicos usam conectivos do tipo lógicos como *e*, *ou* e *se – então*, e envolvem parâmetros que são de natureza lingüística. (Simões, 1999)

Antes de 1970 as maiorias dos modelos desenvolvidos eram do tipo matemático, após essa data, e especialmente motivados pelo trabalho em inteligência artificial e bancos de dados, começou-se a utilizar os modelos do tipo lógicos como ferramenta na estrutura de sistemas. A lógica nebulosa pode ser usada em ambos os tipos de modelagem. Na maioria das vezes, os conjuntos nebulosos em tais modelos tem sido usados como meio de representar parâmetros, e em alguns casos valores, de variáveis associadas com o modelo. Por permitir um grau de incerteza nos modelos, os sistemas nebulosos são robustos e úteis para a modelagem de situações complexas. (Simões, 1999)

Na parte de controle de processos, um controlador baseado em lógica nebulosa pode ser projetado para comportar-se conforme o raciocínio *dedutivo* isto é, o processo que as pessoas utilizam para inferir conclusões, baseado em informações que elas já conhecem.

Por exemplo, operadores humanos podem controlar processos industriais e plantas com características não-lineares e até com comportamento dinâmico pouco conhecido, através da experiência e inferência de relações entre as variáveis do processo. A lógica nebulosa pode incorporar esse conhecimento em um controlador nebuloso, possibilitando a implementação de um controlador computacional com desempenho equivalente ao do operador humano. (Simões, 1999)

Outra forma de raciocínio é o *indutivo*, que também pode ser utilizado no projeto de controladores nebulosos, onde seria possível o aprendizado e generalização através de exemplos particulares provenientes da observação do comportamento do processo numa situação dinâmica ou variante no tempo. Esse enfoque é geralmente referido como controle nebuloso “aprendiz” ou então como controle nebuloso adaptativo. Em tais controladores, quando uma situação é encontrada repetidamente, estes controladores saberão como gerenciar o problema; adicionalmente, os sistemas nebulosos adaptativos podem se ajustar às mudanças no ambiente devido à sua habilidade de aprender e explicar seu raciocínio, além de poderem ser modificados e estendidos. Tal equilíbrio entre a aprendizagem por exemplos e a codificação do conhecimento humano explícito, faz que tais sistemas sejam muito robustos e passíveis de serem aplicados em uma larga gama de problemas. (Simões, 1999)

Controladores que combinam técnicas convencionais e inteligentes são geralmente utilizados no controle inteligente de sistemas dinâmicos complexos. Controladores nebulosos operacionais ou supervisórios representam um típico exemplo onde apenas uma função de controle da estratégia global utiliza o enfoque nebuloso. Estes controladores nebulosos automatizam apenas o que tradicionalmente tem sido legado aos seres humanos como tarefa. Por exemplo, nos sistemas supervisórios de controle industriais o valor de referência (*set point*) de muitos controladores PID pode ser controlado por uma estratégia nebulosa e representa uma aplicação bem sucedida na área industrial. Nesses casos, a experiência de um operador humano pode ser capturada em um controlador nebuloso, providenciando uma técnica heurística para se projetar os algoritmos de supervisão. (Simões, 1999)

A lógica nebulosa provê um excelente meio de interface com os operadores industriais, pois permite a utilização de expressões verbais, vagas, imprecisas e qualitativas, nesta interface, comuns na comunicação humana traduzindo em valores numéricos. A saída de um controlador nebuloso ou um estimador nebuloso também pode ser projetado com termos lingüísticos. (Simões, 1999)

2.4.1. Aplicação de lógica nebulosa em processos de polimerização

A lógica nebulosa é adequada para o uso em processos de polimerização, pois é capaz de trabalhar com situações típicas de processos químico-industriais e em particular, os processos de polimerização que apresentam as características (Simões, 1999):

- Planta ou processo de comportamento não-linear, complexo, tendo múltiplas variáveis, principalmente quando tal planta ou processo for pouco compreendido.
- Quando a otimização do sistema de controle for baseada em conhecimento técnico de especialistas ou for dependente da experiência de um operador humano, em vez de ser baseado em modelagem matemática. Ou seja, toda vez que os objetivos de otimização forem termos vagos, tais como “facilidade de operação”, “conforto de transporte”, ou “boa satisfação do cliente”, ou onde as variáveis sejam intrinsecamente nebulosas, como “qualidade do piso”, “extensão da sujeita”. “maciez adequada”, “qualidade do material”, os quais não podem ser matematicamente definidos.
- Quando um compromisso entre diversas variáveis contraditórias é requerido.

Roffel e Chin (1991) aplicaram a lógica nebulosa para o controle de um reator de polimerização da Polysar Rubber Corp. De acordo com Roffel e Chin (1991), o controle de reatores de polimerização usando os princípios da lógica nebulosa tem sido bem sucedido e tem-se obtido melhoras significativas. Em seu trabalho, a aplicação de lógica nebulosa foi muito adequada para estratégia de controle escolhida visto que não existia um modelo adequado e detalhado para o processo que estudaram, e poderia ser gasto muito tempo em tal procedimento. O processo tinha características não-lineares, dinâmica variante com o tempo, e era difícil controlar por medidas convencionais e aproximações de controle

baseadas em modelo. Foi verificado que o desvio padrão das propriedades do polímero reduziram em mais do que 40%.

Mattedi (2002) aplicou estratégias de controle preditivo baseadas em lógica nebulosa em dois casos de estudo, um processo de policondensação para produção de Nylon 6,6 e a copolimerização de metacrilato de metila/acetato de vinila. Os modelos não-lineares utilizados foram baseados em modelos dinâmicos nebulosos funcionais e inseridos em técnicas de controle preditivo. Para a determinação de modelos nebulosos dinâmicos a partir de um conjunto de dados de identificação, foram usadas técnicas de agrupamento (*clustering*) e mínimos quadrados de uma forma sistêmica. Os resultados encontrados por Mattedi (2002) foram positivos.

Apesar das aplicações da lógica nebulosa em controle de reatores de polimerização, pouca ênfase tem sido dada para a modelagem do processo, que é o enfoque principal dessa dissertação.

2.5. Conclusões do capítulo

A modelagem e controle de processos de polimerização baseada em lógica nebulosa pode ser uma alternativa aos modelos e malhas de controle fenomenológicos, podendo ser aplicada em processos não-lineares de dinâmica complexa. Poucos trabalhos foram realizados no desenvolvimento de modelos nebulosos para processos de polimerização. Esta é uma etapa fundamental para o desenvolvimento de controladores, principalmente os não lineares. Para atingir os objetivos deste trabalho utilizou-se como caso de estudo o processo de copolimerização descrito no capítulo 3.

CAPÍTULO 3

DESCRIÇÃO DO CASO DE ESTUDO

3.1. Introdução

A polimerização simultânea de dois ou mais monômeros resulta em uma macromolécula onde dois ou mais tipos de unidades de monômeros são distribuídas na estrutura do polímero. O grau de distribuição das unidades de monômero podem gerar estruturas diferentes no copolímero final. Tais estruturas podem possuir os monômeros dispostos em cadeia linear de modo alternado, randômico, em blocos ou em uma estrutura ramificada onde as cadeias de um polímero com monômero B são enxertadas na forma de ramificações na cadeia principal de um polímero com monômero A. Os copolímeros são distinguidos a partir da física das blendas poliméricas.

A habilidade de criar macromoléculas contendo dois ou mais tipos de unidades de monômeros fornecem à química de polímeros um grande avanço na habilidade para criar um polímero com propriedades de final uso bastante específicas.

De modo geral, um copolímero terá propriedades intermediárias entre àquelas observadas para os homopolímeros correspondentes, sendo que, no copolímero a fração molar parcial dos monômeros determinam se o copolímero possui propriedades mais próximas do homopolímero A ou homopolímero B. Pequenas quantidades de um comonômero B (1-5%) podem causar um grande efeito nas propriedades do copolímero quando comparado com um homopolímero A. (Chanda, 2000)

Um copolímero pode ser descrito pela distribuição de peso molecular, distribuição da composição no copolímero (fração molar parcial), e a seqüência de distribuição. O peso molecular pode ser descrito pela distribuição de tamanho das cadeias e pode ser calculado de várias formas, assim como para homopolímeros, utilizando-se cálculos mais ou menos complexos. A distribuição da composição do copolímero é a distribuição de cadeias contendo várias frações do monômero A e B, sendo que a média desta composição é a composição média do copolímero. Para um copolímero binário, esta característica é dita

fração do monômero A ou B no polímero, que pode ser definida pela análise de uma amostra do polímero. (Chanda, 2000).

3.2. Caso de estudo

O caso de estudo é um processo de copolimerização do acetato de vinila (VA) com metacrilato de metila (MM) através do mecanismo de radicais livres. O copolímero MMA-VA é usado como selante para revestimentos e na indústria de papel de arte. Também é um precursor para a produção do poli-terc-butiraldeído, que é usado como selante em pára-brisas de carro.

As propriedades do copolímero irão variar de acordo com o peso molecular e a composição dos monômeros de modo a exibir propriedades intermediárias entre os homopolímeros de VA e MM, Seymour/Carraher's, 1992. Ambos monômeros são usados na fabricação de termoplásticos especiais, sendo portanto, polímeros com um custo levemente superior aos convencionais, mas com algumas características diferenciadas.

O poli(acetato de vinila) é um polímero completamente atático (não há regularidade na disposição espacial dos grupos ao longo da cadeia polimérica) e não-cristalino. As propriedades químicas do acetato de vinila são semelhantes aos ésteres alifáticos. As propriedades tênses aumentam com o incremento do peso molecular; sendo que uma resistência tênsil de até 50,3 MPa pode ser obtida. Todos os tipos deste polímero mostram-se flexíveis quando aquecidos. O PVA pode ser modificado pelo aumento de peso molecular gerando desde líquidos viscosos até materiais poliméricos quebradiços. O PVA é um adesivo, possui cristalinidade muito baixa, é incolor e transparente, e encontra aplicações típicas em tintas de parede, adesivos para papel, adesivos fundidos ("hot melt"), cola para papel, acabamentos têxteis e base para chiclete.

O poli(metacrilato de metila) é amorfo e atático. É um plástico acrílico, tendo como propriedades marcantes a sua semelhança ao vidro além de possuir boa resistência química, alta resistência às intempéries, resistência ao impacto, transparência e a capacidade de refletir a luz. O polimetacrilato de metila (PMMA) é um polímero resistente, borrachoso e moderadamente duro. Suas propriedades mecânicas aumentam com o

aumento do peso molecular. Contudo, alguns valores críticos de peso molecular correspondem à um fraco aumento nos valores das propriedades sendo que os valores caem assintoticamente. O polimetacrilato de metila é um material duro e rígido à temperatura ambiente e pode ser facilmente dobrado e moldado quando aquecido a uma temperatura superior à de sua transição vítrea. O PMMA tem propriedades elétricas únicas. A resistividade superficial é mais alta do que a maioria dos materiais poliméricos. A alta resistência e características do material de não ser marcado (non-tracking) tem resultado em seu uso em aplicações em alta voltagem. A excelente resistência ao meio ambiente tem promovido seu uso em aplicações em elétricas ao ar livre. O polimetacrilato de metila tem sido usado como tintas, acabamentos têxteis, saturantes de papel e óleos aditivos. O PMMA também encontra aplicações em calotas e janelas de aviões, fibras óticas, lentes de grandes dimensões como as usadas para retroprojetores, etc.

O copolímero MMA-VA possivelmente é um copolímero em blocos. O MM é mais reativo do que o AV sendo que as taxas de reatividade são respectivamente 26,00 e 0,03.

As polimerizações radicalares são iniciadas pela adição de um radical livre (iniciador na forma radicalar) a um monômero que contenha uma ou mais ligações duplas primarias. O mecanismo de iniciação da polimerização presente, envolve a decomposição térmica do AIBN. Tal decomposição ocorre com a perda de azoto, em dois radicais livres que são estabilizados pelo grupo nitro; tais radicais livres estáveis são muito eficientes para o “ataque” das ligações duplas dos monômeros. O AIBN tem efeito de diminuir o peso molecular no sentido de iniciar novas cadeias poliméricas.

O efeito de mudanças nas vazões dos monômeros, agente de transferência de cadeia, solvente, iniciador e temperatura do sistema reacional sobre as variáveis que caracterizam a qualidade do copolímero serão apresentados no capítulo 4.

3.3. Descrição do processo de copolimerização

O modelo determinístico é apresentado por Congalidis e Ray (1989), sendo que tal modelo foi implementado em Fortran por Mattedi (2002) para um processo de

copolimerização do metacrilato de metila e acetato de vinila, tendo como iniciador o azobisisobutironitrila (AIBN), agente de transferência de cadeia o acetaldeído, e solvente o benzeno. No modelo de controle do reator, foi usado uma combinação de controle “feedforward”, “feedback” e vazões para regular a taxa de produção do copolímero, a composição do copolímero, o peso molecular e a temperatura do reator. O reator é um reator contínuo de tanque agitado (CSTR) com reciclo dos monômeros e solventes. A corrente de reciclo introduz distúrbios na alimentação do reator, e influi nas propriedades do copolímero. Uma estratégia de controle feedforward, proposta por Congalidis e Ray (1989), foi proposta para conter tais distúrbios.

Este sistema é interessante, porque o metacrilato de metila é muito mais reativo do que o acetato de vinila na copolimerização, como indicado pelas respectivas reatividades de 26 e 0,03.

No esquema do reator apresentado pela figura 3.1, tem-se que os monômeros são adicionados continuamente com o iniciador, solvente e agente de transferência de cadeia. O inibidor (m-dinitrobenzeno) pode ser adicionado na alimentação fresca ou como uma impureza. A corrente de alimentação (1) é combinada com a corrente do reciclo (2) que e flui para o reator (3). O reator possui um sistema de resfriamento (jaqueta) que remove o calor da reação de polimerização. A vazão de saída do reator (corrente 4) é o copolímero e o excesso dos reagentes: monômeros, solvente, iniciador, agente de transferência de cadeia; tal fluxo de saída (corrente 4) passa por um separador. No separador o copolímero, o agente de transferência de cadeia e o iniciador são removidos (corrente 6), enquanto que a parcela de solvente e monômeros que não reagiram (corrente 7) seguem para o ponto de purga (corrente 8). O ponto de purga é necessário para evitar o acúmulo de componentes inertes no sistema. Depois da purga, os monômeros e solvente (corrente 9) são estocados em um tanque de reciclo aquecido que atua como uma grande capacidade para uniformizar variações na composição e na vazão de reciclo de saída. O reciclo efluente é adicionado na alimentação fresca do reator.

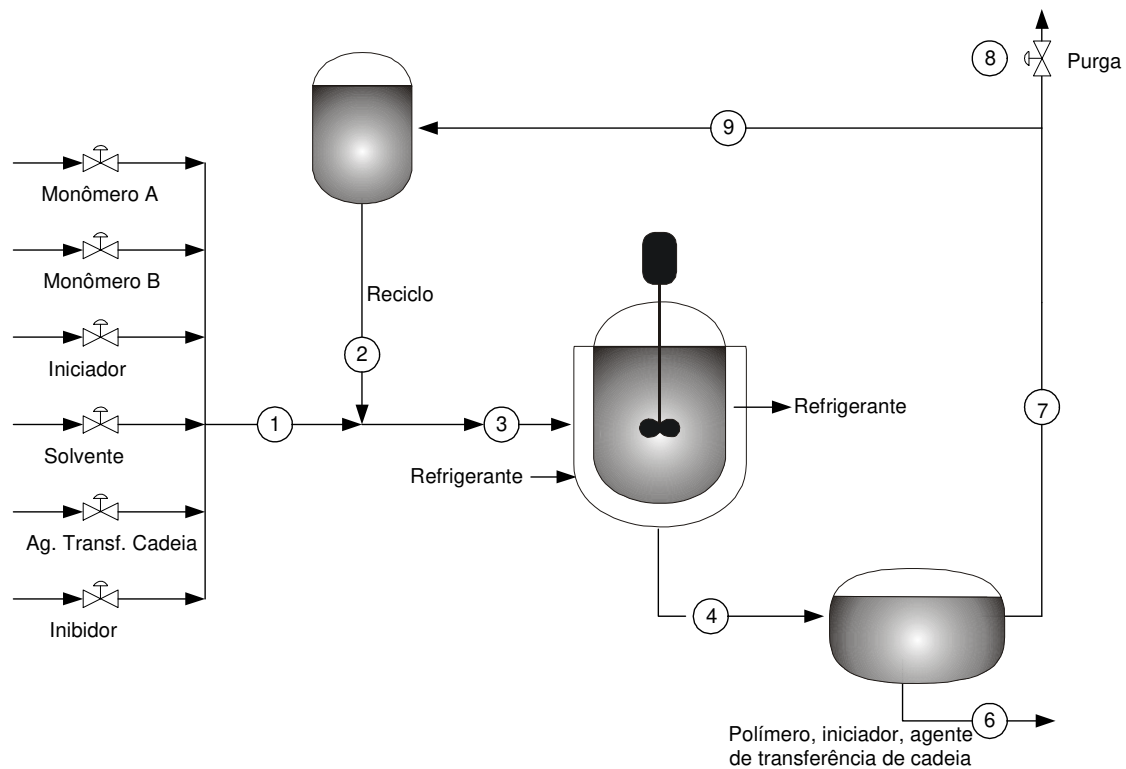


Figura 3.1 – Reator de copolimerização com reciclo.

No estado estacionário do reator, as variáveis de controle possuem os valores apresentados na tabela 3.1. O tempo de residência do reator é de $\theta_r = 6$ h e a conversão dos monômeros no reator é de 20%. Estas condições de operação garantem que a viscosidade na reação permanece de moderada a média.

Tabela 3.1 – Condições de operação em estado estacionário

Entradas	
Taxa de alimentação de metacrilato de metila (monômero A)	$G_{af} = 18 \text{ Kg/h}$
Taxa de alimentação de acetato de vinila (monômero B)	$G_{bf} = 90 \text{ Kg/h}$
Taxa de alimentação de AIBN (iniciador)	$G_{if} = 0,18 \text{ Kg/h}$
Taxa de alimentação de benzeno (solvente)	$G_{sf} = 36 \text{ Kg/h}$
Taxa de alimentação de acetaldeído (agente de transferência de cadeia)	$G_{cf} = 2,7 \text{ Kg/h}$
Taxa de alimentação de m-dinitrobenzeno (inibidor)	$G_{zf} = 0$
Temperatura da jaqueta	$T_j = 336,15 \text{ K}$
Temperatura de alimentação do reator	$T_{rf} = 353,15 \text{ K}$
Taxa de purga	$\xi = 0,05$
Parâmetros do Reator	
Volume do reator	$V_r = 1 \text{ m}^3$
Área de transferência de calor do reator	$S_r = 4,6 \text{ m}^2$
Saídas	
Taxa de produção do copolímero	$G_{pi} = 23,3 \text{ Kg/h}$
Fração molar parcial do monômero A no copolímero	$Y_{ap} = 0,56$

Peso molecular médio	$M_{pw} = 35.000$
Temperatura do reator	$T_r = 353,01 \text{ K}$

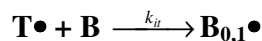
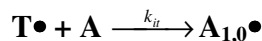
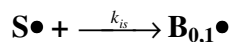
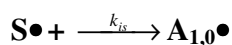
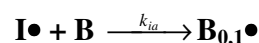
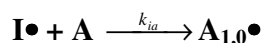
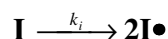
3.4. Mecanismo Cinético

O seguinte mecanismo cinético via radicais livres é postulado para a polimerização dos monômeros A e B na presença do iniciador (I), solvente (S), agente de transferência de cadeia (T), e inibidor (Z). Neste mecanismo, $A_{n,m}\bullet$ e $B_{n,m}\bullet$ simbolizam o crescimento ('vida') das cadeias poliméricas contendo n unidades do monômero A e m unidades do monômero B que terminam em A e B, respectivamente. $P_{n,m}$ representa uma cadeia polimérica ('morta') contendo n unidades de monômero A e m unidades de monômero B. O cálculo da constante da taxa de terminação cruzada, de acordo com Congalidis e Ray (1998) é dado por:

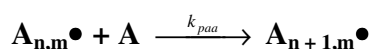
$$K_{cab} = \sqrt{K_{caa} K_{cbb}}$$

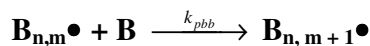
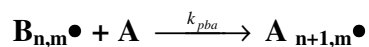
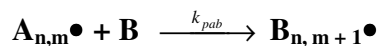
$$K_{dab} = \sqrt{K_{daa} K_{dbb}}$$

3.4.1. Iniciação

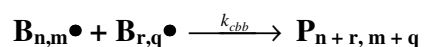
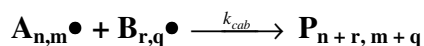
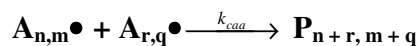


3.4.2. Propagação

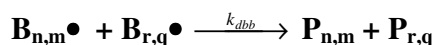
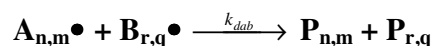
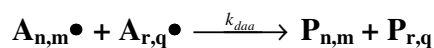




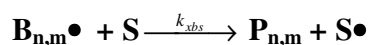
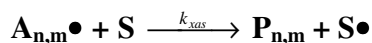
3.4.3. Terminação por acoplamento



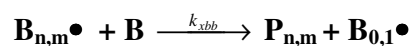
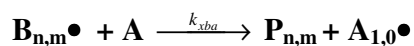
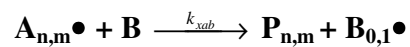
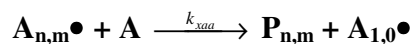
3.4.4. Terminação por desproporcionamento



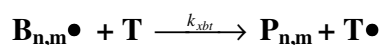
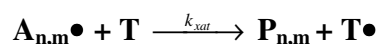
3.4.5. Transferência do radical da cadeia para o solvente



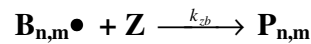
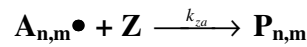
3.4.6. Transferência do radical da cadeia para o monômero



3.4.7. Transferência do radical da cadeia para o agente de transferência de cadeia



3.4.8. Inibição



Cada constante cinética da taxa é calculada pela expressão de Arrhenius:

$$k = Ae^{\left(\frac{-R}{RT_r}\right)} \quad (3.1.)$$

onde: A = fator de Arrhenius, e = eficiência do iniciador, k = constante cinética da taxa de reação, R = constante dos gases, T_r = temperatura do reator.

Os valores para o fator de Arrhenius A e a energia de ativação E são dados pela tabela 3.2. Estas constantes de taxa não são corretas para o efeito gel que se torna importante a altas conversões de monômeros.

Tabela 3.2- Parâmetros cinéticos e termodinâmicos para o modelo não-linear

Parâmetros cinéticos	
Eficiência do iniciador	$e = 1$
	$A_i = 4,5 \times 10^{14} \text{ 1/s}$
	$A_{caa} = 4,209 \times 10^{11} \text{ m}^3/\text{kmol}$
	$A_{cbb} = 1,61 \times 10^9 \text{ m}^3/\text{kmol}$
	$A_{daa} = 0 \text{ m}^3/\text{kmol}$
	$A_{dbb} = 0 \text{ m}^3/\text{kmol}$
	$A_{paa} = 3,207 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{kmol}$
	$A_{pab} = 1,233 \times 10^5 \text{ m}^3/\text{kmol}$
	$A_{pba} = 2,103 \times 10^8 \text{ m}^3/\text{kmol}$
	$A_{pbb} = 6,308 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{kmol}$
	$A_{xaa} = 32,08 \text{ m}^3/\text{kmol}$
	$A_{xab} = 1,234 \text{ m}^3/\text{kmol}$
	$A_{xas} = 86,6 \text{ m}^3/\text{kmol}$
	$A_{xat} = 2.085,0 \text{ m}^3/\text{kmol}$
	$A_{xba} = 5,257 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{kmol}$
	$A_{xbb} = 1,577 \text{ m}^3/\text{kmol}$
	$A_{xbs} = 1,514 \text{ m}^3/\text{kmol}$
Fator de Arrhenius da reação específica	$A_{xbt} = 4,163 \times 10^5 \text{ m}^3/\text{kmol}$
	$A_{za} = 2,2 \text{ m}^3/\text{kmol}$
	$A_{zb} = 1,13 \times 10^5 \text{ m}^3/\text{kmol}$
	$E_i = 1,25 \times 10^5 \text{ kJ/kmol}$
	$E_{caa} = 2,69 \times 10^4 \text{ kJ/kmol}$
	$E_{cbb} = 4,00 \times 10^3 \text{ kJ/kmol}$
	$E_{daa} = 0 \text{ kJ/kmol}$

Energia de ativação da reação	$E_{dbb} = 0 \text{ kJ/kmol}$
	$E_{paa} = 2,42 \times 10^4 \text{ kJ/kmol}$
	$E_{pab} = 2,42 \times 10^4 \text{ kJ/kmol}$
	$E_{pba} = 1,80 \times 10^4 \text{ kJ/kmol}$
	$E_{pbb} = 1,80 \times 10^4 \text{ kJ/kmol}$
	$E_{xaa} = 2,42 \times 10^4 \text{ kJ/kmol}$
Parâmetros Termodinâmicos	
Entalpia da reação específica	$-\Delta H_{paa} = 54,0 \times 10^3 \text{ kJ/kmol}$
	$-\Delta H_{pba} = 54,0 \times 10^3 \text{ kJ/kmol}$
	$-\Delta H_{pab} = 86,0 \times 10^3 \text{ kJ/kmol}$
	$-\Delta H_{pbb} = 86,0 \times 10^3 \text{ kJ/kmol}$
Densidade da massa reacional	$\rho_r = 8,79 \times 10^2 \text{ kJ/m}^3$
Calor específico da massa reacional	$C_r = 2,01 \text{ kJ/kg.K}$
Coeficiente de transferência de calor do reator	$U_r = 6,0 \times 10^{-2} \text{ kJ/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{K}$

3.5. Balanço de Massa e Energia

Assumindo que a copolimerização ocorre em um reator contínuo de tanque agitado (CSTR) e sem variações no volume da mistura reacional, o seguinte balanço molar pode ser escrito para os monômeros, iniciador, solvente, agente de transferência de cadeia e inibidor:

$$\frac{dC_k}{dt} = \frac{C_{kf} - C_k}{\theta_r} - R_k \quad (3.2.)$$

As condições iniciais são dadas por $C_k(0) = C_{k0}$. Onde: $k = a, b, i, s, t, z$

A taxa de vazão volumétrica de alimentação do reator, concentrações e tempo de residência do reator são calculados pelas seguintes equações:

$$Q_f = \sum_k \frac{F_{kf} M_k}{\rho_r} \quad (3.3.)$$

$$C_{kf} = \frac{F_{kf}}{Q_f} \quad (3.4.)$$

$$\theta_r = \frac{V_r}{Q_f} \quad (3.5.)$$

Estes balanços molares são acoplados com o seguinte balanço de energia do reator:

$$\begin{aligned} \frac{dT_r}{dt} = \frac{T_{rf} - T_r}{\theta_r} + \frac{(-\Delta H_{paa})k_{paa}C_aC_{a\bullet} + (-\Delta H_{pba})k_{pba}C_aC_{b\bullet}}{\rho_r c_r} \\ + \frac{(-\Delta H_{pab})k_{pab}C_bC_{a\bullet} + (-\Delta H_{pbb})k_{pbb}C_bC_{b\bullet}}{\rho_r c_r} - \frac{U_r T_r (T_r - T_j)}{V_r \rho_r c_r} T_r(0) = T_{r0} \end{aligned} \quad (3.6.)$$

A hipótese do tamanho da cadeia (Ray, 1972) resulta na seguinte expressão para a taxa de reação;

$$R_a = \{k_{paa} + k_{xaa}\}C_{a\bullet} + \{k_{pba} + k_{xba}\}C_{b\bullet} \}C_a \quad (3.7.)$$

$$R_b = \{k_{pbb} + k_{xbb}\}C_{b\bullet} + \{k_{pab} + k_{xab}\}C_{a\bullet} \}C_b \quad (3.8.)$$

$$R_i = k_i C_i \quad (3.9.)$$

$$R_s = (k_{xas}C_{a\bullet} + k_{xbs}C_{b\bullet})C_s \quad (3.10.)$$

$$R_t = (k_{xat}C_{a\bullet} + k_{xbt}C_{b\bullet})C_t \quad (3.11.)$$

$$R_z = (k_{za}C_{a\bullet} + k_{zb}C_{b\bullet})C_z \quad (3.12.)$$

A taxa de polimerização instantânea G_{pi} é portanto:

$$G_{pi} = (R_a M_a + R_b M_b) V_r \quad (3.13.)$$

Assumindo o estado quase estacionário (Ray, 1972), as seguintes expressões podem ser derivadas para as concentrações totais do reator dos radicais livres terminados em A ou B:

$$C_{a\bullet} = \frac{-l_2 + \sqrt{l_2^2 - 4l_1 l_3}}{2l_1} \quad (3.14.)$$

$$C_{b\bullet} = \beta C_{a\bullet} \quad (3.15.)$$

Nas equações 3.14 e 3.15, as seguintes variáveis intermediárias são definidas:

$$\beta = \frac{(k_{pab} + k_{xab})C_b}{(k_{pba} + k_{xba})C_a} \quad (3.16.)$$

$$I_1 = k_{caa} + k_{daa} + 2\beta(k_{cab} + k_{dab}) + \beta^2(k_{cbb} + k_{dbb}) \quad (3.17.)$$

$$I_2 = C_z(k_{za} + \beta k_{zb}) \quad (3.18.)$$

$$I_3 = -2k_i C_i \epsilon \quad (3.19.)$$

Composição do polímero morto:

O seguinte balanço molar pode ser escrito para os cálculos das concentrações molares dos dois monômeros no polímero morto:

$$\frac{d\lambda_a}{dt} = \frac{\lambda_{af} - \lambda_a}{\theta_r} + R_a \quad \lambda_a(0) = \lambda_{a0} \quad (3.20.)$$

$$\frac{d\lambda_b}{dt} = \frac{\lambda_{bf} - \lambda_b}{\theta_r} + R_b \quad \lambda_b(0) = \lambda_{b0} \quad (3.21.)$$

A fração molar do monômero A no polímero morto é calculada como segue:

$$y_{ap} = \frac{\lambda_a}{\lambda_a + \lambda_b} \quad (3.22.)$$

3.5.1. Massa molecular média ponderada e numérica

O procedimento de cálculo “off line” dos momentos de ordem 0, 1 e 2 da distribuição de massa molecular (MWD) do copolímero morto é como segue:

$$\psi_k^p = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} (nM_a + mM_b)^k P_{n,m} \quad (3.23.)$$

Estes momentos são definidos como a seguir por $k = 0, 1, \dots, \infty$:

Tais momentos são relacionados com os momentos do MWD do copolímero “vivo” (crescimento) definidos para $k = k = 0, 1, \dots, \infty$:

$$\psi_k^{a\bullet} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} (nM_a + mM_b)^k A_{n,m} \bullet \quad (3.24.)$$

$$\psi_k^{b\bullet} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} (nM_a + mM_b)^k B_{n,m} \bullet \quad (3.25.)$$

As massas moleculares média e média ponderada do copolímero “morto” são calculados através da seguinte relação:

$$M_{pn} = \frac{\psi_1^p}{\psi_0^p} \quad (3.26.)$$

$$M_{pw} = \frac{\psi_2^p}{\psi_1^p} \quad (3.27.)$$

3.5.1.1. Momentos do peso molecular médio ponderado MWD do copolímero “morto”

É necessário especificar o reator de interesse para o cálculo dos momentos do MWD para o polímero “morto” ou estável. Neste trabalho, um reator contínuo de tanque agitado foi empregado.

Usando das técnicas de funções generalizadas, as seguintes equações dinâmicas podem ser derivadas, Congalidis (1989):

$$\frac{d\psi_0^p}{dt} = \frac{\psi_{0f}^p - \psi_0^p}{\theta_r} + \frac{1}{2}k_{caa}(\psi_0^{a\bullet})^2 + k_{cab}\psi_0^{a\bullet}\psi_0^{b\bullet} + \frac{1}{2}k_{cbb}(\psi_0^{b\bullet})^2 + L_1\psi_0^{a\bullet} + L_2\psi_0^{b\bullet} \quad (3.28.)$$

$$\frac{d\psi_1^p}{dt} = \frac{\psi_{1f}^p - \psi_1^p}{\theta_r} + k_{caa}\psi_0^{a\bullet}\psi_1^{a\bullet} + k_{cab}(\psi_0^{a\bullet}\psi_1^{b\bullet} + \psi_0^{b\bullet}\psi_1^{a\bullet}) + k_{cbb}\psi_0^{b\bullet}\psi_1^{b\bullet} + L_1\psi_1^{a\bullet} + L_2\psi_1^{b\bullet} \quad (3.29.)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\psi_2^p}{dt} = & \frac{\psi_{2f}^p - \psi_2^p}{\theta_r} + k_{caa} \{ (\psi_1^{a\bullet})^2 + \psi_0^{a\bullet}\psi_1^{a\bullet} \} + k_{cab} (2\psi_1^{a\bullet}\psi_1^{b\bullet} + \psi_2^{b\bullet}\psi_0^{a\bullet} + \psi_2^{a\bullet}\psi_0^{b\bullet}) + \\ & k_{cbb} \{ (\psi_1^{b\bullet})^2 + \psi_0^{b\bullet}\psi_2^{b\bullet} \} + L_1\psi_2^{a\bullet} + L_2\psi_2^{b\bullet} \end{aligned} \quad (3.30.)$$

onde, os valores iniciais são:

$$\psi_0^p(0) = \psi_0^p \quad (3.31.)$$

$$\psi_1^p(0) = \psi_{1_0}^p \quad (3.32.)$$

$$\psi_2^p(0) = \psi_{2_0}^p \quad (3.33.)$$

As variáveis intermediárias L_1 e L_2 das equações acima, são definidas como segue:

$$L_1 = k_{xas}C_s + k_{xaa}C_a + k_{xab}C_b + k_{xat}C_t + k_{za}C_z + k_{daa}C_{a^*} + k_{dab}C_b \quad (3.34.)$$

$$L_2 = k_{xbs}C_s + k_{xbb}C_b + k_{xba}C_a + k_{xbt}C_t + k_{zb}C_z + k_{dbb}C_b + k_{dab}C_{a^*} \quad (3.35.)$$

3.5.1.2. Momentos do MWD do copolímero “vivo”

O método de gerar funções é usado para este cálculo (Ray, 1971 a,b). Estes momentos são os mesmos para todos os reatores e dependem somente do meio reacional local. O sistema de manipulação simbólico MACSYMA tem sido usado para implementar este método e para derivar as seguintes expressões analíticas para os momentos do copolímero em formação para os momentos de ordem: zero, primeiro e segundo:

$$\psi_0^{a^*} = \frac{B_3}{B_1} \quad (3.36.)$$

$$\psi_1^{a^*} = \frac{\alpha_1\alpha_2V_1(M_b + M_a) + \alpha_1c_1M_a}{B_1} + \frac{B_2B_3}{B_1^2} \quad (3.37.)$$

$$\psi_1^{b^*} = \frac{\alpha_1\alpha_2V_2(M_b + M_a) + \alpha_2c_4M_b}{B_1} + \frac{B_2B_4}{B_1^2} \quad (3.38.)$$

$$\psi_0^{b^*} = \frac{B_4}{B_1} \quad (3.39.)$$

$$\psi_2^{a^*} = \frac{-B_3\{(\alpha_1 + \alpha_2)M_aM_b + B_2(M_a + M_b - 1)\}}{B_1^2} + \frac{\alpha_1\alpha_2V_1(M_a + M_b - 1)(M_a + M_b)}{B_1} + \frac{\alpha_1c_1M_a(M_a - 1)}{B_1} + \frac{2B_2^2B_3}{B_1^3} + \psi_1^{a^*} - \frac{2B_2\{\alpha_1\alpha_2V_1(M_a + M_b) + \alpha_1c_1M_a\}}{B_1^2} \quad (3.40.)$$

$$\psi_2^{b\bullet} = \frac{-B_4\{(\alpha_1 + \alpha_2)M_a M_b + B_2(M_a + M_b - 1)\}}{B_1^2} + \frac{\alpha_1 \alpha_2 V_2 (M_a + M_b - 1)(M_a + M_b)}{B_1} + \frac{\alpha_2 c_4 M_b (M_b - 1)}{B_1} + \frac{2B_2^2 B_4}{B_1^3} + \psi_1^{b\bullet} - \frac{2B_2\{\alpha_1 \alpha_2 V_2 (M_a + M_b) + \alpha_2 c_4 M_b\}}{B_1^2} \quad (3.41.)$$

As seguintes combinações dos parâmetros cinéticos são usados nas equações 3.36 a 3.41:

$$\alpha_1 = \frac{k_{paa} C_a}{\{(k_{caa} + k_{daa})C_{a\bullet} + (k_{cab} + k_{dab})C_{b\bullet} + (k_{paa} + k_{xaa})C_a + (k_{pab} + k_{xab})C_b + k_{xat}C_t + k_{xas}C_s + k_{za}C_z\}} \quad (3.42.)$$

$$\alpha_2 = \frac{k_{pbb} C_b}{\{(k_{cbb} + k_{dbb})C_{b\bullet} + (k_{cab} + k_{dab})C_{a\bullet} + (k_{pbb} + k_{xbb})C_b + (k_{pba} + k_{xba})C_a + k_{xbt}C_t + k_{xbs}C_s + k_{zb}C_z\}} \quad (3.43.)$$

$$c_1 = \frac{2k_i \in C_i + C_s (k_{xas} C_{a\bullet} + k_{xbs} C_{b\bullet})}{k_{paa} (C_a + C_b)} + \frac{C_t (k_{xat} C_{a\bullet} + k_{xbt} C_{b\bullet})}{k_{paa} (C_a + C_b)} + \frac{(k_{xas} C_{a\bullet} + k_{xba} C_{b\bullet})}{k_{paa}} \quad (3.44.)$$

$$c_4 = \frac{2k_i \in C_i + C_s (k_{xas} C_{a\bullet} + k_{xbs} C_{b\bullet})}{k_{pbb} (C_a + C_b)} + \frac{C_t (k_{xat} C_{a\bullet} + k_{xbt} C_{b\bullet})}{k_{pbb} (C_a + C_b)} + \frac{(k_{xbb} C_{b\bullet} + k_{xab} C_{a\bullet})}{k_{pbb}} \quad (3.45.)$$

$$r_1 = \frac{k_{paa}}{k_{pab}} \quad (3.46.)$$

$$r_2 = \frac{k_{pbb}}{k_{pba}} \quad (3.47.)$$

$$\gamma = \frac{k_{pba}}{k_{pab}} \quad (3.48.)$$

$$c_2 = c_4 r_2 \gamma \quad (3.49.)$$

$$c_3 = \frac{c_1 r_1}{\gamma} \quad (3.50.)$$

$$x = \frac{1}{r_1 r_2} \quad (3.51.)$$

$$V_1 = c_2 x - c_1 \quad (3.52.)$$

$$V_2 = c_3 x - c_4 \quad (3.53.)$$

$$B_1 = 1 - (\alpha_1 + \alpha_2) + \alpha_1 \alpha_2 (1 - x) \quad (3.54.)$$

$$B_2 = (M_a + M_b)(1 - x)\alpha_1 \alpha_2 - \alpha_1 M_a - \alpha_2 M_b \quad (3.55.)$$

$$B_3 = \alpha_1 c_1 + \alpha_1 \alpha_2 V_1 \quad (3.56.)$$

$$B_2 = \alpha_2 c_4 + \alpha_1 \alpha_2 V_2 \quad (3.57.)$$

3.5.3. Balanço de massa do separador e do tanque de armazenamento

O separador e o tanque de armazenamento são modelados através de representações dinâmicas de 1ª ordem das concentrações dos componentes, considerando-se os respectivos níveis constantes:

Separador:

$$\frac{dC_{ks}}{dt} = \frac{C_{ksf} - C_{ks}}{\theta_s} \quad (3.58.)$$

Tanque de armazenamento:

$$\frac{dC_{kh}}{dt} = \frac{C_{khf} - C_{kh}}{\theta_h} \quad (3.59.)$$

As condições iniciais são: $C_{ks}(0) = C_{ks0}$ para o separador, e $C_{kh}(0) = C_{kh0}$ para o tanque de armazenamento, sendo $k = a, b, i, s, t, z$.

No apêndice 2 são apresentadas as simbologias usadas.

As equações de 1 a 59 formam um sistema não-linear de equações algébricas e diferenciais ordinárias que são integradas numericamente usando um algoritmo Runge-

Kutta de quinta ou sexta ordem. Esta integração permite o cálculo de valores em estado estacionário e dinâmico da taxa de polimerização, temperatura do reator, composição do copolímero, e peso molecular.

3.6. Programa de simulação do Processo de Copolimerização

O modelo determinístico do processo descrito por Congalidis et al. (1989), apresentado anteriormente, foi implementado em linguagem de programação Fortran (Fortran Power Station 4.0) desenvolvido no LOPCA (laboratório de otimização, planejamento e controle avançado /FEQ/Unicamp) por Mattedi (2002). O sistema de equações do reator é um problema de valor inicial de equações diferenciais ordinárias e é resolvido utilizando-se a rotina IVPAG (rotinas IMSL do Fortran) que se baseia em métodos de Adams-Moulton's ou Gear. As concentrações iniciais (monômeros, iniciador, solvente, agente de transferência e inibidor) no reator, bem como as condições operacionais na entrada do reator foram fornecidas por Maner et al. (1997) conforme a tabela 3.3.:

Tabela 3.3. Valores iniciais

Variável	Valor inicial	Unidade
C_{a0}	$2,45 \times 10^{-1}$	Kmol/m^3
C_{b0}	5,601	Kmol/m^3
C_{i0}	$1,8163 \times 10^{-3}$	Kmol/m^3
C_{s0}	2,758	Kmol/m^3
C_{t0}	$3,6524 \times 10^{-1}$	Kmol/m^3
C_{z0}	0,0	Kmol/m^3
T_{r0}	353,0161	K
λ_{a0}	$8,3092 \times 10^{-1}$	Kmol/m^3
λ_{b0}	$6,5524 \times 10^{-1}$	Kmol/m^3
ψ_{00}^p	$6,6571 \times 10^{-3}$	Kmol/m^3
ψ_{10}^p	$1,4133 \times 10^2$	Kg/m^3
ψ_{20}^p	$4,9458 \times 10^6$	$\text{Kg}^2/\text{Kmol.m}^3$
C_{as0}	$2,45 \times 10^{-1}$	Kmol/m^3
C_{bs0}	5,601	Kmol/m^3
C_{is0}	$1,8163 \times 10^{-3}$	Kmol/m^3
C_{ss0}	2,758	Kmol/m^3
C_{ts0}	$3,6524 \times 10^{-1}$	Kmol/m^3
C_{zs0}	0,0	Kmol/m^3

C_{ah0}	$2,9821 \times 10^{-1}$	Kmol/m^3
C_{bh0}	6,8176	Kmol/m^3
C_{ih0}	0,0	Kmol/m^3
C_{sh0}	3,3571	Kmol/m^3
C_{th0}	0,0	Kmol/m^3
C_{zh0}	0,0	Kmol/m^3
λ_{af}	0,0	Kmol/m^3
λ_{bf}	0,0	Kmol/m^3
ψ_{0f}^p	0,0	Kmol/m^3
ψ_{1f}^p	0,0	Kg/m^3
ψ_{2f}^p	0,0	$\text{Kg}^2/\text{Kmol.m}^3$
$R_{ibs} = F_{i1s}/F_{b3s}$	$1,0485 \times 10^{-3}$	
M_a	100,12	Kg/Kmol
M_b	86,09	Kg/Kmol
M_i	164,21	Kg/Kmol
M_s	78,11	Kg/Kmol
M_t	44,05	Kg/Kmol
M_z	168,11	Kg/Kmol

3.7. Discussões

De acordo com Seymour/Carraher's, 1992, a taxa de decomposição de iniciadores usados em polimerização via radicais livres usualmente obedecem uma cinética de primeira ordem, sendo dependentes da quantidade de solvente presente e temperatura de polimerização. A taxa de decomposição muitas vezes tem sido descrita como um tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) onde:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_d} = \frac{0.693}{k_d} \quad (3.60)$$

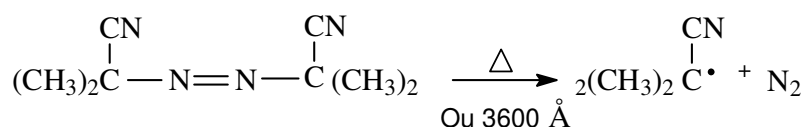
A constante da taxa de decomposição (k_d) muda com variações de temperatura de acordo com a equação de Arrhenius, de modo que a decomposição do AIBN é dependente da temperatura:

$$k_d = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (3.61)$$

onde R = cte dos gases ideais, T = temperatura, E_a = energia de ativação para a reação, A = fator de Arrhenius.

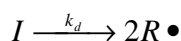
Raramente a eficiência do iniciador chega a 100%, ou seja, raramente a decomposição do iniciador chega a 100%.

O mecanismo químico de decomposição do AIBN ocorre com a perda do azoto, conforme o mecanismo que segue:



A taxa de decomposição de iniciadores podem ser aumentada pela exposição à radiação ultravioleta (UV). O AIBN pode ser decomposto a baixas temperaturas pela radiação UV em comprimento de onda 360 nm.

A taxa de decomposição do iniciador (I) pode então ser descrita pelas equações:

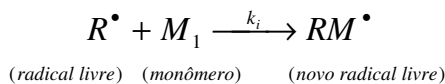


$$R_d = -\frac{d[I]}{dt} = k_d [I] \quad (3.61)$$

onde R_d é a taxa de decomposição, t é o tempo em que ocorre a decomposição, k_d é a constante de decomposição.

É interessante notar que embora o radical livre $R\cdot$ pode ser associado a todas as espécies que estão sendo polimerizadas, não deve ser chamado de catalisador embora freqüentemente às vezes tem sido referenciado como catalisador.

A reação entre o radical proveniente do iniciador e os monômeros, pode ser representada por:



A expressão para a taxa de iniciação de cadeias (R_i) é do tipo:

$$\begin{aligned}
 R_{i1} &= \frac{d[RM_1\cdot]}{dt} = k_{i1}[R\cdot][M_1] \\
 R_{i2} &= \frac{d[RM_2\cdot]}{dt} = k_{i2}[R\cdot][M_2] \\
 R_i &= R_{i1} + R_{i2}
 \end{aligned}$$

A taxa de decomposição do iniciador é a taxa de controle da polimerização radicalar. Como cada molécula de iniciador que se decompõe produz 2 radicais, a equação de taxa de iniciação pode ser escrita por:

$$R_i = 2k_d f [I] \quad (3.62)$$

onde R_i = taxa de iniciação, f = fator de eficiência do iniciador, é a fração de radicais do iniciador efetivamente produzidos, hábeis para reagir com os monômeros. K_d = constante da taxa de decomposição do iniciador, $[I]$ = concentração de iniciador.

A equação 3.61 não possui o índice 2 porque esta expressão de taxa descreve a taxa de decomposição do iniciador, mas não é a taxa de formação de radicais livres (R^\bullet).

De acordo com as equações 3.60 e 3.61, quando a temperatura do sistema aumenta (pode ser a dado diretamente pela temperatura do reator, ou indiretamente pela temperatura da jaqueta de resfriamento), a constante da taxa de decomposição do AIBN aumenta e o tempo de meia-vida diminui, ou ainda, de acordo com a equação 3.61 a velocidade de decomposição do AIBN aumenta.

Aumentando a temperatura, aumenta-se a concentração de radicais livres, e assim aumenta-se as taxas de reações, mas há decréscimo na massa molecular média.

Assim, um estudo interessante será a influência da temperatura do sistema na taxa da reação de copolimerização e massa molecular média.

Como apresentado no item 3.4.2., há diversos modos de ocorrer a propagação da cadeia no caso de uma copolimerização. Pode-se ter como resultado um copolímero alternado, randômico, em blocos, ou enxertado. Maiores detalhes sobre tais mecanismos são relatados no apêndice 3.

As razões das constantes de taxas de propagação são expressas como a taxa de reatividade dos monômeros, onde:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \text{ e } r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

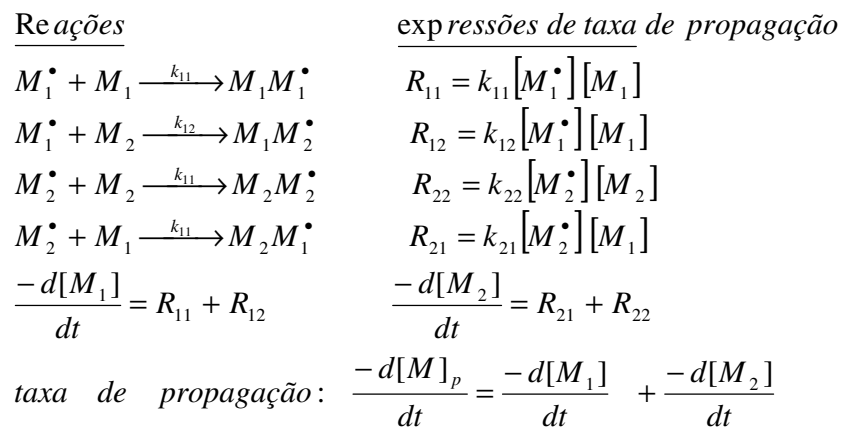
Lembrando que as constantes das taxa de reações são dadas pela equação de Arrhenius,

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

pode-se calcular o valor das taxas de reatividades do MM e AV: 26.009 e 0,02999 respectivamente.

Devido às diferenças de reatividade dos monômeros, expresso pelas taxas de reatividade (r), a composição do copolímero (n) pode ser diferente daquela da mistura reagente ou da alimentação (x). Como uma regra geral, se a taxa de reatividade r_1 for maior do que 1, então o monômero 1 tenderá a produzir homopolímero, ou copolímero em blocos. Quando ambos r_1 e r_2 são próximos de 1, as condições são ditas ideais, e o copolímero randômico é produzido. Quando r_1 e r_2 são aproximadamente iguais a zero, um copolímero alternado é produzido.

As equações cinéticas de propagação são apresentadas como segue, sendo que M_1^\bullet e M_2^\bullet é a simbologia para expressar os macrorradicais tendo M_1 e M_2 no fim das cadeias.



O consumo de monômeros pode ser equacionada da seguinte forma:

$$\frac{-d[M]}{dt} = \frac{-d[M]_p}{dt} + \frac{-d[M]_i}{dt}$$

Em comparação com cadeias longas, a quantidade de monômeros consumidos na iniciação de novas cadeias é mínima, assim a equação de consumo dos monômeros pode ser simplificada:

$$\frac{-d[M]}{dt} = \frac{-d[M]_p}{dt}$$

Os valores das constantes de taxas das reações de propagação para a copolimerização em estudo foram calculadas para a temperatura de reação = temperatura do reator = 353,01 K :

$$k_{11} = 3,207 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{Kmol.s}$$

$$k_{12} = 1,233 \times 10^5 \text{ m}^3/\text{Kmol.s}$$

$$k_{22} = 6,308 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{Kmol.s}$$

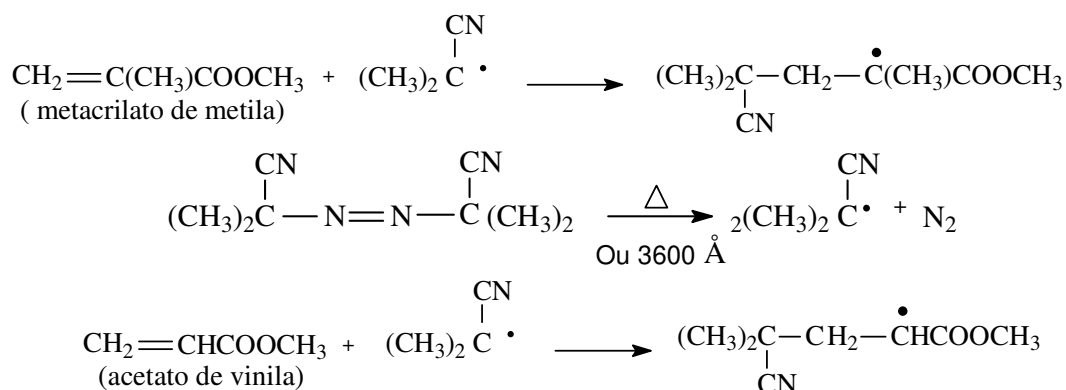
$$k_{21} = 2,103 \times 10^8 \text{ m}^3/\text{Kmol.s}$$

onde, o índice 1 se refere ao MM, e o índice 2 ao AV.

Observando os valores calculados para as constantes das taxas de reações cinéticas de propagação, tem-se que a reação de propagação entre um macroradical AV^\bullet e AV é rápida, sendo o dobro daquela velocidade observada para a reação entre o macroradical MM^\bullet e MM. Mas, conforme os valores calculados de k, assim como os valores observados na tabela 3.2, a reação de propagação mais rápida ocorre entre um macroradical AV^\bullet e MM.

Tem-se que a reatividade é tida como a estabilidade por ressonância do macroradical, e a composição do copolímero é relatada como sendo relativa à polaridade dos dois monômeros M_1 e M_2 . Neste aspecto o MM possui maior valor de taxa de reatividade do que o AV, sendo também a polaridade do MM superior à polaridade do AV.

O radical livre formado quando o MM reage com o radical formado pelo iniciador AIBN, é mais estável do que o respectivo radical do tipo AV^\bullet . Isso ocorre pelo fato de que no MM, o radical se forma em um átomo de carbono terciário, e portanto, possui mais formas de ressonância do que no radical formado no AV, que ocorre em um átomo de carbono secundário:



Assim, o radical MM^\bullet tem uma maior tendência de formação do que o radical AV^\bullet . Mas, se formado o radical AV^\bullet apresenta uma maior velocidade de reação devido a sua maior instabilidade.

A estabilidade por ressonância do de um polímero “vivo” (macroradical) é um fator importante nas reações de propagação radiculares. Assim, o copolímero formado tenderá a ter uma maior proporção de MM do que de AV. Isto é quantificado pela fração molar parcial de MM.

As taxas de consumo dos monômeros podem mudar, de acordo com mudanças nas taxas de alimentação dos monômeros. Assim, as taxas de reatividade podem ser determinadas pela análise de mudanças na composição de alimentação durante vários estágios da polimerização.

No caso em estudo presente, a taxa de alimentação do MM é de 18 kg/h, enquanto que a taxa de alimentação do AV é de 90 kg/h. Isto vem a proporcionar a formação de um copolímero com uma fração molar parcial de MM de 0,56 quando a reação ocorre à temperatura de 353,01 K. Tal comparação evidencia as diferenças de reatividade dos monômeros no meio reacional, além do fato de existir acúmulo de AV no meio. O capítulo 5 apresenta resultados de simulações, sendo que um dos resultados tem-se o efeito da temperatura do reator com relação à fração molar parcial de MM.

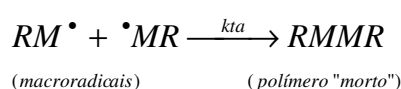
O mecanismo de terminação da copolimerização envolve o uso de um agente de transferência de cadeia (acetaldeído) que tem a finalidade de transferir um hidrogênio radical para o término da cadeia.

A finalização do polímero “vivo” pode ocorrer por acoplamento de dois macrorradicais ou por desproporcionamento ou pela transferência do radical para outras espécies. Tais espécies podem ser: monômeros, iniciador, solvente ou algum outro aditivo presente no sistema. Mas normalmente, a transferência para o solvente e aditivos tem pouca importância e é negligenciada.

As reações de terminação ocorrem de acordo com os mecanismos:

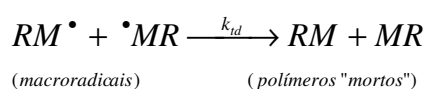
Reações de terminação: \vdots Equações cinéticas de terminação:

Acoplamento



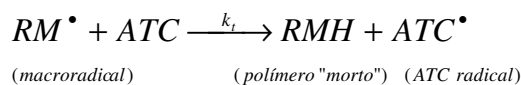
$$R_{ta} = 2k_{ta} [RM^{\bullet}] [RM^{\bullet}] = 2k_{ta} [RM^{\bullet}]^2$$

Desproporcionamento



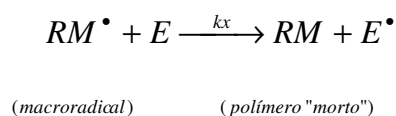
$$R_{td} = 2k_{td} [RM^{\bullet}]^2$$

Transferência do radical para o ATC:



$$R_{tATC} = 2k_{tATC} [RM^{\bullet}] [ATC]$$

Transferência do radical para o solvente ou monômeros:



$$R_{tM} = k_i [RM^{\bullet}] [M] - 2k_t [M^{\bullet}]^2$$

$$[RM^{\bullet}] = \frac{2k_d f [I]}{k_i [M]} \quad [M^{\bullet}] = \left(\frac{k_d f [I]}{k_t} \right)^{1/2}$$

O comprimento das cadeias ν é o número de moléculas de monômero consumidas por cada radical primário e é igual à taxa de propagação dividida pela taxa de iniciação:

$$\nu = \frac{R_p}{R_i} = \frac{R_p}{R_{td}} = \frac{k_p [M] [M^{\bullet}]}{2k_{td} [M^{\bullet}]^2} = \overline{DP} = \frac{k_p [M]}{(2k_d k_t f)^{1/2} [I]^{1/2}} \quad (3.63)$$

Fonte: Seymour/Carraher's

onde [M] é a concentração do monômero, [I] é a concentração do iniciador, k_d é a constante da taxa de decomposição do iniciador, f é a eficiência do iniciador, k_p é a constante da taxa de propagação, k_t é a constante da taxa de transferência do radical da cadeia.

A equação acima, descreve a cinética do tamanho das cadeias ν quando a terminação é por desproporcionação. A cinética do tamanho das cadeias é independente do tipo de terminação, ao passo que o grau de polimerização atual ou tamanho das cadeias depende do modo de terminação. Para a terminação por acoplamento, $\overline{DP} = 2 \nu$ e quando a terminação é por desproporcionamento, $\overline{DP} = \nu$.

De acordo com a equação 3.63, a massa molecular média é proporcional à concentração do monômero e inversamente proporcional à raiz quadrada da concentração do iniciador. Para uma reação de copolimerização, a equação 3.63 deve ser expandida levando-se em consideração o número de monômeros envolvidos, mas o raciocínio será semelhante.

A reação de transferência de cadeia diminui o comprimento da cadeia polimérica, de acordo com a concentração do agente de transferência de cadeia (ATC).

Os ATC tem sido chamados de reguladores de massa molecular. Quando utilizados em grandes proporções, são chamados de “telogens” para a produção de polímeros de baixa massa molecular (telômeros) nas reações de telomerização.

O novo radical produzido pela transferência de cadeia pode ou não iniciar outra cadeia polimérica, dependendo de sua atividade. Retardantes, inibidores e antioxidantes produzem novos radicais livres, mas com baixa atividade de polimerização.

Foram calculados as constantes das taxas de velocidade de terminação de acordo com as constantes fornecidas pela tabela 3.2:

Terminação por combinação de macroradicais:

$$k_{c11} = 4,412 \times 10^7 \text{ m}^3/\text{Kmol.s}$$

$$k_{c22} = 4,122 \times 10^8 \text{ m}^3/\text{Kmol.s}$$

Terminação por transferência para o ATC:

$$K_1 = 5,48 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{Kmol.s}$$

$$K_2 = 904,778 \text{ m}^3/\text{Kmol.s}$$

Terminação por transferência para os monômeros:

$$K_{11} = 1,22 \times 10^5 \text{ m}^3/\text{Kmol.s}$$

$$K_{12} = 4,692 \times 10^3 \text{ m}^3/\text{Kmol.s}$$

$$K_{21} = 1,14 \times 10^2 \text{ m}^3/\text{Kmol.s}$$

$$K_{22} = 3,427 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{Kmol.s}$$

Observando os valores calculados para a constante das taxas de terminação acima, nota-se que o mecanismo de terminação das cadeias vivas ocorrerá preferencialmente por combinação de macrorradicais do tipo AV^\bullet com AV^\bullet e MM^\bullet com MM^\bullet . A hipótese de terminação por combinação entre macrorradicais diferentes não consta no modelo fenomenológico apresentado por Congalidis et al, 1989.

A terminação pelo agente de transferência de cadeia é mais expressiva quando o macrorradical é do tipo AV^\bullet .

Para a macromolécula do tipo MM^\bullet , quando esta não termina por combinação com outra macromolécula do tipo MM^\bullet , o mecanismo de terminação por transferência para os monômeros será favorecido.

Observando os valores das constantes de reação cinética de terminação por transferência para o ATC e por transferência para os monômeros, haverá uma tendência maior em haver cadeias “mortas” finalizadas pelo grupo MM.

A taxa de polimerização de monômeros líquidos como o metacrilato de metila e acetato de vinila pode ser acompanhada pelo monitoramento do aumento da viscosidade. Quando a viscosidade é alta, a reação de terminação é retardada, devido à dificuldade de difusão dos macrorradicais em um meio viscoso. Em contraste, os monômeros podem se difundir facilmente a macrorradicais de alta massa molecular para promover a propagação da cadeia. Esta autoaceleração, chamada de Norris-Trommsdorff, ou efeito gel, causa a formação de polímeros com massa molecular surpreendentemente alta.

No caso do poli(metacrilato de metila), um produto com uma massa molecular muito alta, produzida devido ao aumento de viscosidade que resulta do efeito gel, é vantajosa para a utilização em peças injetadas, mas não para aquelas que podem ser moldadas ou extrudadas.

No caso do poli(acetato de vinila), a viscosidade da solução continua a aumentar até que a reação se complete, mas a concentração da solução é geralmente muito diluída para exibir a autoaceleração devido ao efeito gel, além disso a conversão é baixa: 20%.

No caso de estudo presente, foi estudado extensivamente por Pinto, J.C e Ray, W. H., 1995 e 1996, sendo que o efeito gel e a dinâmica reacional (incluindo comportamento caótico e bifurcação) foram correlacionados com o efeito da temperatura do reator, concentração de iniciador e concentração do metacrilato de metila.

3.8. Conclusões

O processo considerado caso de estudo dessa dissertação foi descrito neste capítulo. Foi apresentado o modelo determinístico, as condições iniciais e parâmetros do processo.

O entendimento da cinética de polimerização é fundamental para o entendimento do processo. A massa molecular e sua distribuição assim como a fração molar parcial de MM são parâmetros chave para a determinação das propriedades físicas, e são influenciadas fortemente pela cinética de polimerização.

A massa molecular média influenciará em propriedades tais como viscosidade e densidade. A fração molar parcial do MM no copolímero determinará o balanço de propriedades tais como adesão, dureza, resistência, opacidade.

O algoritmo de simulação funcionou como base para o conhecimento do sistema e para a avaliação estatística, através da técnica de Planejamento Fatorial contida no Software STATISTICA Versão 5.0.

O Capítulo 4 tratará da teoria de Planejamento Fatorial e os resultados deste. O planejamento fatorial indicará as influências relativas de variáveis manipuladas do processo (variáveis de entrada) em variáveis de controle do reator (variáveis de saída).

O capítulo 5 apresentará os resultados de simulação em malha aberta para o caso de estudo, de acordo com variações de grau nas variáveis manipuladas que mais influenciam na variável de controle (controlada do reator).

CAPÍTULO 4

PLANEJAMENTO FATORIAL

4.1. Introdução

A seguir será apresentada uma breve introdução sobre planejamento fatorial e as técnicas usadas para a identificação de variáveis de entrada a serem usadas para controle das variáveis de saída do reator no caso de estudo presente. Os procedimentos atualmente disponíveis para avaliações de interação entre variáveis (Método de Bristol e trabalhos derivados a partir deste método – Luybe 1990, Seborg 1989) normalmente fazem uso de hipóteses simplificadoras. Nesta dissertação, baseado nas propostas de Rodrigues e Maciel Filho (2002) e Toledo (2000) é utilizado o planejamento fatorial para esta atividade.

O planejamento fatorial tem sido muito aplicado em pesquisas básicas e tecnológicas e é classificado como um método de análise do tipo simultâneo, onde as variáveis de interesse que apresentam influências significativas na resposta são determinadas e avaliadas ao mesmo tempo. Os conceitos envolvidos nos cálculos e nas metodologias utilizadas no Software tais como: medidas de posição e dispersão, teste de hipóteses, regressão linear, métodos dos mínimos quadrados, regressão não-linear, análise multivariável, superfície de resposta e análise canônica de superfície de resposta, serão apresentadas no apêndice 2. Definições sobre termos utilizados no planejamento fatorial podem ser consultadas no apêndice 1.

Utilizando a técnica do planejamento fatorial obtém-se:

- ✓ Redução da variação do processo e melhor concordância entre os valores nominais obtidos e os valores pretendidos.
- ✓ Redução do tempo do processo
- ✓ Redução do custo operacional
- ✓ Melhoria de rendimento do processo

Um plano estratégico para coordenar as atividades do planejamento fatorial deve ser feito previamente com a seqüência de atividades:

- ✓ Definição dos objetivos do experimento
- ✓ Parâmetros do experimento
- ✓ Seleção dos fatores de controle e das variáveis de resposta
- ✓ Seleção da matriz experimental
- ✓ Realização do experimento
- ✓ Análise de dados
- ✓ Interpretação dos resultados

Há metodologias distintas utilizadas no planejamento fatorial, que são selecionadas de acordo com a problemática em estudo tendo como objetivo aumentar a eficiência da estimação de parâmetros. Tais métodos são:

- ✓ Planejamento fatorial completo
- ✓ Planejamento fatorial em blocos
- ✓ Planejamento fatorial 2^k
- ✓ Planejamento fatorial 3^k
- ✓ Planejamento fatorial fracionário
- ✓ Planejamento fatorial saturado
- ✓ Planejamento fatorial completo com pontos axiais

De um modo geral, nas metodologias do planejamento fatorial, o número de experimentos são determinados por:

$$b^{\alpha - \beta} = x \quad \text{equação 4.1}$$

Onde “ α ” é o número de fatores, “ b ” o número de níveis escolhidos, “ x ” é o número de experimentos a serem realizados, “ β ” é o número de reduções no número de experimentos.

Se $\beta = 0$, tem-se um planejamento fatorial completo, envolvendo um número máximo de experimentos. Se $\beta \neq 0$, o planejamento fatorial é fracionário, e pode-se reduzir o número de experimentos pela metade se $\beta = 1$, e assim por diante, até atingir o limite entre o planejamento fatorial fracionário e o saturado. Em um planejamento fatorial saturado, o número de experimentos é igual ao número de variáveis analisadas + 1.

Quando o trabalho é experimental, alguns cuidados devem ser observados para que se possa obter o máximo de informação na realização do planejamento fatorial. Dentre estes se encontra a necessidade de realizar repetições de alguns ensaios para que se possa estimar o erro experimental. As replicatas devem ser repetições autênticas, devendo representar adequadamente o espaço experimental no qual o planejamento fatorial foi desenvolvido. Outro cuidado a ser observado refere-se à realização dos experimentos. É importante que todos os ensaios e replicatas previstos no desenvolvimento do planejamento fatorial sejam realizados de forma aleatória. Estes cuidados visam evitar distorções estatísticas que possam comprometer a qualidade dos resultados obtidos e dos efeitos calculados para as variáveis estudadas.

Nos planejamentos fatoriais onde as variáveis são exploradas em 2 níveis é comum codificá-los usando os sinais (+) e (-). A atribuição destes sinais aos níveis superiores ou inferiores é feita de forma arbitrária e não interfere na realização dos experimentos ou interpretação dos resultados, além de permitir esquematizar o planejamento na forma de matrizes de planejamento.

Os efeitos são definidos como “a mudança ocorrida na resposta quando se move do nível baixo (-) para o nível alto (+)” e podem ser classificadas em duas categorias: efeitos principais e efeitos de interação.

Como resultados de avaliação do planejamento fatorial feito pelo Statistica tem-se a tabela de efeitos e interações, a tabela de Anova, correlação dos efeitos matriz de correlação entre fatores e variáveis, gráfico de Pareto dos efeitos, superfície de resposta e uma variedade de gráficos estatísticos em duas dimensões.

No software Statistica, os resultados são obtidos pela estatística básica aliadas às técnicas de cálculo como o método dos mínimos quadrados. É utilizada a técnica de teste de hipóteses para definir a confiabilidade estatística nos efeitos.

A tabela de efeitos gerada pelo software apresenta os valores dos limites de confiança para cada variável manipulada, o valor de probabilidade de significância (p), o valor do coeficiente de regressão pelo erro (t) que mede o quão grande é o efeito com relação ao erro padrão ou resíduo, o erro padrão e o efeito relativo de cada variável na resposta. Um outro parâmetro a ser observado é o coeficiente de determinação do modelo R^2 (apêndice 2). Quanto mais próximo de 1 estiver o valor de R^2 (ou seja, R-sqr) melhor terá sido o ajuste do modelo para as respostas observadas.

Os efeitos das variáveis é um parâmetro interessante para analisar o comportamento das variáveis manipuladas na variável de resposta. O valor apresentado pela tabela significa o efeito causado na variável de resposta quando as variáveis manipuladas sofrem a mudança do nível inferior para o superior. Tal efeito pode ser negativo ou positivo.

O parâmetro p indica a probabilidade de significância, ou seja, o menor nível de significância que levaria à rejeição da hipótese nula H_0 para os dados fornecidos. Para uma variável ser estatisticamente significativa para a resposta, esta deve apresentar um valor de p calculado:

$$p < 1 - \frac{\text{nível de confiança do teste}}{100} \quad \text{equação 4.2}$$

Pode-se verificar a qualidade do modelo gerado, segundo os valores de desvio padrão (Std. Err.), que deve ser inferior aos efeitos para um bom modelo. No estudo presente, devido ao fato de os dados utilizados no planejamento serem gerados por simulação e não por medidas experimentais não é possível o cálculo do erro padrão devido a obtenção de resultados idênticos nas simulações no ponto central. Desta forma, o erro será o próprio resíduo.

Os diagramas de pareto apresentam de uma maneira bem direta e rápida os efeitos estatisticamente importantes. Estes diagramas mostram as variáveis em graus de importância decrescente. Os valores do lado de cada retângulo representam os valores da estatística de *test t*, obtidos na saída de efeitos principais. Existe a possibilidade de trocar essa informação pelo valor dos efeitos. A linha tracejada nestes gráficos marca quais variáveis são estatisticamente significantes a um nível de confiança de 95%.

A tabela de Anova é útil para verificar se os resultados obtidos pelo tratamento estatístico são úteis para a obtenção de modelos matemáticos. A tabela de Anova fornecida pelo Software Statistica apresenta como resultados a soma quadrática (SS ou SQ), os graus de liberdade (df), a média quadrática (MS ou MQ), a distribuição F e a probabilidade de significância (p). Em um modelo bem ajustado, a soma quadrática residual deve ser pequena, de forma que os valores observados e os valores previstos sejam próximos.

$$SQ_T = SQ_R + SQ_r$$

É desejável que SQ_T seja aproximadamente igual a SQ_R . Quanto maior for a fração descrita pela regressão, melhor será o ajuste do modelo, o que pode ser quantificado pelo valor do coeficiente de determinação do modelo:

$$R^2 = SQ_R/SQ_T$$

A soma quadrática residual pode ser dividida em duas parcelas:

$$SQ_r = SQ_{ep} + SQ_{faj}$$

Ou seja, a soma quadrática devido ao erro puro (SQ_{ep}) fornece uma medida do erro aleatório, ou seja, o erro inerente aos experimentos, o que não é relacionado com o modelo ajustado.

A soma quadrática devido à falta de ajuste (SQ_{faj}), fornece uma medida da falta de ajuste do modelo. Mas, para dados oriundos de simulação, a SQ_{faj} não é calculada.

Quando se divide as somas quadráticas apresentadas pelos seus respectivos números de graus de liberdade, obtém-se as médias quadráticas (MQ). A razão entre a média quadrática de regressão e média quadrática dos resíduos pode ser usada para avaliar se o modelo é estatisticamente significativo, bastando para isso utilizar um teste F.

$$F_{calculada} = MQ_{regressão}/MQ_{resíduo}$$

Assim, compara-se o valor de $F_{calculada}$ e do obtido por meio dos graus de liberdade da regressão e resíduo, $F_{tabelada}$. Para que o modelo seja considerado significativo, $F_{calculada}$ deve ser maior do que $F_{tabelada}$. Quanto maior esse valor, mais evidências tem-se de que se pode considerar o modelo de regressão como útil para fins de predição dentro da faixa avaliada.

A interpretação do resultado dos efeitos do planejamento fatorial pode ser feita graficamente por meio de superfícies de resposta. Estas são figuras em três dimensões sendo uma variável dependente (resposta) como função de duas variáveis independentes (variáveis de efeito no processo). Este tipo de representação é muito utilizada e tem como objetivo fornecer uma visão global de como variáveis otimizadas atuam sobre a resposta do sistema químico em estudo. O planejamento fatorial não determina valores ótimos em uma única etapa, porém este procedimento indica satisfatoriamente o caminho a ser tomado para que se possa atingir o objetivo proposto.

O planejamento fatorial utilizado neste trabalho teve como objetivo principal identificar as variáveis de entrada do reator de copolimerização que possuem maior influência para as variáveis de saída. Um segundo objetivo desta avaliação é a formulação de modelos semi-empíricos que representam o comportamento das variáveis de saída do reator em função de variáveis de entrada/manipuladas. Tais modelos podem ser muito úteis em uma ambiente industrial, pois são equações algébricas simples e deste modo, possibilitam a obtenção de respostas rápidas para a resolução de problemas do processo.

O software STATISTICA 5.0, comercializado pela Statsoft tem se mostrado uma ferramenta útil e prática, oferecendo uma excelente interface gráfica e versatilidade para a avaliação estatística dos problemas científicos e industriais. Neste trabalho o STATISTICA 5.0 foi utilizado inicialmente com a técnica de planejamento fatorial fracionário e posteriormente o planejamento fatorial completo com pontos axiais.

4.2. Planejamento Fatorial Fracionário

Em um planejamento fatorial, quando o número de fatores for muito grande, o número necessário de experimentos será muito elevado. Por exemplo, se $\alpha = 7$, necessitam-se 128 experimentos, que devem ser feitos com réplicas de modo a se poder avaliar o erro experimental. Desse modo, se teria uma demanda de tempo e custos altos. À medida que o número de fatores cresce, o número de termos de ordens superiores cresce, cuja importância é menor do que termos de ordens inferiores.

Uma maneira de resolver o problema é considerar que termos de ordens superiores podem ser negligenciados e que os termos principais e de ordens inferiores

podem ser obtidos através de uma fração do planejamento fatorial completo. Os planejamentos fatoriais fracionários estão entre os tipos mais usados de planejamento para o projeto de produtos e processos e para a melhoria de processos.

O uso principal do planejamento fracionário é selecionar quais fatores têm os maiores efeitos, assim como avaliar a possibilidade de se eliminar os fatores que sejam bem menos importantes. Na etapa inicial de um planejamento com muitas variáveis independentes, as mais importantes são detectadas e um novo planejamento é feito considerando apenas as variáveis que apresentaram os maiores efeitos.

As combinações lineares de um planejamento fatorial fracionário são calculadas pela equação:

$$I_i = \frac{\text{Contraste}_i}{N/2} \quad \text{equação 4.3.}$$

sendo que $N = 2^{\alpha-\beta}$ = número de observações. O Contraste_i é o valor do contraste do i ésimo efeito. O contraste é calculado, colocando-se os valores da variável dependente, precedidos do sinal correspondente a cada ponto experimental.

4.3. Planejamento Fatorial Completo

Um planejamento fatorial completo leva em consideração todos os graus de liberdade do problema, de modo que a equação 4.1, possui $\beta = 0$:

$$b^{\alpha-\beta} = x$$

onde, x é o número de experimentos e b representa o nível do planejamento.

Este planejamento permite uma combinação de todas as variáveis em todos os níveis, obtendo-se assim uma análise de uma variável, sujeita a todas as combinações das demais. Tal planejamento fornece o efeito de interações entre pares de fatores, mas não prevê o efeito linear e não linear de variáveis, apenas um efeito total.

4.3. Planejamento Fatorial Completo com pontos axiais.

Este tipo de planejamento é utilizado para melhorar o cálculo dos efeitos e interações no planejamento fatorial completo, quando as variáveis analisadas interagem entre si e as variáveis dependentes são não lineares. O planejamento fatorial completo com pontos axiais também é indicado quando todos os fatores são quantitativos e é desejável avaliar a curvatura do sistema; assim valores independentes dos termos quadráticos do modelo (apêndice 2) são determinados.

Assim, adiciona-se ao planejamento fatorial completo um ponto abaixo do nível inferior e um ponto acima do nível superior. Este ponto é chamado de axial, sendo determinado da forma:

$$\text{Ponto axial} = (2^n)^{1/4} \text{ equação 4.4.}$$

onde: n é o número de variáveis analisadas.

Depois de se definir os níveis das variáveis, monta-se a matriz do planejamento acrescentando duas linhas referentes ao ponto central. O valor das variáveis nos pontos axiais pode ser obtido por proporção.

Neste tipo de planejamento, existem dois parâmetros que devem ser especificados: a distância α a partir do centro do planejamento até os pontos axiais e o número de pontos centrais n_c .

O parâmetro α é chamado de rotabilidade. É importante para o modelo de segunda ordem fornecer previsões, através da região de interesse, que tenham uma variância razoavelmente consistente e estável nos pontos de interesse das variáveis independentes. Box e Hunter (1957) afirmaram que uma superfície de resposta de segunda ordem deve ser rotacionável. Isso significa que a variância do valor previsto para a resposta é a mesma em todos os pontos das variáveis independentes que estejam à mesma distância do centro do planejamento. Ou seja, a variância da resposta prevista é constante nas linhas equidistantes que compõem a superfície.

Um planejamento composto central pode se tornar rotacionável dependendo do valor α , que por sua vez depende do número de pontos na porção fatorial do planejamento. Ele é dado por $\alpha = (nF)^{1/4}$. Na realidade, o valor de α é ditado principalmente pela região de interesse.

A rotabilidade é uma propriedade esférica; isto é, ela é um critério de projeto, usado quando a região de interesse tem forma esférica. No entanto, não é necessário uma rotabilidade exata para um bom planejamento. Para uma região esférica de interesse, a melhor escolha de α , de um ponto de vista de previsão de variância, é estabelecê-la igual a $n^{1/2}$. Todos os pontos do planejamento fatorial e axial ficam sobre uma esfera de raio $n^{1/2}$.

Quando a região de interesse é uma esfera, o planejamento fatorial completo deve incluir pontos centrais a fim de prover variância razoavelmente estável para a variável de resposta. Geralmente, é aconselhável o uso de três a cinco pontos centrais.

Uma outra característica de qualquer planejamento é ser ortogonal. O cálculo de α de modo a tornar o planejamento ortogonal quando não há bloco, é dado pela equação:

$$\alpha = \left\{ \frac{[(n_F + n_A + n_C)^{1/2} - n_F^{1/2}]^2 n_F}{4} \right\}^{1/4} \quad \text{equação 4.5.}$$

sendo que n_F , n_A e n_C é o número de pontos nas porções fatorial, axial (ou estrela) e central, respectivamente. No caso de haver blocos, α é calculado por:

$$\alpha = \left[k \left(\frac{1 + \frac{n_{CA}}{n_A}}{1 + \frac{n_{CF}}{n_F}} \right) \right]^2 \quad \text{equação 4.6.}$$

em que n_{CA} e n_{CF} são o número de pontos centrais nas porções axial e fatorial do planejamento.

Um planejamento de experimentos ortogonal leva a parâmetros independentes (ou seja, não há correlação entre parâmetros, resultando em uma matriz diagonal para a covariância), se os modelos forem lineares e se não houver erros ns variáveis independentes.

4.4. Resultados - Planejamento Fatorial

Nos processos industriais de polimerização, são considerados admissível flutuações nas variáveis manipuladas entre 5% e 10% com relação aos valores do ponto de

estado estacionário. Sendo assim, para o caso de estudo presente, a variação escolhida foi de 6%. Este valor está compatível com os valores publicados para o caso de estudo considerado.

A técnica de planejamento fatorial fracionário será utilizada neste trabalho para realizar uma avaliação estatística prévia de modo a identificar as variáveis manipuladas de maior influência nas variáveis de saída do processo.

No processo de copolimerização em estudo, têm-se as seguintes variáveis manipuladas: taxa de alimentação de: metacrilato de metila, acetato de vinila, benzeno, acetaldeído, AIBN, m-dinitrobenzeno; taxa de purga e temperatura da jaqueta de resfriamento.

A taxa de alimentação do inibidor, m-dinitrobenzeno, de acordo com o modelo do processo apresentado por Congalidis (1989), é tido um valor nulo ou seja, um distúrbio não medido no processo. Assim, a taxa de alimentação do m-dinitrobenzeno não receberá uma consideração na avaliação estatística.

No caso em estudo, tem-se 7 variáveis a analisar e o planejamento fatorial fracionário foi do tipo $2^{(7-2)}$, com um total de 32 ensaios, sendo acrescido a estes um ensaio correspondente ao ponto central.

Foi realizado posteriormente o planejamento fatorial completo para refinar a avaliação estatística do caso em estudo, verificar o efeito de pares de variáveis manipuladas com relação ao comportamento das variáveis de saída do reator.

O planejamento fatorial completo com pontos axiais foi utilizado para finalizar a avaliação estatística por fornecer informações sobre a linearidade ou não-linearidade de variáveis manipuladas com relação às variáveis de saída do reator. Tal planejamento foi utilizado para desenvolver modelos semi-empíricos envolvendo cada variável de saída (taxa de produção, fração molar parcial do MM no copolímero, massa molecular média e temperatura do reator) em função das variáveis manipuladas do reator, assim como pares de variáveis manipuladas. Por meio do modelo estatístico, pretende-se também avaliar os efeitos quadráticos e de interação entre variáveis.

Os resultados da avaliação estatística ajudarão a descrever melhor o comportamento do sistema e direcionar o estudo das simulações com o modelo

determinístico do processo em malha aberta. Posteriormente, poder-se-á utilizar tal estudo para introduzir uma malha de controle no algoritmo do modelo determinístico.

4.4.1. Resultados da avaliação por Planejamento de Fatorial Fracionário 2⁽⁷⁻²⁾

Neste planejamento fatorial, as variáveis em estudo receberam o nível de variação de 6%, como se apresenta na tabela 4.1.

Tabela 4.1 Níveis de variação utilizado no planejamento fatorial fracionário

	Nível inferior: -1	Ponto central: 0	Nível superior: +1
Taxa alimentação MM	16,920	18,000	19,080
Taxa alimentação AV	84,600	90,000	95,400
Taxa alimentação AIBN	0,169	0,180	0,1908
Taxa alimentação Benzeno	33,660	36,000	38,340
Taxa alimentação Acetaldeído	2,538	2,700	2,862
Taxa de purga	0,047	0,050	0,053
Temperatura Jaqueta	315,981	336,15	356,319

A matriz do planejamento fatorial fracionário 2⁽⁷⁻²⁾, de acordo com Box, Hunter & Hunter, foi composta conforme se apresenta na tabela 4.2.

Tabela 4.2. Matriz do planejamento fatorial fracionário 2⁽⁷⁻²⁾.

Planejamento fatorial fracionário (7-2) com 32 ensaios e 1 ponto central						
Taxa MM	Taxa AV	Taxa AIBN	Taxa Benzeno	Taxa acetaldeído	Taxa Purga	TJ
-1	-1	-1	-1	-1	1	1
1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
-1	1	-1	-1	-1	-1	-1
1	1	-1	-1	-1	1	1
-1	-1	1	-1	-1	-1	1
1	-1	1	-1	-1	1	-1
-1	1	1	-1	-1	1	-1
1	1	1	-1	-1	-1	1
-1	-1	-1	1	-1	-1	-1
1	-1	-1	1	-1	1	1
-1	1	-1	1	-1	1	1
1	1	-1	1	-1	-1	-1
-1	-1	1	1	-1	1	-1
1	-1	1	1	-1	-1	1
-1	1	1	1	-1	-1	1
1	1	1	1	-1	1	-1
-1	-1	-1	-1	1	1	-1
1	-1	-1	-1	1	-1	1
-1	1	-1	-1	1	-1	1
1	1	-1	-1	1	1	-1
-1	-1	1	-1	1	-1	-1
1	-1	1	-1	1	1	1
-1	1	1	-1	1	1	1

1	1	1	-1	1	-1	-1
-1	-1	-1	1	1	-1	1
1	-1	-1	1	1	1	-1
-1	1	-1	1	1	1	-1
1	1	-1	1	1	-1	1
-1	-1	1	1	1	1	1
1	-1	1	1	1	-1	-1
-1	1	1	1	1	-1	-1
1	1	1	1	1	1	1
0	0	0	0	0	0	0

A matriz a ser utilizada para o planejamento fatorial fracionário $2^{(7-2)}$ (tabela 4.2.) foi constituída a partir dos pontos reais (tabela 4.1) e utilizada em simulações no software do modelo determinístico do processo, em Fortran. Para cada linha de entrada referente as variáveis manipuladas foram obtidas respostas para as variáveis controladas. Tal matriz acrescida das respostas das variáveis de saída foi inserida no software Statistica.

Como esse planejamento fatorial fracionário tem como objetivo apenas uma seleção das variáveis mais importantes a serem manipuladas, será apresentado como resultado apenas as tabelas de efeitos e gráficos de pareto.

4.4.1.1. Efeitos das variáveis manipuladas do reator nas variáveis de controle.

As tabelas de efeitos das variáveis manipuladas a seguir apresentam os resultados das avaliações estatísticas considerando testes de hipóteses segundo o nível de confiança de 95%. Essas tabelas são úteis para se verificar o efeito percentual (= efeito de acordo com o resultados das tabelas x 100) de cada variável manipulada quando se muda as condições de operação do nível inferior (conforme a tabela 4.1) para o superior. Nota-se que algumas variáveis manipuladas tem efeito negativo na resposta em tais circunstancias. Em cada tabela de efeitos, poderão ser observadas as variáveis manipuladas (marcadas de vermelho) que possuem efeito estatístico na variável de resposta, de acordo com o nível de confiança dos testes.

Os diagramas de pareto a serem apresentados neste item, traduzem de forma mais direta o efeito relativo de cada variável manipulada com relação à variável de saída. Em cada diagrama a ser apresentado, consta também o valor dos coeficientes de cada variável manipulada. A linha de $p = 0,05$ delimita quais variáveis são significativas para a resposta.

4.4.1.1.1. Taxa de Produção do copolímero

Tabela 4.3. Tabela de efeitos para a taxa de produção do copolímero

Effect Estimates; Var.:T Produção; R-sqr=,99317; Adj:,99126 (Design: 2**(7-2) design (Spreadsheet2) na matriz do planejamento fracionário (7-2) com variações de 6%) 2**(7-2) design; MS Residual=,8806646 DV: T Produção								
	Effect	Std.Err.	t(25)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.
Mean/Interc.	20,1412	0,1634	123,2924	0,0000	19,8047	20,4776	20,1412	0,1634
(1)T MM	0,2932	0,3318	0,8838	0,3852	-0,3901	0,9766	0,1466	0,1659
(2)T AV	0,8090	0,3318	2,4384	0,0222	0,1257	1,4924	0,4045	0,1659
(3)T AIBN	1,1608	0,3318	3,4986	0,0018	0,4775	1,8441	0,5804	0,1659
(4)T Benzeno	-0,0001	0,3318	-0,0003	0,9998	-0,6834	0,6832	0,0000	0,1659
(5)T Acetaldeído	-0,0468	0,3318	-0,1410	0,8890	-0,7301	0,6366	-0,0234	0,1659
(6)T Purga	-0,0004	0,3318	-0,0014	0,9989	-0,6838	0,6829	-0,0002	0,1659
(7)TJ	19,9550	0,3318	60,1437	0,0000	19,2716	20,6383	9,9775	0,1659

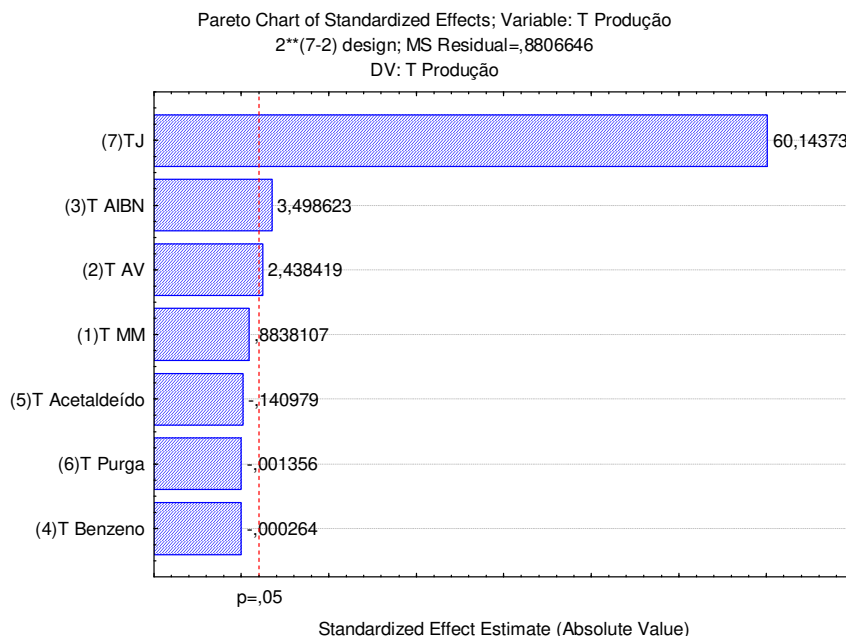


Figura 4.1. Diagrama de pareto para a taxa de produção do copolímero

4.4.1.1.2. Fração molar parcial do metacrilato de metila no copolímero (FMPMM)

Tabela 4.4. Efeitos para a fração molar parcial do metacrilato de metila no copolímero

Effect Estimates; Var.:FMP MM; R-sqr=,99266; Adj:,99061 (Design: 2**(7-2) design (Spreadsheet2) na matriz do planejamento fracionário (7-2) com variações de 6%) 2**(7-2) design; MS Residual=,0001684 DV: FMP MM								
	Effect	Std.Err.	t(25)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.
Mean/Interc.	0,6036	0,0023	267,2247	0,0000	0,5990	0,6083	0,6036	0,0023
(1)T MM	0,0384	0,0046	8,3770	0,0000	0,0290	0,0479	0,0192	0,0023
(2)T AV	-0,0235	0,0046	-5,1155	0,0000	-0,0329	-0,0140	-0,0117	0,0023
(3)T AIBN	-0,0133	0,0046	-2,8950	0,0078	-0,0227	-0,0038	-0,0066	0,0023
(4)T Benzeno	0,0000	0,0046	0,0014	0,9989	-0,0094	0,0095	0,0000	0,0023
(5)T Acetaldeído	0,0005	0,0046	0,1131	0,9109	-0,0089	0,0100	0,0003	0,0023
(6)T Purga	0,0000	0,0046	-0,0014	0,9989	-0,0095	0,0094	0,0000	0,0023
(7)TJ	-0,2626	0,0046	-57,2465	0,0000	-0,2721	-0,2532	-0,1313	0,0023

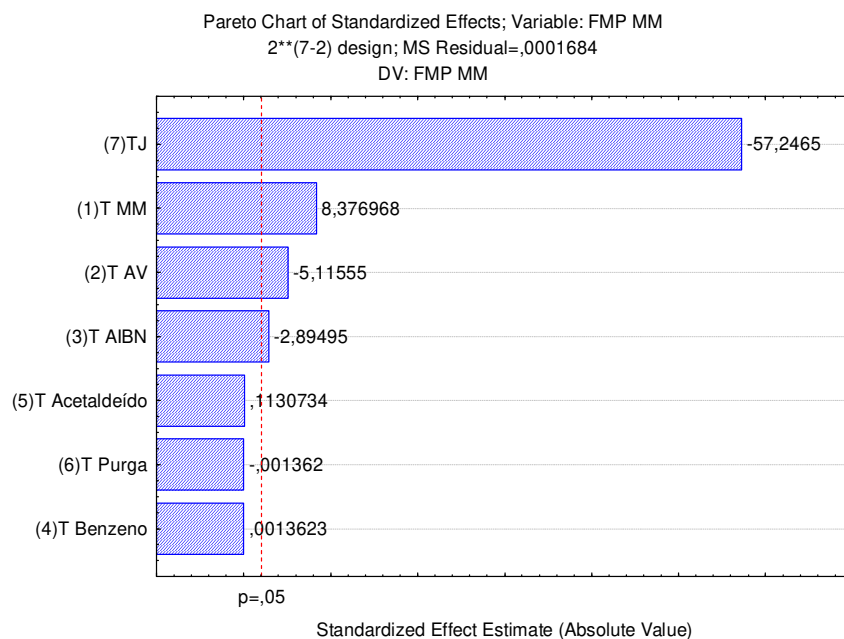


Figura 4.2. Diagrama de pareto para a fração molar parcial do MM no copolímero.

4.4.1.1.3. Massa molecular média do copolímero

Effect Estimates; Var.:PM; R-sqr=,97369; Adj.:96632 (Design: 2**(7-2) design (Spreadsheet2) na matriz do planejamento fracionário (7-2) com variações de 6%) 2**(7-2) design; MS Residual=333491E2 DV: PM								
	Effect	Std.Err.	t(25)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.
Mean/Interc.	61512,0631	1005,275	61,1893	0,000	59441,7	63582,5	61512,1	1005,28
(1)T MM	3651,5246	2041,724	1,7885	0,086	-553,5	7856,5	1825,8	1020,86
(2)T AV	1107,4116	2041,724	0,5424	0,592	-3097,6	5312,4	553,7	1020,86
(3)T AIBN	-4958,1386	2041,724	-2,4284	0,023	-9163,1	-753,1	-2479,1	1020,86
(4)T Benzeno	1,1837	2041,724	0,0006	1,000	-4203,8	4206,2	0,6	1020,86
(5)T Acetaldeído	-1551,5173	2041,724	-0,7599	0,454	-5756,5	2653,5	-775,8	1020,86
(6)T Purga	-58,6381	2041,724	-0,0287	0,977	-4263,6	4146,4	-29,3	1020,86
(7)TJ	-61765,5127	2041,724	-30,2517	0,000	-65970,5	-57560,5	-30882,8	1020,86

Tabela 4.5. Efeitos para a massa molecular média do copolímero.

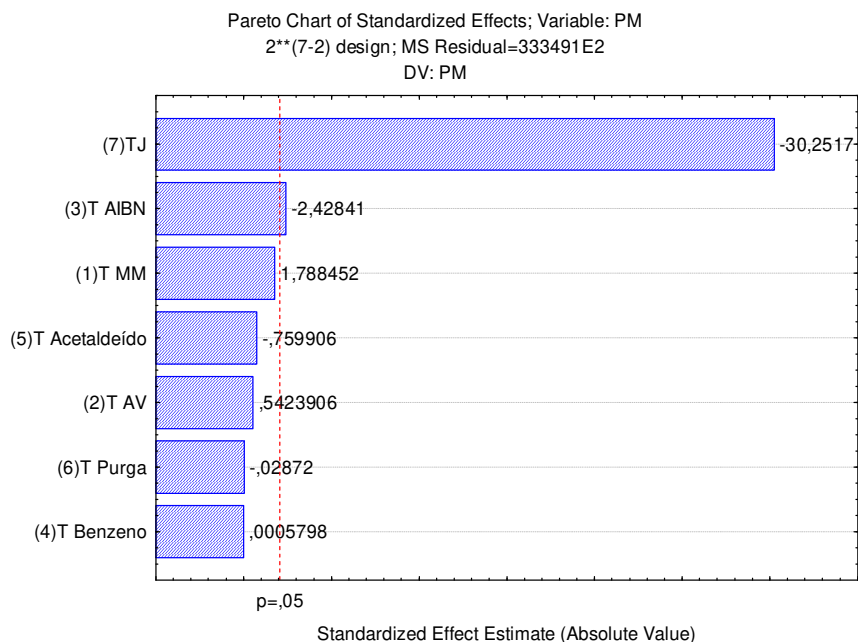


Figura 4.3. Diagrama de pareto para a massa molecular média do copolímero

4.4.1.1.4. Temperatura do reator

Tabela 4.6. Efeitos para a temperatura do reator.

Effect Estimates; Var.:TR; R-sqr=,99951; Adj.:99938 (Design: 2**(7-2) design (Spreadsheet2)na matriz do planejamento fracionário (7-2) com variações de 6%) 2**(7-2) design; MS Residual=,3001578 DV: TR								
	Effect	Std.Err.	t(25)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.
Mean/Interc.	351,49868	0,095371	3685,580	0,000	351,3023	351,6951	351,50	0,10
(1)T MM	-0,16823	0,193700	-0,869	0,393	-0,5672	0,2307	-0,08	0,10
(2)T AV	0,72616	0,193700	3,749	0,001	0,3272	1,1251	0,36	0,10
(3)T AIBN	0,77462	0,193700	3,999	0,000	0,3757	1,1736	0,39	0,10
(4)T Benzeno	0,00023	0,193700	0,001	0,999	-0,3987	0,3992	0,00	0,10
(5)T Acetaldeído	-0,02959	0,193700	-0,153	0,880	-0,4285	0,3693	-0,01	0,10
(6)T Purga	-0,00102	0,193700	-0,005	0,996	-0,4000	0,3979	0,00	0,10
(7)TJ	43,81497	0,193700	226,200	0,000	43,4160	44,2139	21,91	0,10

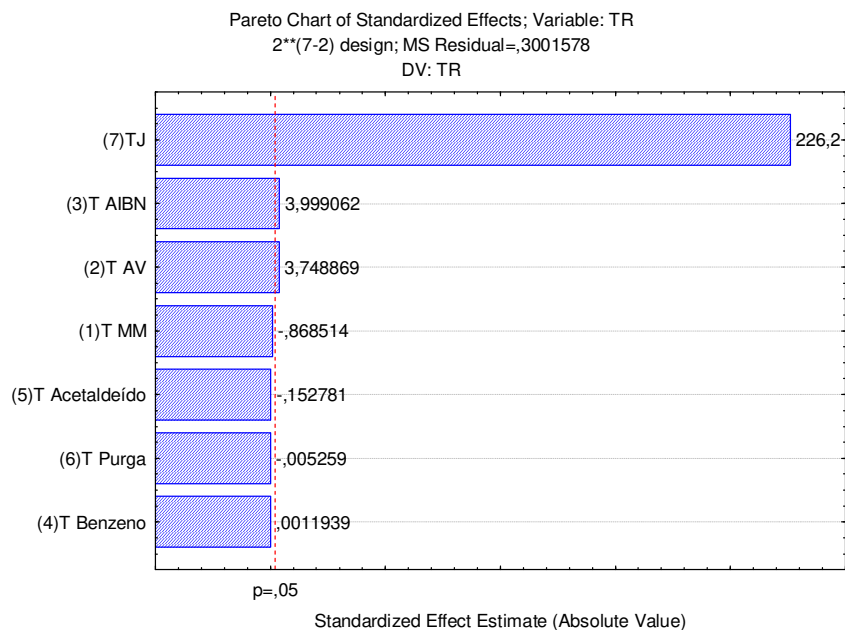


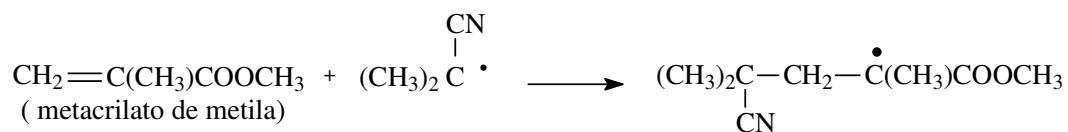
Figura 4.4. Diagrama de pareto para a temperatura do reator.

4.4.1.2. Conclusões e Discussões do planejamento fatorial fracionário 2⁽⁷⁻²⁾.

A partir das tabelas de efeito para as variáveis manipuladas do processo, nota-se que as variáveis manipuladas do reator que são estatisticamente importantes para o processo são: taxa de alimentação do metacrilato de metila, taxa de alimentação do acetato de vinila, temperatura da jaqueta e taxa de alimentação do AIBN. O procedimento aqui desenvolvido é geral e serve para qualquer tipo de processo.

O diagrama de pareto para a fração molar parcial do metacrilato de metila no copolímero, traduz o que ocorre na química reacional. O MM é mais reativo do que o AV sendo que as taxas de reatividade são respectivamente 26,00 e 0,03. O radical livre formado pelo MM é mais estável do que o respectivo radical formado pelo AV pelo fato do radical se formar em um átomo de carbono terciário no MM, e no AV o radical se forma em um átomo de carbono secundário, como mostrado a seguir:

Assim durante a propagação, há uma tendência natural de reagir uma quantidade maior de MM do que AV. Na tabela 4.4 e no diagrama de pareto acima (figura 4.2.), nota-se que quando a taxa de alimentação do MM e do AV assume o nível superior respectivo, o efeito causado na fração molar parcial é desigual para estas variáveis. No mecanismo de



O AIBN gera dois radicais livres estáveis e muito eficientes para o “ataque” das ligações duplas dos monômeros. O AIBN tem efeito de diminuir a massa molecular no sentido de iniciar cadeias poliméricas, e portanto o consumo dos monômeros aumenta; sendo que para uma taxa constante de alimentação de MM e AV, o efeito do AIBN assumir um nível superior (conforme a tabela 4.1) é de diminuir a massa molecular.

Foi observado que quando a temperatura da jaqueta está no nível superior, a massa molecular média diminui. Isto ocorre talvez por favorecer a decomposição térmica do AIBN e por aumentar mais a taxa de reação principal mais moléculas de polímero, diminuindo a quantidade de comonômero disponível para formar moléculas de massa molecular mais alta.

A partir do planejamento fatorial fracionário $2^{(7-2)}$, foi possível selecionar as variáveis manipuladas que mais interferem no processo de síntese quando se tem uma variação em torno do ponto de estado estacionário de 6%.

Conforme os resultados apresentados no item 4.2.1.1, tem-se que as variáveis manipuladas com efeito maior sobre a taxa de produção são em ordem decrescente:

- ✓ temperatura da jaqueta de resfriamento,
- ✓ taxa de alimentação do AIBN,
- ✓ taxa de alimentação do AV

Para a variável controlada fração molar parcial do metacrilato de metila (MM) no copolímero, têm-se as seguintes variáveis manipuladas de maior efeito e em ordem decrescente:

- ✓ temperatura da jaqueta de resfriamento,
- ✓ taxa de alimentação do metacrilato de metila,
- ✓ taxa de alimentação do acetato de vinila,
- ✓ taxa de alimentação do AIBN

Para a variável controlada massa molecular média do copolímero, as variáveis manipuladas de maior efeito em ordem decrescente são:

- ✓ temperatura da jaqueta de resfriamento,
- ✓ taxa de alimentação do AIBN

Para a variável controlada temperatura do reator, tem-se as seguintes variáveis manipuladas de maior efeito e em ordem decrescente:

- ✓ temperatura da jaqueta de resfriamento,
- ✓ taxa de alimentação do AIBN,
- ✓ taxa de alimentação do acetato de vinila.

A partir dos resultados do planejamento fatorial fracionário verificou-se que a taxa de purga e a taxa de alimentação do solvente (benzeno) não influenciam significativamente as variáveis de saída do reator. Embora a taxa de alimentação do agente de transferência de cadeia (acetaldeído) não ter sido indicada como uma variável de efeito no processo, de acordo com o nível de confiança estatístico de 95%; ela será considerada no planejamento fatorial completo com pontos axiais devido a sua importância na química da reação de terminação. Assim, no planejamento fatorial seguinte poderá ser melhor avaliado o efeito do ATC.

4.4.2. Planejamento Fatorial Completo

A partir dos resultados do planejamento fatorial fracionário 2^{7-2} (item 4.4.1) foi feito o planejamento fatorial completo do tipo 2^5 .

A variação nos níveis foi feita de acordo com a tabela 4.7.

Tabela 4.7. Níveis de variação para o planejamento fatorial completo

	Nível inferior – 1: (-6%)	Ponto central (0%)	Nível superior +1: (+6%)
Taxa alimentação MM	16,920	18,000	19,080
Taxa alimentação AV	84,600	90,000	95,400
Taxa alimentação AIBN	0,169	0,180	0,1908
Taxa alimentação Acetaldeído	2,538	2,700	2,862
Temperatura Jaqueta	315,981	336,15	356,319

A matriz do planejamento fatorial completo utilizada conforme o modelo gerado pelo software Statistica, como é apresentado na tabela 4.8.

Tabela 4.8. Matriz do planejamento fatorial completo.

Standard	Design: 2**(5-0) design				
	TMM	TAV	TAIBN	TATC	TJ
1	-1	-1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1	-1	-1
3	-1	1	-1	-1	-1
4	1	1	-1	-1	-1
5	-1	-1	1	-1	-1
6	1	-1	1	-1	-1
7	-1	1	1	-1	-1
8	1	1	1	-1	-1
9	-1	-1	-1	1	-1
10	1	-1	-1	1	-1
11	-1	1	-1	1	-1
12	1	1	-1	1	-1
13	-1	-1	1	1	-1
14	1	-1	1	1	-1
15	-1	1	1	1	-1
16	1	1	1	1	-1
17	-1	-1	-1	-1	1
18	1	-1	-1	-1	1
19	-1	1	-1	-1	1
20	1	1	-1	-1	1
21	-1	-1	1	-1	1
22	1	-1	1	-1	1
23	-1	1	1	-1	1
24	1	1	1	-1	1
25	-1	-1	-1	1	1
26	1	-1	-1	1	1
27	-1	1	-1	1	1
28	1	1	-1	1	1
29	-1	-1	1	1	1
30	1	-1	1	1	1
31	-1	1	1	1	1
32	1	1	1	1	1
33	0	0	0	0	0

A matriz 4.8 foi substituída dos pontos reais (tabela 4.7) e utilizada em simulações no software do modelo determinístico do processo, em Fortran. As respostas de simulação foram acrescentadas à matriz e inserida no software Statistica para as devidas avaliações.

Este planejamento tem por objetivo refinar os cálculos do planejamento fatorial fracionário, assim como verificar o efeito de interações entre variáveis. Desta forma, os

resultados a serem apresentados do planejamento fatorial completo são efeitos de interações de variáveis e entre pares de variáveis manipuladas com relação às variáveis de controle do processo.

4.4.2.1. Taxa de Produção do copolímero

Tabela 4.9 Efeitos de variáveis manipuladas sobre a taxa de produção

Effect Estimates; Var.:TP; R-sqr=,99342; Adj.:98793 (pc sem axiais) 2**(5-0) design; MS residual=1,183347, DV: TP						
Factor	Effect	Std.Err.	t(18)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	20,23668	0,186559	108,4732	0,000000	19,84473	20,62862
(1)TMM	0,29344	0,384602	0,7630	0,455359	-0,51457	1,10146
(2)TAV	0,80946	0,384602	2,1047	0,049635	0,00144	1,61747
(3)TAIBN	1,16397	0,384601	3,0264	0,007256	0,35595	1,97198
(4)TATC	-0,04652	0,384602	-0,1210	0,905068	-0,85454	0,76150
(5)TJ	19,95612	0,384602	51,8878	0,000000	19,14810	20,76414
1 by 2	-0,12461	0,384602	-0,3240	0,749682	-0,93262	0,68341
1 by 3	-0,04249	0,384602	-0,1105	0,913245	-0,85051	0,76552
1 by 4	0,00227	0,384602	0,0059	0,995358	-0,80575	0,81029
1 by 5	-0,41759	0,384602	-1,0858	0,291903	-1,22561	0,39042
2 by 3	0,07154	0,384602	0,1860	0,854509	-0,73647	0,87956
2 by 4	-0,00192	0,384602	-0,0050	0,996074	-0,80994	0,80610
2 by 5	0,94974	0,384602	2,4694	0,023769	0,14173	1,75776
3 by 4	-0,00173	0,384602	-0,0045	0,996458	-0,80975	0,80629
3 by 5	0,52006	0,384602	1,3522	0,193059	-0,28796	1,32807
4 by 5	-0,01986	0,384602	-0,0516	0,959394	-0,82787	0,78816

Pareto Chart of Standardized Effects; Variable: TP
2**(5-0) design; MS Residual=1,183347
DV: TP

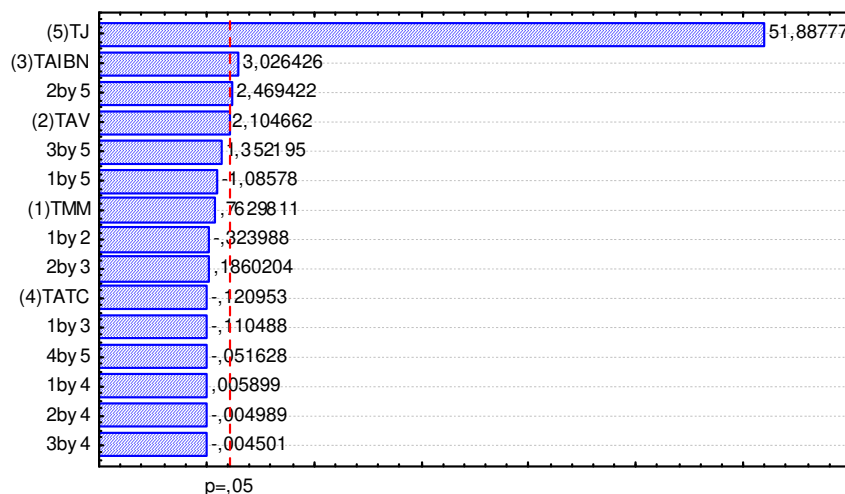


Figura 4.5 Diagrama de pareto para a taxa de produção.

4.4.2.2. Fração Molar Parcial de Metacrilato de Metila

Tabela 4.10 Efeitos de variáveis manipuladas sobre a fração molar parcial do MM.

Effect Estimates; Var.:FMPMM; R-sqr=.99281; Adj.:.98682, 2**(5-0) design						
Factor	Effect	Std.Err.	t(18)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	0,602280	0,002600	231,6442	0,000000	0,596818	0,607743
(1)TMM	0,038425	0,005360	7,1687	0,000001	0,027164	0,049686
(2)TAV	-0,023463	0,005360	-4,3773	0,000363	-0,034724	-0,012201
(3)TAIBN	-0,013338	0,005360	-2,4884	0,022851	-0,024599	-0,002077
(4)TATC	0,000525	0,005360	0,0979	0,923057	-0,010736	0,011786
(5)TJ	-0,262638	0,005360	-48,9988	0,000000	-0,273899	-0,251376
1 by 2	0,000938	0,005360	0,1749	0,863107	-0,010324	0,012199
1 by 3	0,000513	0,005360	0,0956	0,924883	-0,010749	0,011774
1 by 4	-0,000025	0,005360	-0,0047	0,996330	-0,011286	0,011236
1 by 5	0,013663	0,005360	2,5489	0,020145	0,002401	0,024924
2 by 3	-0,000300	0,005360	-0,0560	0,955983	-0,011561	0,010961
2 by 4	-0,000012	0,005360	-0,0023	0,998165	-0,011274	0,011249
2 by 5	-0,005775	0,005360	-1,0774	0,295526	-0,017036	0,005486
3 by 4	0,000012	0,005360	0,0023	0,998165	-0,011249	0,011274
3 by 5	-0,006125	0,005360	-1,1427	0,268133	-0,017386	0,005136
4 by 5	0,000238	0,005360	0,0443	0,965146	-0,011024	0,011499

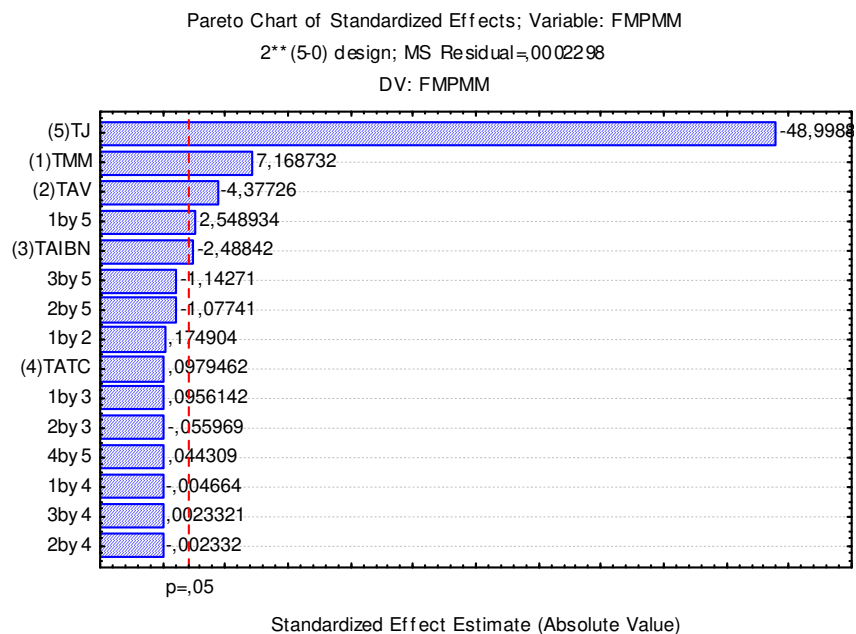


Figura 4.6. Diagrama de pareto para a fração molar parcial do MM

4.4.2.3.Massa Molecular média

Tabela 4.11 Efeitos de variáveis manipuladas sobre a massa molecular média

Effect Estimates; Var.:PM; R-sqr=,95627; Adj:,91983 2**(5-0) design						
Factor	Effect	Std.Err.	t(18)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc	60733,5	1521,021	39,9295	0,000000	57538,0	63929,1
(1)TMM	3651,8	3135,664	1,1646	0,259387	-2936,0	10239,6
(2)TAV	1107,3	3135,664	0,3531	0,728086	-5480,5	7695,1
(3)TAIBN	-4987,9	3135,657	-1,5907	0,129087	-11575,6	1599,9
(4)TATC	-1551,6	3135,664	-0,4948	0,626706	-8139,4	5036,2
(5)TJ	-61771,5	3135,664	-19,6997	0,000000	-68359,3	-55183,8
1 by 2	-65,7	3135,664	-0,0210	0,983514	-6653,5	6522,1
1 by 3	-227,7	3135,664	-0,0726	0,942920	-6815,5	6360,1
1 by 4	32,4	3135,664	0,0103	0,991869	-6555,4	6620,2
1 by 5	-2153,7	3135,664	-0,6868	0,500937	-8741,5	4434,1
2 by 3	22,9	3135,664	0,0073	0,994242	-6564,8	6610,7
2 by 4	-16,4	3135,664	-0,0052	0,995875	-6604,2	6571,4
2 by 5	377,2	3135,664	0,1203	0,905583	-6210,6	6965,0
3 by 4	84,1	3135,664	0,0268	0,978895	-6503,7	6671,9
3 by 5	2764,3	3135,664	0,8816	0,389638	-3823,5	9352,0
4 by 5	648,5	3135,664	0,2068	0,838486	-5939,3	7236,2

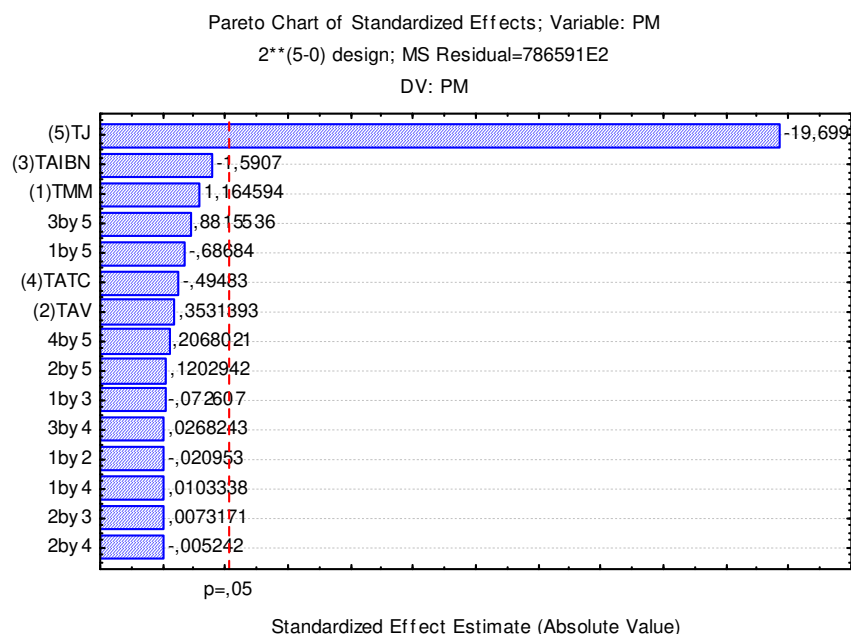


Figura 4.7 Diagrama de pareto para a massa molecular média

4.4.2.4. Temperatura do Reator

Tabela 4.12. Efeito de variáveis manipuladas sobre a temperatura do reator

Effect Estimates; Var.:TR; R-sqr=,99963; Adj:,99932, 2**(5-0) design;

Factor	Effect	Std.Err.	t(18)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	351,5478	0,096577	3640,091	0,000000	351,3449	351,7507
(1)TMM	-0,1683	0,199098	-0,845	0,409050	-0,5866	0,2500
(2)TAV	0,7261	0,199098	3,647	0,001844	0,3078	1,1444
(3)TAIBN	0,7765	0,199097	3,900	0,001049	0,3582	1,1948
(4)TATC	-0,0296	0,199098	-0,149	0,883393	-0,4479	0,3887
(5)TJ	43,8169	0,199098	220,077	0,000000	43,3987	44,2352
1 by 2	-0,0812	0,199098	-0,408	0,688134	-0,4995	0,3371
1 by 3	-0,0417	0,199098	-0,210	0,836381	-0,4600	0,3766
1 by 4	0,0018	0,199098	0,009	0,992763	-0,4165	0,4201
1 by 5	-0,5335	0,199098	-2,680	0,015299	-0,9518	-0,1152
2 by 3	0,0469	0,199098	0,236	0,816311	-0,3714	0,4652
2 by 4	-0,0010	0,199098	-0,005	0,996171	-0,4193	0,4173
2 by 5	0,2902	0,199098	1,458	0,162124	-0,1280	0,7085
3 by 4	-0,0017	0,199098	-0,009	0,993306	-0,4200	0,4166
3 by 5	0,4300	0,199098	2,160	0,044533	0,0117	0,8483
4 by 5	-0,0281	0,199098	-0,141	0,889207	-0,4464	0,3902

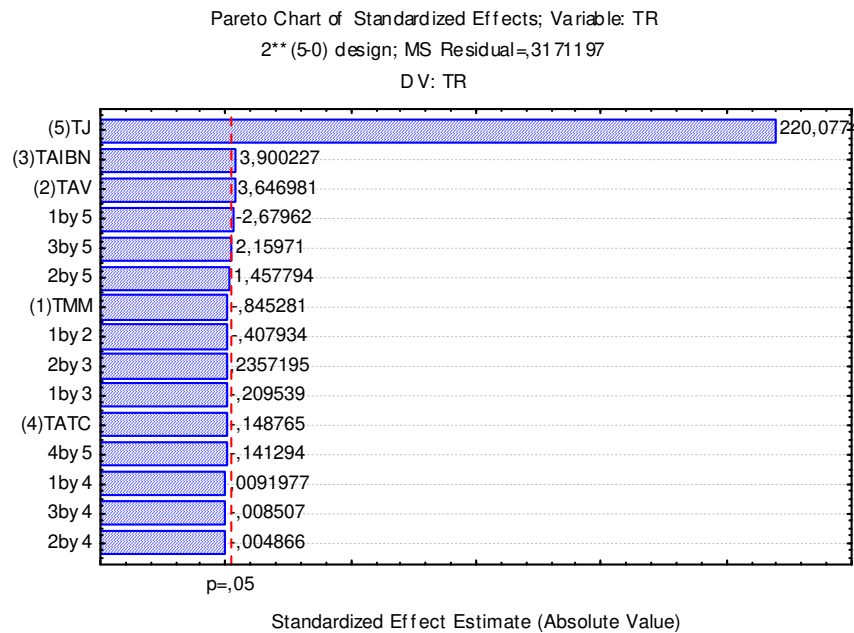


Figura 4.8. Diagrama de pareto para a temperatura do reator

4.4.2.5. Conclusões do Planejamento Fatorial Completo

O planejamento fatorial completo forneceu o efeito de pares de variáveis manipuladas com relação às variáveis de saída avaliadas. Os resultados foram interessantes pois os efeitos estatisticamente significativos entre pares de variáveis foram os seguintes:

- ✓ Taxa de Produção: Efeito entre TAV x TJ
- ✓ Fração Molar parcial de metacrilato de metila: TMM x TJ
- ✓ Temperatura do reator: TAIBN x TJ

De modo geral, os resultados do planejamento fatorial completo foram semelhantes aos resultados do planejamento fatorial fracionário, quando se trata do efeito de variáveis com relação às respostas analisadas a um nível de confiança de 95%.

Para a massa molecular média, foi verificado que a taxa de alimentação do iniciador AIBN não é estatisticamente significativa ao nível de confiança de 95%, utilizando-se dos mesmos níveis de variação utilizada no Planejamento fatorial fracionário. Sabe-se da importância do iniciador para o sistema reacional, inclusive para a massa molecular média. Mas para esta variável, a temperatura da jaqueta apresenta efeito superlativo, conforme é observado nos resultados de simulação em malha aberta.

4.4.3. Planejamento Fatorial completo com Pontos Axiais.

A partir dos resultados do planejamento fatorial fracionário 2^{7-2} e planejamento fatorial completo, apresentado nos itens 4.4.1 e 4.4.2., foi realizado o planejamento fatorial completo com pontos axiais apenas com 5 variáveis manipuladas, conforme as conclusões apresentadas nos itens 4.4.1.2. e 4.4.2.5.

Neste planejamento, foi utilizada a porcentagem de variação de 6% para os níveis -1 e +1 das variáveis manipuladas, sendo que os pontos axiais tiveram a porcentagem calculada de variação de 2,38% e tais valores reais calculados por proporção. Foram acrescentados 3 pontos centrais neste planejamento.

Tabela 4.13. Níveis de variação para o planejamento fatorial completo com pontos axiais

	Ponto axial superior (-2,38%)	Nível inferior – 1: (-6%)	Ponto central (0%)	Nível superior +1: (+6%)	Ponto axial inferior (+2,38%)
Taxa alimentação MM	15,430	16,920	18,000	19,080	20,570
Taxa alimentação AV	77,148	84,600	90,000	95,400	102,852
Taxa alimentação AIBN	0,154	0,169	0,180	0,1908	0,20618
Taxa alimentação Acetaldeído	2,314	2,538	2,700	2,862	3,085
Temperatura Jaqueta	288,148	315,981	336,15	356,319	384,152

A matriz do planejamento fatorial completo com pontos axiais utilizada conforme o modelo gerado pelo software Statistica, como é apresentado na tabela 4.14.

Tabela 4.14. Matriz do planejamento fatorial completo com pontos axiais.

Matriz do planejamento fatorial completo com pontos axiais utilizando o nível de variação de 6%, sendo que os pontos axiais (2,38%) foram calculados por proporção.				
T MM	T AV	T AIBN	Tacetaldeído	TJ
-1	-1	-1	-1	1
-1	-1	-1	-1	-1
-1	-1	-1	1	1
-1	-1	-1	1	-1
-1	-1	1	-1	1
-1	-1	1	-1	-1
-1	-1	1	1	1
-1	-1	1	1	-1
-1	1	-1	-1	1
-1	1	-1	-1	-1
-1	1	-1	1	1
-1	1	-1	1	-1
-1	1	1	-1	1
-1	1	1	-1	-1
-1	1	1	1	1
-1	1	1	1	-1
1	-1	-1	-1	1
1	-1	-1	-1	-1
1	-1	-1	1	1
1	-1	-1	1	-1
1	-1	1	-1	1
1	-1	1	-1	-1
1	-1	1	1	1
1	-1	1	1	-1
1	1	-1	-1	1
1	1	-1	-1	-1
1	1	-1	1	1
1	1	-1	1	-1
1	1	1	-1	1
1	1	1	-1	-1
1	1	1	1	1
1	1	1	1	-1
-2,38	0	0	0	0
2,38	0	0	0	0

0	-2,38	0	0	0
0	2,38	0	0	0
0	0	-2,38	0	0
0	0	2,38	0	0
0	0	0	-2,38	0
0	0	0	2,38	0
0	0	0	0	-2,38
0	0	0	0	2,38
0	0	0	0	0

A matriz a ser utilizada para o planejamento fatorial completo com pontos axiais (tabela 4.14) foi substituída dos pontos reais (tabela 4.13) e utilizada em simulações no software do modelo determinístico do processo, em Fortran. Tal matriz foi acrescida das respostas de simulação para as variáveis de saída do reator e inserida no software Statistica para as devidas avaliações.

No modelo estatístico foi selecionada a opção de cálculo dos parâmetros de rotabilidade e ortogonalidade.

4.4.2.1 Análise dos resultados obtidos pelo planejamento fatorial completo com pontos axiais.

As tabelas de efeitos das variáveis manipuladas apresentam a contribuição relativa de cada uma destas na variável de saída, apresentando também o resultado do teste de hipótese para o efeito de cada uma destas em seus relativos graus de liberdade. Tanto as tabelas de efeitos quanto as tabelas de Anova apresentam os resultados do teste de hipóteses no nível de confiança considerado.

Nas tabelas de efeito, o coeficiente de regressão pelo erro $t(n)$, mede o quão grande é o efeito com relação ao erro padrão ou resíduo. A probabilidade de significância, p , é o resultado do teste de hipótese da significância da variável manipulada no nível de confiança considerado. Os limites de confiança são o efeito ou parâmetro versus o valor de t tabelado.

A análise de variância (Anova) foi realizada para cada variável de saída, a fim de verificar se os resultados do planejamento fatorial usado são satisfatórios para a obtenção de modelos matemáticos.

Conforme será apresentado a partir do item 4.3.1.1, as variáveis controladas possuem efeito quadrático e efeito linear com relação às variáveis manipuladas; tais contribuições serão avaliadas nas tabelas de Anova.

Serão apresentados os modelos semi-empíricos gerados a partir dos resultados do planejamento fatorial presente, assim como uma avaliação da precisão de cada modelo gerado, e por fim as superfícies de respostas obtidas em 3 dimensões representando o comportamento de uma variável controlada perante duas variáveis manipuladas. Em algumas destas superfícies, há um comportamento não linear da variável controlada em função de variáveis manipuladas. Esse efeito se nota no formato das superfícies e no design das linhas de níveis que a compõem. Interessante notar que em uma superfície de resposta, se o interesse é manter constante o valor de uma variável controlada, pode-se alterar os valores das variáveis manipuladas de acordo com as curvas de nível que produzem tal efeito. Esta informação aparentemente óbvia é importante para definição de estratégia de controle e não é disponibilizada de forma sistemática por outras formas de análises conhecidas na literatura.

4.4.2.1.1. Taxa de Produção do copolímero

A tabela de Anova para a taxa de produção pode ser observada a seguir.

Tabela 4.15 Tabela de Anova para as variáveis manipuladas na taxa de produção do copolímero.

ANOVA; Var.:TP; R-sqr=0,97007; Adj:0,95431 (2**(5) central composite, nc=32, ns=10, n ₀ =2, Runs=44, 5 factors, 1 blocks; 54 runs;MS Residual=3,14912					
Factors	SS	df	MS	F	p
(1)TMM (L)	1,215	1	1,215	0,386	0,538231
TMM (Q)	5,390	1	5,390	1,712	0,198632
(2)TAV (L)	7,091	1	7,091	2,252	0,141720
TAV (Q)	8,551	1	8,551	2,715	0,107640
(3)TAIBN (L)	16,559	1	16,559	5,258	0,027467
TAIBN (Q)	7,402	1	7,402	2,351	0,133521
(4)TAcetald(L)	0,027	1	0,027	0,008	0,927095
TAcetald(Q)	7,184	1	7,184	2,281	0,139215
(5)Tj (L)	3728,418	1	3728,418	1183,955	0,000000
Tj (Q)	83,805	1	83,805	26,612	0,000008
1L by 2L	0,124	1	0,124	0,039	0,843631
1L by 3L	0,014	1	0,014	0,005	0,946836
1L by 4L	0,000	1	0,000	0,000	0,997134
1L by 5L	1,395	1	1,395	0,443	0,509696
2L by 3L	0,041	1	0,041	0,013	0,909815
2L by 4L	0,000	1	0,000	0,000	0,997576
2L by 5L	7,216	1	7,216	2,291	0,138361

3L by 4L	0,000	1	0,000	0,000	0,997776
3L by 5L	2,058	1	2,058	0,654	0,423875
4L by 5L	0,003	1	0,003	0,001	0,974918
Error	119,667	21	3,149		
Total SS	3997,717	44			

Observando o valor do coeficiente de determinação do modelo R^2 , tem-se que o modelo proposto pelo procedimento proposto incluindo as variáveis apresentadas na tabela 4.15, é capaz de representar a taxa de produção com grau de ajuste de 98,00%, dado pelo valor de $\sqrt{R^2} * 100$. Os coeficientes de regressão do modelo são apresentados na tabela 4.16.

Tabela 4.16 Tabela de Coeficientes de Regressão para as variáveis manipuladas na taxa de produção do copolímero.

Regr. Coefficients; Var.:TP; R-sqr=,97007; Adj:,95431 (2**(5) central composite,						
nc=32 ns=10 n0=2 Runs=44, 5 factors, 1 Blocks, 59 Runs; MS Residual=3,149121						
Factor	Regressn Coeff.	Std.Err.	t(38)	p	-95,% Cnf.Limit	+95,% Cnf.Limit
Mean/Interc.	-707,912957	306,430	-2,31019	0,026403	-1328,25	-87,577
(1)TMM (L)	13,586125	11,836	1,14788	0,258194	-10,37	37,547
TMM (Q)	-0,248420	0,190	-1,30829	0,198632	-0,63	0,136
(2)TAV (L)	0,947975	2,367	0,40047	0,691055	-3,84	5,740
TAV (Q)	-0,012515	0,008	-1,64780	0,107640	-0,03	0,003
(3)TAIBN (L)	676,090630	1170,832	0,57744	0,567045	-1694,13	3046,315
TAIBN (Q)	-2857,961165	1864,099	-1,53316	0,133521	-6631,63	915,709
(4)TAcetald(L)	69,770485	78,906	0,88423	0,382134	-89,97	229,507
TAcetald(Q)	-12,746430	8,439	-1,51039	0,139215	-29,83	4,338
(5)Tj (L)	1,929086	0,634	3,04378	0,004225	0,65	3,212
Tj (Q)	-0,002809	0,001	-5,15871	0,000008	0,00	-0,002
1L by 2L	-0,010683	0,054	-0,19860	0,843631	-0,12	0,098
1L by 3L	-1,788690	26,648	-0,06712	0,946836	-55,73	52,157
1L by 4L	0,006484	1,793	0,00362	0,997134	-3,62	3,636
1L by 5L	-0,009586	0,014	-0,66559	0,509696	-0,04	0,020
2L by 3L	0,607729	5,330	0,11403	0,909815	-10,18	11,397
2L by 4L	-0,001097	0,359	-0,00306	0,997576	-0,73	0,725
2L by 5L	0,004360	0,003	1,51376	0,138361	0,00	0,010
3L by 4L	-0,498411	177,653	-0,00281	0,997776	-360,14	359,142
3L by 5L	1,153578	1,427	0,80843	0,423875	-1,74	4,042
4L by 5L	-0,003039	0,096	-0,03165	0,974918	-0,20	0,191

Utilizando-se dos coeficientes apresentados na tabela 4.16, foi obtido um modelo decodificado de segunda ordem para a taxa de produção do copolímero:

$$TP = -707,912957 + 13,586125 * TMM - 0,248420 * (TMM)^2 + 0,947975 * TAV - 0,012515 * (TAV)^2 + 676,090630 * TAIBN - 2857,961165 * (TAIBN)^2 + 69,770485 * TATC - 12,746430 * (TATC)^2 + 1,929086 * TJ - 0,002809 * (TJ)^2 - 0,010683 * TMM * TAV -$$

$$1,788690 * TMM * TAIBN + 0,006484 * TMM * TATC - 0,009586 * TMM * TJ + 0,607729 TAV * TAIBN - 0,001097 * TAV * TATC + 0,004360 * TAV * TJ - 0,498411 * TAIBN * TATC + 1,153578 TAIBN * TJ - 0,003039 * TATC * TJ$$

O grau de ajuste do modelo semi-empírico pode ser verificado pela tabela 4.17.

Tabela 4.17. Análise dos resultados de Anova para as variáveis manipuladas para a variável de saída TP

	SQ	GL	MQ	Fcalculada	Ftabelada.	Fcalc/Ftab
Regressão	3878.05	10	387.8	106.942	2.136	50.066
Resíduo	119,667	33	3,6263			
Total	3997,717	43				

Tem-se que o valor de $F_{calculada}$ é bem superior ao valor de $F_{tabelada}$, de modo que o modelo matemático está bem ajustado para a taxa de produção.

A figura 4.9 apresenta os resultados de predição do modelo versus os valores observados. Nota-se uma distribuição que se aproxima da linearidade.

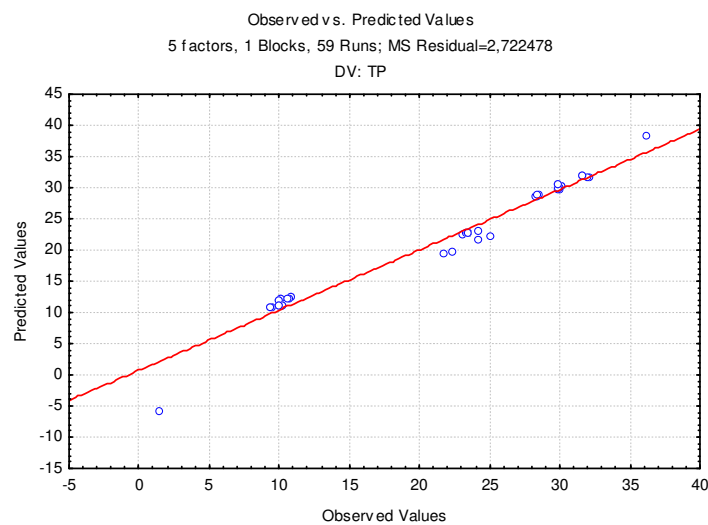
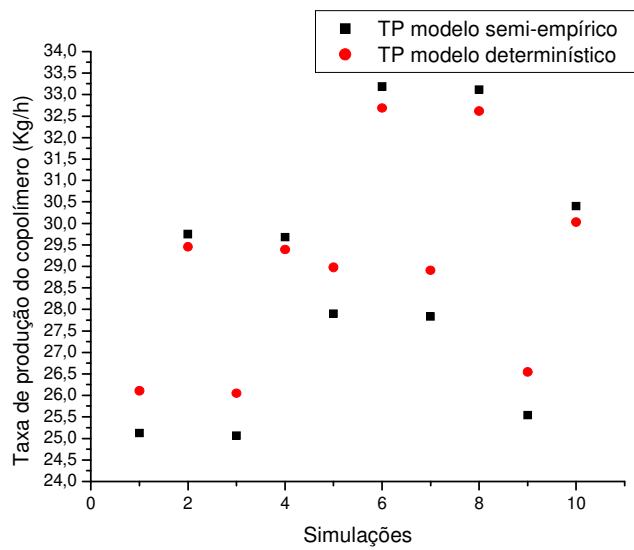


Figura 4.9. Valores preditos versus valores observados

Foram realizadas simulações com o modelo semi-empírico e determinístico. O modelo semi-empírico, como mostra a figura a seguir sugere um comportamento do sistema, mas há associado às suas predições um erro.



A seguir, tem-se a superfície de resposta para a taxa de produção versus as variáveis de efeito estatisticamente significativo: taxa de alimentação de AIBN e temperatura da jaqueta de resfriamento.

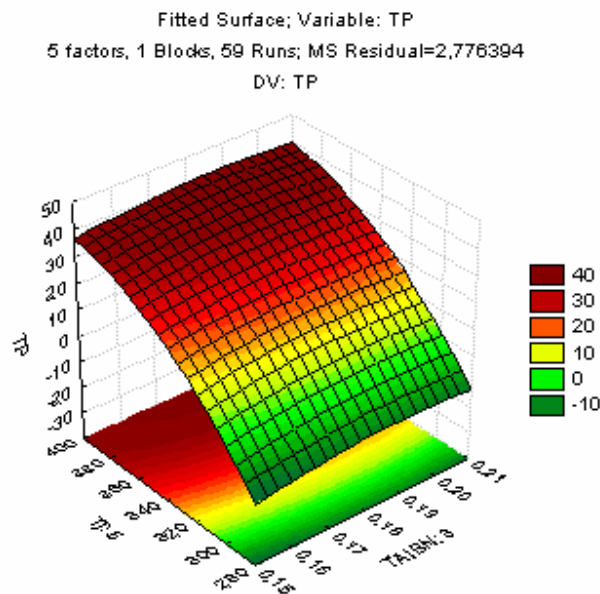


Figura 4.10. Superfície de resposta para a taxa de produção versus as variáveis manipuladas TJ e TAIBN.

A figura 4.10 apresenta o aspecto da superfície de respostas quando se considera apenas a influência da alimentação de AIBN e AV na taxa de produção.

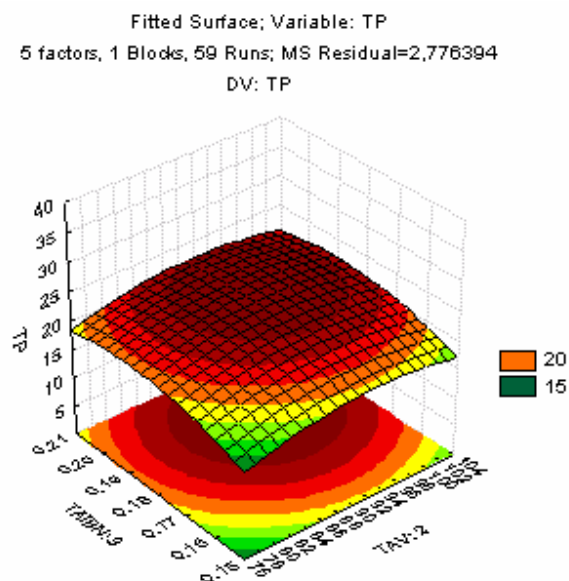


Figura 4.11. Superfície de resposta para a taxa de produção versus as variáveis manipuladas TAV e TAIBN.

4.4.2.1.2. Fração molar parcial do metacrilato de metila no copolímero

A seguir tem-se as avaliações de Anova para a fração molar parcial do MM.

Tabela 4.18. Tabela de Anova para as variáveis manipuladas para a variável de saída: fração molar parcial do MM no copolímero

ANOVA; Var.:FMPMM; R-sqr=,95521; Adj:,93163 (2**(5) central composite, nc=32 ns=10 n ₀ =2 Runs=44, 5 factors, 1 Blocks, 59 Runs; MS Residual=,000819, DV: FMPMM					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)TMM (L)	0,017627	1	0,017627	21,5221	0,000041
TMM (Q)	0,000876	1	0,000876	1,0699	0,307503
(2)TAV (L)	0,006106	1	0,006106	7,4556	0,009533
TAV (Q)	0,002074	1	0,002074	2,5318	0,119859
(3)TAIBN (L)	0,002457	1	0,002457	2,9999	0,091384
TAIBN (Q)	0,001653	1	0,001653	2,0186	0,163541
(4)TAcetald(L)	0,000004	1	0,000004	0,0049	0,944679
TAcetald(Q)	0,001578	1	0,001578	1,9272	0,173149
(5)Tj (L)	0,615768	1	0,615768	751,8397	0,000000
Tj (Q)	0,013228	1	0,013228	16,1508	0,000267
1L by 2L	0,000007	1	0,000007	0,0086	0,926664
1L by 3L	0,000002	1	0,000002	0,0027	0,958489
1L by 4L	0,000000	1	0,000000	0,0000	0,998042
1L by 5L	0,001493	1	0,001493	1,8233	0,184909
2L by 3L	0,000001	1	0,000001	0,0009	0,976297
2L by 4L	0,000000	1	0,000000	0,0000	0,999021
2L by 5L	0,000267	1	0,000267	0,3258	0,571525
3L by 4L	0,000000	1	0,000000	0,0000	0,998961

3L by 5L	0,000279	1	0,000279	0,3404	0,563045
4L by 5L	0,000000	1	0,000000	0,0006	0,981396
Error	0,031123	38	0,000819		
Total SS	0,694817	58			

De acordo com a tabela 4.18, um modelo semi-empírico gerado a partir das variáveis apresentadas como estatisticamente significativas, é capaz de descrever com grau de ajuste de 97,69%. Os resultados da tabela 4.18 foram úteis para se avaliar o ajuste do modelo, como mostra a tabela 4.19.

4.19. Análise da Anova para as variáveis manipuladas para a variável de saída: fração molar parcial do MM no copolímero

	SQ	GL	MQ	Fcalculada	Ftabelada.	Fcalc/Ftab
Regressão	0,663694	10	0,0663694	70.372	2.136	32.946
Resíduo	0,031123	33	0,00094312			
Total	0,694817	43				

O resultado da avaliação da Anova, conforme da tabela 4.19 indica que o modelo de regressão se ajusta bem para a variável fração molar parcial do metacrilato de metila. O valor de $F_{calculada}$ é bem superior do valor de $F_{tabelada}$.

A tabela 4.20 apresenta os coeficientes de regressão do modelo semi-empírico.

Tabela 4.20. Tabela de Coeficientes de Regressão para as variáveis manipuladas na fração molar parcial do metacrilato de metila.

Regr. Coefficients; Var.:FMPMM; R-sqr=,95521; Adj: ,93163 (2**(5) central composite, nc=32 ns=10 n0=2, Runs=44, 5 factors, 1 Blocks, 59 Runs; MS Residual=,000819						
Factor	Regressn Coeff.	Std.Err.	t(38)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	12,3551524	4,94178	2,50014	0,016848	2,351045	22,359260
(1)TMM (L)	-0,2118608	0,19088	-1,10994	0,273999	-0,598268	0,174547
TMM (Q)	0,0031674	0,00306	1,03437	0,307503	-0,003032	0,009367
(2)TAV (L)	-0,0293335	0,03818	-0,76839	0,447004	-0,106615	0,047948
TAV (Q)	0,0001949	0,00012	1,59116	0,119859	-0,000053	0,000443
(3)TAIBN (L)	-11,7292914	18,88190	-0,62119	0,538182	-49,953708	26,495126
TAIBN (Q)	42,7110538	30,06217	1,42076	0,163541	-18,146619	103,568726
(4)TAcetald(L)	-1,0293453	1,27250	-0,80891	0,423601	-3,605396	1,546705
TAcetald(Q)	0,1889365	0,13610	1,38824	0,173149	-0,086579	0,464452
(5)Tj (L)	-0,0305765	0,01022	-2,99156	0,004853	-0,051268	-0,009885
Tj (Q)	0,0000353	0,00001	4,01880	0,000267	0,000018	0,000053
1L by 2L	0,0000804	0,00087	0,09266	0,926664	-0,001676	0,001836
1L by 3L	0,0225166	0,42975	0,05239	0,958489	-0,847467	0,892500
1L by 4L	-0,0000714	0,02892	-0,00247	0,998042	-0,058608	0,058465
1L by 5L	0,0003136	0,00023	1,35030	0,184909	-0,000157	0,000784

2L by 3L	-0,0025706	0,08595	-0,02991	0,976297	-0,176567	0,171426
2L by 4L	-0,0000071	0,00578	-0,00124	0,999021	-0,011714	0,011700
2L by 5L	-0,0000265	0,00005	-0,57076	0,571525	-0,000121	0,000068
3L by 4L	0,0037537	2,86500	0,00131	0,998961	-5,796138	5,803645
3L by 5L	-0,0134261	0,02301	-0,58344	0,563045	-0,060012	0,033159
4L by 5L	0,0000363	0,00155	0,02347	0,981396	-0,003098	0,003171

O modelo de segunda ordem obtido para a fração molar parcial do metacrilato de metila no copolímero é apresentado como segue:

$$\begin{aligned}
 \text{FMPMM} = & 12,3551524 - 0,2118608 * \text{TMM} + 0,0031674 * (\text{TMM})^2 - 0,0293335 * \text{TAV} + 0,0001949 * (\text{TAV})^2 - 11,7292914 * \text{TAIBN} \\
 & + 42,7110538 * (\text{TAIBN})^2 + -1,0293453 * \text{TATC} + 0,1889365 * (\text{TATC})^2 - 0,0305765 * \text{TJ} + 0,0000353 * (\text{TJ})^2 + 0,0000804 * \text{TMM} * \text{TAV} \\
 & + 0,0225166 * \text{TMM} * \text{TAIBN} - 0,0000714 * \text{TMM} * \text{TATC} + 0,0003136 * \text{TMM} * \text{TJ} - 0,0025706 * \text{TAV} * \text{TAIBN} - 0,0000071 * \text{TAV} * \text{TATC} - \\
 & 0,0000265 * \text{TAV} * \text{TJ} + 0,0037537 * \text{TAIBN} * \text{TATC} - 0,0134261 * \text{TAIBN} * \text{TJ} + 0,0000363 * \text{TATC} * \text{TJ}
 \end{aligned}$$

A precisão do modelo semi-empírico gerado pode ser conferida na figura 4.12.

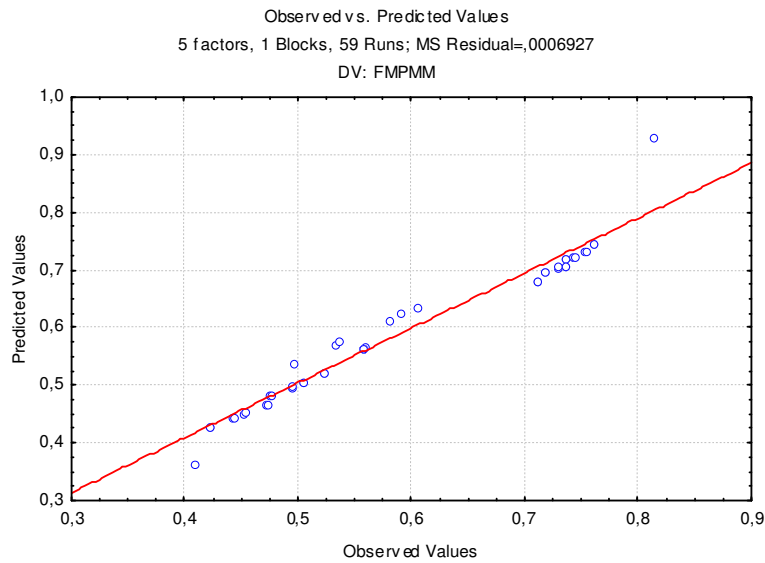
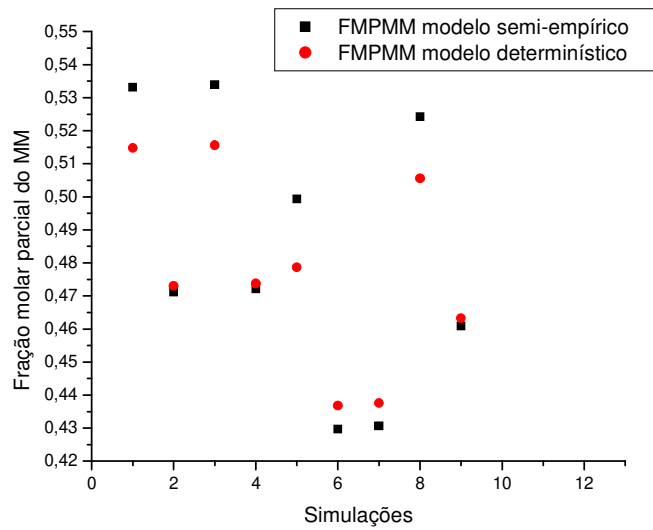


Figura 4.12 Precisão do modelo semi-empírico gerado para a variável fração molar parcial do copolímero.



A seguir, tem-se a superfície de resposta para a fração molar parcial do MM versus as variáveis de efeito estatisticamente significativo: taxa de alimentação de MM, AV e temperatura da jaqueta de resfriamento.

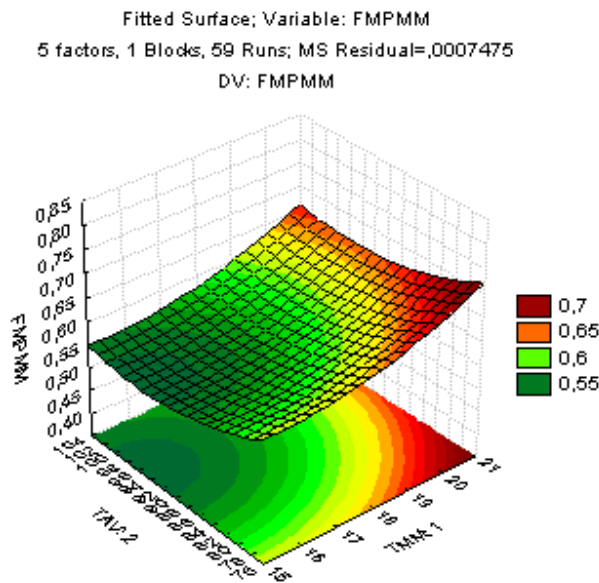


Figura 4.13. Superfície de resposta para a fração molar parcial do MM versus as variáveis manipuladas TAV e TMM.

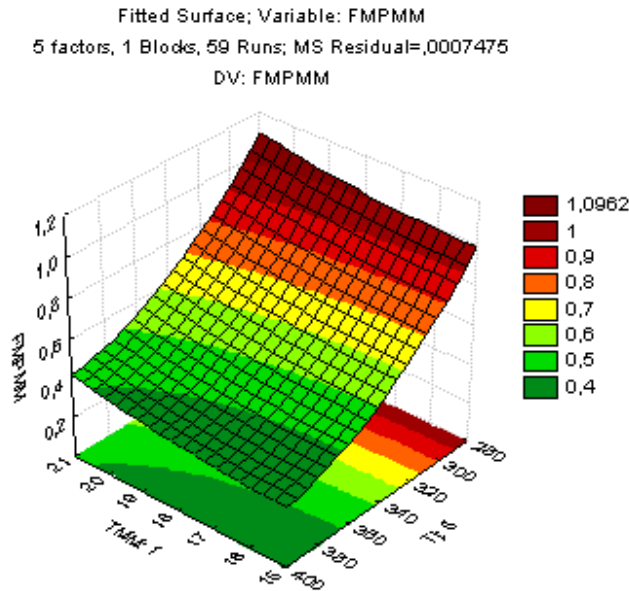


Figura 4.14. Superfície de resposta para a fração molar parcial do MM versus as variáveis manipuladas TJ e TMM.

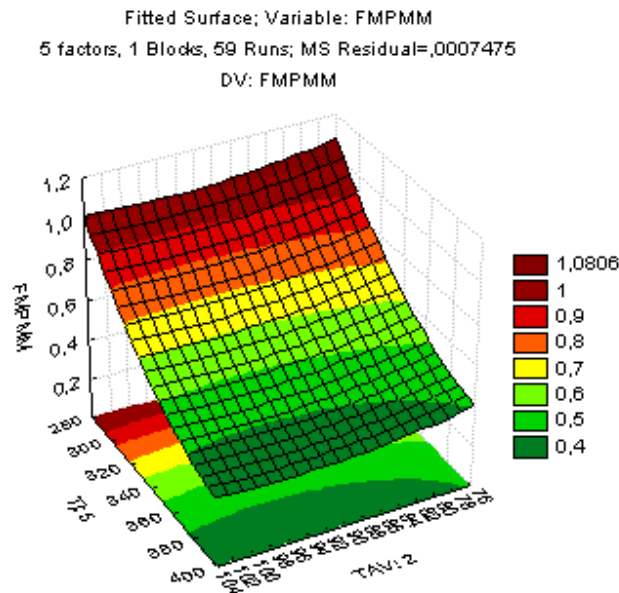


Figura 4.15. Superfície de resposta para a fração molar parcial do MM versus as variáveis manipuladas TAV e TJ.

4.4.2.1.3. Massa molecular média do copolímero

A tabela 4.21 apresenta os resultados de Anova para a massa molecular média do copolímero.

Tabela 4.21. Tabela de Anova para as variáveis manipuladas relacionadas com a massa molecular média do copolímero

ANOVA; Var.:Massa molecular; R-sqr=,93129; Adj.,89513 (2**(5) central composite, nc=32					
ns=10 n0=2 Runs=44, 5 factors, 1 Blocks, 59 Runs; MS Residual=210992E3, DV: PM					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)TMM (L)	1,122399E+08	1	1,122399E+08	0,5320	0,470255
TMM (Q)	3,688147E+06	1	3,688147E+06	0,0175	0,895514
(2)TAV (L)	1,348087E+07	1	1,348087E+07	0,0639	0,801808
TAV (Q)	3,776100E+06	1	3,776100E+06	0,0179	0,894283
(3)TAIBN (L)	2,175413E+08	1	2,175413E+08	1,0310	0,316336
TAIBN (Q)	6,939538E+06	1	6,939538E+06	0,0329	0,857052
(4)TAcetald(L)	1,948077E+07	1	1,948077E+07	0,0923	0,762894
TAcetald(Q)	4,009120E+06	1	4,009120E+06	0,0190	0,891091
(5)Tj (L)	6,571796E+10	1	6,571796E+10	311,4714	0,000000
Tj (Q)	4,246821E+10	1	4,246821E+10	201,2788	0,000000
1L by 2L	3,453232E+04	1	3,453232E+04	0,0002	0,989860
1L by 3L	4,292538E+05	1	4,292538E+05	0,0020	0,964260
1L by 4L	8,399768E+03	1	8,399768E+03	0,0000	0,994999
1L by 5L	3,710736E+07	1	3,710736E+07	0,1759	0,677307
2L by 3L	4,240041E+03	1	4,240041E+03	0,0000	0,996447
2L by 4L	2,161211E+03	1	2,161211E+03	0,0000	0,997463
2L by 5L	1,138253E+06	1	1,138253E+06	0,0054	0,941834
3L by 4L	5,922673E+04	1	5,922673E+04	0,0003	0,986720
3L by 5L	5,475932E+07	1	5,475932E+07	0,2595	0,613387
4L by 5L	3,364025E+06	1	3,364025E+06	0,0159	0,900185
Error	8,017694E+09	38	2,109920E+08		
Total SS	1,166938E+11	58			

Com base na tabela 4.21, verificou-se a qualidade do modelo gerado, conforme a tabela 4.22.

Tabela 4.22. Avaliação de Anova para as variáveis manipuladas com relação à massa molecular média.

	SQ	GL	MQ	Fcalculada	Ftabelada.	Fcalc/Ftab
Regressão	108676106000	10	10867610600	447.2996	2.136	209.4099
Resíduo	8,017694E+09	33	242960424.242			
Total	1,166938E+11	43				

Nota-se que a $F_{calculada}$ é maior do que a $F_{tabelada}$ e um modelo gerado seria capaz de prever a resposta com grau de ajuste de 96,5%. A seguir, tem-se a tabela de coeficientes de regressão para a massa molecular média.

Tabela 4.23. Tabela de coeficientes de regressão para o modelo semi-empírico da massa molecular média do copolímero

Regr. Coefficients; Var.:PM; R-sqr=.93129; Adj.:.89513 (2**(5) central composite, nc=32 ns=10 n0=2 Runs=44, 5 factors, 1 Blocks, 59 Runs; MS Residual=210992E3						
Factor	Regressn Coeff.	Std.Err.	t(38)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	8312960,34854	2508246	3,31425	0,002027	3235281	13390639
(1)TMM (L)	12737,78774	96881	0,13148	0,896090	-183387	208863
TMM (Q)	205,49016	1554	0,13221	0,895514	-2941	3352
(2)TAV (L)	-1884,28382	19376	-0,09725	0,923041	-41109	37341
TAV (Q)	8,31704	62	0,13378	0,894283	-118	134
(3)TAIBN (L)	-3107719,38128	9583688	-0,32427	0,747511	-22508882	16293444
TAIBN (Q)	2767193,18348	15258335	0,18136	0,857052	-28121692	33656078
(4)TAcetald(L)	-94120,09094	645872	-0,14573	0,884908	-1401619	1213379
TAcetald(Q)	9522,01677	69078	0,13785	0,891091	-130318	149362
(5)Tj (L)	-45042,69888	5188	-8,68255	0,000000	-55545	-34541
Tj (Q)	63,22628	4	14,18728	0,000000	54	72
1L by 2L	-5,63275	440	-0,01279	0,989860	-897	886
1L by 3L	-9838,45900	218124	-0,04510	0,964260	-451407	431730
1L by 4L	92,60190	14676	0,00631	0,994999	-29618	29803
1L by 5L	-49,43641	118	-0,41937	0,677307	-288	189
2L by 3L	195,56224	43625	0,00448	0,996447	-88118	88509
2L by 4L	-9,39431	2935	-0,00320	0,997463	-5952	5933
2L by 5L	1,73167	24	0,07345	0,941834	-46	49
3L by 4L	24363,38415	1454158	0,01675	0,986720	-2919426	2968153
3L by 5L	5950,29345	11680	0,50944	0,613387	-17695	29595
4L by 5L	99,23279	786	0,12627	0,900185	-1492	1690

O modelo semi-empírico gerado a partir dos coeficientes de regressão da tabela 4.23 é apresentado a seguir:

$$\begin{aligned} \text{Massa molecular} = & 8312960,34854 + 12737,78774 * \text{TMM} + 205,49016 * (\text{TMM})^2 - 1884,28382 * \text{TAV} + 8,31704 * (\text{TAV})^2 - \\ & 3107719,38128 * \text{TAIBN} + 2767193,18348 * (\text{TAIBN})^2 - 94120,09094 * \text{TATC} + 9522,01677 * (\text{TATC})^2 - 45042,69888 * \text{TJ} + 63,22628 * (\text{TJ})^2 - \\ & 5,63275 * \text{TMM} * \text{TAV} - 9838,45900 * \text{TMM} * \text{TAIBN} + 92,60190 * \text{TMM} * \text{TATC} - 49,43641 * \text{TMM} * \text{TJ} + 195,56224 * \text{TAV} * \text{TAIBN} - \\ & 9,39431 * \text{TAV} * \text{TATC} + 1,73167 * \text{TAV} * \text{TJ} + 24363,38415 * \text{TAIBN} * \text{TATC} + 5950,29345 * \text{TAIBN} * \text{TJ} + 99,23279 * \text{TATC} * \text{TJ} \end{aligned}$$

A precisão do modelo semi-empírico gerado pode ser observada na figura 4.12.

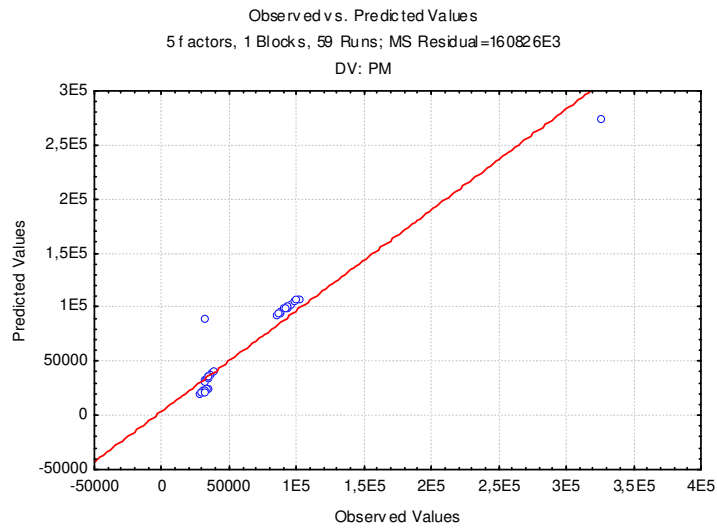
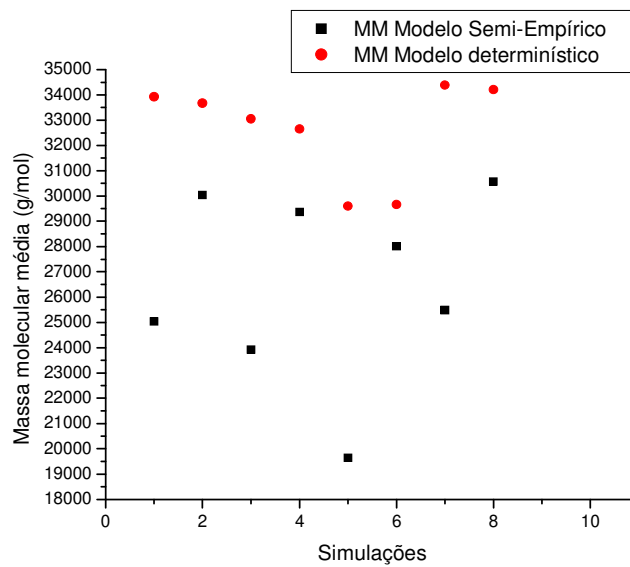


Figura 4.16 Precisão do modelo semi-empírico gerado para a massa molecular média do copolímero.



Nota-se a partir da figura 4.16 que o modelo estatístico está bem ajustado para a massa molecular.

A figura 4.17 apresenta a superfície de resposta para a massa molecular média em função da temperatura da jaqueta de resfriamento e taxa de alimentação de AIBN.

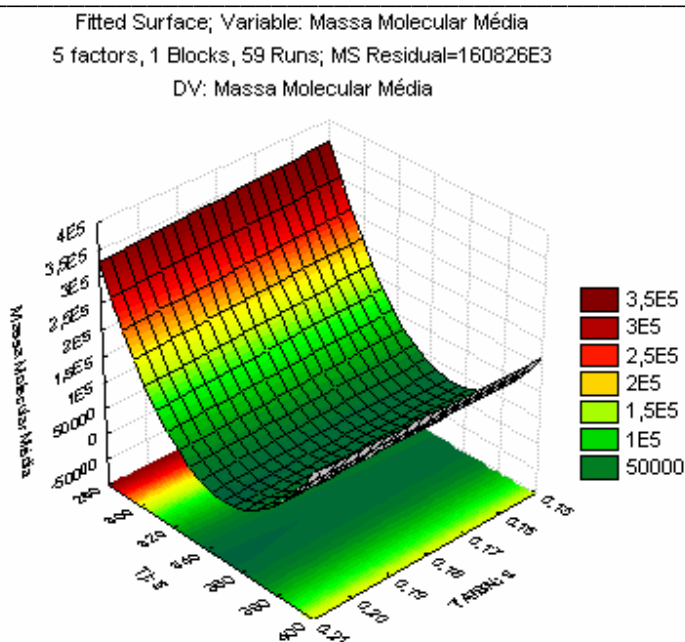


Figura 4.17. Superfície de resposta da Massa molecular média em função de Tj e TAIBN.

4.4.2.1.4. Temperatura do reator

A tabela 4.24 apresenta a tabela de Anova para a temperatura do reator em função das variáveis de entrada do reator.

Tabela 4.24. Análise de Anova para as variáveis manipuladas na temperatura do reator

ANOVA; Var.:TR; R-sqr=,99764; Adj:,99639 (2**(5) central composite, nc=32 ns=10 n ₀ =2 Runs=44, 5 factors, 1 Blocks, 59 Runs; MS Residual=1,243243, DV: TR					
Factors	SS	df	MS	F	p
(1)TMM (L)	0,27	1	0,27	0,21	0,646670
TMM (Q)	1,54	1	1,54	1,24	0,272362
(2)TAV (L)	5,40	1	5,40	4,35	0,043863
TAV (Q)	2,93	1	2,93	2,36	0,133154
(3)TAIBN (L)	7,40	1	7,40	5,95	0,019450
TAIBN (Q)	2,34	1	2,34	1,88	0,178147
(4)TAcetald(L)	0,01	1	0,01	0,01	0,924685
TAcetald(Q)	2,31	1	2,31	1,86	0,181212
(5)Tj (L)	19891,45	1	19891,45	15999,65	0,000000
Tj (Q)	14,87	1	14,87	11,96	0,001357
1L by 2L	0,05	1	0,05	0,04	0,837870
1L by 3L	0,01	1	0,01	0,01	0,916490
1L by 4L	0,00	1	0,00	0,00	0,996318
1L by 5L	2,28	1	2,28	1,83	0,183944
2L by 3L	0,02	1	0,02	0,01	0,906223
2L by 4L	0,00	1	0,00	0,00	0,998052
2L by 5L	0,67	1	0,67	0,54	0,466095

3L by 4L	0,00	1	0,00	0,00	0,996546
3L by 5L	1,42	1	1,42	1,14	0,292035
4L by 5L	0,01	1	0,01	0,01	0,943485
Error	47,24	38	1,24		
Total SS	19981,59	58			

De acordo com a tabela 4.24, um modelo semi-empírico gerado a partir das variáveis apresentadas é capaz de prever a resposta com um grau de ajuste de 99,8%.

Tabela 4.25. Análise de variância para a temperatura do reator em função das variáveis manipuladas apresentadas.

	SQ	GL	MQ	Fcalculada	Ftabelada.	Fcalc/Ftab
Regressão	19934,35	10	1993,435	1392,535	2.136	651.93
Resíduo	47,24	33	1,4315			
Total	19981,59	43				

Os coeficientes de regressão para o modelo semi-empírico são apresentados na tabela 4.26.

Tabela 4.26. Coeficientes de regressão para o modelo semi-empírico para a TR

Regr. Coefficients; Var.:TR; R-sqr=,99764; Adj:,.99639 (2**(5) central composite, nc=32 ns=10 n0=2 Runs=44, 5 factors, 1 Blocks, 59 Runs; MS Residual=1,243243						
Factor	Regressn Coeff.	Std.Err.	t(38)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	-346,36072085	192,537	-1,79893	0,079976	-736,13	43,411
(1)TMM (L)	9,75839259	7,437	1,31219	0,197328	-5,30	24,813
TMM (Q)	-0,13288354	0,119	-1,11380	0,272362	-0,37	0,109
(2)TAV (L)	0,99116981	1,487	0,66640	0,509181	-2,02	4,002
TAV (Q)	-0,00732378	0,005	-1,53465	0,133154	-0,02	0,002
(3)TAIBN (L)	291,41812792	735,661	0,39613	0,694224	-1197,85	1780,686
TAIBN (Q)	-1606,82054403	1171,257	-1,37188	0,178147	-3977,91	764,265
(4)TAcetald(L)	40,39018885	49,578	0,81468	0,420335	-59,98	140,756
TAcetald(Q)	-7,22212793	5,303	-1,36202	0,181212	-17,96	3,512
(5)Tj (L)	1,79757951	0,398	4,51405	0,000060	0,99	2,604
Tj (Q)	-0,00118291	0,000	-3,45785	0,001357	0,00	0,000
1L by 2L	-0,00696320	0,034	-0,20603	0,837870	-0,08	0,061
1L by 3L	-1,76737869	16,744	-0,10556	0,916490	-35,66	32,128
1L by 4L	0,00523334	1,127	0,00465	0,996318	-2,28	2,286
1L by 5L	-0,01224620	0,009	-1,35334	0,183944	-0,03	0,006
2L by 3L	0,39713298	3,349	0,11859	0,906223	-6,38	7,176
2L by 4L	-0,00055370	0,225	-0,00246	0,998052	-0,46	0,456
2L by 5L	0,00133246	0,002	0,73626	0,466095	0,00	0,005
3L by 4L	-0,48642184	111,624	-0,00436	0,996546	-226,46	225,484
3L by 5L	0,95799314	0,897	1,06850	0,292035	-0,86	2,773
4L by 5L	-0,00430487	0,060	-0,07136	0,943485	-0,13	0,118

O modelo semi-empírico gerado para a temperatura do reator é apresentado a seguir.

$$\begin{aligned}
 TR = & -346,36072085 + 9,75839259 * TMM - 0,13288354 * (TMM)^2 + 0,99116981 * TAV - 0,00732378 * (TAV)^2 + 291,41812792 * TAIBN - \\
 & 1606,82054403 * (TAIBN)^2 + 40,39018885 * TATC - 7,22212793 * (TATC)^2 + 1,79757951 * TJ - 0,00118291 * (TJ)^2 - \\
 & 0,00696320 * TMM * TAV - 1,76737869 * TMM * TAIBN + 0,00523334 * TMM * TATC - 0,01224620 * TMM * TJ + 0,39713298 * TAV * TAIBN \\
 & - 0,00055370 * TAV * TATC + 0,00133246 * TAV * TJ - 0,48642184 * TAIBN * TATC + 0,95799314 * TAIBN * TJ - 0,00430487 * TATC * TJ
 \end{aligned}$$

A precisão do modelo semi-empírico gerado pode ser conferida na figura 4.18.

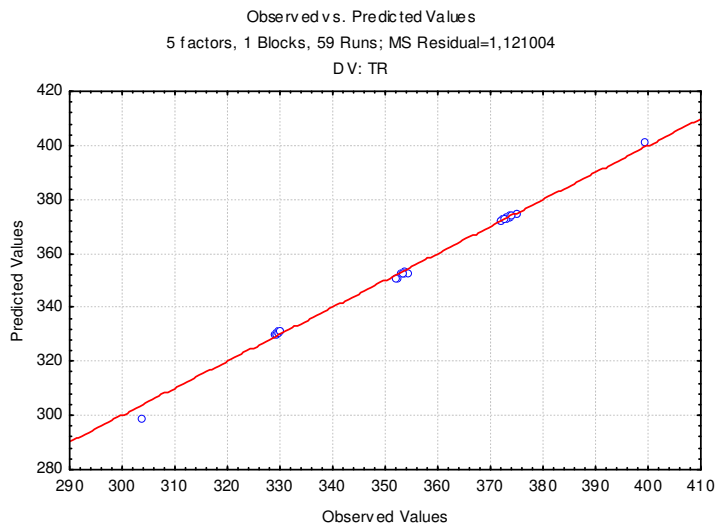
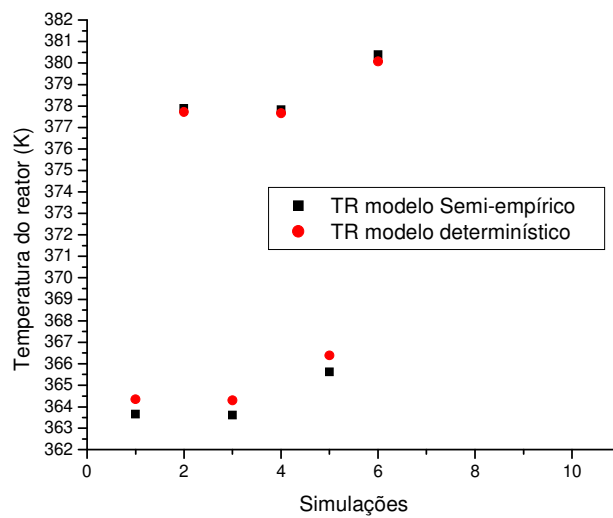


Figura 4.18. Precisão do modelo semi-empírico gerado para a variável temperatura do reator.



Nota-se que o modelo semi-empírico está bem ajustado para a temperatura do reator.

A seguir, têm-se as superfícies de resposta para a temperatura do reator versus as variáveis manipuladas estatisticamente significativas.

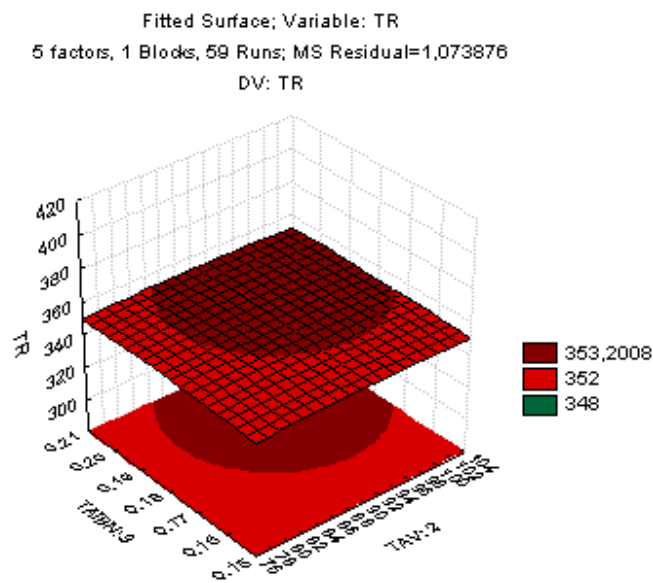


Figura 4.20. Superfície de resposta para a temperatura do reator versus as variáveis manipuladas TJ e TAIBN.

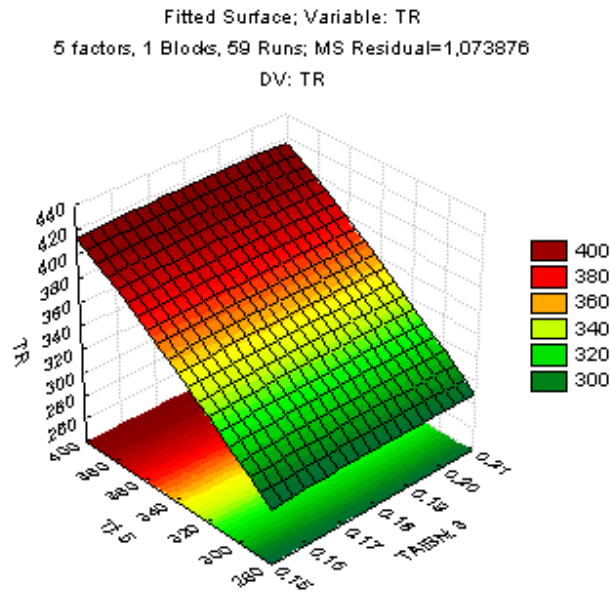


Figura 4.21. Superfície de resposta para a temperatura do reator versus as variáveis manipuladas TJ e TAV.

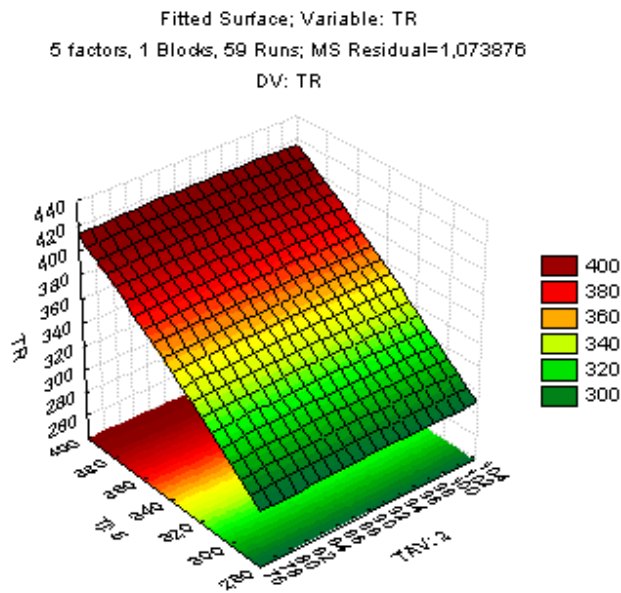


Figura 4.19. Superfície de resposta para a temperatura do reator versus as variáveis manipuladas TAV e TAIBN.

4.4.2.2 Conclusões do planejamento fatorial completo com pontos axiais.

Além de identificar as variáveis manipuladas do reator que produzem maior efeito nas variáveis controladas, o planejamento fatorial completo com pontos centrais

permitiu a obtenção de equações que apresentem o comportamento das variáveis controladas em função das variáveis manipuladas. Isso é interessante por sua evidente contribuição quando utilizada em situações práticas industriais em que se deseja respostas rápidas para a resolução de problemas do processo. Os modelos semi-empíricos tem uma margem de erro associada em suas previsões, mas podem ser usados quando a extrema exatidão nas respostas não é necessária. De fato, deve também ser ressaltado que a imprecisão é conhecida nesta abordagem, enquanto que em procedimentos usuais a interação entre variáveis não é considerada intrinsecamente podendo levar a erros maiores do que os apresentados na metodologia proposta.

Conforme os resultados apresentados no item 4.4.2.1., as variáveis manipuladas que são estatisticamente significativas para cada variável de saída do reator, ao nível de confiança de 95% são:

* Taxa de produção do copolímero:

- ✓ a contribuição linear da temperatura da jaqueta de resfriamento.
- ✓ a contribuição quadrática da temperatura da jaqueta de resfriamento,
- ✓ a contribuição linear da taxa de alimentação do AIBN,

* Fração molar parcial do metacrilato de metila:

- ✓ contribuição linear da temperatura da jaqueta de resfriamento,
- ✓ contribuição linear da taxa de alimentação do metacrilato de metila,
- ✓ contribuição quadrática da temperatura da jaqueta de resfriamento,
- ✓ contribuição linear da taxa de alimentação do acetato de vinila,

* massa molecular média do copolímero:

- ✓ contribuição linear da temperatura da jaqueta de resfriamento,
- ✓ contribuição quadrática da temperatura da jaqueta de resfriamento.

* Temperatura do reator:

- ✓ contribuição linear da temperatura da jaqueta de resfriamento,
- ✓ contribuição linear da taxa de alimentação do AIBN,

- ✓ contribuição quadrática da temperatura da jaqueta de resfriamento.
- ✓ contribuição linear da taxa de alimentação do ATC.

Verificou-se que o planejamento fatorial com pontos axiais (com opções de ortogonalidade e rotacionalidade marcados) foi eficiente em formular modelos semi-empíricos para as variáveis de saída do reator. Os resultados melhores foram observados para a temperatura do reator. Esta variável possui um grau maior de não-linearidade e o modelo não-linear descreveu bem tal comportamento e foi preciso nas predições.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS DE SIMULAÇÕES DO MODELO DETERMINÍSTICO EM MALHA ABERTA

5.1. Introdução

Este capítulo tem por objetivo apresentar os resultados de simulações do modelo determinístico em malha aberta para as variáveis de saída do reator em função de variáveis de entrada, sendo que para isso, utilizou-se dos resultados de planejamento fatorial a fim de promover variações degrau em variáveis que possuem maior influência na variável de saída. A avaliação do comportamento dinâmico para resposta do tipo degrau é interessante para estudos futuros visando a construção de modelo de convolução para desenvolvimento de controlador preditivo do tipo matriz dinâmica e controle genéricos baseados em modelo (MPC).

As simulações a seguir, foram feitas inserindo-se variações-degrau com relação a valores do ponto de estado estacionário do processo fornecido por Congalidis (1989).

5.2. Taxa de produção do copolímero

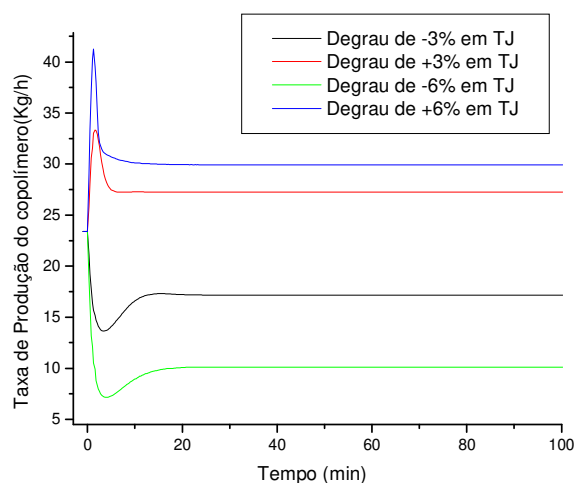


Figura 5.1. – Comportamento dinâmico da taxa de produção, quando há inserção de degrau na temperatura da jaqueta de resfriamento.

A figura 5.1. mostra como a variação em pequenos degraus superiores na temperatura da jaqueta provoca um efeito brusco no sentido de aumentar a taxa de produção do copolímero. Pode-se deduzir que tal comportamento afetará o tempo de residência, que deverá diminuir quando a temperatura da jaqueta é maior. Quando a temperatura da jaqueta diminui, de acordo com a variação degrau indicada, o efeito na taxa de produção é muito significativo, mas não é tão brusco quando o observado com relação à variação degrau superior para a TJ.

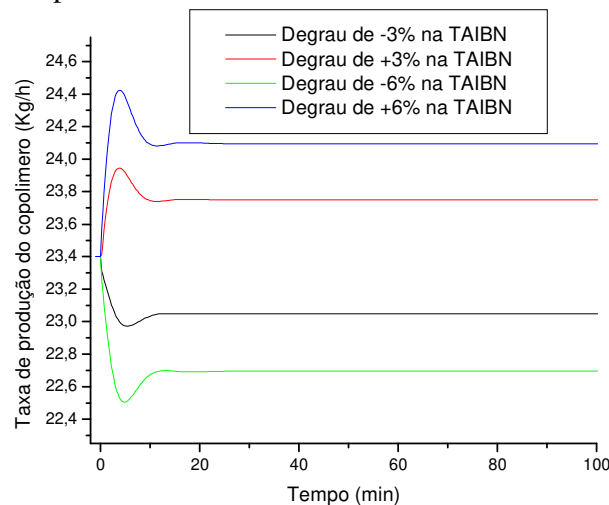


Figura 5.2. Comportamento dinâmico da taxa de produção, quando há inserção de degrau na taxa de alimentação do iniciador AIBN.

A figura 5.2. indica que quando o sistema reacional recebe variações degrau positivas para a taxa de alimentação de AIBN, nota-se um efeito positivo na taxa de produção do copolímero. O comportamento inverso é observado. Este comportamento pode representar que o sistema apresenta resposta aproximadamente linear dentro da faixa estudada.

5.3 Fração molar parcial do metacrilato de metila no copolímero.

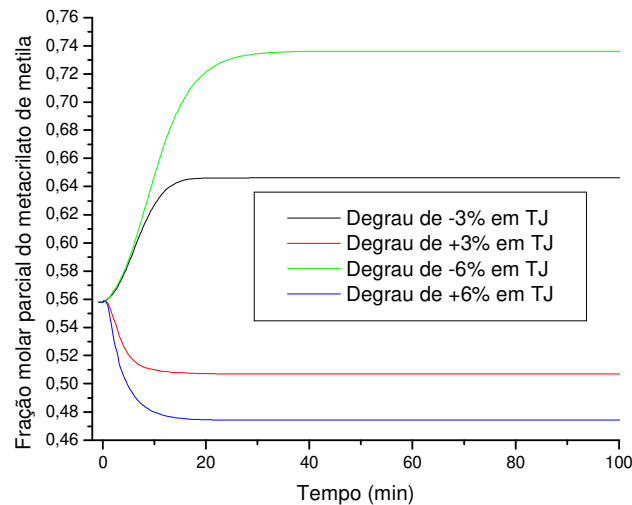


Figura 5.3 – Comportamento dinâmico da fração molar parcial do metacrilato de metila, quando há inserção de degrau na temperatura da jaqueta de resfriamento.

A figura 5.3. é interessante pois apresenta o efeito da temperatura do sistema reacional (medido indiretamente por TJ e diretamente por TR) a fração molar parcial do MM, o que influencia diretamente a qualidade da resina. Quando a temperatura da jaqueta aumenta do ponto de estado estacionário para degraus superiores, a resina tenderá a aumentar as propriedades adesivas devido à maior incorporação de acetato de vinila na resina. A cristalinidade da resina tenderá a diminuir e conseqüentemente a transparência aumentará. Em operações industriais alguns aditivos são adicionados nesta fase para atingir diferentes graus de transparência sem ser afetado pela cristalinidade.

O comportamento oposto é verificado quando a temperatura do sistema reacional diminui de acordo com a variação degrau estudada; neste caso, a resina tenderá a uma cristalinidade maior, a resina será mais borrachosa, com maior dureza, resistência química, resistência às intempéries, resistência ao impacto, transparência e a capacidade de refletir a luz.

Interessante notar é que a condição de estado estacionário do modelo, a taxa de alimentação do MM é de 18 kg/h enquanto que a taxa de alimentação do AV é de 90 kg/h, à temperatura de reação de 353,01K. Nessas condições, a fração molar parcial do MM no copolímero é de 0,56. Conforme mencionado no capítulo 3, o MM é mais reativo do que o AV e o radical formado pelo MM é mais estável do que o radical AV^{\bullet} . As constantes das

taxas de velocidades de propagação favorecem a propagação entre o macroradical AV^{\bullet} e o monômero MM, e em segundo lugar, a propagação com o monômero AV. O radical AV^{\bullet} é mais instável em solução do que o radical MM^{\bullet} , o que indica que o radical MM^{\bullet} terá maior tendência de formação; mas, quando formado, o radical AV^{\bullet} reage rapidamente. Quando a temperatura do sistema aumenta, as constantes cinéticas de velocidade de iniciação e propagação aumentam conforme a equação de Arrhenius. Assim, as reatividades dos monômeros aumentarão. Conforme mencionado no capítulo 3, a reatividade (r) é a razão entre constantes de taxas de propagação:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \text{ e } r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}},$$

Deste modo, não havendo alteração nas taxas de alimentação dos monômeros, uma maior quantidade de AV estará reagindo na propagação, provocando um decréscimo na fração molar parcial do MM no copolímero, conforme apresentado na figura 5.3.

A figura 5.4 apresenta o comportamento da fração molar parcial do MM em função da taxa de alimentação de AV.

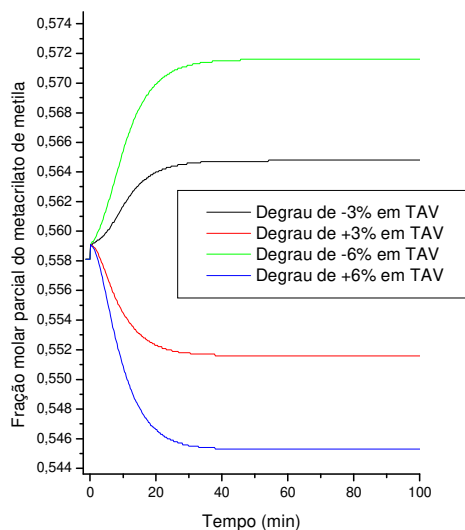


Figura 5.4 – Comportamento dinâmico da fração molar parcial do metacrilato de metila, quando degrau na taxa de alimentação do acetato de vinila.

Comparando as figuras 5.3 e 5.4, nota-se que a temperatura do sistema reacional (medida indireta através de TJ) tem um efeito muito maior sobre a fração molar parcial de

MM do que a taxa de alimentação do acetato de vinila. O efeito da temperatura causará mudanças nas velocidades de reação. Assim, o efeito da concentração do AV então é menor do que o efeito da temperatura do sistema.

A figura 5.5 apresenta o comportamento esperado para a fração molar parcial de MM quando se aumenta e diminui a taxa de alimentação de MM.

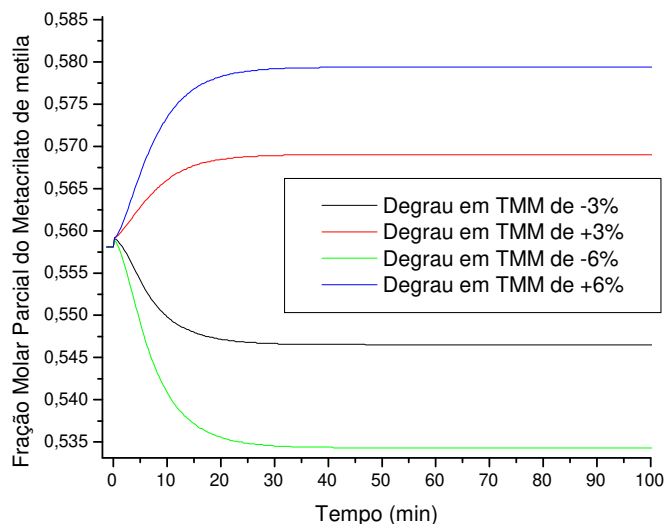


Figura 5.5 – Comportamento dinâmico da fração molar parcial do metacrilato de metila perante degrau na taxa de alimentação do metacrilato de metila.

5.4 Massa molecular média do copolímero.

A figura 5.6 apresenta o efeito de variações degrau na TJ na massa molecular média do copolímero.

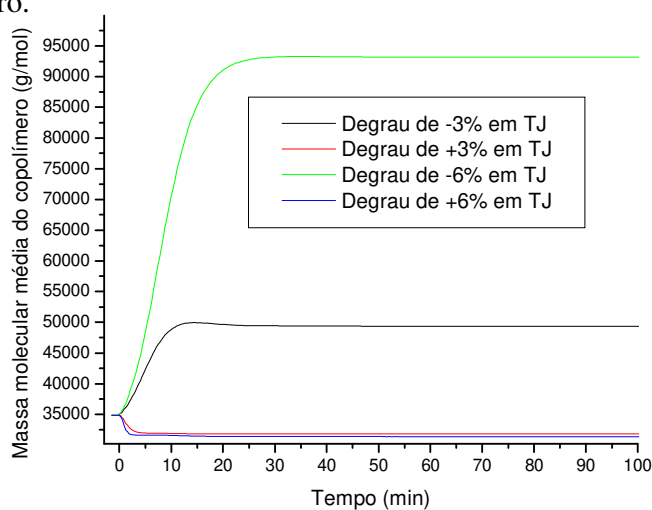


Figura 5.6 – Comportamento dinâmico da massa molecular média do copolímero perante degrau na temperatura da jaqueta de resfriamento.

Na figura 5.6. verifica-se que quando a temperatura do reator aumenta, de acordo com a variação degrau na TJ, a massa molecular média tenderá a diminuir, pois quando a temperatura do reator aumenta, a velocidade de decomposição do AIBN aumenta, conforme as equações de Arrhenius e de velocidade cinética de decomposição apresentadas no capítulo 3. Assim, o AIBN será decomposto em uma maior extensão resultando na formação de um número superior de cadeias poliméricas e não havendo alteração nas taxas de alimentação dos monômeros, a massa molecular média diminui devido ao consumo destes em um número maior de cadeias em formação.

Quando há variação degrau para valores inferiores na temperatura da jaqueta a massa molecular média aumentará, sendo que no degrau de -6% na TJ, é observado um grande aumento na massa molecular média. Novamente, o efeito de se diminuir a temperatura do reator causa efeito negativo na decomposição do iniciador, o que significa que um número menor de cadeias poliméricas estarão sendo iniciadas. Não se alterando a taxa de alimentação dos monômeros, a massa molecular média aumentará devido ao consumo dos monômeros por um número menor de cadeias em crescimento.

Tais mudanças na massa molecular causarão efeito nas propriedades mecânicas, térmicas, morfológicas, reológicas e de processamento da resina.

A figura 5.6 apresenta os efeitos na massa molecular média causados por variações degrau na taxa de alimentação de AIBN.

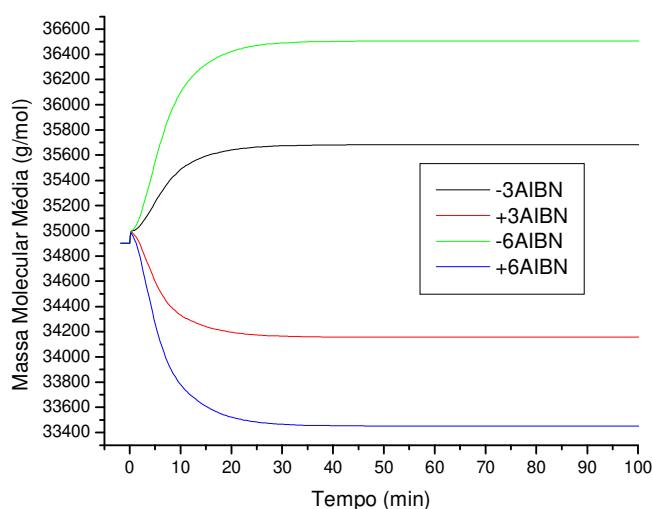


Figura 5.7 – Comportamento dinâmico da massa molecular média do copolímero perante degrau na taxa de alimentação do iniciador AIBN.

Comparando-se as figuras 5.6 e 5.7, nota-se a diferença na resposta massa molecular média. Quando a TJ sofre variação degrau, as velocidades de todas as reações assim como as reatividades dos monômeros aumentam, isso promove variações bruscas na massa molecular média. Quando se tem variação degrau apenas na taxa de alimentação do AIBN, há os efeitos esperados na massa molecular média devido à relação com o número de cadeias poliméricas em formação perante o consumo da mesma quantidade de monômeros. Mas, o comportamento observado na figura 5.7 para a massa molecular média é mais “suave” pois as velocidades cinéticas de reação de propagação, combinação e término das cadeias não estão sendo alteradas.

5.5. Temperatura do reator

A figura 5.8 indica o efeito direto da temperatura da jaqueta de resfriamento sobre a temperatura do reator, sendo que a jaqueta de resfriamento é uma variável manipulada para se controlar a temperatura do reator.

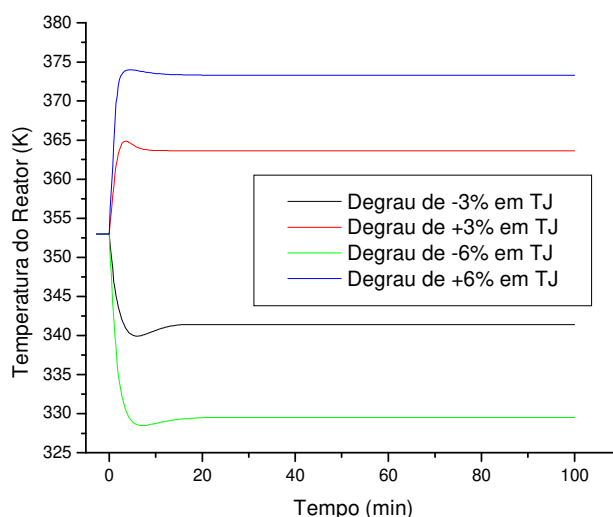


Figura 5.8 – Comportamento dinâmico da temperatura do reator, quando há inserção de degrau na temperatura da jaqueta de resfriamento.

A figura 5.9 apresenta o efeito do iniciador AIBN sobre a temperatura do sistema reacional (TR), o que sugere um caráter exotérmico das reações tanto de decomposição do AIBN quanto do mecanismo de polimerização, levando-se em consideração de que o aumento da temperatura aumenta as velocidades de reações conforme a equação de Arrhenius e equações de taxas de velocidades cinéticas.

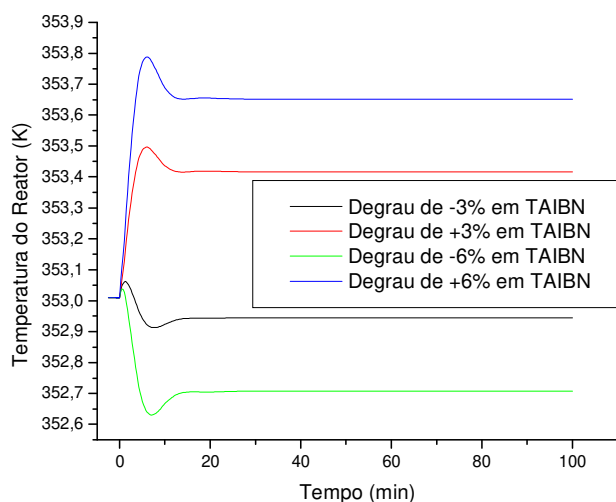
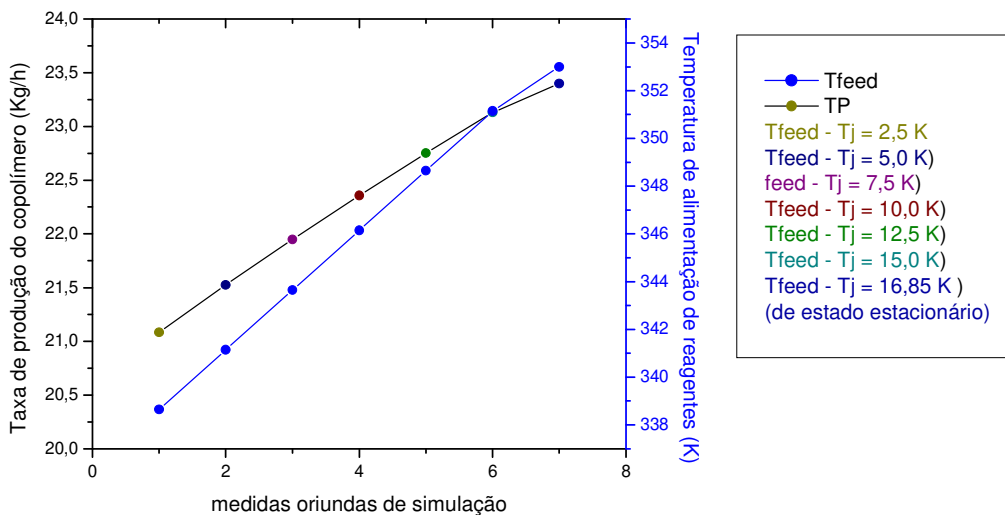


Figura 5.9– Comportamento dinâmico da temperatura do reator, quando há inserção de degrau na taxa de alimentação do iniciador AIBN.

5.6. Considerações e simulações adicionais

Neste caso de estudo, o reator é do tipo CSTR, sendo que a temperatura do reator é dada pela temperatura de alimentação dos reagentes, e é controlada pela temperatura da jaqueta de resfriamento. Nota-se que de acordo com o ponto de estado estacionário do processo fornecido por Congalidis (1989), a temperatura de alimentação dos reagentes é 353,05 K, a temperatura do reator é 353,01 K enquanto que a temperatura da jaqueta de resfriamento é 336,15 K, perfazendo uma diferença de 16,85 K entre TR e TJ. Fez-se algumas simulações para avaliar o comportamento das variáveis de saída do reator quando se diminui a diferença de temperatura do reator e da jaqueta para valores abaixo de 5 K e acima deste valor até atingir a diferença apresentada pelo ponto de estado estacionário. Para isso, inseriram-se mudanças na temperatura de alimentação dos reagentes e manteve-se constante a T_j em 336,15 K; pois se alterássemos a T_j , a temperatura do reator automaticamente seria alterada de acordo com o modelo determinístico permanecendo a diferença de 16,85 K entre tais.

Tais simulações adicionais em outras condições operacionais são apenas para efeito de comparação do comportamento das variáveis de saída do reator em cada condição.



Desta forma, a taxa de produção tem o seguinte comportamento, quando se altera o valor da temperatura de alimentação dos reagentes:

Figura 5.10. Taxa de Produção do copolímero obtida em condições operacionais diferentes.

Os resultados de simulação para a fração molar parcial de metacrilato de metila no copolímero são:

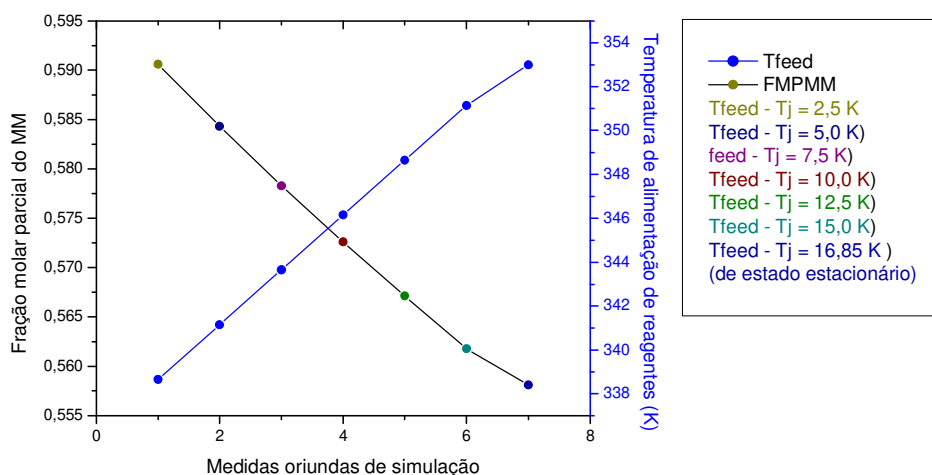


Figura 5.11. Fração Molar Parcial do Metacrilato de Metila em condições operacionais diversas.

Os resultados de simulação para a massa molecular média são:

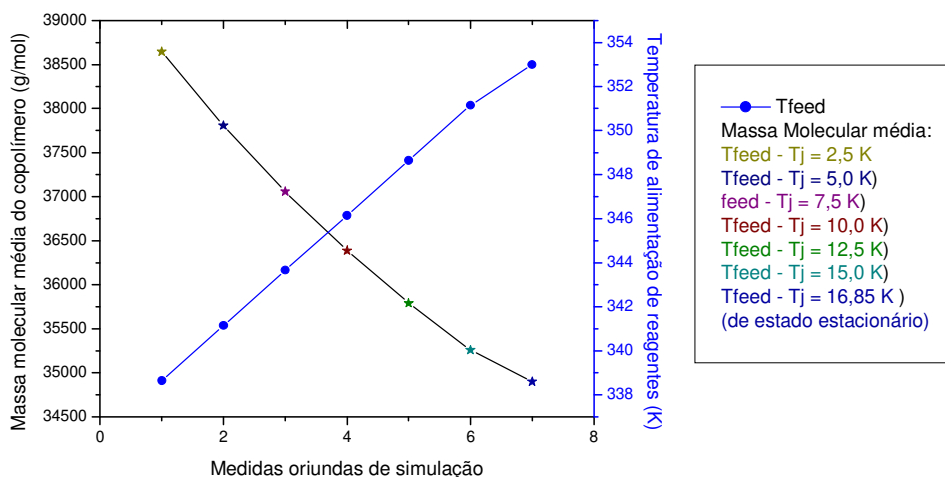


Figura 5.12. Massa molecular média do copolímero obtida em diferentes condições operacionais

A figura a seguir mostra a aproximação da temperatura do reator e temperatura de alimentação dos reagentes nas simulações adicionais efetuadas.

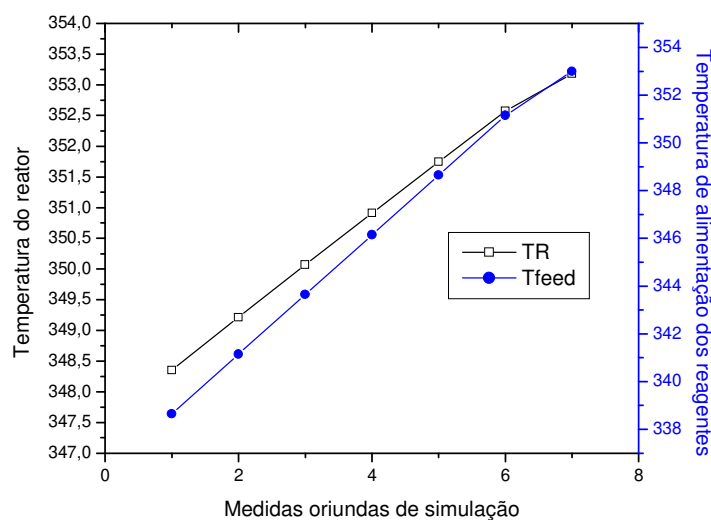


Figura 5.13. Aproximação da temperatura do reator e temperatura de alimentação dos reagentes

A temperatura do reator se aproxima da temperatura de alimentação dos reagentes da forma:

As simulações seguintes foram feitas utilizando a temperatura de alimentação de reagentes próxima à temperatura da jaqueta (valor do ponto de estado estacionário), contando com uma diferença de temperatura de 2,5 K, 5 K e 7,5 K. Fez-se variações de grau

em TJ com relação ao valor do ponto de estado estacionário de -6% , -3% , 0% , $+3\%$ e $+6\%$, de modo que as simulações tiveram as variações como mostra a tabela 5.1.

Tabela 5.1. Variações operacionais e degrau consideradas nas simulações adicionais.

Tipo da simulação	Degrau em TJ	TJ	Tfeed	Tfeed -TJ
a	-6 %	315,981	338,65	22,669 K
a	-3%	326,0655	338,65	12,584 K
a	0 %	336,15	338,65	2,5 K
a	+ 3 %	346,2305	338,65	-7,580 K
a	+ 6 %	356,319	338,65	-17,669 K
b	-6 %	315,981	341,15	25,169 K
b	-3%	326,0655	341,15	15,084 K
b	0 %	336,15	341,15	5 K
b	+ 3 %	346,2305	341,15	-5,08 K
b	+ 6 %	356,319	341,15	-15,169 K
c	-6 %	315,981	343,65	27,669 K
c	-3%	326,0655	343,65	17,584 K
c	0 %	336,15	343,65	7,5 K
c	+ 3 %	346,2305	343,65	-2,580 K
c	+ 6 %	356,319	343,65	-12,669 K
EE	-6 %	315,981	353,15	37,169 K
EE	-3%	326,0655	353,15	27,084 K
EE	+ 3 %	346,2305	353,15	7,0 K
EE	+ 6 %	356,319	353,15	-3,169 K

As simulações obtidas a partir das condições apresentadas na tabela 5.1 serão apresentadas a seguir.

5.6.1. Taxa de produção

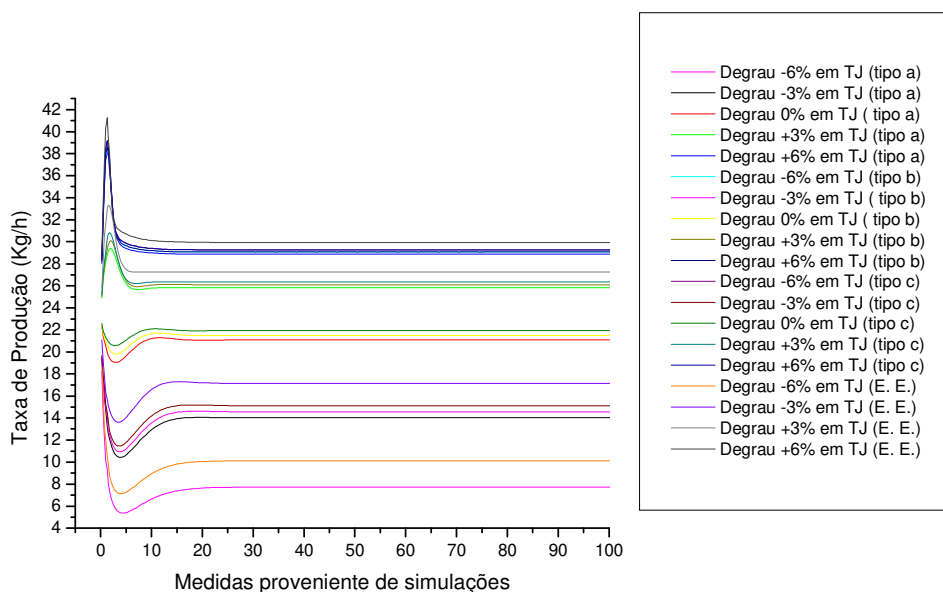


Figura 5.13. Taxa de Produção do copolímero obtida em diferentes condições operacionais.

É interessante notar que nas simulações do tipo (a) que as variações de degrau em TJ de +3 % e +6% fazem com que TJ assumam valores acima da temperatura de alimentação do reator, e conseqüentemente, maior do que a temperatura do reator.

5.6.2. Fração Molar parcial de metacrilato de metila

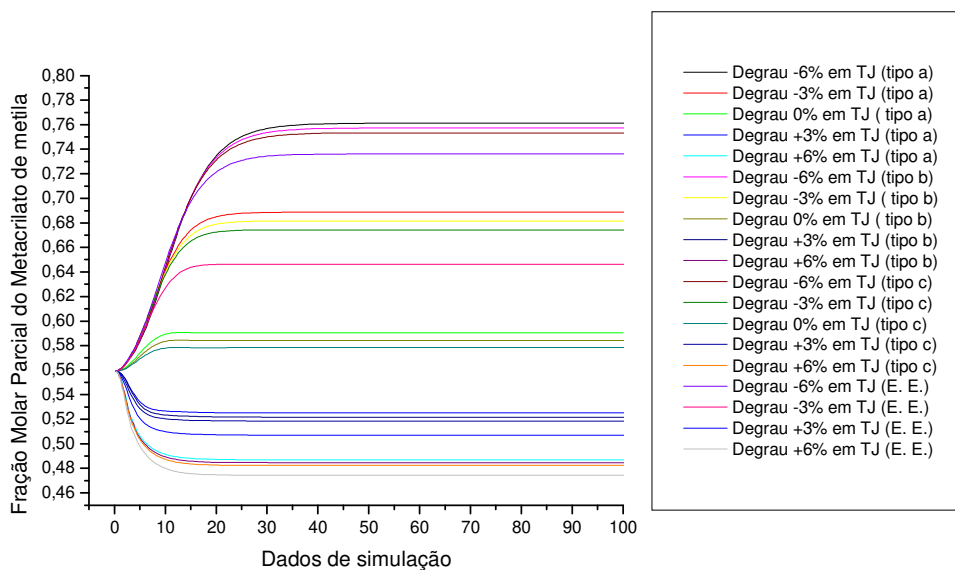


Figura 5.14. Fração Molar parcial do metacrilato de metila em diferentes condições operacionais

5.6.3. Massa molecular média do copolímero

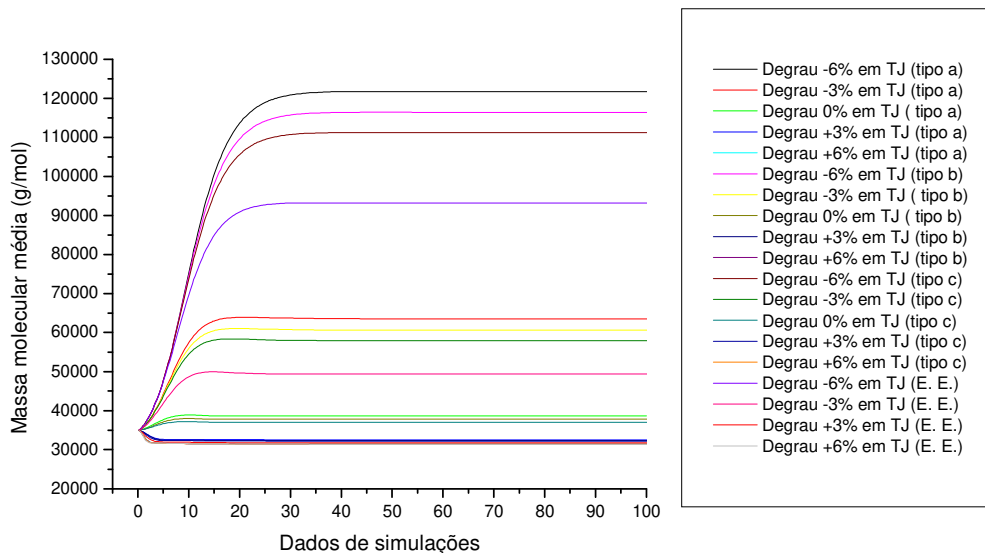


Figura 5.15. Massa molecular média obtida em diversas condições operacionais.

5.6.4. Temperatura do reator

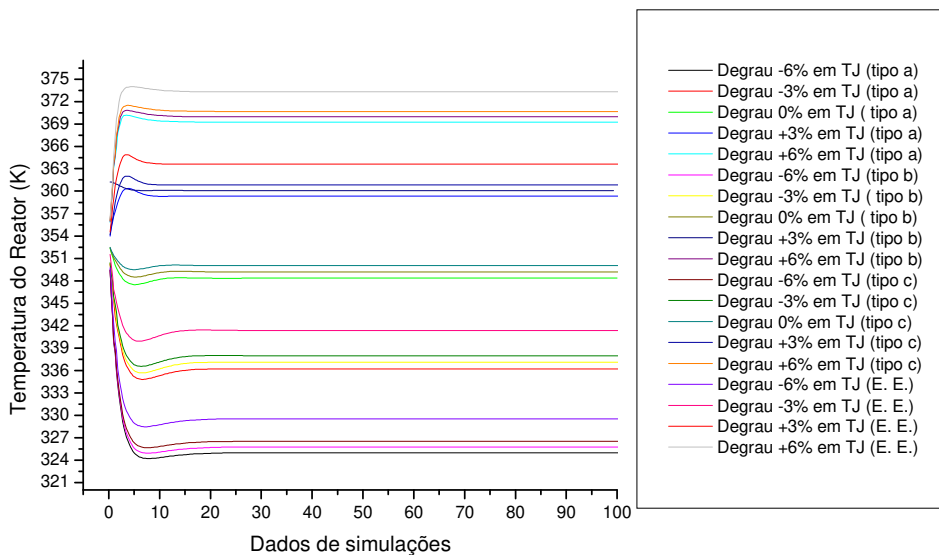


Figura 5.16. Temperatura do reator obtida em condições operacionais diversas.

5.7. Conclusões

Este capítulo teve por objetivo uma análise de sensibilidade das variáveis de saída do reator, e não a busca de condições ótimas do processo. Assim, foi considerado na modelagem nebulosa as condições operacionais relativas ao ponto de estado estacionário do processo fornecido por Congalidis, 1989. As simulações adicionais realizadas em outras condições operacionais tiveram apenas o efeito de comparação com os resultados obtidos a partir das simulações usando as condições operacionais padrões.

A partir dos resultados de simulação em malha aberta, confirmou-se o comportamento inverso de algumas variáveis de saída do reator com relação às variáveis manipuladas estatisticamente significantes. Quando há variação degrau positiva na temperatura da jaqueta de resfriamento, ocorre um decréscimo na fração molar parcial do MM e na massa molecular do copolímero. Também é observado que quando a taxa de alimentação de AIBN sofre variação degrau positiva, há um decréscimo na massa molecular média. Comportamentos contrários são observados.

No processo industrial, a temperatura da jaqueta de resfriamento é usada para se controlar a temperatura do reator, que por sua vez, tem efeito direto na ativação do iniciador AIBN que pelo efeito da temperatura, sofre decomposição térmica.

O efeito que o degrau positivo na temperatura da jaqueta tem na decomposição do AIBN é direto. Quanto maior a temperatura, maior a extensão da decomposição do AIBN e a extinção deste na mistura reacional.

Conforme mencionado no capítulo 4, cada molécula de AIBN que decompõe gera duas moléculas de radicais livres. Desta forma, pela ação da temperatura, há um efeito quadrático positivo na formação das moléculas poliméricas a serem propagadas, e um efeito quadrático negativo na taxa de consumo dos monômeros. Não havendo acréscimo na taxa de alimentação dos monômeros, o peso molecular tem um ligeiro declínio, como se nota na figura 5.6.

Algumas previsões a respeito às características do produto, com relação a mudanças na fração molar parcial e massa molecular média poderão ser melhor estudadas e

testadas na possibilidade da implantação de uma planta piloto do processo e por meio de pesquisas na área de reologia do copolímero.

As previsões citadas neste capítulo com relação à qualidade e características do produto foram baseadas em mudanças na estrutura molecular e são os parâmetros básicos para definir tais características, mas variáveis relativas à reologia também causam mudanças nas características da resina.

CAPÍTULO 6

SISTEMAS NEBULOSOS

6.1.Introdução

Este capítulo tem por objetivo apresentar os fundamentos de lógica nebulosa bem como os métodos de cálculo empregados. Também será apresentado que tipos de modelos nebulosos podem ser elaborados a partir de conceitos de lógica nebulosa. Um termo sinônimo para lógica nebulosa (português) é *Lógica Fuzzy*, que é um termo sinônimo e bastante conhecido.

Em Simões, 1999 é possível encontrar uma descrição excelente dos princípios e aplicações de Lógica nebulosa, sendo esta referência a base deste capítulo na descrição teórica.

6.2.Conjuntos nebulosos

Na teoria clássica dos conjuntos, um elemento x do universo U pertence ou não a um conjunto A , de modo que, pode ser expresso por uma função característica. (Simões, 1999):

$$f_A(x) = \begin{cases} 1 & \text{se } x \in A \\ 0 & \text{se } x \notin A \end{cases}$$

ou seja,

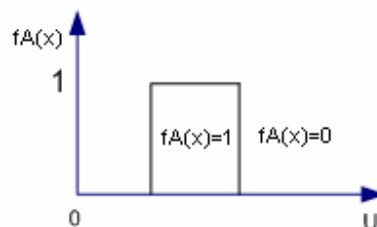


Figura 6.1. Pertinência do elemento x no universo U

O conceito de conjuntos nebulosos foi introduzido por L.A.Zadeh em 1965 como uma generalização da idéia de um conjunto clássico. O conceito de *fuzziness* generaliza tal função característica e expressa um conjunto de pares ordenados (Simões, 1999):

$$A = \{\mu_A(x) / x \mid x \in U\}$$

U é o universo de discurso e representa o intervalo numérico de todos os possíveis valores reais que uma variável específica pode assumir e $\mu_A(x)$ é a função de pertinência do elemento x no conjunto A e é definida como o mapeamento de x no intervalo [0,1] (Simões, 1999):

$$\mu_A(x) : x \rightarrow [0,1]$$

A função de pertinência $\mu_A(x)$ pode ser uma função contínua ou discreta e sempre indica o grau de compatibilidade entre um elemento x do universo de discurso U e o conjunto A, ou seja, o quanto x pertence ao conjunto A. Isso significa que um elemento pode ser membro de um conjunto parcialmente, indicado por um valor fracionário dentro deste intervalo numérico (Simões, 1999):

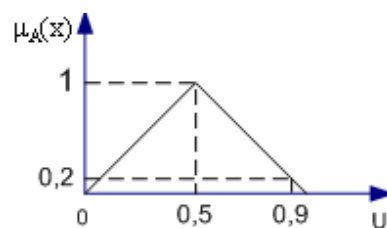


Figura 6.2. – Função de pertinência nebulosa $\mu_A(x)$ do elemento x no conjunto A.

O ponto em que $\mu_A(x) = 0,5$ é chamado de ponto de “crossover” e um conjunto nebuloso cujo suporte é um único ponto em U com $\mu_A(x) = 1$ é chamado de “singleton”. O conjunto suporte de um conjunto nebuloso A é o conjunto de elementos no universo U para os quais $\mu_A(x) \geq 0$.

Uma notação formal para se representar um conjunto nebuloso A, quando o universo de discurso U é discreto, pode ser observada pela equação abaixo. (Simões, 1999)

$$A = \frac{\mu_A(x_1)}{x_1} + \dots + \frac{\mu_A(x_n)}{x_n} = \sum_{i=1}^n \frac{\mu_A(x_i)}{x_i} \quad \text{equação 6.1}$$

Quando U é um universo de discurso contínuo, temos:

$$A = \int_U \mu_A(x) / x \quad \text{equação 6.2}$$

Uma função de pertinência pode ser definida por um conjunto de pares ordenados $\{\mu_A(x)/x\}$ ou por funções analíticas contínuas (triangulares, trapezoidais, gaussianas, etc), como mostra a figura 6.3:

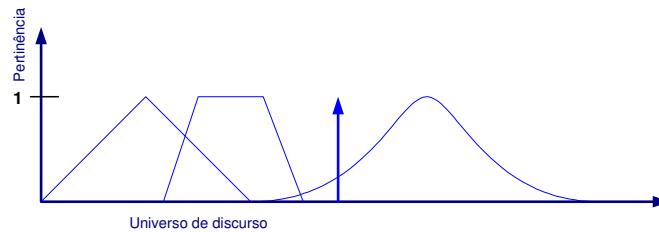


Figura 6.3. Exemplos de funções de pertinência

A representação matemática de uma função gaussiana, por exemplo, é dada por:

$$\mu(x) = \exp\left(-\frac{(x-c)^2}{2\sigma}\right) \quad \text{equação 6.3}$$

sendo que \exp é uma função exponencial, c é o centro e σ é o desvio padrão da função gaussiana. (Simões, 1999)

Os formatos das funções de pertinência frequentemente encontrados são triângulos e trapézóides, mas em casos onde um desempenho suave é de importância crítica, funções do tipo $\cos^2(x)$, gaussiana, sigmóide e spline cúbico (S-shape) podem ser usadas. (Simões, 1999)

Um conjunto nebuloso é completamente definido por seu vetor de pertinências:

$$A = \{\mu_1(x), \mu_2(x), \dots, \mu_n(x)\} \quad \text{equação 6.4.}$$

Uma função de pertinência é um número nebuloso X ou conjunto nebuloso, com alguns atributos como mencionados a seguir (Simões, 1999):

- X deve ser normal: $\text{Max } \mu_x(u) = 1, u \in U$

Para elementos $u \in U$, a altura máxima da função de pertinência deve ser 1.

- X deve ser convexo: $\mu_x[\lambda u_1 + (1 - \lambda) u_2] \geq \min [\mu_x(u_1), \mu_x(u_2)]$ para $u_1, u_2 \in U, \lambda \in [0,1]$

A convexidade contém informações sobre a conectividade interior, e a forma do número nebuloso. Ou seja, previne os “vales” dentro dos extremos.

- Funções de pertinência devem ser completas. Isso significa que o conjunto de funções de pertinência associado a uma variável específica deve cobrir todo o universo de discurso desta variável.
- Também é possível usar funções de pertinência diferentes para cada variável.

6.2.1. Operações dos Conjuntos nebulosos

Na teoria dos conjuntos nebulosos, o complemento, a intersecção e a união são implementadas por famílias de operações. Como exemplo, sejam dois conjuntos nebulosos A e B em X, o complemento A^c , a intersecção $A \cap B$ e a união $A \cup B$, são caracterizados respectivamente por (Simões, 1999):

a) Complemento

O complemento, de um conjunto nebuloso A com função de pertinência $\mu_A(X)$ é definido como:

$$\mu_{A^c}(X) = 1 - \mu_A(X) \quad \text{equação 6.5}$$

O complemento equivale ao conectivo de negação “não”.

b) Intersecção

A intersecção $A \cap B$ de conjuntos nebulosos A e B definidos em um universo de discurso U, é um conjunto nebuloso tendo função de pertinência $\mu_{A \cap B}(x)$ como é apresentado pela equação 6.6:

$$\mu_{A \cap B}(x) = \min(\mu_A(x), \mu_B(x)) \quad \text{equação 6.6}$$

A intersecção equivale ao conectivo “e”. sendo é implementada por um operador norma triangular ou norma-t, representado por t. A norma-t é uma função de duas entradas definida nos domínios $[0,1] \times [0,1] \rightarrow [0,1]$, onde “X” denota o operador de produto cartesiano.

A função de pertinência $\mu_{A \cap B}(x)$, sendo $x \in X$ pode ser definida ponto a ponto por:

$$\mu_{A \cap B}(x) = \mu_A(x) t \mu_B(x) \leq \min(\mu_A(x), \mu_B(x)) \quad \text{equação 6.7.}$$

O operador- t indica um mapeamento entre duas funções de pertinência nebulosas, cada uma no intervalo $[0,1]$; assim, a operação- t é executada entre tais, ponto a ponto. Tal função de mapeamento deve satisfazer algumas condições:

Condições de contorno:

$$n \ t 0 = 0 \quad \forall x \in [0,1] \quad (a)$$

$$n \ t 1 = x \quad \forall x \in [0,1] \quad (b)$$

A condição (a) serve para manter a consistência com a observação em um diagrama de Venn, onde a intersecção de qualquer conjunto nebuloso (n) com o conjunto vazio é certamente o próprio conjunto vazio. A condição (b) indica que a intersecção de qualquer conjunto nebuloso com o conjunto universal deve ser o próprio conjunto.

As normas- t possuem algumas propriedades:

- ✓ Propriedade comutativa: $x \ t \ y = y \ t \ x$
- ✓ Propriedade associativa: $x \ t \ (y \ t \ z) = (x \ t \ y) \ t \ z$
- ✓ Condições monotônicas: para $x \leq y$ e $w \leq z$, $x \ t \ w \leq y \ t \ z$

c) União

A operação união, equivalente ao conectivo “ou” e inclui ambos os conjuntos nebulosos A e B definidos no universo de discurso X.

A função de pertinência com $\mu_{A \cup B}(x)$ da união $A \cup B$ é definida pela equação 6.7:

$$\mu_{A \cup B}(x) = \max(\mu_A(x), \mu_B(x)) \quad \text{equação 6.8}$$

A função de pertinência $\mu_{A \cup B}(x)$, $x \in U$, obtida pelo uso do operador de união, a norma- s ou conorma- t . A união pode ser definida ponto a ponto por:

$$\mu_{A \cup B}(x) = \mu_A(x) \ s \ \mu_B(x) \leq \max(\mu_A(x), \mu_B(x)) \quad \text{equação 6.9.}$$

onde s é a co-norma triangular de união generalizada. A norma- s é uma função de duas entradas definida nos domínios $s : [0,1] \times [0,1] \rightarrow [0,1]$, onde “X” denota o operador de

produto cartesiano. O operador- s indica um mapeamento entre duas funções de pertinência nebulosas, cada uma delas no intervalo $[0,1]$.

A norma- s deve satisfazer as condições:

- ✓ Condições de contorno: $u \ s \ 0 = u \ \forall u \in [0,1]$ (a)

$$u \ s \ 1 = 1 \ \forall u \in [0,1] \text{ (b)}$$

Sendo que a condição (a), serve para manter a consistência com a observação em um diagrama de Venn, onde a união de qualquer conjunto com o conjunto vazio é o próprio conjunto vazio. A condição (b) indica que a união de qualquer conjunto nebuloso com o conjunto universal deve ser o conjunto universal. (Simões, 1999)

As normas- s possuem as seguintes propriedades:

- ✓ Propriedade comutativa: $x \ s \ y = y \ s \ x$
- ✓ Propriedade associativa: $x \ s \ (y \ s \ z) = (x \ s \ y) \ s \ z$
- ✓ Condições monotônicas: para $x \leq y$ e $w \leq z$, $x \ s \ w \leq y \ s \ z$.

A seguir será apresentado uma lista de propriedades dos conjuntos nebulosos referentes a operações de intersecção e união de subconjuntos nebulosos. Tais propriedades são as mesmas da teoria dos conjuntos clássicos.

6.2.2. Propriedades dos Conjuntos nebulosos

Assumindo que A , B e C são subconjuntos de X , as seguintes propriedades são válidas (Simões, 1999):

- a) **Involução:**

$$(A^c)^c = A$$

- b) **Propriedade Comutativa:**

$$A \cup B = B \cup A \quad \text{e} \quad A \cap B = B \cap A$$

- c) **Propriedade Associativa:**

$$A \cup (B \cap C) = (A \cup B) \cap C \quad \text{e} \quad A \cap (B \cup C) = (A \cap B) \cup C$$

d) Propriedade Distributiva:

$$A \cap (B \cup C) = (A \cap B) \cup (A \cap C) \quad \text{e} \quad A \cup (B \cap C) = (A \cup B) \cap (A \cup C)$$

e) Idempotência:

$$A \cup A = A \quad \text{e} \quad A \cap A = A$$

f) conjunto nebuloso e o seu complemento

$$A \cap A^c \neq \emptyset \quad \text{e} \quad A \cup A^c \neq X$$

g) conjunto nebuloso e o conjunto nulo:

$$A \cup \emptyset = A \quad \text{e} \quad A \cap \emptyset = \emptyset$$

conjunto nebuloso e o conjunto universal

$$A \cap X = A \quad \text{e} \quad A \cup X = X$$

h) Leis de De Morgan

$$(A \cap B)^c = A^c \cup B^c \quad \text{e} \quad (A \cup B)^c = A^c \cap B^c$$

Sejam A e B dois conjuntos nebulosos no universo de discurso X, assim (Simões, 1999):

- A e B são iguais, denotado por $A = B$, se e somente se $\forall x \in X, \mu_A(x) = \mu_B(x)$;
- A está contido em B (no sentido fraco), denotado por $A \subseteq B$, se e somente se $\forall x \in X, \mu_A(x) \leq \mu_B(x)$;
- O menor conjunto nebuloso definível em X, no sentido da inclusão, é o conjunto nebuloso \emptyset , dado por $\forall x \in X, \mu_{\emptyset}(x) = 0$;

Independente do tipo de operadores que implementam a intersecção e a união, os conjuntos nebulosos possuem a seguinte propriedade:

- $A \cup B \supseteq A \supseteq A \cap B$

A cardinalidade de um conjunto nebuloso A é dada por:

- $|A| = \sum_{x \in X} \mu_A(x)$, para X discreto
- $|A| = \int_X \mu_A(x)$, para X contínuo

A cardinalidade na lógica nebulosa satisfaz as seguintes propriedades:

- $|A| + |B| = |A \cap B| + |A \cup B|$
- $|A| + |A^c| = |X|$

A partir de um conjunto nebuloso A em X, pode-se obter conjuntos “crisp” no universo de discurso X, que representem A de uma forma aproximada. Tais subconjuntos, A_α , chamados de cortes de nível ou cortes- α são definidos por:

- $A_\alpha = \{x \in X / \mu_A(x) \geq \alpha\}$

O suporte de A, denotado por $Su(A)$, agrupa elementos de X que podem ser parcialmente compatíveis com A, e o núcleo de A, denotados por $Nu(A)$, que agrupa elementos de X totalmente compatíveis com A. Assim, o suporte e o núcleo de A são definidos:

- $Su(A) = \{x \in X / \mu_A(x) > 0\} = \lim_{\alpha \rightarrow 0} A_\alpha$
- $Nu(A) = \{x \in X / \mu_A(x) = 1\} = A_1$

Todos os valores $x \in Nu(A)$ são chamados de valores modais de A.

O maior grau de compatibilidade dos elementos do universo X em relação ao conjunto A, chamado de altura de A, é dado por:

- $A_1(A) = \sup_{x \in X} \mu_A(x)$

Um conjunto nebuloso A é dito ser normalizado se e somente se:

- $A_1(A) = 1$

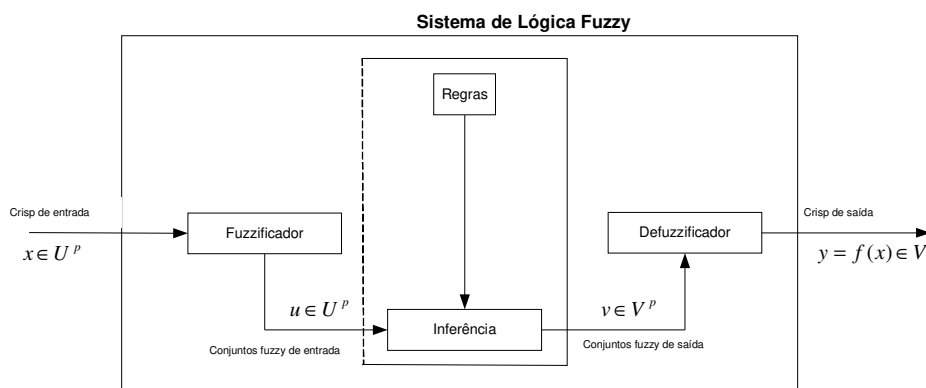
Um conjunto nebuloso A é dito ser convexo em $X \subseteq \mathfrak{R}$ se e somente se seus cortes- α são convexos, isto é:

- $\forall x, y \in X, \mu_A(\lambda x + (1 - \lambda)y) \geq \min(\mu_A(x), \mu_A(y))$ para $\lambda \in [0, 1]$

Seja A um conjunto nebuloso convexo, com $Su(A) = [s_{inf}, s_{sup}]$ e $Nu(A) = [n_{inf}, n_{sup}]$. Um intervalo nebuloso é um conjunto nebuloso normalizado e convexo em \mathfrak{R} tal que a função que descreve $\mu_A(x)$ entre s_{inf} e n_{inf} é aquela entre n_{sup} e s_{sup} são estritamente monotônicas. (Simões, 1999)

6.3. Sistema de Lógica nebulosa

Um sistema de lógica nebulosa pode ser expresso matematicamente como uma combinação linear de funções de base nebulosas, e é um aproximador como uma função universal não linear. Um sistema nebuloso possui quatro componentes: regras, *fuzzificador*, máquina de inferência, e *defuzzificador*. A figura 6.4. descreve um sistema de lógica nebulosa amplamente usado em controladores nebulosos. (Simões, 1999)



6.4. – Sistema de lógica nebulosa.

Em um sistema de múltiplas entradas (x) e múltiplas saídas (y), pode-se aplicar um conjunto de possíveis sinais de entradas, de forma se obter as respectivas saídas. As operações de teoria de conjuntos fornecem um mapeamento entrada-saída, uma combinação desses x e y sinais definidos por conjuntos, análogo às funções de transferência da teoria de sistemas lineares. (Simões, 1999)

Um sistema nebuloso de múltiplas entradas e múltiplas saídas poder ser caracterizado por um conjunto de regras da forma:

Se $var_1 = A$ <conectivo> $var_2 = B$ <conectivo> ... **Então** $var_{01} = C$ <conectivo> ...

Se $var_1 = D$ <conectivo> $var_2 = E$ <conectivo> ... **Então** $var_{01} = E$ <conectivo> ...

.....

.....

onde A, B, C, D e E podem ser conjuntos booleanos (conjuntos clássicos) ou conjuntos nebulosos. O termo <conectivo> representa o operador nebuloso particular, escolhido para expressar a inferência nebulosa, ou a implicação nebulosa desejada.

Uma base de regras nebulosas é muito poderosa por poder ser proveniente de ambos tipos de dados: numéricos ou conhecimentos lingüísticos. Uma variável lingüística é expressa por meio de rótulos (labels) de conjuntos nebulosos. Por exemplo, a temperatura de um reator pode ser uma variável lingüística assumindo os rótulos: baixa, média e alta. Tais rótulos podem ser descritos matematicamente por conjuntos nebulosos. Para dados, um sistema de lógica nebulosa é unicamente um método de aproximação capaz de incorporar ambos tipos de conhecimento em uma maneira matemática unificada. (Simões, 1999)

Uma vez que as regras tenham sido estabilizadas, o sistema de lógica nebulosa pode ser visto como um mapeador de entradas em saídas, sendo que a partir de sinais de entrada o sistema mapeia sinais de saída, e este mapeamento pode ser expresso quantitativamente como $y = f(x)$, sendo que, podem ser obtidas fórmulas implícitas para um mapeamento não linear entre x e y. (Simões, 1999)

A seguir será detalhado cada parte de um sistema nebuloso.

6.3.1. Fuzzificação

Fuzzificação é um mapeamento do domínio de números reais (em geral discretos) para o domínio nebuloso. Isso representa a atribuição de valores lingüísticos, descrições vagas ou qualitativas, definidas por funções de pertinência às variáveis de entrada. (Simões, 1999)

A *fuzzificação* é necessária em ordem para ativar as regras que são em termos de variáveis lingüísticas, que possuem conjuntos nebulosos associados a elas. (Simões, 1999)

A interface de *fuzzificação* usa funções de pertinência contidas na base de conhecimento, convertendo os sinais de entrada em pertinências contidas em um intervalo [0,1] que pode estar associado a rótulos lingüísticos. Desta forma, as variáveis de entrada

são normalizadas em um universo de discurso padronizado. Estas entradas “crisp” são transformadas em conjuntos nebulosos. (Simões, 1999)

Esta transformação pode ser feita através de um *fuzzificador* singular. De acordo com a geometria da função de pertinência, pode-se fazer a inferência em pertinências relativas do conjunto nebuloso CN. Como um exemplo, utilizando como função de pertinência uma função geométrica do tipo triangular, tem-se (Simões, 1999):

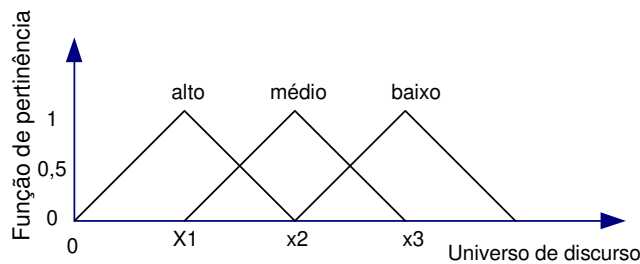


Figura 6.5. Funções de pertinência triangulares

$\mu_{CN}^{alto}(x') = 1$ para $x' = x_1$, e para $x' \neq x_1$ e $0 < x' < x_2$, temos a pertinência: $0 < \mu_{CN}^{alto}(x') < 1$, e $\mu_{CN}^{alto}(x') = 0$ para todos os valores de $x' \in U$ sendo $0 \geq x' \geq x_2$.

onde x' é um elemento de CN' , x é um elemento do universo de discurso U .

Um outro exemplo é dado a partir da figura 6.6, em que, para *fuzzificar* o valor discreto +40, deve-se observar que uma linha vertical passando por este ponto corta as funções de pertinência PM e OS, respectivamente, sem cruzar nenhuma outra função de pertinência como se pode visualizar na figura 6.6. (Simões, 1999)

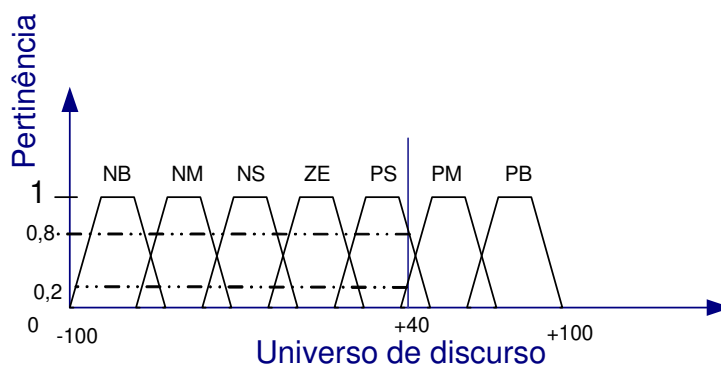


Figura 6.6. Funções de pertinência trapezoidais

Pode se interpretar a figura x do seguinte modo: Quando *fuzzifica-se* o valor discreto +40, as funções de pertinência nebulosas PM e PS possuem grau 0,2 e 0,8,

respectivamente, enquanto que as demais funções possuem grau 0,0. Assim, o número valor discreto +40 é 20% PM e 80% PS. (Simões, 1999)

Assim, o vetor nebuloso equivalente ao número discreto +40 é $\{0;0;0;0;0,8;0,2;0\}$.

Este exemplo mostra que a conversão de um único vetor discreto de uma variável num conjunto nebuloso, consistindo de um número de elementos igual à quantidade de funções de pertinência usadas no processo de *fuzzificação* com 50% de superposição. Se o número de funções de pertinência for M, a *fuzzificação* de um vetor discreto $\{x_1, x_2, \dots, x_n\}$ produzirá N vetores nebulosos p_1, p_2, \dots, p_n chamados de vetores de possibilidades com M elementos cada, onde cada vetor tem dois componentes não-nulos, ou apenas um valor, caso a projeção vertical do número discreto a ser fuzzificado seja idêntica ao ponto onde ocorre o pico da função de pertinência. (Simões, 1999)

A *fuzzificação* é então um pré-processamento de categorias ou classes dos sinais de entrada. Quando um sistema nebuloso é aplicado na área de controle em um processo contínuo, os valores discretos (não-*fuzzy*) das variáveis de entrada podem ser provenientes de sensores das grandezas físicas ou de dispositivos de entrada computadorizados. Um fator de escala pode ser usado para converter os valores reais de entrada para outros que sejam cobertos pelos universos de discursos pré-definidos para cada variável de entrada. (Simões, 1999)

6.3.2. Base do Conhecimento

A base de conhecimento representa o modelo do sistema a ser controlado, sendo constituída pela base de dados (funções de pertinência lingüísticas) e pela base de regras nebulosa lingüísticas. A base de dados fornece as definições numéricas necessárias às funções de pertinência usadas no conjunto de regras nebulosas. (Simões, 1999)

As operações entre conjuntos pertencentes a universos de discurso diferentes, possibilitam a construção da base de conhecimento de um sistema, ou seja, o mapeamento entre sinais. Esses mapeamentos ocorrem entre os conjuntos da variável de entrada $A(u) \in U$, e os conjuntos da variável de saída $B(v) \in V$ através da expressão condicional de inferência (Simões, 1999):

$$A \Rightarrow B$$

Ou:

$$\mathbf{SE} A(u) \mathbf{ENTÃO} B(v)$$

cujos significado é a ligação do conjunto A (definido por seu vetor de pertinências $\mu_A(u)$, $u \in U$), dito *antecedente* (premissa, condição), ao conjunto B (definido por seu vetor de pertinências $\mu_B(v)$, $v \in V$), dito *conseqüente* (resultado ou ação). (Simões, 1999)

Os antecedentes (premissas) são relacionados pelos conectivos lógicos, dados pelo *operador de conjunção (e)*, o *operador de disjunção (ou)* e pelo operador de negação (*não*). (Simões, 1999)

O operador de conjunção (**e**) pode ser tratado matematicamente pela *norma triangular (norma-t)*. Tal operador inclui as operações de intersecção, definidas para $x, y \in [0,1]$ (Simões, 1999):

Intersecção: $x \mathbf{t} y = \min(x, y)$

Produto algébrico: $x \mathbf{t} y = x \cdot y$

Produto drástico: $x \mathbf{t} y = \begin{cases} x & \text{quando } y = 1 \\ y & \text{quando } x = 1 \\ 0 & \text{quando } x, y < 1 \end{cases}$

O operador de disjunção (**ou**) pode ser tratado matematicamente pela *co-norma triangular (norma-s)* de uma união generalizada. A *norma-s* é uma função de duas entradas definida nos domínios $s: [0,1] \times [0,1] \rightarrow [0,1]$, onde “X” denota o operador de produto cartesiano. O operador-s indica um mapeamento entre duas funções de pertinência nebulosas, cada uma delas no intervalo $[0,1]$ e inclui as operações de união (Simões, 1999):

União: $x \mathbf{s} y = \text{Max}(x, y)$

Soma algébrica: $x \mathbf{s} y = x + y - xy$

Soma limitada: $x \mathbf{s} y = \min\{1, x + y\}$

Soma disjunta: $x \mathbf{s} y = \text{Max}\{\min(x, 1 - y), \min(1 - x, y)\}$

$$A \Rightarrow B$$

Ou:

$$\mathbf{SE} A(u) \mathbf{ENTÃO} B(v)$$

cujos significado é a ligação do conjunto A (definido por seu vetor de pertinências $\mu_A(u)$, $u \in U$), dito *antecedente* (premissa, condição), ao conjunto B (definido por seu vetor de pertinências $\mu_B(v)$, $v \in V$), dito *conseqüente* (resultado ou ação). (Simões, 1999)

Os antecedentes (premissas) são relacionados pelos conectivos lógicos, dados pelo *operador de conjunção (e)*, o *operador de disjunção (ou)* e pelo operador de negação (*não*). (Simões, 1999)

O operador de conjunção (**e**) pode ser tratado matematicamente pela *norma triangular (norma-t)*. Tal operador inclui as operações de intersecção, definidas para $x, y \in [0,1]$ (Simões, 1999):

Intersecção: $x \mathbf{t} y = \min(x, y)$

Produto algébrico: $x \mathbf{t} y = x \cdot y$

Produto drástico: $x \mathbf{t} y = \begin{cases} x & \text{quando } y = 1 \\ y & \text{quando } x = 1 \\ 0 & \text{quando } x, y < 1 \end{cases}$

O operador de disjunção (**ou**) pode ser tratado matematicamente pela *co-norma triangular (norma-s)* de uma união generalizada. A *norma-s* é uma função de duas entradas definida nos domínios $s: [0,1] \times [0,1] \rightarrow [0,1]$, onde “X” denota o operador de produto cartesiano. O operador-s indica um mapeamento entre duas funções de pertinência nebulosas, cada uma delas no intervalo $[0,1]$ e inclui as operações de união (Simões, 1999):

União: $x \mathbf{s} y = \text{Max}(x, y)$

Soma algébrica: $x \mathbf{s} y = x + y - xy$

Soma limitada: $x \mathbf{s} y = \min\{1, x + y\}$

Soma disjunta: $x \mathbf{s} y = \text{Max}\{\min(x, 1 - y), \min(1 - x, y)\}$

O operador de negação (**não**) pode ser definido como o complemento de um conjunto nebuloso A , definido para todo $x \in E$, onde E é o universo de discurso. O complemento de A em relação a E , é denominado A' , um conjunto de todos os elementos de $x \in E$ que não são membros de A . O vetor de pertinência do complemento é calculado como segue (Simões, 1999):

$$\mu_{A'}(x) = 1 - \mu_A(x) \quad \text{equação 6.10}$$

As regras podem ser providas por especialistas do processo ou podem ser extraídas de dados numéricos. (Simões, 1999)

Em um controlador nebuloso, é importante que existam tantas regras quantas forem necessárias para mapear totalmente as combinações dos termos das variáveis, isto é, que a base seja completa, garantindo que sempre ao menos uma regra a ser disparada para qualquer entrada. Também é essencial a consistência, ou seja, evitar a possibilidade de contradições e interação entre as regras, gerenciada pela função de implicação de modo a contornar as situações de ciclo. (Simões, 1999)

Em geral, as regras têm a forma de um sistema de múltiplas entradas e múltiplas saídas (MIMO), mas que pode ser transformado em vários sistemas com múltiplas entradas e uma saída (MISO). (Simões, 1999)

A base de regras caracteriza os objetivos de controle e a estratégia de controle utilizada por especialistas na área, por meio de um conjunto de regras de controle em geral lingüísticas, e é formada pela agregação e combinação de todas as regras nebulosas **SE / ENTÃO** que definem a estratégia de controle do sistema. As regras são expressas da seguinte forma (Simões, 1999):

$$R_i: \mathbf{SE} (x_1 \text{ é } A_1) \text{ e } \dots \text{ e } (x_n \text{ é } A_n) \mathbf{ENTÃO} (y \text{ é } c_i)$$

onde A_i e c_i são conjuntos nebulosos, x_i e y são variáveis lingüísticas, sendo que x_i é a entrada para o sistema e y é a saída do sistema.

Como um exemplo prático, temos:

R_1 : **SE** (temperatura da jaqueta é alta) e (taxa de alimentação do monômero é alta) **ENTÃO** (peso molecular é alto)

$$\mathbf{SE} (x_1 \text{ é } A_1) \text{ e } \dots \text{ e } (x_n \text{ é } A_n) \mathbf{ENTÃO} (y_1 \text{ é } C_1) \text{ e } \dots \text{ e } (y_m \text{ é } C_m)$$

É equivalente a m regras MISO:

$$\mathbf{SE} (x_1 \text{ é } A_1) \text{ e } \dots \text{ e } (x_n \text{ é } A_n) \mathbf{ENTÃO} (y_i \text{ é } C_j)$$

Em geral, não se aceitam conectivos “ou” na conclusão.

As regras, juntamente com os dados de entrada, são processadas pelo procedimento de inferência, o qual infere as ações de controle de acordo com o estado do sistema, aplicando o operador de implicação, conforme o procedimento de inferência.

6.3.3. Mecanismo de Inferência nebulosa

O processo de inferência gera ações de controle empregando implicações nebulosas e regras de inferência da lógica nebulosa. Esta, também tem a capacidade de simular tomadas de decisão baseada nos conceitos nebulosos. (Simões, 1999)

Existem três tipos de mecanismos de inferência normalmente em modelos de sistemas nebulosos (Simões, 1999):

- Modelo ‘clássico’ ou ‘lingüístico’, que envolve o modelo de Mamdani Min e o de Larsen,
- Modelo de interpolação, também chamado de modelo ‘*nebuloso* paramétrico’ ou ‘*nebuloso* funcional’, que compreende o modelo de Takagi-Sugeno.
- Modelo relacional, baseado em equações relacionais.

Os modelos diferem quanto à forma de apresentação dos termos na premissa e conseqüente das regras, quanto à representação das ações de controle e quanto aos operadores utilizados para implementação do controlador. (Simões, 1999)

6.3.3.1. Modelo Clássico

Nos modelos clássicos, um termo nebuloso, dentre um conjunto fixo de termos, é especificado pela conclusão de cada regra. Estes termos são geralmente conjuntos

nebulosos convexos com forma de trapézios, triângulos e funções em forma de sino. (Simões, 1999)

Quando as variáveis de entrada recebem um conjunto de valores, o sistema contém um conjunto nebuloso. Este conjunto nebuloso representa uma ordenação no conjunto de ações de controle aceitáveis naquele momento. A partir daí uma ação de controle global é selecionada dentre aquelas aceitáveis no processo de *defuzzificação*. (Simões, 1999)

Para um sistema MISO o processamento de inferência, no modelo clássico, é feito como segue (Simões, 1999):

1. Seja x_i uma variável de entrada, definida no universo X_i , a realização de x_i é definida como o valor de $x_i^* \in X_i$ que esta assume em X_i em um dado momento;
2. A *compatibilidade* da i -ésima premissa da j -ésima regra com x_i^* , ou seja, a compatibilidade de x_i^* , $1 \leq i \leq n$, com $A_{i,j}$ da regra R_j , $1 \leq j \leq m$, é definida por:

$$\alpha_{i,j} = \mu_{A_{i,j}}(x_i^*), \quad 1 \leq i \leq n, \quad 1 \leq j \leq m$$

3. Com as premissas de cada regra avaliadas, a *compatibilidade global* α_j da regra R_j , $1 \leq j \leq m$, com os x_i^* é determinada com uma t-norma T:

$$\alpha_j = T(\alpha_{1,j}, \dots, \alpha_{n,j}), \quad 1 \leq j \leq m$$

4. O α_j assim obtido é relacionado com o respectivo conjunto nebuloso C_j do conseqüente da regra R_j , dando origem a um conjunto C'_j , $1 \leq j \leq m$, através de um operador de *implicação* I:

$$\mu_{C'_j}(y) = I(\alpha_j, \mu_{C_j}(y)), \quad \forall y \in Y$$

5. Um operador ∇ faz a *agregação* (clustering) das contribuições das várias regras acionadas C'_j num único conjunto nebuloso C' :

$$\mu_{C'}(y) = \nabla(\mu_{C'_1}(y), \dots, \mu_{C'_m}(y)), \quad \forall y \in Y$$

Um operador ∇ é usualmente uma t-conorma, quando o operador de implicação I é uma t-norma, e uma t-norma em caso contrário.

Os modelos clássicos seguem estritamente os passos descritos acima.

6.3.3.2. Modelos de sistemas nebulosos lingüísticos / baseado em regras

Um modelo de sistema nebuloso é dito lingüístico (baseado em regras) quando os conseqüentes das regras são termos lingüísticos. (Simões, 1999)

Um controlador nebuloso contém muitas destas inferências nebulosas, e todas são ativadas ao mesmo tempo. Quando uma entrada é fornecida, um controlador nebuloso dispara cada regra em paralelo com graus diferentes, dependendo de um peso chamado *grau de suporte*, que é um número no intervalo $[0,1]$ associado a cada regra, para inferir um resultado de saída. (Simões, 1999)

Os modelos de Mamdani e Larsen são modelos clássicos e lingüísticos, que seguem os cinco passos descritos na seção 6.3. No modelo de Mamdani os operadores de compatibilidade, implicação e agregação são dados por:

- $T(a,b) = \min(a,b)$
- $I = \min(a,b)$
- $\nabla(a,b) = \max(a,b)$

No modelo de Larsen, temos:

- $T(a,b) = a * b$
- $I = a * b$
- $\nabla(a,b) = \max(a,b)$

A figura 6.7. ilustra o modelo de Mamdani.

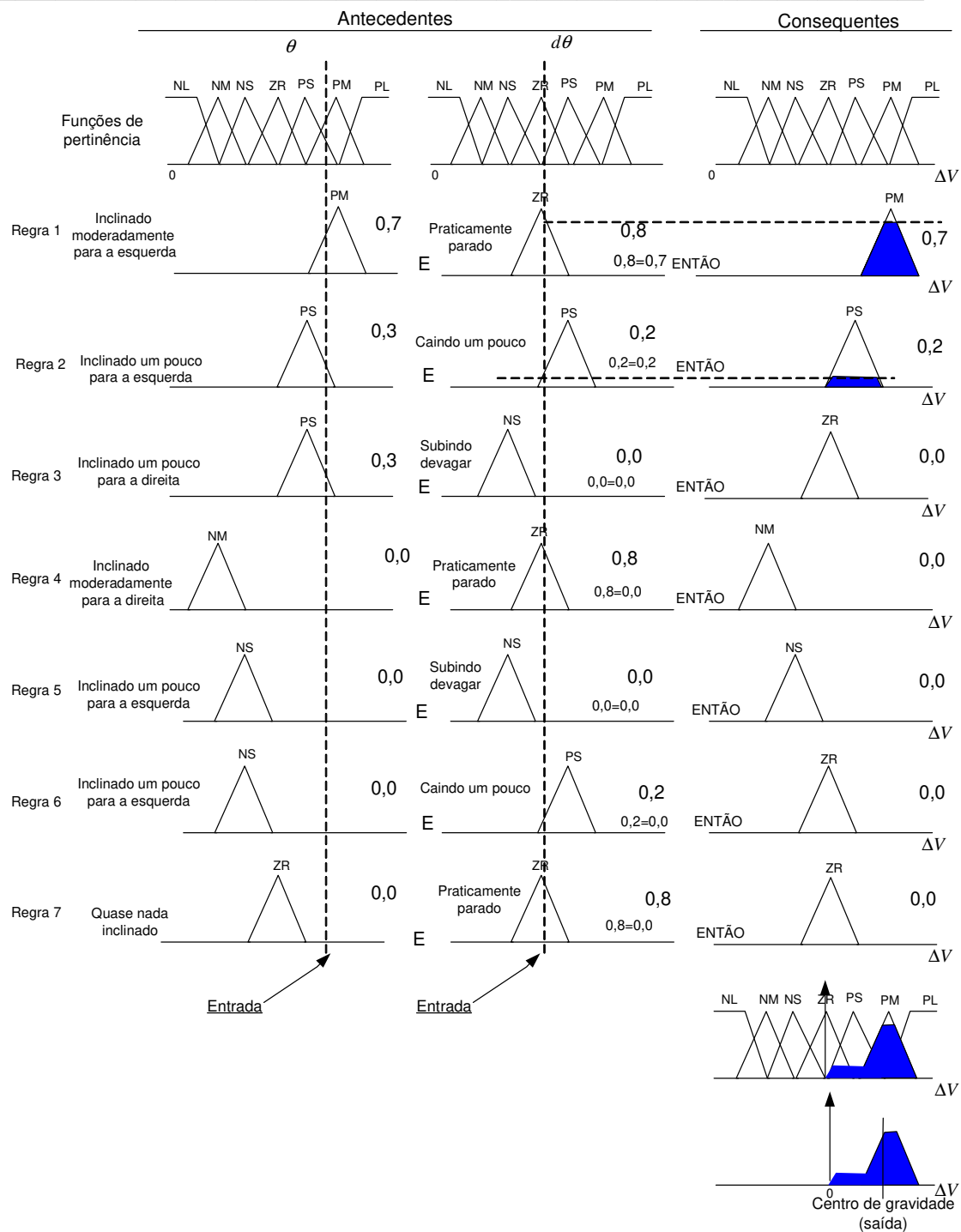


Figura 6.7. Modelo de sistema linguístico baseado no método de Mamdani, usando o sistema de inferência Max-min

Um especialista humano, entrevistado para ajudar a formular o conjunto de regras nebulosas, pode articular associações de entrada/saída linguísticas. Assim, sistemas nebulosos podem produzir estimativas de um sistema não-linear complexo sem recorrer a modelos matemáticos. (Simões, 1999)

6.3.3.3. Modelo de inferência nebulosa funcional

Um sistema nebuloso é chamado funcional quando o conseqüente das regras é dado por uma função estritamente monotônica, usualmente diferente para cada regra. (Simões, 1999)

Para os modelos funcionais, também são válidos os passos 1,2 e 3 descritos para os modelos clássicos. No entanto, a operação de implicação no passo 4 determina uma ação de controle precisa para cada regra. Essas ações individuais são interpoladas no passo 5, gerando uma ação de controle única e precisa. (Simões, 1999)

Para cada regra, é obtido um único valor para a variável de controle, e em seguida, uma ação de controle é dada fazendo-se uma média ponderada dos valores individuais encontrados. Os pesos são dados pelo próprio grau de compatibilidade entre a premissa da regra e as entradas, normalizadas. (Simões, 1999)

O modelo de Takagi-Sugeno e o modelo de Tsukamoto são modelos nebulosos funcionais em que se obtém um único valor para a variável de controle. No modelo de Tsukamoto, a função no termo conseqüente das regras é geralmente não linear, tendo como domínio os possíveis graus de compatibilidade entre cada premissa e as entradas. (Simões, 1999)

O modelo de Takagi-Sugeno é uma abordagem híbrida que combina um método nebuloso lingüístico e um modelo matemático: os antecedentes definem os trechos superpostos relacionados à transferência de entrada e saída, e os conseqüentes definem as aproximações lineares para estes trechos. É usado um modelo de regressão linear correspondente a um modelo linear de entrada e saída para descrever o sistema localmente. O formato genérico de uma regra na forma do modelo nebuloso funcional é (Simões, 1999):

$$\mathbf{SE} (s_1 = S_1^i) \mathbf{E} (s_2 = S_2^i) \mathbf{ENTÃO} Y_{out}^i = a_0^i + a_1^i s_1 + a_2^i s_2 + \dots + a_p^i s_p^i$$

onde: s_i é uma variável de entrada, S_j^i é uma função de pertinência lingüística nebulosa, e o conjunto de coeficientes $\{a_j^i\}$ é o conjunto de parâmetros a ser identificado.

Os princípios desse tipo de inferência são apresentados na figura a seguir.

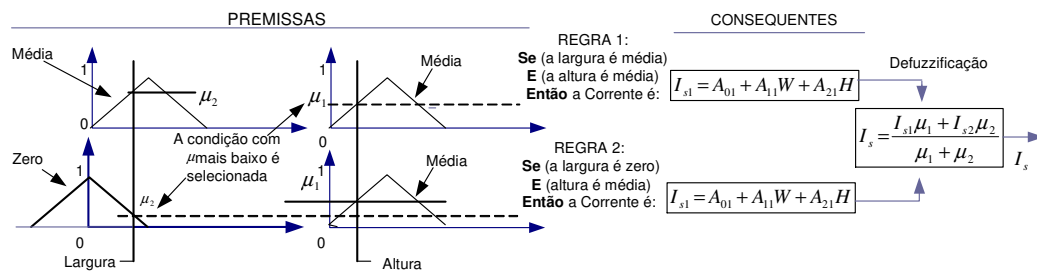


Figura 6.8. Modelo de sistema nebuloso funcional de Takagi-Sugeno

Os termos conseqüentes são funções lineares das variáveis de entrada W e H , e os parâmetros $A_{i,j}$ são coeficientes constantes. Os coeficientes $A_{i,j}$ que podem ser determinados por análise de regressão linear, baseado em procedimentos estatísticos, e depois ajustado por simulação. (Simões, 1999)

As saídas das equações lineares são então “defuzzificados”, onde a média ponderada dos conseqüentes é avaliada pelos respectivos valores de pertinência, para determinar a saída. (Simões, 1999)

6.3.3.4. Modelos de sistemas nebulosos relacionais

Neste tipo de sistema, a ligação entre entrada e saída de um modelo de processo pode ser expressa por uma correlação fixa, dada pela matriz relacional, que define um mapeamento do conjunto de termos lingüísticos de entrada X , para um conjunto de termos lingüísticos de saída Y por meio de um produto cartesiano (Simões, 1999):

$$R \subset X \times Y$$

A relação nebulosa R é uma relação entre as funções de pertinência definidas em cada universo de discurso, e é equivalente ao conjunto de regras nebulosas em termos destes conjuntos nebulosos de referência. (Simões, 1999)

A regra composicional de inferência diz que se a relação nebulosa que representa um sistema $R(x,y)$ é conhecida, então a resposta do sistema $Y(y)$ pode ser determinada a partir de uma excitação conhecida $X(x)$ (Simões, 1999):

$$Y(y) = X(x) \bullet R(x,y) \quad \text{equação 6.11}$$

O operador composicional “•” indica uma operação generalizada similar a uma t-norma ou s-norma. Para fins práticos, a regra composicional de inferência também pode ser escrita em termos de funções de pertinência dos respectivos conjuntos, utilizando-se operadores composicionais (Simões, 1999):

$$\text{Operador máx-mín:} \quad \mu_Y(y) = \text{máx} \{ \min[\mu_X(x), \mu_R(x,y)] \}$$

$$\text{Operador máx-produto:} \quad \mu_Y(y) = \text{máx} \{ \mu_X(x) \cdot \mu_R(x,y) \}$$

Há uma analogia entre a regra composicional de inferência nebulosa (equação 6.11) com a expressão que representa a resposta de um sistema linear a uma excitação conhecida em termos de transformadas de Laplace (Simões, 1999):

$$Y(s) = U(s) \cdot Z(s) \quad \text{equação 6.12}$$

onde, $Y(s)$ e $U(s)$ são as transformadas de Laplace de saída e de entrada, respectivamente, enquanto que $Z(s)$ é a função de transferência.

Por analogia, a relação nebulosa $R(x,y)$ é tanto formalmente quanto funcionalmente análoga à função de transferência de um sistema linear, e $Y(s)$ e $U(s)$ são análogos a $Y(y)$ e $X(x)$. Essa é a base do uso de técnicas nebulosas para a modelagem de sistemas e processos complexos e para o uso destes modelos para computar sua resposta às excitações dadas, ou seja, para utilização em controle. (Simões, 1999)

A relação R expressa em termos de regras SE-ENTÃO é equivalente para uma base de regras completa com antecedentes na forma conjuntiva. Cada regra inclui todos os conjuntos conseqüentes possíveis Y , tendo cada qual um peso diferente. Através desta ponderação, pode-se sintonizar a conseqüência das regras sem se mudar os conjunto nebuloso de referência. (Simões, 1999)

Uma regra de um sistema nebuloso relacional tem a forma:

$$\text{Se } X = A \text{ ENTÃO } Y(y) = X(x) \bullet R(x,y)$$

A obtenção da relação nebulosa por medições discretas inclui a formulação de um conjunto de regras de controle (implicações nebulosas) e a geração de funções de pertinência. Isso pode ser obtido por meio de uma entrevista com um operador de controle

especializado, ou automaticamente por meio do método das equações relacionais. (Simões, 1999)

Se a relação nebulosa for construída com base em entrevistas com operadores humanos, o aprendizado é feito pelo projetista do controlador nebuloso que deposita os resultados finais de seu processo de aprendizado nas relações nebulosas. Se, contudo, a relação nebulosa for constituída com base em equações relacionais onde os dados de entrada e saída são adquiridos por medições de sinais de entrada e saída *on-line*, a relação nebulosa pode ser construída gradualmente e recalculada a cada vez que um novo conjunto de dados é recebido. (Simões, 1999)

A construção da relação nebulosa pode ser chamada como *fase de aprendizado*, sendo que nesta fase, cada informação nova estará sendo incorporada na estrutura de relação nebulosa. Nesse caso, as características de linearidade e invariância temporal são relevantes, porque a relação nebulosa estará sendo personalizada para a dinâmica específica do sistema sendo modelado. (Simões, 1999)

Composição Inversa

A regra composicional de inferência (equação 6.12) gera uma resposta do sistema a partir de uma excitação dada através da relação nebulosa conhecida. Para se obter a inversão da relação deve-se fazer uma composição inversa: se a relação $R \subset X \times Y$ onde X e Y são espaços de entrada e saída, respectivamente. Dada a resposta do sistema, ou seja um conjunto nebuloso de saída $Y_k \subset Y$, é preciso determinar-se o conjunto nebuloso de entrada, $X_k \subset X$ que gere a resposta do sistema pela relação conhecida. (Simões, 1999)

$$X_k \bullet R = Y_k.$$

Uma solução existirá somente se a composição inversa puder se encontrada:

$$X_k = Y_k \bullet R^{-1}$$

A solução matemática da composição inversa de um sistema nebuloso é difícil de obter e resulta em soluções não-únicas.

Um operador humano realiza a composição inversa de maneira inerente, ao aplicar a entrada apropriada para gerar a saída desejada. Quando controladores nebulosos

são usados para implementar as estratégias de controle de operadores humanos, o importante é o comportamento do operador(a) humano(a), ou seja, como ele ajustaria os parâmetros de controle para um dado conjunto de circunstâncias. Em contraste aos sistemas clássicos de identificação de sistemas, onde o modelo do processo a ser controlado é identificado, na metodologia nebulosa é o modelo do operador que é identificado enquanto controla o sistema. (Simões, 1999)

Ao implementar um controlador nebuloso que incorpore a inteligência de um operador humano experiente – o operador conhece quais ações devem ser tomadas para se levar o sistema à um determinado ponto de operação, ou seja, o operador atua na planta de forma inversa à sua função de transferência. Ao modelar tal ação, quer seja por uma base de regras ou de alguma forma numérica, automaticamente está sendo feita a composição inversa da planta ou processo para os objetivos de controle. (Simões, 1999)

6.3.4. Defuzzificação

Na *defuzzificação*, o valor da variável lingüística de saída inferida pelas regras nebulosas será traduzido num valor discreto. O objetivo é obter um único valor numérico discreto que melhor represente os valores nebulosos inferidos da variável lingüística de saída, ou seja a distribuição de possibilidades. Assim, a *defuzzificação* é uma transformação inversa que traduz a saída do domínio nebuloso para o domínio discreto. (Simões, 1999)

Depois que os sinais de entrada do controlador nebuloso são processados pelo algoritmo de controle, o resultado é uma saída nebulosa $\mu_{out}(u_i)$. O processo de *defuzzificação* consiste em selecionar um número “crisp” u^* que represente esta saída nebulosa $\mu_{out}(u_i)$. (Simões, 1999)

Para selecionar o método apropriado de *defuzzificação*, pode-se utilizar um enfoque baseado no centróide ou nos valores máximos que ocorrem da função de pertinência resultante, tal escolha pode ter um impacto significativo na velocidade e na exatidão de um controlador nebuloso. Os métodos de *defuzzificação* frequentemente utilizados são: centro de área (COA), centro do máximo (COM) e média dos máximos (MOM). (Simões, 1999)

6.3.4.1. Método do Centro de Área

O método do centro de área é o método de *defuzzificação* mais conhecido, e é freqüentemente chamado de Centro-de-Gravidade. Tal método calcula o centróide da área composta que representa o termo de saída nebuloso (μ_{out}); ou seja, determina o centro de área abaixo das funções de pertinências combinadas, e é composto pela união de todas as contribuições de regras. (Simões, 1999)

Como exemplo, tem-se a figura 6.7 apresenta as funções de pertinência de uma variável lingüística potência-do-motor. (Simões, 1999)

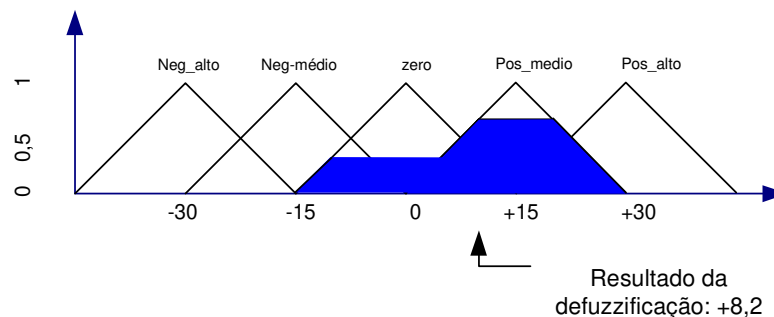


Figura 6.7. Método de *defuzzificação* pelo centro-da-área

Assumindo que existem cinco funções de pertinência e que uma saída nebulosa (ação ou conseqüência) em particular, resultante das regras de inferência nebulosa, tenha sido:

NB = 0,0; NM = 0,0; ZE = 0,2; PM = 0,8; PB = 0,0; ou na forma do vetor de possibilidades: {0,0; 0,0; 0,2; 0,8; 0,0}.

Uma saída nebulosa direta do vetor de possibilidades é ambígua, pois duas ações diferentes ZE e PM possuem graus de pertinência não-nulos. A figura x apresenta as áreas ZE e PM combinadas pelo operador de união, o que faz com que seu contorno seja a saída nebulosa composta para a variável lingüística potência-do-motor. (Simões, 1999)

Assumindo que o universo de discurso está discretizado, a saída defuzzificada é definida como (Simões, 1999):

$$u^* = \frac{\sum_{i=1}^N u_i \mu_{out}(u_i)}{\sum_{i=1}^N \mu_{out}(u_i)} \quad \text{equação 6.13}$$

onde $\mu_{out}(u_i)$ é a área da função de pertinência resultante da inferência nebulosa. U_i é a posição do centróide da função de pertinência individual.

A equação 6.13 calcula o centróide composto, para o qual contribuem as duas funções de pertinência indicadas.

Este método de *defuzzificação* apresenta pequenos problemas; um deles ocorre quando as funções de pertinência não possuem sobreposição, onde o centro geométrico da figura na realidade não deveria ter significado físico, outro fator é que se mais de uma regra tiver a mesma saída nebulosa há uma sobreposição de áreas que não é devidamente contabilizada. Além disso, a necessidade de integração numérica toma esforço computacional para o cálculo. (Simões, 1999)

6.3.4.2 Método do Centro-do-Máximo (C-o-M)

Os picos das funções de pertinência (setas cinza) representados no universo de discurso da variável de saída são usados, enquanto ignora-se as áreas das funções de pertinência; as contribuições múltiplas de regras são consideradas por este método. Para o exemplo dado anteriormente, a variável lingüística nebulosa de saída Potência-do-motor, temos o esquema da figura 6.8 a seguir. (Simões, 1999)

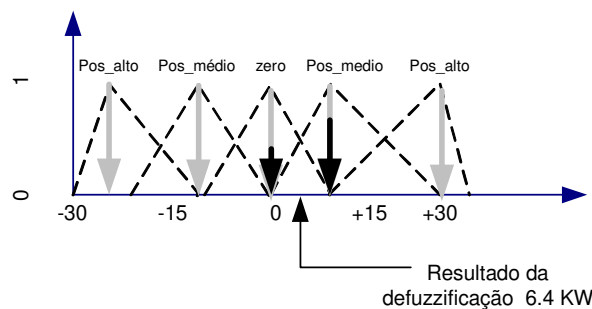


Figura 6.8. Defuzzificação pelo centro-do-máximo

Os valores não-nulos do vetor de possibilidades de saída são posicionados nos picos correspondentes (setas pretas). Assumindo que representam pesos, o valor de saída defuzzificado, discreto, é determinado achando-se o ponto de apoio onde os pesos ficam

equilibrados. As áreas das funções de pertinência não desempenham nenhum papel e apenas os máximos (pertinências singleton) são usados. A saída discreta é calculada como uma média ponderada dos máximos, cujos pesos são os resultados da inferência. (Simões, 1999)

O cálculo do valor defuzzificado é realizado através da equação:

$$u^* = \frac{\sum_{i=1}^N u_i \cdot \sum_{k=1}^n \mu_{o,k}(u_i)}{\sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^n \mu_{o,k}(u_i)} \quad \text{equação 6.14}$$

onde $\mu_{o,k}(u_i)$ indicam os pontos em que ocorrem os máximos (alturas) das funções de pertinência de saída.

Este método também é chamado por método de *defuzzificação* pelas alturas. Esta abordagem de *defuzzificação* representa um melhor compromisso entre possíveis saídas com multiplicidade de disparo de conjunto nebuloso. Ou seja, a saída final considera a quantidade de indicações que as regras fornecem para uma saída específica. (Simões, 1999)

6.3.4.3 Método da Média dos Máximos

Neste método, a saída é obtida tomando-se a média entre os dois elementos extremos no universo de discurso que correspondem aos maiores valores da função de pertinência $\mu_{out}(u_i)$. Em casos onde a função de pertinência tenha mais de um máximo essa idéia não poderia ser utilizada. A abordagem C-o-M também não funcionaria bem devido à necessidade de se escolher qual máximo utilizar. Então, este método encontra a média entre os valores em u que tem o maior valor de pertinência (Simões, 1999):

$$u^* = \sum_{m=1}^M \frac{u_m}{M} \quad \text{equação 6.15}$$

onde: u_m é o m -ésimo elemento do universo de discurso onde a função de pertinência de $\mu_{out}(u)$ está no valor máximo, e M é o numero total de elementos.

A abordagem M-oM é também chamada de solução mais plausível; por desconsiderar o formato das funções de pertinência de saída. (Simões, 1999)

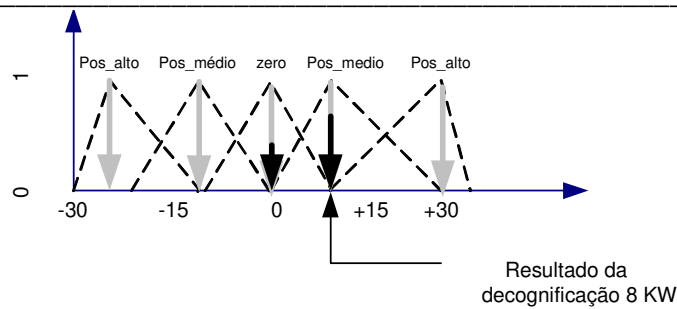


Figura 6.9 Defuzzificação pela média-do-máximo

6.3.4.4. Conceito de continuidade na defuzzificação

Um método de *defuzzificação* é dito contínuo se uma mudança infinitamente pequena numa variável de entrada não causa uma mudança abrupta em nenhuma das variáveis de saída. (Simões, 1999)

Os métodos de *defuzzificação* pelo centro-de-área e centro-do-máximo são ambos contínuos, enquanto que o método pela média-do-máximo é descontínuo. Os métodos de *defuzzificação* pelo centro-de-área e média-do-máximo usam apenas os máximos das funções de pertinência, assim, justifica-se trabalhar com funções de pertinência triangulares. (Simões, 1999)

Em aplicações em malha fechada, a propriedade de continuidade é importante, pois se a saída de um controlador nebuloso controla uma variável do processo, saltos na saída do controlador podem causar instabilidade e oscilações. Portanto, o método de *defuzzificação* pelo centro-de-área é uma boa opção. Contudo, em controladores nebulosos-PI, um integrador colocado entre o controlador e o processo pode garantir que a variável de controle matenha-se contínua, mesmo quando se usa um método pela média-do-máximo. (Simões, 1999)

6.4. Modelos nebulosos: Metodologias e aplicações

A abordagem nebulosa baseada em regras é mais recomendável para colher e implementar o conhecimento de um operador humano especializado, enquanto que a abordagem nebulosa funcional é melhor usada com dados de entrada e saída numéricos, quando disponíveis.

A abordagem nebulosa funcional fornece uma precisão de estimação melhor, porque é um híbrido composto do método nebuloso baseado em regras e de equações lineares multidimensionais. Quando os algoritmos são desenvolvidos em linguagens convencionais, o tempo de desenvolvimento dos modelos funcionais é menor do que no caso baseado em regras. (Simões, 1999)

A abordagem nebulosa baseada em regras não requer treinamento, enquanto a abordagem nebulosa paramétrica requer ajuste de coeficientes lineares, feito por procedimentos estatísticos. (Simões, 1999)

O algoritmo nebuloso funcional é inerentemente adaptativo, porque os coeficientes A_{ij} podem ser alterados para o ajuste do sistema. Assim, uma implementação adaptativa em tempo real da abordagem funcional é possível, mudando-se dinamicamente os coeficientes lineares por meio de algoritmos de mínimos quadrados recursivos, aplicados de modo recorrente, ou seja, repetidamente, com frequência determinada, ou quando necessário em função de alguns parâmetros observados. (Simões, 1999)

Em versões adaptativas da abordagem baseada em regras, é também possível mudar recorrentemente os pesos das regras (grau de suporte) ou as funções de pertinência.

A precisão da abordagem funcional é em geral superior à da abordagem baseada em regras, para o mesmo número de regras. Contudo, um dos critérios básicos para se usar lógica nebulosa é a premissa de que uma estimação aproximada é suficiente. Além disso, o Teorema da aproximação mostra que qualquer função pode ser aproximada por um sistema nebuloso em qualquer grau de precisão desejado, com uma crescente demanda de processamento computacional, de modo que a precisão não é exatamente um problema em sistemas nebulosos. (Simões, 1999)

Uma grande vantagem da estimação é que seu tempo de resposta é extremamente curto em comparação a estimacões convencionais por hardware ou software. Isso ocorre porque o método nebuloso tende a estimar a saída instantaneamente, a partir do padrão de entrada. A razão é que sistemas nebulosos são sistemas de mapeamento de entrada e saída que prescindem de memória, além de serem reconhedores de padrões, como uma rede neural. Ajustar o estimador com os dados de entrada e saída é como programar os pesos sinápticos de uma rede neural, durante seu treinamento. (Simões, 1999)

O fato de um sistema poder ser ajustado regularmente, em tempo real, garante que o sistema se adapte rapidamente às últimas mudanças que ocorreram.

O sistema nebuloso relacional tem a desvantagem de que é aplicável apenas em sistemas de uma entrada e uma saída (SISO) ou de múltiplas entradas e uma saída (MISO), sendo que muitos sistemas industriais são de múltiplas entradas e múltiplas saídas (MIMO). Em ambientes industriais a modelagem nebulosa lingüística é favorecida, porque é mais fácil de se entender e corrigir, e está mais de acordo com a premissa original do controle nebuloso, na medida em que oferece um método para traduzir a experiência humana em leis de controle. (Simões, 1999)

6.5. Considerações Teóricas Finais

Geralmente, os dados de entrada são valores precisos, resultados de medições ou observações (conjuntos de dados, por exemplo), assim é necessário efetuar-se um mapeamento destes dados precisos para os conjuntos nebulosos de entradas relevantes, o que é realizado no estágio de *fuzzificação*. Neste estágio ocorre também a ativação das regras relevantes para uma dada situação. Uma vez obtido o conjunto nebuloso de saídas através do processo de inferência, no estágio de *defuzzificação* é efetuada uma interpretação dessa informação. No estágio de inferência ocorrem as operações com conjuntos nebulosos propriamente ditas: combinação dos antecedentes das regras, implicação e regra de inferência composicional. Os conjuntos nebulosos de entrada, relativos aos antecedentes das regras, e o de saída, referente ao conseqüente podem ser definidos previamente ou, alternativamente, gerados automaticamente a partir dos dados.

O comportamento e o desempenho de sistemas de inferência nebulosa em geral, e de controladores nebulosos em particular, dependem de vários aspectos relacionados à sua estrutura e implementação tais como: número de conjuntos nebulosos associados a cada variável, formas das funções de pertinência, funções de implicação operadores *e* e *ou*, método de *defuzzificação* e, se for o caso, técnicas de quantização, fatores de escala.

6.6. Resultados de Modelos Nebulosos Para o Processo de Copolimerização em estudo.

Os modelos nebulosos a serem apresentados neste capítulo foram construídos considerando-se o nível de abrangência do modelo construído é de 14,27% com relação a variações das variáveis de entrada do reator para com o ponto de estado estacionário apresentado neste caso de estudo.

O tipo de modelo de inferência escolhido foi o modelo de Takagi-Sugeno. Os modelos foram construídos usando funções de pertinência do tipo gaussiana, método de *fuzzificação* do tipo *min*, compatibilidade do tipo *min*, agregação tipo *max* e *defuzzificação* pelo método do centro de massa.

Os modelos foram treinados e validados com dados de um planejamento fatorial fracionário em que se trabalhou com uma faixa de variação de 10% com relação ao ponto de estado estacionário.

Os modelos foram ajustados de acordo com o caráter da variável de saída, ou seja, a variável de saída tem caráter linear predominantemente. As funções de pertinência foram alteradas para triangulares, assim como o número de regras os fatores quadráticos e limites de influência das regras foram ajustados para cada variável de saída do reator. Outros parâmetros de ajuste são: o número de regras associadas ao modelo (que é controlado pelo valor do nível de influência), o fator quadrático, nível de aceitação e nível de rejeição das regras.

Desta forma, serão apresentados como resultados as figuras referentes a: interface de ajuste das variáveis de entrada e saída dos modelos nebulosos, as figuras referentes ao nível de ajuste dos modelos após o treinamento e ajuste e, finalmente os gráficos referentes à comparação da predição do modelo nebuloso com relação ao modelo determinístico usado neste trabalho como planta.

Os dados utilizados para se comparar a predição dos modelos nebuloso e determinístico foram dados referentes a uma matriz de planejamento fatorial fracionário substituída dos valores reais com variações de 3% nos níveis inferiores e superiores com relação ao ponto de estado estacionário. Tal matriz foi simulada com o modelo determinístico e os resultados obtidos foram comparados com os valores preditos pelo

modelo nebuloso quando este foi alimentado pelos valores da matriz do planejamento fatorial citada.

6.6.1. Taxa de produção do copolímero.

A figura 6.9 apresenta uma interface de respostas do modelo nebuloso construído para a taxa de produção do copolímero.

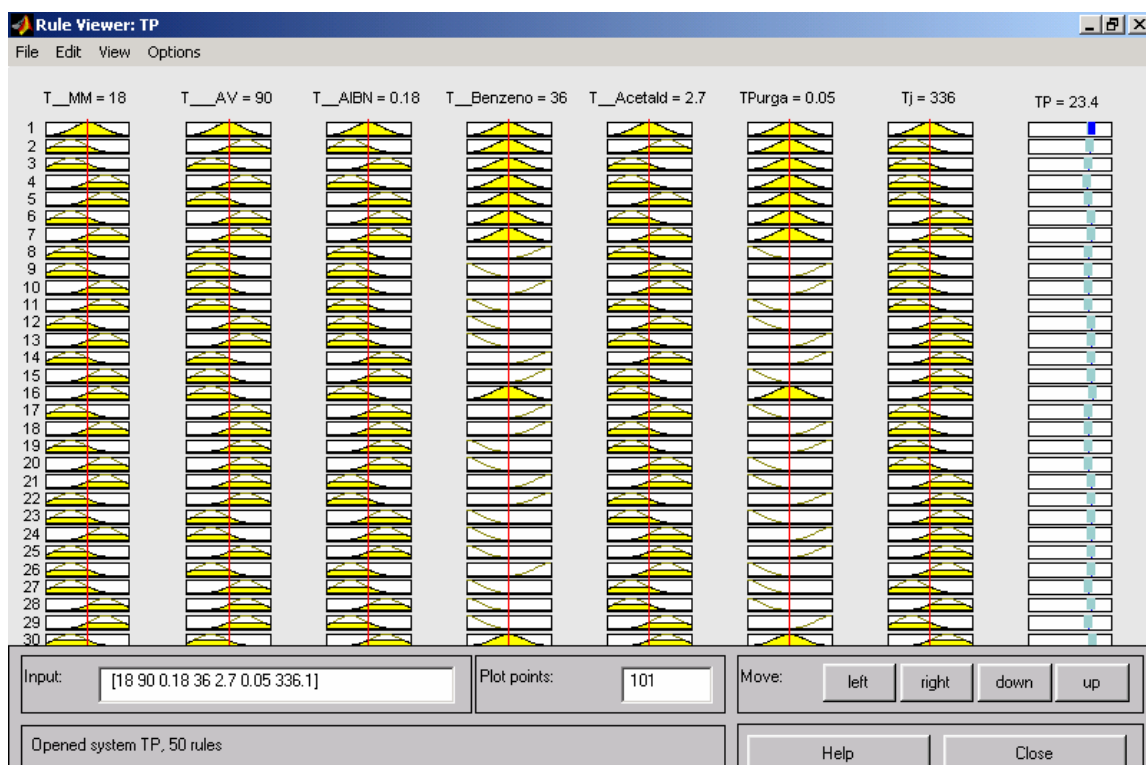


Figura 6.9 Interface do modelo nebuloso construído para a taxa de produção do copolímero.

A figura 6.10 apresenta o nível de ajuste do modelo quando este foi testado e ajustado para a variável de saída taxa de produção. Neste modelo, os parâmetros que foram alterados para o ajuste e seus respectivos valores foram:

- * fator quadrático (squash factor) = 1,25,
- * nível de influência = 0,5,
- * faixa de aceitabilidade = 0,5,
- * faixa de rejeição = 0,5

Nota-se que o modelo ficou bem ajustado, sendo que o erro médio associado ao modelo para esta variável de saída foi de 0,23608 Kg/h, o que representa uma porcentagem de erro de 1,01%.

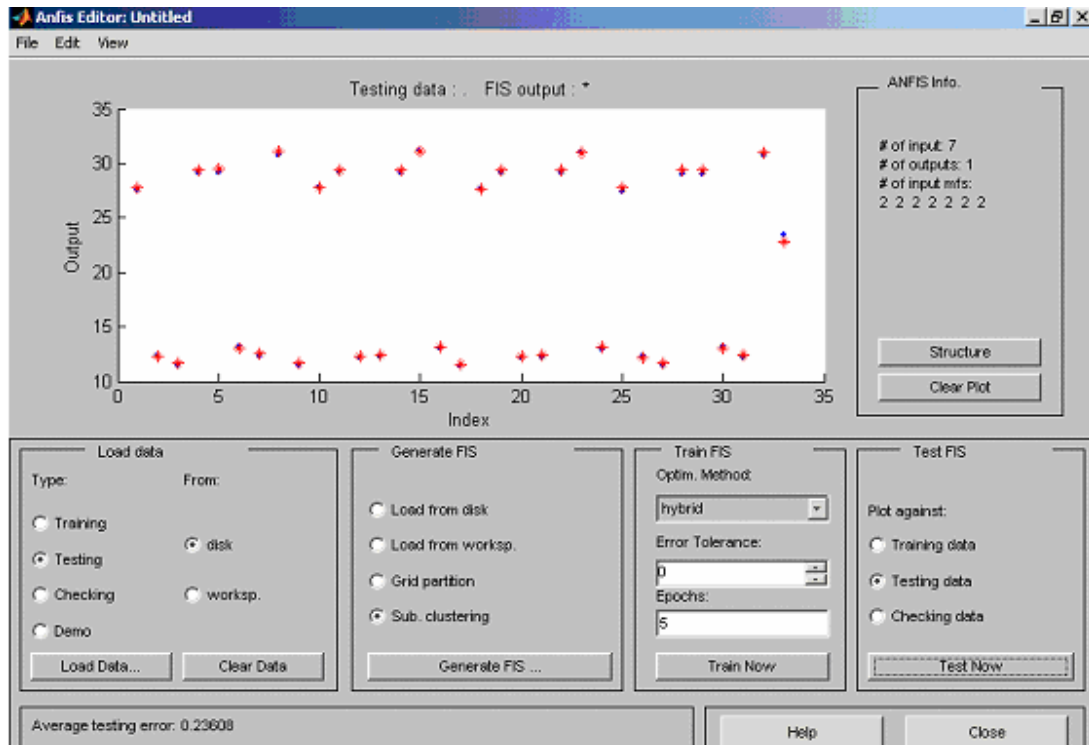


Figura 6.10 Resultado do teste e ajuste do modelo nebuloso para a taxa de produção.

A figura 6.12 apresenta a comparação entre os dados oriundos do modelo determinístico e a predição do modelo nebuloso.

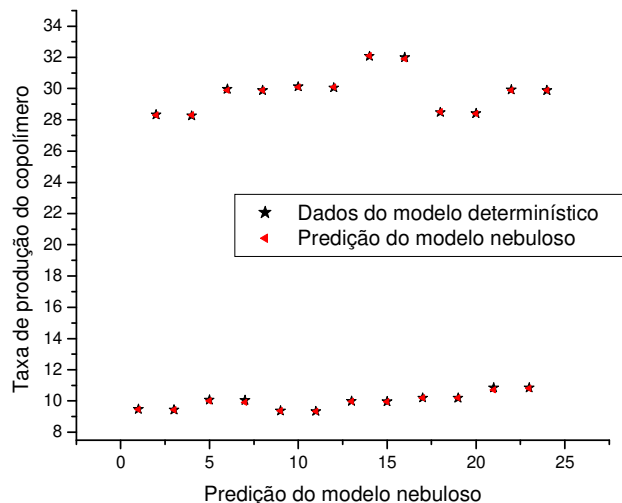


Figura 6.12 Predição do modelo nebuloso versus dados oriundos de simulações com o modelo determinístico para a taxa de produção.

6.6.2. Fração molar parcial do copolímero.

A figura 6.13 apresenta a interface de respostas do modelo nebuloso gerado para a fração molar parcial do metacrilato de metila.

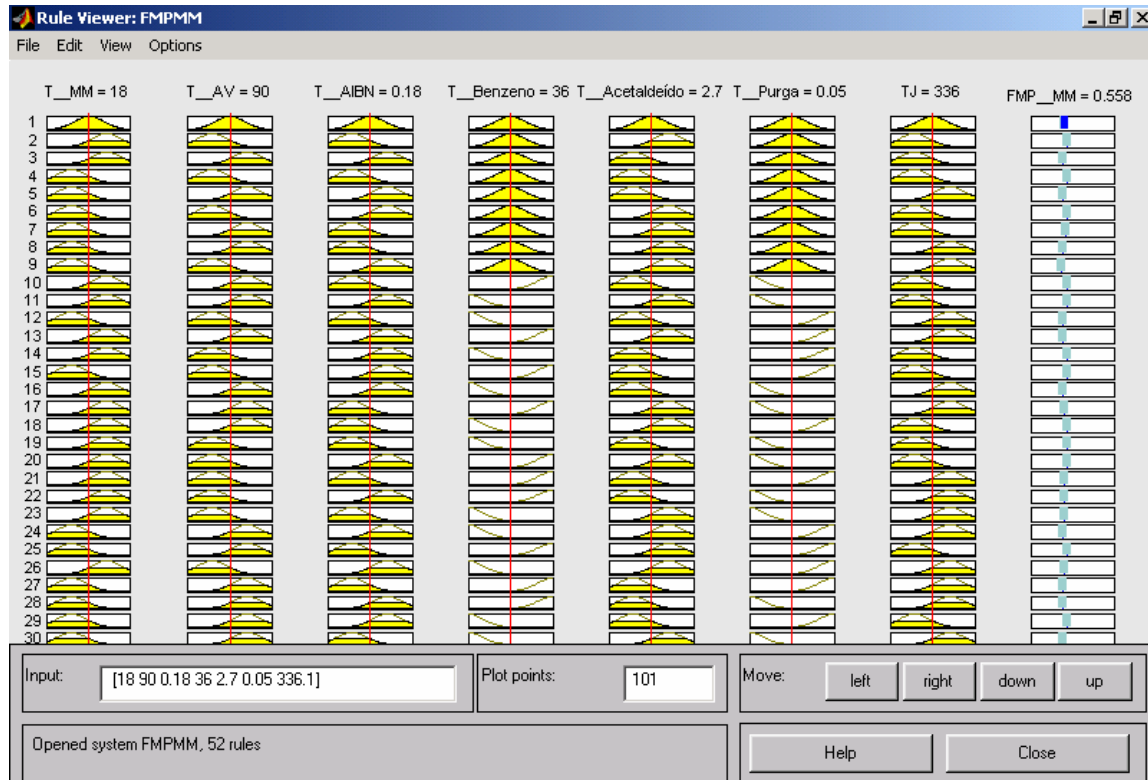


Figura 6.13 Interface de respostas do modelo nebuloso para a fração molar parcial do metacrilato de metila.

A figura 6.14 apresenta o nível de ajuste do modelo quando este foi testado e ajustado para a variável de saída taxa de produção. Neste modelo, os parâmetros que foram alterados para o ajuste e seus respectivos valores foram:

- * fator quadrático (squash factor) = 1,25,
- * nível de influência = 0,8,
- * faixa de aceitabilidade = 0,5,
- * faixa de rejeição = 0,5

As funções de pertinência usadas foram triangulares pois a fração molar parcial do MM não apresenta um comportamento não linear marcante. Assim, funções de pertinência triangulares poderiam ajustar-se bem.

O modelo nebuloso ficou bem ajustado, como se nota na figura 6.14. O erro associado à saída do modelo foi de 0,0041641, ou seja, uma porcentagem de erro de 0,74%.

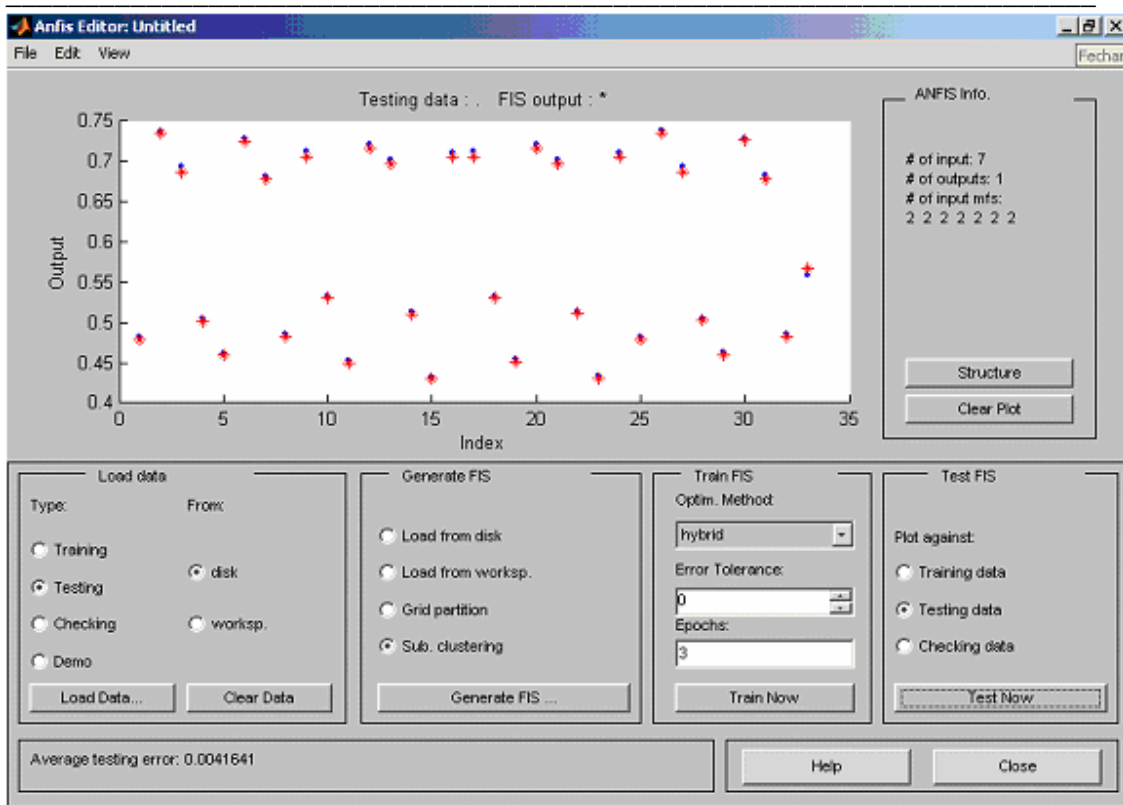


Figura 6.14. Resultado do teste e ajuste do modelo nebuloso para a fração molar parcial do MM

A figura 6.15 apresenta uma comparação entre saídas de simulações feitas com o modelo determinístico e resultados de predição do modelo nebuloso.

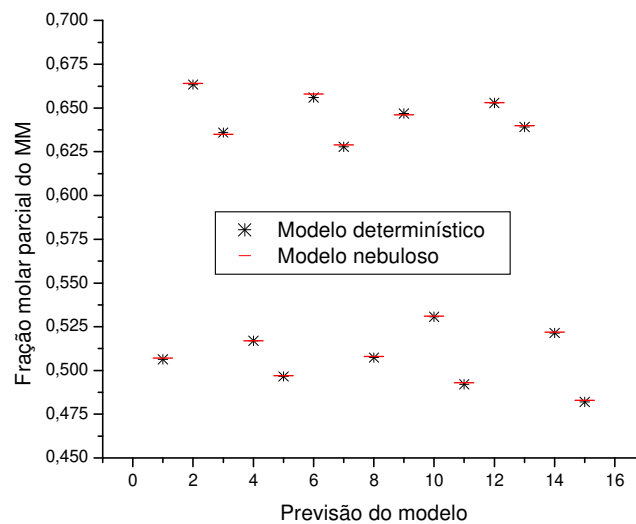


Figura 6.15. Predição do modelo nebuloso versus dados oriundos de simulações com o modelo determinístico para a fração molar parcial do MM.

6.6.3. Massa Molecular média do copolímero.

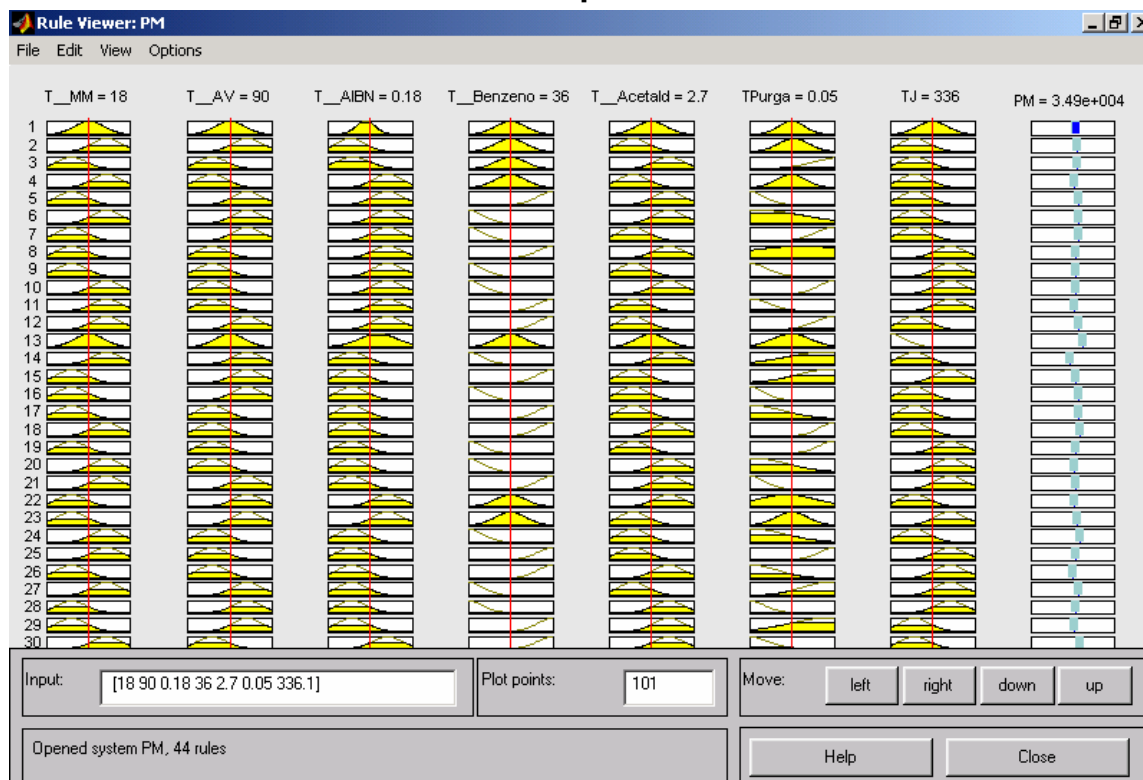


Figura 6.16. Interface de respostas do modelo nebuloso para a massa molecular média.

A figura 6.17 apresenta o nível de ajuste do modelo quando este foi testado e ajustado para a massa molecular média. Neste modelo, os parâmetros que foram alterados para o ajuste e seus respectivos valores foram:

- * fator quadrático (squash factor) = 0.62,
- * nível de influência = 1,81,
- * faixa de aceitabilidade = 0,5,
- * faixa de rejeição = 0,5

As funções de pertinência usadas foram gaussianas.

O modelo nebuloso ficou bem ajustado, como se nota na figura 6.17. O erro nas respostas associado a predições do modelo foi de 691,9182 g/mol, o que representa uma porcentagem de erro de 1,97%.

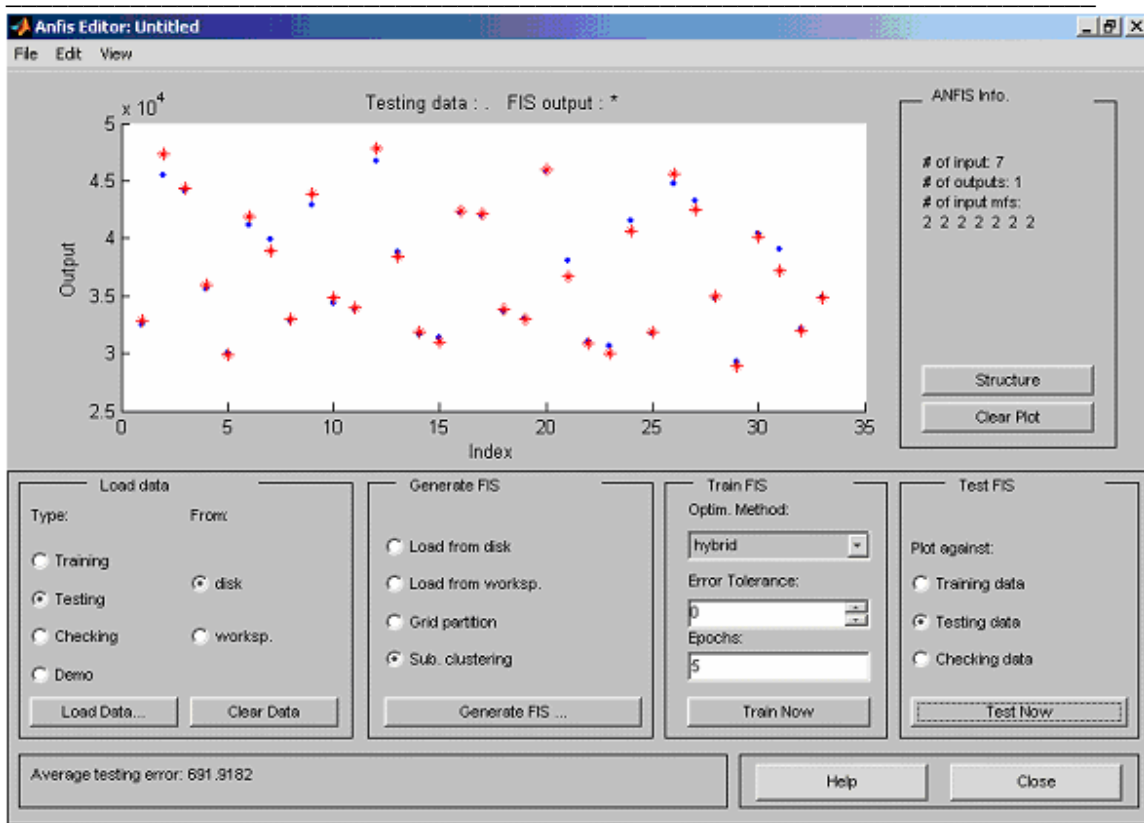


Figura 6.17. Resultado do teste e ajuste do modelo nebuloso para a massa molecular média.

A figura 6.18 apresenta a comparação entre as previsões do modelo determinístico e do modelo nebuloso.

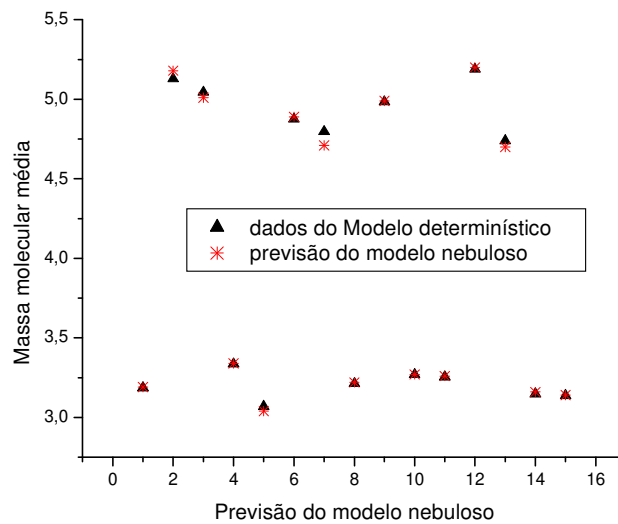


Figura 6.18. Predição do modelo nebuloso versus dados proveniente de simulações com o modelo determinístico para a massa molecular média.

6.6.4. Temperatura do reator.

A figura 6.19 apresenta a interface do modelo nebuloso para as variáveis de entrada do reator e a variável temperatura do reator.

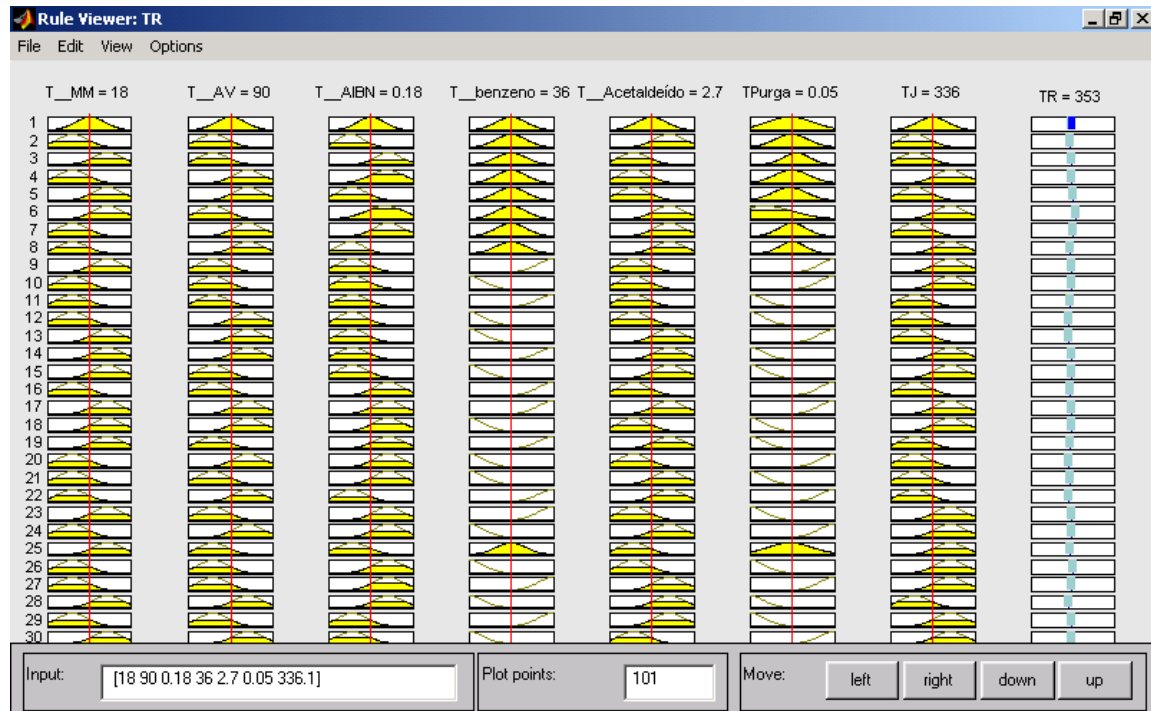


Figura 6.19. Interface de respostas do modelo nebuloso para a temperatura do reator.

Neste modelo, foram mantidas as funções de pertinências do tipo gaussiana, devido ao fato da temperatura do reator ter uma parcela não linear. Os fatores de ajuste foram:

- * fator quadrático (squash factor) = 1,2,
- * nível de influência = 0,8,
- * faixa de aceitabilidade = 0,5,
- * faixa de rejeição = 0,5

A figura 6.20 mostra que o modelo nebuloso ficou bem ajustado, sendo que o erro médio foi de 0,22754 K, sendo um erro de 0,064%.

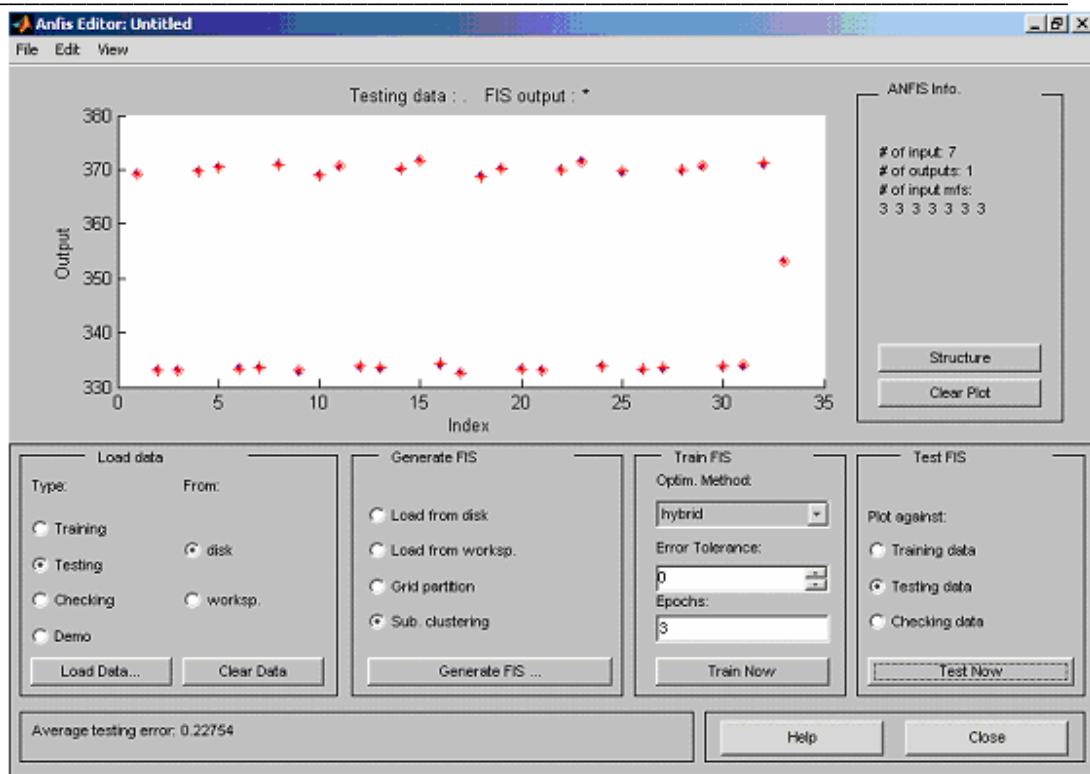


Figura 6.20. Resultado do teste e ajuste do modelo nebuloso para a temperatura do reator.

A figura 6.21 apresenta uma comparação de resultados entre saídas de simulação do modelo determinístico e previsões do modelo nebuloso. Notas-e que o modelo está bem ajustado.

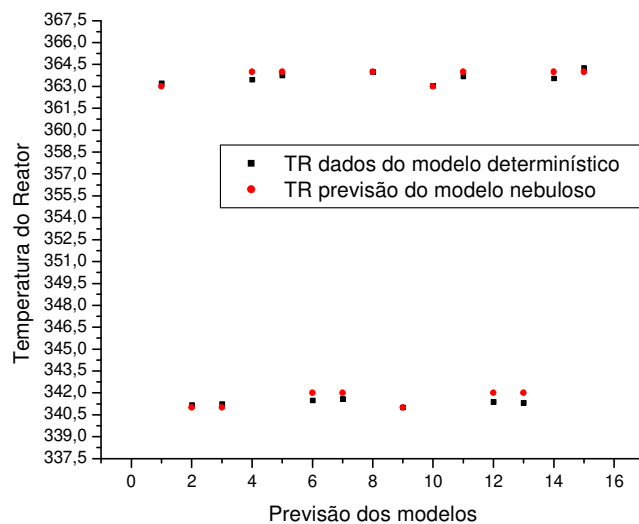


Figura 6.21. Predição do modelo nebuloso versus dados oriundos de simulações com o modelo determinístico para a temperatura do reator.

6.7. Conclusões

A interface do modelo nebuloso criado fornece respostas imediatas a mudanças nas variáveis de entrada do reator. É um mecanismo prático para inferências no processo, desde que se trabalhe dentro dos limites em que o modelo foi criado.

Os modelos nebulosos construídos mostraram-se eficientes, sendo capazes de prever o comportamento de variáveis de saída do reator com boa exatidão.

CAPÍTULO 7

CONSIDERAÇÕES FINAIS

7.1. Conclusões

✓ A proposta de utilização de Planejamento de experimentos acoplada com modelagem mostrou ser um procedimento adequado para identificar a interação entre variáveis e construção de modelos para uso em abordagens cognitivas.

✓ A proposta de modelos nebulosos para a Modelagem de Processos de polimerização mostrou ser eficiente para acomodar peculiaridades e informações de operação no modelo do sistema.

7.2. Sugestões de Trabalhos Futuros

✓ Efetuar medidas de caracterização do copolímero estudado, de modo a completar a se associar as variáveis de controle e variáveis manipuladas do reator com as características de uso final do copolímero.

✓ Efetuar a síntese do copolímero estudado em uma planta piloto e testar o modelo cognitivo feito. Fazer inferências a certa da qualidade do produto para com finalidades diversas assim como definir os pontos de estado estacionário para cada tipo de aplicação.

✓ Inserir uma malha de controle no algoritmo do modelo determinístico do processo, e formular um sistema de controle para o modelo cognitivo. Comparar os resultados.

✓ Construir modelos neuro-*fuzzy* usando a técnica de backpropagation (junção de redes neuronais com lógica *fuzzy*).

✓ Construir modelos nebulosos que leve em consideração mais do que uma variável de saída simultaneamente.

CAPÍTULO 8

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BAUCHSPIESS, A.; 6ª Semana de Engenharia Elétrica da UnB. Sistemas Inteligentes- Redes Neurais e Lógica Fuzzy. www.ene.unb.br/lavsi.
2. BINDLISH, R. *Modeling and Control of Polymerization Processes*. University of Wisconsin – Madison. 1999. Tese (Doctor of Philosophy).
3. BOX, G. E. P.; HUNTER, W.G.; HUNTER, J. S. *Statistic of Experimenters – An Intoduction to Design, Data Analysis and Model Building*. John Willey & Sons, New York, 1957.
4. BOSS, E.A.; Apostila de Planejamento Fatorial. LOPCA. Universidade Estadual de Campinas, S.P. 2004.
5. CALADO, V.; MONTGOMERY, D.; *Planejamento de Experimentos usando o Statistica*. E-papers, R.J. 2003.
6. CANU, P.; RAY, W.H.; Discrete weighted residual methods applied to polymerization reactors. *Computers & Chemical Engineering*, V.15, n.8, p. 549-564, 1991.
7. CANEVAROLO JR., S.V.; *Ciência dos Polímeros. Um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. Artliber Editora, 2002.
8. CHANDA, MANAS. *Advanced Polymer Chemistry. A Problem Solving Guide*. Marcel Dekker, Inc. New York. Basel. 2000.
9. CONGALIDIS, JOHN P.; RAY, W. HARMON; Feed forward and Feedback Control of a solution Copolymerization Reactor. *AIChE Journal*, Vol. 35, Nº 6. June, 1989.
10. DOTSON, N. A.; GALVÁN, R.; LAURENCE, R.L.; TIRREL, M.; *Polymerization Process Modeling*. VCH Publisher. 1996.

11. ELLIS, E. F., TAYLOR, T. W., & JENSEN, K. F.; On-line estimation molecular weight distribution estimation and control in batch polymerization. *A.I.Ch. Journal*, V.40 Issue3, 445-462. 1994.
12. FREITAS FILHO, J. P.; BISCAIA JR., E. C. E PINTO, J. C.; Steady-state multiplicity in continuous bulk polymerization reactors – A general approach. *Chemical Engineering Science*, Vol. 49, Nº 22, pp 3745 – 3755. 1994
13. GALDÁMEZ, E. V. C.; *Aplicação de técnicas de planejamento de experimentos na melhoria da qualidade de um processo de fabricação de produtos plásticos. Dissertação de mestrado.* Universidade Federal de São Carlos, 2002. Tese (Mestrado).
14. HEMAIS, C. A.; BARROS, H. M.; ROSA, E. O. R.; Contratos de transferência tecnológica: Um estudo sobre aquisição de tecnologia em polímeros no Brasil. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 14, nº 4, p. 242-250, 2004.
15. KIPARISSIDES, C.; Polymerization reactor modeling: A review of recent developments and future directions. *Chemical Engineering Science*; Vol. 51, Nº 10, pp 1637–1659, 1996
16. MANER, B.R.; DOYLE III, F.; Polymerization Reactor Control Using Autoregressive-Plus Volterra-Based MPC. *AICHE Journal*, Vol. 43, Nº.7, pp. 1763 – 1784, 1997.
17. MATTEDI, A..*Síntese de um Controlador Fuzzy-Preditivo: Aplicação para Processos de Polimerização.* Novembro, 2003. Tese (Doutorado)
18. MENDEL, JERRY, M.; *Fuzzy Logic Systems for Engineering: A Tutorial.* Fellow; *IEEE*, 1995.
19. PASSINO, K. M.; YURKOVICH, S.; *Fuzzy Control.* Addison-Wesley. 1998.
20. PARK, MYUNG-JUNE; RHEE, HYUN-KU; Property evaluation and control in a semibatch MMA/MA solution copolymerization reactor. *Chemical Engineering Science*, 58, pp 603-611, 2003.
21. PEDRYCZ, WITOLD; GOMIDE, FERNANDO. *An Introduction to Fuzzy Sets.* Massachusetts Institute of Technology. 1998.

22. PINTO, J. C., The dynamic behavior of continuous solution polymerization reactors – A full bifurcation analysis of a full scale copolymerization reactor. *Chemical Engineering Science*; Vol.50, N° 21, pp. 3455 - 3475, 1995.
23. PINTO, J. C. E RAY, W. H.; The Dynamic Behavior of Continuous Solution Polymerization reactors – VII. Experimental study of a copolymerization reactor. *Chemical Engineering Science*.vol 50, N° 4 pp. 715-736, 1995.
24. PINTO, J. C. E RAY, W. H.; The Dynamic Behavior of Continuous Solution Polymerization reactors – VIII. A Full Bifurcation Analysis of a Lab-Scale Copolymerization Reactor. *Chemical Engineering Science*. Vol 50, N° 6 pp. 1041-1056, 1995.
25. PINTO, J. C. E RAY, W. H.; The Dynamic Behavior of Continuous Solution Polymerization reactors – IX. Effects of Inhibition. Reactor. *Chemical Engineering Science*. Vol. 51, n° 1 pp. 63-79, 1996.
26. RAY, W. H., Molecular Weight Distributions in Copolymer Systems. I living Copolymers. *Macromolecules*, Vol.4, p.162 – 168, 1971.
27. RAY, W. H.; T. L. DOUGLAS; E. W. GODSALVE; Molecular Weight Distributions in Copolymer Systems. II. Free Radical Copolymerization. *Macromolecules*. Vol.4, p.166 – 174, 1971.
28. RAY, W. H.; Polymerization Reactor Control. AMERICAN CONTROL CONFERENCE. Boston, MA. 19-21 June, 1985. IEEE, 1986.
29. RAY, W. H.; On the mathematical modeling of polymerization reactors. *Jornal of Macromolecular Science. Reviews in Macromolecular Chemistry*; 1-56, 1972.
30. RODRIGUEZ, FERDINAND. *Principles of Polymer Systems*. Hemisphere Publishing, 1982.
31. ROFFEL, B.; CHIN, P.A.; Fuzzy control of a polymerization reactor. *Hydrocarbon Processing*, June, p. 47-49, 1991.
32. ROSS, T. J.; *Fuzzy Logic With Engineering Applications*. Second Edition. John Wiley & Sons, Ltda. 2004.
33. SANDRI, S.; CORREA, C.; *Lógica Nebulosa*. INPE. 1999.

34. SCHMIDT, A. D.; CLINCH, A. B. E RAY, W. H.; The dynamic behavior of continuous polymerization reactors – III. An experimental study of multiple steady states in solution polymerization. *Chemical Engineering Science*. 39, pp 419 – 432.1984.
35. SCHORK, F. J.; DESHPANDE, P. B.; LEFTEW, K. W.; *Control of Polymerization Reactors*. Marcel Deller. Inc. New York. 1993.
36. SEYMOUR, RAYMOND B.; CARRAHER JR., CHARLES E.; *Polymer Chemistry: an introduction*. 4th ed., rev. and expanded/ Charles E. Carraher, Jr. Marcel Dekker, Inc.1992.
37. SIMÕES, MARCELO GODOY; SHAW, IAN S.; *Controle e Modelagem Fuzzy*. Editora Edgard Blücher Ltda, 1999.
38. SILVA, G.A. S. DA; *Análise do comportamento de modelos dinâmicos com ruído caótico, utilizando controle baseado em lógica nebulosa*. INPE 2001. Tese (Mestrado).
39. TANDLER, PETER J.; BUTCHER, JARED A.; TAO, HU; HARRINGTON, PETER DE B.; Analysis of plastic recycling products by expert systems. *Analytica Chimica ACTA*, 312, pp 231 – 244. 1995
40. TANSCHKEIT, R. *Fundamentos de Lógica Fuzzy e Controle Fuzzy*. DEE-PUC-Rio de Janeiro.
41. TEYMOUR, F.; RAY, W. H.; *Chaos, Intermittency and Hysteresis in the Dynamic Model of a Polymerization Reactor*. Chaos, Solutions Fractals Vol. 1, no. 4, 295-315. 1991
42. YAGER, R. R.; FILEV, D. P. *Essentials of Fuzzy Modeling and Control*. Jhon Wiley & Sons, Inc. New York. 1994.
43. YAGER, R. R.; KREINOVICH, VLADIK. Universal approximation theorem for uninorm-based fuzzy systems modeling. *Fuzzy Sets and Systems*. 2002.
44. ZHANG, J., MARTIN, E. B., MORRIS, A. J. KIPARISSIDES C.; Inferential Estimation of Polymer Quality Using Stacked Neural Networks, *Computers and Chemical Engineering*, Vol.21, p.1025-1030, 1997.

Apêndice 1

Termos usados no planejamento fatorial

Variáveis de resposta

São as variáveis dependentes que sofrem algum efeito nos testes, quando estímulos introduzidos propositalmente nos fatores que regulam ou ajustam os processos de fabricação. Nos experimentos, podem existir uma ou mais variáveis de resposta (y) que são importantes avaliar.

Fatores de controle

São fatores alterados deliberadamente no experimento. O objetivo principal de introduzir estímulos nos fatores de controle é avaliar o efeito produzido nas variáveis de resposta e, com isso poder determinar os principais fatores do processo. Os fatores de controle podem ser qualitativos (diferentes máquinas, operadores, ligado/desligado, etc) ou quantitativos (temperatura, pressão, velocidade, concentração, etc).

Fatores de ruído

São os fatores, conhecidos ou não, que influenciam nas variáveis de resposta do experimento. Cuidados especiais devem ser tomados na hora de realizar os testes com esses fatores, pois, é importante evitar que os efeitos produzidos pelos fatores de controle, fiquem misturados ou mascarados com os efeitos provocados pelos fatores de ruído.

Níveis de fatores

São as condições de operação dos fatores de controle investigados nos experimentos. Os níveis são indentificados por nível baixo (-1) e nível alto (+1).

Tratamentos

É a combinação dos níveis de fatores de controle, isto significa que cada uma das corridas do experimento representará um tratamento.

Efeitos

Os efeitos são definidos como “a mudança ocorrida na resposta quando se move do nível baixo (-) para o nível alto (+)” e podem ser classificadas em duas categorias: efeitos principais e efeitos de interação.

Efeito principal

É a diferença média observada na resposta quando se muda o nível do fator de controle investigado.

Efeito de interação

É a metade da diferença entre os efeitos principais de um fator nos níveis de outro fator.

Matriz de experimentos

É o plano formal construído para conduzir os experimentos. Nesta matriz são incluídos os fatores de controle, os níveis e tratamentos do experimento.

Aleatorização

É o processo de definir a ordem dos tratamentos da matriz experimental, através de sorteios ou por limitações específicas dos testes. Esse conceito também se refere ao

processo de alocação do material e equipamento às diferentes condições de experimentação.

A aleatorização nos experimentos é realizada para balancear os efeitos produzidos pelos fatores não-controláveis nas respostas analisadas e para se atender aos requisitos dos métodos estatísticos, os quais exigem que os componentes do erro experimental sejam variáveis aleatórias independentes.

Repetição

É o processo de repetir cada uma das combinações (linhas) da matriz experimental sob as mesmas condições de experimentação. Este conceito permite encontrar uma estimativa do erro experimental, que é utilizado para determinar se as diferenças observadas entre os dados são estatisticamente significativas.

Blocos

É a técnica utilizada para controlar e avaliar a variabilidade produzida pelos fatores perturbadores (controláveis ou não-controláveis) dos experimentos. Com esta técnica procura-se criar um experimento (grupo ou unidades experimentais balanceadas) mais homogêneo e aumentar a precisão das respostas que são analisadas.

APÊNDICE 2

CONCEITOS UTILIZADOS NO SOFTWARE STATISTICA

Este apêndice foi elaborado com base nas referências: Galdámez, 2002; Box, Hunter & Hunter, 1957; e Boss, 2004.

Introdução

A estatística é um ramo da matemática que se interessa em obter conclusões a partir de dados observados e nos métodos científicos para coleta, organização, resumo, apresentação, análise e interpretação dos dados amostrais. A estatística se divide em estatística descritiva e indutiva (ou inferência). A estatística descritiva preocupa-se com a coleta, organização e apresentação dos dados amostrais, sem inferir sobre a população amostral; e a estatística indutiva preocupa-se com a análise e interpretação dos dados amostrais. A inferência não pode ser “absolutamente certa” daí a necessidade de se utilizar uma linguagem de probabilidade.

Na maioria dos problemas as leis de causa e efeito não são conhecidas pelo pesquisador, no entanto existe a necessidade de se obter uma solução objetiva. Foi com esse objetivo, ou seja, o de apresentar tais soluções, é que a estatística se desenvolveu, face as incertezas oriundas da variabilidade dos dados provenientes das observações dos pesquisadores. Para que seja bem usada é necessário que se conheça os seus fundamentos e os seus princípios, e acima de tudo que o pesquisador desenvolva um espírito crítico sobre a pesquisa compreendida.

A utilização de softwares para atender tais necessidades é de suma importância, uma vez que necessita-se realizar laboriosos cálculos na análise dos dados oriundo das pesquisas, bem como os resultados obtidos têm que ser exatos e acurados. No entanto, os programas de estatísticas disponíveis, necessitam ser bem usados, para cumprir adequadamente seu papel.

Medidas de posição e dispersão

Medidas de posição ou de tendência central

Sintetiza as informações da amostra em um único valor. Ao examinar uma distribuição amostral simétrica ou aproximadamente simétrica, geralmente os dados não são freqüentes perto de um valor central e são raros ao afastar-se deste.

Média aritmética

A média é a principal medida de posição, sendo utilizada principalmente quando os dados apresentam distribuição simétrica ou aproximadamente simétrica, como acontece com a maioria das situações práticas. Deve-se diferenciar, por meio de notação apropriada à média populacional da amostra. A população refere-se a todos os elementos de interesse do pesquisador para a qual fica praticamente impossível tomar as informações elemento a elemento. A amostra por sua vez refere-se a um subconjunto de elementos desta população e obtida de acordo com alguns critérios, de tal forma que haja uma representatividade da população da qual foi extraída, e para qual se deseja extrapolar as informações (inferências estatísticas).

Pode-se adotar uma simbologia para a média populacional e para a média amostral:

μ : para a média populacional

\bar{X} : para a média amostral

O estimador para a média populacional é dada por:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} = \frac{X_1 + X_2 + \dots + X_n}{n}$$

Sendo que, n é o tamanho da amostra.

Para dados agrupados em distribuição de freqüência o estimador é:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^k \bar{X}_i F_i}{n}$$

em que \bar{X}_i é o ponto médio e F_i é a frequência da classe i .

A diferença em se usar um ou outro estimador para a média é dada pela hipótese tabular básica, a qual considera que todos os elementos de uma classe são representados pelo seu ponto médio, fato esse, que não é verdadeiro em praticamente todas as situações. Desta forma, este último resultado é apenas aproximado. No entanto, o erro cometido é mínimo e, pode ser desprezado.

Propriedades da Média

(i) A soma algébrica dos desvios em relação à média aritmética é nula.

$$\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X}) = 0$$

(ii) A soma dos quadrados dos desvios de um conjunto de dados em relação a sua média é um valor mínimo.

$$D = \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2$$

(iii) A média de um conjunto de dados acrescido (ou subtraído) em cada elemento por uma constante é igual à média original mais (ou menos) essa constante.

$$\bar{X}' = \bar{X} \pm k$$

sendo que \bar{X}' é a média do novo conjunto de dados.

(iv) Multiplicando todos os dados por uma constante a nova média será igual ao produto da média anterior pela constante.

$$\bar{X}' = k \bar{X}$$

(v) A média é influenciada por valores extremos.

(vi) A média não pode ser mensurada em distribuições de frequências com classes indeterminadas.

Variância (Anova) e desvio padrão

A análise de variância é utilizada para aceitar ou rejeitar, estatisticamente, as hipóteses investigadas com os experimentos industriais. O objetivo dessa técnica é analisar a variação média dos resultados dos testes e demonstrar quais são os fatores que realmente produzem efeitos (principais e de interação) significativos nas respostas de um sistema.

A variância é definida como a média da soma de quadrados dos desvios em relação à média. Para uma amostra de tamanho n o divisor é $(n-1)$ e não n devido a motivos associados a propriedades dos estimadores. Assim, a equação é do tipo:

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n - 1}$$

Sendo que, S^2 : variância amostral, σ^2 : variância populacional

A unidade da variância é igual ao quadrado da unidade dos dados originais. O desvio padrão, por sua vez, é expresso na mesma unidade do conjunto de dados, sendo obtido pela extração da raiz quadrada da variância.

Assim, $S = \sqrt{S^2}$ e $\sigma = \sqrt{\sigma^2}$, sendo que S : desvio padrão amostral, σ : desvio padrão populacional.

Para o cálculo da variância ou desvio padrão amostral a partir dos dados elaborados pode-se usar a expressão anterior. No entanto, devido à necessidade de se calcular os desvios em relação à média e calcular, ainda, o seu quadrado, erros de arredondamentos ocorrem com frequência. Por essa razão é preferível utilizar as seguintes expressões:

$$S^2 = \frac{1}{n - 1} \left[\sum_{i=1}^n X_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^n X_i \right)^2}{n} \right]$$

A variância e o desvio padrão medem a variabilidade absoluta de uma amostra. Portanto, a variabilidade de amostras de grandezas diferentes ou de médias diferentes não

pode ser comparada diretamente pelas estimativas da variância ou do desvio padrão obtidas.

Propriedades

(i) Variância

Somando ou subtraindo uma constante aos dados a variância não se altera

Multiplicando todos os dados por uma constante k , a nova variância ficará multiplicada por k^2 .

(ii) Desvio padrão

Somando ou subtraindo uma constante k aos dados, o desvio padrão não se altera

Multiplicando todos os dados por uma constante k , o novo desvio padrão ficará multiplicado por k .

Erro Padrão da Média ($S_{\bar{x}}$)

Quando se obtém uma amostra aleatória de tamanho n , estima-se a média populacional. É bastante intuitivo supor que se uma nova amostra aleatória for realizada a estimativa obtida será diferente daquela da primeira amostra. Se esse processo for repetido, fornecerá estimativas diferentes em cada etapa. Dessa forma, reconhece-se que as médias amostrais estão sujeitas à variação e formam populações de médias amostrais, quando todas as possíveis (ou as infinitas) amostras são retiradas de uma população. No entanto, é intuitivo, também, o conceito de que as médias amostrais variem menos que uma simples observação. A variabilidade de uma média é estimada pelo seu erro padrão ($S_{\bar{x}}$).

$$S_{\bar{x}} = \frac{S}{\sqrt{n}}$$

O erro padrão fornece um mecanismo de medir a precisão com que a média populacional foi estimada.

Teoria da Decisão

Na prática é necessário com muita frequência, tomar decisões a respeito das populações, com base nas informações das amostras.

Teste de hipóteses

Ao tentar a fixação de decisões, é conveniente a formulação de hipóteses ou de conjecturas acerca do problema estudado. Essas suposições podem ser verdadeiras ou não e são determinadas *hipóteses estatísticas* e, em geral consistem em considerações sobre distribuições de probabilidade das populações.

Os processos que habilitam a decidir sobre a aceitação ou rejeição de hipóteses, ou a determinar se a amostra observada difere, de modo significativo dos resultados esperados, são denominados testes de hipóteses ou de significância, ou regras de decisão.

Uma metodologia e conceitos para conduzir o teste de hipótese dos experimentos serão abordados a seguir:

(1) Formular as hipóteses H_0 (hipótese nula) e H_1 (hipótese alternativa). A hipótese H_0 considera que não existe diferença significativa entre os fatores analisados de uma população e será sempre a hipótese testada no experimento. Exemplo: deseja-se decidir se um processo é melhor do que um outro, se formula a hipótese de que *não há diferença entre eles*.

Qualquer hipótese que seja diferente da hipótese pré-fixada H_0 passa a ser a hipótese alternativa H_1 . A hipótese (H_1), será verdadeira caso a hipótese nula seja considerada falsa.

(2) Determinar o valor crítico do teste estatístico: há distribuições estatísticas que podem ser usadas para se determinar a probabilidade de uma hipótese nula ser verdadeira, como por exemplo a distribuição t-student, F-Fisher, Z-standard, etc.

(3) Fixar α e usar esse valor para criar a região crítica. O α é denominado nível de confiança do teste estatístico.

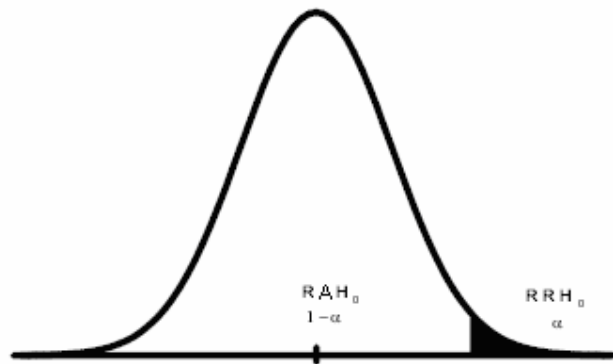


Figura 1- Região crítica para um teste unilateral, usando a distribuição de t-student ou a normal onde, RRH₀: região de rejeição de H₀, RAH₀: região de aceitação de H₀.

Tem-se que $v = (N - 1)$ é denominada graus de liberdade da amostra. Onde N é o tamanho da amostra.

Os limites das regiões de rejeição e aceitação de H₀ são tabelados de acordo com valores de v e α escolhido.

- (4) Calcular o valor estatístico que norteará a decisão.

Para a distribuição t-student exemplificada, a função de densidade é dada pela equação:

$$t = \frac{\bar{X} - \mu}{s} \sqrt{N - 1} = \frac{\bar{X} - \mu}{\frac{\hat{s}}{\sqrt{N}}}$$

Sendo que \bar{X} é a média amostral, μ é a média populacional, \hat{s} é o desvio padrão amostral, N é o tamanho da amostra.

O valor calculado para t é localizado nas regiões RRH₀ ou RAH₀.

- (5) H₀ será aceito se o valor da estatística (que no exemplo presente é representado por t, da distribuição t-student) pertencer à região de aceitação (1- α) de H₀, caso contrário rejeita-se.

- (6) Riscos na tomada de decisão por meio da metodologia do teste de hipótese:

Dois erros podem ser cometidos nesta parte: (erro tipo I) se a hipótese nula for rejeitada quando ela é verdadeira, e (erro tipo II) se a hipótese nula não é rejeitada sendo falsa.

Os erros tipo I e tipo II e as suas respectivas probabilidades, bem como às probabilidades de se tomar decisões corretas estão apresentados na tabela a seguir.

Tabela 1- Probabilidades de se cometer os erros tipo I e II, e de se tomar a decisão correta para os testes de hipóteses.

Decisão	Realidade	
	H ₀ verdadeira	H ₀ falsa
Aceitar H ₀	Decisão correta 1 - α	Erro tipo II β
Rejeitar H ₀	Erro tipo I α	Decisão correta 1 - β

Características

- i) Erro tipo I e tipo II são correlacionados: O aumento da probabilidade de ocorrência de um reduz a probabilidade de ocorrência do outro.
- ii) Erro tipo I é controlado com a escolha de α
- iii) A única forma de causar uma redução de α e β simultaneamente é aumentar o tamanho da amostra
- iv) Se H₀ for falsa, β será maior quanto mais próximo o valor do parâmetro estiver do valor sob a hipótese H₀.

Alguns parâmetros podem ser estimados a fim de reduzir a probabilidade de erro nas decisões: nível de significância, coeficiente de confiança.

Nível de significância

Ao testar uma hipótese estabelecida, a probabilidade máxima de se cometer o erro tipo I é denominada nível de significância do teste estatístico. Pode-se controlar a probabilidade do erro tipo I decidindo o nível de risco α que estão dispostos a tolerar.

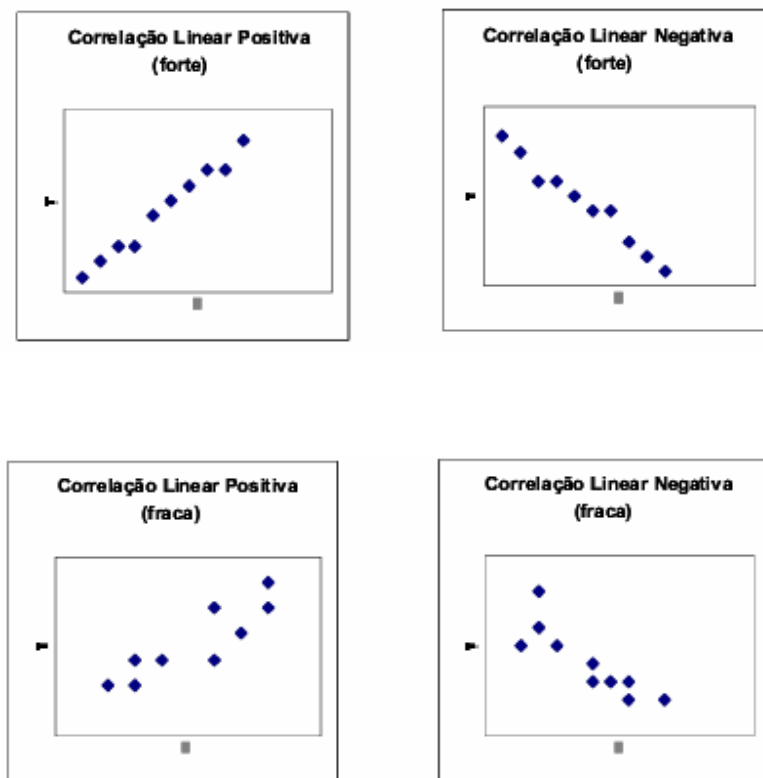
O coeficiente de confiança.

O complemento da probabilidade de um erro tipo I é denominado de coeficiente de confiança, que é identificado como $(1 - \alpha)$. Quando esse termo é multiplicado por 100% passa a simbolizar o nível de confiança do experimento. Com essa estimativa é possível afirmar se a média aritmética da população está contida dentro de um intervalo. Assim se garante um valor pequeno para a probabilidade do erro tipo II. Assim, a adoção de um nível de significância de 0,05 ou 5%, no planejamento de um teste de hipótese, há então cerca de 5 possibilidades em 100 da hipótese ser rejeitada, quando deveria ser aceita (erro tipo I); ou seja, há uma confiança de 95% de que a decisão é correta. Nesses casos, diz-se que a hipótese é rejeitada no nível de significância 0,05, o que significa que a probabilidade de erro seria de 0,05.

Regressão Linear

Por vezes certos fenômenos em estudo não se descrevem apenas através de uma variável, sendo necessária a observação de duas (ou mais) variáveis para se obter uma visão global do problema. Os processos de polimerização são multivariáveis, sendo a maioria interdependentes.

Quando se deseja estudar a existência ou não de relações (correlações) entre duas variáveis, pode-se partir da avaliação por Diagrama de Dispersão. Esta representação gráfica corresponde a pontos relativos aos pares ordenados (x_i, y_i) . Tal diagrama, de forma intuitiva, permite concluir a existência ou ausência de correlação (linear) entre duas variáveis em estudo, isto é, uma relação que pode se traduzir matematicamente através de uma reta. Alguns exemplos de diagramas de dispersão podem ser visualizados a seguir.



O Coeficiente de Correlação Linear Empírico (ou amostral), r_{xy} , mede o grau de associação linear entre dados bivariados sendo calculado através da expressão:

$$r_{xy} = \frac{S^2_{xy}}{S^2_x S^2_y}$$

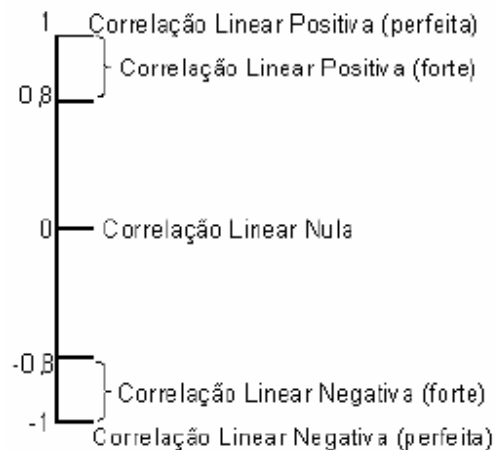
Sendo que S^2_{xy} é a covariância entre os pontos x e y . S^2_x é a variância dos pontos da ordenada, S^2_y é a variância dos pontos da abscissa.

A expressão para S^2_{xy} é dada por:

$$S^2_{xy} = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n x_i y_i - \frac{n}{n-1} \bar{x} \bar{y}$$

A definição de variância foi feita anteriormente.

O coeficiente de correlação linear é um número pertencente ao intervalo $[-1,1]$, em que pode-se considerar a existência de:



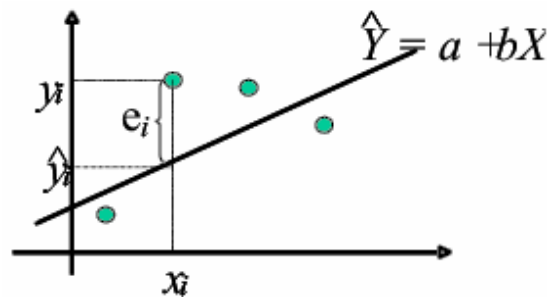
Reta de Regressão

Objetivo: Construção de um modelo matemático que expresse a relação do tipo linear existente entre duas variáveis, tendo por base os correspondentes valores amostrais.

Considera-se em geral, X a Variável independente (explicativa ou explanatória), a qual através do modelo matemático permite “prever” e Y a variável dependente (explicada ou resposta).

A reta de regressão (reta que melhor se ajusta aos dados) pode ser calculada quando se verifica uma forte correlação linear entre as variáveis sob observação, quer através do Diagrama de Dispersão, ou através do coeficiente de correlação linear.

Um dos métodos mais conhecidos de ajuste de uma reta a um conjunto de dados, é o Método dos Mínimos Quadrados (MMQ), que consiste em determinar a reta que minimiza a soma dos quadrados dos desvios (erros ou desvios) entre os verdadeiros valores das ordenadas (Y) e os dados obtidos a partir da reta, que se pretende ajustar (\hat{y}):



A reta $\hat{y}_i = a + bx_i$ pode ser obtida de modo que os desvios dos resíduos quadráticos das observações em relação á reta sejam mínimos.

$$e_i = y_i - \hat{y}_i$$

$$\min \sum_{i=1}^n e_i^2 = \min \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 = \min \sum_{i=1}^n [y_i - (a + bx_i)]^2$$

Assim, é necessário que as primeiras derivadas, em ordem a a e a b , sejam nulas e as segundas derivadas sejam maiores ou iguais a zero, isto é,

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial a} \sum_{i=1}^n (y_i - a - bx_i)^2 = 0 \\ \frac{\partial}{\partial b} \sum_{i=1}^n (y_i - a - bx_i)^2 = 0 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} -2 \sum_{i=1}^n (y_i - a - bx_i) = 0 \\ -2 \sum_{i=1}^n (y_i - a - bx_i) x_i = 0 \end{cases} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow \begin{cases} \sum_{i=1}^n y_i - na - b \sum_{i=1}^n y_i = 0 \\ \sum_{i=1}^n x_i y_i - a \sum_{i=1}^n x_i - b \sum_{i=1}^n x_i^2 = 0 \end{cases} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow \begin{cases} a = \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n} - b \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \\ \sum_{i=1}^n x_i y_i - \left(\frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n} - \frac{b \sum_{i=1}^n x_i}{n} \right) \sum_{i=1}^n x_i - b \sum_{i=1}^n x_i^2 = 0 \end{cases} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow \begin{cases} a = \bar{y} - b\bar{x} \\ n \sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n y_i \sum_{i=1}^n x_i + b \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2 - nb \sum_{i=1}^n x_i^2 = 0 \end{cases} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow \begin{cases} a = \bar{y} - b\bar{x} \\ b \left(n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2 \right) = n \sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n y_i \sum_{i=1}^n x_i \end{cases} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow \begin{cases} a = \bar{y} - b\bar{x} \\ b = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2} \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} a = \bar{y} - b\bar{x} \\ b = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} a = \bar{y} - b\bar{x} \\ b = \frac{S_{XY}}{S_X^2} \end{cases}$$

Com base nas segundas derivadas garante-se que os valores de α (ordenada na origem) e b (declive da reta) obtidos conduzem a desvios quadráticos mínimos.

Uma das utilizações mais frequentes da reta de regressão linear consiste na realização de previsões. Quando a linearidade é baixa, embora existe uma relação entre as variáveis, tal relação é não-linear.

Análise Elementar de Resíduos

Uma das formas de verificar se o modelo linear ajustado é bom, é através dos resíduos, isto é das diferenças entre os valores observados (y) e os ajustados (\hat{y}) pois, se estes não forem muito grandes nem tiverem um padrão bem definido, o modelo tem boa qualidade.

Equação de regressão linear através do método dos Mínimos quadrados

A reta de mínimos quadrados que se ajusta ao conjunto de pontos em pares ordenados, é da forma:

$$Y = a_0 + a_1 X$$

sendo que as constantes a_0 e a_1 são determinadas mediante a resolução simultânea do sistema de equações:

$$\begin{cases} \sum Y = a_0 N + a_1 \sum X \\ \sum XY = a_0 \sum X + a_1 \sum X^2 \end{cases}$$

Tais equações são denominadas equações normais da reta de mínimos quadrados.

As constantes a_0 e a_1 também podem ser determinadas por meio das equações:

$$a_0 = \frac{(\sum Y)(\sum X^2) - (\sum X)(\sum XY)}{N\sum X^2 - (\sum X)^2}$$

$$a_1 = \frac{N(\sum XY) - (\sum X)(\sum Y)}{N\sum X^2 - (\sum X)^2}$$

O processo para a determinação da reta por mínimos quadrados pode ser simplificado por meio da transformação de coordenadas,

$$X = X - \bar{X}$$

$$Y = Y - \bar{Y}$$

Assim, a equação da reta é dada por:

$$Y = \left(\frac{\sum XY}{\sum X^2} \right) X$$

Em particular, se X é tal que $\sum X = 0$, isto é $\bar{X} = 0$, a eq. torna-se:

$$Y = \bar{Y} + \left(\frac{\sum XY}{\sum X^2} \right) X$$

O ponto (\bar{X}, \bar{Y}) , é determinado centro de gravidade dos dados, ou centróide.

Relações não-lineares

As relações não-lineares podem às vezes ser transformadas em lineares, mediante a transformação adequada das variáveis.

Parábola de mínimos quadrados

A parábola de mínimos quadrados, que se ajusta ao conjunto de pontos ordenados, tem a equação:

$$Y = a_0 + a_1X + a_2X^2$$

cujas constantes a_0 , a_1 e a_2 são determinados mediante a resolução das equações:

$$\begin{cases} \sum Y = a_0N + a_1 \sum X + a_2 \sum X^2 \\ \sum XY = a_0 \sum X + a_1 \sum X^2 + a_2 \sum X^3 \\ \sum X^2Y = a_0 \sum X^2 + a_1 \sum X^3 + a_2 \sum X^4 \end{cases}$$

Tais equações são denominadas equações normais da parábola de mínimos quadrados. Tal técnica também pode ser estendida, para a obtenção das equações normais das curvas de 3º grau, 4º grau, até um grau n .

Análise Multivariável

Os problemas que envolvem a avaliação de uma variável a partir de duas ou mais são chamados de problemas de regressão múltipla.

Os problemas multivariáveis podem ser tratados de forma semelhante aos problemas que envolvem apenas duas variáveis. Pode-se escrever a relação:

$$Z = a_0 + a_1X + a_2Y$$

que é denominada equação linear das variáveis X , Y e Z .

Em um sistema tridimensional de coordenadas retangulares, essa equação representa um plano e os pontos amostrais reais $(X_1, Y_1, Z_1) \dots (X_N, Y_N, Z_N)$ podem dispersar-se em posições não muito distantes desse plano, que pode ser denominado de ajustamento.

Mediante a extensão do método dos mínimos quadrados, pode-se falar de um plano de mínimos quadrados de ajustamento de dados. Se a avaliação for de Z a partir de valores atribuídos a X e Y , então o plano é denominado Plano de Regressão de Z para X e Y . As equações normais, correspondentes ao plano de mínimos quadrados são dadas por:

$$\begin{cases} \sum Z = a_0 N + a_1 \sum X + a_2 \sum Y \\ \sum XZ = a_0 \sum X + a_1 \sum X^2 + a_2 \sum XY \\ \sum YZ = a_0 \sum Y + a_1 \sum XY + a_2 \sum Y^2 \end{cases}$$

Superfície de resposta

Segundo BOX & HUNTER (1957), as principais razões para estudar os problemas de um sistema com MSR são:

- ✓ Determinar quais são as condições dos fatores (x_1, x_2, \dots, x_k) que determinam o melhor valor para a resposta Y_i ;
- ✓ Necessidade de se conhecer as características da função resposta, que se aproxima das condições reais de operação dos sistemas. Isto pode ter uma aplicação prática em mudar as condições de operação dos processos de fabricação sem aumentar os custos de produção, resultando em uma melhoria do sistema de controle do processo.
- ✓ Interesse em identificar o relacionamento que existe entre os parâmetros (que podem ser representados por variáveis quantitativas tais como: tempo, velocidade, concentração, pressão, temperatura, etc.) e as respostas.

Pode-se descrever a superfície de resposta por meio de uma função matemática:

$$\eta = f(x_1, x_2, \dots, x_k) + \varepsilon$$

Sendo que x_1, x_2, \dots, x_k são os fatores experimentais e ε é o resíduo ou erro experimental, ou seja, é a dispersão dos resultados em torno da função matemática aproximada aos pontos.

Na maioria dos problemas analisados com a superfície de respostas, é desconhecida a função matemática que define o relacionamento entre a resposta e os fatores experimentais. No entanto, tem sido descritas algumas funções de resposta (também conhecidas como função objetivo) em projetos experimentais. Os aspectos mais importantes considerados pelos modelos no procedimento de otimização são: a média e a variância das repetições de cada corrida experimental.

A primeira etapa no uso da metodologia de superfície de resposta é determinar a relação matemática entre a variável de resposta e as variáveis independentes. A primeira relação a ser construída, pode ser a mais simples como uma reta. Se esse polinômio de menor grau ajustar bem a resposta, então a função será dada por um modelo chamado de modelo de primeira ordem, como a equação A. Nesse caso, procura-se verificar se a variação da resposta em função dos fatores é bem modelada por uma superfície plana, conforme a figura A1.

Consideramos uma variável aleatória y relacionada com uma variável controlada x dada pela relação linear,

$$Y_i = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \dots + \beta_i x_i + \varepsilon_i \quad (\text{equação A})$$

Para $i = 1, 2, \dots, n$

Onde: Y_i é a resposta para o i -ésimo ponto experimental associado a um valor x_i da variável independente, ε_i é o erro experimental, β_0 e β_1 são os coeficientes do polinômio, x_1, x_2, \dots, x_i são os fatores experimentais

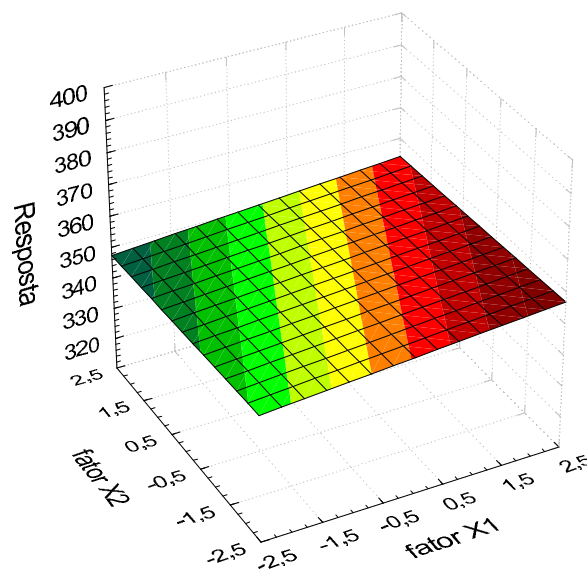


Figura A1- Superfície de resposta tridimensional plana

Se a variação da resposta em função dos fatores é melhor modelada por uma superfície não plana, ou seja, o teste estatístico aponta que o modelo linear não satisfaz as condições de operação do sistema porque existe uma curvatura na superfície de resposta, conforme a figura A2 a seguir,

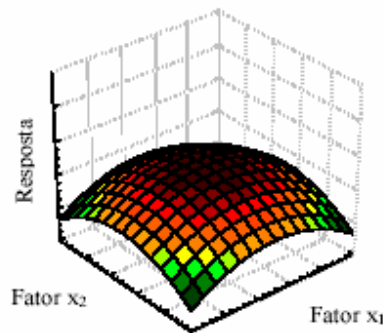


Figura A2 – Superfície de resposta tridimensional não-plana.

Então a função a ser aproximada ao conjunto de resultados é um polinômio de ordem mais alta, como um modelo de segunda ordem, dada pela equação B.

$$y = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j x_j + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{j=1}^k \beta_{jj} x_j^2 + \varepsilon \text{ (equação B)}$$

sendo que ε_1 é o erro experimental, $\beta_0, \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_i$ representam os coeficientes do polinômio; x_1, x_2, \dots, x_i são os fatores experimentais.

O procedimento de uso de superfícies de resposta é seqüencial, e o modelo de primeira ordem se ajusta bem quando se está longe do ponto de ótimo da resposta. Mas quando se quer determinar o ponto de ótimo, deve-se procurar uma estratégia eficiente de se encontrar rapidamente as condições operacionais ideais que levem a isso. Uma vez encontrada a possível região onde o ponto de ótimo está, um modelo de segunda ordem deve ser adotado.

Um procedimento que pode ser utilizado para ajustar a função de resposta é por meio de aproximações por funções SPLINES. Neste método, o intervalo original de aproximação é dividido em subintervalos, para que a distância entre a função ajustada e a função que representa o sistema seja mínima. Neste trabalho, os detalhes desta metodologia não serão apresentados, porque a modelagem das respostas experimentais será realizada com as aproximações por polinômios ajustados pelo método dos mínimos quadrados.

HILL & HUNTER (1996) propõem um procedimento para realizar a análise estatística de superfície de resposta. Essa estratégia é dividida em quatro passos, conforme segue.

1. Executar com bom desempenho os experimentos.

Esta etapa depende, principalmente, da técnica de planejamento utilizada para conduzir os experimentos.

2. Determinar os coeficientes do modelo matemático de ajustagem.

Para estimar os coeficientes (β) dos polinômios de primeira e segunda ordem, vários autores apresentam o método de mínimos quadrados, conforme descrito pela equação C. Outras informações desse método são descritas no ítem A.4. deste apêndice.

$$\beta = (X' X)^{-1} X' y \quad \text{equação C}$$

sendo que β é a matriz com os coeficientes, X é a matriz com os parâmetros experimentais codificados e y é a resposta experimental.

3. Checar se o modelo matemático é adequado para ajustar a superfície de resposta.

Gráficos podem ser utilizados para estudar visualmente o relacionamento que existe entre os fatores e as respostas. Porém, HILL & HUNTER (1966) ressaltam que essas ferramentas não são exatas para representar o relacionamento. A ANOVA é utilizada para verificar se a variação dos coeficientes ($\beta_1, \beta_2, \beta_3$) do modelo matemático interfere significativamente na modelagem da superfície de resposta.

A linearidade do modelo matemático pode ser verificada ao estimar a diferença entre a média das respostas para os pontos fatoriais do experimento (\bar{y}_f), e a média dos resultados obtidos em n_c rodadas no ponto central (\bar{y}_c). Se a diferença entre $(\bar{y}_f - \bar{y}_c)$ for pequena, então assume-se que o ponto central está próximo ao plano que contém as respostas do experimento fatorial (a superfície de resposta plana) e portanto não há curvatura no sistema. No entanto, se essa diferença for grande, assume-se que a superfície de resposta na região é não plana (MONTGOMERY, 1991; BOX & HUNTER, 1957).

Para testar estatisticamente se existe ou não curvatura na região central, calcula-se a soma quadrática nesse ponto, dada pela eq. A.3.3.3.

$$SS_{Curvatura} = \frac{n_f n_c (\bar{y}_f - \bar{y}_c)}{n_f + n_c}$$

sendo que n_f é o número de resultados na parte fatorial do experimento e n_c é o número de resultados no ponto central.

Em seguida, a estatística F é determinada, conforme a equação D.

$$F_0 = \frac{SS_{curvatura}}{\sigma^2} \text{ equação D.}$$

sendo que σ^2 é uma estimativa do erro experimental (SS_E) calculada a partir dos resultados no ponto central (n_c), dado pela equação E

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{\text{PontoCentral}} (y_i - \bar{y})^2}{\sigma^2} \text{ equação E}$$

sendo que \bar{y} é a média dos resultados no ponto central e y_i são as respostas do experimento fatorial.

Antes de avaliar se o modelo matemático pode ser utilizado para o ajuste da superfície de resposta, é necessário realizar uma análise estatística mais completa dos coeficientes do polinômio. O objetivo é verificar se esses termos influenciam significativamente a modelagem da superfície. O processo envolve decompor a soma total de quadrados, dado pela equação F.

$$SS_T = SS_\beta + SS_E \text{ equação F}$$

A soma de quadrados dos coeficientes (SS_β) é dada pela equação G

$$SS_{\beta_i} = \sum_{i=1}^k \beta_i SS_{iy} \text{ equação G}$$

sendo que SS_{iy} é a soma de quadrados da i -ésima variável de experimentação, dada pela equação H.

$$SS_{iy} = \sum_{j=1}^n y_j x_{ij} - \frac{\left(\sum_{j=1}^n y_j \right) \left(\sum_{j=1}^n x_{ij} \right)}{n} \quad i = 1, 2, \dots, k \quad \text{equação H}$$

sendo que y_j é a resposta experimental, x_{ij} é o nível da i -ésima variável e n o número de observações.

Para aceitar ou rejeitar a hipótese de curvatura ou verificar se o modelo matemático é ajustado a superfície de resposta, será realizado o teste com a estatística F . Geralmente, se o valor de F_0 for menor que a estatística crítica $F_{\alpha, k, (n_c-1)}$, para um dado nível de significância α , significa que não existe uma curvatura acentuada no plano e portanto o polinômio pode ser adotado como boa aproximação da superfície de resposta (MONTGOMERY, 1991). Ao mesmo tempo, o teste aponta quais são os fatores mais importantes na modelagem. Geralmente, a análise de variância pode ser resumida no Quadro A.3.1. É importante ressaltar que esses resultados podem ser obtidos facilmente por meio de softwares estatísticos (STATISTICA, MINITAB). Além dessa vantagem, na maioria dos programas computacionais está incluído o valor p , conforme descrito anteriormente.

Tabela 2. Análise de variância de superfície de resposta.

Fonte de Variação	Soma Quadrado	g.L	Quadrado Médio	F
Regressão ($\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_k$)	SS_{I3}	K	$MS_S = SS_{\beta}/k$	MS_{β} / MS_E
Interação	$SS_{INTERAÇÃO}$	1	$MS_I = SS_{INTERAÇÃO}$	MS_I / MS_E
Curvatura do plano	$SS_{CURVATURA}$	k-1	$MS_C = SS_{CURVATURA}/k-1$	MS_C / MS_E
Erro	SS_E	n_c-1	$MS_E = SS_E/n_c-1$	
Total	SS_T	n-1		

Uma vez concluído que na região de experimentação, a variação da resposta é bem modelada por uma função linear dos fatores, pode-se iniciar um procedimento de busca da melhor condição de operação, ou seja, procura-se determinar os níveis dos fatores quantitativos que otimizam a resposta de interesse. Com esse objetivo, novos experimentos são planejados, variando-se os parâmetros na direção que, segundo o modelo

matemático, levará a uma mais rápida otimização da resposta. Esse processo pode ser chamado de *técnica seqüencial* que pode ocorrer de duas maneiras, conforme segue.

✓ Se um ponto qualquer da superfície (pode representar as condições atuais de operação de um processo) está distanciado das condições ótimas de operação e é necessário se aproximar ou determinar a região de resposta, a análise da superfície de resposta pode ser interpretada como a ascensão a uma montanha, onde o pico representa a resposta máxima do experimento. Esse método é denominado de máxima pendente em ascensão;

✓ Se ocorrer o contrário, ou seja, a aproximação ocorre na forma de descenso, o ponto ótimo será a resposta mínima da superfície, e esse procedimento também é conhecido como método de máxima pendente em descenso.

4. A última etapa proposta por HILL & HUNTER (1966) é **estudar a superfície de resposta na região de interesse**. Essa etapa deve ser realizada depois que se comprova a validade do modelo matemático e tem como objetivo determinar os níveis ótimos do sistema investigado. Uma maneira de localizar o ponto ótimo é por meio da técnica de localização do ponto estacionário e planejamento composto central (descrito anteriormente).

O ponto ótimo, se realmente existe no sistema investigado, será definido pelo conjunto de pontos (x_1, x_2, \dots, x_k) para os quais as derivadas parciais se igualam a zero, conforme a equação I.

$$\partial y / \partial x_1 = \partial y / \partial x_2 = \dots = \partial y / \partial x_k = 0 \quad \text{equação I}$$

Esse ponto é denominado de *ponto estacionário*, que pode representar um ponto máximo de resposta, um ponto mínimo ou um ponto de sela.

A solução geral do ponto estacionário é obtida quando o modelo de segunda ordem (eq.B) é escrito em notação matricial, conforme a equação J.

$$Y = \beta_0 + x'b + x'Bx \quad \text{equação J}$$

Sendo que,

$$x = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ x_k \end{bmatrix} \quad b = \begin{bmatrix} \beta_1 \\ \beta_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \beta_k \end{bmatrix} \quad B = \begin{bmatrix} \beta_{11}, \beta_{12}/2, \dots, \beta_{1k}/2 \\ \beta_{22}, \dots, \beta_{2k}/2 \\ \dots \vdots \\ \vdots \beta_{kk} \end{bmatrix}$$

Nessa representação matricial, b é um vetor ($k \times 1$) dos termos lineares, B é uma matriz simétrica ($k \times k$), cujos elementos da diagonal são coeficientes quadráticos puros (β_{ii}) e os elementos fora da diagonal correspondem à metade dos termos de interação (β_{ij} , $i \neq j$) do polinômio algébrico.

A derivada da equação J com relação aos elementos do vetor x é dada pela equação K.

$$\partial y / \partial x = b + 2Bx = 0 \quad \text{equação K}$$

O ponto estacionário é a solução da equação K cujo resultado é dado pela equação L.

$$x_0 = -\frac{1}{2} B^{-1} b \quad \text{equação L}$$

Uma vez determinado o ponto estacionário, algumas vezes será necessário caracterizar a superfície de resposta com a vizinhança imediata a esse ponto. Neste caso, deve ser realizada uma análise mais formal (análise canônica) na superfície de resposta, conforme será descrito a seguir.

Análise canônica de superfície de resposta

Quando é determinado o ponto estacionário (x_0) os níveis ótimos dos fatores (x_1, x_2, \dots, x_k) que maximizam a resposta, minimizam ou então representam um ponto de sela (é o ponto crítico que não é máximo local nem mínimo local).

Para ilustrar a técnica considere-se um experimento fatorial 2^k . O primeiro passo será transformar o polinômio de segunda ordem eq. B para um modelo canônico, eq. A.3.3.13. Nesse novo sistema de coordenadas o ponto estacionário passa a ser a

origem e os eixos (w_k), devem ser rotacionados até o ponto em que são paralelos aos eixos principais da superfície ajustada. Para se determinar os valores das raízes (λ_i) da equação canônica que passa por esse ponto é utilizada a eq. A.3.3.14,

$$y = y_0 + \lambda_1 w_1^2 + \lambda_2 w_2^2 + \dots + \lambda_k w_k^2 \quad \text{eq. A.3.3.14}$$

sendo que y_0 representa a resposta no ponto x_0 , w_k é a combinação linear das x_i e as λ_i representa as constantes ou as raízes de uma matriz (B).

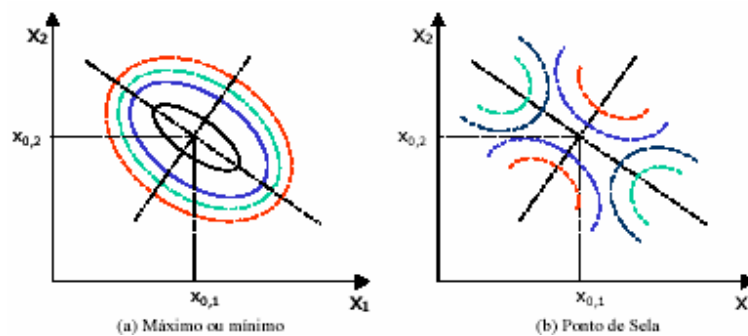
$$[B - \lambda I] = 0$$

sendo que B é uma matriz formada pelos coeficientes quadráticos puros (diagonal) e pelo valor médio dos coeficientes de interação (fora da diagonal), λ são as raízes do polinômio quadrático e I (determinante) é o operador matemático que transforma a matriz quadrática em números reais.

Uma vez construído o modelo canônico, algumas características da superfície de resposta devem ser observadas. As principais são:

- ✓ Se todas as raízes λ_i são negativas, significa que o gráfico de contornos da superfície (figura A4-a) de reposta será na forma de uma elipse, onde o centro X_0 (ponto estacionário) do sistema é o ponto máximo. Caso os sinais sejam positivos significa que esse ponto é de resposta mínima.

- ✓ Se os sinais λ_i são diferentes, significa que x_0 é um ponto de sela, conforme representado pela figura A4-b. Esse ponto também é conhecido como ponto de máximo e mínimo. Ainda, se ao comparar as raízes do modelo canônico, se uma delas for menor quando comparada com a outra, pode-se dizer que a pendente da superfície no eixo da menor raiz será atenuada.



Gráficos de contorno de superfície de resposta.

Para determinar a relação que existe entre as variáveis canônicas (w_1, w_2) e as variáveis (x_1, x_2) utilizadas no projeto experimental, pode-se analisar os pontos adjacentes ao ponto estacionário no espaço w_i , assim como para transformar as intersecções (w_1, w_2) nos eixos principais (x_1, x_2). Tal relação entre as variáveis pode ser representada pela eq. A.3.3.15.

$$w_i = M'(x_i - x_0) \quad \text{eq. A.3.3.15}$$

sendo que M é uma matriz ortogonal ($k \times k$), onde os elementos ($m_{11} m_{12} \dots m_{1i} m_{21} m_{22} \dots m_{2i} , \dots, m_{k1} m_{k2} \dots m_{ji}$) são os autovalores normalizados do polinômio ajustado, associados as raízes (λ_i) do modelo canônico. Segundo MONTGOMERY (1991), as equações normalizadas do sistema podem ser construídas por meio da eq. A3.3.16.

$$(B - \lambda_i I) * m_i = 0 \quad \text{eq. A.3.3.16}$$

sendo que a soma do quadrados dos elementos m_{ji} de cada uma das coluna da matriz deve ser igual a um $\left(\sum_{j=1}^k m_{ji}^2 = 1 \right)$.

Para resolver as equações será necessário atribuir um valor arbitrário a umas das variáveis desconhecidas m'_i ou m'_{ji} . Em seguida, serão determinados os elementos da matriz. Porém, como o objetivo é obter os parâmetros de M normalizados, será necessário que cada um desses valores seja dividido pela eq. A.3.3.17.

$$\sqrt{(m'_i)^2 + (m'_{ji})^2} \quad \text{eq. A.3.3.17}$$

sendo que m'_i e m'_{ji} representam os parâmetros atribuídos arbitrariamente no início do processo para cada um dos sistemas.

Finalmente, com a resolução da eq. A.3.3.16 é determinada a relação entre as variáveis independentes (x_1, x_2, \dots, x_k) do polinômio ajustado e do modelo canônico (w_1, w_2, \dots, w_k). Ao mesmo tempo, novos experimentos de confirmação de resultados podem ser planejados.

O método dos mínimos quadrados

Supondo que o modelo de regressão linear (eq. A) seja correto, para estimar os parâmetros de regressão β_0 e β_1 , é utilizado o método dos mínimos quadrados.

O princípio do método dos mínimos quadrados considera estimar os parâmetros desconhecidos β_0 e β_1 pelos valores que minimizam a soma dos quadrados dos erros dada por:

$$S = S(\beta_0, \beta_1) = \sum_{i=1}^n (y_i - \beta_0 - \beta_1 x_i)^2 \quad (\text{eq. B})$$

Os estimadores $\hat{\beta}_0$ e $\hat{\beta}_1$ que minimizam (eq.B) são denominados estimadores de mínimos quadrados (EMQ).

Derivando $S(\beta_0, \beta_1)$ em relação a β_0 e β_1 temos:

$$\begin{aligned} \frac{\partial S(\beta_0, \beta_1)}{\partial \beta_0} &= -2 \sum_{i=1}^n (y_i - \beta_0 - \beta_1 x_i) \\ -\frac{\partial S(\beta_0, \beta_1)}{\partial \beta_1} &= -2 \sum_{i=1}^n (y_i - \beta_0 - \beta_1 x_i) x_i \end{aligned}$$

Igualando a zero as equações acima, encontra-se $\hat{\beta}_0$ e $\hat{\beta}_1$ a partir das equações normais,

$$\begin{cases} \hat{\beta}_0 n + \hat{\beta}_1 \sum_{i=1}^n x_i = \sum_{i=1}^n y_i \\ \hat{\beta}_0 \sum_{i=1}^n x_i + \hat{\beta}_1 \sum_{i=1}^n x_i^2 = \sum_{i=1}^n x_i y_i \end{cases} \quad (\text{eq. C})$$

Portanto, resolvendo-se as equações C, encontra-se os estimadores de mínimos quadrados $\hat{\beta}_0$ e $\hat{\beta}_1$ dados por:

$$\begin{cases} \hat{\beta}_1 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \\ \hat{\beta}_0 = \bar{y} - \hat{\beta}_1 \bar{x} \end{cases} \quad (\text{eq. D})$$

A reta ajustada por mínimos quadrados é dada por:

$$\hat{y} = \hat{\beta}_0 + \hat{\beta}_1 x$$

Observação: Considera-se:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

$$\bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i$$

A soma dos quadrados dos desvios (desvio padrão) de x, y e xy são dados por:

$$S_{xx} = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 = \sum_{i=1}^n x_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^n x_i\right)^2}{n}$$

$$S_{yy} = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 = \sum_{i=1}^n y_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^n y_i\right)^2}{n}$$

$$S_{xy} = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) = \sum_{i=1}^n x_i y_i - \frac{\left(\sum_{i=1}^n x_i\right)\left(\sum_{i=1}^n y_i\right)}{n}$$

Observações: \bar{x} e \bar{y} são as médias amostrais dos dados x e y; S_{xx} e S_{yy} são as somas dos quadrados dos desvios das médias e S_{xy} é a soma dos produtos cruzados dos desvios.

Portanto, os estimadores de mínimos quadrados podem ser reescritos por:

$$\begin{cases} \beta_1 = \frac{S_{xy}}{S_{xx}} \\ \beta_0 = y - \beta_1 \bar{x} \end{cases}$$

Os resíduos da regressão linear (eq. A) são definidos por:

$$\hat{\varepsilon}_i = y_i - \hat{y}_i = y_i - \hat{\beta}_0 - \hat{\beta}_1 x_i$$

para $i = 1, 2, \dots, n$

A soma dos quadrados devido ao erro ou a soma dos quadrados residuais é definida por:

$$SQR = \sum_{i=1}^n \hat{\varepsilon}_i^2 = S_{yy} - \frac{S_{xy}^2}{S_{xx}}$$

Um estimador da variância σ^2 é dado por:

$$S^2 = \frac{SQR}{n - p}$$

onde: SQR é a soma dos quadrados dos desvios (desvio padrão), n é o número de dados, p é o número de parâmetros, que neste caso é 2. A diferença (n-p) é o grau de liberdade.

Os modelos de regressão são construídos utilizando os resultados de efeitos de interação das variáveis manipuladas, conforme a equação a seguir.

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \varepsilon \quad \text{equação Y}$$

onde: β_0 representa a média global das observações, β_1 e β_2 representam a metade do efeito respectivo, β_{12} representa o efeito entre as variáveis 1 e 2, e ε é o erro observado. X_1 é a variável 1 e X_2 a variável 2.

A equação acima exemplifica como seria construída a equação de regressão para um planejamento com dois fatores em que não houvesse efeitos quadráticos mas apenas lineares.

Para se obter a equação de regressão em termos de variáveis originais reais, a equação de regressão acima deve ser substituída de:

$$x_i = \frac{X - \bar{X}_i}{\frac{X_i^+ - \bar{X}_i^-}{2}} \text{ equação X}$$

sendo que \bar{X}_i representa o valor médio entre os níveis inferior e superior, X_i^+ representa o valor real do nível superior, \bar{X}_i^- é o valor real do nível inferior.

Desta forma, substituindo a equação X na equação Y, temos a equação de regressão em termos das variáveis reais do processo:

$$y = \beta_0 + \beta_1 * \frac{X - \bar{X}_1}{\frac{X_1^+ - \bar{X}_1^-}{2}} + \beta_2 * \frac{X - \bar{X}_2}{\frac{X_2^+ - \bar{X}_2^-}{2}} + \beta_{12} * \frac{X - \bar{X}_1}{\frac{X_1^+ - \bar{X}_1^-}{2}} * \frac{X - \bar{X}_2}{\frac{X_2^+ - \bar{X}_2^-}{2}} + \varepsilon \text{ (eq. 10.3)}$$

Para um sistema em que se encontra efeitos quadráticos e lineares para as variáveis em análise, a equação de regressão torna-se:

$$y = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j x_j + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{j=1}^k \beta_{jj} x_j^2 + \varepsilon \text{ (equação 10.4)}$$

onde: β_0 representa a média global das observações, β_i e β_j representam a metade do efeito respectivo, β_{ij} representa o efeito entre as variáveis i e j , e ε é o erro observado. O terceiro termo da equação 10.4 representa a parte linear do modelo, o quarto termo caracteriza as interações entre variáveis, o quinto termo representa a parte não linear ou quadrática do modelo.

Para expressar uma equação de regressão não codificada, ou seja, em termos das variáveis reais do processo, deve-se substituir os termos x_i e x_j conforme a equação 10.2.

Assim, para o caso em estudo, foram obtidas as seguintes equações de regressão:

O SOFTWARE STATISTICA

Algumas saídas de cálculo do software Statistica que foram abordadas nesta dissertação foram:

- ✓ Tabela de efeitos e correlações
- ✓ Análise de variância (Anova)

 ✓ Superfície de resposta

A seguir serão apresentadas as definições matemáticas envolvidas nos resultados oferecidos pelo Statistica. Estão envolvidos na análise estatística os testes de hipóteses e a utilização dos conceitos do método de mínimos quadrados e regressão linear.

Efeito Principal

O efeito principal é calculado como a média dos efeitos individuais e permite definir qual o efeito médio da variável examinada sobre as condições das demais variáveis. Matematicamente, temos o efeito principal representado por:

$$\text{Efeito principal} = \frac{2(\sum y^+ - \sum y^-)}{b^\alpha}$$

onde: y corresponde à média dos efeitos individuais da medida, (+) e (-) correspondem ao nível alto e nível baixo respectivamente, b^α corresponde ao número total de experimentos do planejamento.

O efeito de interação entre duas variáveis (por exemplo, temperatura e concentração) é dado por:

$$(TC) = \frac{2[(\sum y^{++} + \sum y^{--}) - (\sum y^{+-} + \sum y^{-+})]}{b^\alpha}$$

Isto significa que o efeito de interação é fornecido pela média da diferença entre as médias do efeito da temperatura em relação ao nível alto (+) e nível baixo (-) da variável em estudo.

Um efeito de terceira ordem (por exemplo, entre a temperatura, concentração e catalisador) pode ser definido como sendo:

$$(TCK) = \frac{2[\sum (y^{+++} + y^{+-+} + y^{-++} + y^{+++}) - \sum (y^{---} + y^{+--} + y^{-+-} + y^{---})]}{b^\alpha}$$

No primeiro somatório, entre parêntesis corresponde à soma dos valores médios cujos produtos dos sinais indicativos dos níveis individuais resultam em um valor positivo

para (TCK) e o segundo somatório dos termos entre parêntesis correspondem aos valores cujos produtos dos sinais indicativos dos níveis individuais são negativos para (TCK).

Análise de variância (ANOVA)

O método mais utilizado para se avaliar a qualidade do ajuste de um modelo é a **Análise de Variância** que é mostrada na Tabela 3. Para facilitar o entendimento da ANOVA, vamos interpretar o significado de cada soma quadrática:

- A Soma Quadrática da Regressão (SQ_R) representa a soma dos desvios das previsões feitas pelo modelo, em relação à média global.

- A Soma Quadrática Residual (SQ_r) representa a soma das diferenças entre os valores observados e os valores previstos.

- A soma Quadrática total (SQ_T) representa a soma dos desvios dos valores observados, em relação à média global.

Num modelo bem ajustado, a Soma Quadrática Residual (SQ_r) deve ser pequena de forma que os valores observados e os valores previstos sejam próximos.

Através da equação:

$$SQ_T = SQ_R + SQ_r$$

Nota-se que isso equivale a dizer que a SQ_T deve ser aproximadamente igual a SQ_R . Fica evidente então que quanto maior for a fração descrita pela regressão, melhor será o ajuste do modelo, o que podemos quantificar por meio da razão:

$$R^2 = \frac{SQ_R}{SQ_T}$$

A Soma Quadrática Residual pode ser dividida em duas parcelas, como mostrado na equação:

$$SQ_r = SQ_{ep} + SQ_{faj}$$

Pode-se dizer que:

- A Soma Quadrática devido ao erro puro (SQ_{ep}) nos dará uma medida do erro aleatório, ou seja, do erro inerente aos nossos experimentos, não tendo nada a ver com o modelo ajustado.

- A Soma Quadrática devida à falta de ajuste (SQ_{faj}), ao contrário da SQ_{ep} , fornece uma medida da falta de ajuste do modelo.

A tabela 3 apresenta tais equações simplificadas.

Tabela 3: Tabela de análise de variância para o ajuste, pelo método dos mínimos quadrados, de um modelo linear nos parâmetros.

Fonte de variação	Soma Quadrática	Nº de g. l.	Média Quadrática
Regressão	$SQ_R = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y})^2$	$p - 1$	$MQ_R = \frac{SQ_R}{p - 1}$
Resíduos	$SQ_r = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \hat{y}_i)^2$	$n - p$	$MQ_r = \frac{SQ_r}{n - p}$
Falta de ajuste	$SQ_{faj} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2$	$m - p$	$MQ_{faj} = \frac{SQ_{faj}}{m - p}$
Erro puro	$SQ_{ep} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$	$n - m$	$MQ_{ep} = \frac{SQ_{ep}}{n - m}$
Total	$SQ_T = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y})^2$	$n - 1$	

onde, n_i = número de repetições no nível i; m = número de níveis distintos da variável independente; $n = \sum n_i$ = número total de observações; p = número de parâmetros do

modelo, % de variação explicada: $\frac{SQ_R}{SQ_T}$; % máxima de variação explicável: $\frac{SQ_T - SQ_{ep}}{SQ_T}$

Sabe-se que em nossos experimentos, sempre teremos erros experimentais, assim a máxima porcentagem de variação explicável pelo modelo é :

$$\frac{SQ_T - SQ_{ep}}{SQ_T}$$

Quando dividimos as somas quadráticas apresentadas até aqui pelos seus respectivos números de graus de liberdade (que são mostrados na Tabela 3), teremos as médias quadráticas (MQ), cujos valores iremos utilizar para avaliar a qualidade do modelo ajustado.

A razão entre a média quadrática da regressão (MQ_R) e a média quadrática dos resíduos (MQ_r) pode ser utilizada para dizermos se o modelo é estatisticamente significativo, bastando para isso utilizar um teste F .

Para que o modelo seja considerado significativo, o valor da razão MQ_R/MQ_r deve ser maior do que o valor de F tabelado. Quanto maior for este valor, mais evidências temos de que podemos considerar a regressão como útil para fins de previsão.

Também podemos usar um teste F da razão MQ_{faj}/MQ_{ep} para avaliar se o modelo está bem ajustado às observações. Valores altos de MQ_{faj}/MQ_{ep} significarão muita falta de ajuste, assim para que não haja evidências de falta de ajuste do modelo, o valor desta razão deve ser menor do que o valor do ponto da distribuição F tabelado, com seus respectivos graus de liberdade e nível de significância desejado.

Apêndice 3

Polímeros

A palavra polímero origina-se do grego *poli* (muitos) e *mero* (unidade de repetição). Desta forma, um polímero é uma macromolécula composta por muitas (dezenas de milhares) unidades de repetições denominadas meros, ligadas por ligação covalente. A matéria-prima para a produção de um polímero é o monômero, isto é, uma molécula com uma (mono) unidade de repetição. Dependendo do tipo de monômero (estrutura química), do número médio de meros por cadeia e do tipo de ligação covalente, podemos dividir os polímeros em três grandes classes: plásticos, borrachas e fibras.

Muitas propriedades físicas são dependentes do comprimento da molécula e de sua massa molecular. Como polímeros normalmente envolvem uma larga faixa de valores de massa molecular, é de se esperar grande variação em suas propriedades. Alterações no tamanho da molécula, quando esta é pequena, provoca grandes mudanças nas suas propriedades físicas. Essas alterações tendem a ser menores com o aumento do tamanho da molécula, sendo que para polímeros as diferenças ainda existem, mas são pequenas. Isso é vantajosamente usado, produzindo-se comercialmente vários tipos (grades) de polímeros para atender às necessidades particulares de uma dada aplicação ou técnica de processamento.

Para que uma reação de polimerização ocorra, é necessário que as moléculas sejam capazes de se combinarem, com outros dois monômeros no mínimo. O número de pontos reativos por molécula é chamado de funcionalidade.

Moléculas com um ou mais grupos funcionais reativos podem, em condições propícias, reagir entre si muitas vezes, produzindo uma macromolécula

Copolímeros

Se a reação de polimerização envolver dois meros (monômeros) diferentes na formação da cadeia principal, então o produto é um copolímero. São ditos comonômeros

- 1.1 Poliolefinas
- 1.2 Polímeros de dienos
- 1.3 Polímeros estirênicos
- 1.4 Polímeros clorados
- 1.5 Polímeros fluorados
- 1.6 Polímeros acrílicos
- 1.7 Polivinil ésteres
- 1.8 Poli(fenol-formaldeído)

2. Polímeros de cadeia heterogênia
 - 2.1 Poliéteres
 - 2.2 Poliésteres
 - 2.3 Policarbonato
 - 2.4 Poliamidas
 - 2.5 Poliuretanos
 - 2.6 Aminoplásticos
 - 2.7 Derivados da celulose
 - 2.8 Siliconas

- b) Método de preparação
 1. Polímeros de adição
 2. Polímeros de condensação

- c) Comportamento mecânico
 1. Plásticos
 - 1.1 Termoplásticos

-
- 1.2 Termorrígidos
 - 2. Elastômeros
 - 3. Fibras

 - d) Desempenho mecânico
 - 1. Termoplásticos convencionais (*commodities*):
 - 2. Termoplásticos especiais
 - 3. Termoplásticos de engenharia(TE)
 - 4. Termoplásticos de engenharia especiais

Síntese de polímeros

Durante o processo de polimerização, algumas variáveis são mais ou menos importantes, dependendo de sua influência na qualidade do polímero formado. Desta forma, a temperatura de reação, pressão, tempo de reação, presença e tipo de iniciador e a agitação são considerados variáveis primárias e a presença , e tipo do inibidor, retardador, catalisador, controlador de massa molecular, quantidade de reagentes e demais agentes específicos são considerados variáveis secundárias.

Durante a reação para obtenção de compostos de baixa massa molecular, mudanças nas variáveis primárias não afetam o tipo de produto final, apenas alterando o rendimento da reação. Por outro lado, mudança nessas mesmas variáveis primárias durante a polimerização não só afetam o rendimento da reação, como também podem produzir alterações de massa molecular média, distribuição de massa molecular e estrutura química.

Classificação dos processos de polimerização

- 1. Número de monômeros

Durante a polimerização, um ou mais monômeros podem ser polimerizados ao mesmo tempo, produzindo a homopolimerização (apenas um monômero é envolvido), a copolimerização (dois monômeros) e a terpolimerização (três monômeros diferentes).

2. Tipo da reação química

Dependendo do tipo de reação química usada para a produção da nova ligação podemos ter: adição etênica (para a produção do polietileno), esterificação (poliéster), amidação (poliamida), acetilação (acetato de celulose) e outras.

3. Cinética de polimerização

Pode-se ter a polimerização em etapas (policondensação), polimerização em cadeia (poliadição) e polimerização com abertura de anel.

4. Tipo de arranjo físico

De acordo com os materiais utilizados durante a polimerização além do monômero, o processo de polimerização pode ser homogêneo (em massa e em solução) ou heterogêneo (suspensão e emulsão).

Polimerização em etapas

Nesse tipo de polimerização, há a condensação sucessiva de grupos funcionais, com a eliminação de moléculas de baixa massa molecular como subprodutos (H_2O , HCl , NH_3 , etc.).

Os monômeros vão reagindo entre si simultaneamente com o passar do tempo, sendo que já no início da polimerização, para graus de polimerização até dez, menos de 1% dos reagentes ainda não reagiram. Isto é devido à mobilidade dos reagentes ser muito maior do que os grupos recém-formados, pois possuem volume menor e portanto apresentam-se mais prontamente aos possíveis sítios de reação.

A massa molecular aumenta com o tempo de reação, pois pequenos grupos reagirão com outros grupos, formando moléculas maiores que ao seu tempo também reagirão para a formação de grandes estruturas, resultando no polímero.

Como os grupos funcionais são reativos entre si, não há a necessidade da adição de iniciadores para dar início à reação.

Os fatores que afetam a polimerização em etapas são :

- Temperatura/tempo de reação

O aumento do tempo de reação permite a obtenção de polímeros com massas moleculares maiores. O aumento da temperatura inicialmente irá produzir uma taxa de reação maior devido ao fornecimento de mais energia ao sistema, e portanto para que um número maior de reações vença a barreira imposta pela energia de ativação da reação. Por outro lado, a longo prazo o grau de polimerização tenderá a ser menor, pois o processo é exotérmico, deslocando o equilíbrio no sentido dos reagentes.

- Catalisador

A presença de um catalisador normalmente reduz as barreiras de energia de ativação, facilitando a reação e portanto obtendo-se uma molécula de maior massa molecular do que a formada de uma reação não-catalisada, nas mesmas condições.

- Adição não-equimolar dos monômeros

Facilita a produção de polímeros com baixa massa molecular, pois a possibilidade de uma ponta de cadeia com um grupo funcional encontrar uma outra ponta de cadeia com um grupo funcional diferente é menor do que 50%, pois haverá uma concentração maior de pontas de cadeia com um dado grupo do que do outro. Isso interrompe a polimerização mais cedo.

- Funcionalidade do terceiro material inicial

Para que haja polimerização, é necessário que a funcionalidade dos materiais iniciais seja pelo menos dois ($f \geq 2$). A adição de um terceiro material inicial, reativo com um dos outros dois, com funcionalidade 1 durante a polimerização, reduz a massa molecular final, pois após sua reação não há a possibilidade de continuidade de crescimento/reação daquele lado da cadeia. Se a adição for suficientemente grande, poderá

ocorrer o término da polimerização, pois todas as pontas que reagir com esse terceiro material estarão inativas. Por outro lado, a adição de um terceiro material inicial com funcionalidade 3 propiciará a formação de ligações cruzadas (formação de um termorrígido).

- Maneiras de terminar uma polimerização em etapas:

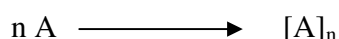
- * Adição não-estequiométrica (não equimolar) dos reagentes. Quanto maior a diferença da concentração molar de cada material inicial, menor será a massa molecular final.

- * Adição de um reagente monofuncional durante ou próximo ao final da reação.

- * Redução da temperatura com a consequente redução na velocidade de reação, para valores tão baixos que podem ser considerados na prática como zero, interrupção da reação de polimerização. Mas um posterior aumento da temperatura, a reação voltaria a acontecer aumentando a massa molecular.

Polimerização em cadeia (pós-condensação)

Neste tipo de polimerização, a formação da cadeia polimérica completa por meio de uma instabilização de uma dupla ligação de um monômero, e sua sucessiva reação com outras ligações duplas de outras moléculas de monômero. Tal reação pode ser representada por:



Assim, ocorre a quebra de uma ligação dupla, resultando em duas ligações simples. Para quebra de uma das ligações da insaturação deve haver o ganho de 146 Kcal/mol, e para a formação de uma nova ligação C-C ocorre a liberação de 166 Kcal/mol. Assim, o processo total é exotérmico, produzindo a liberação de 20 Kcal/mol.

A polimerização em cadeia ocorre quando há pelo menos uma insaturação reativa na molécula. Há a formação de um polímero de cadeia homogênea quando os átomos que compõem a insaturação são carbonos (C=C), ou duas insaturações no caso de dienos. A

polimerização é homogênea quando a insaturação está envolvendo outros átomos além do carbono (C=O, C=N, etc).

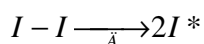
A polimerização em cadeia ocorre em três etapas:

- Iniciação - ocorre a geração do centro ativo
- Propagação - há transferência do centro ativo de monômero para monômero, fazendo com que a cadeia polimérica cresça
- Término – há o desaparecimento do centro ativo.

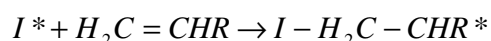
Polimerização em cadeia via radicais livres

a) Iniciação

Normalmente, se usa iniciadores termicamente instáveis (I-I). Assim, na sua decomposição térmica há a formação de dois centros ativos (como a molécula é normalmente simétrica, estes dois centros ativos são iguais).



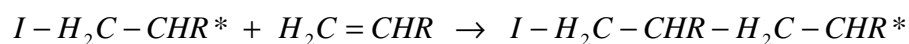
Inicialmente, o radical ativo (I*) ataca a dupla ligação de um monômero (C=C), transferindo o centro ativo e dando início à polimerização.

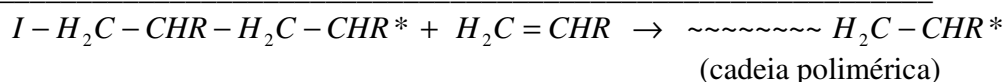


A iniciação pode ser começada através do calor (iniciação térmica) ou por radiação (raios X, UV, e visível) para a geração do centro ativo no monômero, através da abertura da dupla ligação.

b) Propagação

Nesta etapa, ocorre a transferência do centro ativo de monômero a monômero, com o crescimento da cadeia a uma velocidade alta e com uma baixa energia de ativação.

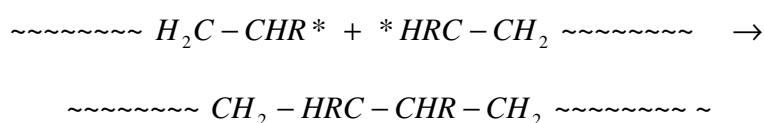




c) Término

A interrupção do crescimento da cadeia se dá através do desaparecimento do centro ativo, que pode ser de várias maneiras, dependendo do tipo de monômero e das condições de polimerização.

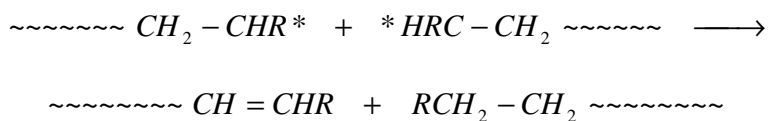
- Término por combinação de dois macro-radicaís:



Em polimerizações com a etapa de terminação deste tipo, o polímero produzido tem massa molecular alta (devido a soma das massas moleculares individuais de cada cadeia radical). Sua ocorrência pode ser dificultada ou mesmo impedida, se existir impedimento estérico entre os radicais laterais (R) presentes nas pontas reativas dos macro-radicaís, que podem ser volumosos.

- Desproporcionamento:

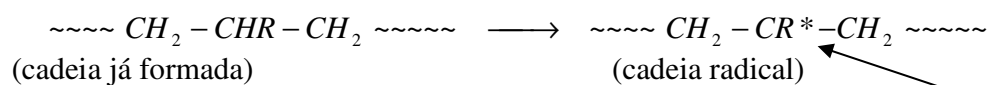
Há a transferência intermolecular de hidrogênio do carbono-cauda de uma ponta de cadeia para o carbono-cabeça localizado na ponta da outra cadeia. Este mecanismo é favorecido quando o grupo lateral R é volumoso, pois este impede a aproximação dos dois carbonos ativos-cabeça o suficiente para que a ligação química seja feita entre eles.



(cadeia com insaturação do grupo vinil terminal)

- Transferência de cadeia:

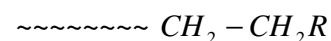
Durante o crescimento de uma cadeia polimérica, esta pode abstrair um próton (hidrogênio) de um ponto qualquer de uma outra cadeia, interrompendo o seu crescimento. O centro ativo é então transferido para a cadeia polimérica, permitindo a formação de ramificações longas através da adição de mais monômeros presentes no meio reacional.



neste ponto crescerá uma ramificação longa



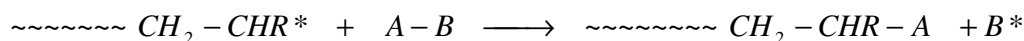
(cadeia em crescimento)



(cadeia morta)

- Transferência para o solvente:

Dependendo do tipo de outras moléculas presentes no meio reacional (solvente, por exemplo), pode haver a transferência de átomos para o centro ativo da cadeia em crescimento, com a sua conseqüente interrupção.



A parte da molécula B* contendo o radical livre pode ser ativa e portanto continuar reagindo, ou ser inativa, mantendo-se estável sem reagir. No primeiro caso, o solvente AB é chamado de regulador de massa molecular, e no segundo de um terminador de cadeia.

Polimerização iônica

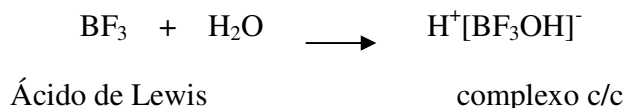
Neste tipo de polimerização, o carbono do centro ativo tem uma falta ou excesso de elétrons. No primeiro caso é gerada uma carga positiva, carbocátion, e a reação é dita polimerização catiônica, e no segundo tem-se um excesso de elétrons gerando uma carga negativa, carbânion, ou polimerização aniônica.

Polimerização iônica

Nesta polimerização, onde o centro ativo é um carbocátion, usa-se um catalisador do tipo ácido de Lewis (BF₃, AlCl₃, AlBr₃), que são ácidos fortemente protônicos, ou seja,

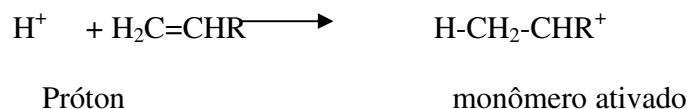
receptores de elétrons em conjunto com um cocatalisador (normalmente a água). Esses formam um complexo catalisador-cocatalisador, que dará início à polimerização.

Formação de um complexo catalisador-cocatalisador (c/c):



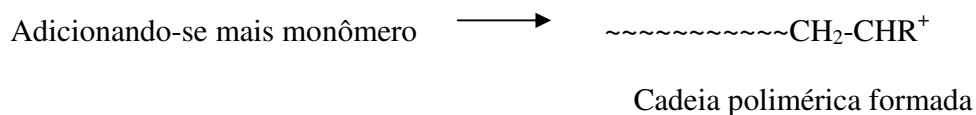
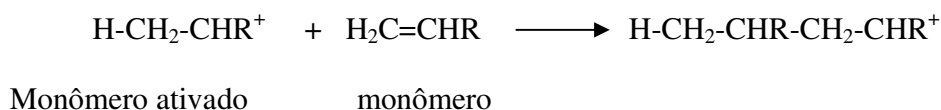
- Iniciação

O próton (H^+) do complexo ataca a dupla ligação do monômero, formando uma ligação simples através do uso do par de elétrons π da dupla ligação $\text{C}=\text{C}$ e transferindo a carga positiva (falta de dois elétrons) para o carbono-cabeça:



- Propagação:

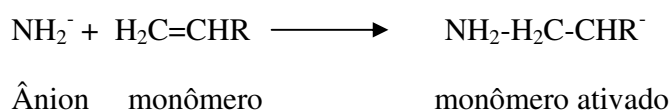
A carga positiva do carbocátion instabiliza outra dupla ligação de um monômero próximo. Novamente temos o uso do par de elétrons π da dupla ligação, formando-se uma ligação simples e transferindo a carga positiva para o carbono-cabeça do monômero, e assim sucessivamente com o crescimento da cadeia.



- Término

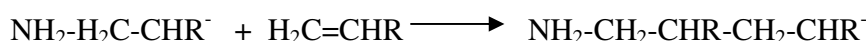
a) Transferência para o monômero:

O ânion (NH_2^-) ataca o monômero mais próximo, dando início à polimerização:



- Propagação:

A mesma reação acima se repete inúmeras vezes, sendo a carga negativa (par de elétrons) transferida de monômero a monômero, tendo-se o crescimento da cadeia:



Monômero ativado
monômero



Cadeia polimérica formada

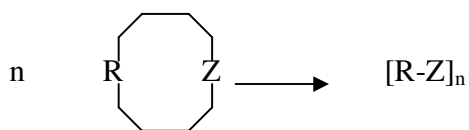
- Término:

Diferente de todos os demais mecanismos, a terminação em uma polimerização aniônica só pode ser feita por transferência de outras espécies. Se a reação for realizada em ambiente limpo (monômeros destilados sem a presença de impurezas), não haverá a possibilidade de se transferir H^+ , e portanto a reação não terminará espontaneamente. Somente a adição de um terminador (ex. H_2O) interromperá a reação. Essa característica única permite a obtenção dos “polímeros vivos”, que têm uma estreita distribuição de massa molecular.

Polimerização com abertura de anel

Nessa polimerização parte-se de um monômero na forma de um anel. Através da abertura deste anel, tem-se a geração de uma bifuncionalidade que, se reagir consigo mesma muitas vezes, formará uma cadeia polimérica. Esse tipo de polimerização não há a formação de subprodutos durante a reação.

Esquema geral:



Ex. Polimerização do Nylon 6 (polimerização da ϵ -caprolactama)

Copolimerização

A copolimerização permite a síntese de um número quase ilimitado de tipos de polímeros, e então é frequentemente usada para obter um melhor balanço de propriedades para as aplicações comerciais.

Copolímeros podem ser sintetizados por polimerização em cadeia e por etapas. Na polimerização por etapas, monômeros diferentes com o mesmo tipo de grupo funcional geralmente apresentam somente diferenças pequenas na reatividade. Como resultado, a maioria dos copolímeros preparado por etapas contém essencialmente unidades que se repetem ao acaso, e a composição do copolímero essencialmente é a mesma da mistura original dos monômeros.

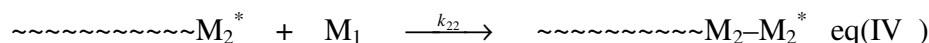
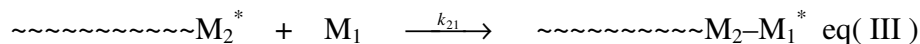
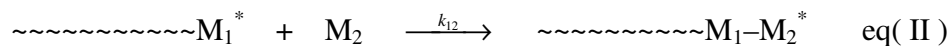
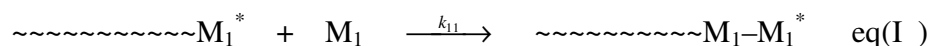
Em contraste, efeitos fortes de seletividade frequentemente ocorrem nas copolimerizações em cadeia, e a composição do copolímero formado pode diferir grandemente da composição original da mistura dos monômeros. As copolimerizações em cadeia podem ser conduzidas com vários tipos de centros ativos incluindo espécies aniônicas, catiônicas ou radicais livres.

A composição dos copolímeros não podem ser determinada do conhecimento das taxas de homopolimerização de cada monômero. Em 1944, foi proposta independentemente por diferentes pesquisadores uma equação de composição instantânea do copolímero, assumindo que a atividade química de propagação da cadeia depende unicamente da unidade de monômero terminal em que o centro de ativo é localizado (Bindlish 1999). Este modelo é chamado de modelo terminal, e a cadeia do copolímero pode ser considerada

como uma cadeia Markov de primeira ordem. Para sistemas binários, há quatro equações de propagação possíveis como é representado pelas equações I a IV abaixo.

A reatividade de propagação das espécies pode ser afetada pela penúltima unidade de monômero. Em tal caso, o modelo é referido como um modelo penúltimo ou cadeia Markov de segunda ordem (Bindlish 1999) e a propagação consiste de oito reações. É possível facilitar a expansão por considerar os efeitos de unidades remotas precedentes da penúltima unidade, tal como o penúltimo modelo, (Bindlish 1999).

Durante a copolimerização natural (sem interferência externa) de dois comonômeros diferentes (M_1 e M_2), dependendo da reatividade de cada um deles consigo mesmo e com o outro, tem-se a tendência para a geração de copolímeros diferentes, alternado, ao acaso e em bloco. Em um dado instante da polimerização, ou mais precisamente, do crescimento da cadeia polimérica, são possíveis qualquer uma das quatro reações listadas abaixo. Para cada uma delas existirá associado uma constante de reatividade k_{ij} ,



Pode-se simplificar a análise assumindo-se que nesse dado instante da reação a concentração das espécies presentes é constante. Com isso, o valor da constante de reatividade k_{ij} é que vai determinar a velocidade de reação, pois $v = k_{ij}[M_i][M_j]$. Definindo-se a razão de reatividade r como:

$$r = r_1^*r_2, \text{ sendo: } r_1 = k_{11}/k_{12} \text{ e } r_2 = k_{22}/k_{21}$$

Quando a razão de reatividade é próxima de zero, significa que cada um deles (r_1 e r_2) é um valor pequeno, menor que um. Para isso a constante de reatividade de um monômero consigo mesmo (k_{11} e k_{22}) deve ser menor do que com o outro (k_{12} e k_{21}), e portanto a condição de reação de comonômeros iguais é dificultada, gerando um copolímero alternado. O mesmo raciocínio pode ser feito para r_1 e r_2 com valores grandes, onde a preferência neste caso é da reação de um comonômero consigo mesmo, gerando

copolímeros em bloco. Quando a razão de reatividade apresenta-se intermediária aos valores acima, não há uma preferência definida, gerando copolímeros ao acaso.