

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**DEPARTAMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS**

**Tese de Doutorado**

**DESENVOLVIMENTO DE SOFTWARE DE MODELAGEM DE  
PROCESSOS DE SÍNTESE DE POLIETILENO E DE CORRELAÇÕES  
ENTRE PROPRIEDADES DAS RESINAS**

**Maria Cristiane Bartasson**

**Orientador: Rubens Maciel Filho**

Setembro, 2007.

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

B281d      Bartasson, Maria Cristiane  
Desenvolvimento de software de modelagem de  
processos de síntese de polietileno e de correlações entre  
propriedades das resinas / Maria Cristiane Bartasson.--  
Campinas, SP: [s.n.], 2007.

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

1. Lógica difusa. 2. Conjuntos difusos. 3.  
Polimerização. 4. Software - Desenvolvimento. 5.  
Polietileno. I. Maciel Filho, Rubens. II. Universidade  
Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia  
Química. III. Título.

Título em Inglês: Development of a modeling software for polyethylene synthesis  
process and of a correlation among polymers characteristics

Palavras-chave em Inglês: Fuzzy model, Polyethylene, Polymerization process,  
Polymer, Software development

Área de concentração: Desenvolvimento de processos Químicos

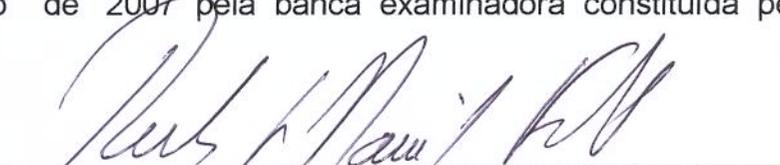
Titulação: Doutora em Engenharia Química

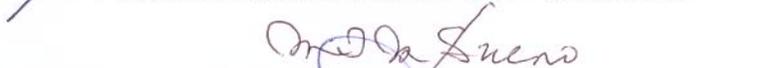
Banca examinadora: Maria Izabel Maretti Silveira Bueno, Leila Peres, Valdir  
Apolinário de Freitas e Paula Sbaite Duarte dos Santos

Data da defesa: 11/09/2007

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

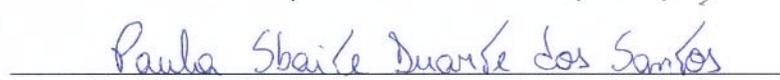
Tese de Doutorado defendida por Maria Cristiane Bartasson e aprovada em 11 de Setembro de 2007 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

  
Prof. Dr. Rubens Maciel Filho - Orientador

  
Prof. Dr. Maria Izabel Maretti Silveira Bueno (titular)

  
Prof. Dr. Leila Peres (titular)

  
Dr. Valdir Apolinário de Freitas (titular)

  
Dr. Paula Sbaite Duarte dos Santos (titular)

200756002

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



Rubens Maciel Filho - Orientador

Dedico esta tese aos mestres do passado, a todos seus ensinamentos e sabedoria que hoje guiam a jornada de quem busca a luz, o amor, justiça e o engrandecimento da alma. Nós pesquisadores buscamos feitos na ciência e prosperidade, e muitas vezes conseguimos. Mas algo que sempre deve estar na mente é que na alma e em Deus estão a essência verdadeira de felicidade e todas as razões de nossa existência.

Deixo aqui as palavras de um mantra tibetano que expressa a energia pura da compaixão, usado para atingir a iluminação e para o crescimento da energia de paz universal.

OM (som da iluminação)

MANI (som da transformação)

PADME (som da transcendência)

HUM (som da libertação)

## *Serendipidade*

A descoberta da polimerização do etileno foi um caso de **serendipidade**, ou seja, capacidade de fazer descobertas importantes por acaso,...

Em um período de crise na I.C.I (Imperial Chemical Industries), tinha-se uma questão difícil a ser resolvida: não demitir os profissionais da empresa em um momento econômico econômico difícil?

Pensou-se que, se caso os bons profissionais fossem demitidos, posteriormente a empresa perderia por ter que contratar pessoas sem experiência. Mas, a questão era: como manter tais profissionais na empresa mesmo que a produção esteja fracionada?

Surgiu então a idéia de se criar o setor de pesquisas, e assim manter todos os profissionais na empresa.

Assim, em 1933, R.O. Gibson e outros químicos da I.C.I. (Imperial Chemical Industries) na Inglaterra desenvolviam um programa de pesquisa sobre o efeito de altas pressões, nunca dantes utilizado, sobre reações químicas.

Uma das experiências consistia em submeter etileno e benzaldeído a 1.400 atmosferas e 170° C. Terminada a operação, acharam sobre as paredes do reator, um sólido branco e céreo, que foi identificado como um polietileno. Quando repetiram a experiência, usando somente etileno, houve uma violenta explosão devido às condições extremas e por ser a reação fortemente exotérmica.

Em 1935, depois de projetar, construir e experimentar um equipamento mais seguro, realizaram uma nova experiência. Ao atingir 180° C, a pressão caiu, inesperadamente, devido a um vazamento, e, então, introduziram mais etileno no reator. Acabada a operação, encontraram no reator, oito gramas de um sólido branco pulverulento, que também foi identificado como polietileno. Analisando os resultados, concluíram que o etileno continha, por acaso, oxigênio na proporção certa para agir como iniciador da polimerização. Deste modo, veio a surgir o polímero que seria o mais produzido no mundo!

O fato de apresentar este PE o fenômeno de *estiramento a frio*, igual que os poliésteres e as poliamidas de W.H. Carothers, da Du Pont, nos Estados Unidos, fazia supor que tivesse uma massa molecular elevada e uma cadeia linear ou pouco ramificada. A

primeira aplicação prática do PE foi a de recobrir cabos elétricos submarinos, por ser excelente isolante da eletricidade e ter semelhanças mecânicas com a guta-percha (polímero natural, isômero da borracha) então usada com esta finalidade.

Em 1939, foi instalada uma pequena fábrica de PE, que permitiu dispor de modestas quantidades do produto e adquirir mais experiência sobre ele.

Uma segunda aplicação do PE, que surgiu em consequência da guerra, foi seu uso como isolante de cabos elétricos flexíveis para alta frequência usados no recém inventado *radar*, que deu superioridade aos aliados sobre os submarinos do eixo.

Usos posteriores do PE foram: garrafas, mangueiras, brinquedos, folhas e muitos outros.

Estudos realizados em 1940, por espectroscopia no infravermelho, revelaram que a cadeia deste PE era *ramificada*.

Exigindo a polimerização do etileno altas pressões e temperaturas, interessava encontrar um modo de obter PE em condições mais suaves.

Então, novamente, intermediou a serendipidade. O professor K. Ziegler e seus colaboradores tentavam, na Alemanha, polimerizar eteno à baixas pressões, usando como catalisador alquil-lítios e outros compostos organometálicos. Mas, os polímeros obtidos eram de baixa massa molecular e, portanto, sem utilidade.

Em 1953, uma das experiências resultou em, imprevisivelmente, apenas um dímero do etileno e não um polímero. Estudando detalhadamente o resultado anômalo, concluíram que o recipiente utilizado tinha restos de níquel, que não haviam sido convenientemente removidos de uma experiência anterior.

A descoberta de que o níquel catalisava a dimerização do etileno, induziu a estudar a ação de compostos de níquel e de outros metais na reação de etileno, encontrando que outros metais também inibiam a polimerização. E, mais uma vez, a serendipidade fez sua aparição. Para sua surpresa, certos cloretos metálicos (como tetracloreto de titânio,  $TiCl_4$ ) agindo conjuntamente com compostos organoalumínicos (como trietil-alumínio,  $Al(C_2H_5)_3$ ) geravam catalisadores muito ativos da polimerização do etileno, fornecendo, a pressões normal ou baixas e a temperaturas inferiores a  $100^\circ C$ , um PE de alta massa molecular, de cadeia *linear* e de densidade e ponto de fusão maiores que os do PE da I.C.I.

O professor G. Natta, em 1954, na Itália, utilizou o catalisador de Ziegler na polimerização do propileno com pleno êxito e obteve um polipropileno (PP) linear, cristalino, cabeça-cauda, isotático e com excelentes propriedades físicas e mecânicas, iniciando, assim, uma nova era na aplicação industrial da estereoquímica dos polímeros.

Este novo tipo de polimerização (denominado polimerização por coordenação) também foi aplicado para obter uma borracha sintética exatamente igual à natural (*cis*-1,4-poliisopreno) e muitos outros polímeros estereorregulares.

Estes catalisadores se denominam hoje, catalisadores de Ziegler-Natta, e estes pesquisadores receberam o Prêmio Nobel de Química em 1963.

Fonte: <http://allchemy.iq.usp.br/pub/metabolizando/word-2/polietil.doc>

*Devido à impaciência por resolver problemas práticos e imediatos, está se tornando cada vez mais difícil para os pesquisadores, desviarem livremente suas atenções e exercitarem o espírito de serendípite. A lembrança da serendipidade como atitude, com certeza irá ajudar no aprofundamento do que significa a humanidade em todos os seus aspectos. Cabe a todos aqueles que se dedicam à ciência, o convite a refletir sobre o alcance do conceito de serendípite.*

*A sorte favorece as mentes preparadas!*

Fonte: <http://www.hottopos.com/mirand4/suplem4/oesprito.htm>

## **RESUMO**

Esta tese propõe a aplicação de Lógica Fuzzy para a modelagem de um processo de polimerização de eteno em baixa pressão para predição de propriedades de qualidade. O software de modelagem é inovador com relação à questão de relacionar como variável de saída, características da qualidade e de desempenho das resinas a partir de condições de síntese. Adicionalmente, foram propostos modelos de correlação semi-empírica de propriedades das resinas em estudo. As propostas apresentadas possibilitam o uso de simulações para obtenção de respostas rápidas, tendo aplicação em ambiente industrial.

## **ABSTRACT**

This thesis proposes an application of the Fuzzy Logic the modeling of an ethane low pressure polymerization process to predict properties related to quality. The modeling software is innovative with regard to the question of correlate out variables concerning to quality characteristics to synthesis conditions. Additionally, correlations semi-empirical models have been considered to predict resin's properties. The presented proposals enable the use of simulation for the attainment of fast answers for the use in industry.

## SUMÁRIO

CAPÍTULO 1.....	1
1.1.Introdução.....	1
1.2.Motivações do trabalho.....	2
1.3.Objetivos propostos .....	4
1.4.Contribuições da tese.....	4
1.5.Métodos.....	5
1.6.Organização da tese.....	6
CAPÍTULO 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA - FUNDAMENTOS DA METODOLOGIA EXPERIMENTAL DE CARACTERIZAÇÃO DO POLIETILENO E RELAÇÕES ENTRE PROPRIEDADES.....	8
2.1. Introdução.....	8
2.2. Predição de propriedades de polímeros.....	10
2.3. Efeito da incorporação de comonômero, aditivos e processamento, nas características de performance e degradação do polietileno.....	12
2.3.1.Processamento.....	13
2.3.2.Presença de grupos funcionais na estrutura.....	14
2.3.3. Efeito de aditivos e cargas.....	14
2.3.4. Efeito conjunto de aspectos de síntese, processamento e aditivção nas propriedades específicas do polietileno.....	15
2.4. Propriedades moleculares e propriedades do estado sólido de materiais poliméricos...24	
2.4.1. Propriedades Moleculares.....	25
2.4.2. Propriedades Morfológicas.....	28
2.4.2.1.Estrutura cristalizada esferulítica.....	29
2.4.3. Morfologia de resinas de polietileno.....	30
2.4.3.1. Ligações interlamelares em polietilenos.....	31
2.4.4. Densidade do polietileno.....	32
2.5. Conceitos e medidas de propriedades térmicas do polietileno de alta densidade. ....	34
2.5.1. Comportamento térmico dos polímeros .....	34
2.5.2. Temperaturas de transição características em polímeros .....	34
i) Temperatura de transição vítrea ou Tg (“glass temperature”) .....	34

ii) Temperatura de fusão cristalina ou $T_m$ (“melt temperature”).	35
iii) Temperatura de cristalização ou $T_c$	36
2.5.3. Temperaturas de transição versus comportamento físico-mecânico do polímero.	36
2.5.3.1. Viscoelasticidade de polímeros	36
2.5.3.2. Estados físico-mecânicos dos polímeros	37
2.5.3.3. Algumas medidas relacionadas ao processamento dos polímeros resultantes do comportamento físico-mecânico e temperaturas de transição	38
2.6. Medidas de propriedades mecânicas do polietileno de alta densidade.	41
2.6.1. Testes de tensão.	43
2.6.1.1. Resistência à tração.	43
2.6.1.2. Tensão de deformação.	44
2.6.1.3. Alongamento sob tensão.	44
2.6.1.4. Módulo de Young.	45
2.6.1.5. Testes de flexão e dobra.	45
2.6.1.6. Resistência à flexão.	46
2.6.2. Testes de impacto.	46
2.6.2.1. Testes tipo Izod e Charpy.	46
2.6.2.2. Testes de impacto à queda.	47
2.6.3. Testes de resistência a rasgos.	47
2.6.4. Dureza.	48
2.6.5. Normas técnicas.	48
2.7. Conceitos e medidas de propriedades reológicas do polietileno de alta densidade.	50
2.7.1. Uso de reologia na caracterização de polímeros.	50
2.7.2. Propriedades Reológicas.	52
2.7.3. Medidas de Propriedades Reológicas	55
2.7.3.1. Reologia à baixa taxa de cisalhamento.	55
2.7.3.1.1. Viscosidade em regime permanente de cisalhamento, $\eta(\dot{\gamma})$	58
2.7.3.1.2. Primeira diferença de tensões normais em regime permanente de cisalhamento, $N_1(\dot{\gamma})$	59
2.7.3.2. Reologia a altas taxas de cisalhamento.	60
2.7.3.2.1. Efeitos elásticos em polímeros fundidos.	61

2.7.3.3. Índice de fluidez (MI).....	63
2.7.3.4. Stress exponent (SE).....	65
2.7.4.Reologia do Polietileno .....	65
2.8. Análise de parâmetros que influem nas características mecânicas, tênses e de processamento do polietileno e modelagem semi-empírica de propriedades.....	66
2.8.1. Morfologia de resinas de polietileno .....	68
2.8.1.1.Influência do Grau de Cristalinidade nas propriedades do polietileno.....	70
2.8.2. Fatores que alteram as temperaturas de transição.....	71
2.8.2.1. Fatores que influenciam sobre Tg e Tm.....	71
2.8.3. Fatores que afetam as propriedades mecânicas.....	72
2.8.4. Propriedades Moleculares que afetam a reologia do polietileno.....	77
2.9. Conclusões do capítulo.....	78
<b>CAPÍTULO 3. MEDIDAS REOLÓGICAS E MODELAGEM SEMI-EMPÍRICA DE PROPRIEDADES.....</b>	<b>80</b>
3.1. Introdução - Modelagem semi-empírica de características de resinas de polietileno....	80
3.2. Procedimento Experimental.....	81
3.3. Resultados e discussões referente aos modelos semi-empíricos construídos a partir de dados obtidos por meio de simulação.....	83
3.3.1. Densidade.....	83
3.3.2. MI.....	85
3.3.3. SE.....	88
3.4. Resultados e discussões referente a modelos semi-empíricos construídos a partir de dados experimentais.....	90
3.4.1. Avaliação de densidade e MI.....	90
3.4.2. Proposta de modelos semi-empíricos.....	91
3.4.2.1.Avaliação de propriedades mecânicas.....	92
3.4.2.1.1. Resistência à tração na ruptura.....	93
3.4.2.1.2. Alongação na ruptura.....	95
3.4.2.1.3. Resistência à tração no escoamento.....	97
3.4.2.1.4. Dureza.....	97
3.4.2.1.5. Rigidez – teste por flexão.....	99

3.4.2.1.6. Resistência ao impacto Izod.....	100
3.4.2.1.7. Ponto de amolecimento Vicat.....	102
3.4.2.2. Avaliação de propriedades Térmicas.....	103
3.4.2.2.1. T <sub>m</sub> .....	104
3.4.2.2.2. T <sub>c</sub> .....	106
3.5. Resultados experimentais da avaliação reológica.....	107
3.6. Conclusões do capítulo.....	116
<b>CAPÍTULO 4. PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO DE ETENO ALVO DESTE ESTUDO, MODELO CINÉTICO, MODELAGEM E SIMULAÇÕES COM O SOFTWARE DE MODELO DETERMINÍSTICO.....</b>	<b>118</b>
4.1. Introdução.....	118
4.1.1. Processos de síntese de polietileno.....	119
4.1.2. Processo de síntese de polietileno de alta densidade alvo deste estudo.....	122
4.1.3. Modelo cinético do processo de polimerização de eteno.....	127
4.1.3.1. Iniciação (formação do sítio ativo).....	127
4.1.3.1. Envenenamento por impureza.....	127
4.1.3.3. Propagação.....	127
4.1.3.4. Transferência de cadeia.....	128
4.1.3.5. Desativação catalítica espontânea.....	129
4.1.3.6. Terminação.....	130
4.1.3.7. Taxas de reação.....	131
4.1.4. Introdução à modelagem de processos de polimerização.....	170
4.1.4.1. Modelagem de processos de polimerização.....	173
4.2. Procedimento experimental - Planejamento Fatorial e simulações utilizando o software baseado em modelo determinístico do processo.....	175
4.3. Resultados – Planejamento Fatorial Fracionário e simulações com o software determinístico.....	179
4.3.1. Conversão.....	179
4.3.2. Taxa de Produção.....	181
4.3.3. TR.....	182
4.3.4. Mn.....	183

4.3.5. Mw.....	185
4.3.6. Pd.....	186
4.3.7. MI.....	188
4.3.8. SE.....	189
4.3.9. Densidade.....	191
4.4. Discussões sobre os resultados do planejamento fatorial.....	192
4.5. Resultados de simulações com variações de grau utilizando-se o software do modelo determinístico do processo.....	194
4.5.1. Conversão.....	195
4.5.2. Taxa de Produção.....	196
4.5.3. Temperatura do Reator.....	198
4.5.4. Mn.....	198
4.5.5. Mw.....	199
4.5.6. Polidispersão.....	199
4.5.7. MI.....	200
4.5.8. SE.....	200
4.5.9. Densidade.....	201
4.6. Conclusões do capítulo.....	202
<b>CAPÍTULO 5- PROPOSTA DE MODELO PREDITIVO APLICADO AO SISTEMA DE SÍNTESE DE POLIETILENO LINEAR DE ALTA DENSIDADE.....</b>	<b>204</b>
5.1. Introdução.....	204
5.1.1. Lógica Fuzzy.....	205
5.1.2. Aplicabilidade da Lógica <i>Fuzzy</i> em processos de polimerização.....	207
5.1.3. Modelagem Fuzzy.....	208
5.1.3.1. Sistema de Lógica Fuzzy.....	209
5.1.3.1.1. Fuzzificação.....	210
5.1.3.1.2. Base do conhecimento.....	211
5.1.3.1.3. Mecanismo de Inferência Takagi-Sugeno.....	214
5.2. Procedimento experimental - Desenvolvimento dos modelos <i>Fuzzy</i> .....	215
5.3. Resultados – Modelos do processo baseados em Lógica Fuzzy.....	221
5.3.1. Resultados de testes dos modelos Fuzzy do tipo A.....	221

5.3.1.1. Conversão.....	221
5.3.1.2. Taxa de produção.....	222
5.3.1.3. TR.....	222
5.3.1.4. Mn.....	223
5.3.1.5. Mw.....	223
5.3.1.6. Pd.....	224
5.3.1.7. MI.....	224
5.3.1.8. SE.....	234
5.3.1.9. Densidade.....	225
5.3.2. Resultados de testes dos modelos Fuzzy do tipo B.....	225
5.3.2.1. Alongação na ruptura.....	227
5.3.2.2. Rigidez por flexão.....	227
5.3.2.3. Resistência à tração no escoamento.....	228
5.3.2.4. Resistência à tração na ruptura.....	228
5.3.2.5. Ponto de amolecimento Vicat.....	229
5.3.2.6. Dureza.....	229
5.3.3. Resultados de testes dos modelos Fuzzy do tipo C.....	230
5.3.3.1. Alongação na ruptura.....	230
5.3.3.2. Resistência à tração no escoamento.....	230
5.3.3.3. Resistência à tração na ruptura.....	231
5.3.3.4. Grau de cristalinidade.....	231
5.3.3.5. Rigidez por flexão.....	232
5.3.3.6. Ponto de amolecimento Vicat.....	232
5.3.3.7. Dureza.....	233
5.3.3.8. Temperatura de fusão.....	233
5.3.3.9. Resistência ao impacto Izod.....	234
5.3.3.10. Temperatura de cristalização.....	234
5.4. Conclusões do capítulo.....	235

CAPITULO 6- CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	236
CAPÍTULO 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	238

## ÍNDICE DE TERMOS USADOS

### Símbolo Descrição

$C^*$	Espécie catalítica ativa
CC	Co-catalisador
$I_c$	Impurezas que desativam o catalisador
$I_{cc}$	Impurezas que desativam o co-catalisador
CCD	Co-catalisador desativado por impurezas
CD	Espécie catalítica desativada
$H_2$	Hidrogênio
$M_1$	Monômero do tipo 1, ou simplesmente monômero.
$M_2$	Monômero do tipo 2, ou simplesmente comonômero.
$P_{j,k}$	Polímero vivo ou mero 1 como molécula ativa, de j unidades do mero 1 e k unidades do mero 2.
$Q_{j,k}$	Polímero vivo ou mero 2 como molécula ativa, de j unidades do mero 1 e k unidades do mero 2.
$U_{j,k}$	Polímero morto de j unidades do mero 1 e k unidades do mero 2.
$M_n$	Massa molecular numérica média
$M_w$	Massa molecular média ponderada
$M_z$	Massa molecular média
$M_v$	Massa molecular viscosimétrica média
Pd	Polidispersão
MI	Índice de Fluidez
SE	Stress Exponent
TP	Taxa de Produção

## **TERMINOLOGIAS USADAS COMO SINÔNIMOS**

Propriedades moleculares da resina: conjunto formado por Mn, Mw, Mz, Pd.

Propriedades intrínsecas da resina: conjunto em especial formado por densidade e índice de fluidez.

Propriedades de uso final = propriedades de performance = propriedades de qualidade =  
Propriedades finais de desempenho: conjunto de variáveis que caracterizam a aplicabilidade do polímero a um produto específico, quando submetido a testes reológicos, mecânicos e térmicos.

Lógica Fuzzy = Lógica Nebulosa

# Capítulo 1

## 1.1. Introdução

O polietileno é um polímero largamente utilizado devido às suas características estruturais e suas propriedades.

As poliolefinas representam aproximadamente 60% da demanda mundial de termoplásticos, sendo que os diferentes tipos de polietileno representam 40% do consumo de poliolefinas. No Brasil, as poliolefinas representam cerca de 65% do mercado, dos quais 43% correspondem aos polietilenos (Coutinho et al. 2003).

A produção eficiente de polímeros pode resultar em uma maior competitividade e margens de lucro para as indústrias químicas. O objetivo geral de garantir a qualidade e quantidade do polímero tem sido conduzido em vários estudos de maneiras diferentes. Neste aspecto, este trabalho propõe a modelagem do processo, tendo como algumas respostas do modelo de simulação variáveis relacionadas à qualidade ou à performance das resinas em suas aplicações. Tais modelos envolverão o uso de inteligência artificial utilizando-se de conceitos de Lógica *Fuzzy*. A figura 1 a seguir ilustra a abordagem proposta nesta tese por Bartasson, M.C. de uma maneira mais direta.

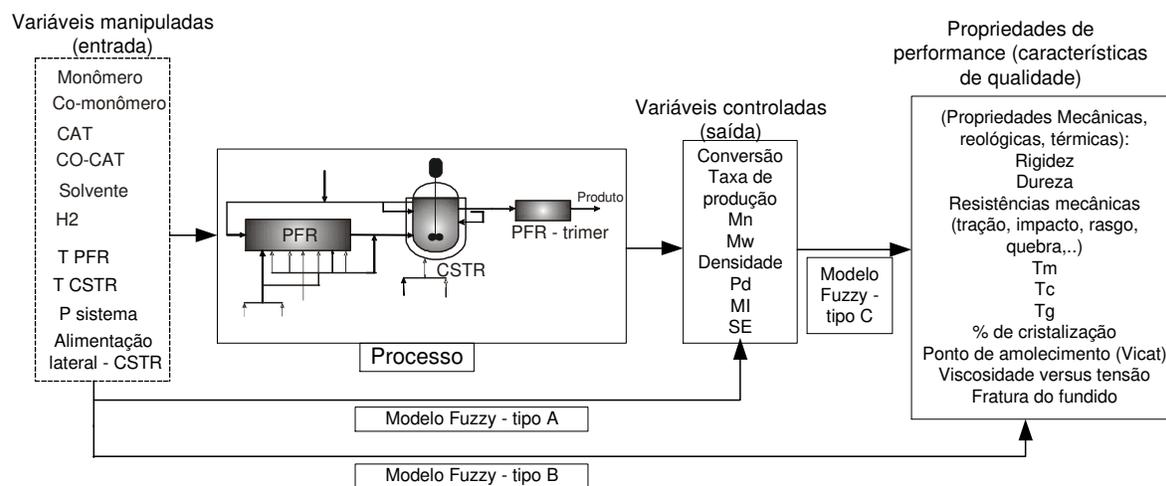


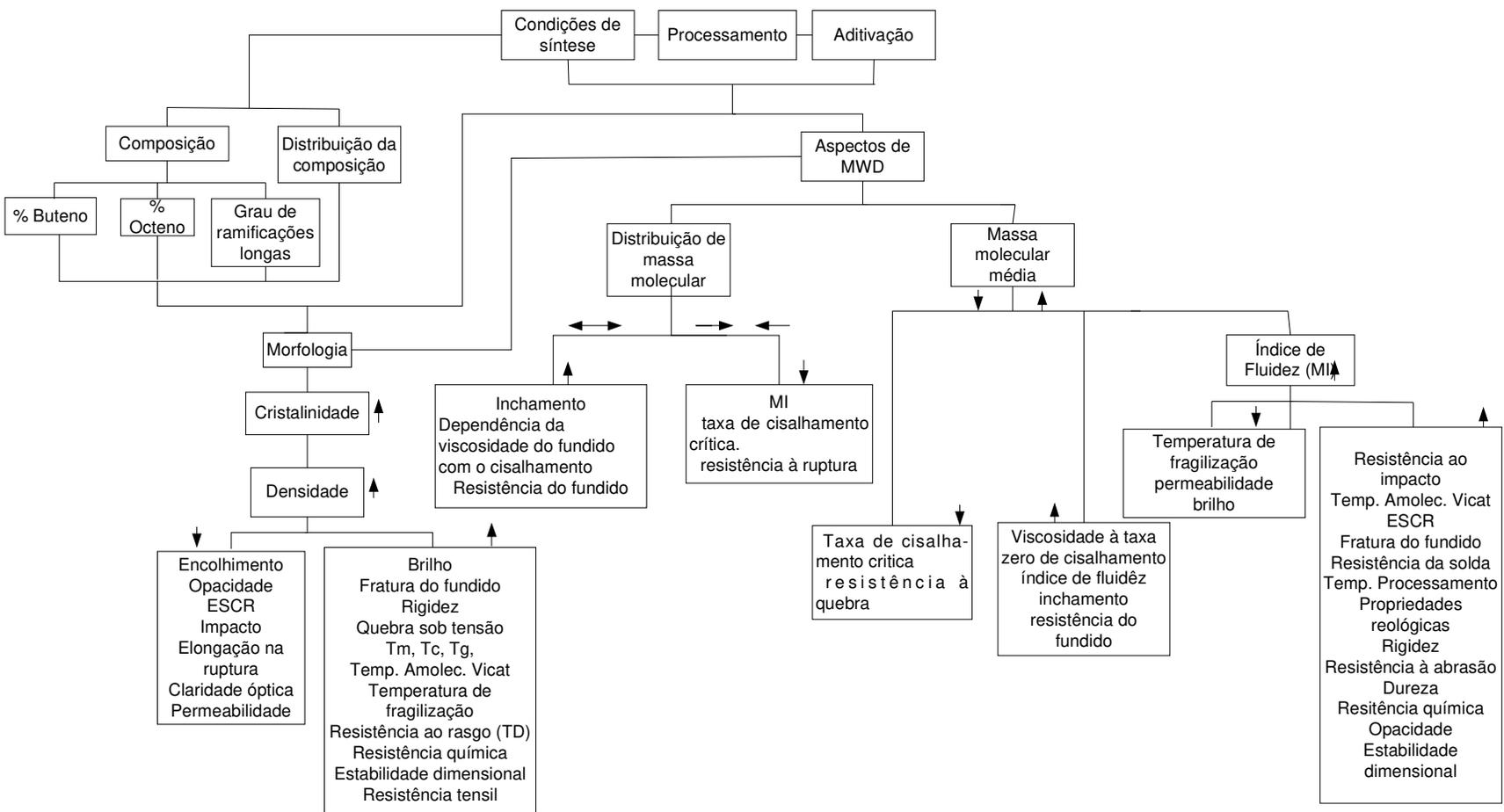
Figura 1- Abordagens utilizadas para a construção de modelos *fuzzy* para o caso de estudo. Bartasson, M.C.

Há várias linhas de pesquisa com o foco na melhoria da qualidade de resinas poliméricas, assim como, na ampliação de seus usos. Tais pesquisas envolvem novos modos de síntese, modelagem e controle do processo de síntese, blendas e compósitos, bem como a aplicação de nanotecnologia para a obtenção de propriedades inusitadas e aumento no valor agregado. Assim, modelos que permitem uma previsão das propriedades finais também podem ser úteis para auxiliar na composição de blendas e compósitos.

## ***1.2. Motivações do trabalho***

As características e propriedades do polietileno envolvem um conjunto complexo de fatores estruturais da resina, características moleculares, variáveis do processo de síntese e processamento da resina. O quadro 1, elaborado durante esta tese por Bartasson, M.C., procura ilustrar o panorama destas inter-relações.

Desta forma, este trabalho tem como motivação gerar ferramentas úteis e práticas para o estudo e avaliação de propriedades de qualidade de resinas de polietileno produzidas pela Politeo S.A., atualmente Braskem S.A., possibilitando também a pesquisa para o desenvolvimento de novas classes da resina.



Quadro 1- Fatores que influenciam nas características das resinas de polietileno. Bartasson, M.C.

### **1.3. Objetivos propostos**

Os objetivos desta tese são:

✓ Desenvolver correlações semi-empíricas entre propriedades moleculares em especial as massas moleculares, índice de fluidez (MI) e densidade e variáveis que caracterizam a qualidade no uso e aplicação de resinas de polietileno produzidas pela Braskem S.A. Para alcançar tal objetivo, serão usados dados laboratoriais fornecidos pela empresa em suas análises de controle de qualidade de propriedades das resinas produzidas.

✓ Obter dados do processo de síntese de polietileno à baixa pressão usado na Braskem por meio de um software de modelo determinístico, validado com dados industriais.

✓ Desenvolvimento de um software para modelagem do sistema de reatores usados para a polimerização de eteno em alta pressão, tendo como variáveis de saída algumas variáveis principais relacionadas com a qualidade e desempenho das resinas. Tais modelos são baseados em conceitos de Lógica Nebulosa (Lógica *Fuzzy*). Nesta etapa, serão usados dados industriais do processo de síntese de cada classe de resina utilizada neste estudo.

### **1.4. Contribuições da tese**

Esta tese propõe a aplicação de Lógica *Fuzzy*, conforme citado no item 1.3. como objetivo desta tese. O software de modelagem *Fuzzy* elaborado nesta tese é inovador com relação à aplicação no processo de polimerização de eteno à baixa pressão, assim quanto à questão de relacionar como variável de saída características da qualidade e de desempenho das resinas conforme as 3 propostas ilustradas na figura 1.

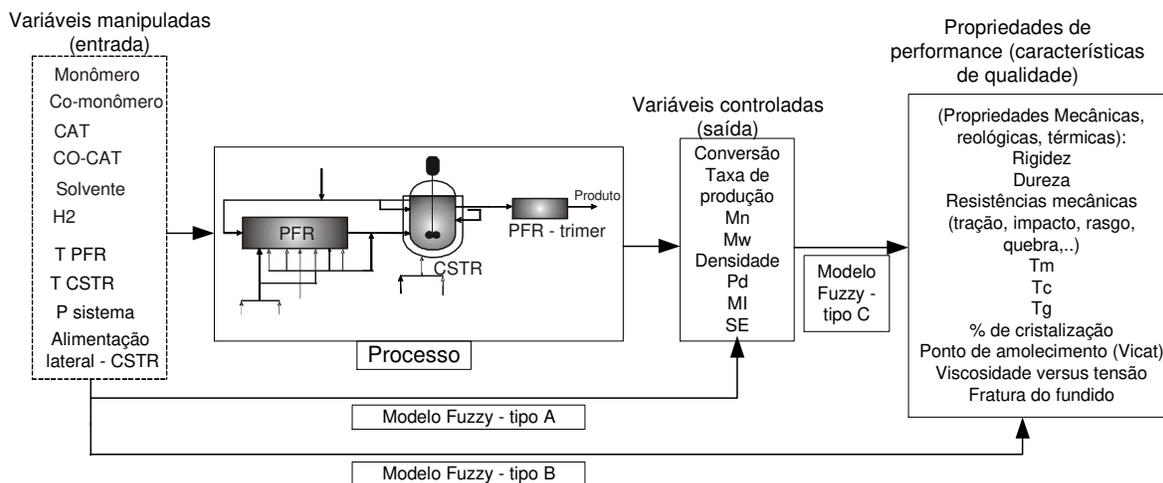


Figura 1- Abordagens utilizadas para a construção de modelos *fuzzy* para o caso de estudo. Bartasson, 2006.

As abordagens de aplicação de lógica Fuzzy conforme apresentado na figura 1 foram idealizadas e propostas por Bartasson, 2006 de modo a aplicar no processo industrial para vários tipos de configuração do processo de síntese, conforme o tipo de polímero produzido.

Os tipos de modelagem *Fuzzy* propostas permitem o uso na indústria de modo prático e direto no contato com clientes na escolha da resina com características adequadas ao uso partindo de propriedades moleculares, ou mesmo, na definição de condições de processo de modo a se obter a resina com as características desejadas.

## 1.5. Métodos

A fim de alcançar os objetivos apresentado no item 1.3 serão usados dados de análises laboratoriais fornecidos pela empresa referente a análises de controle de qualidade das resinas produzidas. Tais análises envolveram medidas de propriedades tênses, mecânicas, reológicas e térmicas, conforme os procedimentos apontados neste trabalho. Dados de massas moleculares foram obtidos por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC), cujo procedimento de análise é conforme a norma técnica: ASTM D 6474 – 99. Os dados experimentais citados foram usados tanto na construção de modelos semi-empíricos, quanto na construção de regras integrantes da base do conhecimento dos modelos *Fuzzy*.

Foi utilizado o Software Statistica 7.0 para um tratamento estatístico de dados oriundos de experimentos de caracterização mecânica, tênsil, térmica, reológica e molecular das resinas também com o intuito de se estabelecer correlações entre MWD, densidade e MI para com propriedades de performance. O software Statistica 7.0 faz uso de técnicas tais como regressão linear e mínimos quadrados para o tratamento de dados. Tal abordagem foi utilizada com sucesso por Bartasson (2005) para o desenvolvimento de modelos semi-empíricos que relacionavam massa molecular média, taxa de produção, temperatura do reator e fração molar parcial com variáveis do processo de produção do poli(metacrilato de metila/acetato de vinila).

Um modelo determinístico validado com os dados industriais da Braskem (Valverde, 2005) foi usado para simulações de densidade, MI com relação às variáveis do processo. A finalidade desta etapa foi a obtenção de dados para a composição de regras na base do conhecimento do sistema de Lógica *Fuzzy*, ou mesmo para verificar a concordância na capacidade de predição dos dois tipos de modelo: o sistema de lógica *Fuzzy* e modelo determinístico. Os modelos *Fuzzy* envolvendo a modelagem de características de qualidade das resinas também tiveram a base de regras complementadas com dados experimentais referente a resinas sintetizadas em cada modo ou condição de síntese no processo estudado.

Uma abordagem de aplicação de Lógica *Fuzzy* para processos industriais foi utilizada com sucesso por Bartasson (2005) para o desenvolvimento de modelos semi-empíricos que relacionavam massa molecular média, taxa de produção, temperatura do reator e fração molar parcial com variáveis do processo de produção do poli(metacrilato de metila/acetato de vinila).

## **1.6. Organização da tese**

As propriedades dos polímeros são afetadas por um número de fatores, que vão desde o tipo de polímero, tipo de síntese e processo, condições de resfriamento da resina, processamento, aditivação e condições ambientais de uso ou estoque do produto. Tais fatores causam alterações nas propriedades moleculares, propriedades intrínsecas da resina e na estrutura morfológica do material. Tais propriedades são diretamente relacionadas às

propriedades de uso do material polimérico, ou seja, as propriedades de processamento, reológicas, térmicas, tênses, mecânicas e químicas.

Desta forma, nesta tese, o capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica sobre trabalhos na literatura que tiveram foco semelhante ao desta tese, como um modo de se avaliar a viabilidade desta proposta. O capítulo 2 também apresenta uma revisão sobre as técnicas de processamento dos polímeros, fatores que influenciam nas propriedades das resinas bem como o efeito de aditivos e condições de processamento, conceitos sobre propriedades moleculares e propriedades do estado sólido dos polímeros, propriedades térmicas, mecânicas e reológicas.

O capítulo 3 os resultados obtidos de testes reológicos de usando-se resinas de polietileno de alta densidade com aplicação em moldagem por sopro, que consistiu aos únicos resultados reológicos obtidos por meio de medidas realizadas pela autora da tese. O capítulo 3 também trás os resultados do tratamento estatístico de dados de medidas experimentais de propriedades citadas no capítulo 2 medidos pela indústria.

O capítulo 4 apresenta informações gerais sobre o processo de síntese de polietileno alvo deste estudo e o modelo cinético do processo de polimerização de eteno estudado. Este capítulo também apresenta uma introdução à modelagem de processos, e em especial, processos de polimerização. O capítulo 4 também apresenta resultados de simulação do processo de síntese por meio por meio do software de modelo determinístico do processo. Esta etapa envolveu o uso de planejamento fatorial de variáveis manipuladas do processo, a fim de se identificar as variáveis que caracterizam a qualidade da resina produzida e parâmetros que definem a extensão da reação. Os resultados e conclusões obtidos até esta etapa serão usados em seguida, no capítulo 5, na modelagem *Fuzzy* do processo em estudo. Sendo assim, no capítulo 5 é apresentado uma teoria de modelagem de processos baseado em inteligência artificial com foco em Lógica *Fuzzy* e a proposta de um modelo preditivo baseado em Lógica *Fuzzy* para o processo de síntese em questão e os resultados obtidos.

O capítulo 6 apresenta as conclusões deste trabalho assim como sugestões para a continuidade deste trabalho.

O capítulo 7 apresenta as referências bibliográficas principais utilizadas durante este trabalho.

## **CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA - FUNDAMENTOS DA METODOLOGIA EXPERIMENTAL DE CARACTERIZAÇÃO DO POLIETILENO E RELAÇÕES ENTRE PROPRIEDADES**

### **2.1. INTRODUÇÃO**

Este capítulo apresenta uma introdução bibliográfica referente a alguns dos tópicos- base deste trabalho:

- ✓ Predição de propriedades dos polímeros.
- ✓ Operações de processamento usadas para o polietileno de alta densidade, incluindo a moldagem por sopro, injeção e extrusão. Terão foco neste capítulo, as técnicas usadas na Braskem para a moldagem de polietileno de alta densidade.
- ✓ Fatores secundários, subseqüentes às operações de síntese, que podem afetar as propriedades das resinas de polietileno.
- ✓ Propriedades intrínsecas, moleculares e morfológicas de polímeros, e em especial, o polietileno de alta densidade.
- ✓ Propriedades térmicas
- ✓ Propriedades mecânicas
- ✓ Propriedades reológicas
- ✓ Características moleculares que afetam as propriedades do polietileno

Os tópicos alistados são muito importantes para este trabalho porque a qualidade e a durabilidade das resinas de polietileno dependem não só da condição de síntese, mas também, de operações subseqüentes, processamento e incorporação de aditivos. Os efeitos decorrentes podem ser a aceleração do processo de degradação e mudança na morfologia da resina, sendo que o efeito visual será a mudança da qualidade e de propriedades de uso da resina.

O conhecimento das as propriedades intrínsecas, moleculares e morfológicas de polímeros, e em especial, o polietileno de alta densidade é justificável pela relação que possuem com as propriedades de uso e de processamento dos polímeros.

As propriedades moleculares de um polímero são identificadas com características tais como: os tipos de massa molecular (massa molecular numérica média, ponderal média, viscosimetria média, polidispersão), ocorrência de ramificações e tipos. Por sua vez, a densidade do polímero (muitas vezes chamada de uma propriedade intrínseca do material) tem uma relação direta com as propriedades moleculares citadas.

As propriedades moleculares determinam as características da resina fundida, com relação ao escoamento e características reológicas, que por sua vez determinam a aplicabilidade do polímero e a metodologia para o processamento.

As propriedades moleculares, juntamente com as condições de resfriamento e aditivação do polímero influenciam diretamente a formação da estrutura morfológica do polímero, ou seja, a estrutura do estado sólido.

O estudo morfológico de um material polimérico é importante, pois a organização das cadeias poliméricas no estado sólido está relacionado com as propriedades mecânicas, tênses e térmicas.

Há diversos tipos de polietileno, sendo que dentre os de cadeia ramificada temos os de baixa, média e alta densidade, e de cadeia linear temos o polietileno de baixa, média, alta, e ultra-alta densidade. Dentro de cada uma dessas classes, há muitos tipos de polietileno sendo que sua aplicabilidade também é diferente. Neste aspecto, as características moleculares e morfológicas são fundamentais para o estudo de propriedades de uso das resinas, como, as propriedades mecânicas, térmicas, reológicas e químicas.

Neste trabalho, as condições de resfriamento das resinas de polietileno serão assumidas como sendo sempre iguais em todas as resinas avaliadas, devido à indisponibilidade dos dados industriais referentes a esta etapa. A maioria das medidas físicas, reológicas e mecânicas das resinas avaliadas também foram realizadas na indústria, de modo que, os resultados de tais medidas são relacionados ao tipo de cristalização e

morfologia das resinas obtidas segundo aos procedimentos padronizados na indústria, entre eles, as condições de resfriamento das resinas.

A caracterização térmica de polímeros, e em especial o polietileno de alta densidade, fornecem a faixa de temperatura referente às condições ótimas de processamento.

Os valores de propriedades mecânicas tais como resistência à tensão, módulo de elasticidade, alongação, entre outros, podem servir como base de comparação de desempenho de diferentes materiais poliméricos, e assim, definir suas aplicações. Os valores de propriedades mecânicas são definidos por ensaios de solitação mecânica sob tração, flexão e compressão. (Canevarolo, 2004).

## **2.2. PREDIÇÃO DE PROPRIEDADES DE POLÍMEROS**

A predição de propriedades de uso final de resinas de polietileno e o processo de produção em solução foi estudado por Burke et al (2003). O objetivo foi desenvolver um modelo que facilita a análise de influências simultâneas de condições operacionais do processo e características da resina como a distribuição de massa molecular (MWD) em um conjunto específico de propriedades de uso final. Desta forma, foram correlacionadas, por meio de modelos empíricos gerados por técnicas tais como mínimos quadrados, propriedades de desempenho como o índice de fluidez e a resistência ao impacto por dardos com valores de MWD obtidos através de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC). Foi utilizado o *método de binning* neste trabalho. Tal método faz uso de faixas específicas de massa molecular da distribuição de massa molecular do polímero que possuem grande influência em propriedades físicas. Assim, modelos de regressão linear foram gerados, sendo que os coeficientes foram ajustados pela técnica de mínimos quadrados. O modelo obtido foi eficiente em produzir indicadores de propriedades de uso final das resinas. Tais modelos podem ser usados para identificar características-chave de MWD, que podem ser usadas no desenvolvimento de estratégias de controle de processos, sendo que, dependendo do tipo de polietileno, outras informações adicionais tais como teor de comonômero e informações do processo podem ser agregados.

Neto e Pinto (2001) desenvolveram um modelo em estado estacionário para polimerização de polipropileno pelos processos bulk e slurry. O modelo foi validado com dados reais do processo e usado por Latado et al. (2001) para prever propriedades de uso final tais como MI, temperatura de transição vítrea e resistência ao impacto. Assim, o trabalho teve dois estágios de estratégia de predição: a primeira parte foi o uso do modelo híbrido (redes neurais) para prever MWD a partir de condições operacionais; e a segunda parte, envolveu a construção de modelos empíricos para prever resinas e propriedades de uso final usando os valores de MWD predito a partir do modelo híbrido bem como medidas adicionais do processo.

Hinchliffe et al. (2003) desenvolveram um modelo híbrido para prever condições do processo de polimerização de polietileno, de tal modo que as temperaturas do reator e conversões foram relacionadas com MWD e com a incorporação de comonômero. O trabalho de Hinchliffe et al (2003) demonstra que o MWD pode ser usado para prever propriedades de uso final de resinas.

Wang et. all (2004) estudaram o efeito de variações moleculares, fundamentalmente a questão de ramificações longas, massa molecular média e polidispersão, na avaliação de propriedades reológicas e de processamento. Utilizou-se neste trabalho 14 amostras de PEBD (polietileno de baixa densidade) sintetizadas pelo grupo e 10 amostras de PELAD (polietileno linear de alta densidade). O equipamento de GPC composto por três detectores (detector de índice de refração, detector viscosimétrico e detector de espalhamento de luz) é o método estabelecido para caracterizar cadeias com ramificações longas (PEBD).

No trabalho de Wang et. all (2004) o GPC acoplado com o detector viscosimétrico e detector de espalhamento de luz foi fundamental para se obter informações sobre o raio de giro da molécula e assim, obter valores confiáveis sobre o teor, tipo e distribuição de ramificações. Pois as cadeias ramificadas assumem um raio de giro mais compacto do que as cadeias lineares com mesmo valor de massa molecular. Esta característica provoca decréscimos no valor do raio de giro e viscosidade intrínseca em comparação com as cadeias lineares.

Um outro objetivo no estudo de Wang et. all foi avaliar o efeito de ramificações longas na cadeia principal nas propriedades reológicas e instabilidades de fluxo, como o efeito de pele de tubarão, stick-slip, e fratura do fundido que são relevantes para o processamento destes materiais.

As informações obtidas a respeito da distribuição de ramificações longas com relação a massa molecular do polímero ofereceram oportunidade para que se estudasse o impacto da topologia molecular no fluxo do polímero e no comportamento no processamento. Notou-se que a instabilidade de fluxo (pele de tubarão) aumentava com a frequência de ramificações longas. Os materiais com alto conteúdo de ramificações longas apresentaram fratura do fundido a taxas de cisalhamento menores.

Bartasson e Maciel Filho (2005) desenvolveram modelos baseados em Lógica Fuzzy para a modelagem de um processo de copolimerização de poli(metacrilato de metila/acetato de vinila) com o objetivo de relacionar variáveis do processo com propriedades tais como massa molecular média e fração molar parcial de metacrilato de metila. Tais modelos mostraram-se eficientes para tratar as peculiaridades do processo e houve uma ótima aproximação com um modelo determinístico do processo, com um erro em geral inferior a 1,5%. Tal trabalho evidenciou que a Lógica Fuzzy é adequada em aplicações de processos de polimerização.

### **2.3.EFEITO DA INCORPORAÇÃO DE COMONÔMERO, ADITIVOS E PROCESSAMENTO, NAS CARACTERÍSTICAS DE PERFORMANCE E DEGRADAÇÃO DO POLIETILENO.**

Tem-se que a qualidade de um produto polimérico processado depende não somente das características do polímero, mas das condições de processamento também. Sendo assim, este item procurará abordar alguns desses fatores que interferem ou melhoram a qualidade do produto polimérico. Detalhes sobre as técnicas de processamento de injeção e extrusão de polímeros podem ser encontrados em Manrich, 2005.

### 2.3.1. Processamento

A extrusão tem sido identificada como uma variável de processamento que mais influencia na relação estrutura e propriedades de polímeros. A orientação das cadeias poliméricas assim como as morfologias lamelares são identificadas como duas variáveis principais na determinação da performance e comportamento final de polímeros, Ta-Hua Yu (1996).

Durante a extrusão de polietileno, numerosas reações de degradação ocorrem devido às altas temperaturas necessárias. A quebra de cadeias ou, o aumento de massa molecular poderá ocorrer simultaneamente como resultado de tais reações e, resultam em modificações na estrutura química das cadeias poliméricas assim como nas propriedades macroscópicas do polímero, Pock, Eszter et. al. (2004).

Vários estudos tem sido realizados no sentido de definir as relações entre as condições de processamento, estrutura e propriedades de filmes extrudados, e assim, entender os aspectos fundamentais do processo de extrusão como o mecanismo de orientação molecular durante o processamento e, a influência da orientação molecular na cristalização e morfologia de polímeros semicristalinos, Ta-Hua Yu (1996).

Algumas das alterações que podem surgir na etapa de processamento do polímero são as seguintes:

A) Contaminação por água - causada pela absorção de água no material ou por condensação.

B) Oxidação - quando os plásticos são aquecidos em contato com oxigênio ocorre a oxidação; o primeiro sinal disso é uma mudança de cor e depois uma mudança de propriedades.

C) Sobreaquecimento - quando sobreaquecidos, mesmo na ausência de ar, o plástico sofrerá uma decomposição ou degradação térmica; muitas vezes gases são produzidos e podem ser perigosos.

D) Contaminação de poeira - é fácil gerar eletricidade estática em plásticos, isto atrai poeira ou sujeira rapidamente.

São vários os fatores que influenciam na estabilidade de processamento do polietileno. Nas práticas industriais e em pesquisas da área, procedimentos de múltiplas extrusões são utilizados a fim de se avaliar a estabilidade de processamento assim como a eficiência da incorporação de aditivos.

### 2.3.2. Presença de grupos funcionais na estrutura

As reações radiculares de degradação são iniciadas pela quebra de ligações fracas, que por sua vez, irão determinar a direção e a taxa das reações. Grupos insaturados (carbonila, peróxido, carboxila, etc) são freqüentemente encontrados como sendo irregularidades nas cadeias, que poderão ser considerados como pontos frágeis, em que os processos de degradação poderão ser iniciados. O efeito de grupos vinila, assim como outros grupos insaturados tem sido estudados, Pock et. al. (2004).

### 2.3.3. Efeito de aditivos e cargas

Aditivos adicionados aos polímeros, e em especial ao polietileno, tem objetivos diversos tais como retardar processos de degradação, melhorar propriedades de processamento, ou até mesmo criar propriedades diferenciadas tais como propriedades de barreira de gases de filmes para embalagens. Os aditivos modificam as propriedades da resina, seja por reagirem quimicamente (blenda) ou por se acomodarem na estrutura morfológica da resina (compósito). De acordo com o aditivo adicionado, alguma propriedade é vantajosamente aprimorada ao passo que outras propriedades podem ser prejudicadas. Uma análise com relação às propriedades desejáveis do polímero na forma de produto acabado é fundamental para se definir que tipo de aditivos se deve usar.

As interações entre moléculas de polímero e cargas inorgânicas podem afetar as propriedades microscópicas (conformação, cristalinidade, dinâmica molecular) e propriedades macroscópicas (dureza, flexibilidade, resistência) do polímero, Teixeira, et. al. (2005).

A adição de cargas minerais pode tornar o polímero quebradiço e diminuir a energia de impacto. Este comportamento foi analisado para muitos polímeros

semicristalinos tendo partículas rígidas incorporadas como aditivos. Para agir como cargas reforçantes e promover a resistência é necessário que o tamanho da partícula seja menor do que 5  $\mu\text{m}$  e estar homoganeamente dispersa na matriz sendo que a agregação deve ser evitada, Teixeira et. al. (2005).

Quanto mais fino o grão do aditivo, maior poder de cobertura ele oferece, ou seja, se integra melhor à mistura.

Além do tamanho, também influi nas propriedades dos plásticos a forma da partícula. As formas mais comuns são as lamelares (talcos, agalmatolitos e caulins) e as cúbicas (carbonato de cálcio). As primeiras conferem ao plástico maior resistência ao impacto e rigidez, aumenta a estabilidade dimensional, melhora o brilho e o acabamento da peça. Também aumenta a produtividade do processo de moldagem e, por conseqüência, ajuda a reduzir custos. Os aditivos de forma cúbica contribuem para melhorar a flexibilidade e a estabilidade dimensional, e garantem melhor dispersão.

#### 2.3.4. Efeito conjunto de aspectos de síntese, processamento e aditivação nas propriedades específicas do polietileno.

Este tópico abordará brevemente algumas pesquisas sobre o efeito conjunto do processamento e aditivos nas propriedades do polietileno.

Durante o processamento do polietileno diferentes reações químicas ocorrem, provocando modificações na estrutura do polímero produzido. Todas as cinéticas das reações envolvidas dependem do número de ligações fracas (ramificações, insaturações, e grupos contendo oxigênio), concentração de catalisador residual e condições de processamento. A taxa e a direção das reações podem ser influenciadas por estabilizantes de processamento, sendo que, muitas vezes se usa um antioxidante fenólico e um antioxidante fosforado secundário, Földes et. al. (2005).

Ta-Hua Yu e G.L. Wilkes (1996) estudaram as relações entre características selecionadas e variáveis específicas do processo na indução da orientação molecular durante o processamento, bem como a influência na morfologia cristalina de polietilenos de

alta densidade. Tal estudo foi realizado com duas resinas comerciais de PEAD que possuíam valores de massa molecular média ( $M_n$ ) iguais e valores diferentes de distribuição de massa molecular ( $M_w/M_n$ ). Tomou-se 10 alíquotas dos dois tipos de PEAD e foram realizados procedimentos de extrusão em condições diferentes, de acordo com uma matriz de planejamento fatorial desenvolvida. Foram avaliadas características das resinas após o processamento, como a birefringência, grau de cristalinidade, aspecto da estrutura morfológica e comportamento térmico. Como resultado, verificou-se que as resinas passaram a ter características térmicas distintas, assim como graus de cristalinidade, birefringência e encolhimentos diferentes, como resultado de tipos de morfologia diferentes gerados devido às variações nas condições de processamento. O comportamento reológico de resinas de PEAD é fortemente dependente da distribuição de massa molecular, sendo que os resultados gerados no trabalho de Ta-Hua Yu e G.L. Wilkes (1996) sugerem que line stress e o mecanismo de relaxação de polímeros orientados fundidos, durante o processo de resfriamento, são críticos para o desenvolvimento da estrutura em filmes extrudados. Isto é devido ao fato de que, o estado de orientação e o aspecto morfológico de filmes extrudados poderão influenciar as propriedades de membranas microporosas feitas a partir destes filmes extrudados por processos de annealing ou estiramento.

Pock, Eszter et. al. (2004) avaliaram o efeito da estrutura da cadeia de resinas de polietileno de alta densidade com relação à estabilidade de processamento. Neste trabalho, houve a etapa de síntese, em que copolímeros eteno/1-hexeno foram sintetizados com conteúdos diferentes de 1-hexeno ((0, 50, 100, 150, 300 e 500)g de 1-hexeno/1000g de eteno) com a finalidade de se introduzirem quantidades diferentes de ramificações curtas na cadeia principal e avaliar o efeito de tais mudanças na estabilidade de processamento. A estabilidade de processamento foi testada por extrusões múltiplas utilizando-se dos polímeros sintetizados puros e aditivados. O polietileno de alta densidade em pó e 1000 ppm do antioxidante Irganox 1010 foram homogeneizados em uma Thyssen Henschel FM/A10, sendo o fluido misturado a 738 rpm. Bateladas de 3 quilos foram preparadas, sendo que o tempo de homogeneização foi de 3 minutos. A extrusão foi feita em uma extrusora Rheomex S ¾-inch com uma rosca de 25 L/D, atachado com uma unidade motriz HAAKE Rheocord EU-10V. A temperatura das zonas de aquecimento foi de 260 °C em todos os passos de extrusão. As resinas foram analisadas por diversas técnicas, em que se

permitia medir as propriedades: densidade, massas moleculares, características de cristalização (medido por MFI), características térmicas e o conteúdo de grupos funcionais por DRIFT.

A seguir serão considerados os resultados do trabalho de Pock, Eszter et. al. (2004).

Constatou-se o acréscimo da concentração de comonômero 1-hexeno provocou:

- ✓ Mudanças na atividade e produtividade do catalisador,
  - ✓ Aumento não linear de grupos metila,
  - ✓ Aumento também no número de grupos funcionais,
  - ✓ Decréscimo na quantidade de grupos vinílicos,
  - ✓ O conteúdo de grupos vinilídeos mudou de maneira similar à mudanças na quantidade de 1-hexeno.
- ✓ A massa molecular média diminuiu e a polidispersividade apresenta uma considerável variação,
  - ✓ Diminuíram: a temperatura de fusão, o calor de fusão e a viscosidade do polímero.

Como uma consequência das características moleculares, as propriedades do polímero foram consideravelmente modificadas.

Foi encontrada uma correlação entre MFI e a quantidade de grupos metila nas amostras, sendo que MFI aumentou linearmente com o acréscimo de grupos metila. Mas, MFI também é dependente de outras duas variáveis: massa molecular e polidispersão, então não se pode fazer uma correlação entre MFI e a quantidade de grupos metila, somente.

As ramificações curtas rompem a regularidade das cadeias, desta forma, diminuem a temperatura de fusão assim como a cristalinidade do polietileno.

A concentração de grupos vinila mostrou-se não ser dependente da concentração da mistura reacional. A alteração desses três grupos funcionais, vinila, vinilídico e vinílico

e outras características moleculares, complicaram a identificação dos fatores que determinam a estabilidade de processamento do polímero.

Foi verificado que os polietilenos produzidos pelo processo Phillips usando cromo como catalisador, após múltiplas extrusões, tiveram decréscimo nos valores de índice de fluidez (MFI); as reações ao longo das cadeias prevaleceram e as massas moleculares aumentaram. A razão do aumento de massa molecular é devido ao uso de grupos vinila ao longo da cadeia principal a fim de gerar ramificações longas. A dependência dos grupos vinila como aumento do número de extrusões mudou de uma amostra para outra, o que indica que a estabilidade de processamento dos polímeros analisados diferem, mas o conteúdo de grupos metila não pode ser o fator determinante para isto. A concentração de grupos vinilideno e vinileno mudou pouco enquanto que o número de grupos metila foi constante.

De acordo com mudanças no conteúdo de grupos vinila, foi constatado que os valores de MFI diminuíram na medida em que se aumentou a história de processamento, sendo que, a taxa de decréscimo variou de amostra para amostra. A viscosidade do polímero produzido com 300 g de 1-hexeno diminuiu em vez do usual aumento observado para as outras amostras. A cor dos polímeros aumentou consideravelmente durante as múltiplas extrusões e mudanças consideráveis foram observadas para amostras sintetizadas com teores diferentes de 1-hexeno.

Foi observado que a estabilidade residual do homopolímero é a mais baixa, em comparação aos polímeros aditivados com antioxidante. Sendo que as amostras com um teor de até 300 ppm de antioxidante apresentaram aumento na estabilidade, mas após este valor, a estabilidade de processamento diminuiu. A estabilidade residual de duas amostras contendo 1000 ppm de antioxidante é muito menor do que das outras amostras aditivadas, o que pode ser o fator determinante para o desenvolvimento da cor e das mudanças de MFI.

Quantidades de oxigênio estão sempre presentes no polímero e, é responsável pelo início de reações radiculares durante o processamento. Todos os componentes (polímero e aditivos) participam nestas reações, sendo que, o estabilizante reage com tais radicais, o que leva a descoloração, enquanto que as reações com o polímero resultam em modificações na estrutura das cadeias. Quando a extrusão é feita em ambientes com baixa quantidade de

oxigênio, a reação dominante é a adição de radicais alquila a grupos vinila. Tais reações resultam em um decréscimo de grupos vinila e a um decréscimo nas medidas de MFI, e pode-se estabelecer uma correlação entre MFI e a quantidade de grupos vinila.

Como os demais grupos funcionais não mudam significativamente durante as múltiplas extrusões, o número de grupos vinila pode ser determinado por mudanças no MFI.

As ligações fracas iniciam um número grande de reações, em que o consumo de estabilizante, resulta na forte descoloração e na diminuição da estabilidade residual. Tais correlações são diferentes para as várias amostras de polietileno avaliadas. Assim, mostrou-se a evidência de algum outro fator não avaliado que possui influência na estabilidade residual.

Um fator não avaliado neste trabalho seria o conteúdo de grupos funcionais contendo oxigênio nas cadeias. Desde que a reação de polimerização ocorra em atmosfera inerte e a extrusão ocorra em ambiente com baixo teor de oxigênio, um pico largo referente à adsorção de carbonila não deverá ser observado. Nas amostras de polietileno analisadas, foram verificados os picos no espectro IR referente à adsorção de carbonila. Tais picos ocorreram somente nos polietilenos em que foi feita adição de 1-hexeno, sendo que o tamanho do pico aumenta, ou a existência de carbonila no polímero, com o aumento da quantidade de 1-hexeno adicionada.

A presença de grupos funcionais contendo oxigênio é confirmada também pelo fato de que no lugar de diminuir, a MFI dos polímeros aumenta durante as múltiplas extrusões. O trabalho de Pock, Eszter et. al. (2004) demonstrou que o efeito de adição de comonômero, efeito de processamento e a aditivção no polietileno são fatores muito importantes e indispensáveis na investigação de propriedades de uso final do polietileno.

Epacher E, et al (1999) fizeram um estudo sobre filmes de polietileno de alta densidade contendo vários aditivos. Foi verificada a existência de correlações entre reações químicas ocorrentes durante o processamento por extrusão, a estrutura das cadeias do polímero formado no processo e as propriedades finais dos filmes.

Epacher E et. al (2000) identificaram vários fatores que influenciam a extensão e a direção das reações que ocorrem durante a extrusão, tais como a quantidade de catalisador

residual, oxigênio, ligações fracas, etc. Além disso, a adsorção de oxigênio e oxigênio dissolvido no polímero também respondem por um papel importante nas reações que ocorrem durante o processamento.

Teixeira et. al. (2005) estudaram blendas de HDPE com diferentes tipos de carbonato de cálcio como aditivo. Neste trabalho foram usados dois tipos de carbonato de cálcio com tamanho de partícula diferente para formar blenda com um tipo de polietileno de alta densidade produzido industrialmente ( $d = 0,956 \text{ g/cm}^3$ , MFI (2,16 Kg,  $190^\circ\text{C}$ )= 5 g/10 min). O objetivo do trabalho foi estudar a influência da adição da carga mineral e das condições de processamento sobre as propriedades do HDPE usando um planejamento fatorial, envolvendo quatro variáveis: tipos de  $\text{CaCO}_3$ , temperatura e velocidade do rotor sendo que as variáveis de resposta foram propriedades mecânicas e reológicas tais como módulo de Young, viscosidade, resistência e viscosidade à taxa zero de cisalhamento (zero shear viscosity,  $\eta_0$ ). Compósitos contendo 1 e 5 wt% dos dois tipos de  $\text{CaCO}_3$  foram preparados em uma extrusora com rosca dupla HAAKE e foi adicionado o estabilizante Irganox na proporção de 0,10 w/w para estabilizar o compósito durante o processamento. Observou-se que todas as 4 variáveis analisadas possuíram efeito estatístico nas variáveis de resposta. Foi verificado que o tipo do  $\text{CaCO}_3$ , ou o tamanho de partícula da carga, é o fator que afeta em muito a viscosidade sendo que quando o tamanho da partícula aumenta, a viscosidade aumenta.

Földes et. al. (2005) avaliaram a eficiência de três tipos de antioxidantes fosforados em um tipo comercial de polietileno de alta densidade do tipo Phillips (etileno/1-hexeno) com 5.1 butil/mol de ramificações,  $M_w = 111.000 \text{ g/mol}$  e densidade de  $0,948 \text{ g/mol}$ . Foram usados os antioxidantes fosforados, na concentração de 700 ppm: fosfita (Hostanox<sup>R</sup> PAR 24, Clariant), fosfonita (Sandostab<sup>R</sup> P-EPQ, Clariant) e um alquil- aril fosfina (MM 6549/072, produto experimental, Clariant); sendo que o polímero base recebeu também 700 ppm de um antioxidante fenólico (Irganox<sup>R</sup> 1010, Ciba Specialty Chemicals Inc). A homogeneização do PEAD com os três respectivos tipos de aditivos citados foram feitas em um misturador Thyssen Henschel FM/A10 a 600 rpm. Seis extrusões consecutivas foram feitas a  $260^\circ\text{C}$  a 50 rpm, usando uma extrusora Rheomex com rosca simples de  $\frac{3}{4}$ " e 25 L/D atachada a uma unidade de potência Rheocord EU HAAKE 10 V. O molde usado continha um orifício de 4 mm de diâmetro. Foi usado um

equipamento do tipo Fontijne SRA 100 para a moldagem por compressão a 190°C para fabricar placas de 1 mm ou filmes de 200 µm de espessura. As amostras dos polímeros aditivados foram analisados após cada extrusão e moldagem realizada.

No estudo de Földes et. al. (2005), a cor das amostras foi determinada usando um aparelho do tipo Hunterlab colourquest 45/0 e a graduação da cor amarelada foi calculado (YI). A estabilidade residual foi caracterizada pelo tempo de oxidação induzida em oxigênio, determinada por um DSC Perkin-Elmer a 200°C. Foram analisadas as mudanças no número de grupos funcionais (metila, insaturações e carbonila) no PE, bem como a oxidação de P(III) para P(V) através de análises de FTIR. A concentração de grupos funcionais foi investigada por espectroscopia de reflexão difusa (DRIFT) e calculada por um método desenvolvido pelos autores. A banda de absorção de P(III)-O-C de fosfito e fosfonita são coincidentes a 850 cm<sup>-1</sup>, sendo que podem ser separadas pela absorção de grupos insaturados no polietileno. A oxidação de P(III) durante a extrusão resulta no decréscimo da intensidade desta banda e o simultâneo aparecimento de uma banda de P(V)-O-C no espectro. As bandas P(V)-O-C de absorção de fosfito ocorrem em 894 e 966 cm<sup>-1</sup>. Mas, pode ocorrer a sobreposição com a absorção de grupos vinilídenos a 888 cm<sup>-1</sup>, e trans-vinilídenos a 965 cm<sup>-1</sup>. A banda de P-O-C de fosfonita absorve a 888 cm<sup>-1</sup>, o que eleva a intensidade de absorção dos grupos vinilídenos, e a 938 cm<sup>-1</sup>, a partir da absorção isolada de grupos insaturados. A ligação trivalente P-C pode ser investigada à absorções a 1027 cm<sup>-1</sup>, resultando em uma banda de intensidade moderada. Tais investigações podem ser usadas para uma análise quantitativa, sendo que as curvas de calibração podem ser feitas com n-octano para o cálculo da concentração de P(III). Os resultados do trabalho de Földes et. al. (2005) serão mencionados a seguir.

Foram verificadas mudanças na concentração de P(III) após cada extrusão feita. A maior parte da fosfonita foi consumida, e uma quantidade significativa, cerca de 40%, de outros dois aditivos também reagiram na primeira etapa do processamento. O consumo de antioxidantes fosforados é mais lento nas últimas operações de processamento, e ocorre com taxas diferentes para a fosfonita, fosfita e fosfina.

A estrutura química do polímero mudou mais significativamente na primeira extrusão do que nos processos subseqüentes, e a modificação da estrutura foi mais afeta

pelo tipo do composto fosforado adicionado. Concentrações de grupos etila diminuíram na presença de fosfita e fosfonita durante a extrusão do polímero pulverizado e permaneceu constante durante operações posteriores. Na presença de fosfina foi possível observar mudanças na quantidade de grupos metila. A concentração de 1.5 grupos vinila/1000C no polímero inicial, foi alterada para 1.03-1.05 grupos vinila/1000C, dependendo do tipo do estabilizante fosforado usado. Tal decréscimo é maior na presença de fosfonita e menor com fosfita. Nas últimas operações de processamento a mudança no conteúdo de vinila é moderada, mas é extensamente afetada, e esta extensão é fortemente afetada pelo tipo de antioxidante fosforado usado.

Modificações na estrutura química são acompanhadas por mudanças nas propriedades do polímero. A viscosidade aumenta, uma descoloração gradual ocorre e a estabilidade termo-oxidativa diminui com o aumento do número de extrusões. Todas estas mudanças são fortemente dependentes do tipo de antioxidante fosforado secundário usado, e indicam reações químicas diferentes no polímero durante o processamento.

Com o aumento do número de extrusões, o índice de fluidez (MFI) diminui de acordo com o aumento na viscosidade à baixa frequência. Sob as condições usadas no trabalho de Földes et. Al. (2005), a fosfonita e fosfita são menos efetivas como estabilizadores.

Durante o processamento do polietileno, a eficiência da retenção da cor pelos antioxidantes fosforados não é correspondente na mesma seqüência de estabilidade de processamento do fundido. A fosfonita protege com mais eficiência a cor do polímero e supera a fosfina e especialmente a fosfita neste quesito.

As diferenças no mecanismo e taxa de reações químicas ocorrentes durante o processamento do polietileno na presença dos vários compósitos são confirmadas pela comparação das mudanças nas propriedades no polímero com o consumo do antioxidante secundário. As propriedades reológicas dos polímeros com os três tipos de aditivos fosfatados são diferentes, com ficou evidente nas medidas de MFI.

Constatou-se que a fosfina é um estabilizante extremamente eficiente mesmo a baixas concentrações (200 ppm).

A concentração de fosfonita diminui a um nível crítico após a primeira extrusão, o que pode resultar em um rápido decréscimo no MFI e nas operações de processamento subsequentes.

A retenção de cor do polímero muda também de modo diferente com o consumo dos três tipos de estabilizantes fosforados. A cor amarelada, dada pelo índice YI é maior quando o teor de P(III) é maior no polímero.

O efeito predominante dos compostos fosforados usados como antioxidantes é devido à decomposição de hidroperóxidos e peróxidos, bem como as reações com alcóxidos e radicais alquila. Mecanismos de reações similares foram observados para os três compostos fosforados somente em atmosfera com oxigênio puro (OIT medidas) onde a formação desses grupos reativos é assegurada.

Neste trabalho o processamento por extrusões múltiplas foi feito em atmosfera pobre em oxigênio, em que a formação de grupos contendo oxigênios reativos é limitada. As reações são deslocadas no sentido de formação de radicais alquila, que resultam na recombinação de macroradicaís e na formação de longas cadeias ramificadas na ausência de estabilizantes. Sob tais condições, a estrutura química dos compostos fosforados afeta fortemente a direção das reações, sendo que os efeitos estéricos mostram ter uma função importante. Os estudos mostraram que a alquil-áril fosfina retardou com melhor eficiência a recombinação de radicais alquil durante o processamento (indicado pela estabilidade das propriedades reológicas) apesar da concentração de grupos vinila diminuir. Tal reação é assumida como levando à formação de cadeias longas ramificadas no polímero aditivado. Nos outros dois tipos de aditivos fosforados, a recombinação dos radicais livres é menos efetiva.

A formação de longas cadeias ramificadas (LCB) no polietileno é associada com mudanças nas propriedades reológicas, sendo que a posição e arquitetura ao longo da cadeia principal são os fatores fundamentais que controlam a reologia do PE. A frequência de ligações cruzadas ( $G'$ ) e a perda ( $G''$ ) de módulo do PE são determinadas pela distribuição de massa molecular e pelo número de ramificações longas na cadeia principal. Um aumento nestes parâmetros diminui a frequência de ligações cruzadas, bem como o módulo correspondente.

Na presença de fosfina a viscosidade do polímero é a mais baixa e a frequência de ligações cruzadas é a maior, mas nenhum desses parâmetros mudou notavelmente sob o efeito de múltiplas extrusões. No caso de dois outros antioxidantes, a frequência de ligações cruzadas diminui como o aumento da viscosidade a baixas frequências ( $\eta^\circ$ ), é menor a frequência de ligações cruzadas para a mesma viscosidade complexa na presença de fosfonita do que para a fosfita, o que pode ser devido a um número diferente de ramificações longas na cadeia principal e ou distribuição de massa molecular.

Todas as comparações feitas no trabalho de Földes et. al. (2005) comprovam que sob as mesmas condições de processamento (alta temperatura, cisalhamento e baixo teor de oxigênio) a estrutura química dos aditivos fosforados afetam fortemente a direção e taxa das reações químicas.

A retenção da cor é melhor na presença de fosfonita. Foi assumido que a fosfonita ou, os produtos da reação desta interação com os antioxidantes fenólicos ou seus derivados, a descoloração do polímero é causada principalmente por esses últimos. A fosfita, que é uma molécula simétrica, é a menos efetiva como estabilizante de cor. Considerando a possibilidade de iterações entre aditivos e/ou seus produtos de reação, pode-se assumir que o efeito estérico também influencia na eficiência de estabilização da cor.

As técnicas para a caracterização de polietileno estão bem desenvolvidas e abrangem os mais diferentes aspectos de propriedades das resinas. Isto sugere que o polietileno é um excelente candidato para o estudo de relações entre condições de processamento e comportamento entre estrutura-propriedade, para a análise de mecanismos de orientação molecular durante o processamento e a influência de orientação molecular na cristalização e morfologia, Ta-Hua Yu (1996).

#### **2.4. PROPRIEDADES MOLECULARES E PROPRIEDADES DO ESTADO SÓLIDO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS.**

### 2.4.1. Propriedades Moleculares

A massa molecular do polímero é controlada durante o processo de síntese. A quantidade de variação de tamanho das cadeias é usualmente determinada pelo catalisador, condições de polimerização, tipo do processo usado.

Durante a polimerização, dá-se o crescimento independente de cada cadeia polimérica. Durante a propagação, a um dado momento, o centro ativo se desestabiliza e desaparece (término). Esta desestabilização vai ocorrer de maneira independente e diferenciada para cada cadeia. Tal fato produz cadeias poliméricas com comprimentos diferentes, variando em torno de uma média. Tal fenômeno gera uma distribuição de massa molecular (DMM), dado importante para a previsão do comportamento e, portanto, para a utilização prática do polímero. (Canevarolo, 2004)

O cálculo da massa molar média de uma amostra polimérica deve ser estatístico, pois esta apresenta necessariamente uma distribuição de valores. De acordo, com a descrição feita por Canevarolo, 2004, podem-se ter vários tipos de massas moleculares médias:

- ✓ massa molecular ponderal média ( $\overline{Mw}$ ),
- ✓ massa molecular numérica média ( $\overline{Mn}$ ),
- ✓ massa molecular viscosimétrica média ( $\overline{Mv}$ ),
- ✓ massa molecular média ( $\overline{Mz}$ ),
- ✓ índice de polidispersividade ( $\frac{\overline{Mw}}{\overline{Mn}}$ ).

A massa molecular média ( $\overline{Mn}$ ) é função exclusiva do número de cadeias.  $\overline{Mn}$  é definida como sendo a massa molecular de todas as cadeias, dividida pelo número total de cadeias,

$$\overline{Mn} = \frac{\sum Ni * Mi}{\sum Ni} = \frac{\text{massa total do sistema polimérico}}{\text{número total de moléculas do sistema}}$$

A massa molecular média ponderada ( $\overline{M}_w$ ) tem como fator mais importante, a massa das cadeias poliméricas. A massa molecular de cada fração contribui de maneira ponderada para o cálculo da média. (Canevarolo, 2002). Tem-se:

$$\overline{M}_w = \frac{\sum Ni * (Mi)^2}{\sum Ni * Mi} = \frac{\sum Wi * Mi}{\sum Wi} = \frac{\sum Wi * Mi}{w}$$

Onde  $W_i$  é a massa da fração  $i$  e  $w$  é a massa total.

Quando o interesse é levar em conta, especialmente, a massa molecular de cada fração, tem-se a massa molecular Z – média ( $\overline{M}_z$ ):

$$\overline{M}_z = \frac{\sum Ni * (Mi)^3}{\sum Ni * (Mi)^2}$$

O ( $\overline{M}_z$ ) geralmente é usado para quantificar a fração de cadeias com massa molecular alta. Em algumas situações, tal medida é importante, como por exemplo, no caso das borrachas sintéticas não vulcanizadas.

A massa molecular viscosimétrica, ( $\overline{M}_v$ ), é obtida por meio de medidas da viscosidade de soluções diluídas do polímero. Tal medida é função do volume hidrodinâmico do soluto e, portanto, sua massa molecular, sendo que quanto maior a massa molar maior será a medida de viscosidade. A ( $\overline{M}_v$ ) é calculada segundo a equação a seguir:

$$\overline{M}_v = \left( \frac{\sum Ni * (Mi)^{1+a}}{\sum Ni * Mi} \right)^{1/a}$$

A polidispersão, ou distribuição de massa molecular é definida pela relação:

$$Pd = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$$

A distribuição de massa molecular é uma medida do grau de variação do tamanho das cadeias no polímero, de modo que a distribuição de diferentes tamanhos de moléculas no polímero gera uma curva de distribuição de peso molecular do tipo gaussiana.

Quando a diferença de  $\overline{M}_w$  e  $\overline{M}_n$  é pequena, a dispersão de massa molecular é dita estreita e quando não, é dita larga. Um polímero que possui uma distribuição de massa molecular mais larga possui cadeias grandes e pequenas. Resinas com este tipo de distribuição possuem boa resistência à ruptura às condições ambientais, boa resistência ao impacto e boa processabilidade. Um polímero com uma distribuição de massa molecular estreita contém moléculas que possuem peso molecular próximos, e poderão cristalizar mais rápido, com uma taxa mais uniforme.

Quando a polidispersão é igual a 1, tem-se um polímero monodisperso, ou seja, todas as cadeias tem o mesmo comprimento. Pode-se ter, também, uma curva de distribuição bimodal, quando se tem uma blenda de dois tipos diferentes de polímeros. Resinas com este tipo de distribuição contem ambas cadeias muito pequenas e muito longas. (Canevarolo, 2002).

O tipo e quantidade de ramificações ao longo da cadeia principal do polímero influenciam uma série de características do polímero.

Experimentalmente, a distribuição das ramificações longas pode ser determinada quantitativamente a partir dos fatores de contração ( $g$ ,  $g'$ ), quando se usa para os testes um equipamento de GPC acoplado com os detectores de espalhamento de luz e detector viscosimétrico:

$$g = \left( \frac{(r_g^2)_{ramificada}}{(r_g^2)_{linear}} \right)$$

$$g' = \left( \frac{(n)_{ramificada}}{(n)_{linear}} \right)$$

A medida dos vários tipos de massas moleculares para o polietileno de alta densidade é obtida através do uso de cromatografia de permeação em gel, sendo a amostra polimérica solubilizada em um solvente apropriado de modo a ser possível a separação das

moléculas em diferentes tamanhos moleculares, de modo a serem calculados os valores das massas moleculares médias citadas neste item. Esta metodologia será apresentada no apêndice 2.

#### 2.4.2. Propriedades Morfológicas

O estudo morfológico de materiais poliméricos envolve o estudo de características que definem a estrutura do estado sólido destes materiais.

A estrutura do estado sólido em polímeros consiste no modo como as cadeias moleculares estão empacotadas, formando a massa sólida. Este pode ser desordenado, formando a fase amorfa, ou ordenado, regular e repetitivo, definindo a fase cristalina. Assim, a cristalinidade em polímeros consiste no alinhamento de segmentos de cadeias em um arranjo tridimensionalmente perfeito. (Canevarolo, 2002)

O processo de cristalização de polímeros difere dos sólidos cristalinos convencionais, devido à natureza peculiar deste se apresentar na forma de longas cadeias poliméricas. Os domínios cristalinos, chamados “cristalitos”, são muito menores do que os cristais normais contêm muito mais imperfeições e estão interconectados com as regiões amorfas, não havendo uma divisão clara entre as regiões cristalinas e amorfas. Além disso, uma completa transformação para o estado cristalino é possível, porque normalmente apenas uma parte da molécula adota a conformação ordenada necessária. (Canevarolo, 2002)

Pode-se classificar polímeros em semi-cristalinos e amorfos, não sendo possível a existência de um polímero 100% cristalino. Se o polímero é semi-cristalino, um processo de cristalização ocorre durante o resfriamento da resina. A organização das cadeias no estado sólido pode assumir a forma de um arranjo desordenado, formando a fase amorfa, ou ordenado, regular e repetitivo, definindo a fase cristalina. (Canevarolo, 2002).

O processo de cristalização é diretamente afetado por fatores como: estrutura química, presença de impurezas, condições de resfriamento do polímero. Polímeros cristalizáveis típicos possuem cadeias lineares; e se possuírem ramificações ou grupos

laterais, estes devem ser suficientemente pequenos ou dispostos regularmente e simetricamente ao longo das cadeias. Esta disposição regular, dita estereorregularidade, é essencial para o desenvolvimento da cristalinidade. A cristalização pode ser favorecida também pela existência de grupos que promovam fortes ligações intermoleculares secundárias, tais como grupos polares, ou que permitam a formação de pontes de hidrogênio entre as moléculas. (Canevarolo, 2002)

A orientação das moléculas no estado sólido também reflete a história do escoamento. Assim, pode-se, por meio de técnicas diferenciadas, obter materiais com uma resistência mecânica particularmente forte segundo uma direção privilegiada.

Os polímeros, da mesma forma como as substâncias de baixo peso molecular, também apresentam polimorfismo, podem cristalizar em duas ou mais células unitárias diferentes, que dão origem a fases ou estruturas cristalinas diferentes.

A avaliação morfológica pode envolver também o efeito de aditivos na formação de geometrias superficiais e por toda a extensão da resina.

#### **2.4.2.1. Estrutura cristalizada esferulítica**

Quando um polímero cristalizável fundido é resfriado, a cristalização se inicia em núcleos individuais e se desenvolve radialmente, formando os esferulitos. A estrutura fina dos esferulitos é composta por lamelas na forma de feixes que crescem radialmente a partir de um núcleo central. Tais lamelas inicialmente são paralelas, mas no crescimento divergem, torcem e ramificam, formando as estruturas esferulíticas radialmente simétricas. Tais estruturas são interligadas por regiões amorfas, ou seja, cadeias poliméricas não orientadas.

Os esferulitos possuem diferentes tamanhos e graus de perfeição, merecendo uma atenção especial na caracterização do polímero, já que sua morfologia interfere diretamente nas propriedades do material.

Os esferulitos podem ser observados em microscópios óticos através de luz polarizada a aumentos de apenas algumas dezenas de vezes. A Cruz de Malta é

característica dos esferulitos quando vistos através de polaróides, e resulta da natureza birrefringente do filme polimérico.

A medida do grau de cristalinidade de uma amostra polimérica pode ser feita por meio de Calorímetro Diferencial de Varredura DSC, através de um ciclo térmico onde a amostra é aquecida até uma temperatura de no mínimo 20°C acima da sua temperatura de fusão e mantida por 5 minutos, para eliminar todos os traços dos núcleos dos esferulitos antigos onde a cristalização poderia ser prematuramente iniciada. Findado esse tempo de eliminação da antiga história térmica da amostra, a temperatura é abaixada o mais rapidamente possível (a algumas centenas de graus por minuto) até a temperatura escolhida para cristalização. A amostra é mantida isotérmica enquanto se mede o fluxo de calor gerado com a cristalização com o passar do tempo. Desses termogramas mede-se o valor total da entalpia ( $\Delta H_{\infty}$ ) e os valores parciais medidos a cada tempo  $t(\Delta H_t)$ , e aplicando-se a equação de Avrami, obtém-se as curvas características da cinética de cristalização do polímero.

Dependendo do calor de a nucleação pode ser instantânea, onde todos os núcleos aparecem ao mesmo tempo, ou homogênea, onde existe uma distribuição do aparecimento dos núcleos ao longo do tempo. A geometria do crescimento pode ser na forma de cilindros, discos e esferas e o controle do crescimento pode ser por difusão, onde o mais importante é a difusão de moléculas de e para a superfície, ou por interface, onde o controle é feito pela taxa de fixação de moléculas à superfície do cristal.

### **2.4.3. Morfologia de resinas de polietileno**

O polietileno é um polímero semicristalino. Tal estrutura da fase sólida define a densidade do polietileno, de modo que, quanto melhor o ordenamento das lamelas e acomodação destas, mais efetiva é a compactação e a formação dos esferulitos, assim, maior é a densidade.

A formação dos esferulitos no polietileno pode ser relacionada ao efeito conjunto dos fatores: massas moleculares médias, polidispersividade, existência de ramificações, número de ramificações e o comprimento destas.

Ramificações longas dificultam a ordenação das lamelas afastando-as, de modo que, favorecem a formação da fase amorfa, desordenada. Ramificações curtas afastam as lamelas, mas não dificultam tanto a formação de esferulitos. Assim, quanto maior a quantidade de ramificações ao longo da cadeia principal e quanto maior o comprimento destas, menor será a densidade do polietileno.

O tamanho das cadeias poliméricas também influenciam na formação de cristalitos (esferulitos), já que se pode ter uma dificuldade maior na organização em lamelas quando se trata de moléculas muito grandes. Já moléculas poliméricas curtas se formarem cristalitos, serão com diâmetro menor.

No polietileno, a fase amorfa se relaciona com propriedades tais como a maciez, resistência ao rasgo, elasticidade entre outras. A fase cristalina afeta diretamente propriedades tais como dureza, resistência tênsil e propriedades térmicas.

Para cada tipo de aplicação do polietileno, tem-se que determinar a consonância das propriedades moleculares que levarão às propriedades desejáveis.

#### **2.4.3.1. Ligações interlamelares em polietilenos**

Durante a cristalização do PE, algumas moléculas começam a se cristalizar em lamelas diferentes em diferentes pontos da cadeia. Com o dobramento das pontas a cadeia é estendida. Outras cadeias a usam como núcleo e se cristalizam sobre elas, formando estruturas finas e altamente orientadas, as fibrilas. Para que ocorra a formação destas fibrilas a massa molecular do PE deve ser no mínimo de 27.000 g/mol (comprimento total da cadeia estendida de 2.500 Å). Tal comportamento explica a alta resistência mecânica de polímeros semicristalinos, pois estas fibrilas formam ligações interlamelares conectando as lamelas individuais entre si, amarrando-as e, portanto respondendo com uma resistência mecânica acima daquela esperada para um empacotamento de lamelas livres, sem conexão nenhuma.

Em alguns casos, mesmo após o resfriamento, durante o uso do produto, há a ocorrência de reticulação pela formação de ligações cruzadas. Tal ocorrência faz parte de

processos de envelhecimento da resina. Tal efeito, geralmente é contornado pelo uso de aditivos antioxidantes no polímero.

#### 2.4.4. Densidade do polietileno

Densidade: é indicada como massa por unidade de volume, sendo comum o uso de unidades tais como: ( $\text{kg/m}^3$ ) e ( $\text{g/cm}^3$ ). Um polímero é formado a partir de átomos de carbono e hidrogênio, terá densidade será relativamente baixa, isto é, abaixo de  $1\text{g/cm}^3$ .

Quando o etileno é polimerizado com catalisadores estereoespecíficos, podem ser obtidos cristais "perfeitos" de polietileno cuja densidade excede  $0.970$  grama/mililitro.

Em alguns casos, a fim de se obter polietilenos lineares de densidade inferiores, faz-se uma copolimerização de eteno e algum tipo de olefina. Algumas olefinas usadas são: propileno, 1-buteno, penteno, hexeno, e octeno. Deste modo, quanto maior o número de unidades de comonômeros por cadeia principal e quando maior o tamanho da ramificação, tem-se uma resina com a fase cristalina mais desorganizada e, portanto com densidade menor. De acordo com a disposição e tamanho das ramificações na cadeia principal, esta pode dobrar-se formando cristais lamelares. As lamelas por sua vez, se agrupam formando os esferulitos.

Devido à possibilidade de se obter polietileno de alta densidade (PEAD) de diferentes densidades pelo uso dos comonômeros, o PEAD encontra uma larga gama de aplicações. Na indústria, a padronização de PE é feita pela norma ASTM D-1248, "Especificações padrões para polietileno para molde e extrusão", que define resinas de polietileno como sendo preparadas pela polimerização de eteno sendo que o total de olefinas deve ser de no mínimo de 85% de eteno e no máximo 95%. Isso permite a polimerização de quantidades menores de comonômeros como o eteno.

A presença de ramificações na cadeia principal do polímero faz com que haja um "empacotamento" menos eficiente das cadeias longas por um dado volume, devido a grupos laterais volumosos (ramificações); resultando em uma diminuição da densidade.

A escala de densidade é definida pela norma ASTM D-1248 para o polietileno:

Polietileno de baixa densidade - Tipo 1: 0.910 a 0.925

Polietileno de média densidade - Tipo 2: 0.926 a 0.940

Polietileno de alta densidade - Tipo 3: 0.941 a 0.959

Polietileno de alta densidade (homopolímero) - Tipo 4: acima de 0.960

As diferenças de propriedades da resina de acordo com a escala de densidade são muito significativas; assim, para uma determinada aplicação da resina, há muitos fatores a serem considerados. Por exemplo, um engradado de refrigerantes, requer um tipo de resina mais resistente e com propriedades superiores de carga. Fios elétricos e cabos necessitam de uma combinação de alta resistência à quebra e resistência à tração. Containeres químicos precisam ter boa resistência à quebra sob força ou pressão e alta rigidez. Sacolas plásticas requerem uma associação de rigidez e força tênsil com tipos de resinas de alta densidade.

A inclusão de outros átomos, como flúor ou cloro aumentará a densidade e, para uma fórmula molecular determinada, um aumento da cristalinidade também provoca um aumento de densidade. A adição de cargas inorgânicas normalmente aumenta a densidade, muitas vezes estas cargas possuem uma densidade maior do que a dos polímeros. Para calcular a densidade de um polímero composto pode ser utilizada a fórmula a seguir:

$$Densidade = \frac{\text{massa total do composto do polímero}}{\text{volume total}}$$

A densidade é um parâmetro bastante utilizado na composição de parâmetros utilizados para diferenciação entre tipos de polímeros.

## **2.5. CONCEITOS E MEDIDAS DE PROPRIEDADES TÉRMICAS DO POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE.**

### **2.5.1. Comportamento térmico dos polímeros**

O comportamento térmico dos materiais poliméricos se relaciona com os valores de temperaturas em que ocorrem mudanças nas propriedades físicas do material, como resultado da mobilidade das cadeias poliméricas. Tais mudanças de propriedades físicas envolvem mudanças no comportamento do material desde um plástico duro e frágil, um material borrachoso e tenaz até um fluido viscoso.

A mobilidade é função da agitação dos átomos nas moléculas, sendo esta diretamente proporcional à temperatura. Normalmente, o polímero é processado em temperaturas altas, quando apresenta o comportamento de um fluido viscoso e, é utilizado em aplicações práticas com característica flexível ou rígida. Tal variabilidade de comportamento é uma característica explorada na indústria para a seleção do melhor material para uma dada aplicação.(Canevarolo, 2002)

### **2.5.2. Temperaturas de transição características em polímeros**

A caracterização térmica de polímeros de modo geral envolve a medida de três temperaturas de transição importantes: temperatura de transição vítrea, temperatura de fusão cristalina e temperatura de cristalização.

#### **i) Temperatura de transição vítrea ou Tg (“glass temperature”)**

A temperatura de transição vítrea (Tg) é dada pelo valor médio da faixa de temperatura que, durante o aquecimento de um material polimérico, de uma temperatura muito baixa para valores mais altos, permite que cadeias poliméricas da fase amorfa

adquiram mobilidade, com a possibilidade de mudança de conformação. A Tg promove a fusão da fase amorfa, enquanto que, a fase cristalina (esferulitos) permanece intacta.

Abaixo da Tg o polímero não tem energia interna suficiente para permitir o deslocamento de uma cadeia em relação à outra por mudanças conformacionais. Abaixo da Tg, polímero está no estado vítreo caracterizado por se apresentar duro, rígido, quebradiço como o vidro. (Canevarolo, 2002).

A Tg trata de uma transição termodinâmica de segunda ordem, e afeta variáveis termodinâmicas secundárias. As propriedades que mudam com a Tg são:

- módulo da elasticidade
- coeficiente de expansão
- índice de refração
- calor específico

Em geral, à medida que a massa molecular de um polímero aumenta, o valor de Tg aumenta. Esse aumento é acentuado para baixas massas moleculares e aproxima-se de um valor constante à medida que a massa molecular atinge um valor crítico.

## **ii) Temperatura de fusão cristalina ou Tm (“melt temperature”).**

A temperatura de fusão (Tm) é o valor médio da faixa de temperatura em que durante o aquecimento, desaparecem as regiões cristalinas com a fusão dos cristalitos. Neste ponto, a energia do sistema atinge o nível necessário para vencer as forças intermoleculares secundárias entre as cadeias da fase cristalina, destruindo a estrutura regular de empacotamento, mudando do estado borrachoso para o estado viscoso (fundido). Como tal transição ocorre apenas na fase cristalina, somente tem sentido em aplicá-la em polímeros semicristalinos.

A Tm trata de uma mudança termodinâmica de primeira ordem, afetando variáveis tais como: (Canevarolo, 2002)

- Volume específico

- entalpia

O volume específico  $v_e$  é o volume total ocupado pelas cadeias poliméricas. Em geral, se a temperatura aumenta, o volume aumenta devido à expansão térmica. Tal efeito é usado também para se medir o grau de cristalinidade de um polímero, que é determinado pelas variações de volume da amostra por meio do equipamento de DSC, devido ao aumento de volume quando ocorre a fusão da fase cristalina. (Canevarolo, 2002).

### **iii) Temperatura de cristalização ou $T_c$**

Durante o resfriamento de um polímero semicristalino a partir do estado fundido, isto é, acima da  $T_m$ , ele atingirá uma temperatura baixa o suficiente (temperatura de cristalização ( $T_c$ )) para que em um dado ponto dentro da massa polimérica fundida, um número grande de cadeias poliméricas se organize espacialmente de maneira regular. Essa ordenação espacial permite a formação de uma estrutura cristalina (cristalito ou lamela) naquele ponto. Este efeito se estende a toda a massa polimérica, produzindo a cristalização da massa fundida. (Canevarolo, 2002).

## **2.5.3. Temperaturas de transição versus comportamento físico-mecânico do polímero**

Para o conhecimento das características físico-químicas inerentes de um polímero é fundamental para a compreensão de seu desempenho termomecânico: normalmente, o polímero é processado em temperaturas altas quando apresenta o comportamento de um fluido viscoso e é utilizado em aplicações práticas com característica flexível ou rígida. Sendo assim, torna-se necessário o estudo da viscoelasticidade e estados físicos-mecânicos apresentados pelo polímero.

### **2.5.3.1. Viscoelasticidade de polímeros**

A viscoelasticidade em polímeros descrita como o fenômeno ou a capacidade dos polímeros em apresentar características de um fluido e de um sólido elástico ao mesmo

tempo. A fração elástica da deformação ocorre devido a variações do ângulo e distância de ligação entre os átomos da cadeia polimérica (tanto quanto de grupos laterais). A fração plástica ocorre devido ao atrito e escoamento entre as moléculas poliméricas. Isso faz com que o polímero demore um tempo finito para responder à solicitação, gerando uma defasagem entre esta e a resposta.

Os conceitos apresentados nesta seção serão melhor discutidos no capítulo 8, que tratará do comportamento reológico de polímeros.

### **2.5.3.2. Estados físico-mecânicos dos polímeros**

De maneira simplificada, é comum classificar, com relação à temperatura, em três os estados físico-mecânicos que um polímero semicristalino pode apresentar: Vítreo, borrachoso ou viscoso.

i) Vítreo. Este efeito ocorre em temperaturas abaixo de  $T_g$ . Nesse baixo nível energético, o polímero responde de forma elástica às solicitações. A componente viscosa (deformação plástica) existe, mas sua contribuição é minoritária. O polímero é rígido e frágil.

ii) Borrachoso. Tal comportamento é notado em temperaturas entre  $T_g$  e  $T_m$ . Nessa faixa de temperatura, o nível energético é suficiente para dar mobilidade somente à fase amorfa, mantendo a fase cristalina rígida. A flexibilidade da massa polimérica é função da mobilidade gerada pela massa amorfa, restrita pela rigidez da fase cristalina. Quanto maior a fração volumétrica cristalina (porcentagem de cristalinidade), maior será a contribuição elástica. O polímero apresenta um comportamento semelhante à borracha vulcanizada.

iii) Viscoso. Ocorre em temperaturas acima de  $T_m$ . O termo “fundido” é restrito apenas aos polímeros semicristalinos, e, portanto não é usado por não ser geral. Esse alto nível energético é caracterizado por apresentar todas as cadeias poliméricas altamente móveis, com uma forte contribuição da resposta plástica à deformação. Da mesma forma que anteriormente, a contribuição elástica está presente, mas é minoritária. É neste estado

que os polímeros são processados, pois apresentam a máxima capacidade de mudança de conformação.

Se para o caso de polímeros semicristalinos os três estados são possíveis, isso não acontece para os polímeros amorfos, que apresentam apenas os estados vítreo e viscoso.

Quando um comportamento físico-mecânico de um polímero é analisado, alguns fatores devem ser levados em conta, sendo principalmente a massa molecular, temperaturas características ( $T_g$  e  $T_m$ ) e a temperatura na qual a medida está sendo feita.

### **2.5.3.3. Algumas medidas relacionadas ao processamento dos polímeros resultantes do comportamento físico-mecânico e temperaturas de transição**

#### **2.5.3.3.1. Ponto de plastificação**

O ponto de plastificação é dado pela  $T_m$ . Tal medida compreende a uma faixa de temperatura e é dependente da velocidade de aquecimento.

Acima do ponto de plastificação, um material termoplástico semi-cristalino é uma massa transparente, abaixo deste ponto, o material se torna opaco devido ao efeito de cristalização. A diferença de densidade ou índice de refração nas fases (amorfa e cristalina) do material causa a perda de transparência.

A transparência pode ser determinada pelo método ASTM D-1746. O método consiste na incidência de um feixe estreito de luz colimada perpendicularmente ao corpo de prova, sendo que a luz transmitida é medida por uma fotocélula. A intensidade do feixe é medida utilizando-se o mesmo procedimento, mas com a ausência do corpo de prova. A intensidade de luz não desviada é dada pela porcentagem de transparência do material.

#### **2.5.3.3.2. Resistência ao calor**

Os testes normalizados mais comumente usados para medir a resistência ao calor são o ponto de amolecimento Vicat (Vicat Softening Point) e a temperatura de distorção ao

calor (Heat Distortion Temperature). Tais medidas são determinadas respectivamente, pelas normas ASTM D1525/2000 e D 648.

#### **2.5.3.3.3. Ponto de amolecimento Vicat**

O ponto de amolecimento Vicat (Vicat Softening Point) é a temperatura na qual ocorre o amolecimento do termoplástico, permitindo a penetração de uma agulha, sob um peso padrão.

Mais especificamente, o ponto Vicat é determinado pela aplicação de uma carga normalizada de 10 N ou 49 N, mediante uma punção circular num plástico específico, enquanto o conjunto de teste é aquecido por uma taxa constante de 50°C (122°F), ou alternativamente 120°C (248°F) por hora.

O ponto de amolecimento Vicat é um indicativo do comportamento do material em aplicações que exigem exposições a altas temperaturas, e a deformação do material é crítica para tais usos específicos.

#### **2.5.3.3.4. Temperatura de distorção ao calor**

A Temperatura de deflexão ao calor (Heat deflection temperature – HDT) pode ser usada como um guia para a definição da temperatura máxima de processamento.

A HDT é definida como a temperatura em que uma barra padrão de teste da resina é deflexionada por uma distância específica por meio de ação de uma carga.

De modo mais específico para o polietileno, este teste é feito sob o procedimento a seguir. Uma barra de plástico (por exemplo, de 110x10x4 mm, ou 4,4x0,4x0,16 polegadas) é submetida a uma flexão de três pontos, mediante uma carga que produz uma tensão máxima de 1,8 Mpa ou 0,48 Mpa (264 ou 66 psi) no ponto central, enquanto está sendo aquecida. Esta carga é aplicada e a temperatura é aumentada em 120°C por hora; quando a barra de 10 mm de espessura sofre uma deflexão de 0,32 mm (0,012), a temperatura em °C anotada é chamada de HDT.

#### **2.5.3.3.5. Efeitos de mudança de temperatura**

Um fato que limita a aplicação de muitos plásticos é que uma mudança relativamente pequena de temperatura altera propriedades como a rigidez ou o tamanho dos componentes. Uma peça pode sofrer uma distorção por aquecimento, muito antes de um sinal óbvio de decomposição química. Desta forma, a medida de expansão térmica é muito utilizado industrialmente, e segue a norma ASTM D-696.

#### **2.5.3.3.6. Expansão térmica**

A expansão térmica é uma medida usada para a determinação da taxa em que um material se expande em função da temperatura. Este teste é muito usado para se avaliar os materiais quanto à possibilidade de ocorrência de falhas devido à ocorrência de tensão térmica.

O coeficiente de expansão térmica pode ser definido como o acréscimo reversível do comprimento de um material por aumento de temperatura. O método é realizado através de um dilatômetro, sendo que a amostra é colocada no aparelho em temperatura ambiente, em uma altura específica. O aparelho é submerso em um banho que possui temperatura controlada entre  $-30^{\circ}\text{C}$  e  $+30^{\circ}\text{C}$ .

A maioria dos plásticos possui coeficientes de expansão térmica bastante altos, superiores aos dos metais. Assim, uma mudança relativamente pequena de temperatura pode causar uma alteração significativa no tamanho do componente plástico, e, como consequência, problemas na utilização do material, e falhas. O coeficiente de expansão pode ser reduzido pela adição de cargas, por exemplo, fibras de vidro.

#### **2.5.3.3.7. Melhoramento da resistência ao calor**

Um material termoplástico semicristalino pode ter sua resistência ao calor melhorada pelo aumento do teor de cristalinidade e/ou pela adição de cargas, como já mencionado. Estas cargas compensam o efeito de amolecimento da fase amorfa, quando o material plástico está acima da temperatura vítrea ( $T_g$ ).

O efeito de fibras de vidro quando usadas como carga é mais acentuado para polímeros semicristalinos que possuem um conteúdo de cristalinidade de aproximadamente

50%. Nestes materiais, a adição de fibras de vidro pode aumentar a resistência ao calor, em aproximadamente 100°C.

A adição de fibras de vidro a materiais termoplásticos amorfos tem normalmente, um efeito pequeno sobre a resistência ao calor; sendo que uma melhora na resistência pode ser notada em torno de 10°C. A resistência ao calor de tais materiais é controlada por sua temperatura Tg.

#### **2.5.3.3.8.Sobreaquecimento**

Durante o processo de extrusão, para que não ocorram variações na qualidade do produto, é necessário que não ocorram grandes alterações na estrutura química do material. Caso a resina seja aquecida a temperaturas elevadas, haverá a ocorrência de degradação. A taxa de alteração depende da temperatura na extrusão, do tempo de permanência da resina nesta temperatura, dos aditivos existentes e da atmosfera ambiental em que se encontra o material. Muitas vezes o primeiro sinal de sobreaquecimento é uma mudança de cor, como plásticos muitas vezes são selecionados pela cor, qualquer alteração é indesejada e deve ser evitada.

#### **2.5.3.3.9.Efeito de temperaturas baixas**

A refrigeração de um material plástico através da diminuição de temperatura, não causará uma alteração da estrutura química. Porém, se este material for refrigerado a uma temperatura excessivamente baixa, poderá ocorrer alteração física. O material pode mudar de um comportamento tenaz para um comportamento extremamente rígido, por exemplo, ao invés de manter a flexibilidade quando sujeito à dobra, o material se torna quebradiço. Uma maneira de tornar plásticos mais resistentes ao impacto é através da adição de elastômeros (borrachas).

## **2.6. MEDIDAS DE PROPRIEDADES MECÂNICAS DO POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE.**

È comum na indústria, ao classificar os polímeros a partir da curva tensão versus deformação e, distinguir comportamentos como frágil ou dúctil. Polímeros com comportamento frágil não apresentam ponto de escoamento e não se deformam plasticamente. Polímeros com comportamento dúctil apresentam ponto de escoamento nítido e deformam-se plasticamente. A tenacidade é uma medida da energia necessária para romper o polímero, e pode ser avaliada através da medida da área sob a curva tensão versus deformação do polímero. Tais comportamentos dependem da escala de tempo e da temperatura do ensaio, da incorporação de cargas de reforço ou de um segundo polímero na matriz, da geometria e história de preparação do corpo de prova. (Canevarolo, 2004).

Outro parâmetro a ser considerado é a escala de tempo na qual o polímero é solicitado. Os ensaios mecânicos podem ser realizados de forma rápida, tendo curta duração, onde os polímeros são submetidos a solicitações num espaço muito pequeno de tempo (milissegundos), assim como em longa duração. Neste aspecto, os ensaios de fluência e relaxação de tensão, por sua vez, caracterizam o comportamento mecânico do polímero numa escala de tempo muito maior (anos). A importância do tempo de duração da solicitação está relacionada com o intervalo de tempo que o polímero precisa para responder a ela.

A avaliação das propriedades mecânicas pode ser relacionada de forma estática ou dinâmica. Além disso, a caracterização do comportamento mecânico pode ser feita atingindo-se ou não a ruptura do material. Por exemplo: módulos elásticos, tensão e deformação no escoamento, tensão máxima, etc., são parâmetros caracterizados sem atingir a ruptura do polímero. Por outro lado, tensão e deformação na ruptura, resistência ao impacto, número de ciclos de vida sob fadiga, etc., são propriedades mecânicas determinadas no limite da resistência destrutiva do polímero.

Os ensaios de flexão, tração e compressão são executados através da Máquina Universal de Ensaio, que consiste basicamente em um arranjo constituído por duas travessas (uma fixa e outra móvel) uma célula de carga, um mecanismo de direcionamento, acessórios de afiação dos corpos de prova e extensômetros. Tais testes são obtidos como curvas do tipo tensão versus deformação. Tais ensaios são realizados por meio de uma solicitação ao material sob condições controladas, geralmente uma deformação à

velocidade constante, até a ruptura do material, ou até que a tensão ou deformação alcance um valor pré-estabelecido. (Canevarolo, 2004).

Os tipos de testes a seguir são os mais comumente utilizados em materiais plásticos por serem relativamente fáceis de executar.

### **2.6.1. Testes de tensão**

Num teste de tensão um corpo de prova do material plástico é submetido à tração sob uma taxa controlada, no sentido paralelo ao eixo longitudinal. Durante o esticamento do corpo de prova, há um encolhimento em ambas as direções perpendiculares ao eixo longitudinal. Corpos de prova podem ser preparados por corte com uma guilhotina afiada, uma lâmina, ou usinados a partir de uma peça extrudada. O método de preparação deve permitir a fabricação de uma prova de cantos lisos e sem entalhes. Amostras com entalhes podem produzir resultados errôneos devido ao fato, que a tensão será concentrada no entalhe. A máquina de teste estica a amostra, de modo que as extremidades se afastam numa velocidade constante, escolhida dentro da faixa de velocidades disponíveis da máquina. Enquanto a amostra está sendo esticada, a máquina também indica e normalmente memoriza a carga aplicada na prova.

#### **2.6.1.1. Resistência à tração**

A resistência à tração, portanto é a tensão máxima que um material sustenta quando sujeito à tensão.

Neste teste, é testada a carga máxima que uma amostra sustenta durante um teste de tensão, e que continua sendo aplicada até a quebra da amostra.

Para se calcular a resistência à tração, a carga máxima é dividida pela área transversal da peça de teste, que deve ser conhecida e medida antes. A área é calculada pela multiplicação da largura, pela espessura da peça de teste. Essas medidas devem ser verificadas na parte central e reta da amostra. Normalmente são testados uns números de amostras adequados a fim de se ter um valor médio como o resultado do teste.

A resistência à tração depende da velocidade e temperatura de teste, assim como a direção do estiramento da amostra (sentido longitudinal ou transversal do extrudado).

### 2.6.1.2. Tensão de deformação

Na maioria das aplicações práticas, a tensão de deformação representa a maior tensão utilizável que o material sustenta, mesmo quando a resistência à tração for maior. No ponto de deformação, muitas vezes acontece a formação de um gargalo na peça de teste com um alongamento subsequente deste gargalo. Este processo é chamado de repuxo do material a frio.

O teste de deformação é conduzido de modo que se aumenta a carga de tensão enquanto a amostra está sendo esticada, porém até um ponto onde existe uma quebra marcante na curva de carga/estiramento, ou seja, ocorre um aumento na deformação da peça sem o aumento correspondente da carga. Este ponto máximo marcado da curva é chamado de ponto de deformação. A tensão neste ponto, chamada tensão de deformação, é calculada pela divisão da carga no ponto de deformação com a área transversal original da amostra.

### 2.6.1.3. Alongamento sob tensão

A extensão de deformação na peça, durante um teste de tensão, é quantificada pelo alongamento. O alongamento sob tensão indica a alteração dimensional em relação à dimensão original. Neste caso, o alongamento é a alteração do comprimento dividido pelo comprimento original sem estiramento, isto é:

$$\text{Alongamento} = \left( \frac{\text{comprimento com estiramento} - \text{comprimento original}}{\text{comprimento original}} \right)$$

### Alongação na ruptura

Quando o alongamento da amostra é convertido para uma porcentagem, pela multiplicação por 100, o resultado é a elongação. Portanto, a elongação na ruptura é definida como:

$$\text{Alongação na ruptura} = \left( \frac{\text{aumento de comprimento} \times 100}{\text{comprimento original}} \right)$$

#### 2.6.1.4. Módulo de Young

Assim como os outros testes, o módulo de young representa a rigidez do material. Quanto maior o módulo, maior a rigidez do material.

A parte inicial do gráfico de carga/extensão de um plástico é quase linear, isto é, aproximadamente uma linha reta. Nesta parte inicial da curva a carga é proporcional à extensão. Quando a carga é convertida para uma tensão pela divisão pela secção transversal original e a extensão para um alongamento, a taxa da tensão para alongamento dentro desta parte linear da curva é chamada de módulo de Young.

#### 2.6.1.5. Testes de flexão e dobra

Existem casos onde testes de flexão são mais apropriados do que testes de tensão, quando o produto acabado será submetido à flexão ou dobra durante sua vida útil.

Este teste é realizado em máquinas para testes de tensão, sendo o corpo de prova preparado como uma tira reta e retangular.

O corpo de prova é então dobrado e, apoiado em dois pontos e, uma carga na parte central entre os dois suportes (carga de três pontos) é aplicada. A carga de dobra é convertida para um valor de tensão e, a extensão da deformação em um alongamento.

Durante a dobra o material da parte externa da amostra é esticado, enquanto o material na parte interna é comprimido. A amostra quebra por falha da camada externa, exposta ao estiramento, com uma rachadura seguindo através da amostra.

### **2.6.1.6. Resistência à flexão**

A resistência à flexão pode ser calculada como a tensão necessária para se quebrar o corpo de prova. O modo de medida e equações de cálculo se encontram na norma técnica ASTM D790.

### **2.6.2. Testes de impacto**

Durante o serviço, componentes de plástico não apenas são submetidos a cargas constantes, mas devem resistir também a golpes e choques de objetos em queda etc. Estas tensões de curta duração são tensões de impacto, e várias maneiras de simulação foram desenvolvidas em laboratórios de teste.

O comportamento sob impacto muitas vezes pode ser bastante diferente do comportamento sob testes de tensão. Por exemplo, poliestireno possui uma resistência à tração maior que PEBD, porém as propriedades de impacto são bem inferiores. A melhor maneira de testar um produto ao impacto é utilizar o próprio produto num teste que simula as condições e tipos de impacto que o mesmo sofrerá na prática. A configuração destes testes, portanto depende do produto. Todos os testes de impacto mostram uma grande variedade de resultados entre as amostras. Por este motivo, é necessário testar um número razoável de amostras, isto é, pelo menos 10 peças.

Vários testes normalizados já foram propostos para avaliar o desempenho relativo de materiais diferentes. Os resultados devem ser considerados apenas como uma orientação com relação ao desempenho da peça em condições de serviço.

#### **2.6.2.1. Testes tipo Izod e Charpy**

Ambos os testes Izod e Charpy utilizam um pêndulo para aplicar um golpe de impacto à peça de teste. A altura, para qual o pêndulo sobe após o impacto, apresenta uma medida para a energia perdida no impacto. Quanto maior a energia empregada para quebrar a amostra, menor será a altura do movimento pendular.

No teste de impacto do tipo Izod, a amostra é de tamanho normalizado e bastante espessa, e fica presa em uma extremidade. Um entalhe de profundidade e raio determinado normalmente é cortado na amostra para tornar os resultados mais reproduzíveis, e para mostrar a sensibilidade do material a entalhes.

O teste de impacto do tipo Charpy utiliza uma amostra menor, de forma retangulare, presa em ambas as extremidades sendo atingida pelo pêndulo na parte central entre os dois suportes. As amostras devem ser testadas com o eixo longitudinal, tanto no sentido do fluxo do material, como no sentido transversal.

### **2.6.2.2. Testes de impacto à queda**

Neste tipo de teste, projeteis de vários níveis de energia são deixados cair em cima de uma amostra apoiada, enquanto a máquina de teste registra a falha da amostra. Como teste de qualidade passa/não passa, a energia de impacto é pré-ajustada pela escolha do peso do martelo e a altura da queda (para determinar a energia de impacto em Joules, deve-se multiplicar o peso do martelo em quilos por 9.81 e pela altura da queda em metros). Um critério é estabelecido (por exemplo, 8 amostras de um total de 10 não devem falhar), e o número necessário de testes é executado.

A energia de impacto do projétil varia pela alteração do peso ou pela alteração da altura de queda (uma alteração de altura também altera a velocidade de impacto).

A vantagem de testes de impacto à queda é que a peça de teste quebrará no ponto de menor resistência, permitindo uma comparação melhor do comportamento da peça em serviço. Os testes também podem ser executados numa peça moldada ou num perfil extrudado inalterado (por exemplo, um tubo ou um pedaço de filme).

### **2.6.3. Testes de resistência a rasgos**

Produtos de moldagem delgados ou extrudados, como filmes, podem falhar quando expostos a rasgos. O rasgo é iniciado e penetra em seguida através da amostra. Este teste é usado para medir a energia necessária para continuar um rasgo existente, através de uma amostra de filme. A taxa de propagação do rasgo é variável e sem definição.

A força necessária para propagar o rasgo fornece uma medida para a resistência do filme a rasgos. Testes de resistência a rasgos são difíceis de interpretar, devido à complexidade da deformação, e ao fato de que a direção do rasgo pode mudar durante o teste. Uma correlação do comportamento em serviço também deve levar em consideração o efeito da velocidade de propagação do rasgo no resultado.

#### 2.6.4. Dureza

A dureza é um teste que fornece uma idéia da resistência que um material oferece ao ser penetrado por um corpo de prova de forma definida, sob ação de compressão. Este corpo de prova pode ser uma agulha pressionada sob condições padronizadas. A escolha do durômetro é função da dureza do material, de acordo com a escala seguinte:

Shore	Dureza de 10 a 90
IRHD	Dureza de 35 a 96
Asker C	Dureza de 10 a 90

Tais tipos de testes de dureza são diferenciados pelo formato da ponta da agulha do durômetro e pela graduação de dureza a ser avaliada.

Quanto maior for a resistência do material, maior será o valor de dureza obtido no teste. Esta propriedade se relaciona com o módulo elástico e com o comportamento viscoelástico do material.

#### 2.6.5. NORMAS TÉCNICAS

Um resumo dos testes mecânicos e tênses usados com maior frequência na indústria se encontra na tabela 2.2. a seguir.

Tabela 2.2. Principais normas técnicas usadas nos ensaios mecânicos e tensesis

Propriedade	Norma
Resistência à tração no escoamento	ASTM: D882 ou D638
Resistência à tração na ruptura	
Alongamento no escoamento	
Módulo elástico	
Resistência e módulo de flexão	ASTM D747
Resistência e módulo de compressão	ASTM D695
Resistência e módulo de cisalhamento	ASTM D 1043
Dureza	ASTM D2240
Resistência ao impacto	ASTM: D1709, D3420, D4272, D256, D1822, D5420
Energia total de impacto	
Energia absorvida de punctura	
Resistência ao impacto Izod	
Resistência ao impacto por tração	
Resistência ao impacto por tração	
Resistência ao impacto de placas	
Resistência à propagação de rasgo	ASTM D1922
Resistência ao início do rasgo	ASTM D1004

Há fatores, além das propriedades moleculares da resina, que influenciam as propriedades mecânicas, tais fatores ocorrem desde o processamento, modo de preparação dos corpos de prova, até as condições de realização dos testes.

Um aumento da velocidade de teste ou a diminuição da temperatura de teste, em geral, aumenta a tensão e o módulo medido, porém diminui a elongação à quebra. Em alguns casos a mudança é dramática, e amostras que cedem, quando puxadas lentamente, se tornam quebradiças, quando puxadas numa velocidade maior. As mesmas mudanças diminuem a tenacidade ou a resistência ao impacto do material. Deste modo, os componentes se tornam mais quebradiços a temperaturas mais baixas.

A orientação molecular, que é o resultado do processo de moldagem ou extrusão, significa que amostras cortadas no sentido paralelo ao do fluxo possuem propriedades diferentes em comparação àquelas cortadas no sentido transversal ao sentido do fluxo. Quando tensões estão sendo impostas no sentido do fluxo, em caso de uma deformação determinada, as tensões tendem a ser mais elevadas do que as impostas no sentido transversal. Quando a amostra é submetida a um teste de impacto à queda, qualquer acréscimo numa direção de orientação tende a reduzir as propriedades de impacto medidas.

## **2.7. Conceitos e medidas de propriedades reológicas do polietileno de alta densidade.**

Este item apresenta uma breve revisão bibliográfica sobre medidas reológicas para o polietileno de alta densidade. As características reológicas de um polímero auxiliam na determinação de condições ótimas de processamento do polímero.

### **2.7.1. Uso de reologia na caracterização de polímeros**

A reologia é a ciência que estuda o fluxo e a deformação dos materiais, sendo que para atingir tal objetivo, são aplicadas tensões ou deformações no material e são analisadas as suas repostas. (Canevarolo, 2004).

O conhecimento das propriedades reológicas dos materiais, possui uma importância prática tanto na produção de matérias-primas quanto na sua transformação em produtos acabados. Tais propriedades também são usadas na seleção e controle de qualidade de matérias-primas. Neste caso, se o interesse é uma uniformidade de um lote para o outro, uma aferição de índice de fluidez (definido na seção 2.8.3.3.) é o suficiente. Mas, se o objetivo é selecionar um lote para uma aplicação específica, testes reológicos mais completos deverão ser feitos. Fatores como a estrutura química do material, o processo no qual vai ser usado e utilidade do produto deverão ser considerados no processo de escolha das propriedades adequadas a serem medidas. (Navarro, 1997).

Os principais tipos de processamentos são:

- ✓ Extrusão – filme plano, incluindo filme soprado biaxialmente orientado (BOPP), tubos e perfil.
- ✓ Extrusão de revestimentos e espumas.
- ✓ Moldagem por injeção
- ✓ Moldagem por sopro por extrusão, moldagem por sopro por injeção-estiramento (ISBM) e termomoldagem.
- ✓ Processos especiais como rotomoldagem.

A caracterização reológica se faz importante a fim de diferenciar e qualificar classes de polímeros a serem utilizados em cada um desses processos.

Geralmente, uma escala apropriada de deformação (strain) ou tensão poderá ser usada para obter os parâmetros relevantes para cada processo. Assim, a dependência do tempo e os efeitos históricos poderão ser considerados.

A figura 2.2. classifica as faixas em que se devem conduzir as medidas reológicas (cisalhamento versus viscosidade) para cada tipo de processamento.

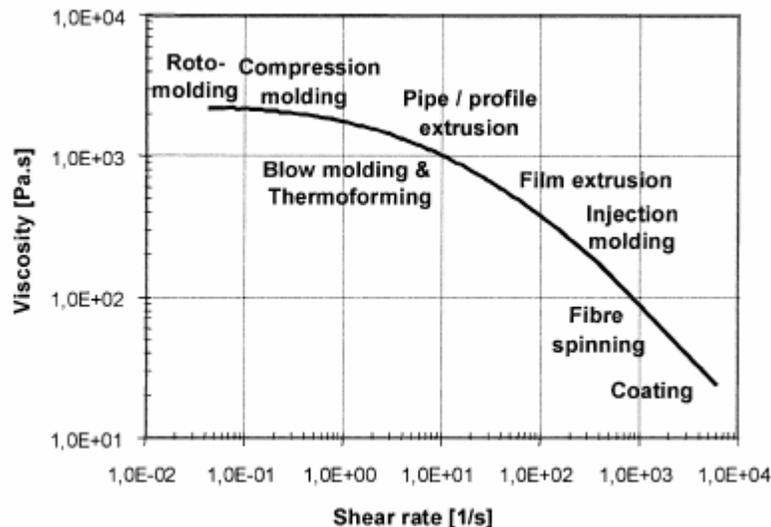


Figura 2.2. Curva típica de viscosidade de uma poliolefina. PP- homopolímero, MFR (230°C/2.16 Kg) a 8 g/10 min – a 230°C com indicação das regiões de taxa de cisalhamento para diferentes técnicas de conversão. (Gahleitner, 2001)

Em geral, as caracterizações reológicas são feitas a taxas de cisalhamento baixas, médias e altas, o que envolve o uso de equipamentos diferentes. O item 2.8.3. apresentará tais técnicas com mais detalhes.

## 2.7.2. Propriedades Reológicas

Como já mencionado brevemente, os polímeros têm características viscoelásticas, quando fundidos. Explorando tal característica, a partir da relação entre a tensão aplicada sobre um corpo e a resposta deste – deformação - a este esforço, os estudos reológicos poderão decifrar a estrutura do material e projetar seu comportamento em situações substancialmente diferentes, muitas vezes mais complexas, do que as utilizadas durante o teste.

A lei de Newton para a viscosidade representou um passo importante para a compreensão do comportamento dos fluidos sob escoamento dirigido por cisalhamento. Tal lei idealiza que a viscosidade é uma propriedade física mutável apenas mediante a variação de temperatura e pressão. Mas, muitos fluidos não obedecem ao modelo de Newton, possuindo viscosidade que depende ou do cisalhamento aplicado ou do tempo de sua

aplicação. Assim, para tais fluidos, a viscosidade deixa de ser um coeficiente, para se tornar uma propriedade que varia de acordo com as condições impostas ao fluido.(Navarro, 1997).

Os polímeros são fluidos não-Newtonianos, sendo que, a viscosidade ( $\eta$ ) é uma função de potência da taxa de tensão cisalhante( $\dot{\gamma}$ ). A viscosidade de todos os termoplásticos fundidos segue um padrão não-newtoniano, como uma função da taxa de cisalhamento aplicado. Desta forma, é de se esperar que a viscosidade de polímeros fundidos diminui enquanto, a taxa de cisalhamento aumenta. Pode-se observar um decaimento da força ou tensão com o tempo, decorrente da aplicação de uma taxa de tensão cisalhante. O não decaimento imediato da tensão é um indicativo de elasticidade ou memória do polímero; o decaimento instantâneo indica que o polímero é um fluido (se o polímero não tem ligações cruzadas).

Para representar fisicamente o comportamento viscoelástico de um polímero, foram desenvolvidos modelos que podem ser tratados matematicamente. A **fração elástica** da deformação é representada por uma mola, pois esse dispositivo tem comportamento Hookeano, ou seja, a deformação sofrida é diretamente proporcional à tensão aplicada (no caso simplificado de uma mola, é comum se referenciar à força aplicada em vez de à tensão, i.e.,  $F = Kx$ , mas isto é simplesmente uma simplificação). O coeficiente de proporcionalidade é o **módulo de elasticidade E** ou **módulo de Young**. (Canevarolo, 2002).

A fração plástica normalmente é representada por um amortecedor (pistão com fluido) que segue um comportamento Newtoniano, ou seja, a tensão (resposta) é diretamente proporcional à taxa (variação) da deformação (solicitação). O coeficiente de proporcionalidade é a **viscosidade  $\eta$** .(Canevarolo, 2002).

Matematicamente, as respostas desses elementos, quando submetidos a solicitações, são representadas pelas equações a seguir:

Comportamento elástico: Mola ideal:  $\sigma = E\varepsilon$

Comportamento plástico: Amortecedor (pistão com fluido):  $\sigma = \eta d\varepsilon/dt$

onde:  $\sigma$  = tensão,  $\varepsilon$  = deformação,  $E$  = módulo elástico da mola,  $\eta$  = viscosidade do fluido dentro do pistão,  $d\varepsilon/dt$  = taxa ou velocidade de deformação do pistão.

O módulo E está relacionado com a energia necessária para deformar os ângulos e distância de ligações entre os átomos da cadeia polimérica. Quanto mais rígida a cadeia polimérica, maior será o módulo E. A viscosidade  $\eta$  está relacionada com o atrito entre as moléculas poliméricas gerado durante a deformação. Quanto maior a ocorrência de atrito, mais alto será o valor de  $\eta$ . O parâmetro  $d\epsilon/dt$  indica a influência do tempo na resposta de um polímero a uma determinada sollicitação. (Canevarolo, 2002).

Com a finalidade de comparação, as viscosidades dos polímeros são citadas freqüentemente em termos de sua viscosidade aparente na taxa zero de cisalhamento. Tal medida não é obtida diretamente, mas pode meio de extrapolação das viscosidades observadas sobre uma escala de taxas finitas de cisalhamento. A viscosidade de um polímero à taxa zero de cisalhamento é uma função de vários parâmetros, intrínsecos e externos. Um parâmetro intrínseco principal para uma resina de polietileno de alta densidade é a massa molecular média, sendo que, a distribuição de massa molecular seria um parâmetro secundário. Para resinas ramificadas de polietileno, o grau e o tipo de ramificações são também muito importantes. O parâmetro externo de maior interesse é a temperatura, sendo que o segundo fator é a pressão.

Para polímeros não-ramificados, em general há uma relação comum entre a viscosidade à taxa de cisalhamento zero e a massa molecular média:

$$\text{Para } \bar{M}_v < M_c \quad \mu_0 = K\bar{M}_v$$

$$\text{Para } \bar{M}_v > M_c \quad \mu_0 = K\bar{M}_v^{3.4}$$

onde:

$\bar{M}_v$  = peso molecular médio viscosimétrico (é um valor entre Mn e Mw)

$\bar{M}_c$  = peso molecular crítico dos emaranhados

$\mu_0$  = viscosidade a cisalhamento zero

K = constante para uma dada temperatura e polímero

Esta relação é aplicável para uma escala ampla de polímeros lineares. O expoente 3.4 é obtido experimentalmente.

Um fator importante a se observar nas medidas reológicas é a temperatura. Tem-se que a viscosidade dos polímeros fundidos ( $\mu$ ) diminui com o aumento da temperatura.

Para fluidos newtonianos e polímeros fundidos sobre uma escala limitada da temperatura, a relação entre a viscosidade e a temperatura pode ser aproximada pela equação de Arrhenius.

$$\mu = Ae^{E/RT}$$

Onde A = constante, E = energia de ativação aparente, R = constante dos gases, T = temperatura absoluta.

Na prática, um melhor ajuste às vezes é obtido a partir da equação empírica:

$$\mu = ae^{-bT}$$

Onde a e b são constantes determinadas experimentalmente.

### ***2.7.3. Medidas de Propriedades Reológicas***

Neste trabalho foram usados os dois tipos de reômetro: placa-placa e capilar para caracterizar amostras de polietileno de alta densidade. Tais metodologias serão abordadas neste item.

#### **2.7.3.1. Reologia à baixa taxa de cisalhamento**

Há dois tipos de reômetros de uso a baixas taxas de cisalhamento, o reômetro de tensão controlada e o reômetro de deformação controlada, sendo que no primeiro é usado a configuração cone-placa e o segundo, placas paralelas. (Canevarolo, 2004). Será abordado neste tópico, o segundo tipo de medida, pois, foi a configuração usada neste trabalho.

A configuração com placas paralelas consiste de dos discos paralelos, como pode ser visualizado na figura 2.3.

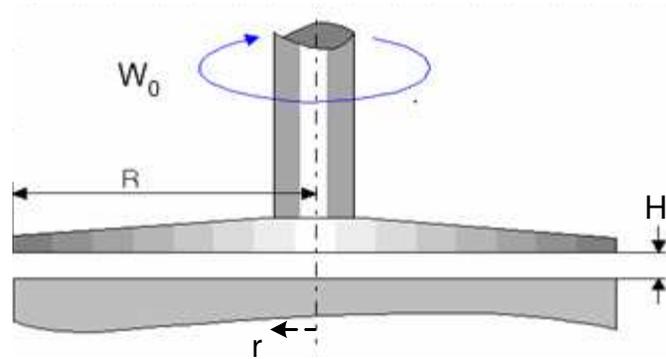


Figura 2.3. Ilustração da configuração do reômetro de placas paralelas.

O  $R$  varia entre 1 e 2,5 cm, enquanto  $H$  varia entre 500  $\mu\text{m}$  a 2,0 mm. O disco superior pode submeter a amostra a uma deformação permanente e linear, ou a uma deformação dinâmica ou oscilatória. Deste modo, o disco superior pode girar a uma velocidade angular  $W_0$  constante numa dada direção, ou a uma velocidade angular dependente do tempo  $W_0(t) = \theta_0 \text{Re}\{i\omega e^{i\omega t}\}$ , onde  $\theta_0 =$  amplitude angular, que geralmente, fica ente 0,5 e -0,5 radianos. O torque exercido pela amostra em resposta à deformação imposta é medido por um transdutor. Geralmente, o intervalo de taxas do equipamento está entre  $10^{-3}$  e  $500 \text{ s}^{-1}$  e o intervalo de freqüências entre  $10^{-3}$  e  $500 \text{ rad/s}$ .

Os reômetros de deformação controlada aplicam uma deformação de cisalhamento ( $\gamma$ ) ao material. Tal deformação pode ser visualizada quando o material é colocado entre duas placas paralelas, e uma delas desloca-se a uma distância  $X_w$  em relação à outra, como representado na figura x: Neste caso,  $\gamma$  é representado por, (Canevarolo, 2004):

$$\gamma = \frac{\delta x}{\delta y}$$

Se  $\gamma$  é uniforme, o seja, se todas as superfícies se deslocam paralelamente umas às outras na direção  $x$ , e de modo linear, então esta deformação será independente do tamanho do elemento de fluido e poderá ser expressa como (Canevarolo, 2004):

$$\gamma_{XY} = \frac{X_w}{H}$$

Onde,  $\gamma_{XY}$  é a deformação de cisalhamento na direção  $X$ ,  $H$  é a distância entre as placas.

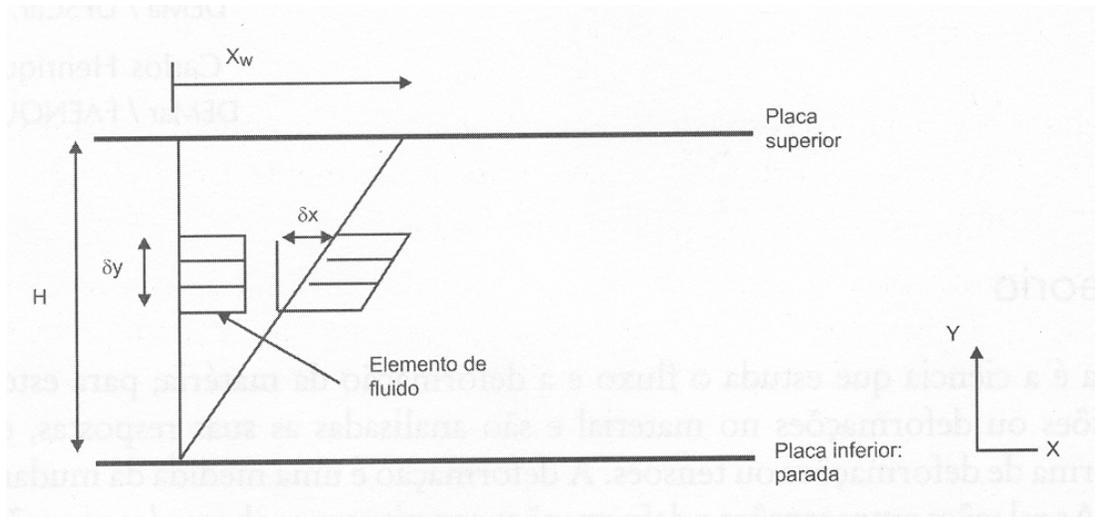


Figura 2.4. Representação da deformação por cisalhamento entre duas placas paralelas. Fonte: Canevarolo, 2004.

No processamento de polímeros fundidos, tais materiais são sujeitos a uma deformação de cisalhamento contínua. Assim, no lugar da placa superior se deslocar a uma distância  $X_w$ , ela se desloca a uma velocidade  $V_w$ , como representado na figura 2.5. a seguir.

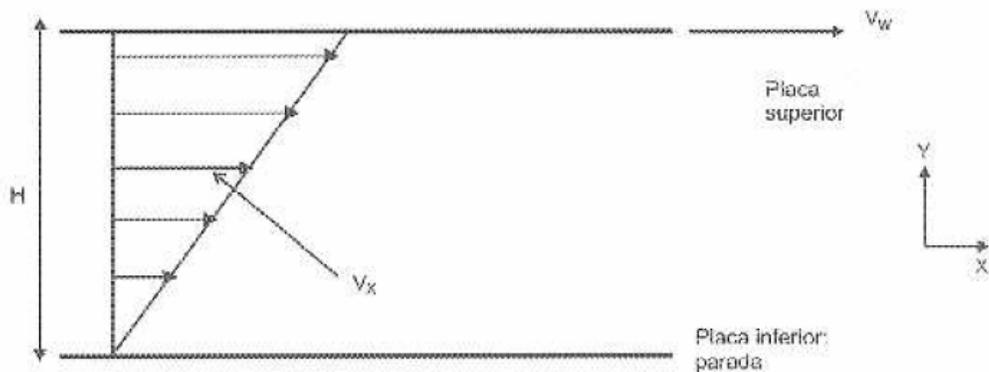


Figura 2.5.- Representação de um cisalhamento contínuo. Fonte: Canevarolo, 2004.

Neste caso, a velocidade do polímero a qualquer altura  $y$ ,  $V_x$  será dada pela relação:

$$V_x = (y/H)V_w$$

A taxa de deformação de cisalhamento, ou taxa de cisalhamento na direção  $x$ ,  $\dot{\gamma}_{xy}$ , é então definida como a variação da deformação de cisalhamento na direção  $x$  com o tempo:

$$\dot{\gamma}_{xy} = \frac{d\gamma_{xy}}{dt} = \frac{dv_x}{dy}$$

Já que  $d\gamma_{xy} = d\left(\frac{dx}{dy}\right)$ , ou seja, a taxa de cisalhamento está relacionada com o gradiente de velocidade. (Canevarolo, 2004)

Na parte superior, onde  $y = H$  e  $V_x = V_w$ , a taxa de cisalhamento será:

$$\dot{\gamma}_{xy} = \frac{V_w}{H}$$

Deste modo, variando-se  $V_w$ , e  $H$ , varia-se a taxa de cisalhamento na superfície superior. Se  $H$  diminui ou  $V_w$  aumenta, esta taxa aumenta.

A resposta do material a esta taxa de cisalhamento, será na forma de uma tensão de cisalhamento,  $\tau_{xy} = F/A$ , onde  $F$  = força exercida pelo material na placa superior durante o cisalhamento e  $A$  = área de cisalhamento.  $F$  pode ser medida por meio da medida do torque na placa superior. (Canevarolo, 2004).

Este tipo de reômetro permite medir as propriedades reológicas à baixas taxas de cisalhamento, porque  $V_w$  é geralmente pequena nesta geometria, devido a problemas de escape do material pelas laterais das placas.

No processamento de polímeros fundidos, há fluxos de cisalhamento, por ex. dentro da matriz de uma extrusora, nas cavidades de um molde de injeção e na calandragem. Assim, se as taxas de cisalhamento forem baixas nestes processos, estes reômetros ajudarão a simular o comportamento dos polímeros nestas situações.

### 2.7.3.1.1. Viscosidade em regime permanente de cisalhamento, $\eta(\dot{\gamma})$

Esta propriedade quantifica a resistência de um material ao fluxo de cisalhamento. Por definição,  $\eta(\dot{\gamma})$  é dada pela relação:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\tau_{xy}}{\dot{\gamma}_{xy}}$$

Pré-estabelecendo  $\dot{\gamma}_{xy}$ , mede-se  $\tau_{xy}$  através do torque T, e conseqüentemente  $\eta(\dot{\gamma})$ . Sendo a geometria de placas paralelas,  $\eta(\dot{\gamma})$  é dada por (Canevarolo, 2004):

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{T}{\dot{\gamma}_{xy}} \left[ 3 + \frac{d \ln \left( \frac{T}{2\pi R^3} \right)}{d \ln \dot{\gamma}_R} \right]$$

Onde  $\dot{\gamma}_R = \frac{RW_0}{H}$  é a taxa de cisalhamento no ponto  $r = R$ . Nesta geometria,  $\dot{\gamma}$  é função de  $r$  e é dada pela relação:

$$\dot{\gamma} = \frac{rW_0}{H}$$

Nota-se que  $\dot{\gamma}$  varia ao longo de  $r$ .

### 2.7.3.1.2. Primeira diferença de tensões normais em regime permanente de cisalhamento, $N_1(\dot{\gamma})$

A primeira diferença de tensões normais é dada pela relação:

$$N_1 = -(\tau_{xx} - \tau_{yy})$$

Onde  $x$  é a direção do fluido e  $y$  a direção de variação da velocidade. Esta diferença é uma expressão da elasticidade do material durante o fluxo de cisalhamento.

Outra propriedade relacionada a  $N_1$  é o primeiro coeficiente de tensões normais,  $\psi_1$ , dado por (Canevarolo, 2004):

$$\psi_1 = \frac{N_1}{\dot{\gamma}^2}$$

Usando a geometria de placas paralelas, a segunda diferença de tensões normais ( $N_2$ ), associada a  $N_1$  é obtida simultaneamente e é definida como (Canevarolo, 2004):

$$N_2 = -(\tau_{yy} - \tau_{zz})$$

### 2.7.3.2. Reologia a altas taxas de cisalhamento

A reometria capilar é o tipo de reometria usada para se avaliar o comportamento do material a altas taxas de cisalhamento, condições que são muito próximas às condições de operação de algumas técnicas de processamento. Isto permite que se obtenha informações úteis para se prever o comportamento do polímero e assim se escolher as melhores condições de processamento. (Peacock, 2000).

O equipamento consiste basicamente de um barril contendo um sistema de aquecimento, um pistão e um capilar, por onde flui o polímero fundido submetido à pressão. A figura 2.6. apresenta uma foto de um equipamento de reometria capilar e seu esquema de funcionamento.

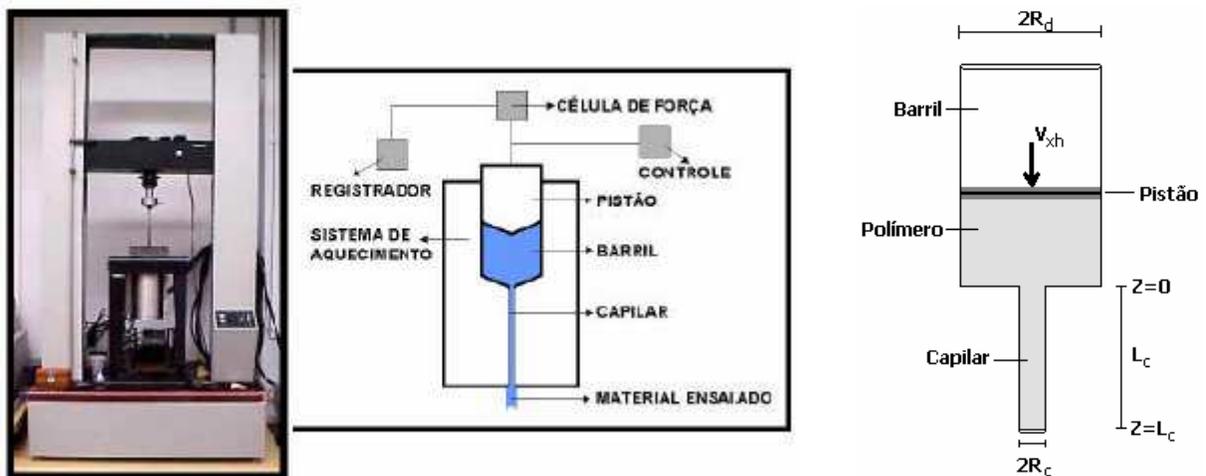


Figura 2.6. Reometria capilar – equipamento e funcionamento.

Experimentalmente notou-se que os perfis de pressão de um polímero fundido variam com a taxa de cisalhamento no reservatório do reômetro. Percebeu-se que a pressão do polímero na entrada e na saída do capilar tem um valor que não é nulo, assim, estudos vêm sendo realizados a fim de verificar tais causas. Bagley constatou que o fluxo de arraste viscoso na região de entrada do capilar independe do comprimento do capilar, mas dependente do raio, expresso em múltiplos ( $N$ ) do raio. Os cálculos para a previsão da tensão de cisalhamento tendo em vista a queda de pressão no reservatório e no capilar, assim como o método de Bagley para o cálculo da tensão de cisalhamento na entrada do capilar estão disponíveis nos livros técnicos especializados.

Através da reometria capilar, pode-se medir a viscosidade aparente do material, ou seja, a resistência em fluxo em um amplo intervalo de taxas de cisalhamento e, com o uso de várias temperaturas. Devem ser usadas neste ensaio, temperaturas compatíveis com aquelas usadas no processamento do polímero. Os resultados da reologia capilar podem ser usados para obter a tensão e a taxa de cisalhamento crítica do material, avaliar o entumescimento ou inchamento (Die swell) e instabilidades ou turbulências do fundido (pele de tubarão (shark skin), fratura do fundido (melt fracture). A seguir serão apresentados brevemente alguns desses efeitos elásticos.

### 2.7.3.2.1. Efeitos elásticos em polímeros fundidos

#### 1) Entumescimento ou inchamento (*Die Swell*)

O entumescimento é uma deformação elástica no fundido ao sair da matriz. Ocorre uma contração longitudinal e uma expansão lateral. Como o efeito de cisalhamento é nulo, a orientação das cadeias poliméricas não contribui para o entumescimento. Mas, há movimento Browniano causando o emaranhamento das cadeias. Logo, o entumescimento é aumentado com o aumento do  $M_w$  (massa molecular), redução do comprimento  $L$  da matriz (menor tempo  $p$  relaxar as tensões) e aumento da taxa de cisalhamento no processamento. (Bartoli, 2005).

O entumescimento diminui com o aumento da temperatura de processamento (que tem o efeito de reduzir a viscosidade) e, com o aumento do comprimento  $L$  da matriz (favorece um maior tempo de residência). (Bartoli, 2005).

#### 2) Fratura superficial, “Pele de tubarão” ou “*shark skin*”:

A fratura superficial é causada por uma instabilidade de escoamento característica da saída da matriz, a qual resulta num extrudado com superfície rugosa e sem brilho, tal qual a pele de tubarão. (Navarro, 1997).

A fratura superficial surge em geral, quando se usam no processamento, altas taxas de fluxo. Este efeito elástico não é afetado pelas dimensões da matriz. Aumentando a temperatura de processamento, o aspecto da superfície melhora. (Bartoli, 2005).

A fratura superficial é pouco afetada pelo peso molecular, dependendo apenas da distribuição. Quanto mais estreita for a distribuição de peso molecular, maiores as possibilidades de ocorrência da fratura superficial. (Navarro, 1997)

### 3)Fratura do fundido (*melt fracture*)

Há dois tipos de fratura do fundido: uma proveniente de distorções regulares e outra originária de distorções irregulares. As primeiras são ativadas próximo à saída da matriz, enquanto que as últimas o são próximo ou na entrada da matriz. Independente do local de sua origem, a fratura do fundido começa a ocorrer a partir do momento em que um valor crítico para a vazão é alcançado e ultrapassado. Este valor crítico diminui sobremaneira se o extrudado for adicionalmente esticado. Em vazões críticas a massa moldada tem pouco tempo para relaxar no capilar e a tensão resultante do processo de deformação excede a resistência do fundido, fraturando-o. (Navarro, 1997).

Quando um segmento de cadeia individual quebra, a carga previamente suportada é transferida a cadeias vizinhas, que podem por sua vez falhar se forem altamente orientados. (Peacock, 2000).

Na prática, a fratura do fundido ocorre geralmente nas paredes dos tubos (moldes), onde a taxa de cisalhamento é a maior, ou na entrada dos tubos, onde os efeitos de cisalhamento são mais severos. (Peacock, 2000).

### 4)Elasticidade do fundido

O processo de elasticidade de um polímero fundido se dá pela habilidade de recuperação de uma deformação. Quando um fundido isotrópico é deformado, os segmentos de cadeia entre os embaraços moleculares tornam-se alinhados a um grau dependente força aplicada. Os embaraços moleculares agem como ligações cruzadas transientes, impedindo os deslizamentos de cadeias umas sobre as outras quando tentam retornar a uma configuração aleatória termodinamicamente mais estável do espiral. Quando

a força de deformação cessa, os segmentos de cadeia parcialmente alinhados retraem-se, causando a recuperação macroscópica da amostra fundida para suas dimensões originais.

A extensão da recuperação elástica depende da duração e do valor da força aplicada e da taxa em que as cadeias podem deslizar após os emaranhados moleculares. A taxa do deslizamento é uma função do grau de orientação e da resistência à fricção da cadeia em movimento, que é controlada pelo grau de emaranhados e pela natureza das ramificações. Assim, pequenas deformações de duração curta são mais recuperáveis do que as grandes deformações de duração longa, e amostras de alta massa molecular e com ramificações de cadeias longas são mais elásticas do que as resinas lineares de massa molecular mais baixa.

### 2.7.3.3. Índice de fluidez (MI)

O MI (índice de fluidez) é uma medida da quantidade de material que passa através de um orifício de raio determinado, durante um certo período de tempo, quando extrudado a uma temperatura pré-determinada e sobre a ação de um peso específico. A taxa média de fluxo do fundido é calculada quando uma quantidade do material passa através do orifício por um tempo de 10 minutos.

A figura 2.7. exemplifica um modelo básico de um aparelho de medida de MI.

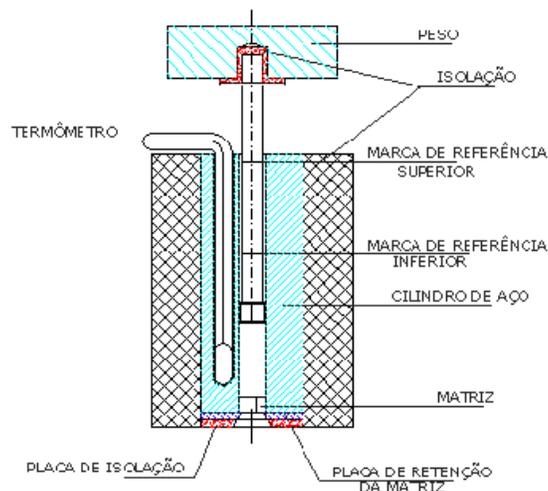


Figura 2.7. Modelo de um aparelho de medida de MI.

Especificamente, o índice de fluidez faz um teste em um ponto, fornecendo informações da resistência ao fluxo, somente a uma taxa de cisalhamento.

O MI é um dos termos mais extensamente citados usados definir as características de resinas do polietileno, mas funciona como uma guia rudimentar às características do fluxo, pois não faz referência a mudanças de viscosidade como função da taxa de cisalhamento. Assim, não pode refletir a resposta de uma resina a níveis variados de cisalhamento no equipamento processado.

O MI pode ser um indicativo da massa molecular e da processabilidade do polímero. Este número é inversamente proporcional à massa molecular média. Tal relação é somente para uma série das resinas que têm características moleculares muito similares, ou seja, resinas de polietileno de alta densidade produzidas com o mesmo sistema de catalisador ou produtos de alta pressão a partir de um dado reator. Não há nenhuma relação universal entre o índice de fluidez e o peso molecular aplicáveis a todas as resinas.

Por outro lado, comparar apenas o MI de polímeros com características diferentes pode levar a conclusões equivocadas. A aumento da massa molecular terá uma influência de diminuir a densidade, devido ao aumento na dificuldade de cristalização perfeita quando se aumenta o comprimento molecular. Um exemplo seria a comparação de um homopolímero com MI igual a 20 g/10 min e densidade de 0.965 g/ml comparado com um polímero de MI de 0.2 g/10 min e densidade 0.96 g/ml. (Peacock, 2000).

Os vários processos da conversão para a manufatura de produtos acabados requerem escalas diferentes do índice de fluidez para uma ótima performance, assim como, um balanço de propriedades e processabilidade dos materiais, como se pode notar na Tabela 2.3.

Tabela 2.3. Valores de MI para resinas de polietileno em diversas aplicações.(Bartoli, 2005)

Processos de conversão	Índice de fluxo (g/10 min)
Moldagem por sopro	0,05-2
Filmes soprados	0,05-2
Moldados por extrusão	0,2-3
Filme fundido	2-5
Moldagem rotacional	2-10
Modelagem por injeção	5-120
Modelagem por extrusão	15-20

Alguma aplicação especial de PE poderá usar valores de MI que contrariam os valores apresentados na Tabela 2.3.

#### **2.7.3.4. Stress exponent (SE)**

O SE é uma medida útil para avaliar a distribuição de peso molecular (Pd) e a influência das ramificações de cadeias longas nas propriedades óticas, mecânicas e "draw-down" da resina.

O SE é medido no mesmo equipamento em que são feitas medidas de MI, sendo definido como a divisão do logaritmo da razão de fluxo do polímero fundido através de um orifício pelo logaritmo da razão de peso, assim como nas medidas de MI. A diferença é que na medida de SE, a taxa de cisalhamento é superior, pelo uso de uma massa maior no pistão. A massa usada para promover o cisalhamento nas medidas de MI geralmente é de 2160g, enquanto que nas medidas de SE a massa é de 6480g.

A diferença entre MI e SE é que o índice de fluidez é uma indicação das propriedades de fluxo do polímero a baixas taxas de cisalhamento enquanto que, o Se é um indicador das propriedades de fluxo a altas taxas de cisalhamento. O MI é função inversa do peso molecular médio do polímero. O Se é função da distribuição do peso molecular, sendo que valores baixos de Se indicam uma distribuição de peso molecular estreita.

#### **2.7.4. Reologia do Polietileno**

O polietileno fundido é extremamente viscoso, devido a determinadas propriedades elásticas é denominado um líquido viscoelástico. O polietileno fundido é deformável, mas quando a força de deformação é removida, há a tendência de retorno para as dimensões originais. De um modo geral, viscosidade e a extensão da recuperação elástica dos vários tipos de resinas de polietileno é função do grau ramificações longas e da distribuição da massa molecular quando tais resinas são submetidas a uma taxa de cisalhamento crescente.

O valor de massa molecular média não é um fator que diferencia precisamente resinas de PE, pois se podem ter resinas de PE de baixa densidade com ramificações longas, resinas de PE linear de baixa densidade com ramificações curtas com valores próximos de  $M_n$ . No entanto, as resinas do polietileno de baixa densidade, com suas ramificações longas, têm uma concentração mais elevada de emaranhamentos intermoleculares, sendo assim, exibem valores de viscosidade maiores do que o polietileno linear de baixa densidade para um dado valor de massa molecular média. De um modo geral, tem-se que massas moleculares elevadas favorecem a formação de emaranhamentos moleculares.

## ***2.8. Análise de parâmetros que influem nas características do polietileno***

Este item apresenta de uma maneira geral, como os parâmetros moleculares e intrínsecos influem nas características finais do polietileno.

A quantidade de ramificações, seu tipo e a distribuição ao longo da cadeia principal do polímero juntamente com valores de massas moleculares e sua distribuição, definem a densidade e a maioria das propriedades do polietileno. O tipo de ramificações se relaciona ainda com propriedades finais da resina, como rigidez, maciez, resistência ao rasgo (aplicação em filmes), etc. A massa molecular média afeta diversas propriedades como: temperatura de fusão, viscosidade, resistência tênsil, tempo de relaxação, fragilidade, flexibilidade, resistência ao impacto, maciez, encolhimento, resiliência, propriedades de adesão, tempo de cura, módulos elásticos, viscosidade do fundido, dureza, temperatura de amolecimento, resistência ao rasgo, resistência à quebra, coeficiente de fricção. A polidispersão afeta a resistência à quebra, propriedades tênsis, reológicas, térmicas e mecânicas. Polímeros que possuem uma distribuição de massa molecular larga possuem boa resistência à quebra sob tensão (ESCR), boa resistência ao impacto, e boa processabilidade. Polímeros com distribuição de massa molecular estreita cristalizam mais rápido e em uma taxa uniforme. (PPI)

A inter-relação entre massa molecular média, grau e tipo de ramificações e índice de polidispersão gera polímeros com propriedades de uso finais desejáveis. A tabela 3.1 (cap. 3) trás detalhes de como a tais propriedades moleculares afetam as propriedades reológicas do polietileno.(Peacock, 2000)

Muitas estratégias industriais têm sido feitas no sentido a regular e controlar tais aspectos no que tange à melhoria da qualidade e inovação na área de polietileno. A relação entre densidade, índice de fluidêz (MI) e  $\frac{\overline{M_w}}{\overline{M_n}}$  (polidispersão) na produção de polímeros com propriedades de uso desejáveis tem sido discutido por McGrew (1958) e Lines et al.(1993). A Tabela a seguir, apresenta o efeito de alterações da densidade, índice de fluidez e distribuição de massa molecular sobre algumas das principais propriedades do polietileno de alta densidade.

Tabela 2.4. Efeito da densidade, MI e distribuição de massa molecular sobre algumas propriedades do polietileno de alta densidade.(PPI)

Propriedades	Densidade (aumenta)	Índice de fluidez (MI) (aumenta)	Distribuição de massa molecular (alarga-se)
Resistência tênsil	↑↑	↓↓	
Rigidez	↑↑	↓↓ levemente	↓↓ levemente
Resistência ao impacto		↓↓	↓↓
Temperatura de fragilidade	↑↑	↑↑	↓↓
Resistência à abrasão	↑↑	↓↓	
Dureza	↑↑	↓↓ levemente	
Ponto de amolecimento	↑↑		↑↑
Resistência à quebra		↓↓	↑↑
Permeabilidade		↑↑ levemente	
Resistência química	↑↑	↓↓	
Resistência à fusão		↓↓	↑↑
Brilho	↑↑	↑↑	↓↓
Opacidade		↓↓	
Encolhimento		↓↓	↑↑

As propriedades mecânicas dos polímeros são de grande importância tecnológica e científica, devido aos requisitos e exigências que os diversos polímeros devem cumprir ao

atender a uma aplicação específica. Valores de propriedades mecânicas tais como resistência à tensão, módulo de elasticidade, alongação, entre outros, podem servir como base de comparação de desempenho de diferentes materiais poliméricos, e assim, definir suas aplicações. (Canevarolo, 2004).

### **2.8.1. MORFOLOGIA DE RESINAS DE POLIETILENO**

A predição da morfologia no desenvolvimento de um polímero semi-cristalino em processos de termo-formação tais como a fiação de fibras, filmes soprados, filmes alongados, e garrafas moldadas por sopro-estiramento são importantes na determinação de parâmetros do processo e requerem a otimização da morfologia para uma dada aplicação. Desde que o comportamento do polímero dependa da morfologia do polímero em estudo, o entendimento da natureza da morfologia pode ajudar no desenvolvimento sistemático das propriedades específicas de um polímero. Enquanto melhorias nas qualidades mecânicas são necessárias em algumas aplicações, propriedades de barreira óticas e difusionais são necessárias em outras aplicações. Estes tipos de propriedades são fortemente influenciados por parâmetros morfológicos tais como distribuição e orientação da fase amorfa, grau de cristalinidade, e distribuição e orientação da cristalinidade. Como um resultado, alcançando os níveis de cristalinidade alvos, em termos percentuais e tamanhos de cristalito, é importante para muitas aplicações como é a distribuição de orientação das cadeias do polímero em regiões amorfas, (Shepherd, et. al., 2006).

Polímeros semi-cristalinos exibem comumente endurecimento como resposta a grandes deformações. Este endurecimento é primariamente devido à redução da entropia configuracional associada com o tensionamento das cadeias resultante de elongações. Para um determinado polímero, a magnitude deste endurecimento é afetada por embaraços e deslizamentos moleculares e cristalização, ambos são processos dependentes da temperatura e taxas.

Embaraços moleculares permitem às cadeias retornar aos níveis mais altos de entropia por reduzir os limites físicos na cadeia polimérica, e por meio disso reduzindo a dureza efetiva do material. Devido ao deslizamento dos embaraços ser um processo de não-

equilíbrio e de caráter termicamente ativado, menores índices de tensão e temperaturas mais altas aumentam a quantidade de embaraços moleculares e, portanto, reduz o efeito de endurecimento.(Canevarolo, 2002) Esta redução do índice de endurecimento é confirmada pelo trabalho experimental de Raha e Bowden (1978) em que se encontrara que o número de “pontos de coesão ou embaraços diminuem exponencialmente com tensão num índice fixo de tensão e temperatura”.

A cristalização através de tensão-induzida (SIC) afeta significativamente as propriedades óticas, mecânicas e propriedades de barreira do material. SIC reduz a entropia das cadeias de polímero por adicionar mais embaraços moleculares, e assim aumentando a magnitude de endurecimento. Menores tamanhos dos cristalitos permitem a claridade ótica e um maior tamanho de cristalitos e o aumento da quantidade destes, faz reduzir a taxa de difusão de moléculas pequenas. A taxa em que um polímero semi-cristalino é deformado tem dois efeitos competitivos na taxa de cristalização. Diminuir o índice de tensão permite um tempo maior para as cadeias do polímero relaxarem no sentido de um estado menos orientado, assim reduzindo o SIC. Mas, diminuir o índice de tensão também permite um tempo maior para que os segmentos da cadeia empenhem em um número maior de interações moleculares, em média, que favorecem o aumento da taxa de cristalização, Shepherd et. al.(2006).

Os modelos existentes atualmente fracassam em considerar a evolução e interdependências de orientação, cristalização, e deslize de emaranhados durante a deformação termo-mecânica e os efeitos destes atributos no comportamento mecânico dos polímeros e outras propriedades. Os modelos fenomenológicos primários requerem a determinação de muitas constantes dos materiais e poucos modelos consideram o efeito da cristalização no comportamento mecânico em temperaturas acima da temperatura de transição vítrea, Shepherd et. al.(2006).

O polietileno é um polímero semicristalino, sendo organizado no estado sólido em lamelas extremamente finas. As lamelas podem estar organizadas em estruturas maiores de modo radial, os esferulitos. Tais estruturas compõem o que se chama de fase cristalina. Quanto melhor o ordenamento das lamelas e acomodação destas, mais efetiva é a compactação e a formação dos esferulitos, e assim, maior é a densidade do polietileno.

Além da fase cristalina, há a formação da fase amorfa, formada por cadeias poliméricas desorganizadas. (Peacock, 2000)

A formação dos esferulitos no polietileno pode ser relacionada ao efeito conjunto dos fatores: massas moleculares médias, a existência de ramificações, número de ramificações e o comprimento destas. Há fatores externos que alteram a formação dos esferulitos, como a temperatura e o tempo de resfriamento, por exemplo. (Peacock, 2000)

As ramificações longas dificultam a ordenação das lamelas afastando-as, de modo que, favorecem a formação da fase amorfa, desordenada. Ramificações curtas afastam as lamelas, mas não dificultam tanto a formação de esferulitos. Assim, quanto maior a quantidade de ramificações ao longo da cadeia principal e quanto maior o comprimento destas, menor será a densidade do polietileno. (Peacock, 2000)

O comprimento médio das cadeias influencia a dinâmica de cristalização, pois quanto maior o tamanho da cadeia polimérica, maior a dificuldade em ordená-la em lamelas. A massa molecular terá uma influência de diminuir a densidade devido ao aumento na dificuldade de cristalização perfeita quando aumenta o comprimento molecular. Um exemplo seria a comparação de um homopolímero com MI igual a 20 g/10 min e densidade de 0.965 g/ml comparado com um polímero de MI de 0.2 g/10 min e densidade 0.96 g/ml. (Peacock, 2000)

A fase amorfa do polietileno se relaciona com propriedades tais como a maciez, resistência ao rasgo, elasticidade entre outras. A fase cristalina afeta diretamente propriedades tais como dureza, resistência tênsil e propriedades térmicas.

Para cada tipo de aplicação do polietileno, tem-se que determinar a consonância das propriedades moleculares que levarão às propriedades desejáveis.

A medida da fase cristalina e amorfa dos polímeros pode ser feita pelo grau de cristalinidade. O tópico a seguir tratará da relação desta medida com propriedades do polietileno.

### **2.8.1.1. Influência do Grau de Cristalinidade nas propriedades do polietileno**

A maioria das propriedades físicas, mecânicas e termodinâmicas dos polímeros semicristalinos (como o polietileno) depende muito do grau de cristalinidade e da morfologia das regiões cristalinas. Quanto maior a cristalinidade, mais elevadas serão os valores de: (Canevarolo, 2002)

- ✓ Densidade,
- ✓ Rigidez,
- ✓ Estabilidade dimensional,
- ✓ Resistência química,
- ✓ Resistência à abrasão,
- ✓ Temperatura de fusão ( $T_m$ ),
- ✓ Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ),
- ✓ Temperatura de utilização, etc.

Por outro lado, quanto mais cristalino o polietileno reduzem-se as propriedades de:

- ✓ Resistência ao impacto,
- ✓ Elongação na ruptura,
- ✓ Claridade ótica, etc. (Canevarolo, 2004)

## **2.8.2. FATORES QUE ALTERAM AS TEMPERATURAS DE TRANSIÇÃO**

### **2.8.2.1. Fatores que influenciam sobre $T_g$ e $T_m$**

As duas temperaturas de transição  $T_g$  e  $T_m$  se referem a vencer forças secundárias e dar mobilidade à cadeia polimérica. Assim, todo e qualquer fator que conduza a um aumento das forças intermoleculares secundárias e a rigidez da cadeia, aumentará ambos:  $T_g$  e  $T_m$ . (Canevarolo, 2002)

Desta forma, pode-se enumerar fatores que afetam a  $T_g$  e  $T_m$ : (Canevarolo, 2002)

- ✓ rigidez/flexibilidade da cadeia principal

- ✓ polaridade
- ✓ grupo lateral
- ✓ simetria
- ✓ copolimerização
- ✓ massa molecular
- ✓ ramificações

Em geral, à medida que a massa molecular de um polímero aumenta, a  $T_g$  aumenta. Esse aumento é acentuado para a faixa de baixas massas moleculares e aproxima-se de um valor constante à medida que a massa molecular atinge um valor crítico. (Canevarolo, 2002)

O fator externo mais importante que afeta a  $T_g$  e  $T_m$  é o acréscimo de aditivos líquidos plastificantes. Tais líquidos também podem ser naturalmente absorvidos pelo polímero. Essas moléculas são normalmente pequenas, se alojando entre as cadeias poliméricas, afastando-as uma das outras. Esse afastamento reduz as “forças de atração intermolecular secundária”, aumentando a mobilidade das cadeias, ou seja, lubrificando-as. Essa lubrificação molecular reduz o nível energético necessário para dar mobilidade à cadeia toda, por conseguinte, reduzindo a temperatura de transição vítrea do polímero. (Canevarolo, 2002)

### 2.8.3. FATORES QUE AFETAM AS PROPRIEDADES MECÂNICAS

As propriedades mecânicas dos polímeros são caracterizadas pelo modo com que esses materiais respondem às solicitações mecânicas aplicadas, podendo estas últimas ser do tipo tensões ou deformações. A natureza dessa resposta depende da estrutura molecular, temperatura, tempo e história (condições) de processamento do polímero. (Canevarolo, 2002)

A orientação introduz um efeito anisotrópico com respeito às propriedades físicas do polietileno. A níveis máximos de orientação, o grau de anisotropia desenvolvida ultrapassa àquela conseguida por outras poliolefinas e é inigualável a outros polímeros

orgânicos com exceção das fibras de carbono. Um alto nível de orientação provoca uma melhoria de propriedades mecânicas, especialmente os módulos tênses. (Canevarolo, 2002)

A força tênsil possíveis pode ser maximizada por elevados valores de massa molecular, distribuição estreita de massa molecular e uma densidade pequena de embaraços moleculares. (Canevarolo, 2002)

A alongação na ruptura de resinas do polietileno é inversamente proporcional à sua orientação. Fibras ultraorientadas exibem tipicamente alongações na ruptura menores do que 10% na temperatura ambiente. (Canevarolo, 2002)

A resistência à quebra sob pressão (tensão) é maior em PE de moléculas mais longas. A processabilidade de materiais de massa molecular maior requer uma maior atenção no design da máquina, assim como, nas condições de operação para evitar a degradação térmica e por cisalhamento. O resultado pode ser, então, um polímero que possua propriedades de um material de alta massa molecular, mas que pode ser processado sem degradação térmica e por cisalhamento. Isto é aplicável para materiais soprados em que a resistência do fundido é um parâmetro importante para prevenir a queda do *parison* e manter a espessura da parede. (Canevarolo, 2002)

O mecanismo de deformação elástica nos polímeros semi-cristalinos em resposta a tensões de tração é o alongamento das moléculas da cadeia desde as suas conformações estáveis, na direção da tensão aplicada, pela dobra e o estiramento das fortes ligações covalentes presentes na cadeia. Também pode existir um ligeiro deslocamento das moléculas adjacentes, o qual sofre a resistência de ligações secundárias ou de Van der Waals relativamente fracas. (Canevarolo, 2002)

O mecanismo da deformação plástica é bem descrito pelas interações entre as regiões lamelares e regiões amorfas em resposta à aplicação de uma carga de tração. Durante o estágio inicial de uma tração, as cadeias da região amorfa deslizam umas contra as outras e se alinham na direção do carregamento. As lamelas simplesmente deslizam sobre as outras à medida que as cadeias da região amorfa se estendem. Em seguida, há uma inclinação das lamelas, de modo com que, as dobras da cadeia ficam alinhadas com o eixo de tração. Em seguida, segmentos de blocos cristalinos se separam das lamelas e permanecem presos uns aos outros através de cadeias de ligação. No estágio final, os blocos

e as cadeias de ligação ficam orientados na direção do eixo da força de tração. Assim, uma deformação por tração produz uma estrutura altamente orientada. (Canevarolo, 2002)

Durante uma deformação, os esferulitos experimentam alterações de forma para níveis moderados de alongamento. Mas, para grandes deformações, a estrutura esferulítica é destruída. (Canevarolo, 2002)

O processo de deformação pode ser reversível. Se a deformação for interrompida em algum estágio arbitrário e a amostra for aquecida até uma temperatura elevada próxima à sua temperatura de fusão (recozimento), o material irá se reverter até adquirir a estrutura esferulítica que era característica do seu estado não deformado. Além disso, a amostra tenderá a se encolher novamente à forma que ela possuía antes da deformação; a extensão dessa recuperação de forma e de estrutura dependerá da temperatura de recozimento e também do grau de alongamento. (Canevarolo, 2002)

Diversos fatores estruturais e de processamento possuem influência sobre o comportamento mecânico (resistência e módulo) dos polímeros. Há um aumento na resistência sempre que surge alguma restrição ao processo de estiramento da fase amorfa e fase cristalina. Por exemplo, o excesso de embaraços nas cadeias ou um grau significativo de ligações intermoleculares inibe os movimentos relativos das cadeias. Embora, as ligações de Van der Waals sejam muito mais fracas que as covalentes, forças significativas resultam de um grande número de ligações de Van der Waals entre as moléculas. (Canevarolo, 2002)

O módulo aumenta na medida em que aumenta tanto a força da ligação secundária quanto o alinhamento das cadeias. Para muitos polímeros, foi observado que o limite da resistência à tração aumenta em função do aumento da massa molecular, de acordo com a equação: (Canevarolo, 2002)

$$LRT = LRT_{\infty} - \frac{A}{M_n}$$

onde:  $LRT_{\infty}$  = limite da resistência à tração no caso hipotético de uma massa molecular infinita.  $A$  = constante.

Tal equação pode ser entendida pelo aumento no número de embaraços e entrelaces na cadeia com o aumento de  $M_n$ .

O grau de cristalinidade afeta a extensão das ligações secundárias intermoleculares. Nas regiões cristalinas, as cadeias se encontram densamente compactadas em um arranjo ordenado e paralelo, existe normalmente uma grande quantidade de ligações secundárias entre os segmentos de cadeia adjacentes. Essas ligações secundárias estão muito menos presentes nas regiões amorfas, em virtude do desalinhamento das cadeias. Como consequência, o módulo de tração para os polímeros semi-cristalinos aumenta significativamente com o grau de cristalinidade. Para o polietileno, o módulo aumenta aproximadamente uma ordem de grandeza quando a fração de cristalinidade é aumentada de 0,3 para 0,6. (Canevarolo, 2002)

À medida que o grau de cristalinidade de um polímero aumenta, o módulo elástico, a resistência à tração e a dureza também aumentam; mas, o material torna-se mais frágil. Esse efeito pode ser observado se compararmos o comportamento tensão-deformação de polietilenos com várias densidades (graus de cristalinidade diferentes, de acordo com o tipo de PE), mostrado na Tabela 2.5., a seguir. (Canevarolo, 2002)

Tabela 2.5.– Propriedades mecânicas do polietileno com vários graus de cristalinidade. (Canevarolo, 2002)

Propriedade	Tipo 1	Tipo 2	Tipo 3
Densidade ( $\text{g/cm}^3$ )	0,910 – 0,925	0,926 – 0,940	0,941 – 0,965
Resistência à tração (Mpa)	4 – 16	8 – 24	20 – 38
Módulo sob flexão (GPa)	0,05 – 0,4	0,4 – 0,7	0,7 – 1,8
Dureza, Rockwell D	41 - 48	50 - 60	60 – 70

O módulo aumenta mais de 200% e a resistência à tração quase dobra seu valor à medida que a densidade aumenta de 0,91 para cerca de  $0,96 \text{ g/cm}^3$ . (Canevarolo, 2002)

O módulo elástico para os polietilenos, aumenta linearmente com a densidade. Portanto, qualquer variação no procedimento de preparação (processamento) ou de pós-tratamento, tais como: resfriamento lento ou subsequente tratamento térmico, que proporcione aumento na cristalinidade, e, portanto, na densidade, também aumentará o módulo e a rigidez do polímero. (Canevarolo, 2002)

Espera-se que propriedades do polímero sob ruptura, tais como: resistência na ruptura, deformação na ruptura, e resistência ao impacto sejam diretamente afetadas pela massa molecular. Com o aumento da massa molecular, um maior número de moléculas entre cristalinos aparecerão, “amarrando” ainda mais a estrutura do estado agregado. Isso provoca um aumento de flexibilidade e, conseqüentemente, um aumento de tenacidade. Por exemplo, para polietileno com massas moleculares muito elevadas (acima de 10 milhões), ambas as propriedades, densidade e cristalinidade, diminuem e, como conseqüência, o módulo diminui e a elongação aumenta. (Canevarolo, 2002)

Além dos parâmetros estruturais do polímero já discutidos, também podem afetar o comportamento mecânico a presença de grupos polares, copolimerização, ligações cruzadas. Parâmetros externos, tais como, a presença de plastificante, elastômero, monômero residual, esforço com fibras, etc. também afetam o comportamento mecânico do composto e serão discutidos na seqüência. (Canevarolo, 2002)

#### **a) Estrutura química**

Para polímeros parcialmente cristalinos, onde a temperatura ambiente se situa entre  $T_g$  e  $T_m$ , o grau de rigidez é intermediário a esses valores. O aumento do tamanho dos grupos laterais da cadeia principal tende a aumentar os valores de  $T_g$  e  $T_m$ . Como conseqüência, os valores do módulo, a qualquer temperatura entre  $T_g$  e  $T_m$  também serão aumentados. O aumento do comprimento de grupos laterais não-polares proporciona uma maior separação entre as cadeias principais, que, por sua vez, proporciona uma maior mobilidade molecular, o que resulta num aumento de flexibilidade. O aumento da rigidez molecular das cadeias laterais também tende a aumentar todo o módulo elástico e as temperaturas de transição  $T_g$  e  $T_m$ . (Canevarolo, 2002)

#### **b) Plastificante, água e/ou monômero residual**

Em muitos casos plastificantes são adicionados à formulação de um polímero para reduzir a dureza no produto acabado, alterando fortemente seu comportamento mecânico. (Canevarolo, 2002)

### **c) Copolimerização**

Em geral, pode-se ter uma idéia do comportamento mecânico de copolímeros ao acaso (aleatório ou estatístico), simplesmente observando-se a variação da temperatura vítrea ( $T_g$ ) como função da concentração dos comonômeros adicionados. (Canevarolo, 2002)

### **d) Elastômeros para tenacificação**

Uma das características mais utilizadas para a tenacificação de polímeros frágeis é a incorporação de um elastômero (borracha) na forma de uma segunda fase dispersa. Características estruturais do elastômero, tais como resistência na ruptura e  $T_g$ , bem como características morfológicas da blenda, tais como concentração de elastômero, tamanho médio de partícula e sua distribuição, distância entre partículas, etc., definem o grau de tenacificação da blenda. (Canevarolo, 2002)

## **2.8.4. Propriedades Moleculares que afetam a reologia do polietileno**

A distribuição da massa molecular (polidispersão) tem seu impacto principal no processamento de polímeros. As moléculas longas contribuem para uma resistência do fundido e Viscosidade elevadas, enquanto que, as moléculas pequenas tendem a melhorar o fluxo devido sua viscosidade menor. (Peacock, 2000)

A polidispersão influencia o desenvolvimento de tensões e deformações durante o fluxo, sendo que um estreitamento da polidispersão aumenta a probabilidade de emaranhamentos moleculares. (Peacock, 2000)

O MI de uma resina de polietileno é dependente da massa molecular média, distribuição de massa molecular, e características de ramificações longas e curtas, concentrações destas e sua distribuição. Quanto menor a massa molecular, mais fácil o fluxo do polímero sob certas circunstâncias, e mais elevado é o índice de fluxo do fundido (MI). O inverso é verdadeiro para materiais de alta massa molecular que possuem um MI menor. Cadeias longas da resina resistem ao fluxo e assim, possuem valores elevados de MI. (Peacock, 2000)

Assim, quando se tem cadeias de polietileno de alta massa molecular, nota-se:

- Maior número de conformações moleculares
- Formação de emaranhados e desemaranhamentos moleculares
- Formação de nós e laços temporários

A resistência à quebra sob pressão (tensão) é maior em polietilenos com cadeias mais longas. A processabilidade de materiais de massa molecular maior requer uma maior atenção no design da máquina, assim como, nas condições de operação para evitar a degradação térmica e por cisalhamento. O resultado pode ser, então, um polímero que possua propriedades de um material de alta massa molecular, mas que pode ser processado sem degradação térmica e por cisalhamento. (Peacock, 2000)

O caráter elástico total de uma resina do polietileno é a característica principal para se determinar suas características de processamento. A seguir, tem-se na tabela 2.6. um resumo das propriedades do polietileno fundido.

Tabela 2.6. Sumário de propriedades do polietileno fundido. (Peacock, 2000).

Propriedade	Massa molecular média (aumento)	Distribuição de peso molecular (alargamento)	Grau de ramificações longas (aumenta)
Viscosidade à taxa zero de cisalhamento	Aumenta	-	Aumenta
Dependência da viscosidade do fundido ao cisalhamento	-	Aumenta	Aumenta
MI	Aumenta	Diminui	Diminui
Inchamento	Aumenta	Aumenta	Diminui
Taxa crítica de cisalhamento	Diminui	Diminui	Diminui
Quebras sob tensão	Diminui	Diminui	Diminui
Resistência do fundido	aumenta	aumenta	aumenta

## 2.9. CONCLUSÕES DO CAPÍTULO

Este capítulo teve como objetivo apresentar uma revisão bibliográfica geral sobre tópicos muito importantes para este trabalho, os fatores que coordenam e afetam as

propriedades do polietileno. Foram apresentados alguns conceitos sobre o processamento por extrusão e injeção, bem como os problemas mais comuns relacionados com a qualidade das peças.

A qualidade do produto é algo muito mais complexo nos processos de polimerização do que em reações convencionais de cadeia pequena, sendo que, as propriedades moleculares e morfológicas do polímero influenciam fortemente as propriedades físicas, químicas, térmicas, reológicas e mecânicas, bem como, as aplicações finais dos polímeros.

As propriedades do estado sólido determinam as propriedades de uso do produto acabado, sendo assim, tornam-se muito importante a avaliação das resinas.

As propriedades térmicas do polietileno são importantes para as definições de condições de operação no processamento além de ajudar a definir o uso do produto acabado. No caso de aplicações com o polietileno, deve-se observar a faixa de temperatura em que a peça ou objeto será usado, em geral em temperaturas inferiores à Tg.

As propriedades mecânicas e tênséis da resina são parâmetros-chave na escolha de um polímero para uma dada aplicação. Tais propriedades traduzem a aplicabilidade do material frente à solicitação ou o uso.

Este capítulo apresentou uma revisão bibliográfica sobre a reologia de polímeros. Este tipo de avaliação é muito útil e necessária no estudo de polímeros e avaliação de propriedades e é uma avaliação fundamental para se definir as condições de processamento do polietileno em suas aplicações finais.

## **CAPÍTULO 3- Medidas reológicas e modelagem semi-empírica de propriedades.**

Este capítulo apresenta os resultados e discussões de medidas experimentais. O item 3.1. apresenta os resultados de modelagem semi-empírica de propriedades moleculares, mecânicas e térmicas do polietileno, sendo que no item 3.3. são apresentados os resultados de medidas reológicas tendo como finalidade o uso de tais medidas na previsão de propriedades de processamento das resinas. Este item apresenta também uma segunda possibilidade de abordagem estatística. Esta abordagem estatística tem o foco na construção de modelos semi-empíricos de algumas propriedades relacionadas como causa-efeito que não possuem um equacionamento na literatura, mas se conhecem da teoria suas inter-relações. Este capítulo apresenta tal possibilidade, assim como os tipos de respostas que o software Statistica fornece em tais condições. Modelos semi-empíricos bem ajustados podem facilitar a previsão de propriedades assim como fornecer respostas rápidas para investigações industriais.

### **3.1. INTRODUÇÃO - MODELAGEM SEMI-EMPÍRICA DE CARACTERÍSTICAS DE RESINAS DE POLIETILENO**

O primeiro interesse na construção dos modelos semi-empíricos foram correlações entre propriedades moleculares das resinas e características do polietileno a ser comercializado. As propriedades moleculares podem ser controladas por intermédio das variáveis manipuladas do processo de síntese, pelo uso do software específico em operação na indústria. As características do polímero produzido (propriedades mecânicas, tênses, reológicas e térmicas) são propriedades medidas experimentalmente, e até o dado momento, não se tinham modelos de previsão.

Uma segunda abordagem de modelos semi-empíricos seriam modelos que fornecessem uma correlação entre as propriedades intrínsecas geralmente tomadas como padrão na comercialização de resinas, como densidade e MI com relação às propriedades

do polímero produzido. Tal tipo de abordagem utiliza-se do fato de as propriedades intrínsecas citadas são fundamentalmente dependentes ou conseqüentes das propriedades moleculares, como já discutido em capítulos anteriores.

### **3.2. Procedimento Experimental**

Como base de dados, serão considerados dois tipos: dados de propriedades oriundos de simulação, conforme as simulações apresentadas no capítulo 5; e, alguns dados experimentais de propriedades fornecidos pela indústria. A etapa de simulações foi realizada obedecendo-se às condições de operação definidas por um planejamento fatorial do tipo  $2^{(11-6)}$  para a síntese de um tipo de polietileno com aplicação em peças injetadas (IA-58). O foco do capítulo 5 foram relações entre síntese e produto, sendo que neste capítulo presente, as relações entre propriedades do produto serão o foco dos modelos semi-empíricos.

Como abordado nesta tese, as características moleculares do polímero juntamente com fatores externos como condições de resfriamento da resina, definem as propriedades de performance das resinas. As condições de resfriamento (tempo e temperatura) são definidas na indústria como um padrão de operação particular, deste modo, tais parâmetros serão assumidos neste trabalho como sendo constantes, sendo assim, não serão incluídos no tratamento estatístico.

Logo de início, percebe-se que um tratamento estatístico a partir de dados experimentais, necessita como premissa a padronização das condições analíticas, assim como exatidão nos resultados.

O tratamento estatístico sugerido neste capítulo foi idealizado pela busca de correlações entre as propriedades de performance de resinas de polietileno para com características moleculares tais como Mn e Pd.

Experimentalmente, tais medidas são obtidas por meio de cromatografia de permeação em gel (GPC), como enumera a figura 3.1.

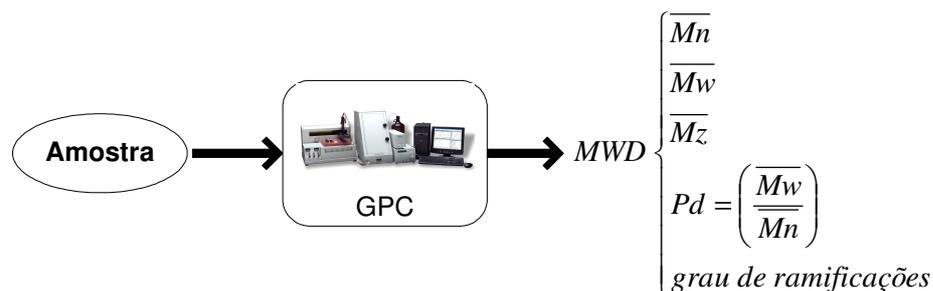


Figura 3.1 – Medidas a serem obtidas por meio da técnica de GPC. Bartasson, 2007.

Com o equipamento de GPC utilizado, não foi possível obter dados sobre o grau de ramificação das resinas. Assim, apenas é possível ter como parâmetro informações referente ao tipo de síntese das resinas. Por exemplo, há resinas de polietileno de alta densidade do tipo homopolímero e copolímero, sendo esses sintetizados com comonômeros do tipo 1-buteno, 1-octeno. Não foi possível também avaliar tal parâmetro por meio de outras técnicas como ressonância magnética nuclear por uma limitação do projeto e das condições de realização desta pesquisa. Informações sobre a quantidade de aditivos acrescentado nas resinas não puderam ser obtidas. Os dados experimentais de tais medidas de GPC não puderam ser utilizados neste trabalho. Deste modo, indica-se tal possibilidade como uma abordagem futura. Escolheu-se usar na construção de modelos semi-empíricos os dados de massas moleculares e polidispersão obtidos por meio de simulação, conforme descrição no capítulo 4.

Foi proposta por M.C. Bartasson a metodologia para a construção de modelos semi-empíricos, conforme sumariza a figura 3.2.

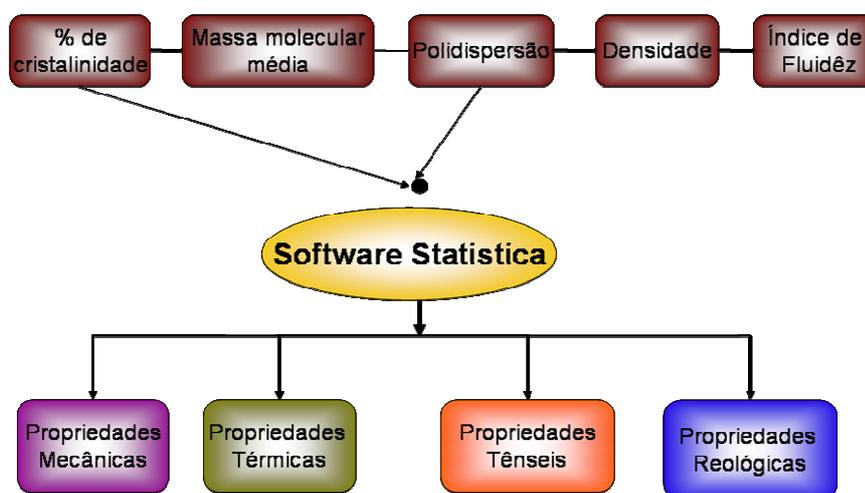


Figura 3.2. Sumário de correlação entre propriedades. Bartasson, 2007.

### 3.3. Resultados e discussões referente aos modelos semi-empíricos a partir de dados obtidos por meio de simulação.

Os resultados a serem apresentados a seguir foram obtidos a partir de dados oriundos de simulação com o software de modelo determinístico em Fortran, validado com dados industriais.

Inicialmente, avaliou-se a possibilidade de construção de modelos lineares e a correlação entre pares de propriedades moleculares e intrínsecas, conforme os resultados obtidos a seguir.

#### 3.3.1. Densidade

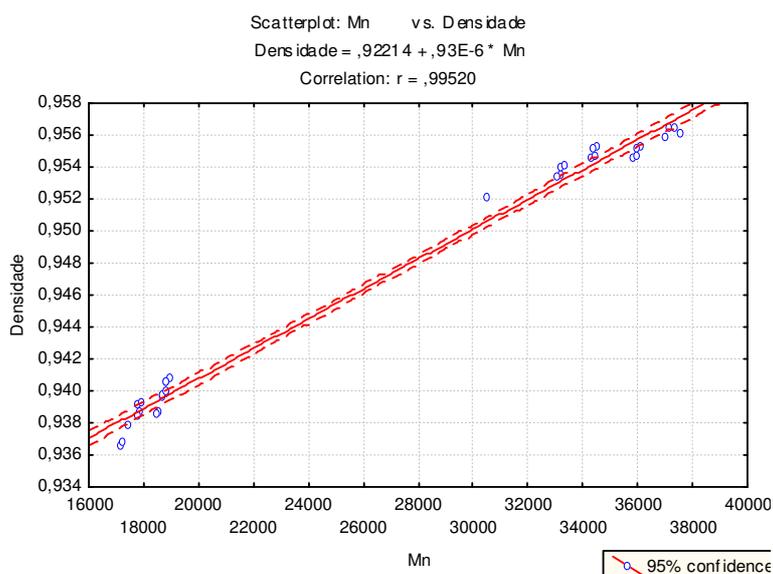


Figura 3.3. Densidade versus Mn.

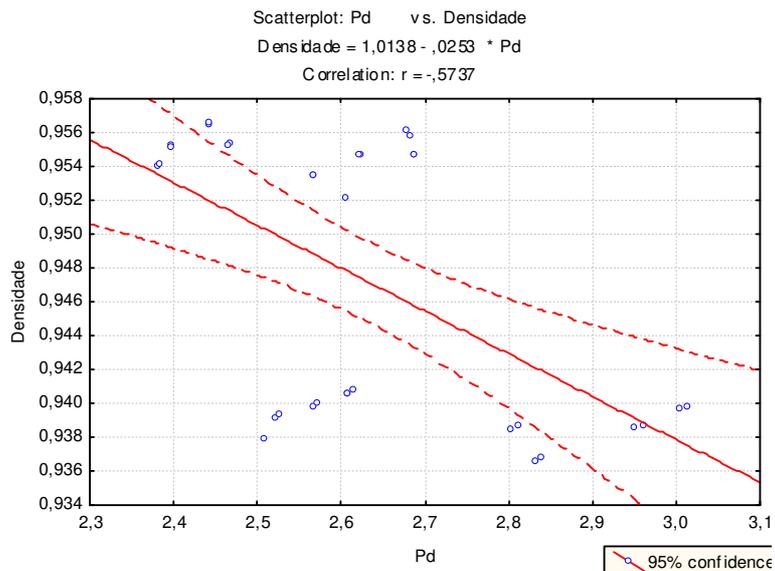


Figura 3.4. Densidade versus Pd.

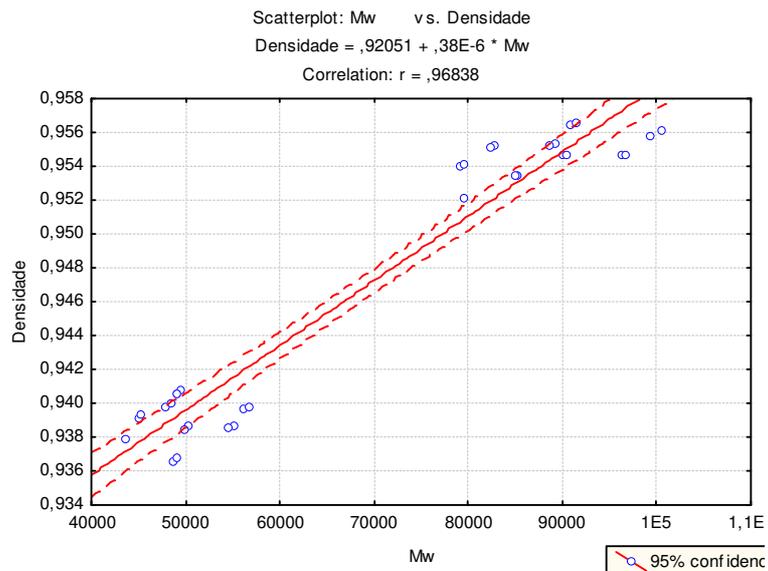


Figura 3.5. Densidade versus Mw.

De acordo com as figuras 3.3 a 3.5, o Mn e Mw apresentam ótima correlação linear com a densidade, o que não foi observado com a polidispersão.

A superfície de respostas contendo a equação do modelo semi-empírico, figura 3.6, apresenta a definição de densidade por meio de Mn e Mw.

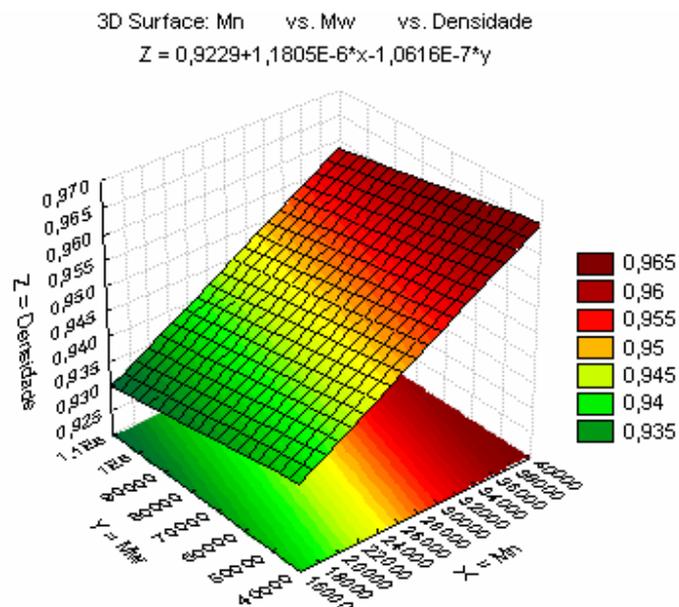


Figura 3.7. Densidade versus Mw e Mn.

Na figura 3.7 nota-se que o efeito de Mn na densidade é sensivelmente superior ao de Mw. Tal comportamento é esperado já que Mw determina a massa molecular de cada fração para o cálculo da média, enquanto Mn prevê a massa molecular média de todas as cadeias poliméricas.

Tal faixa de valores apresentados nas figuras é a utilizada para o tipo de resina em questão. Para um estudo mais abrangente, envolvendo um maior número de resinas, pode-se obter uma modelagem completa de comportamento da densidade versus propriedades moleculares.

### 3.3.2. MI

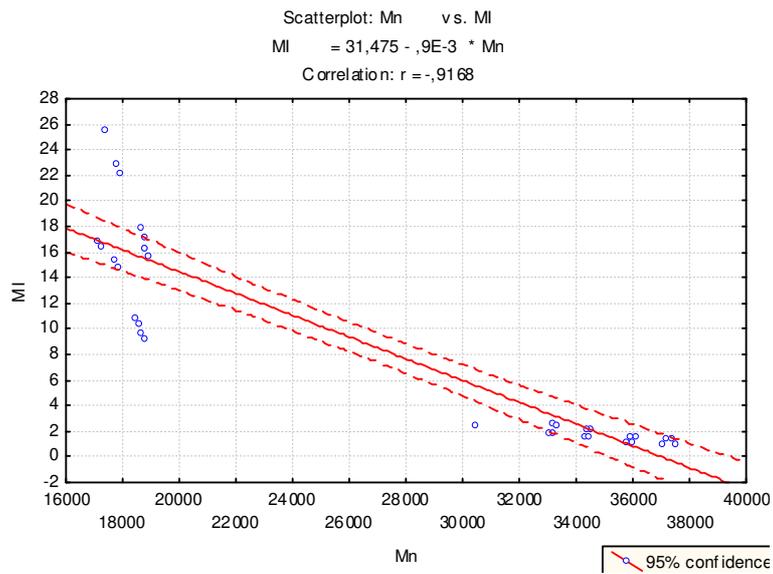


Figura 3.8. MI versus Mn.

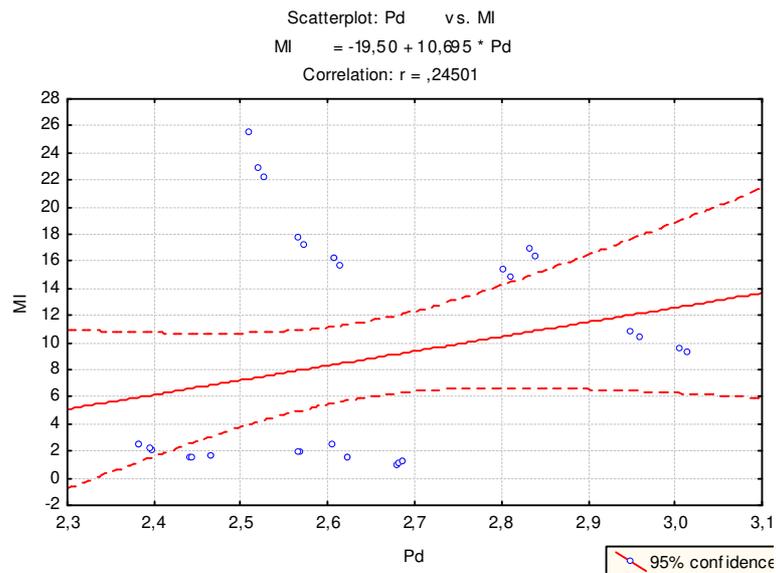


Figura 3.9. MI versus Pd.

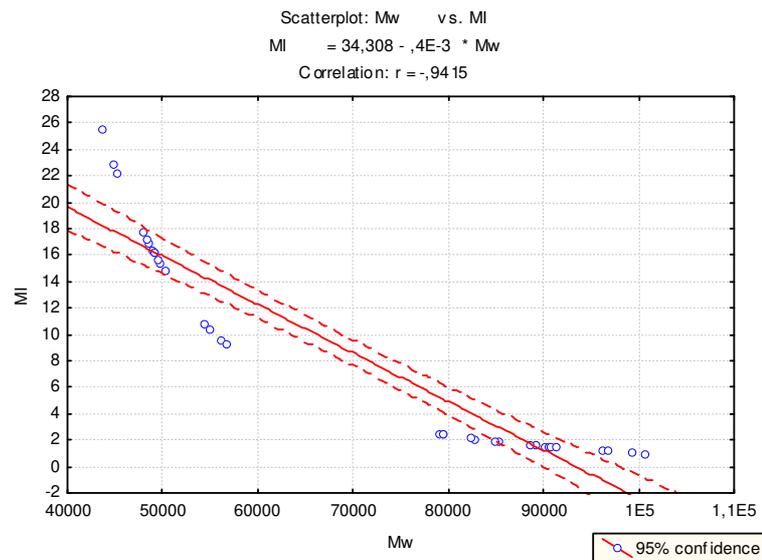


Figura 3.10. MI versus Mw.

Conforme as figuras 3.8 a 3.10, o MI apresenta uma relação não linear com Mn e Mw. Como se espera, o MI possui forte relação com Mn e Mw já que é uma propriedade reológica que depende do fluxo das cadeias poliméricas e representa uma medida inversa da massa molecular média do polímero. A polidispersão não apresentou relação significativa com as respostas de MI.

A superfície de respostas a seguir apresenta o modelo semi-empírico envolvendo MI, Mw e Mn.

3D Surface: Mn vs. Mw vs. MI  
 $Z = 82,9704 + 0,0016 * x - 0,0024 * y - 7,1661E-8 * x^2 + 4,1609E-8 * x * y + 4,8875E-9 * y^2$

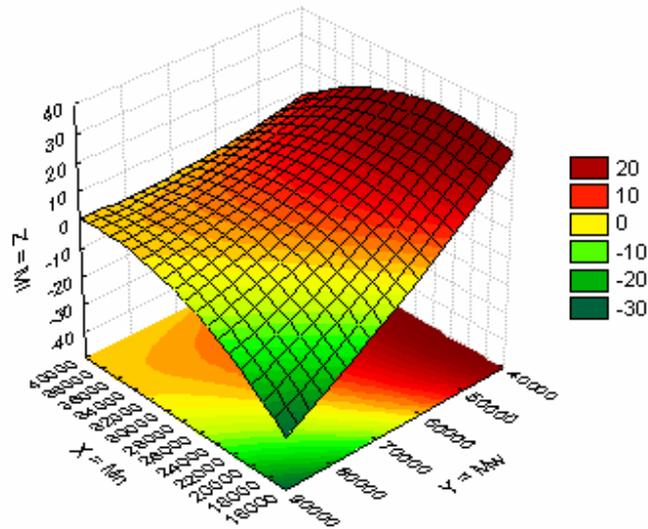


Figura 3.11. MI versus Mn e Mw

A superfície de respostas obtida para MI devido à relação com Mn e Mw é observada na figura 3.11. O que se observa é a dependência da resposta por ambas as variáveis Mw e Mn, conforme a curva de nível apresentada.

3.3.3. SE

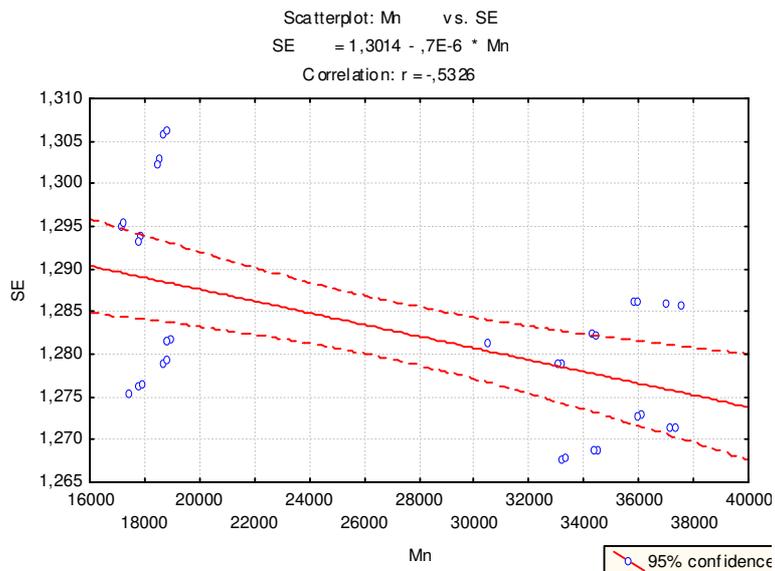


Figura 3.12. Se versus Mn.

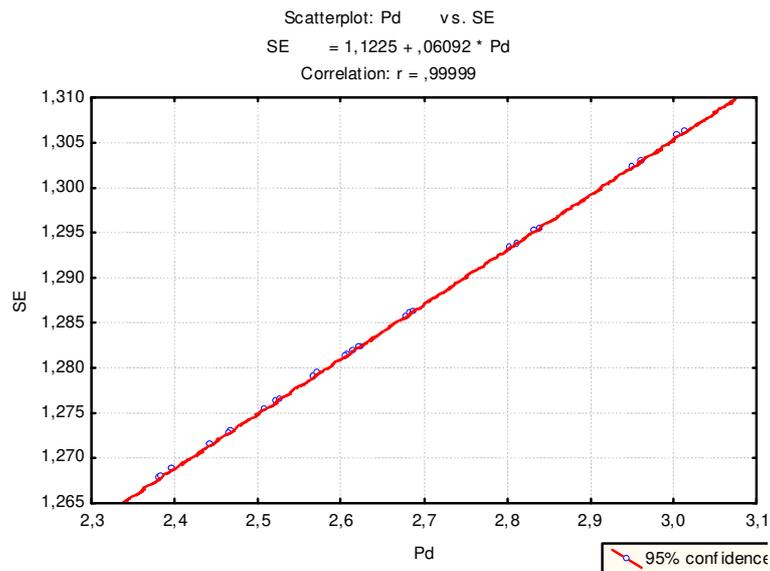


Figura 3.13. Se versus Pd

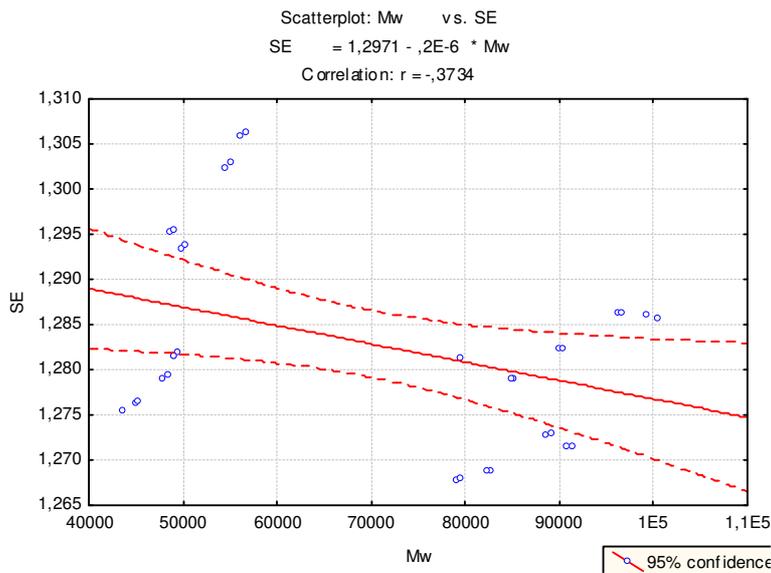


Figura 3.14. Se versus Mw.

Conforme apresentado nas figuras 3.12 a 3.14, apenas a polidispersão mostra ser uma variável de efeito considerável com relação ao SE. Como se nota na figura 3.12, o Se é função da distribuição da massa molecular, sendo que valores baixos de Se indicam uma distribuição da massa molecular estreita. Para esta variável, não serão apresentados um modelo semi-empírico e uma superfície de respostas.

### 3.4. RESULTADOS E DISCUSSÕES REFERENTE A MODELOS SEMI-EMPÍRICOS CONSTRUÍDOS A PARTIR DE DADOS EXPERIMENTAIS

#### 3.4.1. Avaliação de densidade e MI

Nesta etapa, uma classe de resinas de polietileno de alta densidade, com aplicação em moldagem por injeção tendo a síntese e características muito próximas foram testadas.

Como primeira etapa, foram analisados os dados de densidade e MI com relação às propriedades que as descreveriam, assim como foi feito com os resultados de dados de simulação computacional.

Tabela 3.1. Resultados de medidas experimentais para densidade e MI.

Densidade	R
Densidade = $0,93628 + 0,36 \cdot 10^{-3} \cdot x(\text{grau de cristalinidade})$	0,9794
Densidade = $0,95991 - 0,6 \cdot 10^{-3} \cdot x(\text{polidispersão})$	-0,0305
Densidade = $0,94857 + 0,51 \cdot 10^{-6} \cdot x(\text{Mn})$	0,71123
Densidade = $0,94974 + 0,13 \cdot 10^{-6} \cdot x(\text{Mw})$	0,66061
MI	R
MI = $0,41182 + 7,0143 \cdot x(\text{polidispersão})$	0,04536
MI = $111,75 - 0,0049 \cdot x(\text{Mn})$	-0,9389
MI = $102,19 - 0,0013 \cdot x(\text{Mw})$	-0,8908

Assim como foi percebido nos resultados de simulação computacional, apresentados no item 3.3.1, a polidispersão tem um efeito negativo e pouco influente na densidade, quando se compara à correspondência da densidade ao Mn e Mw. Conforme as definições teóricas, o aumento da polidispersão das cadeias prejudica a cristalização e diminui a densidade. Fatores como Mn e Mw tem efeito positivo na densidade, até um limite (conforme definições teóricas) já que favorecem a formação de esferulitos (fase cristalina).

Cadeias poliméricas muito curtas e muito extensas favoreceriam a formação da fase amorfa nas resinas.

Conforme a tabela 3.1, dos resultados experimentais analisados o grau de cristalinidade mostrou ser a variável de maior correspondência à densidade. Tal resultado é esperado, já que a densidade é uma propriedade resultante do grau de cristalinidade, que por sua vez, é consequência de propriedades moleculares ( $M_n$ ,  $M_w$ ,  $P_d$ ) e fatores externos (condições de resfriamento da resina, por ex). Sendo assim, o grau de cristalinidade parece ser a melhor variável para o uso em uma possível equação linear para a definição de densidade.

Os resultados da tabela 3.1 com relação ao MI estão de acordo com os resultados obtidos por meio de dados de simulação, item 3.3.1.2. Novamente, percebe-se a influência negativa de  $M_n$  e  $M_w$  na resposta MI, já que o MI é uma função inversa da massa molecular. A polidispersão das cadeias mostrou ter pouca correspondência com MI.

Comparando-se os valores de R (coeficiente de regressão linear) quando do tratamento de dados experimentais (tabela 3.1) e valores de R obtidos da avaliação de dados de simulação (item 3.3.1) nota-se a mesma tendência de comportamento. Tem-se em mente que as avaliações experimentais envolvem um número de erros experimentais e exatidão inerente a experimentos.

### 3.4.2. Proposta de modelos semi-empíricos

A densidade é uma variável fácil de medição e muito usada como parâmetro na indústria de polímeros, já que é o resultado de várias propriedades moleculares e fatores externos do processo de síntese. A densidade tem, portanto, o grau de cristalinidade como a propriedade de maior correspondência, já que por definição, o grau de cristalinidade envolve parâmetros moleculares e fatores externos.

O MI e SE também são muito usados na indústria de polímeros como parâmetros e correspondem às variáveis moleculares  $M_n$  e  $P_d$ , respectivamente, sendo que o MI é função inversa da massa molecular média,  $M_n$ .

Sendo assim, propõe-se a criação de dois tipos de modelos semi-empíricos:

(1º modelo) Propriedade = +/- Ax(densidade) +/- Bx(MI) +/- Cx(SE) +/- D

(2º modelo) Propriedade = +/- Ax(graude cristalinidade) +/- Bx(Mn) +/- Cx(Pd) +/- D

A linearidade ou não-linearidade em cada modelo será verificada caso a caso.

Nesta proposta, não será possível a inclusão de SE no primeiro tipo de modelo semi-empírico devido à não obtenção de tais dados industriais.

Não será feito um estudo e proposta de modelo semi-empírico para a temperatura de transição vítrea porque não foi possível efetuar as medidas de tal propriedade na indústria e nem em laboratórios analíticos que prestam tal serviço.

Neste capítulo, conforme os dados disponíveis e a proposta, serão apresentados modelos em três dimensões, sendo que as propriedades citadas serão deduzidas por meio de duas outras, conforme os modelos 1 e 2. A partir dos dados experimentais, fornecidos pela indústria, não foi possível o uso da técnica de planejamento fatorial, mas apenas um tratamento estatístico e a obtenção de modelos semi-empíricos em 3 dimensões.

O ideal, que às vezes se afasta das condições reais, seria o uso de uma planta piloto a fim de se obter as condições experimentais de síntese e a caracterização de tais resinas de modo a satisfazer as condições de um planejamento fatorial, e a posterior obtenção da tabela de Anova e efeitos relativos de forma a obter modelos multivariáveis. Desta forma, as características finais das resinas poderiam ser mapeadas com uma abrangência muito maior.

#### **3.4.2.1. Avaliação de propriedades mecânicas**

Dentro da classe de polietilenos com aplicação em moldagem por injeção, a escolha da resina é determinada principalmente pela dureza e resistência necessárias ao produto. Neste aspecto, tem-se que à medida que o grau de cristalinidade e, portanto a densidade do

polímero atingem níveis superiores, há ganhos nas propriedades: módulo elástico, a resistência à tração e a dureza; mas, o material torna-se mais frágil. Avaliações desta natureza são determinantes para a escolha de uma resina para aplicações específicas.

Para melhorar a processabilidade, a escolha deve ser feita por uma resina com massa molecular menor possível em uma faixa em que permanece constante a dureza do material. Sendo assim, serão apresentados os resultados da modelagem semi-empírica de propriedades de resinas de polietileno com aplicação em modelagem por injeção.

Inicialmente, será realizada, para todas as propriedades, uma análise prévia dos dados experimentais de modo a se observar a tendência de comportamento ou correspondência entre as propriedades, da mesma forma como foi feito no item 3.3.1. Mas, nesta etapa será apresentado somente tabelas com equações bidimensionais para uma melhor concisão. Em seguida, de acordo com a propriedade, será proposto um modelo semi-empírico.

#### 3.4.2.1.1. Resistência à tração na ruptura

Tabela 3.2. Análise de correspondência entre propriedades da resina e a resistência à tração na ruptura.

<b>Resistência à tração na ruptura</b>	<b>R</b>
$RTR = -8,257 + 0,00141x(Mn)$	0,97514
$RTR = -15,42 + 9,5484x(Pd)$	0,22180
$RTR = -18,37 + 0,60077x(\text{grau de cristalinidade})$	0,80093
$RTR = -1639,0 + 1729,1x(\text{densidade})$	0,83368
$RTR = 22,340 - 0,2432x(MI)$	-0,8466

De acordo com a tabela 3.2, a polidispersão não oferece uma correspondência significativa na resistência a tração na ruptura, sendo que o gráfico de pontos dispersos relativo à tais dados, não mostrou nenhuma tendência de comportamento da variável com a polidispersão. Por outro lado, de acordo com os dados experimentais, a resistência à tração

na ruptura mostrou ótima correspondência ao Mn, ao grau de cristalinidade e densidade. Como o esperado, analisando-se a tabela 3.2, verifica-se que o efeito das propriedades moleculares foi correspondente à teoria quando se tem uma propriedade dependente da extensão da fase cristalina.

Os modelos semi-empíricos tridimensionais obtidos para a resistência à tração na ruptura são apresentados a seguir.

1º modelo:  $RTR = -984,5232 + 1049,2587x(\text{densidade}) - 0,1548x(\text{MI})$

2º modelo:  $RTR = -14,4535 + 0,1777x(\text{grau de cristalinidade}) + 0,0012x(\text{Mn})$

As superfícies relativas aos dois tipos de modelos se encontram a seguir nas figuras 3.31 e 3.32.

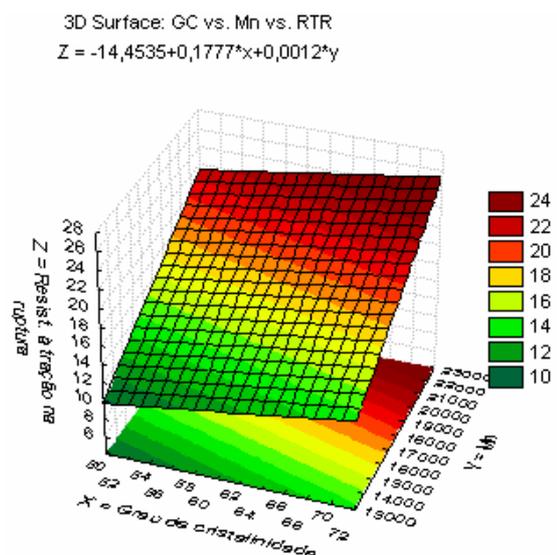
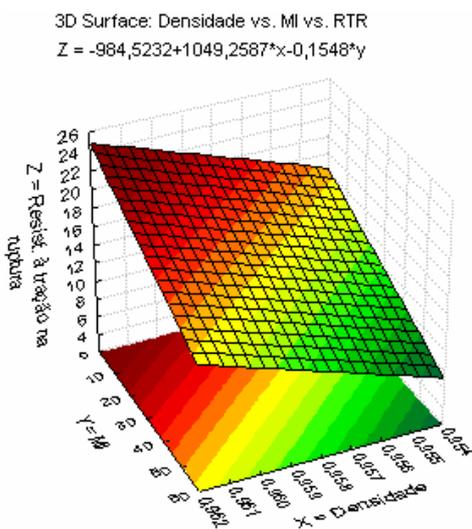


Figura 3.15. RTR versus D versus MI

Figura 3.16. RTR versus Mn e G. Cristalinidade

Nas figuras 3.31 e 3.32 nota-se a curva de nível e as faixas de área superficial em que se tem máximos e mínimos da propriedade em questão.

Por meio de um teste de predição dos modelos 1 e 2, utilizando-se de valores experimentais de Mn, grau de cristalinidade, densidade e MI e confrontando-os com os respectivos valores experimentais de resistência à tração na ruptura, obteve-se os resultados contidos nas figuras 3.15 e 3.16. Nota-se através da comparação exposta nas figuras 3.17 e

3.18 que o modelo 2 ficou mais bem ajustado, sendo este composto pelas variáveis que possuíam maior correspondência à RTR, de acordo com a tabela 3.2.

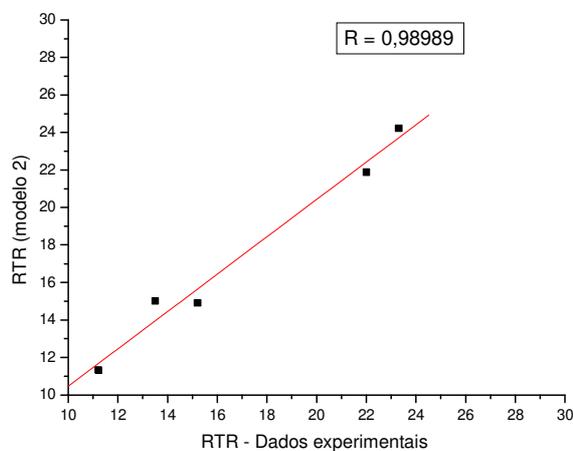
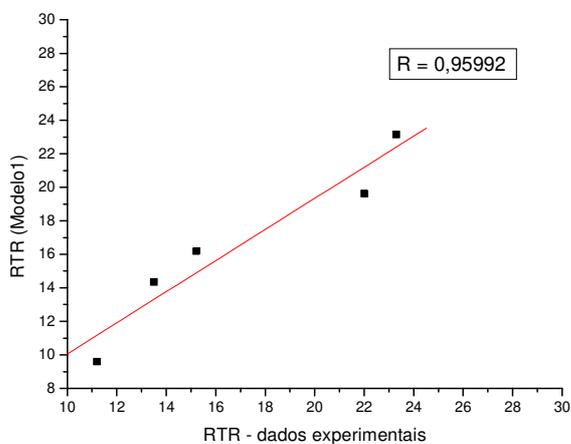


Figura 3.17- RTR - Teste com o modelo 1

Figura 3.18- RTR - Teste com o modelo 2

#### 3.4.2.1.2. Alongação na ruptura

Tabela 3.3. Análise de correspondência entre propriedades da resina e alongamento na ruptura.

Alongação na ruptura	R
$AR = 1683,4 - 35,08 * MI$	-0,8776
$AR = -181x10^3 + 1889x10^2 * \text{Densidade}$	0,65455
$AR = -3001, + 66,090 x(\text{Grau de cristalinidade})$	0,62242
$AR = -2746, + 0,20361x(Mn)$	0,99154
$AR = -2533, + 0,05638x(Mw)$	0,99423
$AR = -5389, + 1848,5x(Pd)$	0,30332

A polidispersão não mostrou ser uma variável de correspondência significativa com a alongação à ruptura, sendo que o gráfico de pontos dispersos destas duas variáveis não apresentou qualquer tendência de comportamento.

Na alongação à ruptura, a fase amorfa e a fase cristalina têm especial importância, sendo que a fase responsável pelo certo grau de elasticidade da resina no estado sólido é justamente a fase amorfa responsável por envolver e interligar os esferulitos que compõem a fase cristalina. Sendo assim, a tabela 3.3 mostra uma certa concordância neste aspecto sendo que a propriedade mostra ter maior correspondência com a massa molecular do que com o grau de cristalinidade e densidade. O aumento da massa molecular média das cadeias tem efeito positivo na formação dos esferulitos, mas valores muito altos ou muito baixos de massa molecular favorecem a formação da fase amorfa.

De acordo com a análise dos dados experimentais contidos na tabela 3.3, propõe-se para a alongação na ruptura, um modelo semi-empírico do tipo 2, obtido por meio do software Statistica.

$$\text{Modelo tipo 2 : A.R.} = -2259,2522 - 13,9699x(\text{grau de cristalinidade}) + 0,2224x(\text{Mn})$$

A figura 3.19 apresenta o aspecto da superfície de resposta deste modelo. A figura 3.20 apresenta o teste de previsão deste modelo com dados experimentais de grau de cristalinidade e Mn, e o posterior confronto dos resultados obtidos com os dados experimentais respectivos de alongação na ruptura.

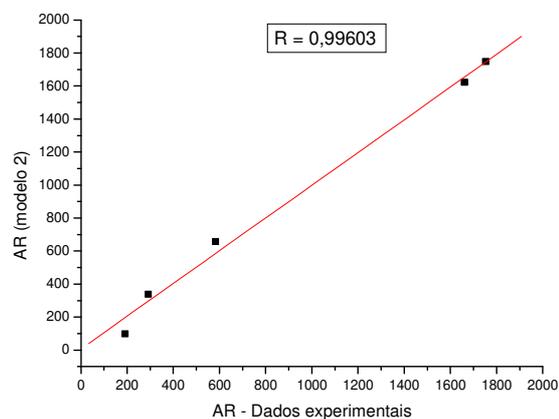
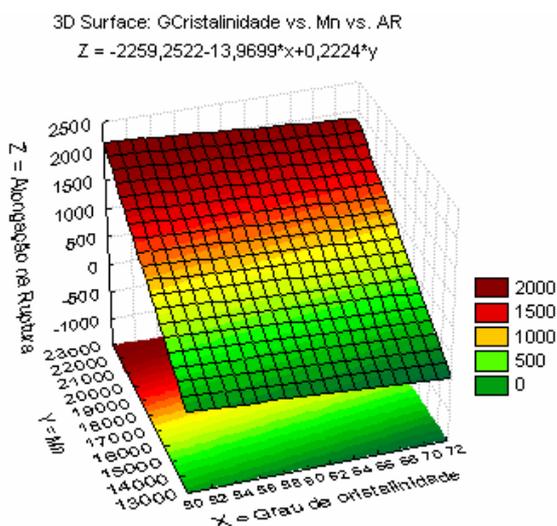


Figura 3.20. AR- teste com o modelo do tipo 2.

Figura 3.19. AR versus Mn versus GC.

A figura 3.20 mostra o ajuste do modelo semi-empírico para a alongação na ruptura. Este modelo está com um ajuste satisfatório.

### 3.4.2.1.3. Resistência à tração no escoamento

Tabela 3.4. Análise de correspondência entre propriedades da resina e resistência à tração no escoamento.

<b>Resistência à tração no escoamento</b>	<b>R</b>
$RTE = 27,766 - 0,0565x(MI)$	-0,4032
$RTE = -560,1 + 612,48x(Densidade)$	0,60524
$RTE = 10,062 + 0,27547x(Grau\ de\ cristalinidade)$	0,73364
$RTE = 23,242 + 0,17 \times 10^3 x (Mn)$	0,23550
$RTE = 25,221 + 0,18 \times 10^4 x (Mw)$	0,08851
$RTE = 82,925 - 16,66x(Pd)$	-0,7730

De acordo com a análise dos dados experimentais, as propriedades que apresentaram alguma correspondência linear com a resistência à tração no escoamento, foram a densidade e grau de cristalinidade e polidispersão, mas tal correspondência é baixa para a proposta de um modelo semi-empírico. As demais propriedades moleculares, de acordo com os dados não apresentaram tendência de comportamento. Sendo assim, para a resistência à tração no escoamento não será apresentado um modelo semi-empírico tridimensional.

### 3.4.2.1.4. Dureza

Tabela 3.5. Análise de correspondência entre propriedades da resina e a dureza.

<b>Dureza</b>	<b>R</b>
$Dureza = 76,514 - 0,2035x(MI)$	-0,6949
$Dureza = -242,1 + 329,84x(Densidade)$	0,94216

---

Dureza = $64,420 + 0,39 \times 10^{-3} \times (\text{Mn})$	0,19802
Dureza = $68,154 + 0,43 \times 10^{-4} \times (\text{Mw})$	0,21466
Dureza = $69,602 + 0,34380 \times (\text{Pd})$	0,13101
Dureza = $48,035 + 0,41746 \times (\text{Grau de cristalinidade})$	0,95444

A fase cristalina da resina é a responsável pela dureza do material, sendo assim, é esperado uma correspondência direta o grau de cristalinidade e a dureza. Tem-se na literatura, que a distribuição de massa molecular não tem efeito significativo nesta propriedade e, MI deverá contribuir para um ligeiro decréscimo na propriedade. A dureza do material está relacionada com a extensão da fase cristalina e com valores superiores de massas moleculares. É esperado então uma correspondência positiva entre a massa molecular das cadeias e a propriedade.

Os resultados apresentados de correlação linear entre os dados experimentais de Mn, Mw e Pd, tabela 3.5, não mostraram boa correspondência linear com a propriedade em questão, não havendo também uma tendência não linear no gráfico de pontos dispersos. Um modelo tridimensional do tipo 1 será proposto para a dureza.

Modelo do tipo 1: Dureza =  $-407,1189 + 0,1618 \times (\text{MI}) + 499,1149 \times (\text{densidade})$

A superfície de respostas referente a tal modelo é dada pela figura 3.38.

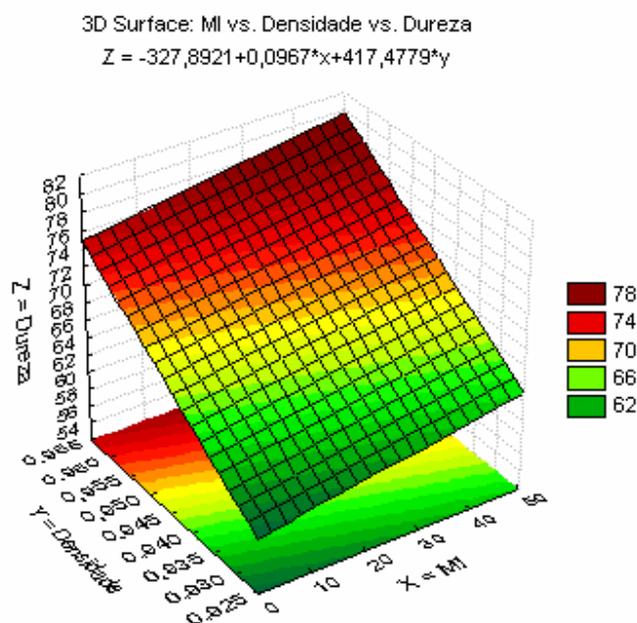


Figura 3.21. Dureza versus MI e densidade

A figura 3.21 não foi bem ajustado pelo software para a variável MI, pois o comportamento esperado seria o aumento da propriedade na medida em que decrescem os valores de MI.

Devido à impossibilidade de repetição das medidas experimentais, o modelo tridimensional para a dureza não poderá ser ajustado.

#### 3.4.2.1.5. Rigidez – teste por flexão

Tabela 3.6. Análise de correspondência entre propriedades da resina e rigidez.

Rigidez	R
Rigidez por flexão = $1115,5 - 11,76x(\text{MI})$	-0,7216
Rigidez por flexão = $-162x10^2 + 17894x(\text{Densidade})$	0,91852
Rigidez por flexão = $117,78 + 0,04055x(\text{Mn})$	0,36725
Rigidez por flexão = $684,22 + 0,00170x(\text{Mw})$	0,15271
Rigidez por flexão = $783,49 + 3,2932x(\text{Pd})$	0,02255
Rigidez por flexão = $-441,9 + 22,519x(\text{Grau de cristalinidade})$	0,92521

A rigidez, da mesma forma que a dureza do material, é uma propriedade dependente da fase cristalina. Sendo assim, o material será mais rígido em faixas de densidade maiores, e valores de MI inferiores. Analisando a tabela 3.6, observa-se que os dados experimentais não assumem o comportamento esperado, com exceção do grau de cristalinidade, MI e densidade.

Para esta propriedade, também será apresentado apenas um modelo tridimensional do tipo 1.

$$\text{Rigidez} = -12413,1706 - 2,1015x(\text{MI}) + 13976,6618x(\text{Densidade})$$

Verifica-se que a geometria da superfície de respostas, apresentada pela figura 3.22 traduz o comportamento esperado para a propriedade com relação a MI e densidade. O modelo proposto foi testado com valores experimentais de MI e densidade. A comparação com tais resultados e com valores experimentais da propriedade são apresentados na figura 3.23.

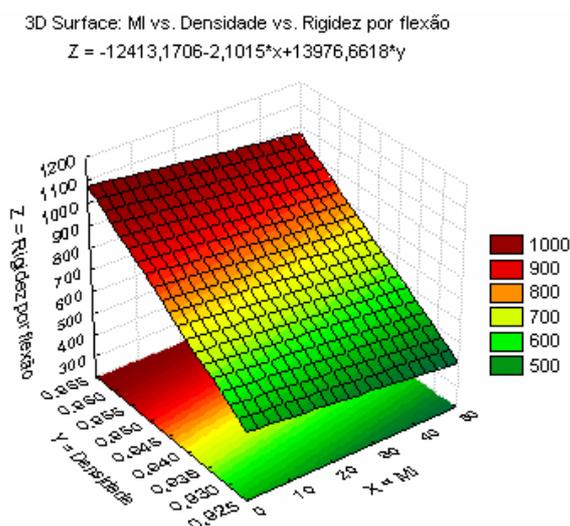


Figura 3.22. Rigidez versus densidade e MI.

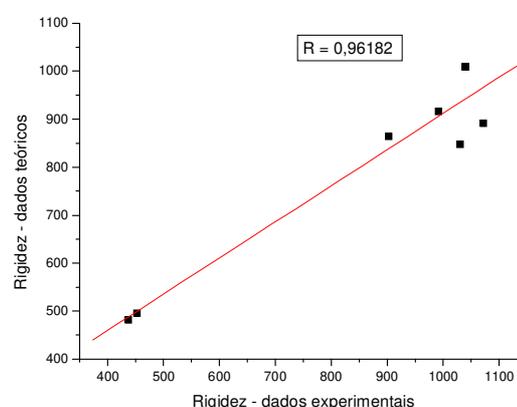


Figura 3.23. Rigidez -Teste do modelo do tipo 1.

Nota-se pela figura 3.23 que o modelo proposto oferece respostas razoáveis, mas que poderia ser mais bem ajustado.

#### 3.4.2.1.6. Resistência ao impacto Izod

A resistência ao impacto é dada pela maior ou menor capacidade de absorção de energia aplicada ao sistema. A fase amorfa é a responsável pela absorção de impactos e a não propagação de trincas. Deste modo, as amostras de PEAD analisadas são mais resistentes quanto menor o grau de cristalinidade e densidade, dentro da faixa aceitável para este tipo de resina com aplicação em moldagem por injeção. Espera-se que valores muito altos ou muito baixos de Mn também contribuam para o aumento da propriedade, sendo assim, espera-se que MI tenha efeito negativo na propriedade.

A tabela 3.7 apresenta os resultados de análise de correspondência linear entre as propriedades medidas experimentalmente. Nota-se que de modo geral, as propriedades moleculares assumem a tendência de comportamento esperado, com exceção de Mn.

Tabela 3.7. Análise de correspondência entre propriedades da resina e resistência ao impacto Izod.

<b>Resistência ao impacto Izod</b>	<b>R</b>
Impacto Izod = $115,16 - 3,212 \times (\text{MI})$	-0,8556
Impacto Izod = $-149 \times 10^2 + 15517 \times (\text{Densidade})$	0,87858
Impacto Izod = $-37,06 + 0,00565 \times (\text{Mn})$	0,40633
Impacto Izod = $-25,76 + 0,00115 \times (\text{Mw})$	0,74759
Impacto Izod = $14,220 + 9,9790 \times (\text{Pd})$	0,51812
Impacto Izod = $1484,0 - 22,74 \times (\text{Grau de cristalinidade})$	-0,6267

Um modelo do tipo 1 será proposto conforme a equação a seguir. O aspecto da superfície dada por tal modelo é apresentado na figura 3.24.

$$\text{Resistência ao impacto} = -3177,2137 - 3,1029 \times (\text{MI}) + 3434,8381 \times (\text{densidade})$$

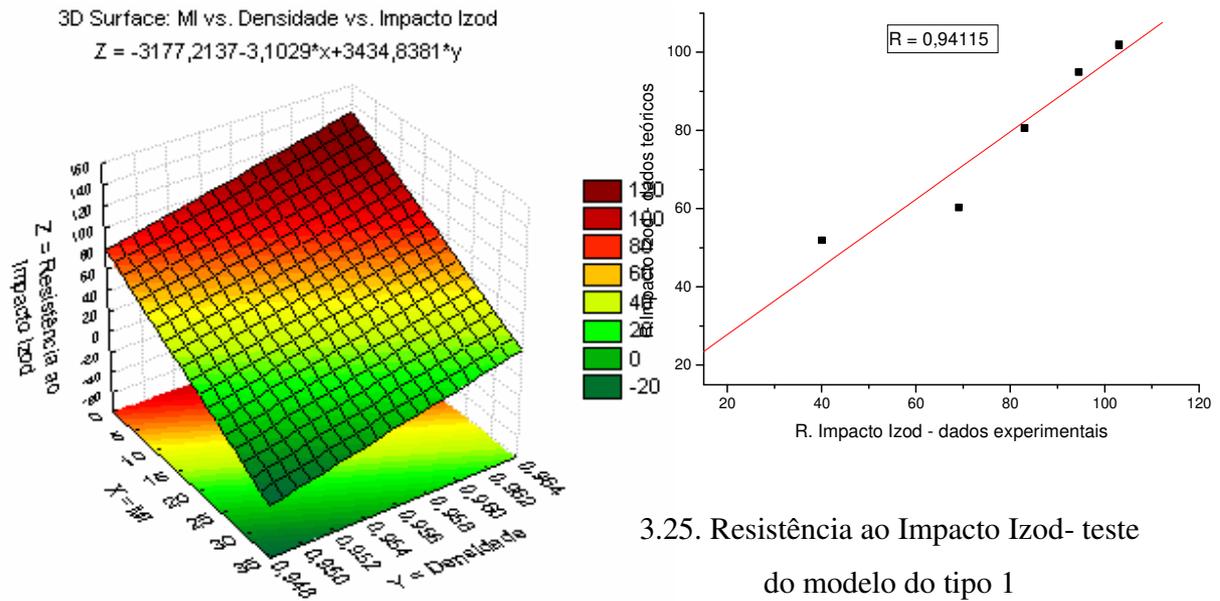


Figura 3.24. Resistência ao impacto Izod versus MI e densidade.

Como mostra a figura 3.25, o modelo do tipo 1 para a resistência ao impacto Izod tem um grau de ajuste, mas não ideal.

**3.4.2.1.7. Ponto de amolecimento Vicat**

Tabela 3.8. Análise de correspondência entre propriedades da resina e ponto de amolecimento Vicat.

Ponto de amolecimento Vicat	R
Ponto de Amolecimento Vicat = $140,84 - 0,8811 \cdot x(\text{MI})$	-0,9105
Ponto de Amolecimento Vicat = $-976,6 + 1151,8 \cdot x(\text{Densidade})$	0,9924
Ponto de Amolecimento Vicat = $94,726 + 0,00131 \cdot x(\text{Mn})$	0,1308
Ponto de Amolecimento Vicat = $90,654 + 0,38 \cdot 10^{-3} \cdot x(\text{Mw})$	0,5965
Ponto de Amolecimento Vicat = $97,805 + 4,3605 \cdot x(\text{Pd})$	0,5092
Ponto de Amolecimento Vicat = $41,363 + 1,3472 \cdot x(\text{Grau de cristalinidade})$	0,9816

Os resultados apresentados na tabela 3.8 mostram uma ótima correspondência linear entre densidade, grau de cristalinidade e MI com o ponto de amolecimento Vicat, conforme esperado, já que a propriedade é dependente do grau de cristalinidade da resina.

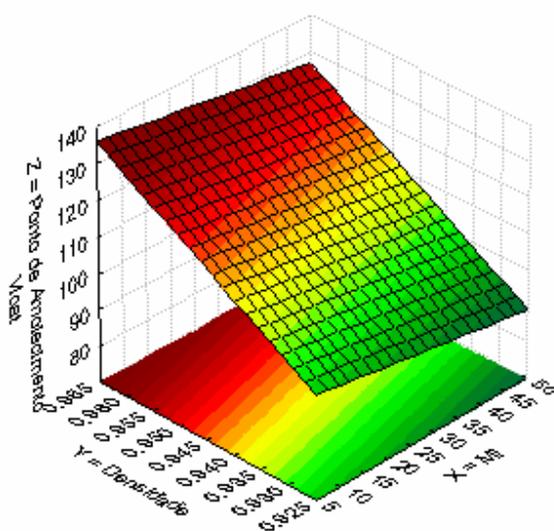
Tal correspondência linear entre o ponto de amolecimento Vicat e Mn, Mw e Pd não foi satisfatoriamente observada. Tais propriedades também não apresentaram nenhuma tendência de comportamento não-linear, quando da análise do gráfico de pontos dispersos. Deste modo, escolheu-se a construção de um modelo semi-empírico do tipo 1:

$$\text{Ponto de amolecimento Vicat} = -765,6383 - 0,2094x(\text{MI}) + 935,5767x(\text{densidade})$$

O aspecto da superfície construída a partir deste modelo é apresentado na figura 3.26. A figura 3.27 apresenta o teste realizado com tal modelo, a partir de dados experimentais de densidade e MI, e a posterior comparação com dados experimentais da propriedade. A figura 3.27 apresentou que o modelo semi-empírico do tipo 1 está bem ajustado.

3D Surface: MI vs. Densidade vs. Ponto de Amolecimento Vicat

$$Z = -765,6383 - 0,2094*x + 935,5767*y$$



3.26. Ponto de amolecimento Vicat versus MI e densidade

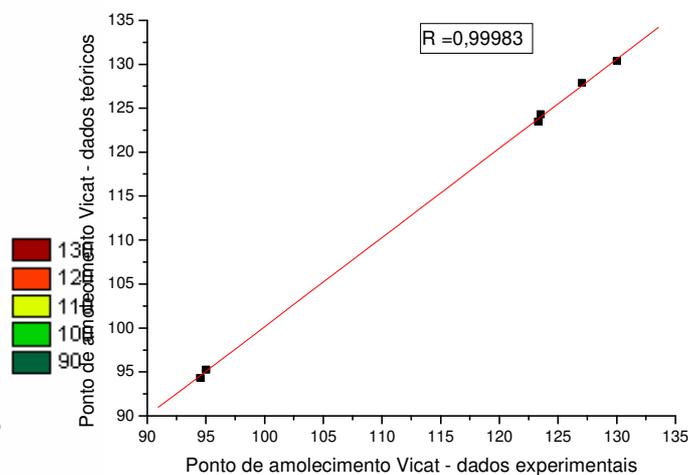


Figura 3.27. Ponto de amolecimento Vicat – teste do modelo do tipo 1.

### 3.4.2.2. Avaliação de propriedades Térmicas

## 3.4.2.2.1. Tm

Tabela 3.9. Análise de correspondência entre propriedades da resina e resistência à tração no escoamento.

	<b>Tm</b>	<b>R</b>
Tm	= 136,31 - 0,2300 x(MI)	-0,7874
Tm	= -230,1 + 380,11x(Densidade)	0,99699
Tm	= 125,96 + 0,27E-3x(Mn)	0,15683
Tm	= 123,41 + 0,11E-3x(Mw)	0,50040
Tm	= 126,27 + 1,1145x(Pd)	0,39310
Tm	= 105,22 + 0,46601x(Grau de cristalinidade)	0,98109

De acordo com a análise dos dados experimentais, contidos na tabela 3.9, as variáveis que apresentaram correspondência linear com a temperatura de fusão, ou seja, temperatura em que a fase cristalina funde, foram densidade e grau de cristalinidade.

Mw, Mn e Pd ao contrário da expectativa, mostraram-se pouco influentes na temperatura de fusão. Mas, sabe-se dos fundamentos teóricos, que tais parâmetros influem na formação dos esferulitos, na fase cristalina e, portanto na densidade da resina. Mas, a cristalização ou o grau de cristalinidade dependem de outros fatores adicionais, assim como as condições de resfriamento da resina.

O MI é um parâmetro inverso da massa molecular média, sendo que o efeito de MI na Tm é negativo. Na análise dos dados experimentais, observou-se uma correspondência superior de MI em Tm do que entre Mn e Tm.

Será então propostos dois modelos para Tm. Um modelo bidimensional e um teste um modelo tridimensional do tipo 1, conforme as equações a seguir.

$$Tm = -230,1 + 380,11x(\text{Densidade})$$

$$Tm = -248,2914 + 0,0177x(\text{MI}) + 398,7906x(\text{densidade})$$

A figura 3.28 contém a superfície de resposta referente a este modelo do tipo 1 para Tm versus densidade e MI.

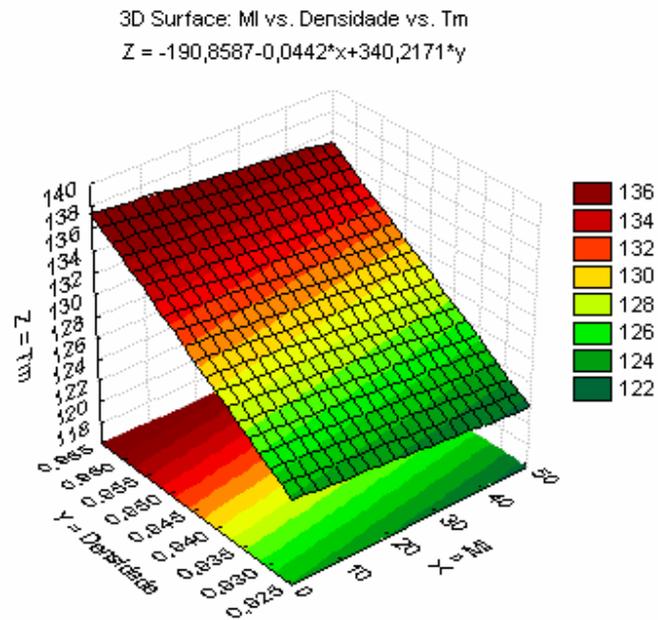


Figura 3.28 – Superfície Tm versus MI versus Densidade

A capacidade de previsão dos modelos bidimensional e tridimensional (modelo do tipo 1) foram testados utilizando-se dados experimentais de densidade e MI e posteriormente, os resultados foram comparados com dados experimentais de Tm.

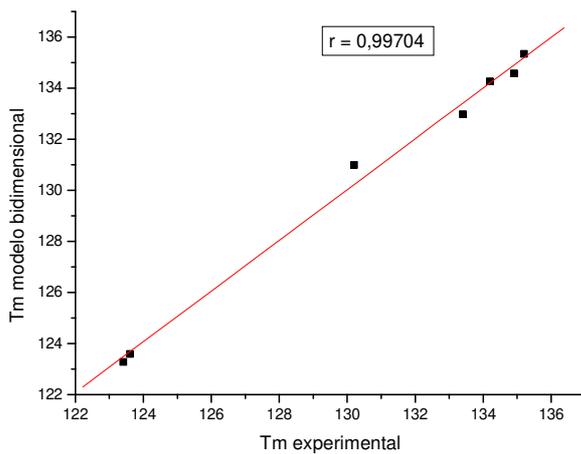


Figura 3.29 – Teste com o modelo bidimensional

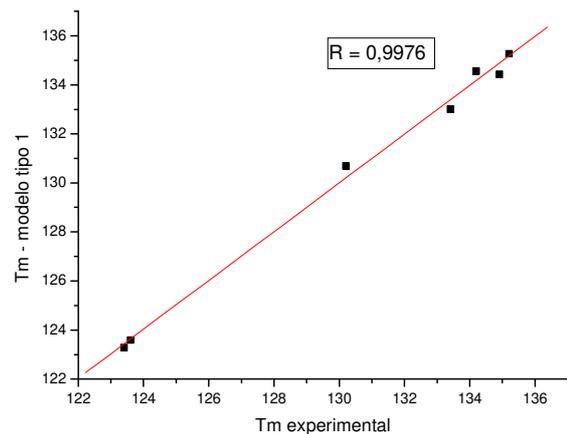


Figura 3.30 - Teste com o modelo do tipo 1.

Como mostra as figura 3.29 e 3.30, a capacidade de previsão dos modelos bidimensional e tridimensional são muito próximas, e por simplicidade e praticidade, pode-se optar pelo modelo bidimensional.

### 3.4.2.2.2. Tc

Tabela 3.10. Análise de correspondência entre propriedades da resina e Temperatura de cristalização.

	<b>Tc</b>	<b>R</b>
Tc	= 116,00 - 0,1574x(MI)	-0,8892
Tc	= -85,55 + 208,27x(Densidade)	0,90151
Tc	= 107,43 + 0,27x10 <sup>-3</sup> x(Mn)	0,25796
Tc	= 105,50 + 0,99 x10 <sup>-4</sup> x(Mw)	0,75378
Tc	= 108,15 + 1,0062x(Pd)	0,58567
Tc	= 98,964 + 0,24126x(Grau de cristalinidade)	0,83819

A temperatura de cristalização é a temperatura que durante o resfriamento da resina começa-se a formação de esferulitos e, portanto a cristalização da resina. De acordo com as definições teóricas, todas as variáveis moleculares poderiam apresentar correspondência à Tc, o que não foi totalmente observado na tabela 3.10 obtida pela análise de dados experimentais.

Nota-se uma boa correspondência entre MI, densidade e grau de cristalinidade com a temperatura de cristalização, Tc. Propõe-se então um modelo do tipo 1 para Tm, de acordo com a equação a seguir.

$$\text{Modelo 1: } TC = -1,4094 - 0,0818x(MI) + 121,7379x(\text{densidade})$$

A superfície de resposta relativa ao modelo 1 é dada pela figura 3.31. Testando a capacidade de previsão do modelo sugerido, tem-se o resultado dado pela figura 3.32.

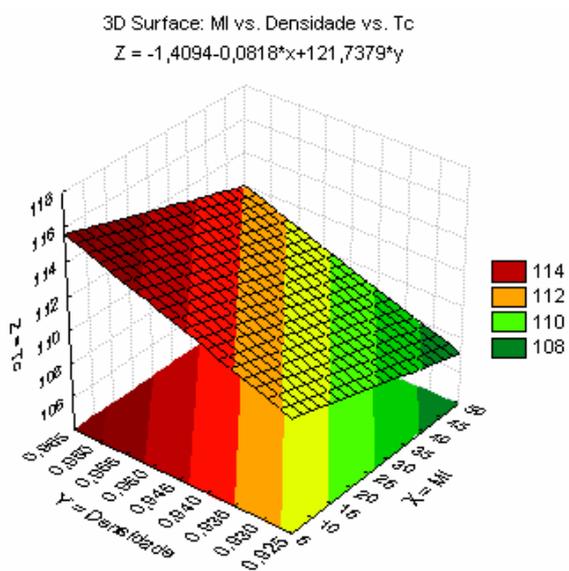


Figura 3.31. Tm versus densidade e MI.

A figura 3.32 indica que o modelo proposto para Tc possui um certo grau de capacidade de previsão.

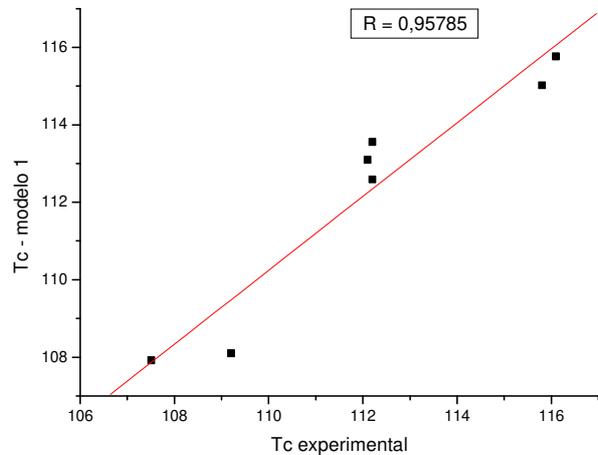


Figura 3.32- Teste de previsão do modelo do tipo 1.

### 3.5. Resultados experimentais da avaliação reológica

Os ensaios reológicos realizados por M.C. Bartasson no laboratório de Reologia de Polímeros da Faculdade de Engenharia de Materiais da UFSCar tendo como amostras resinas com aplicação em sopro.

As medidas a baixas taxas de deformação ( $0.01$  a  $100\text{s}^{-1}$ ) foram realizados no reômetro ARES. A geometria utilizada neste experimento foi placas paralelas (Diâmetro = 25 mm, Distância entre placas = 1mm). Os ensaios realizados a altas taxas de cisalhamento ( $100$  a  $1500\text{s}^{-1}$ ) foram realizados em um reômetro capilar com um capilar de diâmetro  $D = 0.05015$  in e comprimento  $L = 1.0008$  in.

Os resultados a seguir permitem extrair dados importantes das resinas em estudo a fim de prever como responderão frente operações de processamento. Os ensaios reológicos

à baixa taxa de cisalhamento (ARES) permitem a leitura de algumas propriedades do polietileno, assim em que condições ocorrem alguns fenômenos elásticos. O valor da viscosidade medida à taxa de cisalhamento próxima à zero é uma medida interessante para se ter idéia do valor da viscosidade e a resistência do polímero no início do processamento. Tais propriedades, para o polietileno, são dependentes da massa molecular, distribuição de massa molecular e grau de ramificações longas.

Nas figuras a serem apresentadas, também é visível o ponto em que ocorre a fratura do fundido. Tal medida demarca o limite das condições de operação no processamento de modo a se manter a qualidade da peça sob operação sob uso do limite superior de cisalhamento e velocidade de produção (máximo de produtividade). A fratura do fundido é apresentada no ponto do gráfico correspondente à ocorrência, que alguns casos é obtida em altas taxas de cisalhamento e, em outros, à baixas taxas de cisalhamento.

Para efeito de comparação entre tipos diferentes de resinas, informações referentes à viscosidade versus taxa de cisalhamento, condições nas quais ocorrem as fraturas no polímero fundido e, o comportamento elástico do material. Os gráficos relativos à viscosidade versus taxa de cisalhamento e primeira diferença de tensão normal (N1) indicam como a elasticidade do material muda frente à taxa de cisalhamento e viscosidade, já que N1 é função desta elasticidade.

A elasticidade pode ser relacionada à orientação das cadeias poliméricas fundidas. Assim, para polietilenos ramificados, espera-se um comportamento elástico superior.

Os tipos de polietileno analisados e, alguns detalhes sobre as características moleculares se encontram a seguir:

Polietileno de baixa densidade:

S1421 – densidade: 0,919 ,Mn: 18355,33 , Pd: 30,19, tipo de ramificações: longas

S1522 - densidade: 0,922 ,Mn: 23278 , Pd:12,03 ,tipo de ramificações: longas

Polietileno de média densidade:

S0729 - densidade: 0,9260, Mn: 16597,7 , Pd: 14,68, tipo de ramificações: longas

Polietileno de alta densidade:

TA57 - densidade: 0,9515, Mn: 18378, Pd: 9,72, tipo de ramificações: curtas, de 2 carbonos.

SA59 - densidade: 0,9604 ,Mn: 19516, Pd: 7,97, tipo de ramificações: ausente

SA57 - densidade: 0,9529, Mn: 15388,33, Pd: 10,72, tipo de ramificações: curtas, de dois carbonos.

Para as resinas analisadas, tem-se que as propriedades: densidade, Mn, Pd variam de acordo com a superfície 3.33 a seguir:

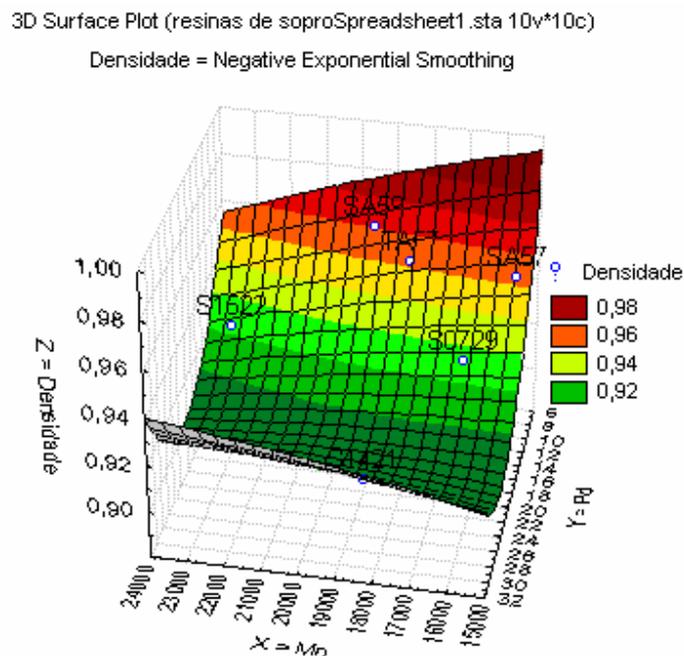


Figura 3.33- Superfície de resposta para as amostras de polietileno analisadas, tendo como parâmetros a densidade em função do Mn e polidispersão.

Nota-se na figura 3.33 que a polidispersão tem maior efeito na densidade do que o Mn. As resinas com ramificações curtas e polidispersão mais estreita tendem a uma densidade maior.

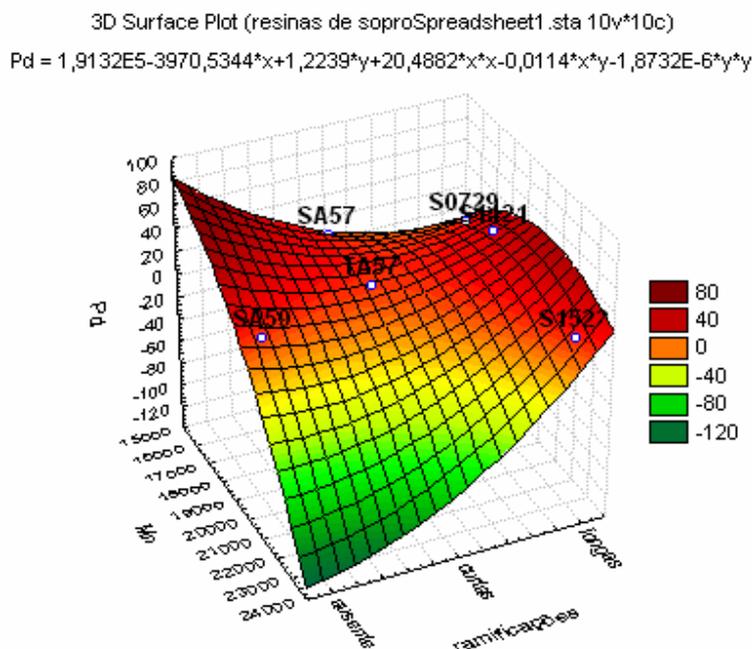


Figura 3.34 – Superfície de respostas envolvendo a distribuição de propriedades entre as resinas analisadas.

Apesar de as variáveis da superfície apresentada na figura 3.34 não serem interdependentes, é possível notar como as propriedades moleculares variam nas amostras de polietileno analisadas. Deste modo, observando-se o Mn, os valores de polidispersão e a presença de ramificações longas, espera-se que o polietileno do tipo S1527 seja o de maior elasticidade e viscosidade frente às mesmas condições de cisalhamento impostas, por apresentar tanto ramificações longas, valores de Mn maiores, mas, as cadeias poliméricas desta resina têm polidispersão menor do que os outros tipos de polietileno de baixa densidade analisados (S0729, S 1421). O contrário poderá ser observado para a amostra do tipo SA 59.

Serão apresentados a seguir, nas figuras 3.35 a 3.40, gráficos contendo os resultados da avaliação por ARES e reometria capilar de resinas de polietileno analisadas neste estudo.

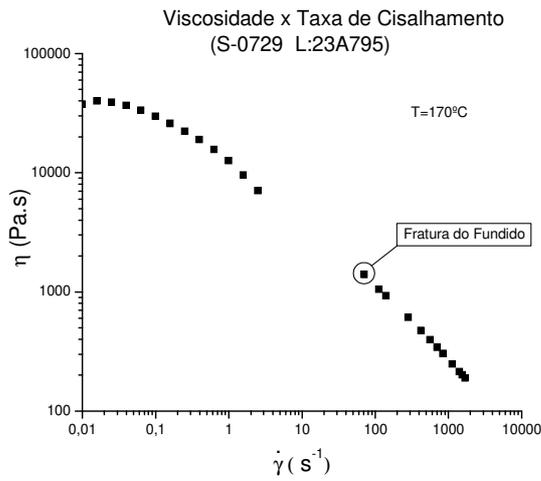


Figura 3.35.- Curva de fluxo completa (reometria ARES e capilar) para S0729.

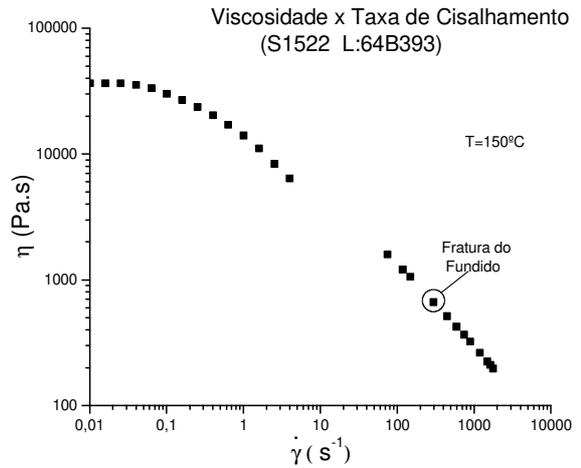


Figura 3.36.- Curva de fluxo completa (reometria ARES e capilar).

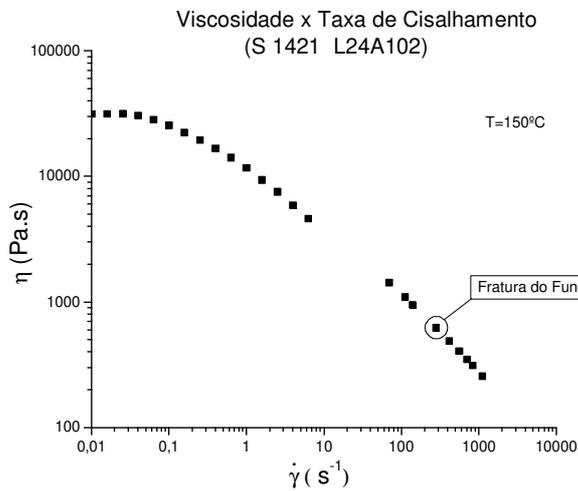


Figura 3.37.- Curva de fluxo completa (reometria ARES e capilar) para S1421.

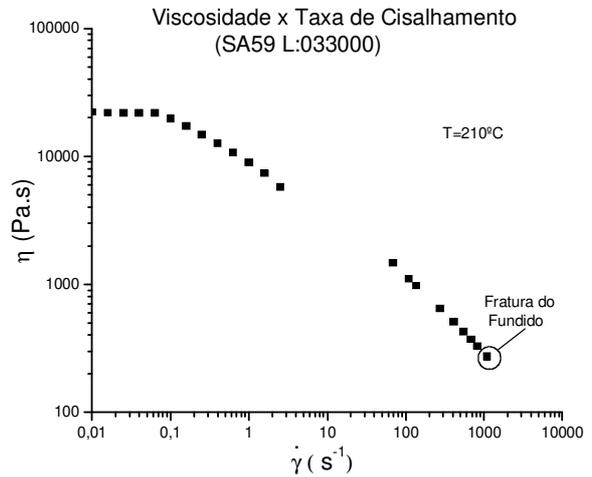


Figura 3.38.- Curva de fluxo completa (reometria ARES e capilar).

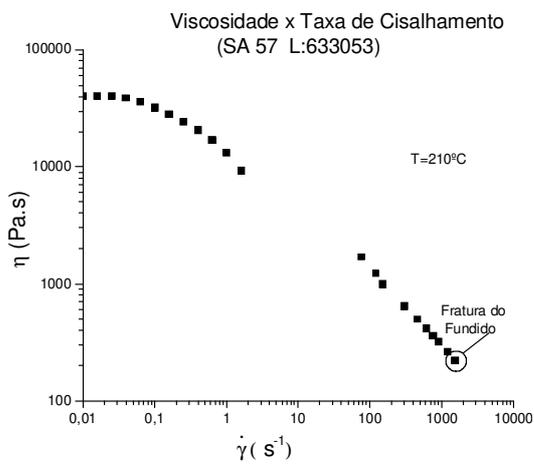


Figura 3.39.- Curva de fluxo completa (reometria ARES e capilar).

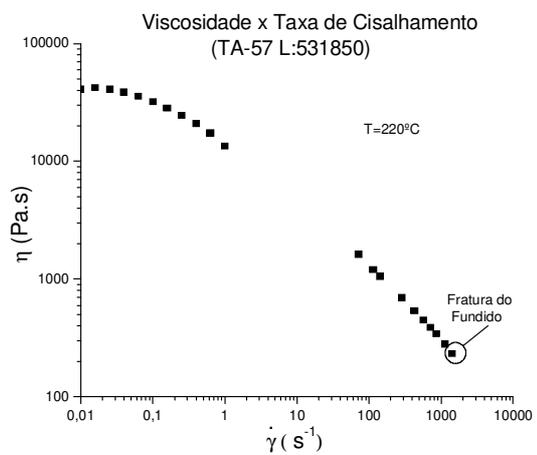


Figura 3.40.- Curva de fluxo completa (reometria ARES e capilar)

Como se nota nas figuras 3.35 a 3.40, a forma da curva parabólica e decrescente e o comportamento do polímero é não-newtoniano (viscosidade variante com a taxa de cisalhamento), mas a valores altos de cisalhamento, como é característica de polímeros fundidos, observa-se um comportamento newtoniano. Este comportamento não-Newtoniano é relacionado com a orientação das cadeias poliméricas fundidas durante o fluxo. Assim, deve-se esperar um comportamento diferente de polímeros com tipo de ramificação diferente, assim como diferentes tamanhos moleculares.

É observado pelas figuras, um comportamento pseudoplástico (redução da viscosidade mediante aumento da taxa de cisalhamento). Para todas os tipos de polietileno, esse comportamento é esperado.

As temperaturas utilizadas nas medidas em discussão foram de acordo com os valores de temperaturas adequadas ao processamento de tais resinas por serem distintas nas propriedades moleculares.

A figura 3.41 apresenta um comparativo dos valores de viscosidade em condições de cisalhamento próximo de zero, assim como dados de Mn e Pd das resinas em questão.

3D Scatterplot (resinas de soproSpreadsheet1.sta 9v\*10c)

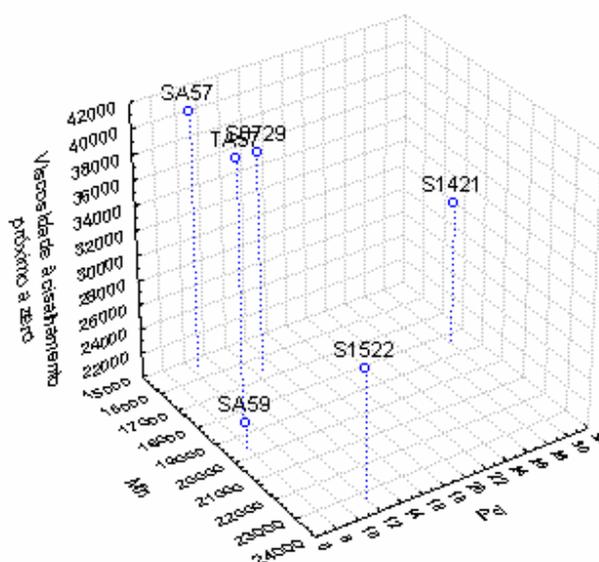


Figura 3.41 - Resultados de medidas de viscosidade à taxa de cisalhamento próxima a zero para as amostras de polietileno analisadas.

Nota-se pela figura 3.41 que as resinas de polietileno de baixa densidade que apresentam os maiores valores de viscosidade em condições de cisalhamento próximas a zero são as resinas com ramificações curtas (TA 57 e SA57) e uma das resinas de polietileno de baixa densidade (S0729), que possuem valores de Mn inferiores e com polidispersão estreita. Diante deste resultado, nota-se a necessidade de um estudo a cerca do efeito relativo das variáveis (Mn, Pd, grau de ramificações longas) nas respostas reológicas. Tal estudo poderá ser realizado como item futuro, inclusive, inserindo o efeito de aditivos tais como plastificantes no comportamento reológico das resinas.

A fratura do polímero fundido ocorre em condições de cisalhamento diferentes, de acordo com as propriedades moleculares das resinas. De um modo geral, quanto mais elástica a resina, mais severas serão as condições em que a fratura do fundido ocorrerá. A figura 3.42 a seguir, apresenta um comparativo, entre as resinas analisadas, com relação às condições em que ocorre a fratura do fundido.

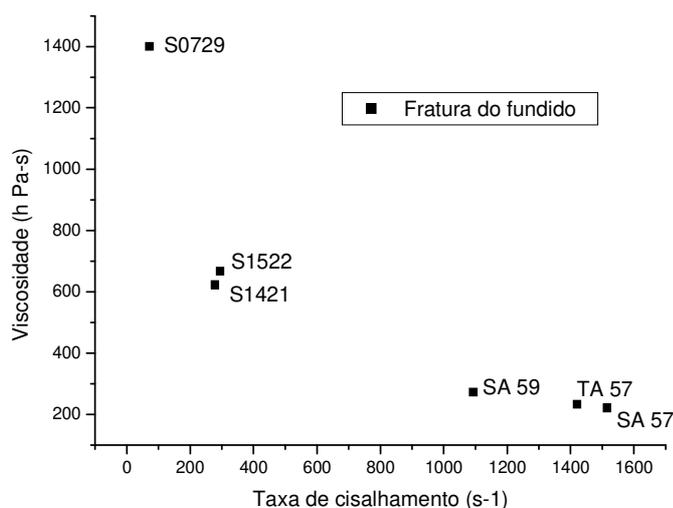


Figura 3.42- Condições de ocorrência da fratura do fundido nas resinas de polietileno analisadas.

Na figura 3.42, as resinas que apresentam maior viscosidade quando ocorre a fratura do fundido, são as resinas de polietileno de baixa densidade, que possuem ramificações longas, conforme o esperado. Como já discutido, as ramificações longas favorecem a formação de nós e emaranhados moleculares, aumentando assim a viscosidade. Mas, seria de se esperar uma elasticidade maior para tais resinas, de modo a ocorrer em condições de

cisalhamento superiores. Novamente, nota-se a necessidade de dados industriais sobre a aditivção que tais resinas receberam.

A elasticidade das resinas de polietileno em estudo possuem um comportamento diferenciado como se pode notar nas figuras seguintes, pelas curvas referentes à N1 em comparação com a curva de viscosidade versus cisalhamento. Os resultados a seguir, as figuras 3.43 a 3.48, foram obtidos utilizando-se baixas taxas de cisalhamento e a geometria de placas paralelas. Tais experimentos foram realizados a fim de se obter dados para uma observação da elasticidade do polímero tendo em vista condições de baixas taxas de cisalhamento. As características da resina em cisalhamento como a viscosidade e a elasticidade do fundido, descrita pela primeira diferença de tensões normais, N1, determinam o fluxo de dentro da matriz no processamento. Maiores valores de N1 nas mesmas condições de cisalhamento significam que a resina possui maior elasticidade. Desta forma, espera-se que resinas com maiores massas moleculares, menor polidispersão e ramificações longas possuam maior elasticidade.

As figuras 3.43 a 3.48 apresentam a relação gráfica entre N1 e  $\eta$ , que variam com o tempo de aplicação do cisalhamento no polímero fundido em deformação. Ocorrem mudanças na estruturação molecular, onde as cadeias entram em equilíbrio quanto o grau de orientação destas moléculas, a uma determinada taxa de cisalhamento.

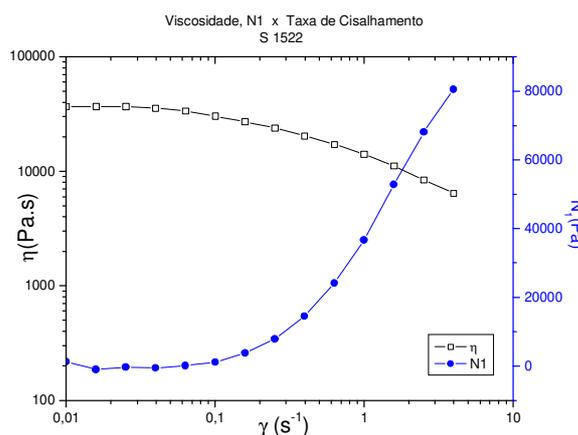


Figura 3.43. Viscosidade versus taxa de cisalhamento e N1. Polietileno do tipo S1522.

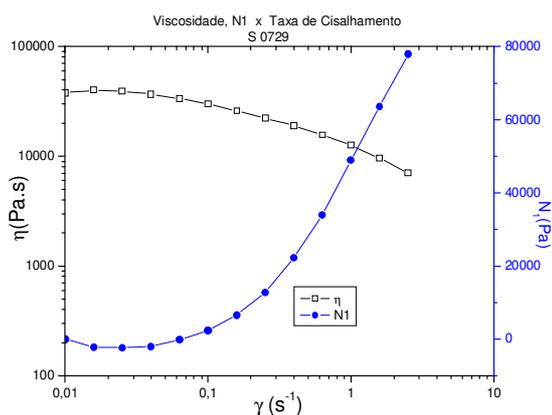


Figura 3.44. Viscosidade versus taxa de cisalhamento e N1. Polietileno do tipo S0729.

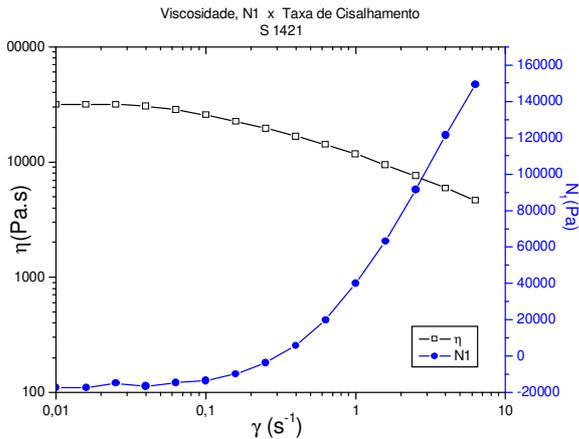


Figura 3.45. Viscosidade versus taxa de cisalhamento e N1. Polietileno do tipo S1421.

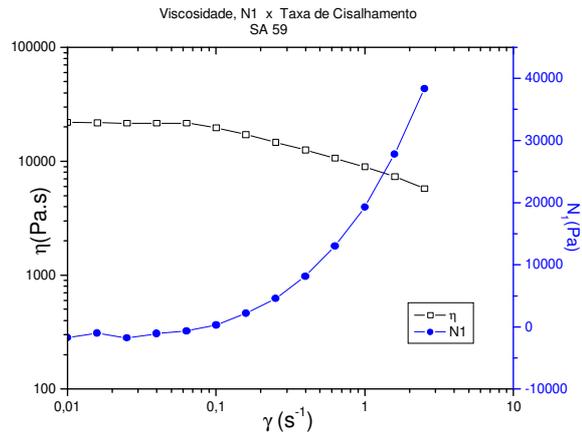


Figura 3.46. Viscosidade versus taxa de cisalhamento e N1. Polietileno do tipo SA59.

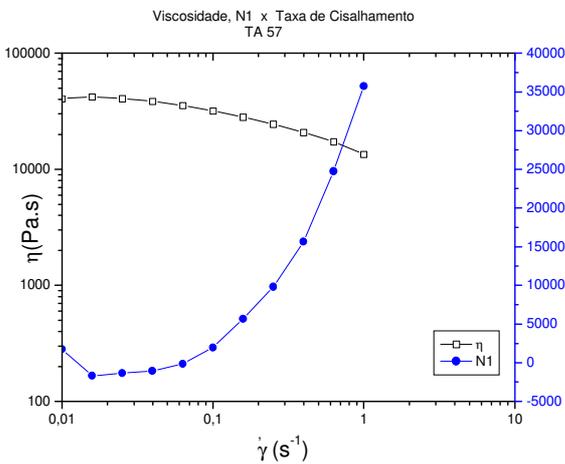


Figura 3.47. Viscosidade versus taxa de cisalhamento e N1. Polietileno do tipo S0729.

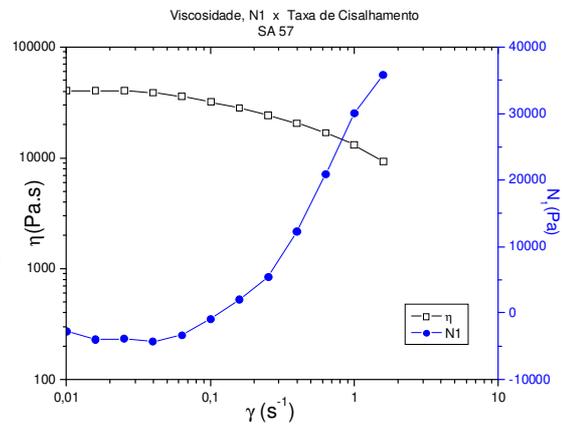


Figura 3.48. Viscosidade versus taxa de cisalhamento e N1. Polietileno do tipo SA57.

Conforme o esperado, as resinas que apresentaram maiores valores de N1, e, portanto, maior elasticidade, foram os tipos de polietilenos de baixa densidade, contendo ramificações longas. A resina SA 59 é linear, mas possui valores altos de Mn, assim quase se equipara à resina com ramificações curtas de 2 carbonos, SA 57. O tipo de polietileno que apresentou menor elasticidade foi o tipo TA 57, que é uma resina de média densidade, utilizada na confecção de tubos. Nota-se que o comportamento das curvas das figuras acima indicam que nas resinas contendo ramificações longas, a reestruturação molecular em virtude do cisalhamento é mais demorada, indicando uma elasticidade do material, enquanto que, nas resinas com ramificações curtas e tendo ausência de ramificações, a reestruturação molecular é rápida tendo valores de elasticidade inferiores.

### **3.6. Conclusões do capítulo**

A avaliação reológica apresentada neste capítulo, para alguns tipos de polietileno, permitem a comparação do comportamento reológico de tais. Conforme os resultados reológicos apresentados, pode-se prever o comportamento do polímero durante o processamento para efeito de ajuste das condições de operação, ou mesmo, escolher o polímero mais adequado à aplicação desejada.

Os resultados dos testes de previsão dos modelos semi-empíricos criados foram apresentados, sendo que a exatidão e precisão de alguns modelos ainda podem ser melhorados caso sejam selecionadas um número maior de amostras de resinas e tendo eliminado quaisquer erros experimentais não identificados nas análises realizadas. Percebeu-se que em alguns casos não há uma correspondência de propriedades conforme o que se esperava pela teoria, de modo que em alguns casos, a repetição de medidas experimentais deveria ser realizada. Mas, diante da impossibilidade de tal feito na indústria, apenas é reportado neste capítulo então a metodologia e algumas discussões sobre o desenvolvimento de modelos semi-empíricos baseados em dados experimentais de propriedades.

Notou-se que em alguns casos, os dados de propriedades moleculares,  $M_n$ ,  $P_d$ ,  $M_w$  obtidos por meio de cromatografia de permeação em gel, não apresentaram correspondência a propriedades do modo que se esperava, tomando-se por base os conceitos teóricos. Durante a execução das medidas experimentais de GPC na indústria, verificou-se a necessidade de um detector a mais no único equipamento possível ao uso. Sendo assim, este capítulo buscou evidenciar a possibilidade de construção de modelos semi-empíricos fundamentalmente baseados em propriedades intrínsecas tais como densidade e MI. Esta proposta é aceitável, já que a densidade e MI são dependentes dos parâmetros moleculares citados, sendo o MI inversamente proporcional ao  $M_n$ .

Os resultados obtidos a partir de simulações com o software de modelo determinístico identificaram a dependência da densidade com  $M_n$ , assim como entre MI e

Mn. Os resultados de avaliação dos dados experimentais contidos no item 3.3.2. mostraram a boa concordância aos conceitos teóricos relacionados entre densidade e grau de cristalinidade.

O software Statistica 7.0 foi utilizado no tratamento dos dados experimentais obtidos assim como no auxílio da formulação de modelos semi-empíricos de modo a tentar prever as propriedades finais citadas. Tal estudo teve como intento explorar esta metodologia verificando a possibilidade de construção de modelos que fornecem respostas rápidas para as investigações industriais.

## **CAPÍTULO 4. PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO DE ETENO ALVO DESTE ESTUDO, MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO E PROPOSTA DE UM MODELO *FUZZY* PREDITIVO.**

### **4.1 – Introdução**

Este capítulo apresenta o processo de síntese de polietileno alvo deste estudo, assim como o modelo cinético de reações envolvidas de modo a compor o software de modelo fenomenológico (determinístico). O modelo cinético do processo de síntese de polietileno linear produzido pela Politen S.A. foi inicialmente implementado por Embiruçu, 1998 tratando da síntese de polietileno, no modo de homopolímero. Posteriormente, tal modelo foi aprimorado por Pontes, 2005, de modo que, foi incluído no software de modelo determinístico o caso em que a síntese envolve um co-monômero (1-buteno). O modelo de Pontes foi validado com dados industriais com uma aproximação de 99%.

Em seqüência ao modelo cinético, tem-se neste capítulo alguns conceitos de modelagem de processos químicos, e por fim, os resultados de simulação obtidos a partir do software de modelo determinístico do processo.

Um dos objetivos deste capítulo é a avaliação o processo de síntese de resinas de polietileno de alta densidade, produzidas pela Politen S.A./Brasken por meio de simulações com um modelo determinístico do processo, validado com dados da Indústria. Sendo assim, é possível desenvolver correlações entre propriedades moleculares, que são normalmente tidas como variáveis controladas da planta, com propriedades de performance das resinas.

Neste capítulo, será realizado um planejamento fatorial do tipo  $2^{11-6}$  e cada variável controlada do processo será avaliada quanto às variáveis manipuladas de efeito estatístico. Em seguida, de acordo com os resultados do planejamento fatorial, serão feitas para cada variável controlada, simulações degrau nas variáveis manipuladas de efeito estatístico. Esta etapa terá por objetivo diferenciar e demonstrar separadamente o efeito nas variáveis controladas causadas por variações do tipo degrau em uma única variável manipulada.

O item 4.6 demonstrará o efeito de variáveis do processo de síntese sobre as propriedades do polímero produzido.

Para atingir os objetivos deste capítulo serão usados os softwares Statistica 7.0 e Origin, além do software determinístico do processo implementado em Fortran por M. Embiruçu, 1998.

#### **4.1.1. Processos de síntese de polietileno**

Antes de 1950, o único polímero comercial de etileno era um polímero altamente ramificado chamado de polietileno de alta-pressão (pressões extremamente altas foram usadas no processo de polimerização). Hoje em dia, existem muitos tipos diferentes de polietilenos, sendo que estes variam nas suas características, conforme o comprimento de ramificações, bem como, a massa molecular média, a distribuição da massa molecular e densidade.

A técnica de produção de polietileno linear foi descoberta por Marcel, Hogan e Banks nos anos 1940. No início de 1950, Karl Ziegler foi premiado com o prêmio nobel. Ziegler devido o seu processo inovador de síntese de polietileno de alta densidade à baixas pressões e temperatura ambiente, usando misturas de trietil-alumínio e tetracloreto de titânio. Posteriormente, Giulio Natta recebeu Prêmio Nobel devido à sua estratégia de uso como catalisador os complexos de coordenação de Ziegler para produzir polipropileno cristalino. Tais catalisadores são conhecidos atualmente, como catalisadores Ziegler-Natta ( $\text{TiCl}_3 - \text{AlR}_3$ ).

Atualmente, o polietileno de alta densidade (HDPE) é produzido em uma taxa anual de cerca de 5.7 milhões de toneladas, sendo que, são muito usados os sistemas catalíticos Phillips e Ziegler-Natta.

Existem dois tipos de processos básicos para a produção de polietileno: alta pressão e baixa pressão, sendo que se pode diferenciar o PE produzido em baixa densidade e alta densidade, respectivamente.

O PE obtido à altas pressões e temperaturas (PE de *alta pressão*) é preparado por polimerização por adição iniciada por *radicais livres*, usando, como iniciadores, oxigênio,

peróxidos, hidroperóxidos ou compostos *azo*. As altas pressões e altas temperaturas provocam, além da reação normal de polimerização, reações secundárias de transferência de cadeia intramoleculares e intermoleculares. As transferências intramoleculares dão origem a ramificações curtas, de dois a cinco átomos de carbono, principalmente. As transferências intermoleculares dão origem a ramificações longas, de comprimento médio semelhante à de meia molécula do polímero. Portanto, as severas condições experimentais produzem um PE de *cadeia ramificada*.

O PE obtido a baixas pressões e baixas temperaturas (PE de *baixa pressão*) é preparado por polimerização por adição iniciada por *catalisadores de coordenação* ou *de Ziegler-Natta*, por exemplo,  $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . Como as condições de pressão e temperatura são suaves, devido aos catalisadores de coordenação, só ocorre, praticamente, a reação normal de polimerização. Portanto, na ausência quase total de reações de transferência, forma-se um PE de *cadeia linear*. Deste modo, o sistema catalítico de Ziegler-Natta permitiu o processo de baixa pressão e a síntese de polímeros sem ramificações (estereoregular) e polímeros isotáticos a partir de comonômeros (1-alcenos) adicionados. Tais características conferiram aos catalisadores Ziegler-Natta uma considerável importância científica e industrial.

Existem diversas reações de troca entre catalisador e co-catalisador, e em algumas, o Ti(IV) é reduzido a Ti(III). Assim é comum usar as formas  $\alpha$ ,  $\gamma$ , ou  $\delta$  do  $\text{TiCl}_3$ , como o catalisador para a produção de polímeros estereoregulares.

A extensão de estereoregularidade e a taxa de polimerização são incrementadas pela adição de trietilamina e ácidos de Lewis.

Em geral, o sistema catalítico Ziegler-Natta é composto por uma mistura de um catalisador e um co-catalisador. O catalisador é uma mistura de metais de transição compostos dos grupos IV e VIII, como por exemplo: tetracloreto de titânio ( $\text{TiCl}_4$ ), tricloreto de vanádio ( $\text{TiCl}_3$ ), e a combinação de cloretos com muitos metais de transição, como V, Cr e Zr.

O co-catalisador é uma mistura organometálica de metais dos grupos I a III, por exemplo: di-etil-alumínio ( $\text{AlEt}_3$ ), e compostos organometálicos baseados em Li, Be, Mg, Tl e In.

A Tabela 4.1. a seguir, apresenta algumas das características dos dois tipos de PE produzidos pelo processo de alta pressão e baixa pressão.

Tabela 4.1- Algumas características de resinas de PEBD e PEAD.

	POLIETILENOS			
	PEBD		PEAD	
Polimerização	Radicais livres		Coordenação	
Pressão	Alta	1.000-3.000 atm.	Baixa	1-30 atm.
Temperatura	Alta	100-300° C	Baixa	50-100° C
Cadeia	Ramificada		Linear	
Densidade	Baixa	0,91-0,94	Alta	0,94-0,97
Cristalinidade	Baixa	50-70 %	Alta	até 95 %
Ponto de fusão	Baixo	110-125° C	Alto	130-135° C

O PEAD e o PEBD têm muitas aplicações comuns, mas, em geral, o PEAD é mais duro e resistente e o PEBD é mais flexível e transparente. Exemplo da relação dureza e flexibilidade: com PEAD se fabricam tampas com rosca (rígidas) e com PEBD, tampas sem rosca (flexíveis).

Normalmente, na indústria se tem a diferenciação e aplicabilidade das resinas produzidas pela densidade e índice de fluidez (MI), como ilustra a Figura 4.1 a seguir.

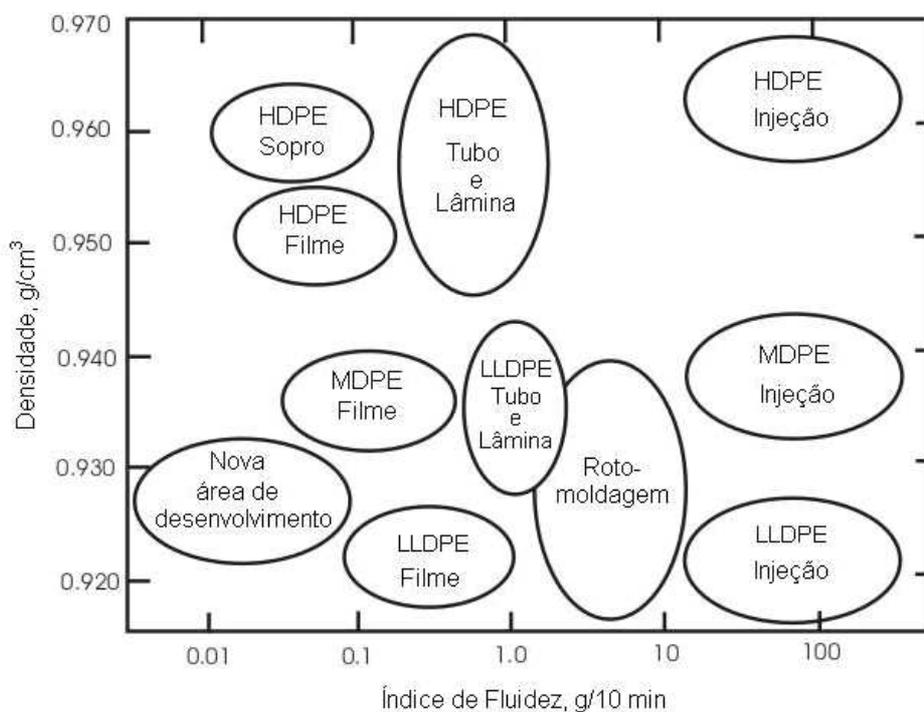


Figura 4.1- Mercados do Polietileno Linear: MI Versus Densidade (Doak, 1986, p.441).

A maior parte do PEAD se usa em objetos moldados, como: utensílios domésticos, caixas de transporte, engradados, brinquedos, capacetes, garrafas, frascos, bisnagas, bombonas, baldes, etc. O restante se usa em objetos extrudados, como: folhas resistentes opalescentes (sacos, sacolas, embalagens), fios, cabos, malhas, redes, tubos rígidos, isolamento de fios e cabos elétricos, etc.

HDPE produzido usando catalisadores organometálicos, como o catalisador Ziegler-Natta ou o Phillips, tem menos do que 15 (normalmente dentro da faixa de 1 a 6) pequenas ramificações por 1000 unidades de etileno. Devido à estrutura regular das unidades de etileno por si mesmas e à baixa extensão de ramificações, as cadeias HDPE empacotam mais eficientemente, resultando em uma resina com maior cristalinidade (geralmente acima de 90%), e conseqüentemente, alta densidade (0.96). Isso provoca um incremento na resistência química, dureza, rigidez, propriedades limite, ponto de fusão (cerca de 130°C), e resistência à tensão.

#### **4.1.2. Processo de síntese de polietileno de alta densidade alvo deste estudo**

Neste trabalho, será estudado o processo de produção de polietileno de alta densidade (baixa pressão) da Politeño S/A. Esta planta produz um grande número de tipos de resinas de polietileno linear (PELAD), inclusive com a incorporação de comonômeros tais como 1-octeno, 1-butenos e 1-hexeno, com as mais diversas aplicações. O processo consiste de três reatores em série, sendo dois reatores lineares e um CSTR, como mostra a Figura 4.2.

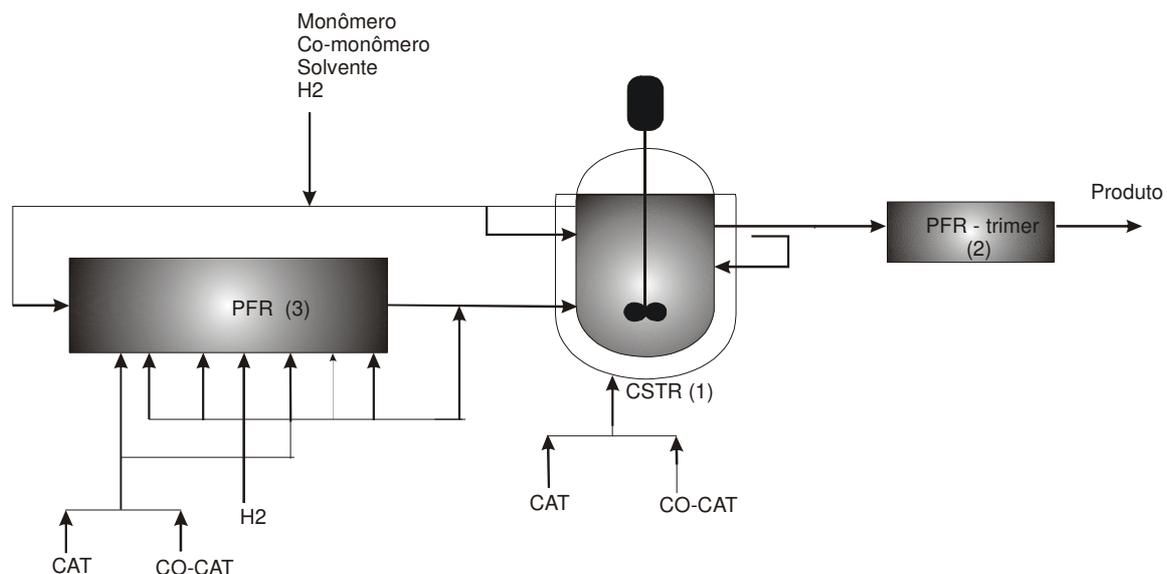


Figura 4.2- Modelo do processo de produção de polietileno de alta densidade

São definidos 2 modos básicos de operação neste processo:

**Modo 1** – Este modo de operação é composto pelo CSTR e pelo PFR final em série. Tal modo é usado para produzir polímeros com MWD bem definido e com polidispersão estreita. Dois pontos de alimentação para os monômeros e catalisadores poderão ser usados, como ilustra a figura. Neste caso, o agente de transferência de cadeia (hidrogênio) será incorporado na vazão de alimentação principal. A mistura de catalisadores e co-catalisadores são incorporados pelo ponto de entrada inferior do reator. Os pontos de alimentação lateral quando usados, são úteis para melhorar o grau de mistura do reator. O CSTR é usado com agitador ligado. O grau de mistura é controlado pela manipulação da velocidade do agitador e pela taxa de alimentação lateral. (Embiriçu, 2000)

**Modo 2** – Tal modo de operação é usado para produzir polímeros com valores de MWD mais amplos. Todos os 3 reatores da série são usados, sendo que o CSTR é usado sem agitação. A mistura de catalisadores e co-catalisadores são incorporados pelo primeiro ponto de alimentação lateral do PFR. A entrada de hidrogênio ocorre em pontos distribuídos ao longo do PFR inicial, o que propicia o controle de MWD. Neste modo de operação, o controle da temperatura de alimentação é muito importante para evitar a precipitação do polímero dentro do reator. (Embiriçu, 2000)

De acordo com o tipo de modo de operação e das condições usadas, mudanças significativas de MWD do polímero final poderão ser obtidas. Resinas que possuem aplicação em processos de transformação do tipo sopro e rafia necessitam de uma larga distribuição de massa molecular. Assim, são sintetizadas no reator 3.

Esta planta, produz polietileno linear sendo que a cinética de síntese por adição, o processo em solução catalisado por catalisadores do tipo Ziegler-Natta. Há resinas em que sua síntese envolve o uso de  $H_2$ , enquanto que, outros tipos de resinas são sintetizadas sem adição de  $H_2$ .

O gás etileno é purificado em um absorvedor-resfriador onde é diluído no solvente, ciclohexano. Tal corrente com o solvente que absorve o gás eteno, já é composta pelos comonômeros (buteno ou octeno). Tais comonômeros são adicionados de acordo com o controle de vazão destes no solvente.

A solução contendo solvente, eteno e comonômeros é bombeada para o reator, que pode ser de acordo com a resina produzida, o primeiro reator tubular, a autoclave (CSTR), ou ambos. Esta solução tem uma vazão de 100 a 140 ton/h, de acordo com as condições de operação e da resina que está sendo produzida.

Quando o tipo de síntese requer, o “trimer” funciona como reator tubular, a fim de finalizar a reação de polimerização, em caso contrário, funciona apenas como uma tubulação.

Uma mistura de catalisador e co-catalisador é injetada no primeiro ou segundo reator, ou em ambos, de acordo com o tipo de síntese produzida.

Os catalisadores usados são tetracloreto de titânio ( $TiCl_4$ ) ou oxitricloreto de vanádio ( $VOCl_3$ ). No processo, às vezes é utilizado misturas de tais catalisadores na proporção de 50/50 e 20/80 e em proporções diferentes desta, de acordo com o tipo de resina a ser produzida.

Os co-catalisadores usados são: trietil alumínio ou cloreto de dietil alumínio.

Os desativadores usados são: ácido pelargônico, tri-isopropanolamina e acetil acetona.

Os catalisadores usados podem ser, de acordo com o tipo de resina a ser produzida, utilizados com tratamento térmico ou não.

Pode-se usar o ácido di-isobutil alumínio para aumentar o efeito de estereoregularidade.

Após a reação, a solução de polímero e solvente recebe a injeção de desativadores, com a finalidade de evitar que restos de catalisadores continuem reagindo fora dos limites desejados. Os catalisadores organo-metálicos são removidos por leitos adsorvedores de solução. Após esta etapa, a solução de solvente, polímero, comonômero e etileno não reagido (5%) passam em vasos separadores, onde, pelo topo saem o solvente em forma de vapor, etileno não reagido e comonômeros, sendo que no fundo, o polímero é separado. O separador de pressão intermediária faz a primeira separação e o separador de baixa pressão complementa essa separação.

Os vapores separados pelo topo dos separadores seguem para a seção de destilação, onde são separados e reciclados para serem novamente usados no processo.

O polímero na forma pastosa e muito quente, acumulado no fundo do vaso separador de baixa pressão é alimentado em uma extrusora, onde também são adicionados os aditivos, onde o material é resfriado e sai na forma de “pellets”. Os “pellets” são transferidos por uma corrente de água para um “striper” onde é lavado com vapor, para a retirada de frações de solvente. Após esta etapa, os “pellets” são guardados em silos.

Há uma variação quanto aos aditivos utilizados em cada tipo de polietileno produzido na planta PEL. Mas, tais aditivos podem ser:

✓ Antioxidante:

\* tri-(2,4-di-terc-butil-fenil)fosfito;

\* octadecil 3,3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil propinato;

\* bis (e,4-di-terc-butilfenil)pentaerytritol difosfito;

\* 3,4-dihidro-2,5,7,8-tetrametil-2-(4,8,12-trimetiltridecil)-2benzopirano-6ol

✓ Agente antiestático: monoestereato de glicerina.

✓ Estabilizador de luz (anti-UV): poli{ [6-[(1,1,3,3-tetrametilbutil) amina]-1, 3, 5- triazina-2, 4-diiI ] [ 2, 2, 6, 6-tetrametil-4-piperidinil) imino]-1, 6-hexanodil[(2, 2, 6, 6-tetrametil-4-piperidinil) imino] }

- ✓ Agente antibloqueio: sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e amida; talco ( $\text{SiO}_2 + \text{MgO}$ ), microflux L-122,
- ✓ Auxiliar de processamento e anti-fibrilante: estearato de zinco, master batch na forma de pellets de estearato de zinco a 16% e polietileno.
- ✓ Auxiliar de fluxo: Viton Free flow sar-Z200 (fluorelastomer)
- ✓ Lubrificante: cera de polietileno oxidado com alta viscosidade
- ✓ Agente deslizante: erucamida
- ✓ Neutralizador da cor: derivado de benzoxazol
- ✓ Agente antibloqueio, antioxidante e deslizante: mistura de talco, amida e polietileno (master batch de talco a 10%, Aox a 2% e erucamida a 5%), e master batch de talco a 30% e polietileno.

De acordo com a aplicação da resina, são adicionados aditivos de tipos e quantidades diferenciadas.

As propriedades mecânicas vão depender da concentração e morfologia (tamanho dos esferulitos, relação comprimento/diâmetro das fibras) das cargas reforçantes, das propriedades elásticas destas e da adesão na interface.

No processo de síntese de polietileno linear, um estudo interessante seria avaliar o efeito dos aditivos usados com relação à morfologia e quanto a mudanças nas propriedades do material. Os auxiliares de processamento são usados nas resinas com aplicação para filmes a fim de diminuir a instabilidade de fluxo na matriz, diminuir as fraturas e evitar os chamados pés ou escamas de tubarão. Para as resinas com aplicação em sopro, as ceras são comumente usadas para melhorar o acabamento superficial por se melhorar a resistência do fundido. Quando usados, os peróxidos causam reticulação no PE.

Alguns materiais podem acelerar alterações químicas, por exemplo, o cobre pode causar uma alteração rápida em PP quente. Deste modo, a adição de qualquer produto ao material ou à resina plástica deve ser efetuada de modo cuidadoso, para que não haja alterações indesejáveis de propriedades.

### 4.1.3. Modelo Cinético do processo de polimerização de eteno.

A seguir são apresentados alguns mecanismos reacionais e equações de reações envolvidas nas reações de polimerização descritas por Embiruçu, 1998, e modificadas para o processo de co-polimerização por Pontes, 2005. Tal citação de equações cinéticas é importante para mostrar como alterações de vazões de reagentes e condições reacionais afetam as variáveis controladas do processo, a saber: densidade, MI, SE, polidispersão, Mn, Mw, taxa de produção e conversão.

#### 4.1.3.1. Iniciação (formação do sítio ativo)



#### 4.1.3.2. Envenenamento por Impureza

O envenenamento por impurezas ocorre devido às impurezas que atacam preferencialmente o co-catalisador, e por aquelas que atacam o sítio ativo de modo geral:



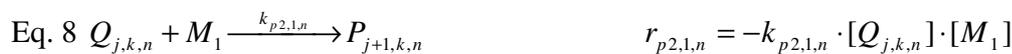
#### 4.1.3.3. Propagação



A reação de propagação com o co-monômero forma uma ramificação curta que, no caso da copolimerização com o buteno-1, tem dois carbonos.

Assumindo um modelo tipo-terminal, as constantes da taxa de propagação dependem do último monômero da cadeia (ligado ao sítio catalítico), não sendo influenciadas pelo penúltimo monômero.





#### 4.1.3.4. Transferência de cadeia

Nestas reações, são formadas cadeias de polímero morto, sendo que o sítio ativo pode passar novamente por reações de propagação ou de iniciação para produzir sítios de propagação. Portanto, um único sítio pode produzir mais de uma cadeia durante a polimerização.

A terminação da cadeia ou transferência de cadeia, pode então ocorrer de dois modos: interação de hidrogênio molecular com o centro ativo e, a eliminação do  $\beta$ -hidrogênio envolvendo um carbono- $\beta$  na cadeia polimérica ligada ao centro.

##### 4.1.3.4.1. Transferência para o Monômero

Neste tipo de reação de transferência,  $U_{j,k}$  termina com uma dupla ligação.



##### 4.1.3.4.2. Transferência para Hidrogênio

A transferência para o hidrogênio pode ser representada pelo seguinte par de equações:



#### 4.1.3.4.3. Transferência para a molécula de Alquil-Alumínio

Nas transferências para o alquil-alumínio, o polímero morto terá um grupo terminal do tipo CC. Esta reação ocorre moléculas de alquil-alumínio que não foram usadas na reação de formação do catalisador.



#### 4.1.3.4.4. Transferência Espontânea

A transferência espontânea pode acontecer como uma reação de eliminação do  $\beta$ -hidreto, produza um hidreto metálico (ou alquil-metal) intermediário e um grupo insaturado no final da cadeia polimérica, como esquematizado a seguir:



#### 4.1.3.4.5. Desativação Catalítica Espontânea

A desativação catalítica espontânea está representada a seguir:



Para um modelo com dois tipos de sítios ativos, uma reação de primeira ordem é uma boa aproximação para a complexa série de reações envolvidas na desativação.

Esta reação forma um sítio desativado, não ocorrendo em todos os sítios ativos, pois o tempo de residência no reator é muito pequeno para tanto. Isto sugere uma diferença de estabilidade para os diferentes tipos de sítios, sendo que, para alguns deles,  $k_d$  é nula. (Pontes, 2005).

#### 4.1.3.6. Terminação

Há a formação de uma cadeia de polímero morto e um sítio desativado.

##### 4.1.3.6.1. Terminação com o Monômero

As quatro reações abaixo representam a terminação causada pelos monômeros na copolimerização.



##### 4.1.3.6.2. Terminação com Hidrogênio

A terminação com hidrogênio, em polimerizações de eteno, em geral, não é importante, mas pode ocorrer em alguns sistemas:



#### 4.1.3.6.3. Terminação com a molécula de Alquil-Alumínio

A terminação com a molécula de alquil-alumínio pode ser importante em altas concentrações deste componente.



#### 4.1.3.6.4. Terminação Espontânea

A terminação espontânea é similar à desativação catalítica espontânea, mas ocorrendo com as cadeias de polímero vivo.



#### 4.1.3.7 Taxas de Reação

Nas equações do balanço de massa por componente e do balanço de energia, estão presentes as taxas de reação, que neste item, será detalhado para cada componente.

##### 4.1.3.7.1. Espécie Ativa, EA<sub>n</sub>

A espécie ativa engloba o catalisador ativo e o polímero vivo. A taxa de reação para a espécie ativa, portanto, é dada pela Eq. 31. As reações de iniciação, propagação e transferência não consomem espécies ativas, já que geram um polímero vivo.

$$\begin{aligned}
r_{EA_n} = & -k_{d,n} \cdot [C_n^*] - \\
& -k_{th1,n} \cdot \left( \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} [P_{p,q,n}] \right) \cdot [H_2]^{pth1} - k_{th2,n} \cdot \left( \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} [Q_{p,q,n}] \right) \cdot [H_2]^{pth2} - \\
& -k_{im1,1,n} \cdot \left( \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} [P_{p,q,n}] \right) \cdot [M_1] - k_{im1,2,n} \cdot \left( \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} [P_{p,q,n}] \right) \cdot [M_2] - \\
& -k_{im2,1,n} \cdot \left( \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} [Q_{p,q,n}] \right) \cdot [M_1] - k_{im2,2,n} \cdot \left( \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} [Q_{p,q,n}] \right) \cdot [M_2] - \\
& -k_{tCC1,n} \cdot \left( \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} [P_{p,q,n}] \right) \cdot [CC]^{prCC1} - k_{tCC2,n} \cdot \left( \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} [Q_{p,q,n}] \right) \cdot [CC]^{prCC2} - \\
& -k_{t1,n} \cdot \left( \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} [P_{p,q,n}] \right) - k_{t2,n} \cdot \left( \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} [Q_{p,q,n}] \right)
\end{aligned}$$

Eq. 31

Onde  $r$  é a taxa e  $n$  é o tipo de espécie catalítica ativa. Os momentos da distribuição de peso molecular para o polímero vivo são definidos como:

$$\text{Eq. 32} \quad \mu P_{l,m,n} = \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot [P_{p,q,n}] \quad l, m = 0, 1, 2, \dots$$

$$\text{Eq. 33} \quad \mu Q_{l,m,n} = \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot [Q_{p,q,n}] \quad l, m = 0, 1, 2, \dots$$

Onde  $\mu P_{l,m,n}$  e  $\mu Q_{l,m,n}$  são os momentos dos polímeros vivos dos tipos P e Q, respectivamente, e  $p$  e  $q$  indicam a quantidade de cada mero (a soma  $p+q$  é o comprimento da cadeia do polímero).

Portanto, usando a definição dos momentos,

$$\text{Eq. 34} \quad \boxed{\begin{aligned} r_{EA_n} = & -k_{d,n} \cdot [C_n^*] - \\ & -\mu P_{0,0,n} \cdot \left( k_{th1,n} \cdot [H_2]^{oth1} + k_{im1,1,n} \cdot [M_1] + \right. \\ & \left. + k_{im1,2,n} \cdot [M_2] + k_{tCC1,n} \cdot [CC]^{otCC1} + k_{t1,n} \right) - \\ & -\mu Q_{0,0,n} \cdot \left( k_{th2,n} \cdot [H_2]^{oth2} + k_{im2,1,n} \cdot [M_1] + \right. \\ & \left. + k_{im2,2,n} \cdot [M_2] + k_{tCC2,n} \cdot [CC]^{otCC2} + k_{t2,n} \right) \end{aligned}}$$

Se a reação de formação do sítio ativo não for instantânea, a expressão para a taxa do catalisador ativo se torna:

$$\text{Eq. 35} \quad \begin{aligned} r_{EA_n} = & -k_{d,n} \cdot [C_n^*] + k_f \cdot [C_n] \cdot [CC] - k_{IC^*} \cdot [I_{C^*}] \cdot [C_n^*] - \\ & -\mu P_{0,0,n} \cdot \left( k_{th1,n} \cdot [H_2]^{oth1} + k_{im1,1,n} \cdot [M_1] + \right. \\ & \left. + k_{im1,2,n} \cdot [M_2] + k_{tCC1,n} \cdot [CC]^{otCC1} + k_{t1,n} \right) - \\ & -\mu Q_{0,0,n} \cdot \left( k_{th2,n} \cdot [H_2]^{oth2} + k_{im2,1,n} \cdot [M_1] + \right. \\ & \left. + k_{im2,2,n} \cdot [M_2] + k_{tCC2,n} \cdot [CC]^{otCC2} + k_{t2,n} \right) \end{aligned}$$

#### 4.1.3.7.2. Espécie Catalítica Desativada – CD<sub>n</sub>

A taxa de reação para a espécie catalítica desativada é dada pela expressão abaixo.

$$\text{Eq. 36} \quad \begin{aligned} r_{CD_n} = & k_{d,n} \cdot [C_n^*] + \\ & k_{th1,n} \cdot \left( \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} P_{p,q,n} \right) \cdot [H_2]^{oth1} + k_{th2,n} \cdot \left( \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} Q_{p,q,n} \right) \cdot [H_2]^{oth2} + \\ & k_{im1,1,n} \cdot \left( \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} P_{p,q,n} \right) \cdot [M_1] + k_{im1,2,n} \cdot \left( \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} P_{p,q,n} \right) \cdot [M_2] + \\ & k_{im2,1,n} \cdot \left( \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} Q_{p,q,n} \right) \cdot [M_1] + k_{im2,2,n} \cdot \left( \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} Q_{p,q,n} \right) \cdot [M_2] + \\ & k_{tCC1,n} \cdot \left( \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} P_{p,q,n} \right) \cdot [CC]^{otCC1} + k_{tCC2,n} \cdot \left( \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} Q_{p,q,n} \right) \cdot [CC]^{otCC2} + \\ & k_{t1,n} \cdot \left( \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} P_{p,q,n} \right) + k_{t2,n} \cdot \left( \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} Q_{p,q,n} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 r_{CD_n} = & k_{d,n} \cdot [C_n^*] + \\
 & k_{th1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} \cdot [H_2]^{oth1} + k_{th2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} \cdot [H_2]^{oth2} + \\
 & k_{im1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} \cdot [M_1] + k_{im1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} \cdot [M_2] + \\
 & k_{im2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} \cdot [M_1] + k_{im2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} \cdot [M_2] + \\
 & k_{tCC1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} \cdot [CC]^{otCC1} + k_{tCC2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} \cdot [CC]^{otCC2} + \\
 & k_{t1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + k_{t2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n}
 \end{aligned}$$

Eq. 37

$$\begin{aligned}
 r_{CD_n} = & k_{d,n} \cdot [C_n^*] + \\
 & \mu P_{0,0,n} \cdot (k_{th1,n} \cdot [H_2]^{oth1} + k_{im1,1,n} \cdot [M_1] + k_{im1,2,n} \cdot [M_2] + k_{tCC1,n} \cdot [CC]^{otCC1} + k_{t1,n}) + \\
 & \mu Q_{0,0,n} \cdot (k_{th2,n} \cdot [H_2]^{oth2} + k_{im2,1,n} \cdot [M_1] + k_{im2,2,n} \cdot [M_2] + k_{tCC2,n} \cdot [CC]^{otCC2} + k_{t2,n})
 \end{aligned}$$

$$\text{Eq. 38} \quad r_{CD_n} = -r_{EA_n}$$

Se a reação de formação do sítio ativo não for instantânea, a expressão para a taxa do catalisador ativo se torna:

$$\begin{aligned}
 \text{Eq. 39} \quad r_{CD_n} = & k_{d,n} \cdot [C_n^*] + k_{IC^*,n} \cdot [I_{C^*}] \cdot [C_n^*] + \\
 & \mu P_{0,0,n} \cdot (k_{th1,n} \cdot [H_2]^{oth1} + k_{im1,1,n} \cdot [M_1] + k_{im1,2,n} \cdot [M_2] + k_{tCC1,n} \cdot [CC]^{otCC1} + k_{t1,n}) + \\
 & \mu Q_{0,0,n} \cdot (k_{th2,n} \cdot [H_2]^{oth2} + k_{im2,1,n} \cdot [M_1] + k_{im2,2,n} \cdot [M_2] + k_{tCC2,n} \cdot [CC]^{otCC2} + k_{t2,n})
 \end{aligned}$$

De modo que:

$$\text{Eq. 40} \quad r_{CD_n} \neq -r_{EA_n}$$

#### 4.1.3.7.3. Monômero Tipo 1, M<sub>1</sub>

Fazendo um balanço das reações onde o monômero 1 está envolvido, obtêm-se:

Eq. 42

$$\begin{aligned}
r_{M_1} = & \sum_{n=1}^{NSIT} \left( -k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] - \right. \\
& k_{p1,1,n} \cdot \left( \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} [P_{p,q,n}] \right) \cdot [M_1] - k_{p2,1,n} \cdot \left( \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} [Q_{p,q,n}] \right) \cdot [M_1] - \\
& k_{fm1,1,n} \cdot \left( \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} [P_{p,q,n}] \right) \cdot [M_1] - k_{fm2,1,n} \cdot \left( \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} [Q_{p,q,n}] \right) \cdot [M_1] + \\
& k_{fm1,1,n} \cdot [P_{1,0,n}] \cdot [M_1] + k_{fm1,2,n} \cdot [P_{1,0,n}] \cdot [M_2] - \\
& k_{im1,1,n} \cdot \left( \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} [P_{p,q,n}] \right) \cdot [M_1] - k_{im2,1,n} \cdot \left( \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} [Q_{p,q,n}] \right) \cdot [M_1] + \\
& \left. k_{im1,1,n} \cdot [P_{1,0,n}] \cdot [M_1] + k_{im1,2,n} \cdot [P_{1,0,n}] \cdot [M_2] \right)
\end{aligned}$$

Portanto:

Eq. 43

$$\begin{aligned}
r_{M_1} = & \sum_{n=1}^{NSIT} \left( -k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] - k_{p1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} \cdot [M_1] - k_{p2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} \cdot [M_1] - \right. \\
& k_{fm1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} \cdot [M_1] - k_{fm2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} \cdot [M_1] + \\
& k_{fm1,1,n} \cdot [P_{1,0,n}] \cdot [M_1] + k_{fm1,2,n} \cdot [P_{1,0,n}] \cdot [M_2] - \\
& k_{im1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} \cdot [M_1] - k_{im2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} \cdot [M_1] + \\
& \left. k_{im1,1,n} \cdot [P_{1,0,n}] \cdot [M_1] + k_{im1,2,n} \cdot [P_{1,0,n}] \cdot [M_2] \right)
\end{aligned}$$

Eq. 44

$$\boxed{
\begin{aligned}
r_{M_1} = & \sum_{n=1}^{NSIT} \left( [M_1] \cdot \left( -k_{i1,n} \cdot [C_n^*] - k_{p1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} - k_{p2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} - \right. \right. \\
& k_{fm1,1,n} \cdot \left( \mu P_{0,0,n} - [P_{1,0,n}] \right) - k_{fm2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} - \\
& k_{im1,1,n} \cdot \left( \mu P_{0,0,n} - [P_{1,0,n}] \right) - k_{im2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} \left. \right) + \\
& \left. k_{fm1,2,n} \cdot [P_{1,0,n}] \cdot [M_2] + k_{im1,2,n} \cdot [P_{1,0,n}] \cdot [M_2] \right)
\end{aligned}
}$$

Como  $\mu P_{0,0,n} \gg [P_{1,0,n}]$  e  $\mu Q_{0,0,n} \gg [Q_{1,0,n}]$ , a Eq. 44 pode ser simplificada para:

Eq. 45

$$r_{M1} = [M_1] \cdot \sum_{n=1}^{NSIT} \left( -k_{i1,n} \cdot [C_n^*] - k_{p1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} - k_{p2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} - k_{fm1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} - k_{fm2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} - k_{im1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} - k_{im2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} \right)$$

Assumindo a aproximação da cadeia longa, na qual a reação de propagação é muito mais freqüente que a iniciação e a transferência, pode-se desprezar o consumo de monômero nestas duas últimas reações.

#### 4.1.3.7.4. Monômero Tipo 2 ou Comonômero, $M_2$

Analogamente ao que foi desenvolvido para o monômero 1, a taxa de reação do monômero 2 é dada pela Eq. 46 abaixo.

Eq. 46

$$r_{M2} = \sum_{n=1}^{NSIT} \left( [M_2] \cdot \left( -k_{i2,n} \cdot [C_n^*] - k_{p2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} - k_{p1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} - k_{fm2,2,n} \cdot (\mu Q_{0,0,n} - [Q_{1,0,n}]) - k_{fm1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} - k_{im2,2,n} \cdot (\mu Q_{0,0,n} - [Q_{1,0,n}]) - k_{im1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} \right) + k_{fm2,1,n} \cdot [Q_{1,0,n}] \cdot [M_1] + k_{im2,1,n} \cdot [Q_{1,0,n}] \cdot [M_1] \right)$$

Como  $\mu P_{0,0,n} \gg [P_{1,0,n}]$  e  $\mu Q_{0,0,n} \gg [Q_{1,0,n}]$ , a Eq. 46 pode ser simplificada para:

Eq.

47

$$r_{M2} = [M_2] \cdot \sum_{n=1}^{NSIT} \left( -k_{i2,n} \cdot [C_n^*] - k_{p2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} - k_{p1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} - k_{fm2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} - k_{fm1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} - k_{im2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} - k_{im1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} \right)$$

Assumindo a aproximação da cadeia longa, pode-se desprezar o consumo de monômero nestas duas últimas reações.

#### 4.1.3.7.5. Agente de Transferência de Cadeia – H<sub>2</sub>

A taxa de reação para o hidrogênio é dada pela expressão abaixo.

Eq. 48

$$r_{H_2} = \sum_{n=1}^{NSIT} \left( -k_{fh1,n} \cdot \left( \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} P_{p,q,n} \right) \cdot [H_2]^{ofh1} - k_{fh2,n} \cdot \left( \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} Q_{p,q,n} \right) \cdot [H_2]^{ofh2} - \right. \\ \left. - k_{th1,n} \cdot \left( \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} P_{p,q,n} \right) \cdot [H_2]^{oth1} - k_{th2,n} \cdot \left( \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} Q_{p,q,n} \right) \cdot [H_2]^{oth2} \right)$$

Eq. 49

$$r_{H_2} = \sum_{n=1}^{NSIT} \left( -k_{fh1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} \cdot [H_2]^{ofh1} - k_{fh2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} \cdot [H_2]^{ofh2} - \right. \\ \left. - k_{th1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} \cdot [H_2]^{oth1} - k_{th2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} \cdot [H_2]^{oth2} \right)$$

#### 4.1.3.7.6. Organometálico, Alquil Alumínio, CC

Excluindo as reações de formação do sítio ativo, a taxa de reação do organometálico é dada por:

$$Eq. 50 \quad r_{CC} = \sum_{n=1}^{NSIT} \left( \begin{array}{l} -k_{fCC1,n} \cdot \left( \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} P_{p,q,n} \right) \cdot [CC]^{ofCC1} - \\ -k_{fCC2,n} \cdot \left( \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} Q_{p,q,n} \right) \cdot [CC]^{ofCC2} - \\ -k_{tCC1,n} \cdot \left( \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} P_{p,q,n} \right) \cdot [CC]^{otCC1} - \\ -k_{tCC2,n} \cdot \left( \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} Q_{p,q,n} \right) \cdot [CC]^{otCC2} \end{array} \right)$$

$$\text{Eq. 51} \quad r_{CC} = \sum_{n=1}^{NSIT} \left( -k_{fCC1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} \cdot [CC]^{ofCC1} - k_{fCC2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} \cdot [CC]^{ofCC2} \right)$$

#### 4.1.3.7.7. Solvente – S

O solvente não participa das reações, portanto:

$$\text{Eq. 52} \quad r_S = 0$$

#### 4.1.3.7.8. Catalisador Ativo, $C_n^*$

Para o catalisador ativo:

$$\text{Eq. 53} \quad r_{C_n^*} = \mu P_{0,0,n} \cdot \left( k_{fh1,n} \cdot [H_2]^{ofh1} + k_{f1,n} + k_{fCC1,n} \cdot [CC]^{ofCC1} \right) + \mu Q_{0,0,n} \cdot \left( k_{fh2,n} \cdot [H_2]^{ofh2} + k_{f2,n} + k_{fCC2,n} \cdot [CC]^{ofCC2} \right) + \left( -k_{i1,n} \cdot [M_1] - k_{i2,n} \cdot [M_2] - k_{d,n} \right) \cdot [C_n^*]$$

Se a reação de formação do sítio ativo não for instantânea, a expressão para a taxa do catalisador ativo se torna:

$$\text{Eq. 54} \quad r_{C_n^*} = \mu P_{0,0,n} \cdot \left( k_{fh1,n} \cdot [H_2]^{ofh1} + k_{f1,n} + k_{fCC1,n} \cdot [CC]^{ofCC1} \right) + \mu Q_{0,0,n} \cdot \left( k_{fh2,n} \cdot [H_2]^{ofh2} + k_{f2,n} + k_{fCC2,n} \cdot [CC]^{ofCC2} \right) + \left( -k_{i1,n} \cdot [M_1] - k_{i2,n} \cdot [M_2] - k_{d,n} \right) \cdot [C_n^*] + k_f \cdot [C_n] \cdot [CC] - k_{IC} \cdot [I_{C^*}] \cdot [C_n^*]$$

## 4.1.3.7.9. Polímero Morto

A expressão da taxa para o polímero morto com p,q unidades monoméricas é dada por:

$$\begin{aligned}
 r_{U_{p,q}} = & \sum_{n=1}^{NSIT} (k_{fh1,n} \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [H_2]^{ofh1} + k_{fh2,n} \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [H_2]^{ofh2} + \\
 & k_{fm1,1,n} \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_1] + k_{fm1,2,n} \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_2] + \\
 & k_{fm2,1,n} \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [M_1] + k_{fm2,2,n} \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [M_2] + \\
 & k_{f1,n} \cdot [P_{p,q,n}] + k_{f2,n} \cdot [Q_{p,q,n}] + \\
 \text{Eq. 55} \quad & k_{fCC1,n} \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [CC]^{ofCC1} + k_{fCC2,n} \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [CC]^{ofCC2} + \\
 & k_{th1,n} \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [H_2]^{oth1} + k_{th2,n} \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [H_2]^{oth2} + \\
 & k_{tm1,1,n} \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_1] + k_{tm1,2,n} \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_2] + \\
 & k_{tm2,1,n} \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [M_1] + k_{tm2,2,n} \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [M_2] + \\
 & k_{t1,n} \cdot [P_{p,q,n}] + k_{t2,n} \cdot [Q_{p,q,n}] + \\
 & k_{tCC1,n} \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [CC]^{otCC1} + k_{tCC2,n} \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [CC]^{otCC2})
 \end{aligned}$$

Então, para calcular o momento l,m, multiplica-se a Eq. 55 por  $p^l q^m$  e aplica-se o somatório em p e q, de acordo com a definição do momento do polímero morto dada pela Eq. 33.

Eq. 56

$$\begin{aligned}
 p^l \cdot q^m \cdot r_{U_{p,q}} = & \sum_{n=1}^{NSIT} (k_{fh1,n} \cdot p^l \cdot q^m \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [H_2]^{ofh1} + k_{fh2,n} \cdot p^l \cdot q^m \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [H_2]^{ofh2} + \\
 & k_{fm1,1,n} \cdot p^l \cdot q^m \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_1] + k_{fm1,2,n} \cdot p^l \cdot q^m \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_2] + \\
 & k_{fm2,1,n} \cdot p^l \cdot q^m \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [M_1] + k_{fm2,2,n} \cdot p^l \cdot q^m \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [M_2] + \\
 & k_{f1,n} \cdot p^l \cdot q^m \cdot [P_{p,q,n}] + k_{f2,n} \cdot p^l \cdot q^m \cdot [Q_{p,q,n}] + \\
 & k_{fCC1,n} \cdot p^l \cdot q^m \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [CC]^{ofCC1} + k_{fCC2,n} \cdot p^l \cdot q^m \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [CC]^{ofCC2} + \\
 & k_{th1,n} \cdot p^l \cdot q^m \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [H_2]^{oth1} + k_{th2,n} \cdot p^l \cdot q^m \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [H_2]^{oth2} + \\
 & k_{tm1,1,n} \cdot p^l \cdot q^m \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_1] + k_{tm1,2,n} \cdot p^l \cdot q^m \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_2] + \\
 & k_{tm2,1,n} \cdot p^l \cdot q^m \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [M_1] + k_{tm2,2,n} \cdot p^l \cdot q^m \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [M_2] + \\
 & k_{t1,n} \cdot p^l \cdot q^m \cdot [P_{p,q,n}] + k_{t2,n} \cdot p^l \cdot q^m \cdot [Q_{p,q,n}] + \\
 & k_{tCC1,n} \cdot p^l \cdot q^m \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [CC]^{otCC1} + k_{tCC2,n} \cdot p^l \cdot q^m \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [CC]^{otCC2})
 \end{aligned}$$

Eq. 57

$$\begin{aligned}
\sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot r_{U_{p,q}} &= \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} \sum_{n=1}^{NSIT} \left( k_{fh1,n} \cdot p^l \cdot q^m \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [H_2]^{ofh1} + \right. \\
&k_{fh2,n} \cdot p^l \cdot q^m \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [H_2]^{ofh2} + \\
&k_{fm1,1,n} \cdot p^l \cdot q^m \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_1] + k_{fm1,2,n} \cdot p^l \cdot q^m \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_2] + \\
&k_{fm2,1,n} \cdot p^l \cdot q^m \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [M_1] + k_{fm2,2,n} \cdot p^l \cdot q^m \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [M_2] + \\
&k_{f1,n} \cdot p^l \cdot q^m \cdot [P_{p,q,n}] + k_{f2,n} \cdot p^l \cdot q^m \cdot [Q_{p,q,n}] + \\
&k_{fCC1,n} \cdot p^l \cdot q^m \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [CC]^{ofCC1} + k_{fCC2,n} \cdot p^l \cdot q^m \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [CC]^{ofCC2} + \\
&k_{ih1,n} \cdot p^l \cdot q^m \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [H_2]^{oth1} + k_{ih2,n} \cdot p^l \cdot q^m \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [H_2]^{oth2} + \\
&k_{im1,1,n} \cdot p^l \cdot q^m \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_1] + k_{im1,2,n} \cdot p^l \cdot q^m \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_2] + \\
&k_{im2,1,n} \cdot p^l \cdot q^m \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [M_1] + k_{im2,2,n} \cdot p^l \cdot q^m \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [M_2] + \\
&k_{t1,n} \cdot p^l \cdot q^m \cdot [P_{p,q,n}] + k_{t2,n} \cdot p^l \cdot q^m \cdot [Q_{p,q,n}] \\
&\left. k_{tCC1,n} \cdot p^l \cdot q^m \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [CC]^{otCC1} + k_{tCC2,n} \cdot p^l \cdot q^m \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [CC]^{otCC2} \right)
\end{aligned}$$

Invertendo os somatórios:

Eq. 58

$$\begin{aligned}
& \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot r_{U_{p,q}} = r_{\lambda_{m,n}} = \\
& \sum_{n=1}^{NSIT} \left( k_{fh1,n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [H_2]^{ofh1} + \right. \\
& k_{fh2,n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [H_2]^{ofh2} + \\
& k_{fm1,1,n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_1] + k_{fm1,2,n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_2] + \\
& k_{fm2,1,n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [M_1] + k_{fm2,2,n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [M_2] + \\
& k_{f1,n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot [P_{p,q,n}] + k_{f2,n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot [Q_{p,q,n}] + \\
& k_{fCC1,n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [CC]^{ofCC1} + \\
& k_{fCC2,n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [CC]^{ofCC2} + \\
& k_{th1,n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [H_2]^{oth1} + k_{th2,n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [H_2]^{oth2} + \\
& k_{tm1,1,n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_1] + k_{tm1,2,n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_2] + \\
& k_{tm2,1,n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [M_1] + k_{tm2,2,n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [M_2] + \\
& k_{t1,n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot [P_{p,q,n}] + k_{t2,n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot [Q_{p,q,n}] \\
& k_{iCC1,n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [CC]^{oiCC1} + \\
& k_{iCC2,n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [CC]^{oiCC2} \left. \right)
\end{aligned}$$

Eq. 59

$$\sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot r_{U_{p,q}} = r_{\lambda_{m,n}} =$$

$$\sum_{n=1}^{NSIT} \left( \begin{array}{l} \mu P_{l,m,n} \cdot \left( \begin{array}{l} k_{fh1,n} \cdot [H_2]^{ofh1} + k_{fm1,1,n} \cdot [M_1] + k_{fm1,2,n} \cdot [M_2] + \\ k_{f1,n} + k_{fCC1,n} \cdot [CC]^{ofCC1} + k_{th1,n} \cdot [H_2]^{oth1} + \\ k_{tm1,1,n} \cdot [M_1] + k_{tm1,2,n} \cdot [M_2] + k_{t1,n} + k_{tCC1,n} \cdot [CC]^{otCC1} \end{array} \right) + \\ \mu Q_{l,m,n} \cdot \left( \begin{array}{l} k_{fh2,n} \cdot [H_2]^{ofh2} + k_{fm2,2,n} \cdot [M_2] + k_{fm2,1,n} \cdot [M_1] + \\ k_{f2,n} + k_{fCC2,n} \cdot [CC]^{ofCC2} + k_{th2,n} \cdot [H_2]^{oth2} + \\ k_{tm2,2,n} \cdot [M_2] + k_{tm2,1,n} \cdot [M_1] + k_{t2,n} + k_{tCC2,n} \cdot [CC]^{otCC2} \end{array} \right) \end{array} \right)$$

Definindo os termos constantes, comuns a todos os momentos:

$$\text{Eq. 60} \quad r_{\lambda^{n,p}} = \left( \begin{array}{l} k_{fh1,n} \cdot [H_2]^{ofh1} + k_{fm1,1,n} \cdot [M_1] + k_{fm1,2,n} \cdot [M_2] + k_{f1,n} + \\ + k_{fCC1,n} \cdot [CC]^{ofCC1} + k_{tCC1,n} \cdot [CC]^{otCC1} + \\ k_{th1,n} \cdot [H_2]^{oth1} + k_{tm1,1,n} \cdot [M_1] + k_{tm1,2,n} \cdot [M_2] + k_{t1,n} \end{array} \right)$$

$$\text{Eq. 61} \quad r_{\lambda^{n,q}} = \left( \begin{array}{l} k_{fh2,n} \cdot [H_2]^{ofh2} + k_{fm2,2,n} \cdot [M_2] + k_{fm2,1,n} \cdot [M_1] + k_{f2,n} + \\ + k_{fCC2,n} \cdot [CC]^{ofCC2} + k_{tCC2,n} \cdot [CC]^{otCC2} + \\ + k_{th2,n} \cdot [H_2]^{oth2} + k_{tm2,2,n} \cdot [M_2] + k_{tm2,1,n} \cdot [M_1] + k_{t2,n} \end{array} \right)$$

$$\text{Eq. 62} \quad r_{\lambda_{m,n}} = \sum_{n=1}^{NSIT} (\mu P_{l,m,n} \cdot r_{\lambda^{n,p}} + \mu Q_{l,m,n} \cdot r_{\lambda^{n,q}})$$

#### 4.1.3.7.10. Polímero Vivo

É necessário calcular os momentos do polímero vivo para se calcular outras variáveis, entre as quais os momentos do polímero morto.

Para o polímero vivo do tipo P com uma unidade monomérica (p=1, q=0), tem-se:

Eq. 63

$$\begin{aligned}
r_{P_{1,0,n}} = & k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] - k_{p1,1,n} \cdot [P_{1,0,n}] \cdot [M_1] - k_{p1,2,n} \cdot [P_{1,0,n}] \cdot [M_2] - \\
& k_{f1,n} \cdot [P_{1,0,n}] \cdot [H_2]^{ofh1} + k_{fm1,1,n} \cdot \left( \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} [P_{p,q,n}] \right) \cdot [M_1] - \\
& k_{fm1,1,n} \cdot [P_{1,0,n}] \cdot [M_1] + k_{fm2,1,n} \cdot \left( \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} [Q_{p,q,n}] \right) \cdot [M_1] - \\
& k_{fm1,2,n} \cdot [P_{1,0,n}] \cdot [M_2] - k_{f1,n} \cdot [P_{1,0,n}] - k_{fCC1,n} \cdot [P_{1,0,n}] \cdot [CC]^{ofCC1} - \\
& k_{th1,n} \cdot [P_{1,0,n}] \cdot [H_2]^{oth1} - k_{tm1,1,n} \cdot [P_{1,0,n}] \cdot [M_1] - k_{tm1,2,n} \cdot [P_{1,0,n}] \cdot [M_2] - \\
& k_{t1,n} \cdot [P_{1,0,n}] - k_{tCC1,n} \cdot [P_{1,0,n}] \cdot [CC]^{otCC1}
\end{aligned}$$

Para o polímero vivo do tipo P com p,q unidades de monômero (p,q≠1,0) tem-se:

Eq. 64

$$\begin{aligned}
r_{P_{p,q,n}} = & -k_{p1,1,n} \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_1] - k_{p1,2,n} \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_2] + \\
& + k_{p1,1,n} \cdot [P_{p-1,q,n}] \cdot [M_1] + k_{p2,1,n} \cdot [Q_{p-1,q,n}] \cdot [M_1] - \\
& - k_{f1,n} \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [H_2]^{ofh1} - k_{fm1,1,n} \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_1] - k_{fm1,2,n} \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_2] - \\
& - k_{f1,n} \cdot [P_{p,q,n}] - k_{fCC1,n} \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [CC]^{ofCC1} - k_{th1,n} \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [H_2]^{oth1} - \\
& - k_{tm1,1,n} \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_1] - k_{tm1,2,n} \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_2] - k_{t1,n} \cdot [P_{p,q,n}] - \\
& - k_{tCC1,n} \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [CC]^{otCC1}
\end{aligned}$$

Em geral, para qualquer p,

$$\begin{aligned}
r_{p,q,n} = & \delta_{(1,0)(p,q)} \cdot k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] - k_{p1,1,n} \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_1] - \\
& - k_{p1,2,n} \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_2] + (1 - \delta_{(1,0)(p,q)}) \cdot k_{p1,1,n} \cdot [P_{p-1,q,n}] \cdot [M_1] + \\
& + (1 - \delta_{(1,0)(p,q)}) \cdot k_{p2,1,n} \cdot [Q_{p-1,q,n}] \cdot [M_1] - k_{fh1,n} \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [H_2]^{ofh1} + \\
& + \delta_{(1,0)(p,q)} \cdot k_{fm1,1,n} \cdot \left( \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} [P_{p,q,n}] \right) \cdot [M_1] - k_{fm1,1,n} \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_1] + \\
& + \delta_{(1,0)(p,q)} \cdot k_{fm2,1,n} \cdot \left( \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} [Q_{p,q,n}] \right) \cdot [M_1] - k_{fm1,2,n} \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_2] - \\
& - k_{f1,n} \cdot [P_{p,q,n}] - k_{fCC1,n} \cdot [P_{p,q0,n}] \cdot [CC]^{ofCC1} - k_{th1,n} \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [H_2]^{oth1} - \\
& - k_{tm1,1,n} \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_1] - k_{tm1,2,n} \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_2] - k_{t1,n} \cdot [P_{p,q,n}] - \\
& - k_{tCC1,n} \cdot [P_{p,q0,n}] \cdot [CC]^{otCC1}
\end{aligned}$$

Eq. 65

Onde  $\delta$  é o delta de Kronecker, o qual indica que os termos onde ele está presente só se aplicam ao par (1,0).

Usando a definição dos momentos, a taxa dos momentos pode ser obtida através do procedimento usual.

Eq.

66

$$\begin{aligned}
r_{\mu p_l, m, n} &= \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot r_{p, q, n} = \\
&= \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot \delta_{(1,0)(p,q)} \cdot k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] - \\
&- k_{p1,1,n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_1] - \\
&- k_{p1,2,n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_2] + \\
&+ k_{p1,1,n} \cdot \sum_{p=1}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot (1 - \delta_{(1,0)(p,q)}) \cdot [P_{p-1,q,n}] \cdot [M_1] + \\
&+ k_{p2,1,n} \cdot \sum_{p=1}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot (1 - \delta_{(1,0)(p,q)}) \cdot [Q_{p-1,q,n}] \cdot [M_1] - \\
&- k_{fh1,n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [H_2]^{ofh1} + \\
&+ k_{fm1,1,n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot \delta_{(1,0)(p,q)} \cdot \left( \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} [P_{p,q,n}] \right) \cdot [M_1] - \\
&- k_{fm1,1,n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_1] + \\
&+ k_{fm2,1,n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot \delta_{(1,0)(p,q)} \cdot \left( \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} [Q_{p,q,n}] \right) \cdot [M_1] - \\
&- k_{fm1,2,n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_2] - \\
&- k_{f1,n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot [P_{p,q,n}] - k_{fCC1,n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [CC]^{ofCC1} - \\
&- k_{th1,n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [H_2]^{oth1} - \\
&- k_{tm1,1,n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_1] - k_{tm1,2,n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_2] - \\
&- k_{t1,n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot [P_{p,q,n}] - k_{tCC1,n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [CC]^{otCC1}
\end{aligned}$$

Os termos com  $\delta$  só se aplicam ao par (1,0), logo os somatórios que o contêm podem ter o termo  $p^l \cdot q^m$  substituídos diretamente por  $1^l \cdot 0^m = 1$ . Os termos onde aparece  $1 - \delta$  têm o somatório em p começando em 1, já que o índice é p-1. Portanto, para estes termos, é possível fazer a seguinte mudança de variável:  $p=p+1$ , logo:

Eq. 67

$$\begin{aligned}
r_{\mu P_{l,m,n}} &= \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot r_{P_{p,q,n}} = \\
&= k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] - k_{p1,1,n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_1] - \\
&- k_{p1,2,n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_2] + \\
&+ \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} (p+1)^l \cdot q^m \cdot k_{p1,1,n} \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_1] + \\
&+ \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} (p+1)^l \cdot q^m \cdot k_{p2,1,n} \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [M_1] - \\
&- k_{fh1,n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [H_2]^{ofh1} + k_{fm1,1,n} \cdot \left( \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} [P_{p,q,n}] \right) \cdot [M_1] - \\
&- k_{fm1,1,n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_1] + k_{fm2,1,n} \cdot \left( \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} [Q_{p,q,n}] \right) \cdot [M_1] - \\
&- k_{fm1,2,n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_2] - k_{f1,n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot [P_{p,q,n}] - \\
&- k_{fCC1,n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot [P_{p,q,0,n}] \cdot [CC]^{ofCC1} - \\
&- k_{th1,n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [H_2]^{oth1} - k_{tm1,1,n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_1] - \\
&- k_{tm1,2,n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_2] - k_{t1,n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot [P_{p,q,n}] - \\
&- k_{tCC1,n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot [P_{p,q,0,n}] \cdot [CC]^{otCC1}
\end{aligned}$$

Usando a definição de momentos:

Eq. 68

$$\begin{aligned}
r_{\mu P_{l,m,n}} = & k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] - k_{p1,1,n} \cdot \mu P_{l,m,n} \cdot [M_1] - k_{p1,2,n} \cdot \mu P_{l,m,n} \cdot [M_2] + \\
& + \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} (p+1)^l \cdot q^m \cdot k_{p1,1,n} \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_1] + \\
& + \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} (p+1)^l \cdot q^m \cdot k_{p2,1,n} \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [M_1] - \\
& - k_{fh1,n} \cdot \mu P_{l,m,n} \cdot [H_2]^{ofH1} + k_{fm1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} \cdot [M_1] - k_{fm1,1,n} \cdot \mu P_{l,m,n} \cdot [M_1] + \\
& + k_{fm2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} \cdot [M_1] - k_{fm1,2,n} \cdot \mu P_{l,m,n} \cdot [M_2] - k_{f1,n} \cdot \mu P_{l,m,n} - \\
& - k_{fCC1,n} \cdot \mu P_{l,m,n} \cdot [CC]^{ofCC1} - k_{th1,n} \cdot \mu P_{l,m,n} \cdot [H_2]^{oth1} - k_{tm1,1,n} \cdot \mu P_{l,m,n} \cdot [M_1] - \\
& - k_{tm1,2,n} \cdot \mu P_{l,m,n} \cdot [M_2] - k_{t1,n} \cdot \mu P_{l,m,n} - k_{tCC1,n} \cdot \mu P_{l,m,n} \cdot [CC]^{otCC1}
\end{aligned}$$

Eq. 69

$$\begin{aligned}
r_{\mu P_{l,m,n}} = & k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + k_{fm1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} \cdot [M_1] + k_{fm2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} \cdot [M_1] - \\
& - (k_{p1,1,n} \cdot [M_1] + k_{p1,2,n} \cdot [M_2] + k_{fh1,n} \cdot [H_2]^{ofH1} + k_{fm1,1,n} \cdot [M_1] + \\
& + k_{fm1,2,n} \cdot [M_2] + k_{f1,n} + k_{fCC1,n} \cdot [CC]^{ofCC1} + k_{th1,n} \cdot [H_2]^{oth1} + \\
& + k_{tm1,1,n} \cdot [M_1] + k_{tm1,2,n} \cdot [M_2] + k_{t1,n} + k_{tCC1,n} \cdot [CC]^{otCC1}) \cdot \mu P_{l,m,n} + \\
& + \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} (p+1)^l \cdot q^m \cdot k_{p1,1,n} \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_1] + \\
& + \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} (p+1)^l \cdot q^m \cdot k_{p2,1,n} \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [M_1]
\end{aligned}$$

Ainda restam dois termos de somatórios não resolvidos. Em princípio, só interessam os três primeiros momentos. Logo, serão desenvolvidas as equações particulares para eles.

Para o momento de ordem zero em relação ao monômero 1:

Eq. 70

$$\begin{aligned}
r_{\mu P_{0,m,n}} = & k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + k_{fm1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} \cdot [M_1] + k_{fm2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} \cdot [M_1] - \\
& - (k_{p1,1,n} \cdot [M_1] + k_{p1,2,n} \cdot [M_2] + k_{fh1,n} \cdot [H_2]^{ofH1} + k_{fm1,1,n} \cdot [M_1] + \\
& + k_{fm1,2,n} \cdot [M_2] + k_{f1,n} + k_{fCC1,n} \cdot [CC]^{ofCC1} + k_{th1,n} \cdot [H_2]^{oth1} \\
& + k_{tm1,1,n} \cdot [M_1] + k_{tm1,2,n} \cdot [M_2] + k_{t1,n} + k_{tCC1,n} \cdot [CC]^{otCC1}) \cdot \mu P_{0,m,n} + \\
& + k_{p1,1,n} \cdot [M_1] \cdot \mu P_{0,m,n} + k_{p2,1,n} \cdot [M_1] \cdot \mu Q_{0,m,n}
\end{aligned}$$

Assumindo válida a QSSA (*Quasi Steady State Assumption*, consideração do estado “quase-estacionário”), tem-se:

$$\text{Eq. 71} \quad r_{\mu P_{0,m,n}} = 0$$

Substituindo a Eq. 70 na Eq. 71:

Eq. 72

$$\begin{aligned} & (k_{p_{1,1,n}} \cdot [M_1] + k_{p_{1,2,n}} \cdot [M_2] + k_{fh_{1,n}} \cdot [H_2]^{ofh1} + k_{fm_{1,1,n}} \cdot [M_1] + k_{fm_{1,2,n}} \cdot [M_2] \\ & + k_{f_{1,n}} + k_{f_{CC1,n}} \cdot [CC]^{ofCC1} + k_{th_{1,n}} \cdot [H_2]^{otH1} + k_{im_{1,1,n}} \cdot [M_1] + \\ & + k_{im_{1,2,n}} \cdot [M_2] + k_{t_{1,n}} + k_{t_{CC1,n}} \cdot [CC]^{otCC1}) \cdot \mu P_{0,m,n} - k_{fm_{1,1,n}} \cdot [M_1] \cdot \mu P_{0,0,n} - \\ & - k_{p_{1,1,n}} \cdot [M_1] = \\ & = k_{i_{1,n}} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + k_{fm_{2,1,n}} \cdot [M_1] \cdot \mu Q_{0,0,n} + k_{p_{2,1,n}} \cdot [M_1] \cdot \mu Q_{0,m,n} \end{aligned}$$

Cancelando os termos  $k_{p_{1,1,n}} \cdot [M_1]$ , a Eq. 72 se resume a:

$$\begin{aligned} & (k_{p_{1,2,n}} \cdot [M_2] + k_{fh_{1,n}} \cdot [H_2]^{ofh1} + k_{fm_{1,1,n}} \cdot [M_1] + \\ & + k_{fm_{1,2,n}} \cdot [M_2] + k_{f_{1,n}} + k_{f_{CC1,n}} \cdot [CC]^{ofCC1} + k_{th_{1,n}} \cdot [H_2]^{otH1} + \\ \text{Eq. 73} \quad & + k_{im_{1,1,n}} \cdot [M_1] + k_{im_{1,2,n}} \cdot [M_2] + k_{t_{1,n}} + k_{t_{CC1,n}} \cdot [CC]^{otCC1}) \cdot \mu P_{0,m,n} - \\ & - k_{fm_{1,1,n}} \cdot [M_1] \cdot \mu P_{0,0,n} = \\ & = k_{i_{1,n}} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + k_{fm_{2,1,n}} \cdot [M_1] \cdot \mu Q_{0,0,n} + k_{p_{2,1,n}} \cdot [M_1] \cdot \mu Q_{0,m,n} \end{aligned}$$

Definindo:

$$\begin{aligned} \text{Eq. 74} \quad f_{cP,n} & = k_{p_{1,2,n}} \cdot [M_2] + k_{fh_{1,n}} \cdot [H_2]^{ofh1} + k_{fm_{1,1,n}} \cdot [M_1] + k_{fm_{1,2,n}} \cdot [M_2] + k_{f_{1,n}} \\ & + k_{f_{CC1,n}} \cdot [CC]^{ofCC1} + k_{th_{1,n}} \cdot [H_2]^{otH1} + k_{im_{1,1,n}} \cdot [M_1] + k_{im_{1,2,n}} \cdot [M_2] + k_{t_{1,n}} + \\ & + k_{t_{CC1,n}} \cdot [CC]^{otCC1} \end{aligned}$$

$$\text{Eq. 75} \quad f_{m_{1,1,n}} = k_{fm_{1,1,n}} \cdot [M_1]$$

$$\text{Eq. 76} \quad f_{m2,1,n} = k_{fm2,1,n} \cdot [M_1]$$

$$\text{Eq. 77} \quad f_{p2,1,n} = k_{p2,1,n} \cdot [M_1]$$

$$\text{Eq. 78} \quad f_{2,1,n} = f_{m2,1,n} + f_{p2,1,n}$$

Substituindo as definições dadas pelas Eq. 74-Eq. 78 na Eq. 73, chega-se a:

$$\text{Eq. 79} \quad \begin{aligned} f_{cP,n} \cdot \mu P_{0,m,n} - f_{m1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} = \\ = k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + f_{m2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + f_{p2,1,n} \cdot \mu Q_{0,m,n} \end{aligned}$$

$$\text{Eq. 80}$$

$$\mu P_{0,m,n} = \frac{k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + f_{m2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + f_{p2,1,n} \cdot \mu Q_{0,m,n} + f_{m1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n}}{f_{cP,n}}$$

Analogamente para o momento do polímero vivo tipo Q, com p=0 e q=1:

$$\text{Eq. 81}$$

$$\begin{aligned} r_{Q_{0,1,n}} = & k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2] - k_{p2,1,n} \cdot [Q_{0,1,n}] \cdot [M_1] - k_{p2,2,n} \cdot [Q_{0,1,n}] \cdot [M_2] - \\ & - k_{fh2,n} \cdot [Q_{0,1,n}] \cdot [H_2]^{ofh2} + k_{fm2,2,n} \cdot \left( \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} [Q_{p,q,n}] \right) \cdot [M_2] - \\ & - k_{fm2,2,n} \cdot [Q_{0,1,n}] \cdot [M_2] + k_{fm1,2,n} \cdot \left( \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} [P_{p,q,n}] \right) \cdot [M_2] - \\ & - k_{fm2,1,n} \cdot [Q_{1,0,n}] \cdot [M_1] - k_{f2,n} \cdot [Q_{0,1,n}] - k_{fCC2,n} \cdot [Q_{0,1,n}] \cdot [CC]^{ofCC2} - \\ & - k_{th2,n} \cdot [Q_{0,1,n}] \cdot [H_2]^{oth2} - k_{tm2,1,n} \cdot [Q_{0,1,n}] \cdot [M_1] - k_{tm2,2,n} \cdot [Q_{0,1,n}] \cdot [M_2] - \\ & - k_{t2,n} \cdot [Q_{0,1,n}] - k_{tCC2,n} \cdot [Q_{0,1,n}] \cdot [CC]^{otCC2} \end{aligned}$$

Para o polímero vivo do tipo Q com p,q unidades de monômero (p,q≠0,1) tem-se:

Eq. 82

$$\begin{aligned}
 r_{Q_{p,q,n}} = & -k_{p2,1,n} \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [M_1] - k_{p2,2,n} \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [M_2] + \\
 & + k_{p2,2,n} \cdot [Q_{p,q-1,n}] \cdot [M_2] + k_{p1,2,n} \cdot [P_{p,q-1,n}] \cdot [M_2] - \\
 & - k_{fh2,n} \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [H_2]^{ofh2} - k_{fm2,2,n} \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [M_2] - k_{fm2,1,n} \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [M_1] - \\
 & - k_{f2,n} \cdot [Q_{p,q,n}] - k_{fCC2,n} \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [CC]^{ofCC2} - k_{th2,n} \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [H_2]^{oth2} - \\
 & - k_{tm2,2,n} \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [M_2] - k_{tm2,1,n} \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [M_1] - k_{t2,n} \cdot [Q_{p,q,n}] - \\
 & - k_{tCC2,n} \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [CC]^{otCC2}
 \end{aligned}$$

Em geral, para qualquer q:

$$\begin{aligned}
 r_{Q_{p,q,n}} = & \delta_{(0,1)(p,q)} \cdot k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2] - k_{p2,2,n} \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [M_2] - \\
 & - k_{p2,1,n} \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [M_1] + (1 - \delta_{(0,1)(p,q)}) \cdot k_{p2,2,n} \cdot [Q_{p,q-1,n}] \cdot [M_2] + \\
 & + (1 - \delta_{(0,1)(p,q)}) \cdot k_{p1,2,n} \cdot [P_{p,q-1,n}] \cdot [M_2] - k_{fh2,n} \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [H_2]^{ofh2} + \\
 & + \delta_{(0,1)(p,q)} \cdot k_{fm2,2,n} \cdot \left( \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} [Q_{p,q,n}] \right) \cdot [M_2] - k_{fm2,2,n} \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [M_2] + \\
 & + \delta_{(0,1)(p,q)} \cdot k_{fm1,2,n} \cdot \left( \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} [P_{p,q,n}] \right) \cdot [M_1] - k_{fm2,1,n} \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [M_1] - \\
 & - k_{f2,n} \cdot [Q_{p,q,n}] - k_{fCC2,n} \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [CC]^{ofCC2} - k_{th2,n} \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [H_2]^{oth2} - \\
 & - k_{tm2,2,n} \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [M_2] - k_{tm2,1,n} \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [M_1] - k_{t2,n} \cdot [Q_{p,q,n}] = \\
 & - k_{tCC2,n} \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [CC]^{otCC2}
 \end{aligned}$$

Eq. 83

Onde  $\delta$  é o delta de Kronecker, o qual indica que os termos onde ele está presente só se aplicam ao par (0,1).

Usando a definição dos momentos, a taxa dos momentos pode ser obtida através do procedimento usual.

Eq. 84

$$\begin{aligned}
r_{\mu Q_{l,m,n}} &= \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot r_{p,q,n} = \\
&= \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot \delta_{(0,1)(p,q)} \cdot k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2] - \\
&- k_{p2,2,n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [M_2] - \\
&- k_{p2,1,n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [M_1] + \\
&+ k_{p2,2,n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=1}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot (1 - \delta_{(0,1)(p,q)}) \cdot [P_{p,q-1,n}] \cdot [M_2] + \\
&+ k_{p1,2,n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=1}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot (1 - \delta_{(0,1)(p,q)}) \cdot [P_{p,q-1,n}] \cdot [M_2] - \\
&- k_{fh2,n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [H_2]^{ofh2} + \\
&+ k_{fm2,2,n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot \delta_{(0,1)(p,q)} \cdot \left( \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} [Q_{p,q,n}] \right) \cdot [M_2] - \\
&- k_{fm2,2,n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [M_2] + \\
&+ k_{fm1,2,n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot \delta_{(0,1)(p,q)} \cdot \left( \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} [P_{p,q,n}] \right) \cdot [M_2] - \\
&- k_{fm2,1,n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [M_1] - \\
&- k_{f2,n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot [Q_{p,q,n}] - k_{fCC2,n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [CC]^{ofCC2} - \\
&- k_{th2,n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [H_2]^{oth2} - \\
&- k_{tm2,2,n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [M_2] - k_{tm2,1,n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [M_1] - \\
&- k_{t2,n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot [Q_{p,q,n}] - k_{tCC2,n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [CC]^{otCC2}
\end{aligned}$$

Os termos com  $\delta$  só se aplicam ao par (0,1), logo os somatórios que o contêm podem ter o termo  $p^l \cdot q^m$  substituídos diretamente por  $0^l \cdot 1^m = 1$ . Os termos onde aparece  $1 - \delta$  têm o somatório em q começando em 1, já que o índice é q-1. Portanto, para estes termos, é possível fazer a seguinte mudança de variável:  $q=q+1$ , logo:

Eq. 85

$$\begin{aligned}
r_{\mu Q_l, m, n} &= \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot r_{p, q, n} = \\
&= k_{i2, n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2] - k_{p2, 2, n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot [Q_{p, q, n}] \cdot [M_2] - \\
&- k_{p2, 1, n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot [Q_{p, q, n}] \cdot [M_1] + \\
&+ k_{p2, 2, n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p \cdot (q+1)^m \cdot [P_{p, q, n}] \cdot [M_2] + \\
&+ k_{p1, 2, n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot (q+1)^m \cdot [P_{p, q, n}] \cdot [M_2] - \\
&- k_{fh2, n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot [Q_{p, q, n}] \cdot [H_2]^{ofh2} + k_{fm2, 2, n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} [Q_{p, q, n}] \cdot [M_2] - \\
&- k_{fm2, 2, n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot [Q_{p, q, n}] \cdot [M_2] + k_{fm1, 2, n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} [P_{p, q, n}] \cdot [M_2] - \\
&- k_{fm2, 1, n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot [Q_{p, q, n}] \cdot [M_1] - \\
&- k_{f2, n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot [Q_{p, q, n}] - k_{fCC2, n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot [Q_{p, q, n}] \cdot [CC]^{ofCC2} - \\
&- k_{ih2, n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot [Q_{p, q, n}] \cdot [H_2]^{oth2} - \\
&- k_{im2, 2, n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot [Q_{p, q, n}] \cdot [M_2] - k_{im2, 1, n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot [Q_{p, q, n}] \cdot [M_1] - \\
&- k_{i2, n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot [Q_{p, q, n}] - k_{iCC2, n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot [Q_{p, q, n}] \cdot [CC]^{otCC2}
\end{aligned}$$

Usando a definição de momentos,

Eq. 86

$$\begin{aligned}
r_{\mu Q_{l,m,n}} &= \\
&= k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2] - k_{p2,2,n} \cdot \mu Q_{l,m,n} \cdot [M_2] - k_{p2,1,n} \cdot \mu Q_{l,m,n} \cdot [M_1] + \\
&+ k_{p2,2,n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot (q+1)^m \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [M_2] + \\
&+ k_{p1,2,n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot (q+1)^m \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_2] - \\
&- k_{fh2,n} \cdot \mu Q_{l,m,n} \cdot [H_2]^{ofh2} + k_{fm2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} \cdot [M_2] - k_{fm2,2,n} \cdot \mu Q_{l,m,n} \cdot [M_2] + \\
&+ k_{fm1,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} \cdot [M_2] - k_{fm2,1,n} \cdot \mu Q_{l,m,n} \cdot [M_1] - k_{f2,n} \cdot \mu Q_{l,m,n} - \\
&- k_{fCC2,n} \cdot \mu Q_{l,m,n} \cdot [CC]^{ofCC2} - k_{th2,n} \cdot \mu Q_{l,m,n} \cdot [H_2]^{oth2} - k_{tm2,2,n} \cdot \mu Q_{l,m,n} \cdot [M_2] - \\
&- k_{tm2,1,n} \cdot \mu Q_{l,m,n} \cdot [M_1] - k_{t2,n} \cdot \mu Q_{l,m,n} - k_{tCC2,n} \cdot \mu Q_{l,m,n} \cdot [CC]^{otCC2}
\end{aligned}$$

Eq. 87

$$\begin{aligned}
r_{\mu Q_{l,m,n}} &= \\
&= k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2] + k_{fm2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} \cdot [M_2] + k_{fm1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} \cdot [M_2] - \\
&- (k_{p2,2,n} \cdot [M_2] + k_{p2,1,n} \cdot [M_1] + k_{fh2,n} \cdot [H_2]^{ofh2} + k_{fm2,2,n} \cdot [M_2] + \\
&+ k_{fm2,1,n} \cdot [M_1] + k_{f2,n} + k_{fCC2,n} \cdot [CC]^{ofCC2} + k_{th2,n} \cdot [H_2]^{oth2} + \\
&+ k_{tm2,2,n} \cdot [M_2] + k_{tm2,1,n} \cdot [M_1] + k_{t2,n} + k_{tCC2,n} \cdot [CC]^{otCC2}) \\
&+ k_{p2,2,n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot (q+1)^m \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [M_2] + \\
&+ k_{p1,2,n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot (q+1)^m \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_2]
\end{aligned}$$

Para o momento de ordem zero em relação ao monômero 1:

Eq. 88

$$\begin{aligned}
r_{\mu Q_{l,0,n}} &= \\
&= k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2] + k_{fm2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} \cdot [M_2] + k_{fm1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} \cdot [M_2] - \\
&- (k_{p2,2,n} \cdot [M_2] + k_{p2,1,n} \cdot [M_1] + k_{fh2,n} \cdot [H_2]^{ofh2} + k_{fm2,2,n} \cdot [M_2] + \\
&+ k_{fm2,1,n} \cdot [M_1] + k_{f2,n} + k_{fCC2,n} \cdot [CC]^{ofCC2} + k_{th2,n} \cdot [H_2]^{oth2} + \\
&+ k_{tm2,2,n} \cdot [M_2] + k_{tm2,1,n} \cdot [M_1] + k_{t2,n} + k_{tCC2,n} \cdot [CC]^{otCC2}) \cdot \mu Q_{l,0,n} + \\
&+ k_{p2,2,n} \cdot \mu Q_{l,0,n} \cdot [M_2] + k_{p1,2,n} \cdot \mu P_{l,0,n} \cdot [M_2]
\end{aligned}$$

Assumindo válida a QSSA, tem-se:

$$\text{Eq. 89} \quad r_{\mu Q_{l,0,n}} = 0$$

Substituindo a Eq. 88 na Eq. 89,

$$\begin{aligned} \text{Eq. 90} \quad & (k_{p2,2,n} \cdot [M_2] + k_{p2,1,n} \cdot [M_1] + k_{fh2,n} \cdot [H_2]^{ofh2} + k_{fm2,2,n} \cdot [M_2] + \\ & + k_{fm2,1,n} \cdot [M_1] + k_{f2,n} + k_{fCC2,n} \cdot [CC]^{ofCC2} + k_{th2,n} \cdot [H_2]^{oth2} + \\ & + k_{im2,2,n} \cdot [M_2] + k_{im2,1,n} \cdot [M_1] + k_{t2,n} + k_{tCC2,n} \cdot [CC]^{otCC2}) \cdot \mu Q_{l,0,n} - \\ & - k_{p2,2,n} \cdot \mu Q_{l,0,n} \cdot [M_2] - k_{fm2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} \cdot [M_2] = \\ & k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2] + k_{fm1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} \cdot [M_2] + k_{p1,2,n} \cdot \mu P_{l,0,n} \cdot [M_2] \end{aligned}$$

Cancelando os termos  $k_{p2,2,n} \cdot [M_2]$ , a Eq. 90 se resume a:

$$\begin{aligned} \text{Eq. 91} \quad & (k_{p2,1,n} \cdot [M_1] + k_{fh2,n} \cdot [H_2]^{ofh2} + k_{fm2,2,n} \cdot [M_2] + \\ & + k_{fm2,1,n} \cdot [M_1] + k_{f2,n} + k_{fCC2,n} \cdot [CC]^{ofCC2} + k_{th2,n} \cdot [H_2]^{oth2} + \\ & + k_{im2,2,n} \cdot [M_2] + k_{im2,1,n} \cdot [M_1] + k_{t2,n} + k_{tCC2,n} \cdot [CC]^{otCC2}) \cdot \mu Q_{l,0,n} - \\ & - k_{fm2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} \cdot [M_2] = \\ & = k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2] + k_{fm1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} \cdot [M_2] + k_{p1,2,n} \cdot \mu P_{l,0,n} \cdot [M_2] \end{aligned}$$

Definindo:

Eq. 92

$$\begin{aligned} f_{cQ,n} = & k_{p2,1,n} \cdot [M_1] + k_{fh2,n} \cdot [H_2]^{ofh2} + k_{fm2,2,n} \cdot [M_2] + k_{fm2,1,n} \cdot [M_1] + k_{f2,n} + \\ & k_{fCC2,n} \cdot [CC]^{ofCC2} + k_{th2,n} \cdot [H_2]^{oth2} + k_{im2,2,n} \cdot [M_2] + k_{im2,1,n} \cdot [M_1] + k_{t2,n} + \\ & k_{tCC2,n} \cdot [CC]^{otCC2} \end{aligned}$$

$$\text{Eq. 93} \quad f_{m2,2,n} = k_{fm2,2,n} \cdot [M_2]$$

$$\text{Eq. 94} \quad f_{m1,2,n} = k_{fm1,2,n} \cdot [M_2]$$

$$\text{Eq. 95} \quad f_{p1,2,n} = k_{p1,2,n} \cdot [M_2]$$

$$\text{Eq. 96} \quad f_{1,2,n} = f_{m1,2,n} + f_{p1,2,n}$$

Substituindo as definições dadas pelas Eq. 92-Eq. 96 na Eq. 91, chega-se a:

$$\text{Eq. 97} \quad \begin{aligned} f_{cQ,n} \cdot \mu Q_{l,0,n} - f_{m2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} = \\ = k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2] + f_{m1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + f_{p1,2,n} \cdot \mu P_{l,0,n} \end{aligned}$$

$$\text{Eq. 98} \quad \boxed{\mu Q_{l,0,n} = \frac{k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2] + f_{m1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + f_{p1,2,n} \cdot \mu P_{l,0,n} + f_{m2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n}}{f_{cQ,n}}}$$

Para o momento 0,0:

$$\text{Eq. 99} \quad (f_{cP,n} - f_{m1,1,n}) \cdot \mu P_{0,0,n} = k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + f_{2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n}$$

Analogamente, para Q:

$$\text{Eq. 100} \quad (f_{cQ,n} - f_{m2,2,n}) \cdot \mu Q_{0,0,n} = k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2] + f_{1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n}$$

Portanto:

$$\text{Eq. 101} \quad (f_{cP,n} - f_{m1,1,n}) \cdot \mu P_{0,0,n} = k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + f_{2,1,n} \cdot \frac{k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2] + f_{1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n}}{(f_{cQ,n} - f_{m2,2,n})}$$

$$\text{Eq. 102} \quad \mu P_{0,0,n} \cdot \left( f_{cP,n} - f_{m1,1,n} - \frac{f_{2,1,n} \cdot f_{1,2,n}}{f_{cQ,n} - f_{m2,2,n}} \right) = k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + \frac{f_{2,1,n} \cdot k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2]}{f_{cQ,n} + f_{m2,2,n}}$$

$$\text{Eq. 103} \quad \mu P_{0,0,n} = \frac{k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + \frac{f_{2,1,n} \cdot k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2]}{f_{cQ,n} - f_{m2,2,n}}}{\left( f_{cP,n} - f_{m1,1,n} - \frac{f_{2,1,n} \cdot f_{1,2,n}}{f_{cQ,n} - f_{m2,2,n}} \right)}$$

$$\text{Eq. 104} \quad \mu P_{0,0,n} = \frac{(f_{cQ,n} - f_{m2,2,n}) \cdot k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + f_{2,1,n} \cdot k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2]}{(f_{cP,n} - f_{m1,1,n}) \cdot (f_{cQ,n} - f_{m2,2,n}) - f_{2,1,n} \cdot f_{1,2,n}}$$

Analogamente:

$$\text{Eq. 105} \quad \mu Q_{0,0,n} = \frac{(f_{cP,n} - f_{m1,1,n}) \cdot k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2] + f_{1,2,n} \cdot k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1]}{(f_{cQ,n} - f_{m2,2,n}) \cdot (f_{cP,n} - f_{m1,1,n}) - f_{1,2,n} \cdot f_{2,1,n}}$$

Para os momentos de ordem um em relação ao monômero 1, da Eq. 69:



Assumindo a QSSA:

$$\begin{aligned}
 \text{Eq. 109} \quad & \left( k_{p1,2,n} \cdot [M_2] + k_{fh1,n} \cdot [H_2]^{ofh1} + k_{fm1,1,n} \cdot [M_1] + \right. \\
 & + k_{fm1,2,n} \cdot [M_2] + k_{f1,n} + k_{fCC1,n} \cdot [CC]^{ofCC1} + k_{th1,n} \cdot [H_2]^{oth1} + \\
 & \left. + k_{m1,1,n} \cdot [M_1] + k_{m1,2,n} \cdot [M_2] + k_{t1,n} + k_{iCC1,n} \cdot [CC]^{otCC1} \right) \cdot \mu P_{1,m,n} - \\
 & - k_{p1,1,n} \cdot [M_1] \cdot \mu P_{0,m,n} - k_{fm1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} \cdot [M_1] = \\
 & = k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + k_{fm2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} \cdot [M_1] + \\
 & + k_{p2,1,n} \cdot [M_1] \cdot \mu Q_{1,m,n} + k_{p2,1,n} \cdot [M_1] \cdot \mu Q_{0,m,n}
 \end{aligned}$$

Usando as definições dadas pelas Eq. 92-Eq. 96, a Eq. 109 pode ser reescrita:

$$\text{Eq. 110} \quad \boxed{
 \begin{aligned}
 & f_{cP,n} \cdot \mu P_{1,m,n} - f_{p1,1,n} \cdot \mu P_{0,m,n} - f_{m1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} = \\
 & = k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + f_{m2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + f_{p2,1,n} \cdot \mu Q_{1,m,n} + f_{p2,1,n} \cdot \mu Q_{0,m,n}
 \end{aligned}
 }$$

Analogamente para o momento de ordem 1 em relação ao monômero 2:

$$\text{Eq. 111} \quad \boxed{
 \begin{aligned}
 & f_{cQ,n} \cdot \mu Q_{1,1,n} - f_{p2,2,n} \cdot \mu Q_{1,0,n} - f_{m2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} \\
 & = k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2] + f_{m1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + f_{p1,2,n} \cdot \mu P_{1,0,n} + f_{p1,2,n} \cdot \mu P_{1,1,n}
 \end{aligned}
 }$$

Para m=0, a fim de calcular  $\mu P_{1,0,n}$ , da Eq. 111:

$$\text{Eq. 112} \quad \begin{aligned}
 & f_{cP,n} \cdot \mu P_{1,0,n} - f_{p1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} - f_{m1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} = \\
 & = k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + f_{m2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + f_{p2,1,n} \cdot \mu Q_{1,0,n} + f_{p2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n}
 \end{aligned}$$

Para resolver a Eq. 112 para  $\mu P_{1,0,n}$ , é necessário obter  $\mu Q_{1,0,n}$ . Da Eq. 98, isso é possível ao fazer l=1. Logo:

$$\text{Eq. 113} \quad \mu Q_{1,0,n} = \frac{k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2] + f_{m1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + f_{p1,2,n} \cdot \mu P_{1,0,n} + f_{m2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n}}{f_{cQ,n}}$$

Substituindo a Eq. 113 na Eq. 112:

$$\text{Eq. 114} \quad \begin{aligned} f_{cP,n} \cdot \mu P_{1,0,n} &= k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + f_{p1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + f_{m1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + \\ &+ f_{m2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + f_{p2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + \\ &+ f_{p2,1,n} \cdot \frac{k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2] + f_{m1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + f_{p1,2,n} \cdot \mu P_{1,0,n} + f_{m2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n}}{f_{cQ,n}} \end{aligned}$$

$$\text{Eq. 115} \quad \begin{aligned} \left( f_{cP,n} - \frac{f_{p2,1,n} \cdot f_{p1,2,n}}{f_{cQ,n}} \right) \cdot \mu P_{1,0,n} &= k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + f_{p1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + \\ &+ f_{m1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + f_{m2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + f_{p2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + \\ &+ f_{p2,1,n} \cdot \frac{k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2] + f_{m1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + f_{m2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n}}{f_{cQ,n}} \end{aligned}$$

$$\text{Eq. 116} \quad \begin{aligned} (f_{cP,n} \cdot f_{cQ,n} - f_{p2,1,n} \cdot f_{p1,2,n}) \cdot \mu P_{1,0,n} &= \\ &(k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + f_{p1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + f_{m1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + \\ &+ f_{m2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + f_{p2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n}) \cdot f_{cQ,n} + \\ &+ f_{p2,1,n} \cdot (k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2] + f_{m1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + f_{m2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n}) \end{aligned}$$

$$\text{Eq. 117} \quad \mu P_{1,0,n} = \frac{(k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + f_{p1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + f_{m1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + f_{m2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + f_{p2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n}) \cdot f_{cQ,n} + f_{p2,1,n} \cdot (k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2] + f_{m1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + f_{m2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n})}{f_{cP,n} \cdot f_{cQ,n} - f_{p2,1,n} \cdot f_{p1,2,n}}$$

Para calcular o momento de ordem 1 em relação ao monômero 2,  $\mu Q_{0,1}$ , a partir da Eq. 111, faz-se  $l=0$  e  $m=1$ :

$$\text{Eq. 118} \quad \begin{aligned} & f_{cQ,n} \cdot \mu Q_{0,1,n} - f_{p2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} - f_{m2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} \\ & = k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2] + f_{m1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + f_{p1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + f_{p1,2,n} \cdot \mu P_{0,1,n} \end{aligned}$$

Para resolver a Eq. 118 para  $\mu Q_{0,1,n}$ , é necessário obter  $\mu P_{0,1,n}$ . Da Eq. 98, isso é possível ao fazer  $m=1$ . Logo:

$$\text{Eq. 119} \quad \boxed{\mu P_{0,1,n} = \frac{k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + f_{m2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + f_{p2,1,n} \cdot \mu Q_{0,1,n} + f_{m1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n}}{f_{cP,n}}}$$

Substituindo a Eq. 119 na Eq. 118:

$$\text{Eq. 120} \quad \begin{aligned} & f_{cQ,n} \cdot \mu Q_{0,1,n} = \\ & f_{p2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + f_{m2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + \\ & + k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2] + f_{m1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + f_{p1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} \\ & + f_{p1,2,n} \cdot \frac{k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + f_{m2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + f_{p2,1,n} \cdot \mu Q_{0,1,n} + f_{m1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n}}{f_{cP,n}} \end{aligned}$$

$$\text{Eq. 121} \quad \begin{aligned} & \left( f_{cQ,n} - \frac{f_{p1,2,n} \cdot f_{p2,1,n}}{f_{cP,n}} \right) \cdot \mu Q_{0,1,n} = \\ & = f_{p2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + f_{m2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2] + f_{m1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} \\ & + f_{p1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + f_{p1,2,n} \cdot \frac{k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + f_{m2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + f_{m1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n}}{f_{cP,n}} \end{aligned}$$

$$\text{Eq. 122} \quad \begin{aligned} & (f_{cP,n} \cdot f_{cQ,n} - f_{p1,2,n} \cdot f_{p2,1,n}) \mu Q_{0,1,n} = \\ & = (f_{p2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + f_{m2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2] + \\ & + f_{m1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + f_{p1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n}) \cdot f_{cP,n} + \\ & + f_{p1,2,n} \cdot (k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + f_{m2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + f_{m1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Eq. 123} \quad \mu Q_{0,1,n} = & \frac{(f_{p2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + f_{m2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2] + \\
 & + f_{m1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + f_{p1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n}) \cdot f_{cP,n} + \\
 & + f_{p1,2,n} \cdot (k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + f_{m2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + f_{m1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n})}{f_{cP,n} \cdot f_{cQ,n} - f_{p1,2,n} \cdot f_{p2,1,n}}
 \end{aligned}$$

Para os momentos de ordem dois em relação ao monômero 1, da Eq. 69:

$$\begin{aligned}
 \text{Eq. 124} \quad & \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} (p+1)^l \cdot q^m \cdot k_{p1,1,n} \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_1] + \\
 & + \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} (p+1)^l \cdot q^m \cdot k_{p2,1,n} \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [M_1] = \\
 & = \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} (p+1)^2 \cdot q^m \cdot k_{p1,1,n} \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_1] + \\
 & + \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} (p+1)^2 \cdot q^m \cdot k_{p2,1,n} \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [M_1] = \\
 & = \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} (p^2 + 2 \cdot p + 1) \cdot q^m \cdot k_{p1,1,n} \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_1] + \\
 & + \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} (p^2 + 2 \cdot p + 1) \cdot q^m \cdot k_{p2,1,n} \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [M_1] = \\
 & = k_{p1,1,n} \cdot [M_1] \cdot \mu P_{2,m,n} + 2 \cdot k_{p1,1,n} \cdot [M_1] \cdot \mu P_{1,m,n} + k_{p1,1,n} \cdot [M_1] \cdot \mu P_{0,m,n} + \\
 & + k_{p2,1,n} \cdot [M_1] \cdot \mu Q_{2,m,n} + 2 \cdot k_{p2,1,n} \cdot [M_1] \cdot \mu Q_{1,m,n} + k_{p2,1,n} \cdot [M_1] \cdot \mu Q_{0,m,n}
 \end{aligned}$$

Substituindo a Eq. 124 na Eq. 69:

Eq. 125

$$\begin{aligned}
 r_{\mu P_{2,m,n}} = & k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + k_{fm1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} \cdot [M_1] + k_{fm2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} \cdot [M_1] - \\
 & - (k_{p1,1,n} \cdot [M_1] + k_{p1,2,n} \cdot [M_2] + k_{fh1,n} \cdot [H_2]^{ofh1} + k_{fm1,1,n} \cdot [M_1] + \\
 & + k_{fm1,2,n} \cdot [M_2] + k_{f1,n} + k_{fCC1,n} \cdot [CC]^{ofCC1} + k_{th1,n} \cdot [H_2]^{oth1} + \\
 & + k_{tm1,1,n} \cdot [M_1] + k_{tm1,2,n} \cdot [M_2] + k_{t1,n} + k_{tCC1,n} \cdot [CC]^{otCC1}) \cdot \mu P_{2,m,n} + \\
 & + k_{p1,1,n} \cdot [M_1] \cdot \mu P_{2,m,n} + 2 \cdot k_{p1,1,n} \cdot [M_1] \cdot \mu P_{1,m,n} + k_{p1,1,n} \cdot [M_1] \cdot \mu P_{0,m,n} + \\
 & + k_{p2,1,n} \cdot [M_1] \cdot \mu Q_{2,m,n} + 2 \cdot k_{p2,1,n} \cdot [M_1] \cdot \mu Q_{1,m,n} + k_{p2,1,n} \cdot [M_1] \cdot \mu Q_{0,m,n}
 \end{aligned}$$

Assumindo a QSSA:

Eq. 126

$$\begin{aligned}
& \left( k_{p1,1,n} \cdot [M_1] + k_{p1,2,n} \cdot [M_2] + k_{fh1,n} \cdot [H_2]^{ofh1} + k_{fm1,1,n} \cdot [M_1] + \right. \\
& \quad \left. + k_{fm1,2,n} \cdot [M_2] + k_{f1,n} + k_{fCC1,n} \cdot [CC]^{ofCC1} + k_{th1,n} \cdot [H_2]^{oth1} + \right. \\
& \quad \left. + k_{tm1,1,n} \cdot [M_1] + k_{tm1,2,n} \cdot [M_2] + k_{t1,n} + k_{tCC1,n} \cdot [CC]^{otCC1} \right) \cdot \mu P_{2,m,n} - \\
& - k_{p1,1,n} \cdot [M_1] \cdot \mu P_{2,m,n} - 2 \cdot k_{p1,1,n} \cdot [M_1] \cdot \mu P_{1,m,n} - k_{p1,1,n} \cdot [M_1] \cdot \mu P_{0,m,n} \\
& = k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + k_{fm1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} \cdot [M_1] + k_{fm2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} \cdot [M_1] \\
& \quad + k_{p2,1,n} \cdot [M_1] \cdot \mu Q_{2,m,n} + 2 \cdot k_{p2,1,n} \cdot [M_1] \cdot \mu Q_{1,m,n} + k_{p2,1,n} \cdot [M_1] \cdot \mu Q_{0,m,n} +
\end{aligned}$$

Eq. 127

$$\begin{aligned}
& \left( k_{p1,2,n} \cdot [M_2] + k_{fh1,n} \cdot [H_2]^{ofh1} + k_{fm1,1,n} \cdot [M_1] + \right. \\
& \quad \left. + k_{fm1,2,n} \cdot [M_2] + k_{f1,n} + k_{fCC1,n} \cdot [CC]^{ofCC1} + k_{th1,n} \cdot [H_2]^{oth1} + \right. \\
& \quad \left. + k_{tm1,1,n} \cdot [M_1] + k_{tm1,2,n} \cdot [M_2] + k_{t1,n} + k_{tCC1,n} \cdot [CC]^{otCC1} \right) \cdot \mu P_{2,m,n} - \\
& - 2 \cdot k_{p1,1,n} \cdot [M_1] \cdot \mu P_{1,m,n} - k_{p1,1,n} \cdot [M_1] \cdot \mu P_{0,m,n} \\
& = k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + k_{fm1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} \cdot [M_1] + k_{fm2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} \cdot [M_1] \\
& \quad + k_{p2,1,n} \cdot [M_1] \cdot \mu Q_{2,m,n} + 2 \cdot k_{p2,1,n} \cdot [M_1] \cdot \mu Q_{1,m,n} + k_{p2,1,n} \cdot [M_1] \cdot \mu Q_{0,m,n}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& f_{cP,n} \cdot \mu P_{2,m,n} - 2 \cdot f_{p1,1,n} \cdot \mu P_{1,m,n} - f_{p1,1,n} \cdot \mu P_{0,m,n} = \\
\text{Eq. 128} \quad & = k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + f_{m1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + f_{m2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} \\
& \quad + f_{p2,1,n} \cdot \mu Q_{2,m,n} + 2 \cdot f_{p2,1,n} \cdot \mu Q_{1,m,n} + f_{p2,1,n} \cdot \mu Q_{0,m,n}
\end{aligned}$$

Eq. 129

$$\begin{aligned}
& \mu P_{2,m,n} = \\
& \quad k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + 2 \cdot f_{p1,1,n} \cdot \mu P_{1,m,n} + f_{p1,1,n} \cdot \mu P_{0,m,n} + f_{m1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + \\
& \quad + f_{m2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + f_{p2,1,n} \cdot \mu Q_{2,m,n} + 2 \cdot f_{p2,1,n} \cdot \mu Q_{1,m,n} + f_{p2,1,n} \cdot \mu Q_{0,m,n} \\
& = \frac{\quad}{f_{cP,n}}
\end{aligned}$$

Analogamente:

Eq. 130

$$\mu Q_{l,2,n} = \frac{k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2] + 2 \cdot f_{p2,2,n} \cdot \mu Q_{l,1,n} + f_{p2,2,n} \cdot \mu Q_{l,0,n} + f_{m2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + f_{m1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + f_{p1,2,n} \cdot \mu P_{l,2,n} + 2 \cdot f_{p1,2,n} \cdot \mu P_{l,1,n} + f_{p1,2,n} \cdot \mu P_{l,0,n}}{f_{cQ,n}}$$

Para m=0:

$$\text{Eq. 131} \quad \mu P_{2,0,n} = \frac{k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + 2 \cdot f_{p1,1,n} \cdot \mu P_{1,0,n} + f_{p1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + f_{m1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + f_{m2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + f_{p2,1,n} \cdot \mu Q_{2,0,n} + 2 \cdot f_{p2,1,n} \cdot \mu Q_{1,0,n} + f_{p2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n}}{f_{cP,n}}$$

Entretanto, para calcular  $\mu P_{2,0}$ , é necessário conhecer  $\mu Q_{2,0}$ , que pode ser obtido da Eq. 98, fazendo-se  $l=2$ . Logo:

Eq. 132

$$\mu Q_{2,0,n} = \frac{k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2] + f_{m1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + f_{p1,2,n} \cdot \mu P_{2,0,n} + f_{m2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n}}{f_{cQ,n}}$$

Substituindo a Eq. 132 na Eq. 131:

Eq. 133

$$\mu P_{2,0,n} = \frac{k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + 2 \cdot f_{p1,1,n} \cdot \mu P_{1,0,n} + f_{p1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + f_{m1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + f_{m2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + 2 \cdot f_{p2,1,n} \cdot \mu Q_{1,0,n} + f_{p2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n}}{f_{cP,n}} + \frac{f_{p2,1,n}}{f_{cP,n}} \cdot \frac{k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2] + f_{m1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + f_{p1,2,n} \cdot \mu P_{2,0,n} + f_{m2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n}}{f_{cQ,n}}$$

$$\begin{aligned}
 \mu P_{2,0,n} \cdot \left( 1 - \frac{f_{p2,1,n}}{f_{cP,n}} \cdot \frac{f_{p1,2,n}}{f_{cQ,n}} \right) &= \mu P_{2,0,n} \cdot \left( \frac{f_{cP,n} \cdot f_{cQ,n} - f_{p2,1,n} \cdot f_{p1,2,n}}{f_{cP,n} \cdot f_{cQ,n}} \right) \\
 \text{Eq. 134} \quad &\left( \begin{aligned} &k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + 2 \cdot f_{p1,1,n} \cdot \mu P_{1,0,n} + \\ &+ f_{p1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + f_{m1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + \\ &+ f_{m2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + 2 \cdot f_{p2,1,n} \cdot \mu Q_{1,0,n} + f_{p2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} \end{aligned} \right) \cdot f_{cQ,n} + \\
 &= \frac{\left( k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2] + f_{m1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + f_{m2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} \right) \cdot f_{p2,1,n}}{f_{cP,n} \cdot f_{cQ,n}}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \mu P_{2,0,n} &= \\
 \text{Eq. 135} \quad &\left( \begin{aligned} &k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + 2 \cdot f_{p1,1,n} \cdot \mu P_{1,0,n} + \\ &+ f_{p1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + f_{m1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + \\ &+ f_{m2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + 2 \cdot f_{p2,1,n} \cdot \mu Q_{1,0,n} + f_{p2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} \end{aligned} \right) \cdot f_{cQ,n} + \\
 &= \frac{\left( k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2] + f_{m1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + f_{m2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} \right) \cdot f_{p2,1,n}}{f_{cP,n} \cdot f_{cQ,n} - f_{p2,1,n} \cdot f_{p1,2,n}}
 \end{aligned}$$

Para os momentos de ordem dois em relação ao monômero 2,  $\mu Q_{0,2}$ , fazendo  $l=2$  na Eq. 130:

$$\begin{aligned}
 \text{Eq. 136} \quad &\mu Q_{0,2,n} = \\
 &k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2] + 2 \cdot f_{p2,2,n} \cdot \mu Q_{0,1,n} + f_{p2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + f_{m2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + \\
 &+ f_{m1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + f_{p1,2,n} \cdot \mu P_{0,2,n} + 2 \cdot f_{p1,2,n} \cdot \mu P_{0,1,n} + f_{p1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} \\
 &= \frac{\quad}{f_{cQ,n}}
 \end{aligned}$$

Entretanto, para calcular  $\mu Q_{0,2}$ , é necessário conhecer  $\mu P_{0,2}$ , que pode ser obtido da Eq. 80, fazendo-se  $m=2$ . Logo:

$$\text{Eq. 137} \quad \mu P_{0,2,n} = \frac{k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + f_{m2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + f_{p2,1,n} \cdot \mu Q_{0,2,n} + f_{m1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n}}{f_{cP,n}}$$

Portanto, substituindo a Eq. 137 na Eq. 136 para calcular  $\mu Q_{0,2}$ :

Eq. 138

$$\begin{aligned} \mu Q_{0,2,n} = & k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2] + 2 \cdot f_{p2,2,n} \cdot \mu Q_{0,1,n} + f_{p2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + f_{m2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + \\ & + f_{m1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + 2 \cdot f_{p1,2,n} \cdot \mu P_{0,1,n} + f_{p1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} \\ = & \frac{f_{cQ,n}}{f_{cQ,n}} \\ + \frac{f_{p1,2,n}}{f_{cQ,n}} \cdot & \frac{k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + f_{m2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + f_{p2,1,n} \cdot \mu Q_{0,2,n} + f_{m1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n}}{f_{cP,n}} \end{aligned}$$

Eq. 139

$$\begin{aligned} \mu Q_{0,2,n} \cdot \left( 1 - \frac{f_{p1,2,n} \cdot f_{p2,1,n}}{f_{cQ,n} \cdot f_{cP,n}} \right) = & \mu Q_{0,2,n} \cdot \left( \frac{f_{cQ,n} \cdot f_{cP,n} - f_{p1,2,n} \cdot f_{p2,1,n}}{f_{cQ,n} \cdot f_{cP,n}} \right) = \\ & \left( k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2] + 2 \cdot f_{p2,2,n} \cdot \mu Q_{0,1,n} + \right. \\ & \left. + f_{p2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + f_{m2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + \right. \\ & \left. + f_{m1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + 2 \cdot f_{p1,2,n} \cdot \mu P_{0,1,n} + f_{p1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} \right) \cdot f_{cP,n} + \\ = & \frac{\left( k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + f_{m2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + f_{m1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} \right) \cdot f_{p1,2,n}}{f_{cQ,n} \cdot f_{cP,n}} \end{aligned}$$

Eq. 140

$$\begin{aligned} \mu Q_{0,2,n} = & \left( k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2] + 2 \cdot f_{p2,2,n} \cdot \mu Q_{0,1,n} + \right. \\ & \left. + f_{p2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + f_{m2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + \right. \\ & \left. + f_{m1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + 2 \cdot f_{p1,2,n} \cdot \mu P_{0,1,n} + f_{p1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} \right) \cdot f_{cP,n} + \\ = & \frac{\left( k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + f_{m2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + f_{m1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} \right) \cdot f_{p1,2,n}}{f_{cQ,n} \cdot f_{cP,n} - f_{p1,2,n} \cdot f_{p2,1,n}} \end{aligned}$$

Para calcular os momento de ordem 1 em relação ao monômero tipo 1 e ao monômero do tipo 2,  $\mu P_{1,1}$ , fez-se  $m=1$  na Eq. 110:

Eq. 141

$$\begin{aligned} f_{cP,n} \cdot \mu P_{1,1,n} - f_{p1,1,n} \cdot \mu P_{0,1,n} - f_{m1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} = & \\ = & k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + f_{m2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + f_{p2,1,n} \cdot \mu Q_{1,1,n} + f_{p2,1,n} \cdot \mu Q_{0,1,n} \end{aligned}$$

$$\text{Eq. 142} \quad \mu P_{1,1,n} = \frac{\left( \begin{array}{l} k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + f_{m2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + \\ + f_{p2,1,n} \cdot \mu Q_{1,1,n} + f_{p2,1,n} \cdot \mu Q_{0,1,n} \\ + f_{p1,1,n} \cdot \mu P_{0,1,n} + f_{m1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} \end{array} \right)}{f_{cP,n}}$$

Entretanto,  $\mu Q_{1,1}$  ainda é desconhecido. Fazendo  $m=l=1$  na Eq. 111:

$$\text{Eq. 143} \quad \begin{aligned} & f_{cQ,n} \cdot \mu Q_{1,1,n} - f_{p2,2,n} \cdot \mu Q_{1,0,n} - f_{m2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} \\ & = k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2] + f_{m1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + f_{p1,2,n} \cdot \mu P_{1,0,n} + f_{p1,2,n} \cdot \mu P_{1,1,n} \end{aligned}$$

$$\text{Eq. 144} \quad \mu Q_{1,1,n} = \frac{\left( \begin{array}{l} k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2] + f_{m1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + \\ + f_{p1,2,n} \cdot \mu P_{1,0,n} + f_{p1,2,n} \cdot \mu P_{1,1,n} + \\ + f_{p2,2,n} \cdot \mu Q_{1,0,n} + f_{m2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} \end{array} \right)}{f_{cQ,n}}$$

Substituindo a Eq. 144 na Eq. 142:

$$\text{Eq. 145} \quad \begin{aligned} \mu P_{1,1,n} &= \frac{\left( \begin{array}{l} k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + f_{m2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + f_{p2,1,n} \cdot \mu Q_{0,1,n} \\ + f_{p1,1,n} \cdot \mu P_{0,1,n} + f_{m1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} \end{array} \right)}{f_{cP,n}} + \\ &+ \frac{f_{p2,1,n}}{f_{cP,n}} \cdot \frac{\left( \begin{array}{l} k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2] + f_{m1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + f_{p1,2,n} \cdot \mu P_{1,0,n} + f_{p1,2,n} \cdot \mu P_{1,1,n} + \\ + f_{p2,2,n} \cdot \mu Q_{1,0,n} + f_{m2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} \end{array} \right)}{f_{cQ,n}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Eq. 146} \quad \mu P_{1,1,n} \cdot \left( 1 - \frac{f_{p2,1,n} \cdot f_{p1,2,n}}{f_{cP,n} \cdot f_{cQ,n}} \right) &= \mu P_{1,1,n} \cdot \left( \frac{f_{cP,n} \cdot f_{cQ,n} - f_{p2,1,n} \cdot f_{p1,2,n}}{f_{cP,n} \cdot f_{cQ,n}} \right) = \\
 &\left( k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + f_{m2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + f_{p2,1,n} \cdot \mu Q_{0,1,n} \right) \cdot f_{cQ,n} + \\
 &\left( k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2] + f_{m1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + f_{p1,2,n} \cdot \mu P_{1,0,n} + \right) \cdot f_{p2,1,n} \\
 &= \frac{\left( k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + f_{m2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + f_{p2,1,n} \cdot \mu Q_{0,1,n} \right) \cdot f_{cQ,n} + \left( k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2] + f_{m1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + f_{p1,2,n} \cdot \mu P_{1,0,n} + \right) \cdot f_{p2,1,n}}{f_{cP,n} \cdot f_{cQ,n}}
 \end{aligned}$$

$$\text{Eq. 147} \quad \mu P_{1,1,n} = \frac{\left( k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + f_{m2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + f_{p2,1,n} \cdot \mu Q_{0,1,n} \right) \cdot f_{cQ,n} + \left( k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2] + f_{m1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + f_{p1,2,n} \cdot \mu P_{1,0,n} + \right) \cdot f_{p2,1,n}}{f_{cP,n} \cdot f_{cQ,n} - f_{p2,1,n} \cdot f_{p1,2,n}}$$

As equações acima dependem da concentração de catalisador ativo, que não é conhecida, já que elas dependem das taxas de iniciação ( $r_{i1,n}$  e  $r_{i2,n}$ ), que são dadas por:

$$\text{Eq. 148} \quad r_{i1,n} = -k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1]$$

$$\text{Eq. 149} \quad r_{i2,n} = -k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2]$$

Portanto, a concentração da espécie ativa deve ser calculada antes, a partir de sua definição:

$$\text{Eq. 150} \quad [EA_n] = \mu P_{0,0,n} + \mu Q_{0,0,n} + [C_n^*] \Rightarrow [C_n^*] = [EA_n] - \mu P_{0,0,n} - \mu Q_{0,0,n}$$

A partir da Eq. 150, observa-se que a concentração de catalisador ativo depende dos momentos de ordem zero, e *vice-versa*. Deste modo, deve-se reescrever as equações dos momentos de ordem zero.

Rescrevendo as Eq. 99 e Eq. 100:

$$\text{Eq. 151} \quad (f_{cP,n} - f_{m1,1,n}) \cdot \mu P_{0,0,n} = k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + f_{2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n}$$

$$\text{Eq. 152} \quad (f_{cQ,n} - f_{m2,2,n}) \cdot \mu Q_{0,0,n} = k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2] + f_{1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n}$$

Substituindo a Eq. 150 na Eq. 99:

$$\text{Eq. 153} \quad (f_{cP,n} - f_{m1,1,n}) \cdot \mu P_{0,0,n} = \\ = k_{i1,n} \cdot ([EA_n] - \mu P_{0,0,n} - \mu Q_{0,0,n}) \cdot [M_1] + f_{2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n}$$

$$\text{Eq. 154} \quad (f_{cP,n} - f_{m1,1,n} + k_{i1,n} \cdot [M_1]) \cdot \mu P_{0,0,n} = \\ = k_{i1,n} \cdot [EA_n] \cdot [M_1] + (f_{2,1,n} - k_{i1,n} \cdot [M_1]) \cdot \mu Q_{0,0,n}$$

Para calcular  $\mu P_{0,0}$ , é necessário calcular  $\mu Q_{0,0}$ . Logo, substituindo a Eq. 150 na Eq. 70:

$$\text{Eq. 155} \quad (f_{cQ,n} - f_{m2,2,n}) \cdot \mu Q_{0,0,n} = \\ = k_{i2,n} \cdot ([EA_n] - \mu P_{0,0,n} - \mu Q_{0,0,n}) \cdot [M_2] + f_{1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n}$$

$$\text{Eq. 156} \quad (f_{cQ,n} - f_{m2,2,n} + k_{i2,n} \cdot [M_2]) \cdot \mu Q_{0,0,n} = \\ = k_{i2,n} \cdot [EA_n] \cdot [M_2] + (f_{1,2,n} - k_{i2,n} \cdot [M_2]) \cdot \mu P_{0,0,n}$$

$$\text{Eq. 157} \quad \mu Q_{0,0,n} = \frac{k_{i2,n} \cdot [EA_n] \cdot [M_2] + (f_{1,2,n} - k_{i2,n} \cdot [M_2]) \cdot \mu P_{0,0,n}}{f_{cQ,n} - f_{m2,2,n} + k_{i2,n} \cdot [M_2]}$$

Substituindo a Eq. 157 na Eq. 154:

Eq. 158

$$(f_{cP,n} - f_{m1,1,n} + k_{i1,n} \cdot [M_1]) \cdot \mu P_{0,0,n} = k_{i1,n} \cdot [EA_n] \cdot [M_1] + \\ + (f_{2,1,n} - k_{i1,n} \cdot [M_1]) \cdot \frac{k_{i2,n} \cdot [EA_n] \cdot [M_2] + (f_{1,2,n} - k_{i2,n} \cdot [M_2]) \cdot \mu P_{0,0,n}}{f_{cQ,n} - f_{m2,2,n} + k_{i2,n} \cdot [M_2]}$$

$$\text{Eq. 159} \quad (f_{cP,n} - f_{m1,1,n} + k_{i1,n} \cdot [M_1]) \cdot \mu P_{0,0,n} = k_{i1,n} \cdot [EA_n] \cdot [M_1] + \\ + \frac{(f_{2,1,n} - k_{i1,n} \cdot [M_1]) \cdot k_{i2,n} \cdot [EA_n] \cdot [M_2]}{f_{cQ,n} - f_{m2,2,n} + k_{i2,n} \cdot [M_2]} + \\ + \frac{(f_{2,1,n} - k_{i1,n} \cdot [M_1]) \cdot (f_{1,2,n} - k_{i2,n} \cdot [M_2]) \cdot \mu P_{0,0,n}}{f_{cQ,n} - f_{m2,2,n} + k_{i2,n} \cdot [M_2]}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Eq. 160} \quad & \frac{(f_{cP,n} - f_{m1,1,n} + k_{i1,n} \cdot [M_1]) \cdot \mu P_{0,0,n} - (f_{2,1,n} - k_{i1,n} \cdot [M_1]) \cdot (f_{1,2,n} - k_{i2,n} \cdot [M_2]) \cdot \mu P_{0,0,n}}{f_{cQ,n} - f_{m2,2,n} + k_{i2,n} \cdot [M_2]} = \\
 & = k_{i1,n} \cdot [EA_n] \cdot [M_1] + \frac{(f_{2,1,n} - k_{i1,n} \cdot [M_1]) \cdot k_{i2,n} \cdot [EA_n] \cdot [M_2]}{f_{cQ,n} - f_{m2,2,n} + k_{i2,n} \cdot [M_2]}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Eq. 161} \quad & \frac{\left( (f_{cP,n} - f_{m1,1,n} + k_{i1,n} \cdot [M_1]) \cdot (f_{cQ,n} - f_{m2,2,n} + k_{i2,n} \cdot [M_2]) - \right. \\
 & \left. - (f_{2,1,n} - k_{i1,n} \cdot [M_1]) \cdot (f_{1,2,n} - k_{i2,n} \cdot [M_2]) \right)}{f_{cQ,n} - f_{m2,2,n} + k_{i2,n} \cdot [M_2]} \cdot \mu P_{0,0,n} = \\
 & = \frac{\left( k_{i1,n} \cdot [EA_n] \cdot [M_1] \cdot (f_{cQ,n} - f_{m2,2,n} + k_{i2,n} \cdot [M_2]) + \right. \\
 & \left. (f_{2,1,n} - k_{i1,n} \cdot [M_1]) \cdot k_{i2,n} \cdot [EA_n] \cdot [M_2] \right)}{f_{cQ,n} - f_{m2,2,n} + k_{i2,n} \cdot [M_2]}
 \end{aligned}$$

$$\text{Eq. 162} \quad \mu P_{0,0,n} = \frac{\left( k_{i1,n} \cdot [EA_n] \cdot [M_1] \cdot (f_{cQ,n} - f_{m2,2,n} + k_{i2,n} \cdot [M_2]) + \right.}{\left( (f_{cP,n} - f_{m1,1,n} + k_{i1,n} \cdot [M_1]) \cdot (f_{cQ,n} - f_{m2,2,n} + k_{i2,n} \cdot [M_2]) - \right.} \\
 \left. (f_{2,1,n} - k_{i1,n} \cdot [M_1]) \cdot k_{i2,n} \cdot [EA_n] \cdot [M_2] \right)}{\left. - (f_{2,1,n} - k_{i1,n} \cdot [M_1]) \cdot (f_{1,2,n} - k_{i2,n} \cdot [M_2]) \right)}$$

Analogamente para Q:

$$\text{Eq. 163} \quad \mu Q_{0,0,n} = \frac{\left( k_{i2,n} \cdot [EA_n] \cdot [M_2] \cdot (f_{cP,n} - f_{m1,1,n} + k_{i1,n} \cdot [M_1]) + \right.}{\left( (f_{cQ,n} - f_{m2,2,n} + k_{i2,n} \cdot [M_2]) \cdot (f_{cP,n} - f_{m1,1,n} + k_{i1,n} \cdot [M_1]) - \right.} \\
 \left. (f_{1,2,n} - k_{i2,n} \cdot [M_2]) \cdot k_{i1,n} \cdot [EA_n] \cdot [M_1] \right)}{\left. - (f_{1,2,n} - k_{i2,n} \cdot [M_2]) \cdot (f_{2,1,n} - k_{i1,n} \cdot [M_1]) \right)}$$

Foram desenvolvidas equações dos momentos  $\mu P_{0,0}$ ,  $\mu Q_{0,0}$ ,  $\mu P_{1,0}$ ,  $\mu Q_{0,1}$ ,  $\mu P_{0,1}$ ,  $\mu Q_{1,0}$ ,  $\mu P_{2,0}$ ,  $\mu Q_{0,2}$ ,  $\mu P_{0,2}$ ,  $\mu Q_{2,0}$ ,  $\mu P_{1,1}$ ,  $\mu Q_{1,1}$ , permitindo obter a distribuição de peso molecular do polímero morto, de acordo com a média e polidispersão.

Caso não fosse válida a QSSA, os momentos deveriam ser calculados através de um balanço de massa envolvendo o termo de geração dado pela Eq. 69. Para cada momento de interesse, os somatórios devem ser desenvolvidos assim como foi feito nesta seção e a concentração do catalisador ativo também deve ser substituída pela concentração da espécie ativa. (Pontes, 2005).

#### **4.1.4. Introdução à modelagem de processos de polimerização.**

Este item trás alguns conceitos básicos sobre a modelagem de processos de polimerização e definições de termos que serão usados neste capítulo.

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.

Nas plantas químicas o estado estacionário, apesar de ter uma condição de operação desejável, 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.

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.

Outra classificação para as variáveis de saída são:

- 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.

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 a 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.

#### ***4.1.4.1. Modelagem de processos de polimerização***

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.

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.

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.

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. Neste caso, a estimação de parâmetros pode ser feita pelo uso de técnicas tais como: mínimos quadrados, máxima probabilidade (máxima verossimilhança) ou estimação Bayesian.

Na indústria de polímeros, é desejável o controle das condições de operação para a produção de polímeros com propriedades desejadas. As propriedades importantes para as resinas em geral incluem a cor, viscoelasticidade, propriedades térmicas e propriedades mecânicas dentre outras. Ray (1972) e Canu (1991) detalharam as características do produto polimérico, sendo estas dependentes do tamanho e distribuição das cadeias. Deste modo, 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. Há diferentes técnicas matemáticas para o cálculo da distribuição de peso molecular e seus momentos em sistemas de copolimerização. Neste aspecto, as técnicas matemáticas de geração de funções para a estimação da distribuição de peso molecular tem sido revista, aplicada e verificada experimentalmente para processos de síntese de polímeros.

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

Modelos empíricos baseados em redes neuronais têm sido usados para diminuir os esforços no desenvolvimento de modelos. Zhang et all, (1997) propuseram o uso de redes neuronais 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.

## 4.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL - PLANEJAMENTO FATORIAL E SIMULAÇÕES UTILIZANDO O SOFTWARE BASEADO EM MODELO DETERMINÍSTICO DO PROCESSO.

O processo de síntese de polietileno linear, conforme anteriormente é resumido conforme a figura 4.3:

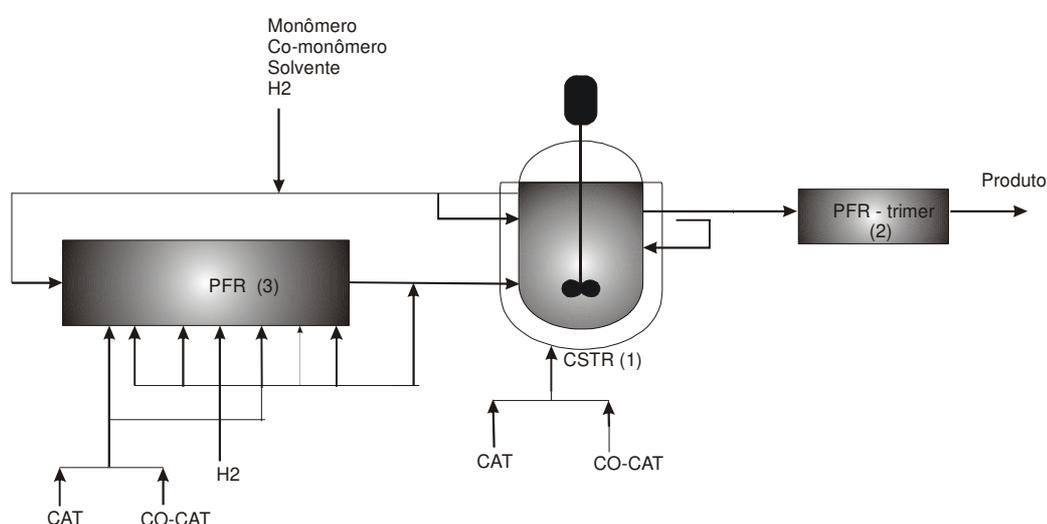


Figura 4.3- Modelo do processo de produção de polietileno de alta densidade

O software do modelo determinístico deste processo foi desenvolvido por Embiruçu [1998] e modificado por Pontes [2005], e será usado nesta etapa de simulações como gerador de dados. Este primeiro planejamento será do tipo do tipo  $2^{11-6}$ , e terá o objetivo de se distinguir as variáveis de manipuladas do processo que mais influenciam nas variáveis controladas do modelo.

A condição de síntese escolhida foi a síntese da IA58, uma resina utilizada para moldagem por injeção. Tal escolha foi feita baseada no fato de que neste tipo de polietileno é utilizado o comonômero buteno, sendo que ramificações de 2 carbonos estarão presentes na cadeia principal do polietileno e assim será possível verificar o efeito da estrutura da cadeia sobre propriedades intrínsecas do polímero.

A síntese da resina citada ocorre pelo modo de operação 1, utilizando-se de o primeiro reator tubular apenas como um tubo, o CSTR é utilizado no modo agitado e o segundo reator tubular usado como trimmer.

As variáveis a serem avaliadas e os níveis usados no planejamento fatorial do tipo  $2^{11-6}$ , do caso de estudo Politeno encontram-se nas tabelas 4.2. e 4.3.

Tabela 4.2. Variáveis analisadas no Planejamento Fatorial.

<b>Variáveis de entrada</b>
Agitação do CSTR
Pressão
% de alimentação lateral no CSTR
Alimentação de catalisador 1
Alimentação de catalisador 2
Alimentação de desativador 1
Alimentação de desativador 2
Vazão de eteno
Vazão de buteno/eteno
Alimentação de hidrogênio
Temperatura de alimentação
<b>Variáveis de saída</b>
Conversão
Taxa de produção (TP)
TR
PM numérico (Mn)
PM ponderal (Mw)
Polidispersão (Pd)
MI
SE
Densidade

O Planejamento fatorial usado foi do tipo  $2^{11-6}$ , possuindo matriz de 33 linhas contendo 1 ponto central.

Tabela 4.3. Níveis do planejamento Fatorial.

	-1	0	+1
Agitação	120	125	130
Pressão	95	97,5	100
% alimentação lateral no CSTR	0	5	10
Catalisador	15	17,5	30
razão co/catalisador	1,2	1,45	1,70
Desativador 1	2	2,25	2,5
Desativador 2	2,6	2,9	3,2

Vazão de eteno	20,7	21,25	21,8
Razão buteno/eteno	0,01	0,025	0,04
Hidrogênio (PFR)	5	7,5	10
Temperatura da alimentação principal	30	32,5	35

A alimentação principal segue direto para o CSTR, contendo eteno, solvente e comonômeros e hidrogênio. Há uma porcentagem de alimentação lateral colocada no CSTR de modo opcional. Os catalisadores são adicionados diretamente na primeira parte do reator CSTR. Os destivadores são adicionados na primeira parte do Trimmer.

A matriz do planejamento fatorial Placket Burman considerado envolveu 33 linhas com 1 ponto central.

#### **4.2.1. *Uso de planejamento fatorial e análise estatística***

Alguns resultados de avaliação do planejamento fatorial feito pelo Statistica são: a tabela de Anova, tabela de coeficientes de regressão, gráfico de pareto dos efeitos, superfície de resposta e uma variedade de gráficos estatísticos em duas dimensões. (Bartasson, 2005)

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. (Bartasson, 2005)

A tabela de efeitos gerada pelo software Statistica 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. (Bartasson, 2005)

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:

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

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. Os diagramas de pareto 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%. (Bartasson, 2005)

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.

$$SQ_T = SQ_R + SQ_F$$

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:

$$R^2 = SQ_R/SQ_T$$

Deste modo, quanto mais próximo de 1 estiver o valor de  $R^2$ , melhor o grau de ajuste do modelo.

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. (Bartasson, 2005)

O planejamento fatorial utilizado neste trabalho teve como objetivo principal identificar as variáveis do sistema reacional que possuem maior influência para as variáveis de saída. Um segundo objetivo a alcançar seria condensar as informações obtidas por meio de simulações conduzindo a um estudo sistemático do sistema e das variáveis que poderiam ser usadas para o controle do processo.

A fim de se atingir os objetivos propostos nesta etapa, que é a identificação das variáveis que possuem efeito estatístico na resposta, serão apresentados os diagramas de Pareto contendo valores relativos aos efeitos estatísticos das variáveis analisadas com relação à resposta. Tais valores são normalmente observados nos gráficos de efeitos, uma dos resultados obtidos por meio do software Statistica. Serão apresentadas também as tabelas de Anova a fim de se observar o grau de ajuste dos resultados por meio de  $R^2$ , os valores relativos de  $p$  e valor de  $F$  calculada.

### 4.3. RESULTADOS - PLANEJAMENTO FATORIAL FRACIONÁRIO E SIMULAÇÕES COM O SOFTWARE DETERMINÍSTICO.

Este item apresenta os resultados obtidos da aplicação do planejamento fatorial e resultados de simulações a partir do software de modelagem determinístico. Neste planejamento, o nível de confiança escolhido foi 95%.

#### 4.3.1. Conversão

No processo de polimerização de eteno em solução, à baixas pressões, como o uso de catalisadores do tipo Ziegler-Natta, é esperado conversões altas com valores próximos a 100%. (Peacock 2000). Conversões desta natureza foram observadas, sendo que alterações nas condições de síntese principalmente na taxa de alimentação de catalisador 1, vazão de eteno e porcentagem de alimentação lateral produziram alterações substanciais na conversão. A tabela 4.4. apresenta o quadro de Anova com relação às variáveis em estudo deste processo de síntese, nota-se que o ajuste deste tratamento foi adequado, observando-se o valor de  $R^2$ . A figura 4.4 apresenta em forma de diagrama de pareto a representação visual das variáveis que tem influência estatística na conversão, em suas proporções de acordo com o efeito relativo. Nota-se na figura 4.4 que a porcentagem de alimentação lateral no reator CSTR e a vazão de eteno possuem efeito negativo sobre a conversão. A vazão de catalisador possui efeito positivo sobre a conversão.

A alimentação lateral, neste modo de síntese, consiste de frações de eteno e buteno adicionadas lateralmente no reator CSTR a fim de aumentar o grau de mistura do reator. Tais vazões alimentadas lateralmente provocam um efeito negativo na conversão. A vazão de eteno também apresenta um efeito negativo na resposta, já que significa mais monômero a ser convertido em polímero.

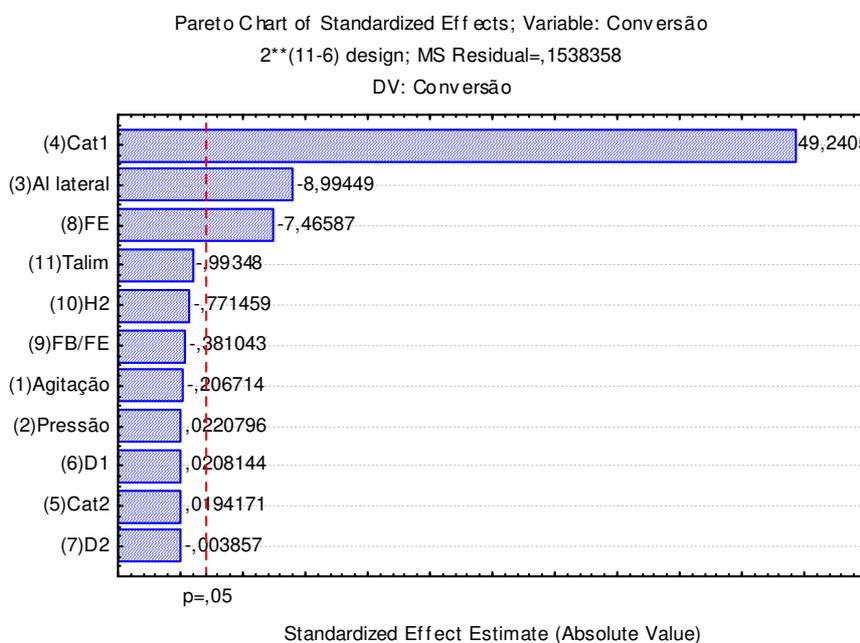


Figura 4.4. Diagrama de pareto para conversão.

Tabela 4.4- Resultados de Anova para a conversão

ANOVA; Var.:Conversão; R-sqr=,99187; Adj:,98762					
(Design: 2**(11-6) design (Spreadsheet1) in planejamento IA58 STD)					
2**(11-6) design; MS Residual= 0,1538358 DV: Conversão					
	SS	df	MS	F	p
(1)Agitação	0,0066	1	0,0066	0,043	0,838224
(2)Pressão	0,0001	1	0,0001	0,000	0,982593
(3)Al lateral	12,4455	1	12,4455	80,901	0,000000
(4)Cat1	372,9954	1	372,9954	2424,633	0,000000
(5)Cat2	0,0001	1	0,0001	0,000	0,984692
(6)D1	0,0001	1	0,0001	0,000	0,983590
(7)D2	0,0000	1	0,0000	0,000	0,996959
(8)FE	8,5747	1	8,5747	55,739	0,000000
(9)FB/FE	0,0223	1	0,0223	0,145	0,706999
(10)H2	0,0916	1	0,0916	0,595	0,449029
(11)Talim	0,1518	1	0,1518	0,987	0,331787
Error	3,2306	21	0,1538		
Total SS	397,5186	32			

### 4.3.2. Taxa de Produção

A taxa de produção segue a mesma análise discutida para a conversão. Nota-se pela tabela 4.5, no valor de  $R^2 = 0,987$  que o tratamento estatístico foi bem sucedido.

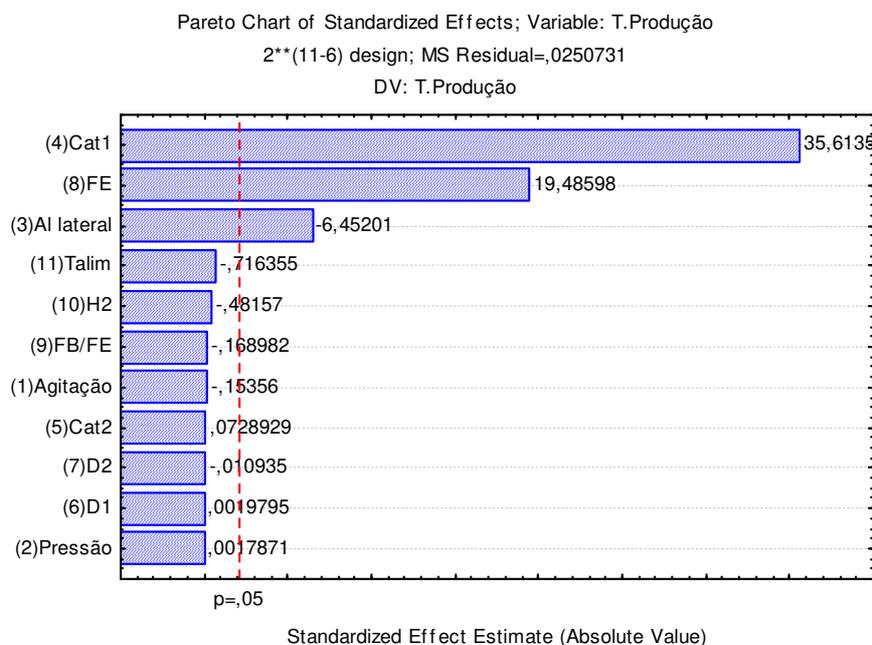


Figura 4.5. Diagrama de pareto para taxa de produção  
Tabela 4.5. Resultados de Anova para a taxa de produção.

ANOVA; Var.:T.Produção; R-sqr=,98773; Adj:,9813 (Design: 2**(11-6)					
design (Spreadsheet1) in planejamento IA58 STD)					
2**(11-6) design; MS Residual=,0250731 DV: T.Produção					
	SS	df	MS	F	p
(1)Agitação	0,00059	1	0,00059	0,024	0,879423
(2)Pressão	0,00000	1	0,00000	0,000	0,998591
(3)Al lateral	1,04375	1	1,04375	41,628	0,000002
(4)Cat1	31,80085	1	31,80085	1268,326	0,000000
(5)Cat2	0,00013	1	0,00013	0,005	0,942581
(6)D1	0,00000	1	0,00000	0,000	0,998439
(7)D2	0,00000	1	0,00000	0,000	0,991378
(8)FE	9,52033	1	9,52033	379,703	0,000000
(9)FB/FE	0,00072	1	0,00072	0,029	0,867428
(10)H2	0,00581	1	0,00581	0,232	0,635092
(11)Talim	0,01287	1	0,01287	0,513	0,481663
Error	0,52653	21	0,02507		
Total SS	42,91160	32			

### 4.3.3. TR

A reação de polimerização de eteno em questão é exotérmica, sendo assim, as variáveis ligadas à vazão de monômeros e catalisadores terão efeito positivo na TR, como se nota na figura 4.6. A alimentação lateral, que consiste em vazões de eteno e buteno, tem um efeito maior em aumentar o grau de mistura do colaborar com reagentes para a reação propriamente dita, já que a porcentagem de alimentação lateral nas simulações foi baixa com relação à alimentação principal. Sendo a alimentação lateral causa um efeito sensível de diminuição da TR.

Como se nota na figura 4.6. a vazão de catalisador 1 é a variável de maior efeito estatístico na TR, isto é coerente, já que a reação é exotérmica e esta tem início pela presença do catalisador. O valor de  $R^2 = 0,974$  indicado na tabela 4.6 indica que a análise estatística foi adequada para a variável de resposta TR.

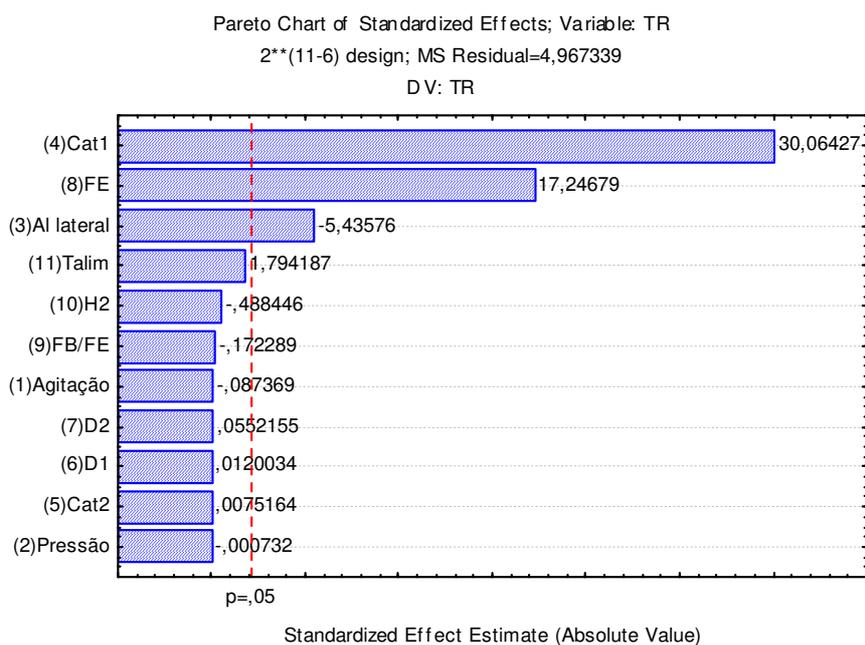


Figura 4.6. Diagrama de pareto para TR

Tabela 4.6. Tabela de Anova para TR.

ANOVA; Var.:TR; R-sqr=,98327; Adj:,97451 (Design: 2**(11-6) design (Spreadsheet1) in planejamento IA58 STD)					
2**(11-6) design; MS Residual=4,967339 DV: TR					
	SS	df	MS	F	p
(1)Agitação	0,038	1	0,038	0,0076	0,931206
(2)Pressão	0,000	1	0,000	0,0000	0,999423
(3)Al lateral	146,773	1	146,773	29,5475	0,000022
(4)Cat1	4489,781	1	4489,781	903,8605	0,000000
(5)Cat2	0,000	1	0,000	0,0001	0,994074
(6)D1	0,001	1	0,001	0,0001	0,990536
(7)D2	0,015	1	0,015	0,0030	0,956489
(8)FE	1477,543	1	1477,543	297,4517	0,000000
(9)FB/FE	0,147	1	0,147	0,0297	0,864860
(10)H2	1,185	1	1,185	0,2386	0,630295
(11)Talim	15,990	1	15,990	3,2191	0,087195
Error	104,314	21	4,967		
Total SS	6235,788	32			

#### 4.3.4. Mn

Neste processo, as variáveis moleculares são controladas pela natureza do catalisador, presença de agente de transferência de cadeia (hidrogênio), e condições de reação. Nota-se de acordo com os resultados apresentados pela figura 4.7. que a

alimentação de catalisador 1, vazão de hidrogênio e vazão buteno/eteno, possuem efeito determinante para o Mn. Tais efeitos serão notados também nos resultados de Mz e Pd.

A vazão de hidrogênio e vazão de buteno/eteno tem efeito negativo na resposta, já que H2 tem age no término das cadeias, enquanto que buteno tanto pode promover a formação de ramificações curtas como finalizar cadeias.

A vazão do catalisador principal, catalisador 1, tem efeito negativo na resposta pois favorece a formação de mais cadeias poliméricas, em detrimento do consumo de monômeros na propagação da cadeia. A vazão do catalisador principal é a variável de maior efeito estatístico na massa molecular média, Mn, já que a reação de polimerização só se inicia pela presença do catalisador, mas por outro lado este atua também na iniciação de outras cadeias poliméricas.

O valor de  $R^2 = 0,99$ , observado na tabela 4.7 indica que o tratamento estatístico foi adequado para Mn.

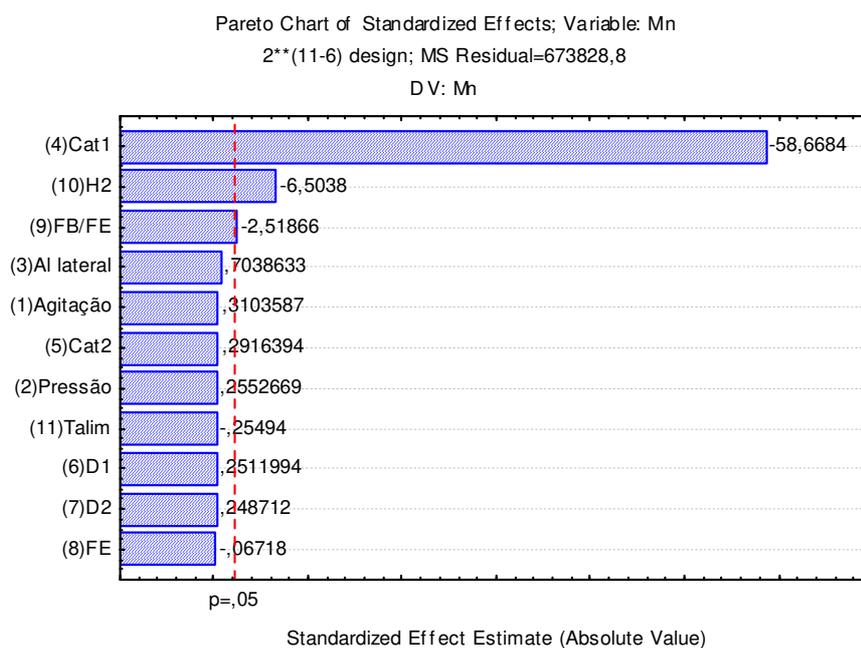


Figura 4.7. Diagrama de pareto para Mn

Tabela 4.7. Tabela de Anova para Mn

ANOVA; Var.:Mn; R-sqr=,99402; Adj:,.99089					
(Design: 2**(11-6) design (Spreadsheet1) in planejamento IA58 STD)					
2**(11-6) design; MS Residual=673828,8 DV: Mn					
	SS	df	MS	F	p
(1)Agitação	6,490490E+04	1	6,490490E+04	0,096	0,759347
(2)Pressão	4,390749E+04	1	4,390749E+04	0,065	0,801000
(3)Al lateral	3,338307E+05	1	3,338307E+05	0,495	0,489250
(4)Cat1	2,319309E+09	1	2,319309E+09	3441,986	0,000000
(5)Cat2	5,731154E+04	1	5,731154E+04	0,085	0,773424
(6)D1	4,251937E+04	1	4,251937E+04	0,063	0,804102
(7)D2	4,168148E+04	1	4,168148E+04	0,062	0,806000
(8)FE	3,041115E+03	1	3,041115E+03	0,005	0,947074
(9)FB/FE	4,274539E+06	1	4,274539E+06	6,344	0,019956
(10)H2	2,850258E+07	1	2,850258E+07	42,299	0,000002
(11)Talim	4,379525E+04	1	4,379525E+04	0,065	0,801249
Error	1,415041E+07	21	6,738288E+05		
Total SS	2,366868E+09	32			

#### 4.3.5. Mw

Conforme observado na figura 4.8, a alimentação lateral do reator já possui efeito estatístico para Mw. Como comentado anteriormente, a porcentagem de alimentação lateral promove um maior grau de mistura no reator. Como o Mw é a massa ponderal levando-se em conta a média de frações de cadeias poliméricas, um grau maior de mistura no reator tem um efeito de estreitar a curva gaussiana que traduz a polidispersão das cadeias, e assim se explica o efeito negativo sobre Mw.

As vazões de catalisador principal, hidrogênio e buteno/eteno têm um efeito negativo em Mw pelas mesmas razões discutidas para Mn.

O valor de  $R^2 = 0,99$  indica um bom ajuste do tratamento estatístico.

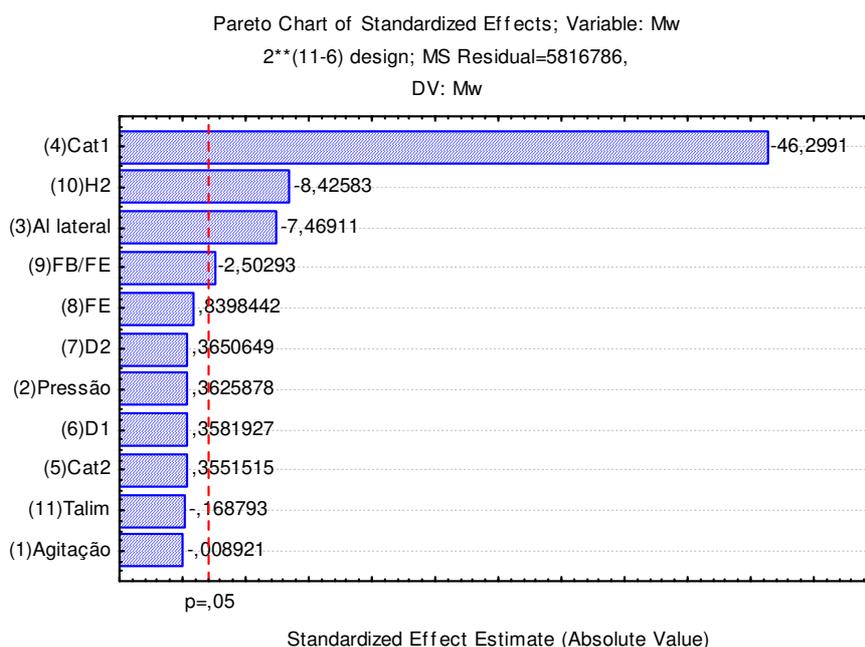


Figura 4.8. Diagrama de pareto para Mw

Tabela 8.8. Tabela de Anova para Mw

ANOVA; Var.:Mw; R-sqr=,99087; Adj:,98608					
(Design: 2**(11-6) design (Spreadsheet1) in planejamento IA58 STD)					
2**(11-6) design; MS Residual=5816786,					
DV: Mw	SS	df	MS	F	p
(1)Agitação	4,629260E+02	1	4,629260E+02	0,000	0,992966
(2)Pressão	7,647323E+05	1	7,647323E+05	0,131	0,720537
(3)Al lateral	3,245043E+08	1	3,245043E+08	55,788	0,000000
(4)Cat1	1,246892E+10	1	1,246892E+10	2143,609	0,000000
(5)Cat2	7,336861E+05	1	7,336861E+05	0,126	0,726018
(6)D1	7,463055E+05	1	7,463055E+05	0,128	0,723775
(7)D2	7,752169E+05	1	7,752169E+05	0,133	0,718714
(8)FE	4,102801E+06	1	4,102801E+06	0,705	0,410456
(9)FB/FE	3,644023E+07	1	3,644023E+07	6,265	0,020647
(10)H2	4,129604E+08	1	4,129604E+08	70,995	0,000000
(11)Talim	1,657273E+05	1	1,657273E+05	0,028	0,867574
Error	1,221525E+08	21	5,816786E+06		
Total SS	1,337226E+10	32			

### 4.3.6. Pd

Como se nota na figura 4.9, as variáveis de efeito estatístico, tomando-se o nível de confiança nos testes de 95% são: porcentagem de alimentação lateral, vazão do catalisador 1 e vazão de hidrogênio.

A porcentagem de alimentação lateral, apesar de ter sido usada com valores baixos nas simulações realizadas, foi a variável de maior efeito estatístico na polidispersão. Nota-se então que quando o grau de mistura no reator aumenta, a polidispersão diminui. Este efeito talvez seja percebido devido ao fato de uma maior eficiência da mistura entre monômeros e cadeias em crescimento favorecendo a uniformidade de concentrações de monômeros na extensão do reator. Nota-se que a agitação do reator também tem esse efeito. Entre estas duas variáveis (porcentagem de alimentação lateral e agitação) a que possui maior efeito estatístico é a porcentagem de alimentação principal, já que envolve a injeção de monômeros, não apenas um efeito físico.

A vazão de hidrogênio tem efeito de diminuir a polidispersão, já que é o agente de transferência de cadeia deste tipo de reação.

O valor de  $R^2 = 0,928$ , tabela 4.9 indica que o tratamento estatístico foi satisfatório para Pd.

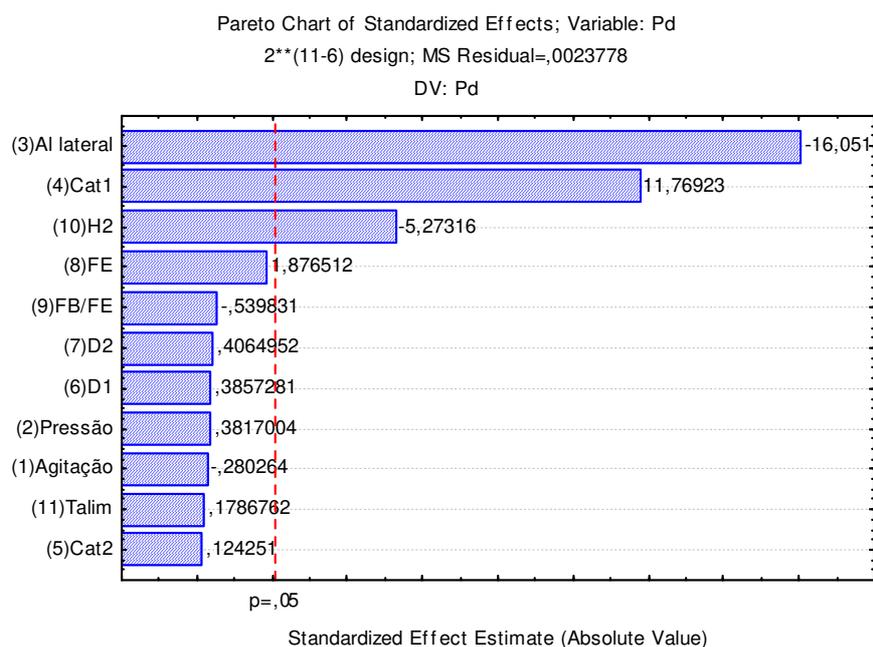


Figura 4.9. Diagrama de pareto para Pd

Tabela 4.9. Resultados de Anova para Mw

ANOVA; Var.:Pd; R-sqr=,95327; Adj:,92879					
(Design: 2**(11-6) design (Spreadsheet1) in planejamento IA58 STD)					
2**(11-6) design; MS Residual=,0023778					
DV: Pd	SS	df	MS	F	p
(1)Agitação	0,000187	1	0,000187	0,0785	0,782017
(2)Pressão	0,000346	1	0,000346	0,1457	0,706519
(3)Al lateral	0,612675	1	0,612675	257,6597	0,000000
(4)Cat1	0,329366	1	0,329366	138,5148	0,000000
(5)Cat2	0,000037	1	0,000037	0,0154	0,902298
(6)D1	0,000354	1	0,000354	0,1488	0,703578
(7)D2	0,000393	1	0,000393	0,1652	0,688492
(8)FE	0,008373	1	0,008373	3,5213	0,074552
(9)FB/FE	0,000693	1	0,000693	0,2914	0,594992
(10)H2	0,066119	1	0,066119	27,8062	0,000032
(11)Talim	0,000076	1	0,000076	0,0319	0,859905
Error	0,049935	21	0,002378		
Total SS	1,068553	32			

#### 4.3.7. MI

Conforme resultados observados na figura 4.10, as variáveis que apresentaram efeito estatístico para MI, tomando-se um nível de confiança de 95% foram a porcentagem de alimentação lateral, vazão do catalisador principal (cat1) e a vazão de hidrogênio. Nota-se que todas estas variáveis possuem um efeito positivo em MI, quando se muda do nível inferior para o superior, em referência aos níveis usados no planejamento fatorial. O MI está diretamente relacionado à capacidade de deslizamento entre as cadeias do polímero no estado fundido e à viscosidade; e é inversamente proporcional à massa molecular média das cadeias.

A vazão de catalisador principal e vazão de hidrogênio têm um efeito por diminuir a massa molecular, devido à iniciação de um número maior cadeias poliméricas e pela transferência de cadeia, respectivamente. Desta forma, as vazões de Catalisador principal e hidrogênio tem efeito positivo sobre MI, já que favorecem cadeias poliméricas de tamanho menor. A porcentagem de alimentação lateral tem efeito positivo sobre MI, já que favorece o grau de mistura e fornece ao sistema monômeros de viscosidade muito inferior à da massa polimérica. No software de modelo determinístico trabalhado, o MI é calculado desde o início da reação de polimerização, até o final da síntese.

O valor de  $R^2 = 0,88$  observado para o grau de ajuste do tratamento estatístico para MI é razoável.

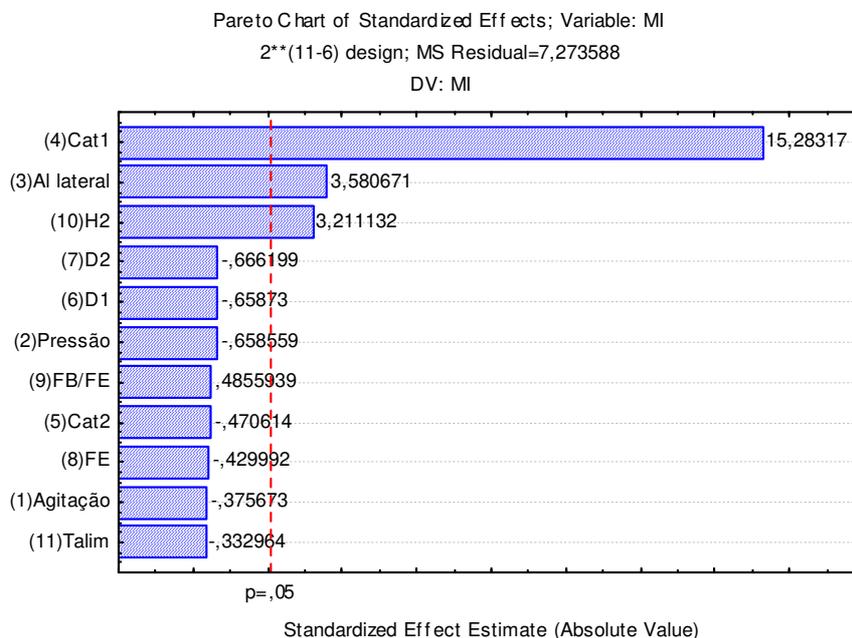


Figura 4.10. Diagrama de pareto para MI

Tabela 4.10. Tabela de Anova para MI

ANOVA; Var.:MI; R-sqr=,92498; Adj:,88568					
(Design: 2**(11-6) design (Spreadsheet1) in planejamento IA58 STD)					
2**(11-6) design; MS Residual=7,273588					
DV: MI	SS	df	MS	F	p
(1)Agitação	1,027	1	1,027	0,1411	0,710928
(2)Pressão	3,155	1	3,155	0,4337	0,517335
(3)Al lateral	93,256	1	93,256	12,8212	0,001762
(4)Cat1	1698,930	1	1698,930	233,5753	0,000000
(5)Cat2	1,611	1	1,611	0,2215	0,642768
(6)D1	3,156	1	3,156	0,4339	0,517227
(7)D2	3,228	1	3,228	0,4438	0,512537
(8)FE	1,345	1	1,345	0,1849	0,671581
(9)FB/FE	1,715	1	1,715	0,2358	0,632283
(10)H2	75,001	1	75,001	10,3114	0,004194
(11)Talim	0,806	1	0,806	0,1109	0,742463
Error	152,745	21	7,274		
Total SS	2035,975	32			

#### 4.3.8. SE

Nota-se na figura 4.11 que a porcentagem de alimentação lateral é a variável de maior efeito em SE, sendo tal efeito negativo. Em seqüência estão a vazão de catalisador principal e vazão de hidrogênio. O hidrogênio, como agente de transferência de cadeia, tem efeito negativo sobre SE e MI pois favorece o término das cadeias e pode promover valores inferiores de Mn. Como o tamanho da cadeia é um item importante nas propriedades reológicas, nestas MI e SE se enquadram, as variáveis que produzem efeito sobre Mn também influenciarão MI e SE, mas há a observação de que a polidispersão tem efeito nas propriedades reológicas. Sendo que conforme verificado, a variável de maior efeito estatístico sobre Pd é a porcentagem de alimentação lateral, consistindo em um efeito negativo sobre Pd. Observa-se que a porcentagem de alimentação lateral também produz tal efeito sobre SE, mas com relação a MI este efeito não é tão pronunciado.

A tabela 4.11 indica que o tratamento estatístico feito para SE foi adequado, através da análise de  $R^2 = 0,92$ .

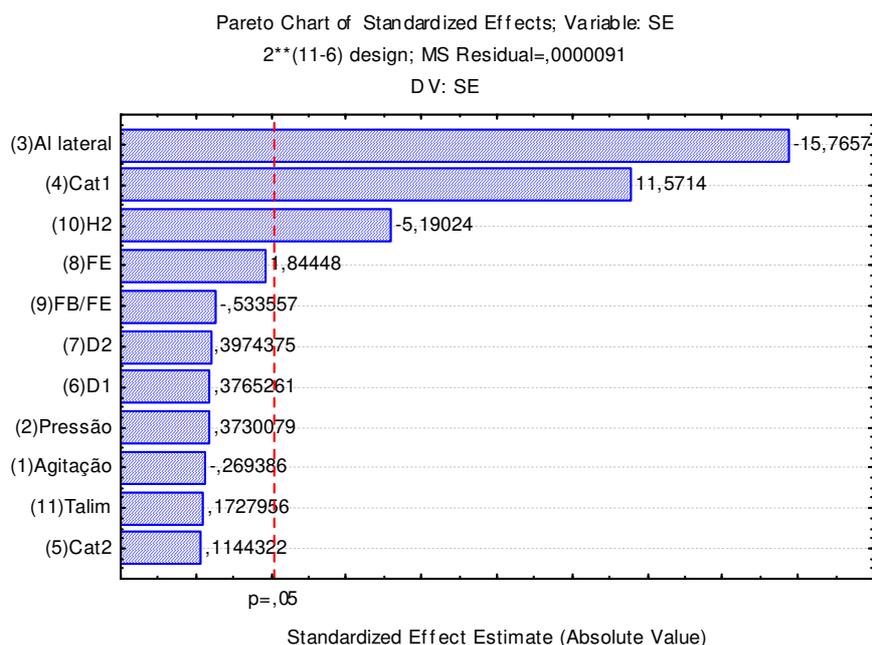


Figura 4.11. Diagrama de pareto para SE

Tabela 4.11. Tabela de Anova para SE

ANOVA; Var.:SE; R-sqr=,95168; Adj.:92637					
(Design: 2**(11-6) design (Spreadsheet1) in planejamento IA58 STD)					
2**(11-6) design; MS Residual=,0000091 DV:SE					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)Agitação	0,000001	1	0,000001	0,0726	0,790262
(2)Pressão	0,000001	1	0,000001	0,1391	0,712881
(3)Al lateral	0,002268	1	0,002268	248,5577	0,000000
(4)Cat1	0,001222	1	0,001222	133,8972	0,000000
(5)Cat2	0,000000	1	0,000000	0,0131	0,909982
(6)D1	0,000001	1	0,000001	0,1418	0,710303
(7)D2	0,000001	1	0,000001	0,1580	0,695056
(8)FE	0,000031	1	0,000031	3,4021	0,079267
(9)FB/FE	0,000003	1	0,000003	0,2847	0,599251
(10)H2	0,000246	1	0,000246	26,9386	0,000038
(11)Talim	0,000000	1	0,000000	0,0299	0,864467
Error	0,000192	21	0,000009		
Total SS	0,003966	32			

#### 4.3.9. Densidade

A medida de densidade, conforme o modelo determinístico do processo, foi realizada desde o início da reação de síntese, sendo, portanto, uma medida que não traduz a estrutura do estado sólido da resina, mas uma medida de densidade relacionada com a massa polimérica fundida. Neste aspecto, torna-se importante salientar que no software, o cálculo da densidade é feito envolvendo a massa molecular. Assim, fatores que causam influência negativa em Mn também o farão para a densidade.

Observa-se nos resultados contidos na figura 4.12 as variáveis de efeito estatístico sobre a densidade, a saber: vazão de catalisador principal, vazão de hidrogênio, vazão de buteno/eteno e porcentagem de alimentação lateral. Destas, apenas a vazão de alimentação lateral tem efeito positivo sobre a densidade. Como no cálculo da densidade através do software, o fator preponderante no cálculo é a massa molecular, espera-se que as variáveis de efeito estatístico na densidade sejam as mesmas que possuem efeito estatístico sobre Mn. Essa previsão foi observada, notando-se os resultados das figuras 4.12 e 4.7.

A tabela 4.12 indica que o tratamento estatístico foi adequado para a densidade, como mostra o valor de  $R^2 = 0,99$ .

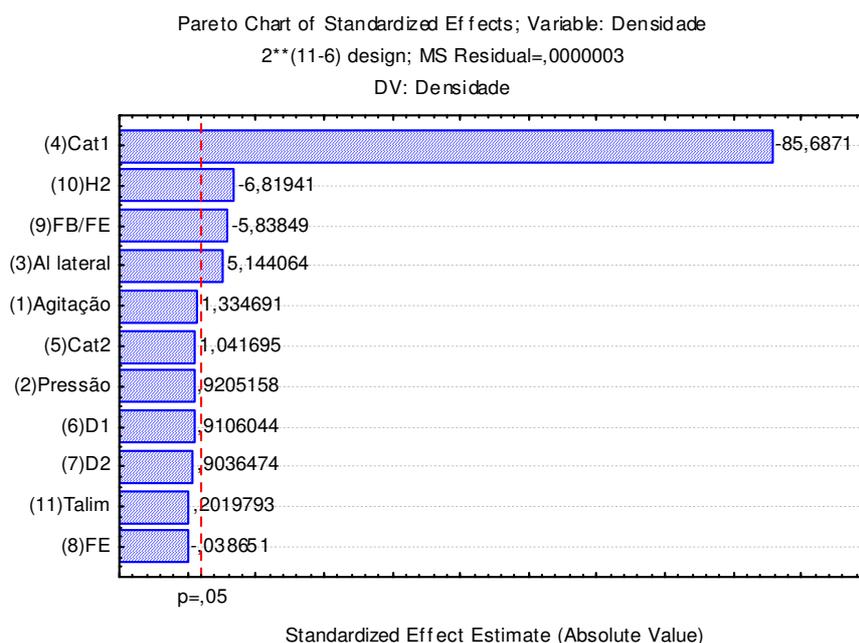


Figura 4.12. Diagrama de pareto para densidade

Tabela 4.12. Tabela de Anova para densidade

ANOVA; Var.:Densidade; R-sqr=,99719; Adj:,99572					
(Design: 2**(11-6) design (Spreadsheet1) in planejamento IA58 STD)					
2**(11-6) design; MS Residual=,0000003 DV: Densidade					
	SS	df	MS	F	p
(1)Agitação	0,000000	1	0,000000	1,781	0,196269
(2)Pressão	0,000000	1	0,000000	0,847	0,367757
(3)Al lateral	0,000007	1	0,000007	26,461	0,000043
(4)Cat1	0,002041	1	0,002041	7342,274	0,000000
(5)Cat2	0,000000	1	0,000000	1,085	0,309398
(6)D1	0,000000	1	0,000000	0,829	0,372838
(7)D2	0,000000	1	0,000000	0,817	0,376432
(8)FE	0,000000	1	0,000000	0,001	0,969534
(9)FB/FE	0,000009	1	0,000009	34,088	0,000009
(10)H2	0,000013	1	0,000013	46,504	0,000001
(11)Talim	0,000000	1	0,000000	0,041	0,841877
Error	0,000006	21	0,000000		
Total SS	0,002079	32			

#### 4.4. Discussões sobre os resultados do planejamento fatorial

O planejamento fatorial realizado conforme a descrição feita nas seções 4.3. com um nível de significância de 95% nos testes estatísticos apontou as variáveis manipuladas de efeito estatístico, que são: vazão do catalisador principal, vazão de eteno, vazão de

buteno/eteno, vazão de hidrogênio e porcentagem de alimentação lateral do reator CSTR. As demais variáveis manipuladas são importantes para o processo de síntese, mas dentro do nível de confiança de 95% trabalhado, não se mostraram como as variáveis principais do processo.

Das variáveis manipuladas que apresentaram efeito estatístico nos testes, nas operações normais na indústria são usadas como variáveis para controle: vazão de hidrogênio, vazão de eteno, vazão de comonômero e porcentagem de alimentação lateral no reator CSTR.

No processo de síntese de polietileno estudado, a vazão de catalisador principal é a variável de maior efeito estatístico em todas as variáveis controladas. Os catalisadores Ziegler-Natta usados neste tipo de síntese são catalisadores muito ativos, sendo que pequenas mudanças causam grandes efeitos em todas as variáveis controladas. De acordo com os resultados observados, a vazão de catalisador não poderia ser usada como variável manipulada para ajuste das variáveis controladas, salvo em situações muito particulares.

No processo industrial, o hidrogênio é usado para controlar a massa molecular, e conseqüentemente o MI. Quando não é utilizado o hidrogênio, o controle de MI, densidade e parâmetros de massa moleculares (massa molecular média, massa molecular média ponderada, polidispersão) pode ser feito através da concentração usada de eteno, tratamento térmico do catalisador e pela porcentagem de alimentação lateral no CSTR.

A mudança na vazão de hidrogênio partindo do nível inferior para o nível superior conforme usado neste planejamento provoca aumentos nas taxas de transferência de cadeia e decréscimo nos valores de  $M_n$ ,  $M_w$ ,  $P_d$ . Ao mesmo tempo, é observado acréscimo no valor de MI. O hidrogênio, conforme já mencionado, tem a função de agente de transferência de cadeia. Sendo assim, quando há aumento na vazão de hidrogênio, espera-se que as reações de terminação sejam induzidas em maior extensão, assim espera-se que os valores das propriedades moleculares sofram decréscimo, enquanto que acréscimos em MI sejam observados, pois quanto menor  $M_n$ , menor viscosidade e maior MI. O contrário ocorre com a densidade e SE. Neste estudo, como a densidade calculada é a densidade da mistura fundida, feita à base de massas moleculares, então a vazão de hidrogênio tem o efeito negativo na densidade, de modo semelhante à  $M_n$ . O SE é uma medida do caráter

não-Newtoniano do polímero e pode ser usado para avaliar a processabilidade de uma resina polimérica.

A porcentagem de alimentação lateral no reator CSTR tem como objetivo melhorar o grau de mistura no reator, e esta é feita depois da reação de síntese teve início, estando as cadeias poliméricas vivas e em propagação. Verifica-se que a porcentagem de alimentação lateral causa efeito estatístico significativo na conversão, taxa de produção, TR, Mw, Pd, MI., SE e densidade. A alimentação lateral, conforme foi estabelecida no planejamento fatorial, envolve porcentagens das vazões de alimentação de eteno e buteno-1, além do solvente ciclohexano. Quando não é realizada a alimentação lateral, toda a vazão de monômeros é feita de uma vez em um único ponto do reator.

Quanto maior homogeneidade tiver a massa polimérica, mais estreita será a distribuição de massa molecular. Desta forma, a agitação e a vazão de alimentação lateral correspondem a variáveis importantes para o controle da polidispersão.

No processo industrial, o controle da densidade pode ser feito pela alimentação de comonômero, que no tipo de síntese abordada foi o buteno-1.

A vazão de buteno acrescentada é calculada como uma razão de buteno/eteno, sendo responsável pela formação de ramificação de dois carbonos ao longo da cadeia principal. Na estrutura do estado sólido, tais ramificações têm efeito na densidade do polímero já que quando este é resfriado, as cadeias se organizam em lamelas e por sua vez em esferulitos, consistindo assim em um arranjo morfológico próprio ao estado sólido do polímero. A presença de ramificações laterais provoca um maior afastamento das lamelas, em comparação com um polímero de cadeia linear sem ramificações. A consequência deste efeito é a diminuição da densidade. Este efeito não é plenamente observado nas simulações realizadas, visto que a densidade calculada é a densidade da massa polimérica fundida, e não a densidade do polímero no estado sólido.

#### ***4.5. Resultados de simulações com variações de grau utilizando-se o software do modelo determinístico do processo***

Tendo em vista os resultados do planejamento fatorial realizado no item 4.4, foram realizadas variações degrau nas variáveis de efeito estatístico nas variáveis controladas. Os degrais aplicados foram correspondentes aos valores usados nas operações normais de síntese no processo industrial estudado. Tal estudo foi feito para se avaliar o efeito individual de tais variáveis além de ampliar uma discussão sobre o mecanismo de síntese.

Como resultados, apenas para exemplificar, estão as figuras 4.13 a 4.15 contendo resultados de simulação degrau, sendo que a figura 4.16 contém os mesmos de forma agrupada. Preferiu-se este último tipo de apresentação de resultados, pois torna visual a comparação de resultados entre os degrais, sendo a formatação adotada para as demais variáveis em estudo. Os valores da variação degrau escolhidos para a conversão, vazão de eteno, buteno/eteno, hidrogênio, catalisadores são apresentados nas figuras 4.13 a 4.15 como os valores usados nas vazões, sendo que a alimentação lateral no reator CSTR é dada como o valor percentual indicado nas legendas.

#### 4.5.1. Conversão

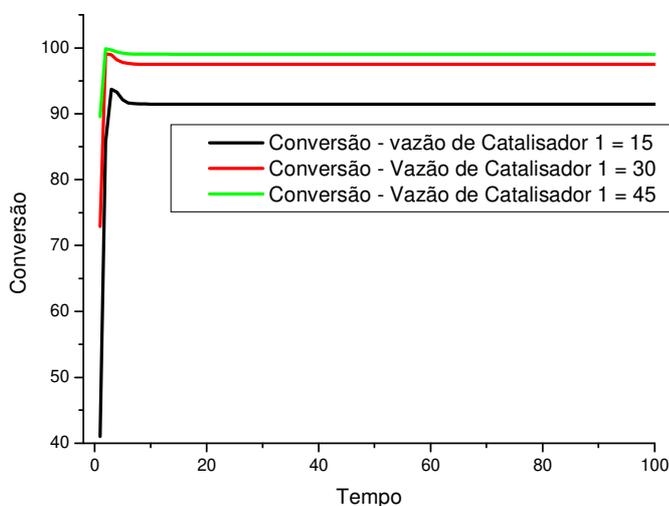


Figura 4.13 Conversão versus variação degrau na vazão de catalisador principal.

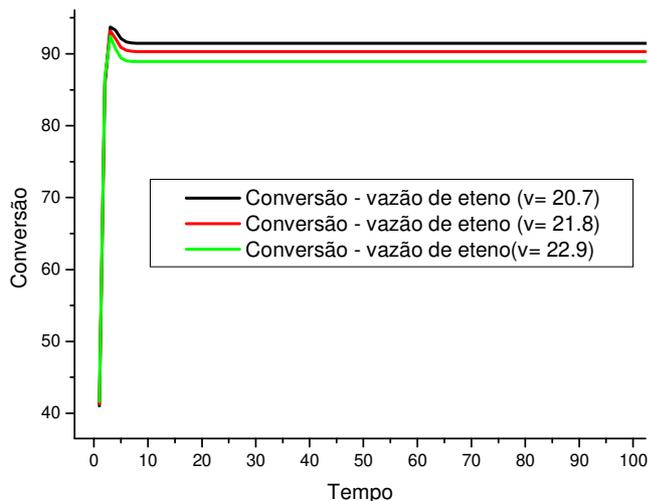


Figura 4.14. Conversão versus variação de grau na vazão de eteno.

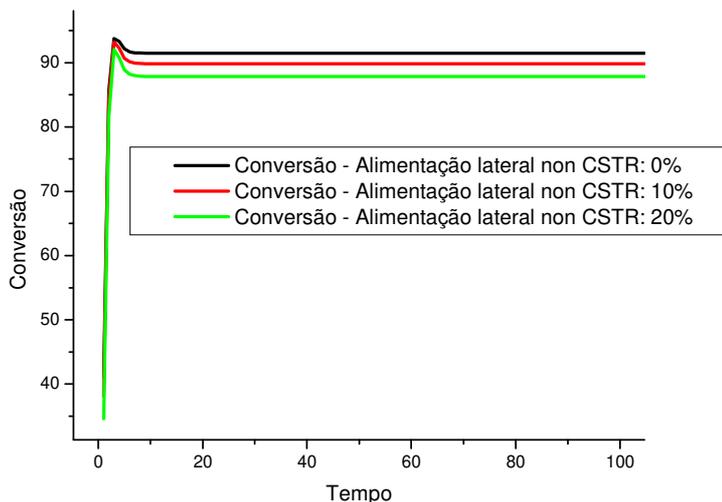


Figura 4.15. Conversão versus variação de grau na porcentagem de alimentação lateral.

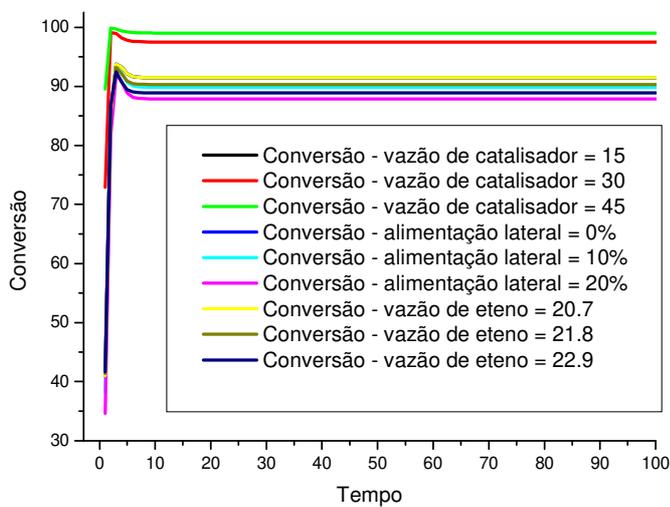


Figura 4.16. Conversão versus variações degrau na porcentagem de alimentação lateral, vazões de eteno e catalisador principal.

Nota-se nas figuras 4.13 a 4.16 que a conversão é uma variável de saída que apresenta respostas rápidas neste processo quando se faz variações degrau nas variáveis que possuem efeito estatístico, sendo que se observa a estabilização na resposta antes dos primeiros 10 minutos de reação. Percebe-se que a conversão assume os maiores valores para variações degrau para valores superiores de vazão de catalisador, como já era esperado pela observação da tabela 4.4 que contém as respostas do diagrama de pareto.

#### 4.5.2. Taxa de Produção

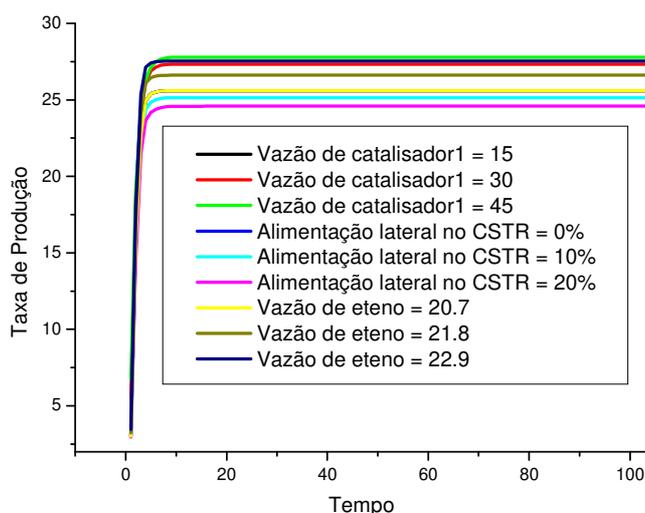


Figura 4.17. Taxa de produção versus variações degrau na porcentagem de alimentação lateral, vazões de eteno e catalisador principal.

Na figura 4.17 nota-se que a taxa de produção também apresenta respostas rápidas frente a variações degrau nas variáveis de efeito estatístico relacionadas, sendo que nota-se uma estabilização na resposta nos primeiros 10 minutos de reação. Nota-se também que as respostas de taxa de produção são aproximadamente simétricas com relação aos inputs, sendo que é um indicativo de linearidade da variável.

### 4.5.3. Temperatura do Reator

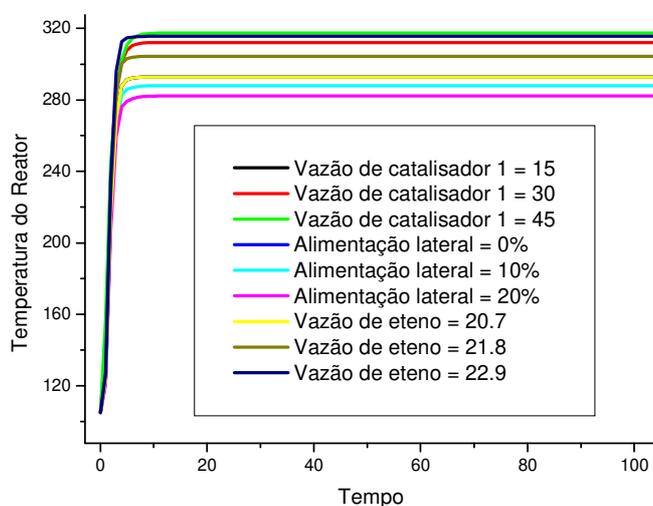


Figura 4.18. TR versus variações degrau na porcentagem de alimentação lateral, vazões de eteno e catalisador principal.

### 4.5.4. Mn

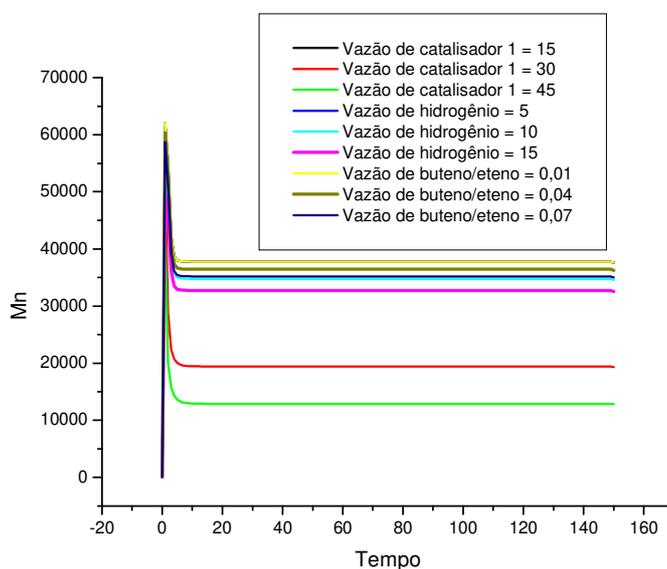


Figura 4.19. Mn versus variações degrau nas vazões de catalisador 1, hidrogênio e na vazão de buteno/eteno.

### 4.5.5. Mw

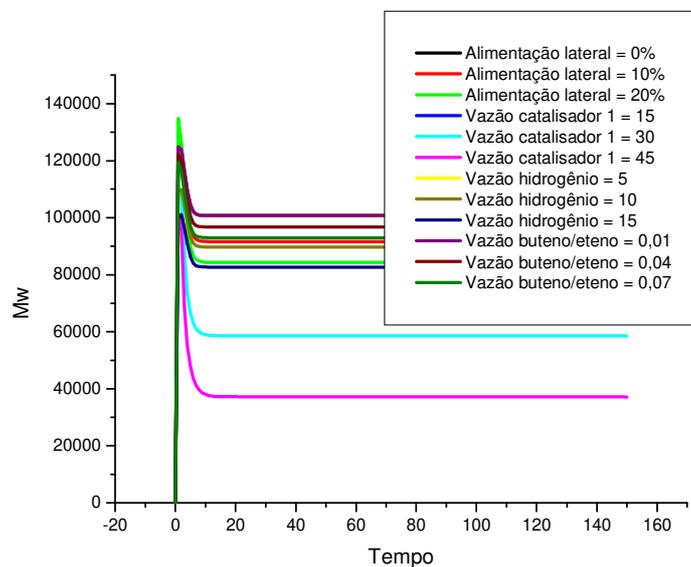


Figura 4.20.  $M_w$  versus variações degrau nas vazões de catalisador 1, hidrogênio, porcentagem de alimentação lateral e vazão de buteno/eteno.

### 4.5.6. Polidispersão

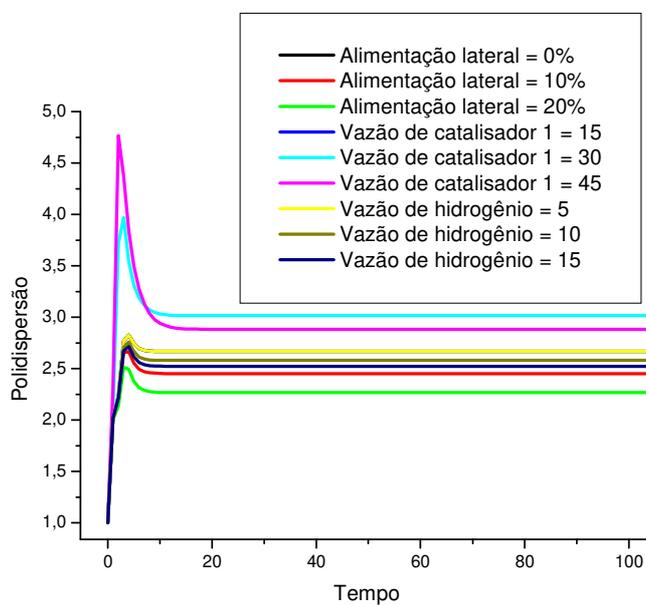


Figura 4.21.  $Pd$  versus variações degrau nas vazões de catalisador 1, hidrogênio e porcentagem de alimentação lateral.

### 4.5.7. MI

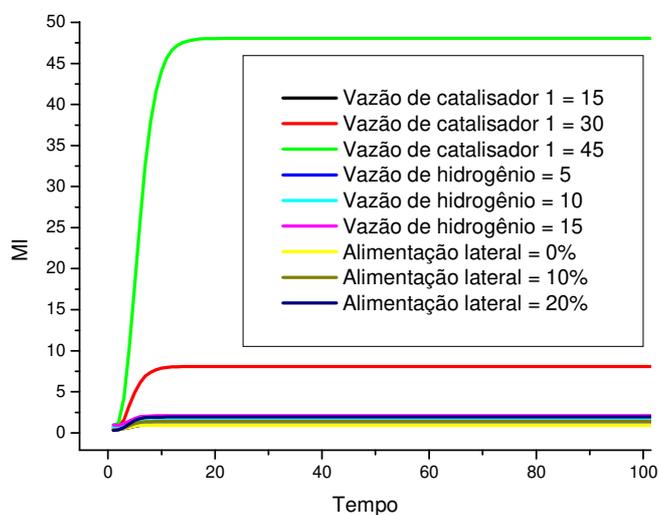


Figura 4.22. MI versus variações degrau nas vazões de catalisador 1, hidrogênio e porcentagem de alimentação lateral.

### 4.5.8. SE

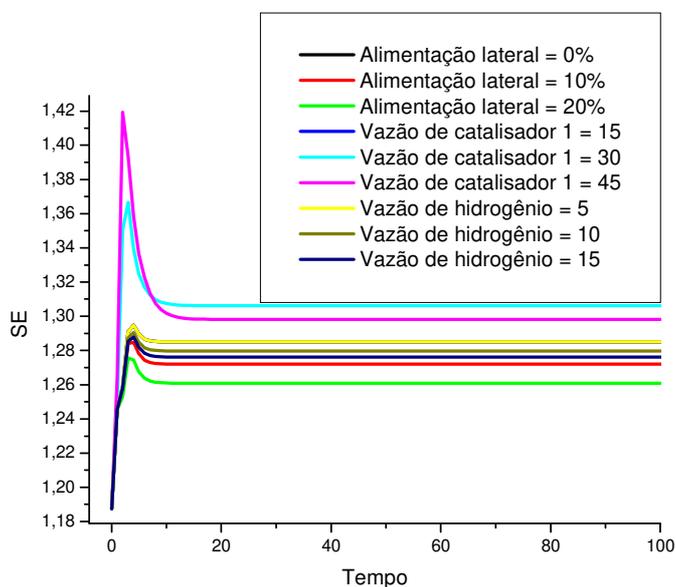


Figura 4.23. SE versus variações degrau nas vazões de catalisador 1, hidrogênio e porcentagem de alimentação lateral.

### 4.5.9. Densidade

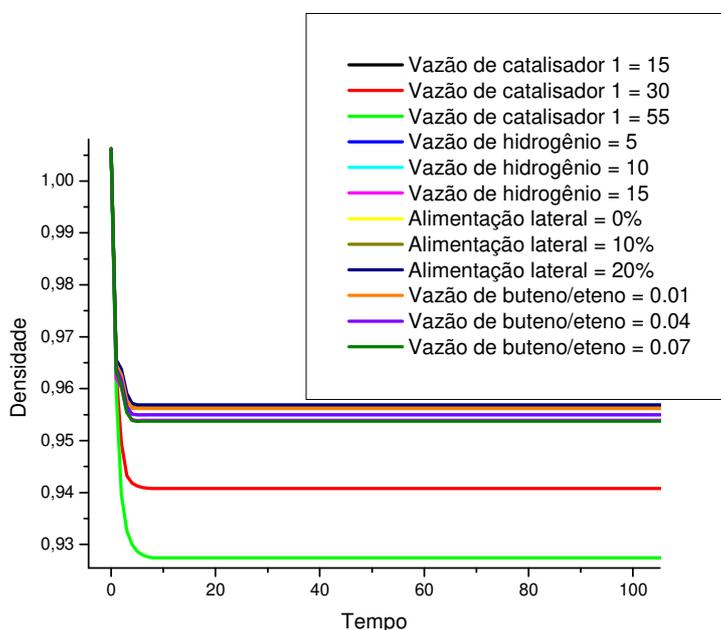


Figura 4.24. Densidade versus variações degrau nas vazões de catalisador 1, hidrogênio e porcentagem de alimentação lateral e vazão de buteno/eteno.

Nota-se que nas figuras 4.13 a 4.16 o comportamento do sistema ao se inserir variações degrau nas variáveis que possuem influência estatística na conversão. Tais variáveis utilizadas na variação degrau, são aquelas apontadas no item 4.3.1. Conforme o esperado, a vazão de catalisador 1 afeta drasticamente a conversão. Nota-se que há uma estabilização da variável logo nos primeiros 15 minutos iniciais de reação. Na figura 4.13 nota-se que o efeito de variação degrau de catalisador é não proporcional na resposta, ao contrário do observado nas figuras 4.14 e 4.15.

A figura 4.17 apresenta as respostas de taxa de produção nas faixas relativas às variações-degrau aplicadas. Como a taxa de alimentação lateral tem efeito negativo na resposta, conforme o item 4.3.2., as maiores variações degrau nesta variável apresentam os menores valores de taxa de produção. Uma observação semelhante pode ser feita com relação à figura 4.18.

As figuras 4.19, 4.20 e 4.21 mostram que no tempo de aproximadamente 15 minutos de síntese, o polímero já atingiu a massa molecular final. Os resultados estão de acordo com os efeitos relativos positivo ou negativo das variáveis de efeito estatístico, conforme a discussão feita no item 4.6.2.4, 4.6.2.5 e 4.3.6.

Na figura 4.22 e 4.24, a variação degrau de catalisador 1 apresentou um valor extremo para MI e densidade, sendo estes desproporcionais aos obtidos nas demais variações degrau. Nota-se que a vazão de catalisador afeta drasticamente o MI, e necessita ser bem controlado durante a síntese a fim de se garantir as características desejáveis do polímero.

Os resultados apresentados nas figuras 4.13 a 4.24 em que as variáveis controladas apresentam variações não-proporcionais frente à variações-degrau nas variáveis manipuladas indicam comportamento não linear da variável controlada, sendo que é comum e esperado em processos de polimerização. Tal tipo de avaliação é importante para se identificar quais variáveis possuem tal característica para que, quando da implementação do modelo *Fuzzy*, a ser descrito no item 4.7., possa ser escolhidas funções de pertinência com geometria adequada ao comportamento da variável. Este tipo de avaliação é fundamental para a modelagem Fuzzy a fim de se obter um modelo que corresponda às expectativas. Tem-se que as variáveis controladas que apresentam um comportamento mais lento na resposta, conforme observado nas figuras 4.13 a 4.24, poderão ter ser comportamento modelado em lógica *Fuzzy* por uma classe de funções de pertinência de resposta lenta. Maiores detalhes sobre a modelagem *Fuzzy* são apresentados no capítulo 5.

#### **4.6. Conclusões do capítulo**

Este capítulo abordou conceitos gerais sobre modelagem de processos, apresentando algumas definições de utilizados. Foi apresentado o modelo cinético da síntese de polietileno de alta densidade, que foi a base para a construção do software de modelo determinístico do processo. Este modelo determinístico implementado em Fortran por Embiruçu [1998] e modificado por Pontes [2005] foi validado com dados operacionais, tendo precisão de 99% nas respostas quando comparado com dados do processo. Tal modelo serviu como planta para a geração de dados para a elaboração de um planejamento fatorial e de informações do processo para compor a base do conhecimento (base de regras) do modelo *fuzzy* (capítulo 5) e para se ter conhecimento do comportamento das variáveis controladas do processo, a fim de se adaptar funções de pertinência adequadas.

Escolheu-se usar o modo de operação 1, sendo produzidas resinas de polietileno linear de alta densidade, com polidispersão estreita tendo aplicação em moldagem por injeção. Avaliou-se também o efeito de alimentação lateral no CSTR sobre as propriedades da resina produzida.

No processo industrial, tem-se como objetivos controle a densidade, MI (índice de fluidez), SE, distribuição de massa molecular e massa molecular média e ponderal. Algumas variáveis do processo também podem ser analisadas como a conversão, taxa de produção e TR (temperatura do reator).

Há diversos tipos de polietileno produzidos neste processo conforme foi apresentado na figura 4.1. Conseqüentemente, tem-se polietilenos lineares de diferentes densidades, distribuição de massa molecular e massa molecular média conforme a definição de classes de polietilenos neste processo: de alta densidade (HDPE), linear de média densidade (MLDPE), linear de baixa densidade (LLDPE).

O estabelecimento de correlações entre propriedades moleculares como MWD e propriedades de uso final de resinas poliméricas tem sido estudado e tem muito a acrescentar na rotina de controle de qualidade de produção, assim como em pesquisas de novas resinas com propriedades desejáveis.

## CAPÍTULO 5 - PROPOSTA DE MODELO PREDITIVO APLICADO AO SISTEMA DE SÍNTESE DE POLIETILENO LINEAR DE ALTA DENSIDADE

### 5.1. Introdução

Em seqüência à abordagem determinística de modelagem do processo, conforme abordado no capítulo 4, introduz-se neste capítulo conceitos de modelagem do processo de polimerização em estudo a partir de lógica *Fuzzy* e abordagem como uma técnica de modelagem não-linear para processos de polimerização. Neste aspecto, a proposta de modelagem *Fuzzy* será aplicada para uma modelagem do sistema estático, mas de modo a obter um mapeamento de propriedades características das resinas sintetizadas. Os modelos *Fuzzy* foram idealizados e implementados por Bartasson, M.C. para relacionar variáveis do processo, assim como a incorporação de comonômeros no polímero, com propriedades moleculares por meio da técnica de inteligência artificial (Lógica *Fuzzy*). Também serão elaborados modelos para relacionar as propriedades moleculares com propriedades de características para aplicações das resinas. Desta forma, são apresentados na secção 5.3 resultados de simulação com modelos *Fuzzy* tendo a comparação com resultados de simulação do modelo determinístico para as mesmas condições reacionais.

Embora não seja o objetivo deste trabalho, será abordado brevemente o uso de controle em modelos *Fuzzy* apenas para ampliar a discussão sobre as possibilidades de uso das técnicas computacionais em sistemas químicos.

Os resultados de simulação obtidos a partir dos modelos *fuzzy* preditivos implementados nesta tese foram comparados com os resultados de simulação obtidos com o software de modelo determinístico, a partir das mesmas condições operacionais a fim de se avaliar a aproximação dos modelos *Fuzzy* e determinístico.

Os modelos *Fuzzy* implementados neste trabalho são inovadores e não existiam na literatura para o processo em estudo. De acordo com as abordagens de uso de lógica *Fuzzy* neste trabalho, pode-se fazer a previsão de propriedades do produto a partir da escolha de condições reacionais, sendo que o contrário também é possível. Uma outra abordagem

presente nesta tese torna possível a definição de propriedades finais da resina quando ao uso, a partir de propriedades moleculares e intrínsecas da resina.

### **5.1.1. Lógica Fuzzy**

A Lógica *Fuzzy* foi desenvolvida a partir da teoria de conjuntos *Fuzzy*, 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 *Fuzzy* 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 *Fuzzy*; 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 *Fuzzy*. (Simões, 1999).

A lógica *Fuzzy* surgiu como uma técnica inovadora para 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 *Fuzzy* pode ser usada para a modelagem, estimação e controle de processos.

No campo de modelagem, a lógica *Fuzzy* pode ser usada com vantagem aos modelos fenomenológicos por sua rápida implementação e relativa facilidade em tratar sistemas complexos e não-lineares. Há duas classes de modelos possíveis de modelagem *Fuzzy*, os modelos matemáticos e os lógicos. Nos modelos matemáticos os parâmetros bem como os valores das variáveis são baseados em valores numéricos. Nos modelos lógicos

são usados conectivos lógicos como *e*, *ou* e *se – então*, e envolvem parâmetros que são de natureza lingüística. Na maioria das vezes, em tais modelos os conjuntos *Fuzzy* tem sido usados como meio de representar parâmetros, e em alguns casos valores de variáveis associadas ao modelo. Por permitir um grau de incerteza nos modelos, os sistemas *Fuzzy* são robustos e úteis para a modelagem de situações complexas. (Simões, 1999).

Na parte de controle de processos, um controlador baseado em lógica *Fuzzy* pode ser projetado para comportar-se conforme o raciocínio *dedutivo*, processo que as conclusões são obtidas baseadas em informações conhecidas. 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. Um modelo baseado em lógica *Fuzzy* pode incorporar o conhecimento humano por meio da implementação de regras que sintetizem tal experiência específica, possibilitando a implementação de um controlador computacional com desempenho equivalente ao do operador humano. (Simões, 1999).

Outra forma de raciocínio é o *indutivo*, neste caso o aprendizado e generalização é feita através de exemplos particulares provenientes da observação do comportamento do processo numa situação dinâmica ou variante no tempo. Um modelo de controlador *Fuzzy* construído sob a forma de raciocínio indutivo, é chamado controle *Fuzzy* “aprendiz” ou então como controle *Fuzzy* adaptativo. Em tais controladores, quando uma situação é encontrada repetidamente, estes controladores saberão como gerenciar o problema; adicionalmente, os sistemas *Fuzzy* 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 *Fuzzy* operacionais ou supervisórios representam um típico exemplo onde apenas uma função de controle da estratégia global utiliza o enfoque *Fuzzy*. Estes controladores *Fuzzy* 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 *Fuzzy* e representa uma aplicação bem sucedida na área industrial. Nesses casos, a experiência de um operador humano pode ser capturada em um controlador *Fuzzy*, providenciando uma técnica heurística para se projetar os algoritmos de supervisão.

### **5.1.2. Aplicabilidade da Lógica Fuzzy em processos de polimerização**

A lógica *Fuzzy* 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 *Fuzzy*, 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 *Fuzzy* 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 *Fuzzy* tem sido bem sucedido e tem-se obtido melhoras significativas. Em seu trabalho, a aplicação de lógica *Fuzzy* 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 *Fuzzy* 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 *Fuzzy* funcionais e inseridos em técnicas de controle preditivo. Para a determinação de modelos *Fuzzy* 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.

Bartasson e Maciel Filho (2005) desenvolveram modelos baseados em Lógica *Fuzzy* para a modelagem de um processo de copolimerização de poli(metacrilato de metila/acetato de vinila) com o objetivo de relacionar variáveis do processo com propriedades tais como massa molecular média e fração molar parcial de metacrilato de metila. Tais modelos mostraram-se eficientes para tratar as peculiaridades do processo e houve uma ótima aproximação com um modelo determinístico do processo, com um erro em geral inferior a 1,5%. Tal trabalho evidenciou que a Lógica *Fuzzy* é adequada em aplicações de processos de polimerização.

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

### **5.1.3. Modelagem Fuzzy**

Este tópico terá como objetivo apresentar os módulos que compõem um modelo *Fuzzy* e, o tipo de sistema usado neste trabalho, o sistema de Takagi-Sugeno.

Alguns aspectos teóricos envolvendo os fundamentos da lógica *Fuzzy* foram apresentados na dissertação de mestrado de Bartasson, 2005.

### 5.1.3.1. Sistema de Lógica Fuzzy

Um sistema de lógica *Fuzzy* pode ser expresso matematicamente como uma combinação linear de funções de base *Fuzzy*, e é um aproximador como uma função universal não linear. Um sistema *Fuzzy* possui quatro componentes:

- ✓ Base de regras,
- ✓ Interface de *fuzzificação*,
- ✓ Sistema de inferência,
- ✓ Interface de *defuzzificação*.

A figura 4.25 descreve um sistema de lógica *Fuzzy*.

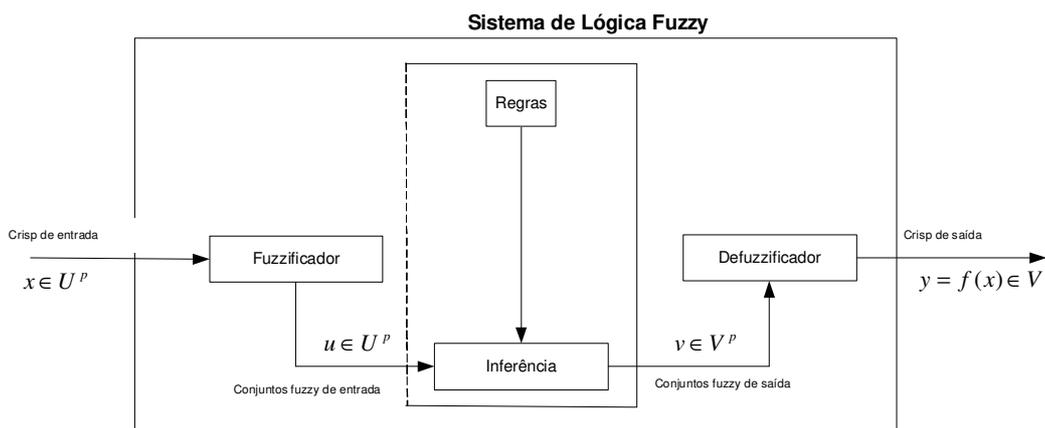


Figura 5.1. – Sistema de lógica *Fuzzy*.

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. (Bartasson, 2005).

Um sistema *Fuzzy* 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 *Fuzzy*. O termo <conectivo> representa o operador *Fuzzy* particular, escolhido para expressar a inferência *Fuzzy*, ou a implicação *Fuzzy* desejada.

Uma base de regras *Fuzzy* é muito poderosa por poder ser proveniente de ambos tipo de dados: numéricos ou conhecimentos lingüísticos. Uma variável lingüística é expressa por meio de rótulos (labels) de conjuntos *Fuzzy*. 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 *Fuzzy*. Para dados, um sistema de lógica *Fuzzy* é unicamente um método de aproximação capaz de incorporar ambos tipos de conhecimento em uma maneira matemática unificada. (Bartasson, 2005).

Uma vez que as regras tenham sido estabilizadas, o sistema de lógica *Fuzzy* 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).

#### **5.1.3.1.1. Fuzzificação**

*Fuzzificação* é um mapeamento do domínio de números reais (em geral discretos) para o domínio *Fuzzy*. Isso representa a atribuição de valores lingüísticos, descrições vagas ou qualitativas, definidas por funções de pertinência às variáveis de entrada. Tal procedimento é necessário para ativar as regras que são em termos de variáveis lingüísticas, que possuem conjuntos *Fuzzy* 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 *Fuzzy*. (Simões, 1999).

As funções de pertinência podem assumir diversas geometrias (triangulares, trapezoidais, gaussianas, etc.) de modo a representar melhor o comportamento de uma variável (lento, rápido, suave, abrupto) de um processo específico. De acordo com a geometria da função de pertinência, pode-se fazer a inferência em pertinências relativas do conjunto *Fuzzy* CN. Como um exemplo, utilizando como função de pertinência uma função geométrica do tipo triangular tem-se:

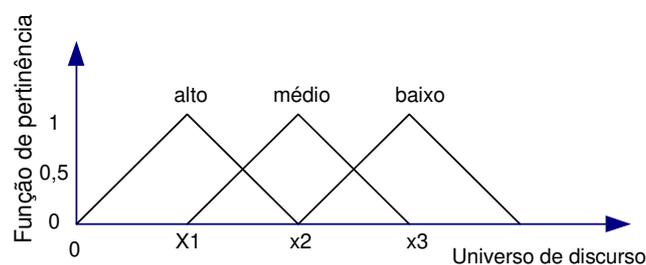


Figura 5.2. Funções de pertinência triangulares

$\mu_{CN}^{alto}(x') = 1$  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  $U$ . (Bartasson, 2005).

A *fuzzificação* é então um pré-processamento de categorias ou classes dos sinais de entrada. Quando um sistema *Fuzzy* 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. (Simões, 1999).

O processo de *defuzzificação* é o inverso da *fuzzificação*.

### 5.1.3.1.2. 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 *Fuzzy* lingüísticas. (Bartasson, 2005).

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:

$$A \Rightarrow B$$

Ou:

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

cujo 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). (Bartasson, 2005).

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 *Fuzzy*, cada uma delas no intervalo  $[0,1]$  e inclui as operações de união. (Simões, 1999):

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

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

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

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

O operador de negação (**não**) pode ser definido como o complemento de um conjunto *Fuzzy* 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.

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. (Bartasson, 2005).

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 *Fuzzy* SE / ENTÃO que definem a estratégia de controle do sistema. As regras são expressas da seguinte forma:

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

onde  $A_i$  e  $c_i$  são conjuntos *Fuzzy*,  $x_i$  e  $y$  são variáveis lingüísticas, sendo que  $x_i$  é a entrada para o sistema e  $y$  é a saída do sistema. (Simões, 1999).

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.

### 5.1.3.1.3. Mecanismo de Inferência Takagi-Sugeno

Um processo de inferência gera ações de controle empregando implicações *Fuzzy* e regras de inferência da lógica *Fuzzy*. Esta, também tem a capacidade de simular tomadas de decisões baseados nos conceitos *Fuzzy*. (Simões, 1999).

O modelo de Takagi-Sugeno é também chamado de modelo ‘*Fuzzy* paramétrico’ ou ‘*Fuzzy* funcional’. Neste tipo de sistema de inferência, o conseqüente das regras é dado por uma função estritamente monotônica, usualmente diferente para cada regra. (Simões, 1999).

O modelo de Takagi-Sugeno é uma abordagem híbrida que combina um método *Fuzzy* 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 *Fuzzy* funcional é:

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

onde:  $s_i$  é uma variável de entrada,  $S_j^i$  é uma função de pertinência linguística *Fuzzy*, e o conjunto de coeficientes  $\{a_j^i\}$  é o conjunto de parâmetros a ser identificado. (Simões, 1999).

Os princípios desse tipo de inferência são apresentados na figura 4.27.

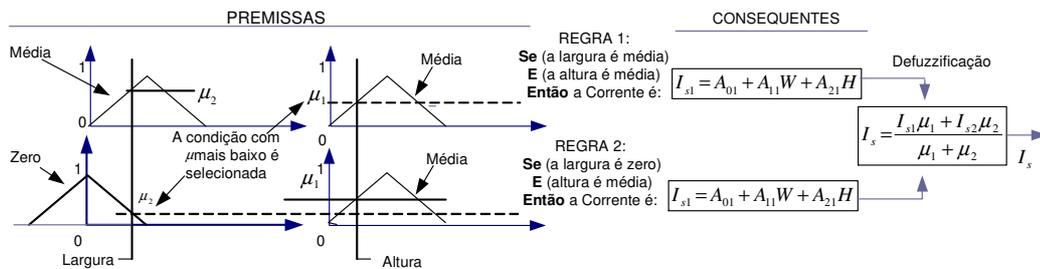


Figura 5.3. Modelo de sistema *Fuzzy* funcional de Takagi-Sugeno. (Simões, 1999).

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. 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).

No modelo de Takagi-Sugeno se obtém um único valor para a variável de controle, que correspondem às saídas das equações lineares ‘defuzzificadas’. Neste processo, a média ponderada dos conseqüentes é avaliada pelos respectivos valores de pertinência, para determinar a saída. (Simões, 1999).

## 5.2. Procedimento experimental - Desenvolvimento dos modelos *Fuzzy*

A escolha do tipo de abordagem a usar na confecção dos modelos *Fuzzy* pode ser feita de acordo com a necessidade, conforme ilustra a figura 4.28. Nesta tese, foi proposto

por M.C.Bartasson a construção de modelos *Fuzzy* de acordo para os três tipos de abordagens apresentados na figura 4.28, abordagem tipo A, B e C.

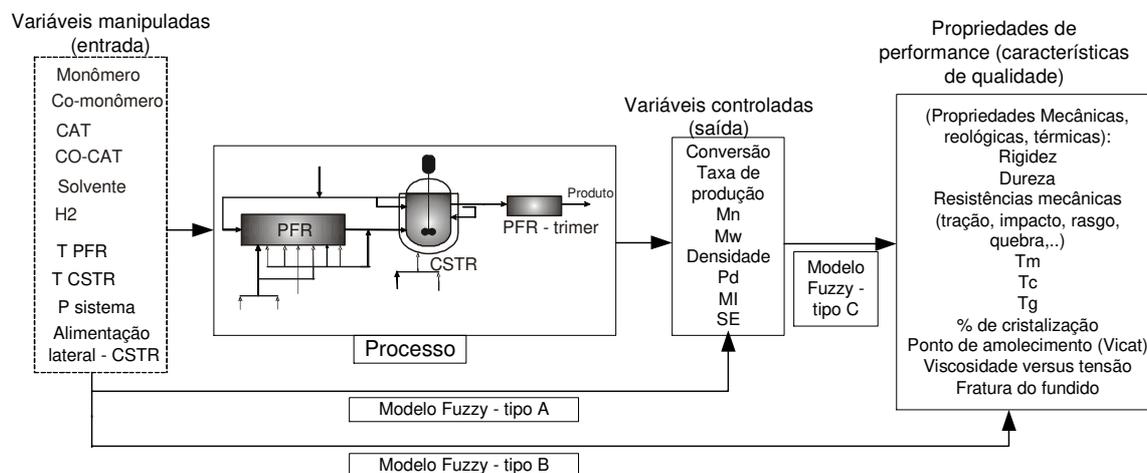


Figura 5.4. Abordagens da Modelagem *Fuzzy*. (M.C.Bartasson)

**Abordagem A-** Modelagem de condições de operação versus características moleculares das resinas.

Tal tipo de modelo permite a obtenção de respostas rápidas diante de mudanças nas variáveis do processo, permitindo tanto o desenvolvimento de novas classes de resinas. Tal tipo de modelo permite também o ajuste de condições de síntese a fim de se obter o polímero com as características moleculares e intrínsecas desejadas pelo cliente. Este tipo de modelo Fuzzy tem a base do conhecimento formada por um conjunto regras do tipo If – Then – Else composta a partir de informações obtidas por simulações realizadas com o software de modelo determinístico do processo, implementado por Embiruçu [1998] e modificado por Pontes [2005].

**Abordagem B-** Permite a modelagem das condições de síntese versus propriedades de performance das resinas necessárias para uma aplicação específica de um cliente. Neste tipo de modelo, foram necessárias informações industriais de ensaios de caracterização mecânica, reológica e térmica realizada na indústria referente às resinas produzidas a partir de condições de síntese específicas. Tais informações compuseram a base de conhecimento do software de modelagem *Fuzzy*.

**Abordagem C-** Modelagem de propriedades da resina com relação a características de uso. Tal tipo de modelo permite o estudo e inter-relações entre propriedades das resinas assim como o estudo de novas classes de resinas de acordo com sua aplicabilidade. Neste tipo de modelo *fuzzy*, a base do conhecimento foi composta a partir de informações oriundas de medidas experimentais de características intrínsecas, moleculares, mecânica, reológica e térmica.

Os modelos *Fuzzy* do tipo A, B e C desenvolvidos nesta tese, tiveram por base uma classe de resinas de polietileno com aplicação em moldagem por injeção, produzidos na Brasken S.A.

Os modelos *Fuzzy* do tipo A foram construídos de modo que a base do conhecimento foi formada a partir de dados oriundos de simulação com o software de modelo determinístico do processo, sendo assim, abrange todas as variáveis de efeito estatístico no processo, conforme a discussão feita no capítulo 4.

Os modelo *Fuzzy* do tipo B fazem foram implementados de modo que a base do conhecimento foi formada a partir de dados de condições de síntese em vigência na empresa, assim como dados de propriedades esperadas para um tipo específico de resina, conforme a condição de síntese.

Os modelos *Fuzzy* do tipo C tiveram a base do conhecimento formada por dados experimentais obtidos na indústria.

Inicialmente, utilizou-se funções de pertinência do tipo gaussianas, as quais se mostraram adequadas. A largura das funções de pertinência, o número de regras usadas na construção do modelo *Fuzzy* e os pesos de cada regra foram ajustadas individualmente em cada um dos modelos implementados.

Os modelos baseados em lógica *Fuzzy* têm uma interface de regras de fácil utilização e praticidade. Como um exemplo, tem-se na figura 5.5 uma interface do modelo feito para a conversão da reação de polimerização de eteno. Esta interface é muito prática, pois se podem fazer simulação do modelo e se obter respostas instantâneas. A simulação pode ser realizada pelo simples arraste das barras verticais que indicam os valores das variáveis específicas, sendo que tais barras fazem a intersecção das funções de pertinências de acordo com cada linha de regra.

A resposta do modelo, conforme modo escolhido, é obtida pelo valor defuzzificado informado junto à variável de saída.

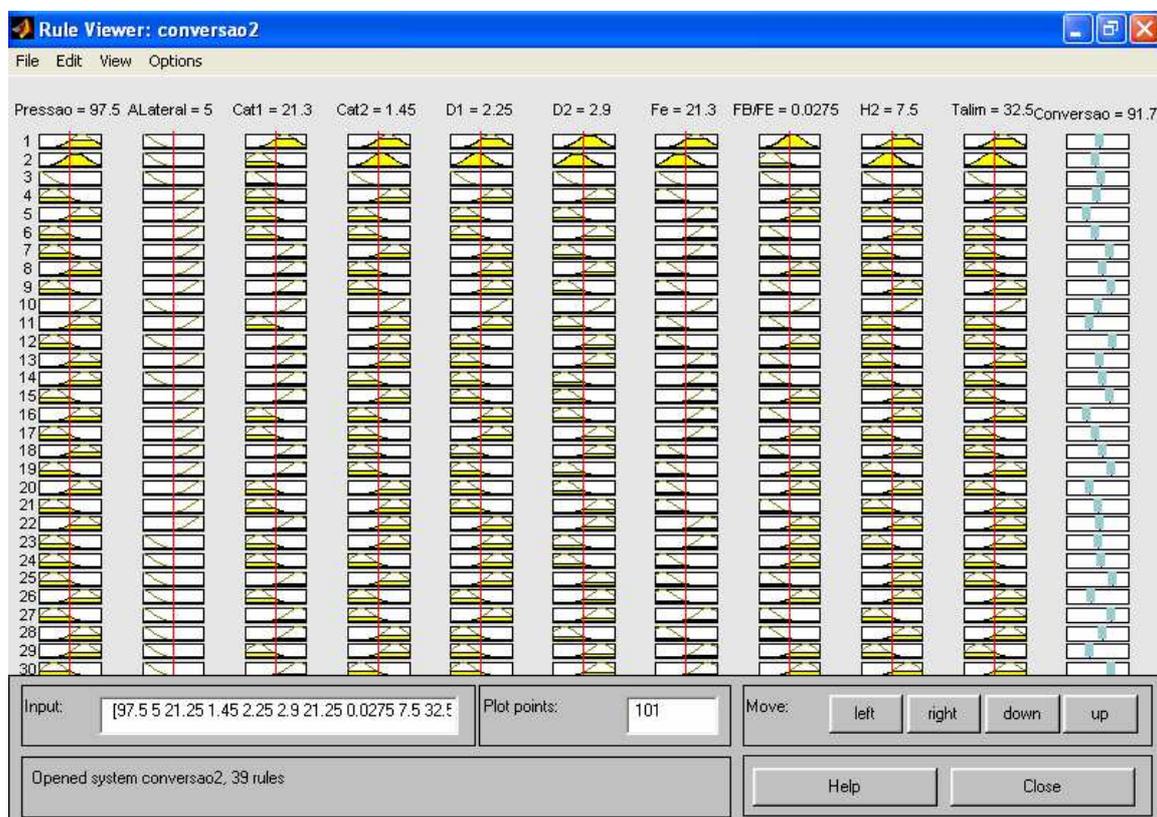


Figura 5.5. Base de regras de um modelo *Fuzzy* para a conversão da reação de síntese de polietileno.

A figura 5.5. é uma interface do modelo *Fuzzy* para a conversão, em que se observa a sobreposição das funções de pertinência na modelagem da variável pressão. Neste exemplo, utilizou-se da função de pertinência do tipo gaussiana. De acordo com o comportamento de uma variável específica, se brando ou abrupto, pode-se fazer uso de outros tipos de funções de pertinência de modo a descrever melhor o comportamento da variável. É desejável, para uma modelagem eficiente, que hajam funções de pertinência distribuídas por todo o universo de discurso da variável, de modo a ser possível um melhor mapeamento. Neste exemplo, para a variável pressão, um número maior de funções de pertinência foram usadas em uma faixa de maior solicitação da variável neste processo específico.

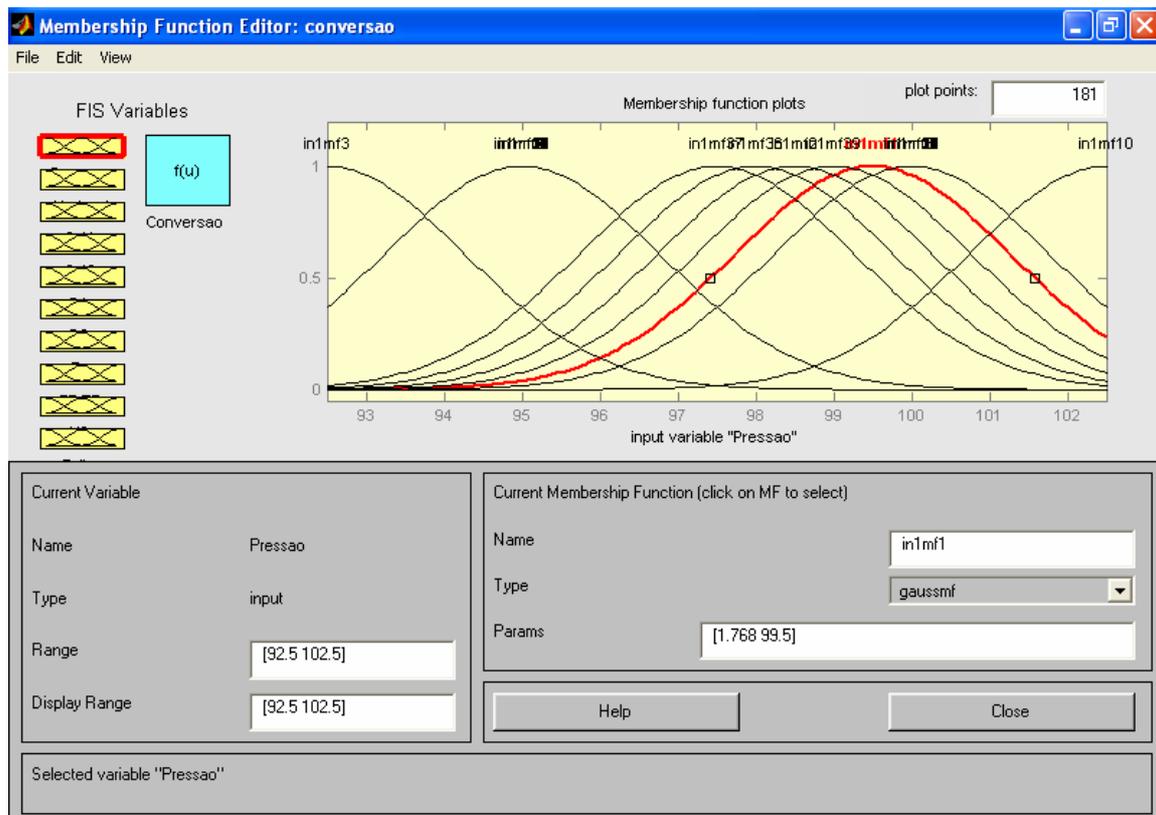


Figura 5.6. Interface de modelagem da pressão do reator, tendo como variável de saída do modelo, a conversão.

A figura 5.6 apresenta a interface de regras, em uma segunda abordagem. Nesta abordagem, é apresentada a formação efetiva das regras como comandos do tipo IF - \_(operadores de conjunção) – THEN. Neste exemplo específico, foi utilizado o operador de conjunção AND entre funções de pertinência identificadas nos conjuntos *Fuzzy* de cada variável, formando assim uma regra. De acordo com a variável de saída modelada, cada regra pode ser estudada individualmente, a fim de se adequar a regra ao comportamento do sistema.

Conforme avaliado no capítulo 4, as variáveis controladas que apresentam comportamento não linear frente diante de modificações na vazão de catalisador 1 são: Mn, Mw, Pd, MI, SE e densidade, sendo que serão usadas funções de pertinência do tipo gaussianas para compor as regras referentes a tais comportamentos na base de regras dos

modelos *fuzzy*. Tais funções de pertinência podem ser ajustadas quanto à largura no universo de discurso.

É possível estabelecer valores de pesos diferenciados por regras específicas, ou mesmo criar regras que traduzem o comportamento de um operador humano. Isso pode ser feito neste mesmo sistema de Takagi-Sugeno, sendo que pode-se criar funções de pertinência com valores adequados dentro de cada conjunto *Fuzzy* de cada variável, e assim estabelecer o mecanismo de funcionamento da regra com seus respectivos conectivos e pesos. Este método apesar da simplicidade consegue modelar uma linha de raciocínio ou um comportamento de um operador do processo, colocando de modo efetivo tais dados como parte integrante da base do conhecimento ou inteligência do software.

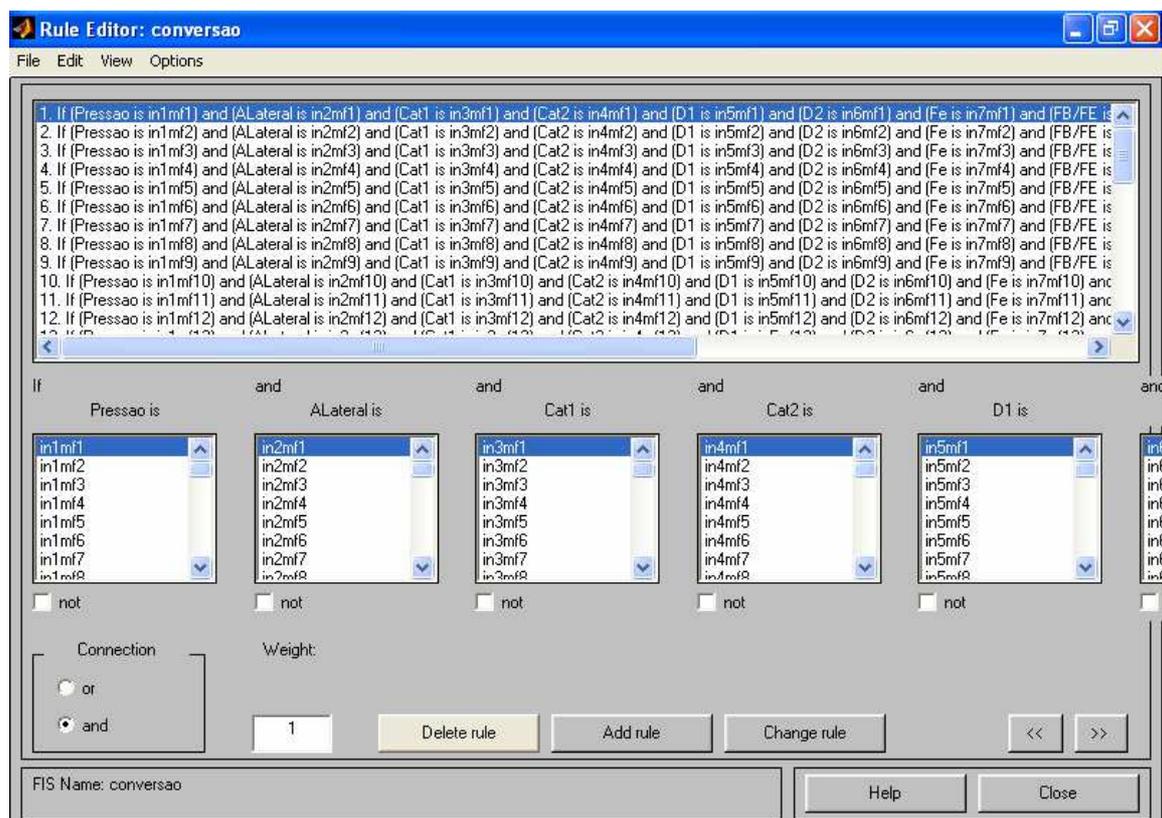


Figura 5.7. Base de regras e operadores usados na modelagem da conversão.

O software de modelagem construído oferece também uma interface gráfica em que se pode verificar o comportamento da variável de saída por meio de duas variáveis de

entrada do modelo. Neste trabalho, como foi realizado um estudo por meio de planejamento fatorial envolvendo variáveis manipuladas do sistema de reatores envolvidos na síntese (capítulo 4), tem-se para cada variável controlada quais são as variáveis manipuladas que podem ser utilizadas para controlá-las. Desta forma, podem ser construídas superfícies contendo as variáveis controladas versus variáveis manipuladas. Tais superfícies serão apresentadas junto aos resultados de testes dos modelos *Fuzzy* para cada uma das variáveis de saída deste estudo.

As interfaces do modelo *Fuzzy* apresentadas pelas figuras 5.5 a 5.7 são interfaces comuns aos modelos construídos para todas as variáveis controladas deste estudo: conversão, taxa de produção, Mn, Mw, Pd, TR, Se, MI e densidade.

### ***5.3.Resultados – Modelos do processo baseados em Lógica Fuzzy.***

Será apresentada a seguir, uma comparação dos resultados de simulação obtidos com os modelos Fuzzy do tipo A, B e C por meio de uma comparação com os resultados esperados.

#### ***5.3.1.Resultados de testes dos modelos Fuzzy do tipo A***

##### **5.3.1.1.Conversão**

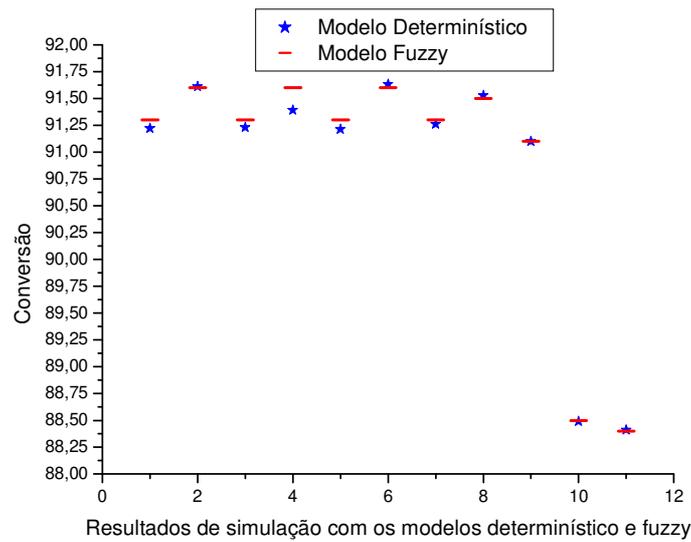


Figura 5.8. Resultados de simulação dos modelos determinístico e *Fuzzy* para a conversão, mediante variação nas variáveis manipuladas.

### 5.3.1.2. Taxa de produção

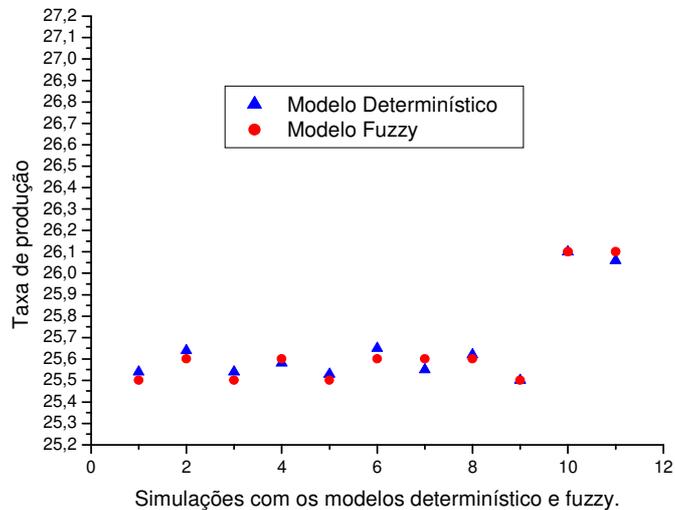


Figura 5.9. Resultados de simulação dos modelos determinístico e *Fuzzy* para a taxa de produção, mediante variação nas variáveis manipuladas.

### 5.3.1.3. TR

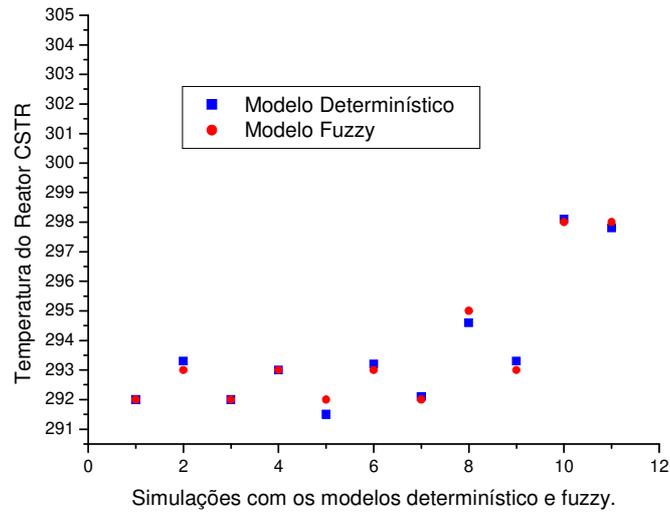


Figura 5.10. Resultados de simulação dos modelos determinístico e *Fuzzy* para a temperatura do reator, mediante variação nas variáveis manipuladas.

### 5.3.1.4. Mn

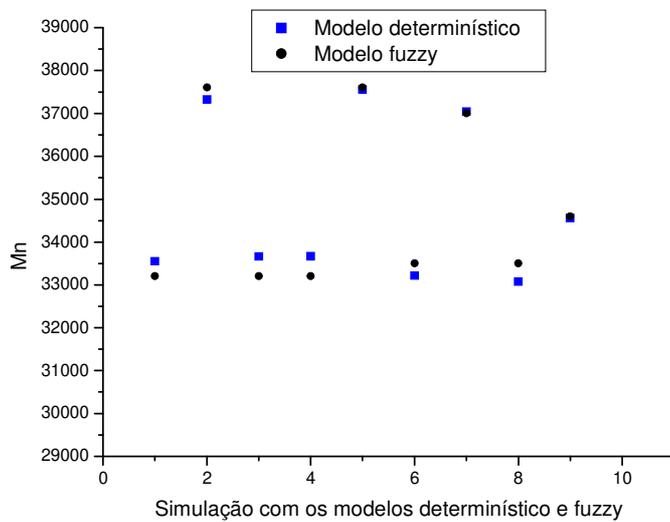


Figura 5.11. Resultados de simulação dos modelos determinístico e *Fuzzy* para a Mn, mediante variação nas variáveis manipuladas.

### 5.3.1.5. Mw

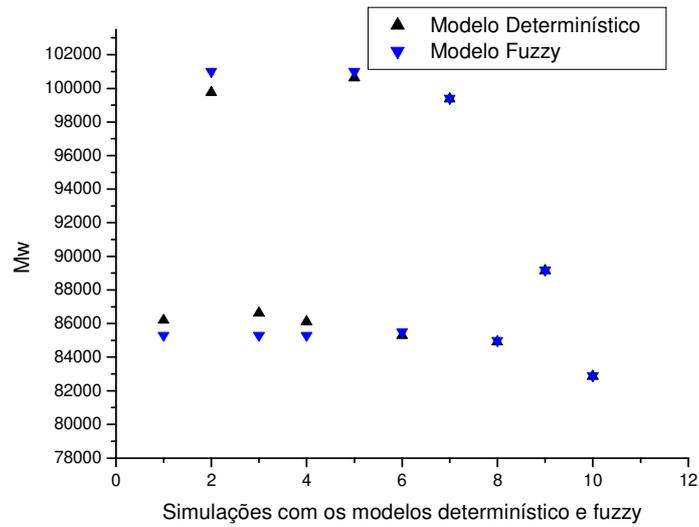


Figura 5.12. Resultados de simulação dos modelos determinístico e *Fuzzy* para a Mw, mediante variação nas variáveis manipuladas.

**5.3.1.6. Pd**

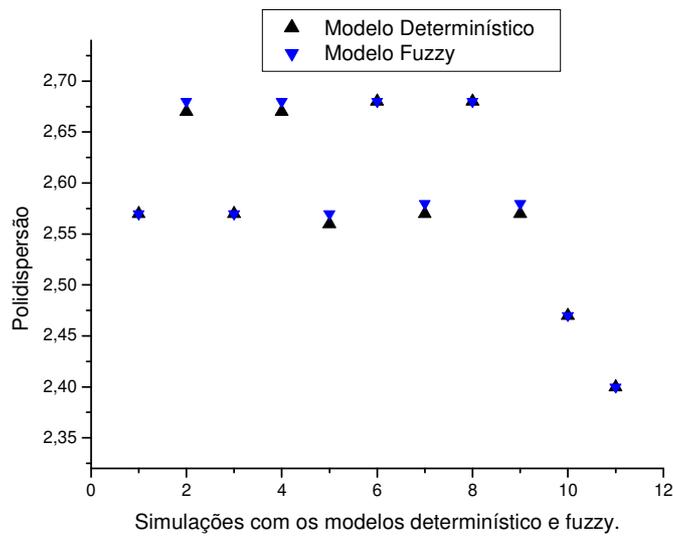


Figura 5.13. Resultados de simulação dos modelos determinístico e *Fuzzy* para a polidispersão, mediante variação nas variáveis manipuladas.

**5.3.1.7. MI**

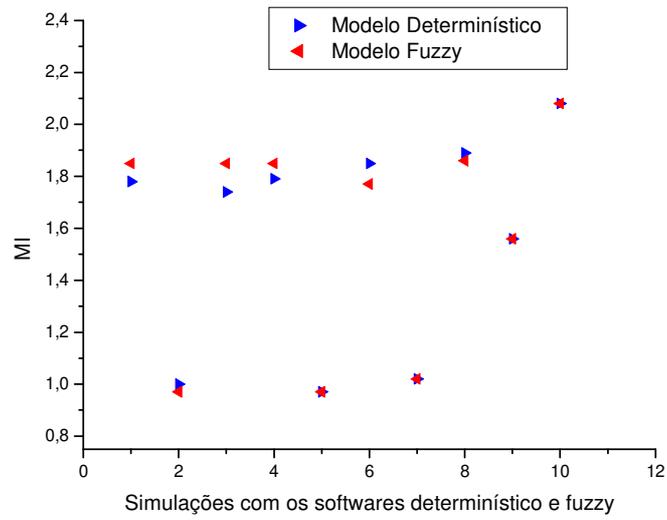


Figura 5.14. Resultados de simulação dos modelos determinístico e *Fuzzy* para a MI, mediante variação nas variáveis manipuladas.

5.3.1.8. SE

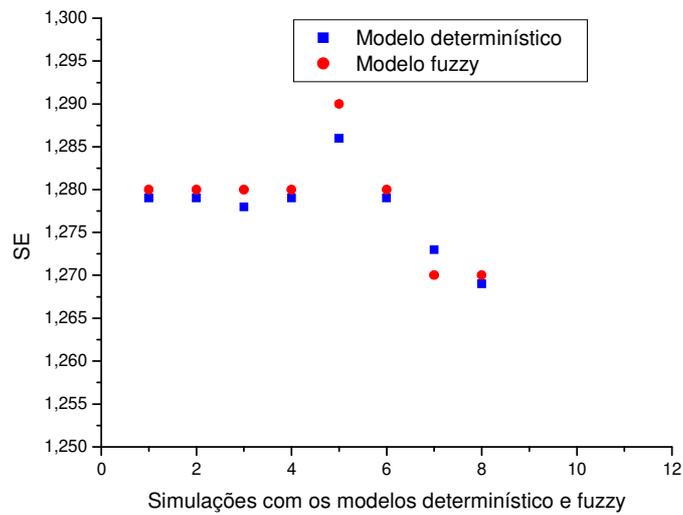


Figura 5.15. Resultados de simulação dos modelos determinístico e *Fuzzy* para SE, mediante variação nas variáveis manipuladas.

5.3.1.9. Densidade

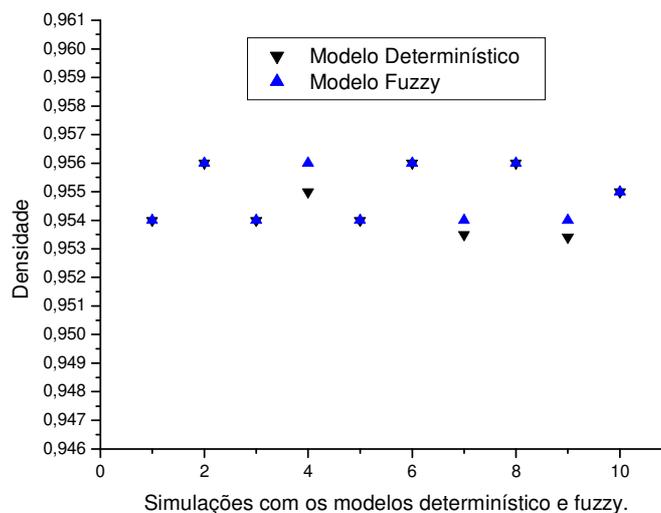


Figura 5.16. Resultados de simulação dos modelos determinístico e *Fuzzy* para a densidade, mediante variação nas variáveis manipuladas.

As figuras 5.8 a 5.16 mostraram os resultados de simulação dos modelos do tipo A comparados a dados de simulação obtidos com o software de modelo determinístico. Em geral notou-se uma ótima aproximação dos dados, sendo em muitos dos pontos de simulação, houve sobreposição nas respostas.

### **5.3.2. Resultados de testes dos modelos Fuzzy do tipo B**

Os gráficos a seguir fazem a comparação entre dados de simulação obtidos a partir do modelo *Fuzzy* tendo uma variável de qualidade da resina como saída, e dados teóricos oriundos de condições de síntese do processo em que se prevê a variável de qualidade da resina a ser sintetizada a partir da condição de síntese.

### 5.3.2.1. Alongação na ruptura

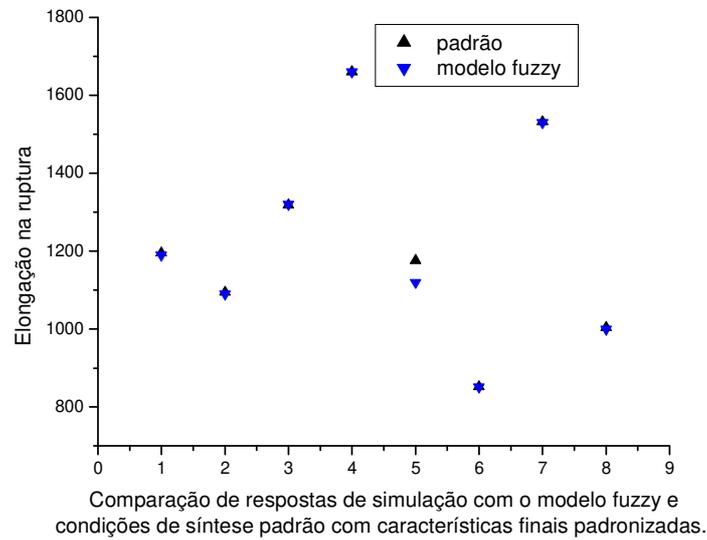


Figura 5.17. Comparação entre dados de simulação obtidos a partir do modelo *Fuzzy* e dados oriundos de condições de síntese com previsão da propriedade.

### 5.3.2.2. Rigidez por flexão

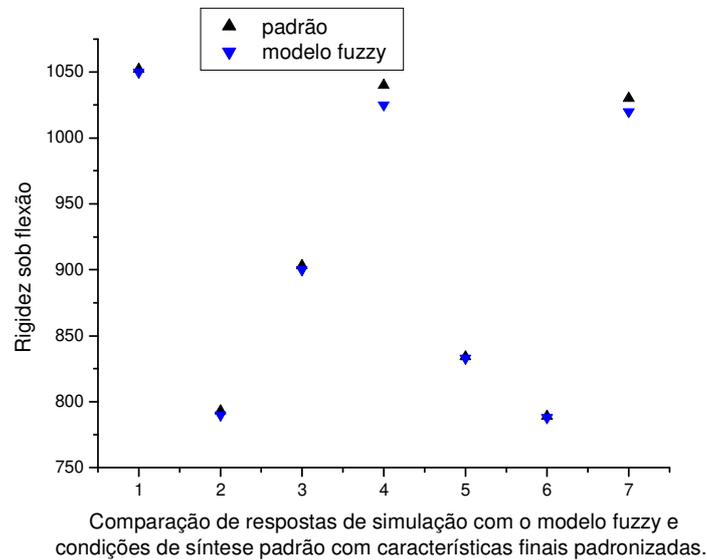


Figura 5.18. Comparação entre dados de simulação obtidos a partir do modelo *Fuzzy* e dados oriundos de condições de síntese com previsão da propriedade.

### 5.3.2.3. Resistência à tração no escoamento

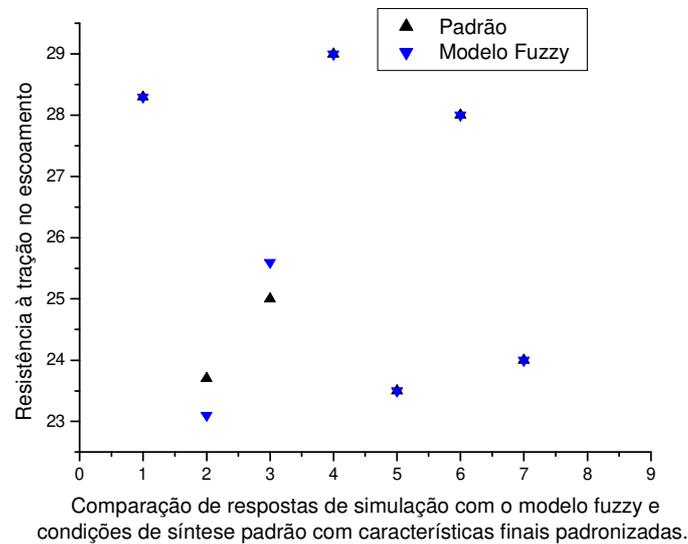


Figura 5.19. Comparação entre dados de simulação obtidos a partir do modelo *Fuzzy* e dados oriundos de condições de síntese com previsão da propriedade.

### 5.3.2.4. Resistência à tração na ruptura

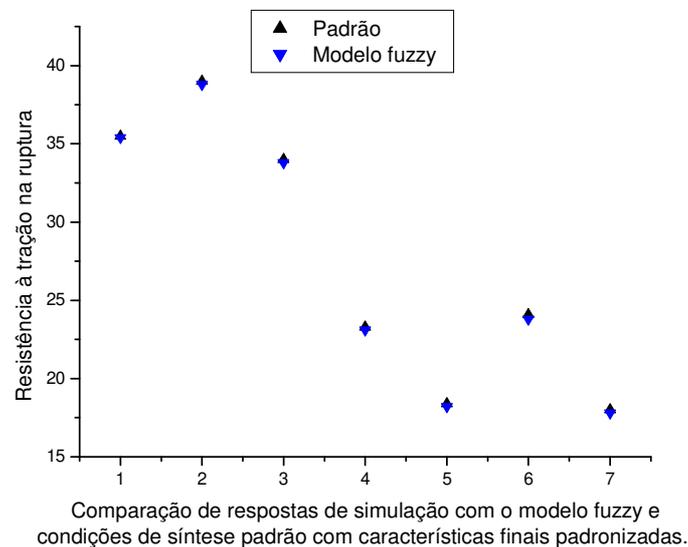


Figura 5.20. Comparação entre dados de simulação obtidos a partir do modelo *Fuzzy* e dados oriundos de condições de síntese com previsão da propriedade.

### 5.3.2.5. Ponto de amolecimento Vicat

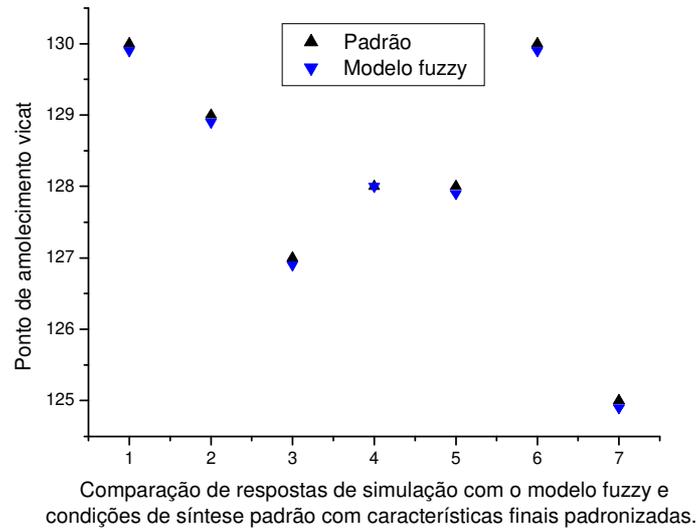


Figura 5.21. Comparação entre dados de simulação obtidos a partir do modelo *Fuzzy* e dados oriundos de condições de síntese com previsão da propriedade.

### 5.3.2.6. Dureza

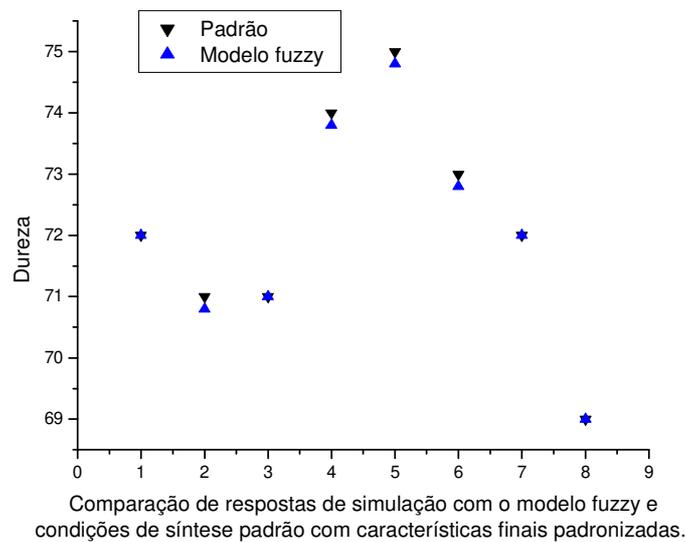


Figura 5.22. Comparação entre dados de simulação obtidos a partir do modelo *Fuzzy* e dados oriundos de condições de síntese com previsão da propriedade.

As figuras 5.17 a 5.22 mostraram uma ótima aproximação nas respostas, o que indica que os modelos *fuzzy* implementados atingiram o objetivo de modelagem.

### 5.3.3. Resultados de testes dos modelos Fuzzy do tipo C

As figuras a seguir se referem à comparação entre dados oriundos de simulação com modelos *Fuzzy* do tipo C e dados experimentais de propriedades das resinas de polietileno de alta densidade.

#### 5.3.3.1. Alongação na ruptura

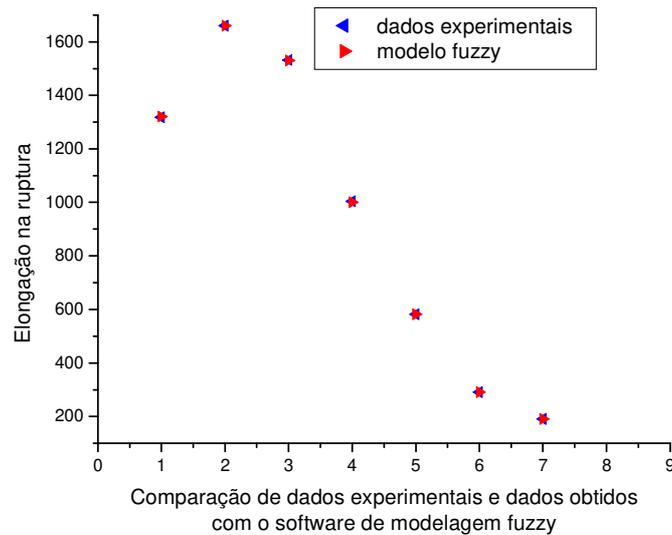


Figura 5.23. Comparação entre dados de simulação obtidos a partir do modelo *Fuzzy* e dados de medidas experimentais.

#### 5.3.3.2. Resistência à tração no escoamento

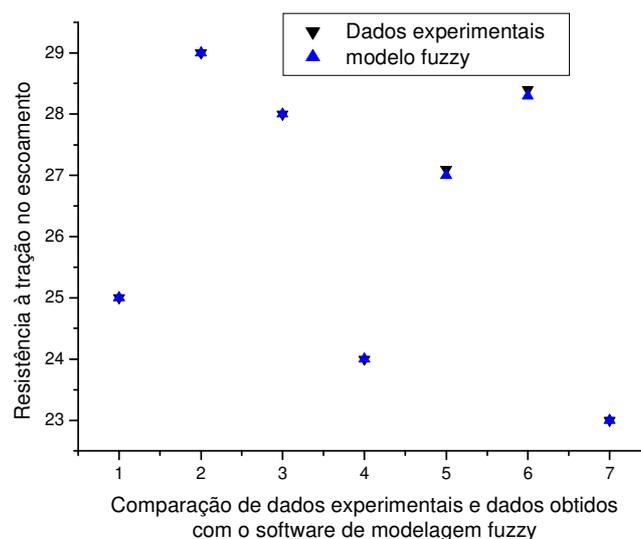


Figura 5.24. Comparação entre dados de simulação obtidos a partir do modelo *Fuzzy* e dados de medidas experimentais.

### 5.3.3.3. Resistência à tração na ruptura

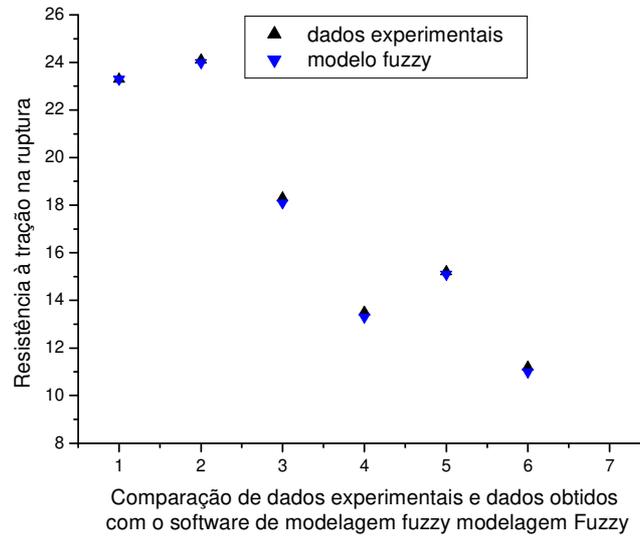


Figura 5.25. Comparação entre dados de simulação obtidos a partir do modelo *Fuzzy* e dados de medidas experimentais.

### 5.3.3.4. Grau de cristalinidade

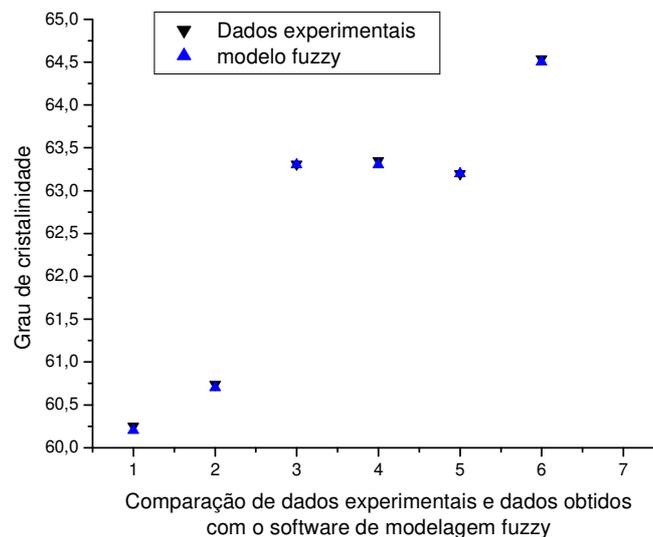


Figura 5.26. Comparação entre dados de simulação obtidos a partir do modelo *Fuzzy* e dados de medidas experimentais.

### 5.3.3.5. Rigidez por flexão

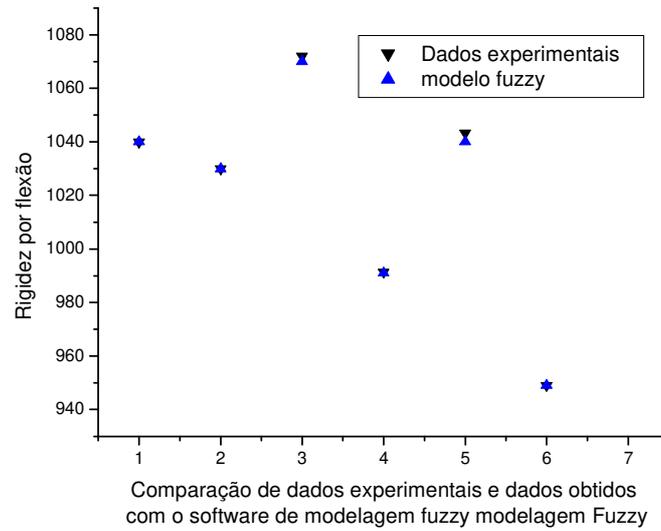


Figura 5.27. Comparação entre dados de simulação obtidos a partir do modelo *Fuzzy* e dados de medidas experimentais.

### 5.3.3.6. Ponto de amolecimento Vicat

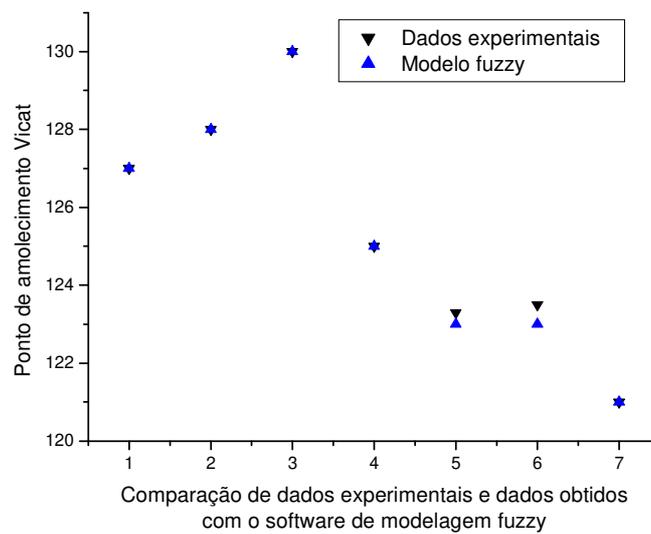


Figura 5.28. Comparação entre dados de simulação obtidos a partir do modelo *Fuzzy* e dados de medidas experimentais.

### 5.3.3.7.Dureza

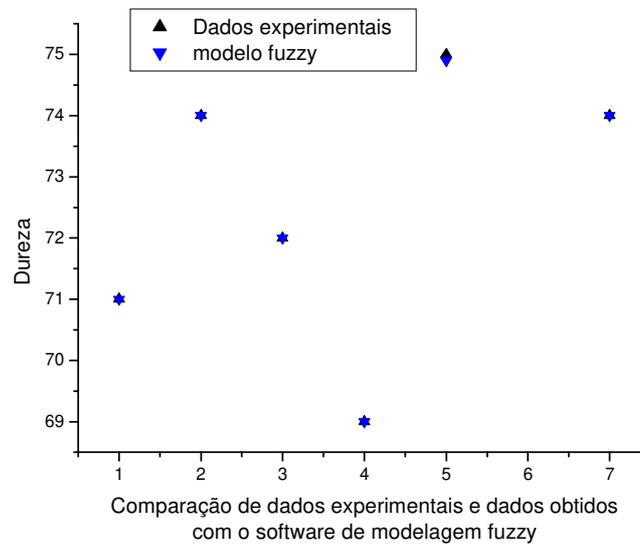


Figura 5.29. Comparação entre dados de simulação obtidos a partir do modelo *Fuzzy* e dados de medidas experimentais.

### 5.3.3.8.Temperatura de fusão

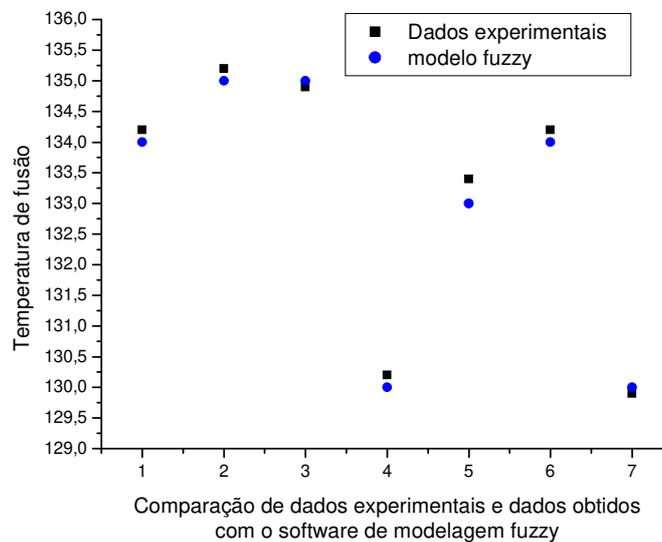


Figura 5.30. Comparação entre dados de simulação obtidos a partir do modelo *Fuzzy* e dados de medidas experimentais.

### 5.3.3.9. Resistência ao impacto Izod

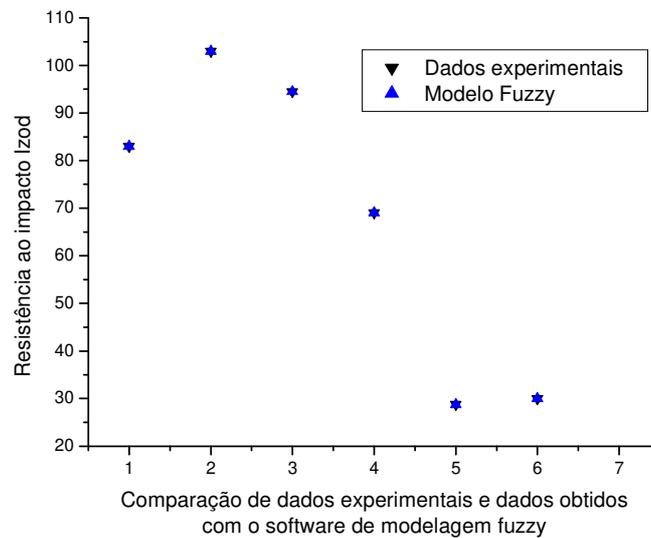


Figura 5.31. Comparação entre dados de simulação obtidos a partir do modelo *Fuzzy* e dados de medidas experimentais.

### 5.3.3.10. Temperatura de cristalização

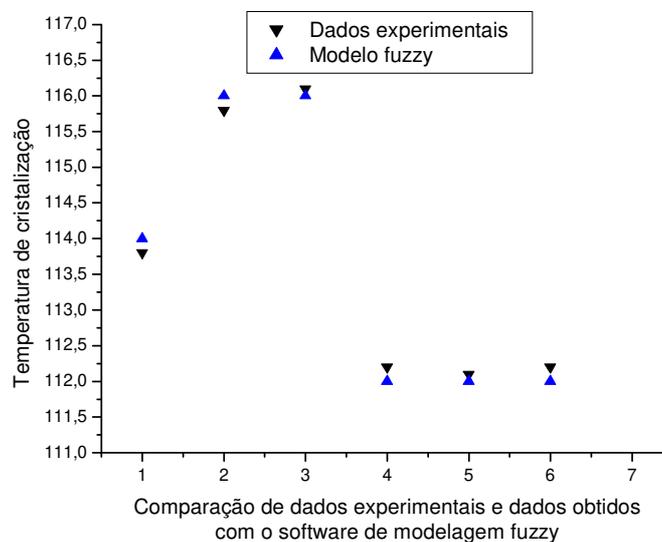


Figura 5.32. Comparação entre dados de simulação obtidos a partir do modelo *Fuzzy* e dados de medidas experimentais.

As figuras 5.23 a 5.32 mostraram os resultados de modelos *Fuzzy* do tipo C para propriedades de qualidade das resinas em comparação com medidas experimentais. Notou-se uma ótima capacidade de previsão dos modelos *fuzzy*, sendo que em alguns pontos ocorre sobreposição de respostas, e em alguns, uma aproximação satisfatória.

## 5.4. Conclusões

No geral, percebeu-se que os resultados de simulação com os modelos *fuzzy* apresentados tiveram boa correspondência com os resultados de simulação com o modelo determinístico. Nota-se que para o uso industrial de modelos *Fuzzy*, faz-se necessário o treinamento das variáveis dos modelos em uma faixa muito mais ampla do que a faixa normal de operação para que os modelos sejam satisfatórios no uso diário.

O modelo Fuzzy tem uma simplicidade inerente quanto à sua interface, sendo que simulações e o uso são fáceis e práticos.

Os modelos *Fuzzy* deste trabalho foram construídos para operarem em modo estático, sendo que a abordagem dinâmica pode ser implementada, inclusive na área de controle do processo.

A modelagem e controle de processos de polimerização baseada em lógica *Fuzzy* pode ser uma alternativa aos modelos determinísticos, podendo ser aplicada em processos não-lineares de dinâmica complexa. Poucos trabalhos foram realizados no desenvolvimento de modelos *Fuzzy* para processos de polimerização, sendo que no caso específico de copolimerização de eteno/buteno não se encontrou na literatura trabalho semelhante. 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.

## Capítulo 6- Conclusões e sugestões de trabalhos futuros

Neste trabalho foram utilizados desenvolvidos procedimentos experimentais e computacionais para o estabelecimento de correlações entre as propriedades finais de desempenho, propriedades intrínsecas de medidas de fácil monitoramento com as condições operacionais do reator. Vários procedimentos foram descritos e propôs-se modelos do tipo lógica *Fuzzy*.

Conclui-se que os modelos preditivos baseados em lógica *Fuzzy* são consistentes, e úteis para se obter respostas rápidas e a modelagem estática do processo.

Nota-se que informações adicionais do processo industrial poderiam auxiliar ainda mais a construção dos modelos *Fuzzy*, inclusive informações do dia a dia do processo, assim como informações baseadas da experiência dos operadores do processo.

Têm-se como sugestões para trabalhos futuros:

- ✓ Estudar o uso de aditivos nos polietilenos e as possíveis alterações em propriedades mecânicas.
- ✓ A modelagem semi-empírica da densidade e MI em função de dados de Mn e quantidade de ramificações, uma variável que se espera ter um efeito pronunciado nas propriedades das resinas de polietileno.
- ✓ Incorporar aos softwares preditivos a implementação de aditivos no polietileno.
- ✓ Avaliar a possibilidade da construção de um software de simulação do processo, baseado em lógica *Fuzzy* que envolva as etapas de transformação e uso do polietileno em pellets, como extrusão e moldagem por sopro. Neste último estágio, fazer a modelagem de propriedades do produto acabado frente às variáveis do processo de transformação.
- ✓ Utilizar outras técnicas de caracterização de polímeros não usadas neste trabalho.

- 
- ✓ Expandir o número de resinas em estudo referente à cada classe de polietileno.
  - ✓ Estudar tipos de nanocompósitos para a aplicação em polietilenos.

## Referências Bibliográficas

- Bartasson, M. C., Previsão e medida de propriedades fotofísicas e fotoquímicas da 3-benzoxazol-2-il-7- hidroxi-cromen-2-ona, Relatório de Estágio Supervisionado, 2001.
- Bartasson, M.C., Modelagem e Simulação de um Processo de Copolimerização pelo uso de Lógica Nebulosa e Modelo Determinístico. Dissertação de mestrado, Unicamp, 2005.
- Bartoli, Júlio. Reologia aplicada a polímeros. Notas de aula. 2005.
- Canevarolo Jr., Sebastião V. Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. Ertlíber Editora Ltda. 2002.
- Canevarolo Jr., Sebastião V. Técnicas de caracterização de polímeros. Artlíber, 2004.
- Chanda, Manas. Advanced Polymer Chemistry. A Problem Solving Guide. Marcel Dekker, Inc. 2000.
- Cienfuegos, Freddy, Análise instrumental. Editora Interciência Ltda, 2000
- Coutinho, F.M.B., Mello, I.L., C de Santa Maria, L; Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. Polímeros: Ciência e Tecnologia, Vol 13, nº1, p. 1-13, 2003.
- De C. F. Pain, Proceedings Worldwide Metalocene Conference May 26-28, 1993, Catalyst Consultant Inc., Houston, Texas.
- Doak, K. W. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Kroschwitz, J. I., Ed. John Wiley & Sons: New York, v. 6, p. 429-454, 1986;
- Dotson, Neil A.; Galván, Rafael; Laurence, Robert L.; Tirrell, Matthew. Polymerization Process Modeling. VCH Publishers, Inc. 1996.
- Embiruçu, Marcelo; Lima, Enrique Luis; Pinto, José Carlos. Continuous Soluble Ziegler-Natta Ethylene Polymerizations in Reactor Trains. I. Mathematical Modeling. Journal of Applied Polymer Science, Vol 77, 1574-1590 (2000).

- Epacher E, Fekete E, Gahleitner M, Pukánszky B. Chemical reactions during the processing of stabilized PE: 1. Discolouration and stabilizer consumption. *Polym Degrad Stab.* 63, 489-497. (1999).
- Epacher E, Tolvéth J, Stoll K, Pukánszky B. Two-step degradation of high-density polyethylene during multiple extrusion. *J. Appl Polym. Sci.* 74, 1596-1605. (1999).
- Epacher E, Fekete E, Gahleitner M, Pukánszky B. Chemical reactions during the processing of stabilized PE: 2. Structure/Property correlations. *Polym Degrad Stab.* 63, 499-507. (1999).
- E. Schröder, G. Müller e K. Arndt, *Polymer Characterization*. Hanser Publishers, Munique, 1989.
- Földes, Enikó; Maloschik, Erik; Kriston, Ildikó; Staniek, Peter; Pukánszky, Béla. Efficiency and mechanism of phosphorous antioxidants in Phillips type polyethylene.
- Gahleitner, M.; *Prog. Polym. Sci.* 26 (2001) 895 – 944
- Galdámez, Edwin V. C.; *Aplicação das técnicas de planejamento e análise de experimentos na melhoria da qualidade de um processo de fabricação de produtos plásticos*. São Carlos/ junho/2002.
- Gomide, F.; Pedrycz, Witold. *An Introduction to Fuzzy sets*. The MIT Press, 2001.
- Harada, Júlio. *Modes para injeção de termoplásticos. Projetos e princípios básicos*. Artliber, 2004.
- Hinchliffe, Mar.; Montague, Gary; Willis, Mark; Burke, Annette. *Correlating Polymer Resin and End-Use Properties to Molecular-Weight Distribution*. *Aiche Journal*, Vol.49, N°10. October 2003.
- J. I. Kroschwitz (Ed.), *John Wiley & Sons*, New York, 1985.
- Kiparassides, C.; *Polymerization Reactor Modeling: A Review of Recent Developments and Future Directions*. *ChemicalEngineering Science*, Vol 51, N° 10, pp 1637-1659. 1996.
- Lucas, E.F.; Soares, B.G.; Monteiro, E.; *Caracterização de polímeros*. E-papers, 2001.

- Manrich, Silvio. Processamento de Termoplásticos. Artliber Editora, 2005.
- McGrew (1958) e Lines et al.(1993).
- Navarro, Rômulo Feitosa. Fundamentos de Reologia de Polímeros. EDUCS, 1997.
- N. Ishihara, T. Seymiya, M. Kuramoto e M. Uoi, Crystalline Syndiotatic polystyrene. *Macromoleules*, 19, 2464-2465, 1986.
- Peacock, Anddrew J.; Handbook of Polyethylene. Structures, properties and applications. Marcel Dekker, Inc. 2000
- Peacock, Anddrew J.; Handbook of Polyethylene. Structures, properties and applications. Marcel Dekker, Inc. 2000
- Pock, Eszter; Kiss, Csaba; Janecska, Ákos; Epacher, Edina; Pukánszky, Bela. Effect of chain structure on the processing stability of high-density polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*. 85, 1015-1021, (2004).
- Pontes, Karen Valverde. Simulação, modelagem e análise de reator de polimerização de eteno em solução usando catalisador ziegler-Natta. Tese Unicamp, 2005.
- Rabello, Marcelo. Aditivação de Polímeros. Artliber, 2000.
- R. Roe, X-ray diffraction. In: *Encyclopedia of Polimer Science and Engineering*.
- Shepherd, James E.; McDowell D.L.; Jacob, K.I. Modeling morphology evolution and mechanical behaviour during thermo-mechanical processing of semi-crystalline polymers. *Journal of the Mechanics*
- Skoog, Douglas A., Princípios de análise instrumental. Bookman, 2002
- Teixeira, Sylvia C.S.; Moreira, Maria Margareth; Lima, Aline P.; Santos, Luciene S.; Rocha, Bianca M; lima, Edson S.; Costa, Raphael A.A.F.; Silva, Ana Lúcia N.; Rocha, Marisa C.G.; Coutinho, Fernanda M.B. Study of blends of HDPE and different grades of CaCO<sub>3</sub>. Part I. Factorial experimental design. *Polymer Testing* 24, p. 983-987. (2005).
- Vilar, W. D. Química e Tecnologia dos Poliuretanos: 3ª edição atualizada, (2002)

- 
- Yu, Ta-Hua; Wilkes, Garth L.; Orientation determination and morphological study of high density polyethylene (HDPE) extruded tubular films: effect of processing variables and molecular weight distribution. *Polymer*, Vol. 37, N° 21, p. 4675-4687, 1996.
  - PPI - The Plastics Pipe Institute, Inc.; Engineering Properties of Polyethylene. [www.plasticpipe.org](http://www.plasticpipe.org),