

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO

Desenvolvimento de Processos Químicos

**ESTUDO COMPARATIVO ENTRE OBSERVADOR DE ESTADO NÃO-LINEAR
DE ALTO GANHO E CALORIMETRIA ASSOCIADA A REDES NEURAIS
ARTIFICIAIS PARA PREVISÃO DE COMPOSIÇÃO DE COPOLÍMEROS
PRODUZIDOS EM EMULSÃO COM ALTOS TEORES DE SÓLIDOS**

Autor: Domingos Sávio Giordani

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Maria Alvina Krähenbühl

Co-Orientador: Prof. Dr. Amilton Martins dos Santos

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

Campinas - São Paulo

Novembro / 2003

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

Giordani, Domingos Sávio

G437e

Estudo comparativo entre observador de estado não-linear de alto ganho e calorimetria associada a redes neurais artificiais para previsão de composição de copolímeros produzidos em emulsão com altos teores de sólidos / Domingos Sávio Giordani.--Campinas, SP: [s.n.], 2003.

Orientadores: Maria Alvina Krähenbühl e Amilton Martins dos Santos.

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

1. Polímeros. 2. Redes Neurais (Computação). 3. Polimerização em emulsão. 4. Látex. I. Krähenbühl, Maria Alvina. II. Santos, Amilton Martins. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Dedico esse trabalho a minha família que sempre me incentivou.

Agradecimentos

Gostaria de registrar um especial agradecimento à professora Maria Alvina Krähenbühl pelo apoio, por sua postura sempre positiva e, acima de tudo, por sua enorme paciência.

Ao amigo e co-orientador Amilton Martins dos Santos por sua confiança e pelas oportunidades a mim oferecidas.

Ao amigo Pedro pelos momentos de discussão, por sua sinceridade ao tecer críticas construtivas.

A minha amiga Lu por, com sua constante luz, ter-me aberto a porta certa na hora certa.

Aos demais amigos do laboratório de polímeros da Faenquil, especialmente à grande amiga Gizelda, pelo apoio e pelos momentos de descontração.

Aos alunos Alexandre, Juliano e Sávio, pela colaboração nas exaustivas polimerizações e análises.

À FAPESP pelo apoio financeiro para a montagem do laboratório de polímeros da FAENQUIL.

Ao CNPq pelo apoio financeiro para o estágio realizado na França.

Ao CNRS pelo apoio financeiro durante o estágio realizado na França.

Ao Dr. Timothy McKenna por abrir as portas de seu laboratório e, literalmente, de sua sala no LCPP, em LYON, para realização de um valioso estágio.

“To Dr Timothy McKenna for opening his laboratory and, literally his particular office’s door, to a valuable work at LCPP”.

Ao Dr. Roger Spitz, chefe do LCPP, pela oportunidade e apoio ao conceder o estágio no LCPP.

« Au Dr Roger Spitz, directeur du LCPP, pour offrir l’opportunité et tout le soutien nécessaire à la réalisation de mon stage à Lyon. »

“Para saber ensinar é preciso, acima de tudo, ter humildade para saber aprender”

Resumo

Na indústria de materiais poliméricos, os processos de polimerização em emulsão com altos teores de sólidos têm ocupado lugar de destaque, tanto por razões ambientais, pois em sua maioria utilizam água como fase contínua, como por razões de ordem econômica, já que resultam em maior quantidade de material polimérico por volume de látex produzido. A preocupação com a qualidade na aplicação final do filme polimérico produzido é uma constante e está intimamente ligada à composição da cadeia polimérica. Visando propor alternativas técnica e economicamente viáveis para o controle dessa composição na indústria de látex, esse trabalho tem como proposta principal testar duas metodologias de previsão de composição aplicadas a látices com altos teores de sólidos. Uma delas, já divulgada na literatura, é a dos observadores de estado não lineares de alto ganho. A outra, ainda sem precedentes na literatura recente, envolve a criação de redes neurais artificiais que, aliadas a um modelo mecanístico baseado em técnicas calorimétricas, propõe-se a prever a composição da cadeia polimérica. As redes neurais artificiais têm sido cada vez mais usadas para modelar as não linearidades comuns aos processos químicos. Dois sistemas clássicos de polimerização em emulsão foram testados, o MMA / BA / MAA (metacrilato de metila / acrilato de butila / ácido metacrílico) e o MMA / VAc (metacrilato de metila / acetato de vinila). Os resultados obtidos mostraram que o observador de estado testado, apesar de poder ser classificado como bom, apresenta limitações quando se trabalha com monômeros parcialmente solúveis em água. As redes neurais artificiais desenvolvidas proporcionaram excelentes resultados tanto quando submetidas a testes de variação de condições de processo (tais como temperatura e tempo de reação) como quando submetidas a teste de variação na proporção com que os monômeros foram utilizados na formulação do látex. Dessa forma, concluiu-se que as redes neurais artificiais se prestam, com bastante eficiência, à tarefa de prever, conjuntamente com a calorimetria, a composição da cadeia polimérica em copolimerizações em emulsão.

Palavras-chave: polímero, emulsão, látex, rede neural artificial.

Abstract

High solid content lattices produced by emulsion polymerization have a great importance in the polymeric industry, not only for environmental reasons, since they usually have water as continuous phase, but also for economic motive, because these processes result in more polymeric material by volume of latex. The worry with the final application quality of the produced film is a rule, and it is closely related to the composition of the polymeric chain. In order to propose technical and economically feasible alternatives to control polymeric composition to the latex industry, this work has as its principal aim to test two composition control techniques applied to high solid content lattices. The first one, already known from the literature, is the nonlinear high gain state observer. The second, which still remains unprecedented in recent literature, is based on artificial neural networks associated with a mechanistic calorimetric model, to preview polymeric composition. Artificial neural networks have been more and more used to model the nonlinearities commonly found in chemical process systems. Two classic copolymeric systems were tested, MMA / BA / MAA (methyl methacrylate / n-butyl acrylate / methacrylic acid) and MMA / VAc (methyl methacrylate / vinyl acetate). The results showed that the tested state observer, although generally good on its previews, tended to fail when working with partially water-soluble monomers. The designed artificial neural networks presented excellent results when tested with process condition variations (such as temperature and reaction time) as well as when they were submitted to test concerning the variation on the proportion of monomers in the latex formulation. Hence, it was possible to conclude that artificial neural networks associated to calorimetric technique lead to an efficient method to preview the polymer composition in emulsion copolymerizations.

Keywords: polymer, emulsion, latex, artificial neural networks.

Sumário

1.	Introdução.....	1
2.	Revisão da Bibliografia	4
2.1.	Polimerização em emulsão	4
2.1.1.	A formação de partículas nas polimerizações em emulsão	5
2.1.1.1.	A teoria da nucleação micelar	5
2.1.1.2.	A teoria da nucleação homogênea e coagulativa	7
2.1.2.	Surfactantes	10
2.1.3.	Emulsões com altos teores de sólidos	13
2.2.	Controle de processos de polimerização	19
2.2.1.	Controle de processos de polimerização em emulsão	22
2.2.2.	Problemas ligados à falta de sensores “on-line”	25
2.3.	O emprego de observadores de estado	29
2.4.	Redes Neurais Artificiais.....	32
2.4.1.	Redes Neurais Multicamadas Alimentadas Adiante (RNMAA):	34
2.4.2.	Vantagens e desvantagens do uso das Redes Neurais Artificiais	37
2.4.3.	Modificações do algoritmo de retro-propagação.....	38
2.4.4.	Aplicações de Redes Neurais em Química e Engenharia Química	44
3.	Materiais e Métodos	55
3.1.	Materiais	55
3.1.1.	Água	55
3.1.2.	Monômeros	55
3.1.3.	Iniciador	57
3.1.4.	Surfactantes	57
3.2.	Polimerizações	58
3.2.1.	Processo batelada	59
3.2.2.	Processo semicontínuo	59
3.3.	Caracterização dos sistemas	61
3.3.1.	Determinação do Teor de Sólidos e da Conversão Global.....	61
3.3.2.	Determinação da conversão individual dos monômeros	61
3.3.3.	Determinação do diâmetro médio de partículas e distribuição de tamanhos de partículas	63
3.4.	Determinação da conversão global de reação através da calorimetria	64
3.4.1.	Balanco de energia:.....	64
3.4.2.	Estimativa de UA e Q_{perdido} iniciais:	68
3.4.3.	Estimativa da Conversão Global	69
3.5.	Estimativa da Conversão Individual:	74
3.5.1.	O modelo mecanístico e o observador de estado	74
3.5.1.1.	Modelo Matemático	75
3.5.1.2.	Concentração de monômeros nas diferentes fases	77
3.5.1.3.	Modelo do coeficiente de partição.....	79
3.5.1.4.	Concentração de radicais nas diferentes fases	82
3.5.2.	O observador não linear para monômeros solúveis em água	84
3.5.3.	O observador de estado para monômeros hidrofóbicos	91
3.5.4.	Redes Neurais Artificiais.....	95

3.5.4.1.	O algoritmo de treinamento	96
3.5.4.2.	Treinamento e generalização:	99
3.5.4.3.	Contribuição relativa dos dados de entrada na resposta da RNA	105
4.	Resultados e Discussão	107
4.1.	Sistema MMA / BA / MAA	107
4.1.1.	Conversão Global e Calor Gerado na Reação	109
4.1.2.	Diâmetro médio de partículas e número de partículas	115
4.1.3.	Conversões individuais obtidas pelo observador de estado	118
4.1.4.	Conversões individuais obtidas pelas redes neurais artificiais	124
4.1.5.	Comparação entre resultados do OE e da RNA	137
4.2.	Sistema MMA / VAc	140
4.2.1.	Conversão Global e Calor Gerado na reação	144
4.2.2.	Diâmetro médio de partículas e número de partículas	150
4.2.3.	Conversões individuais obtidas pelo observador de estado	154
4.2.4.	Conversões individuais obtidas pelas redes neurais artificiais	160
4.2.5.	Comparação entre resultados do OE e da RNA	167
5.	Conclusões e sugestões para trabalhos futuros	168
6.	Referências Bibliográficas	171
Apêndice I		194
Apêndice II		195

Lista de Figuras

Figura 1 - Representação esquemática dos intervalos típicos de uma polimerização em emulsão	7
Figura 2 - Esquema representativo da teoria da nucleação homogênea e da coagulativa proposta por Gilbert <i>et al.</i> , 1987)	9
Figura 3 - Representação esquemática de uma molécula de surfatante	11
Figura 4 - Esquema da instalação piloto de polimerização desenvolvida pela equipe do Prof. Févotte (Barudio, 1997; Févotte <i>et al.</i> , 1996a, 1996b, 1998a).....	23
Figura 5 - Conversão global (x) e calor de reação (Q_R) em função do tempo para a copolimerização em emulsão do MMA com VAc.	24
Figura 6 – Esquema de um neurônio real.....	33
Figura 7– Típica Rede Neural de Alimentação Adiante com três camadas.....	35
Figura 8 – Conexão entre dois neurônios i e j	35
Figura 9 – Princípio da generalização e <i>overfitting</i> . (a) dados bem ajustados (boa generalização). (b) exemplo de ajuste com <i>overfitting</i> (generalização ruim).	36
Figura 10 - Calorímetro piloto de polimerização utilizado na síntese dos látices. ..	58
Figura 11 - Estratégia de cálculo via Observador de Estado	75
Figura 12 – Estratégia de Cálculo via Rede Neural Artificial.....	104
Figura 13 – Calor Gerado e Conversão Global na R2	110
Figura 14 – Calor Gerado e Conversão Global na R3	110
Figura 15 – Calor Gerado e Conversão na reação R4	112
Figura 16 – Calor Gerado e Conversão na reação R4A	112
Figura 17 – Calor Gerado e Conversão na reação R5	113
Figura 18 – Calor Gerado e Conversão na reação R6	113
Figura 19 – NP e $\overline{DP}$ para as reações R2 e R3	115
Figura 20 – NP e $\overline{DP}$ para as reações R4 e R4A	116
Figura 21 – NP e $\overline{DP}$ para as reações R4 e R5	117
Figura 22 – Conversões individuais obtidas pelo OE para a reação R2	119
Figura 23 – Conversões individuais obtidas pelo OE para a reação R3	119
Figura 24 – Conversões individuais obtidas pelo OE para a reação R4	121

Figura 25 – Conversões individuais obtidas pelo OE para a reação R4A.....	121
Figura 26 – Conversões individuais obtidas pelo OE para a reação R5	122
Figura 27 – Conversões individuais obtidas pelo OE para a reação R6	122
Figura 28 – Curvas de conversão individual obtidas pela RNA1 para a R2	127
Figura 29 – Curvas de conversão individual obtidas pela RNA2 para a R2	128
Figura 30 – Curvas de conversão individual obtidas pela RNA1 para a R3	129
Figura 31 – Curvas de conversão individual obtidas pela RNA2 para a R3	129
Figura 32 – Curvas de conversão individual obtidas pela RNA1 para a R4	130
Figura 33 – Curvas de conversão individual obtidas pela RNA2 para a R4	130
Figura 34 – Curvas de conversão individual obtidas pela RNA1 para a R4A.....	131
Figura 35 – Curvas de conversão individual obtidas pela RNA2 para a R4A.....	132
Figura 36 – Curvas de conversão individual obtidas pela RNA1 para a R5	132
Figura 37 – Curvas de conversão individual obtidas pela RNA2 para a R5	133
Figura 38 – Curvas de conversão individual obtidas pela RNA1 para a R6	134
Figura 39 – Curvas de conversão individual obtidas pela RNA2 para a R6	134
Figura 40 – Correlação entre resultados obtidos pela RNA2 e OE para o monômero MMA da reação R4A	138
Figura 41 – Correlação entre resultados obtidos pela RNA2 e OE para o monômero BA da reação R4A	138
Figura 42 – Comparação entre RNA2 e OE para a R4A	139
Figura 43 – Calor Gerado e Conversão na reação R1A	144
Figura 44 – Calor Gerado e Conversão na reação R2A	145
Figura 45 – Calor Gerado e Conversão na reação R3A	145
Figura 46 – Calor Gerado e Conversão na reação R5A	147
Figura 47 – Calor Gerado e Conversão na reação R6A	148
Figura 48 – Calor Gerado e Conversão na reação R7A	149
Figura 49 – $\overline{DP}$ para as reações R1A, R2A e R3A	151
Figura 50 – NP para as reações R1A, R2A e R3A.....	151
Figura 51 – $\overline{DP}$ para as reações R5A, R6A e R7A	152
Figura 52 – NP para as reações R5A, R6A e R7A.....	153

Figura 53 – Conversões individuais obtidas pelo OE para a reação R1A.....	154
Figura 54 – Conversões individuais obtidas pelo OE para a reação R2A.....	155
Figura 55 – Conversões individuais obtidas pelo OE para a reação R3A.....	155
Figura 56 – Conversões individuais obtidas pelo OE para a reação R5A.....	157
Figura 57 – Conversões individuais obtidas pelo OE para a reação R6A.....	158
Figura 58 – Conversões individuais obtidas pelo OE para a reação R7A.....	159
Figura 59 – Conversões individuais obtidas pela RNA3 para a reação R1A.....	162
Figura 60 – Conversões individuais obtidas pela RNA3 para a reação R2A.....	163
Figura 61 – Conversões individuais obtidas pela RNA3 para a reação R3A.....	163
Figura 62 – Conversões individuais obtidas pela RNA3 para a reação R5A.....	164
Figura 63 – Conversões individuais obtidas pela RNA3 para a reação R6A.....	165
Figura 64 – Conversões individuais obtidas pela RNA3 para a reação R7A.....	166

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Purezas dos monômeros utilizados	55
Tabela 2 – Propriedades dos monômeros utilizados.	56
Tabela 3 – Plano geral de experimentos do sistema MMA / BA / MAA.....	107
Tabela 4 - Formulações utilizadas no estudo do efeito do surfatante reativo na deriva de composição	108
Tabela 5 - Formulações utilizadas	108
Tabela 6 – Valores otimizados de θ e θ_2 para o sistema MMA / BA / MAA	120
Tabela 7 – Esquema de variáveis usadas nas RNA's (MMA / BA / MAA)	124
Tabela 8 – Dados das RNA's usadas para o sistema MMA / BA / MAA	126
Tabela 9 – Contribuição relativa das variáveis de entrada para os resultados da RNA1 (6:5:2)	136
Tabela 10 – Contribuição relativa das variáveis de entrada para os resultados da RNA2 (6:4:2)	136
Tabela 11 – Comparação estatística entre dados experimentais e previstos pela RNA2 e OE para a R4A	139
Tabela 12 – Plano geral de experimentos do sistema MMA / VAc.....	141
Tabela 13 – Formulações das reações em processo batelada - MMA / VAc.....	142
Tabela 14 – Formulações das reações em processo semicontínuo – MMA / VAc	142
Tabela 15 – Evolução do $\overline{DP}$ e polidispersidade para a reação R5A	147
Tabela 16 – Valores otimizados de θ e θ_2 para o sistema MMA / VAc	156
Tabela 17 – Esquema de variáveis usadas nas RNA's (MMA / VAc)	160
Tabela 18 – Dados das RNA's usadas para o sistema MMA / VAc	161
Tabela 19 – Contribuição relativa das variáveis de entrada para os resultados da RNA3 (8:6:2)	166
Tabela 20 – Comparação estatística entre dados experimentais e previstos pela RNA3 e OE para a R5A	167

Nomenclatura

A	matriz de estado de dimensões $n \times n$
aq	fase aquosa
b_i	parâmetros corretivos definidos nas equações (19) e (20)
C_{palim}	capacidade calorífica da alimentação
C_{pi}	capacidade calorífica da substância i
C_{pj}	capacidade calorífica do fluido circulante na camisa do reator
C_{Pr}	capacidade calorífica total das substâncias dentro do reator
$\overline{DP}$	diâmetro médio de partícula
E	função erro
e	vetor com os erros de uma RNA
F	fator de eficiência da decomposição do iniciador
F_i	fração molar do homopolímero i no polímero
g	fase gota
g	vetor gradiente
H_{pi}	Entalpia de reação do monômero i
I	número de mols de iniciador
$ I _{Pj}$	valor absoluto do peso na RNA da conexão entre a variável de entrada P e a camada oculta j
k_a	coeficiente de velocidade de entrada na absorção de radicais do tipo i
k_d	coeficiente global de velocidade de dessorção.
k_I	constante de velocidade de decomposição do iniciador
k_i^j	coeficiente de partição do monômero i entre a fase j e a fase aquosa
K_{Pij}	constante de velocidade de reação do radical i e do monômero j
k_{tij}	constante de velocidade de terminação
$\dot{m}_{alim}$	vazão mássica da alimentação de pré-emulsão
$\dot{m}_j$	vazão de fluido na camisa do reator
$m_{Mi}(t)$	massa de monômero i adicionada com a pré-emulsão até o instante t (g);
m_{Mir}	massa residual de monômero i obtida pela técnica de cromatografia em fase gasosa (g).
ME_i	massa total de emulsão no instante i ;
MM_i	massa total de monômeros adicionados até o instante i .

MS_i	massa total de sólidos adicionados até o instante i (surfatante e iniciador);
m_i	massa de substância i dentro do reator
$m_{Mi,0}$	massa de monômero i no início da reação (g);
m_r	massa total de substâncias dentro do reator
N_A	número de Avogadro
$\bar{n}$	número médio de radicais por partícula
n_e	número de variáveis de entrada de uma RNA
N_i	número de mols de monômero residual i
N_i^j	número de mols de monômero i livre na fase j
n_o	número de neurônios de uma camada oculta de uma RNA
N_p	número de partículas por litro de emulsão
N_p^T	número total de partículas de polímero
$ O _j$	valor absoluto do peso na RNA da conexão entre a camada oculta j e a variável de saída
p	fase polímero
P_i^j	probabilidade média de que uma unidade final de uma cadeia ativa na fase j seja do tipo i
Q_{acu}	calor acumulado na reação
Q_{agir}	potência produzida pelo agitador
Q_{alim}	calor sensível devido à alimentação
Q_{cam}	calor trocado entre o reator e a camisa
$Q_{condensador}$	calor perdido pela ação do condensador
Q_i	vazão do monômero i
Q_{max}	calor máximo teórico produzido pela reação
$Q_{perdido}$	calor perdido pelo reator
Q_R	calor produzido pela reação
Q_{sonda}	calor aplicado ao reator através da sonda de tensão constante
R_{aq}	número de mols de radicais na fase aquosa
R_{pi}	velocidade de reação do monômero i
R_P^j	velocidade de reação do monômero i na fase j
t	tempo
T_{alim}	temperatura da pré-emulsão
T_{amb}	temperatura ambiente
T_{cam}	temperatura na camisa do reator

TE	temperatura de entrada da camisa do reator
T_R	temperatura do reator
T_s	temperatura de saída da camisa do reator
$TS_{(i)}$	teor de sólidos no instante i
U	coeficiente global de transferência de calor
UA	coeficiente global de transferência de calor efetivo
UA_{init}	valor inicial de UA
V_i	volume do monômero i
V_i^j	volume do monômero i na fase j
V^j	volume da fase j
V_R	volume do reator
X	conversão mássica
$\mathbf{x}$	vetor de estado
$\mathbf{x}_o$	Vetor de valores requeridos para uma função
$\hat{\mathbf{x}}_o$	Vetor de valores calculados para uma função
X_{cal}	conversão calorimétrica
X_g	conversão gravimétrica
y	variável de saída

Letras gregas

ε_k	variável dinâmica que representa função desconhecida k
Δ	variação
Φ	fator de correção do vetor direção no algoritmo de Levenberg-Marquardt
$\rho_{i,h}$	densidade do polímero i
ρ_i	densidade do monômero i
θ, θ_1 e θ_2	parâmetros de ajuste dos observadores de estado
μ	número de mols de radicais nas partículas de polímeros
ξ_i	potencial do neurônio i
ϑ_i	valor de “bias” de um neurônio
ϕ_p^p	fração volumétrica de polímero nas partículas de polímeros

$f(\xi_i)$	função de transferência
λ	taxa de aprendizado de uma rede
ω_{ij}	peso de um neurônio
Ω	Função de mapeamento

Siglas

BA	acrilato de butila
CSTR	<i>Continuous Stirred Tank Reactor</i>
DTP	distribuição de tamanho de partículas
GC	cromatografia em fase gasosa
H	matriz Hessiana
IR	importância relativa de uma variável de entrada da RNA
J	matriz Jacobiana
LATS	Látices com altos teores de sólidos
MAA	ácido metacrílico
MMA	metacrilato de metila
PID	Proporcional Integral Derivativo
PM	massa molecular
RNA	rede neural artificial
VAc	acetato de vinila

1. Introdução

A indústria química mundial tem apresentado uma crescente utilização da técnica de polimerização em emulsão para produção de tintas, resinas e outros produtos. A tendência atual da indústria é a produção de látices com altos teores de sólidos com a utilização de surfatantes que, sem comprometer a estabilidade coloidal, melhorem as propriedades do filme polimérico formado após sua aplicação. Dessa forma, o estudo de maneiras de otimizar essa produção é de grande pertinência e atualidade.

É comum, na formulação de látices, a utilização de mais de um monômero, formando como produto final um copolímero, com algumas características globais intermediárias às dos homopolímeros utilizados. O problema que surge nessas reações é a formação de cadeias poliméricas heterogêneas, com blocos dos monômeros utilizados, devido às suas diferentes reatividades, o que faz que o monômero mais reativo entre preferencialmente na macromolécula. A esse fenômeno dá-se o nome de deriva de composição.

As propriedades de um copolímero estão intimamente ligadas à microestrutura de sua cadeia polimérica. Desta forma, é imperativo que se desenvolvam técnicas de controle do crescimento da macromolécula para evitar que a deriva de composição faça com que as características finais do látex sejam diferentes das planejadas.

Muitos estudos têm sido apresentados na literatura específica a respeito de diversas técnicas de controle de composição de látices, todas elas visando contornar o maior problema encontrado no controle "*on-line*" do crescimento do polímero: a falta de sensores para detecção "*in loco*" de sua composição instantânea.

Uma técnica muito utilizada tem sido a da calorimetria que, através do acompanhamento da variação do calor no reator devido à reação, pode ser um instrumento de acompanhamento da evolução da reação.

A calorimetria em si, apesar de ser instrumento poderoso, não fornece dados a respeito da composição do polímero, o que implica a utilização de técnicas associadas a ela para que se possa acompanhar a conversão individual de cada comonomero participante da reação.

A não linearidade dos fenômenos envolvidos nas reações de polimerização em emulsão faz com que os modelos existentes para esse processo sejam bastante sofisticados e, muitas vezes, envolvam recursos matemáticos extremamente complexos.

Uma metodologia recentemente desenvolvida e citada na literatura baseia-se na utilização de observadores de estado não lineares que, partindo das propriedades cinéticas dos monômeros, de modelos mecanísticos da polimerização em emulsão e de ferramentas matemáticas muito avançadas, são capazes de inferir, a cada instante da reação, a evolução da composição polimérica.

Entretanto, essa técnica, como qualquer modelo mecanístico, fica amarrada às suposições feitas para o seu desenvolvimento. Além disso, no caso específico do modelo estudado nesse trabalho, existem parâmetros que requerem ajustes para a adequação do modelo à realidade experimental.

Por outro lado, as redes neurais artificiais têm sido cada vez mais utilizadas na modelagem dos processos, via de regra, não lineares da indústria química. Essa ferramenta apresenta entre suas principais vantagens, a relativa facilidade de implementação a um custo geralmente menor que aquele envolvido no desenvolvimento de modelos mecanísticos. Além disso, a possibilidade de sua utilização em conjunto com modelos mecanísticos, atuando onde esses modelos se tornam frágeis devido às não linearidades do processo, tem aberto um grande campo de pesquisa – o dos chamados modelos híbridos.

A proposta desse trabalho é, portanto, avaliar a utilização do observador de estado proposto por Othman, em 2000 (seção 3.5.3), com látices com altos teores de sólidos e com monômeros parcialmente solúveis em água e, principalmente, propor a utilização alternativa de redes neurais artificiais (seção

3.5.4), associadas à calorimetria, como técnica de inferência de conversões individuais de copolimerizações, em substituição ao observador de estado.

Para tanto, dois sistemas reacionais foram estudados, o MMA / BA / MAA (metacrilato de metila, acrilato de butila e ácido metacrílico) e o sistema MMA / VAc (metacrilato de metila e acetato de vinila). Para ambos foi feita a comparação entre as modelagens das conversões individuais via observador de estado e das redes neurais artificiais, traçando um perfil da atuação de cada modelo e de suas limitações.

Além disso, foi feita a avaliação da metodologia de balanço de energia proposta por Févotte e colaboradores, em 1996, que torna possível avaliar o calor formado no reator de polimerização, um breve estudo sobre a atuação de surfatantes reativos como agentes emulsificantes para o sistema MMA / BA / MAA e ainda é apresentada a caracterização coloidal dos látices formados através do acompanhamento do diâmetro médio de partículas durante as reações.

2. Revisão da Bibliografia

2.1. Polimerização em emulsão

A polimerização em emulsão é caracterizada por um sistema, no qual os monômeros encontram-se dispersos em uma fase contínua pela adição de um emulsificante e são polimerizados pelos radicais livres provenientes da decomposição de um iniciador hidrossolúvel.

Nos sistemas em emulsão, a polimerização ocorre nas partículas inchadas com monômero e o produto final é uma dispersão coloidal de polímeros chamada de látex. O látex é, portanto, uma dispersão estável de um polímero em um meio aquoso. Mais precisamente, um produto de uma reação de polimerização em emulsão é conhecido como látex sintético para diferenciar do látex de origem natural (Gilbert, 1995).

Uma das grandes vantagens da polimerização em emulsão, e isto inclui a copolimerização, é a possibilidade de sintetizar tanto látices com diferentes propriedades coloidais (morfologia, distribuição de tamanho de partículas, concentração de partículas, propriedade de formação de filmes e etc...) como polímeros com diferentes propriedades estruturais (composição, microestrutura, distribuição de peso molecular, grau de cristalinidade, entre outras). Além disso, sob o ponto de vista industrial, a polimerização em emulsão é uma técnica extremamente importante para a obtenção de polímeros via radicais livres e quando comparada com os outros métodos de polimerização apresenta ainda as seguintes vantagens (Santos, 1996):

- o produto final da reação é um líquido;
- o problema de transferência de calor durante a reação é mínimo devido à utilização de água como meio contínuo;
- contrário às outras técnicas de polimerização, permite a obtenção de polímeros de massa molecular elevada a uma velocidade relativamente considerável.

A grande desvantagem dessa técnica de polimerização é a separação do polímero do látex, quando se deseja um polímero puro. Essa separação requer várias etapas de purificação e o polímero isolado do látex ainda contém certa quantidade de compostos adicionados ao sistema de polimerização.

2.1.1. A formação de partículas nas polimerizações em emulsão

O mecanismo de polimerização em emulsão é bem conhecido para os monômeros hidrofóbicos, tal como o estireno, todavia o estudo da polimerização em emulsão de monômeros hidrofílicos como o acetato de vinila ou a acrilonitrila, mostra que eles aparentemente têm um comportamento diferente do proposto pela teoria clássica de Smith-Ewart (Smith e Ewart, 1948).

Geralmente, nesse caso, obtêm-se partículas menores, ocorrendo um limite de tamanho de partícula e, por conseqüência, um aumento de sua quantidade. Além disso, quase nunca se observa uma conversão completa dos monômeros. Os autores atribuem esse comportamento à preponderância do mecanismo de nucleação homogênea (Fitch, 1981) que está diretamente relacionado com a solubilidade dos monômeros em água.

2.1.1.1. A teoria da nucleação micelar

A teoria mais importante sobre o mecanismo de polimerização em emulsão é aquela baseada nas observações experimentais das reações do estireno e de outros monômeros muito pouco solúveis em água (Harkins, 1947).

Com base no número de partículas e na existência de uma fase descontínua, ou seja, as gotas de monômeros, três intervalos podem existir nos sistemas de polimerização em emulsão (Gilbert, 1995) conforme esquematizado na Figura 1 e descrito a seguir:

Intervalo I- A nucleação das partículas:

Fase transitória e rápida. Início da polimerização em emulsão. Nesta etapa, o sistema apresenta enormes mudanças, ocorre a nucleação das partículas

e a velocidade de polimerização aumenta até que o número de partículas seja definido. O número de partículas se mantém constante durante as etapas seguintes.

Intervalo II- O crescimento das partículas:

Nessa fase, a velocidade de polimerização pode permanecer constante ou aumentar lentamente. O tamanho das partículas aumenta enquanto as gotas de monômero diminuem. Esta etapa termina quando as gotas de monômero desaparecem. A conversão, na fase de transição entre o intervalo II e o seguinte, depende da solubilidade do monômero na fase aquosa, isto é, quanto maior a solubilidade do monômero mais rápido ocorrerá a transição do Intervalo II para o Intervalo III.

Intervalo III- Etapa final de polimerização:

Uma vez que o sistema se constitui exclusivamente de partículas monômero-polímero, a velocidade de polimerização diminui progressivamente até quase parar, devido à ausência de monômero dentro das partículas. Durante essa etapa, dependendo da viscosidade do sistema, pode ser observado o aumento da velocidade de reação devido ao efeito gel.

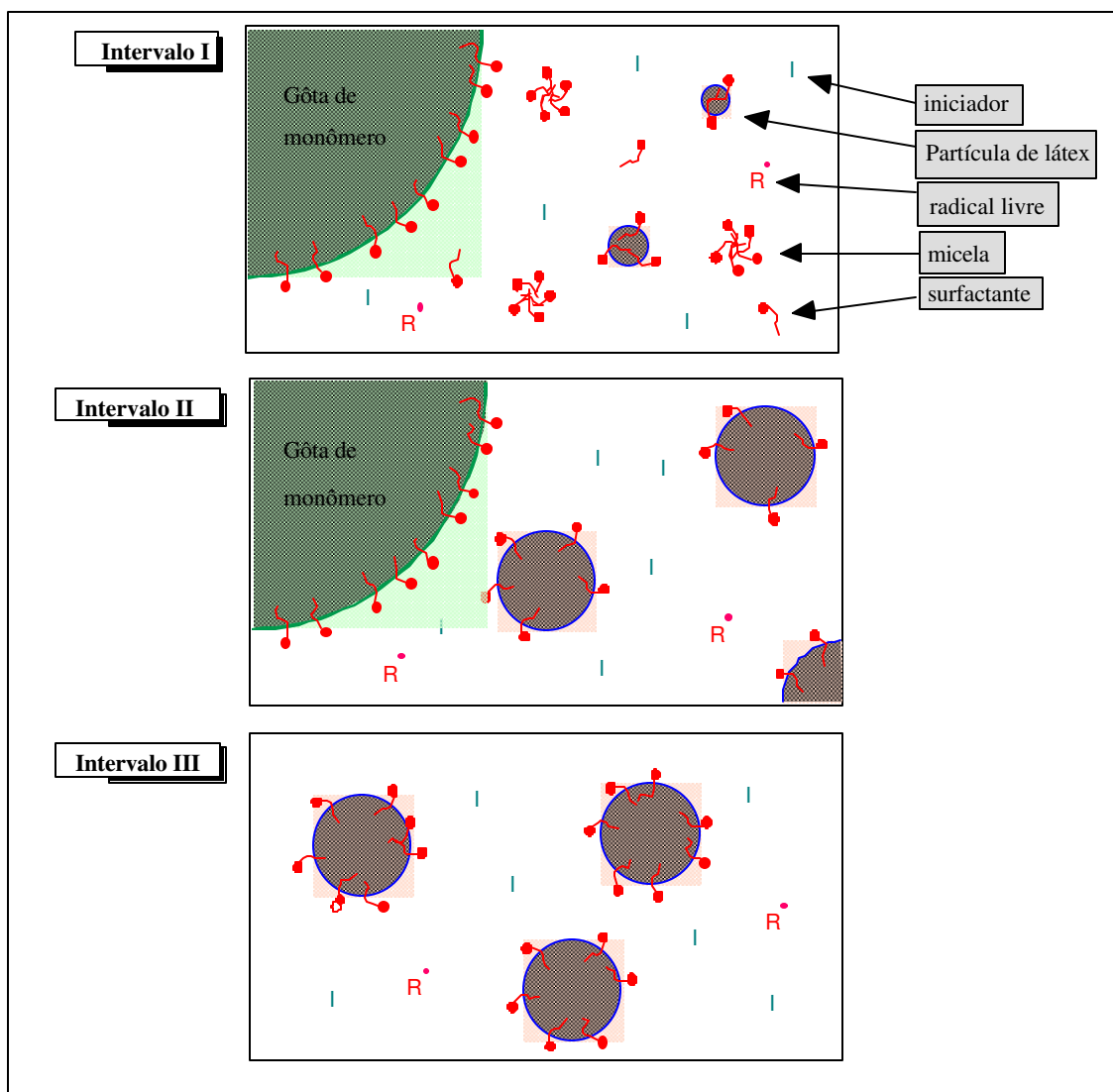


Figura 1 - Representação esquemática dos intervalos típicos de uma polimerização em emulsão

2.1.1.2. A teoria da nucleação homogênea e coagulativa

Fitch e Tsai (Fitch e Tsai, 1971) propuseram uma teoria chamada de nucleação homogênea, segundo a qual as partículas de polímero não são originadas pela nucleação das micelas, mas pela precipitação de oligoradicaís de grau de polimerização crítico (M_{Jcrit}) formados na fase aquosa sobre eles mesmos. Em outras palavras, de acordo com essa teoria, a nucleação homogênea está ligada à formação de uma molécula anfótera (hidrofílica e hidrofóbica) com propriedades semelhantes às dos tensoativos ou emulsificantes e que apresentam

um grau de polimerização crítico ($J_{\text{crít}}$) responsável pela sua precipitação (Figura 2).

O crescimento das partículas nucleadas ocorre pela difusão dos monômeros dos reservatórios (gotas de monômeros). A nucleação, segundo essa teoria, termina quando um número suficiente de partículas de látex é formado, de maneira tal que ocorre, preferencialmente, a adsorção de qualquer nova molécula anfótera formada sobre essas partículas.

A teoria da nucleação coagulativa é uma extensão direta da teoria da nucleação homogênea (Fitch e Tsai, 1971). Ottewill foi o primeiro a verificar experimentalmente o fenômeno da nucleação homogênea e coagulativa. A análise quantitativa dessa teoria foi proposta em 1987 (Gilbert *et al.*, 1987).

Essa teoria também pode ser vista no esquema da Figura 2, na qual segundo seus autores, as espécies formadas inicialmente por precipitação ou por inclusão dentro das micelas, são partículas coloidais instáveis. Por essa razão essas partículas primárias coagulam até que seja atingida uma estabilidade coloidal. Essas partículas então estáveis, são chamadas de partículas maduras e as espécies coloidais instáveis são chamadas de partículas precursoras.

Podem existir dois tipos de partículas precursoras, as partículas precursoras primárias que são formadas inicialmente pela nucleação homogênea e as secundárias, que correspondem à agregação de duas ou mais partículas precursoras primárias. Nota-se também que o crescimento das partículas precursoras ocorre por polimerização. Entretanto, esse crescimento deve ocorrer a uma velocidade muito inferior à que ocorre com as partículas maduras, porque o inchamento das partículas precursoras pelos monômeros é menos acentuado que o inchamento das partículas maduras. Esse inchamento é uma consequência do pequeno tamanho das partículas precursoras (raio ~ 5 nm) e da grande relação superfície/volume das partículas precursoras.

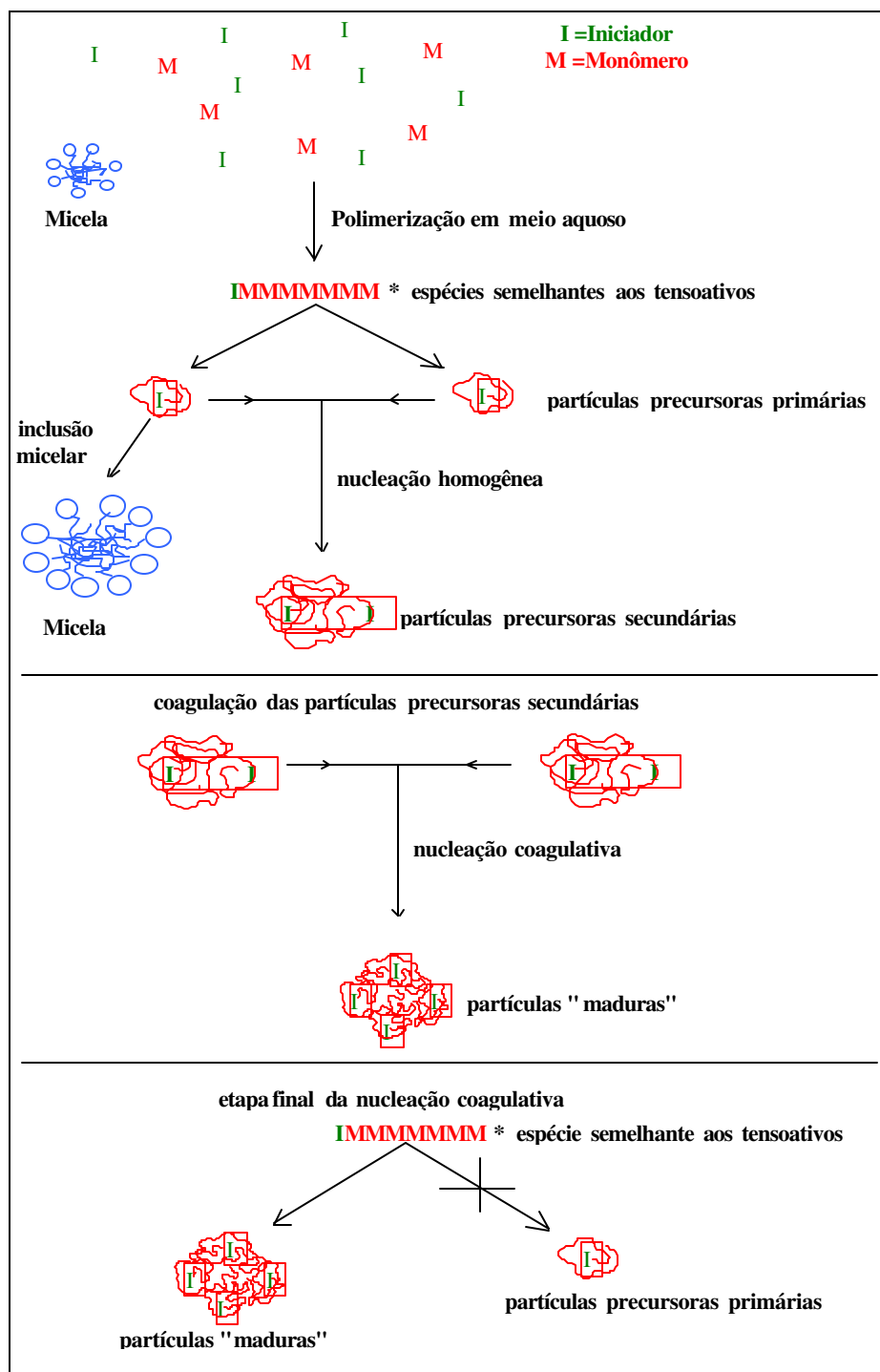


Figura 2 - Esquema representativo da teoria da nucleação homogênea e da coagulativa proposta por Gilbert *et al.*, 1987

A produção de partículas precursoras é um fator extremamente importante para o mecanismo da nucleação coagulativa. Como as partículas maduras são

geradas por coagulação e crescimento das partículas precursoras formadas inicialmente, sua velocidade de formação, assim como a velocidade de formação das partículas precursoras, aumenta progressivamente com o passar do tempo. Obviamente, se a concentração das partículas maduras aumenta, a possibilidade de absorção das espécies oligoméricas e das partículas precursoras cresce proporcionalmente.

A nucleação, segundo essa teoria, deve terminar quando uma quantidade suficiente de partículas maduras estiver presente, isto é, deve terminar quando esse número seja capaz de absorver todas as espécies oligoméricas e todas as partículas precursoras primárias.

Dessa forma as partículas precursoras não terão tempo de coagular e crescer e não formarão novas partículas.

Quando o sistema atinge esse estágio, os radicais livres presentes na fase aquosa sofrem o fenômeno da inclusão antes de gerar novas partículas. Inclusão e nucleação podem, por essa razão, estar intimamente ligadas nesse estágio da polimerização.

2.1.2. Surfatantes

Os surfatantes, ou tenso-ativos, são substâncias que agem na superfície limite de duas fases, alterando a tensão superficial. A designação de tenso-ativo ou surfatante é uma condensação da expressão inglesa “surface-active-agent”. Esta propriedade, de serem adsorvidas nas interfaces reduzindo as tensões interfaciais, decorre da estrutura química destas substâncias as quais se constituem de moléculas que apresentam uma parte apolar, hidrocarbônica e uma parte polar ou iônica, como pode ser observado esquematicamente na Figura 3. A parte hidrocarbônica (pode ser linear ou ramificada, contendo ou não duplas ligações ou grupos aromáticos) geralmente é formada por mais de oito átomos de carbono. A parte polar ou iônica consiste de um grupo iônico ou polar ou uma combinação dos dois. A parte hidrocarbônica tem pouca afinidade por moléculas de água em contraste com a parte polar da molécula, que possui uma forte afinidade, resultado de interações íon-dipolo e dipolo-dipolo (Lucas, 1988).

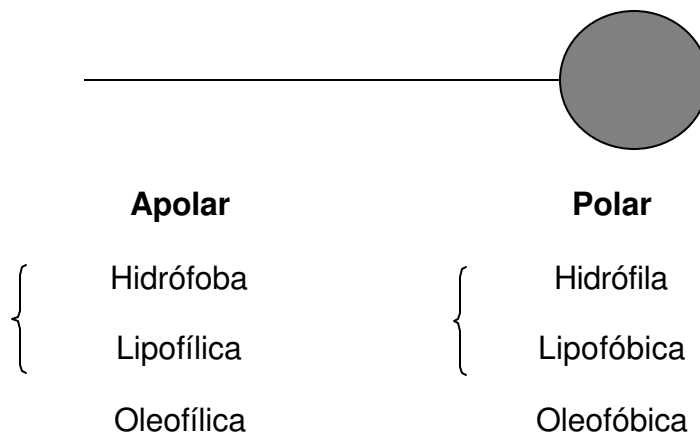


Figura 3 - Representação esquemática de uma molécula de surfatante

Na indústria de tintas são utilizados dois grupos principais de surfatantes, os aniônicos e os não-iônicos, que conferem às partículas do látex estabilidade eletrostática e estérica, respectivamente.

Atualmente, vem sendo utilizado um novo tipo de surfatante nas formulações de tintas, que são os surfatantes reativos (ou polimerizáveis). Estes surfatantes, ao contrário dos convencionais, permanecem quimicamente ligados à superfície das partículas de látex.

Uma inconveniência na utilização de surfatantes convencionais seria o fenômeno de dessorção destas moléculas das partículas de látex provocada pela adição de solventes orgânicos ou taxas de cisalhamento elevadas, podendo levar à coagulação do látex. Em aplicações de revestimentos, este fenômeno pode resultar na migração das moléculas para superfície do filme. De acordo com Holmberg (1990) para um látex com 1% de surfatante, os cálculos a partir dos espectros de Análise Química por Espectroscopia Eletrônica (ESCA) mostram que 50% dessas moléculas se encontram na interface do filme com o ar, com a parte hidrofóbica direcionada para o ar. Esta alta concentração de surfatantes na interface filme/ar pode afetar as propriedades mecânicas, a adesão e a impermeabilidade dos filmes (Torstensson, 1992).

Uma possível solução para o problema apontado acima é a utilização do surfatante reativo “*SURFMER*” que é uma molécula anfifílica que apresenta em sua estrutura grupos polimerizáveis como estireno, ésteres acrílicos ou metacrílicos, vinílicos e malêicos. Estes grupos podem estar localizados em diferentes posições na cadeia do surfatante: no final da seqüência hidrofílica, no final da cauda hidrofóbica, entre as duas ou finalmente ao longo da estrutura do surfatante como grupos pendentes. Assim, apresenta características de surfatante (aniônico, catiônico ou não-iônico) e de monômero, devido à presença da insaturação em sua molécula. Como mencionado anteriormente, a grande diferença entre os surfatantes convencionais e os surfatantes reativos é justamente o fato de que estes permanecem ligados quimicamente à superfície das partículas de látex, o que não acontece com os surfatantes convencionais, que ficam apenas ancorados (Uzueta *et al.*, 1997; Lovell *et al.*: 1999). Esta propriedade dos surfatantes reativos promove uma melhoria na estabilidade do látex, principalmente quando ele é submetido a altas taxas de cisalhamento ou variações bruscas de temperaturas. O emprego do surfatante reativo deve diminuir a formação de espécies hidrossolúveis, tais como, surfatantes livres na fase aquosa (dessorção) ou poliácidos, assegurando desta forma, a estabilidade coloidal (densidade de carga na superfície das partículas) independentemente do tamanho da partícula do látex (Lucas, 1988; Zubitur *et al.*, 2001).

Além disto, sabe-se que durante a formação do filme polimérico, no processo de coalescência das partículas, ocorre uma separação de fase formando domínios contendo água residual e concentrações elevadas de surfatantes. Se o filme for exposto à água ou a um nível elevado de umidade, ocorre a difusão da água através dos canais formados pela agregação de “*clusters*” no filme polimérico fazendo com que inchem, resultando em defeitos de adesão, o que é verificado para os vários tipos de polímeros. Desta forma, se o surfatante estiver quimicamente ligado ao polímero, esse efeito é minimizado.

2.1.3. Emulsões com altos teores de sólidos

Em processos industriais de polimerização em emulsão, a obtenção de látices com alto teor de sólidos (LATS) é de grande importância econômica. Através do controle da viscosidade do meio reacional é possível aumentar a carga inicial do reator, conseguindo-se com isso, uma carga final de produto (polímero) cada vez maior. Esta economia no processo é efetivamente o principal motivo pelo qual, inúmeros trabalhos teóricos e práticos, visam à obtenção de LATS.

Um dos fatores que limitam a produção de LATS é a diminuição da estabilidade do sistema, devido ao fenômeno de coalescência das partículas que é acentuado pelo aumento da viscosidade do meio reacional.

No caso de reatores industriais, o problema com a viscosidade torna-se mais acentuado quando se produz LATS, pois o aumento da viscosidade do meio reacional dificulta a agitação do sistema, diminuindo de maneira considerável a capacidade de troca térmica do reator.

O fenômeno da coalescência pode ocorrer entre partículas de diferentes tamanhos, partículas primárias e micelas. Este fenômeno é influenciado pelo grau de agitação do sistema, pelo tamanho das partículas e pela densidade de cargas em suas superfícies. Outro fator determinante na coalescência das partículas é o tipo e a quantidade de surfatante empregado na síntese dos látices (Inglez de Souza, 1999).

A fim de minimizar estes problemas, vários estudos foram realizados, empregando-se diferentes processos de polimerização, nos quais foram estudados os efeitos de alguns parâmetros do processo, tais como o tipo e a quantidade de surfatante, a concentração do iniciador e a taxa de alimentação dos comonomeros, na viscosidade e na estabilidade dos látices obtidos.

Guyot *et al.*, em 1988, estudaram a copolimerização em emulsão do Sty (estireno), BA e MAA, utilizando uma variação de processos (semi-contínuo e batelada). Através da introdução de um excesso de surfatantes (7% em relação à massa de monômeros utilizada), analisaram os efeitos da geração secundária de partículas na distribuição de tamanhos de partículas, no número de partículas formadas, na temperatura de transição vítrea, T_g , dos copolímeros e na conversão

global em diferentes etapas do processo. Os resultados mostraram que a geração secundária de partículas foi bastante influenciada pela natureza e pela quantidade do surfatante, bem como pelo instante em que este foi introduzido. Através desta nucleação secundária, os autores conseguiram uma maior polidispersão das partículas e com isto, uma redução da viscosidade quando a fração de partículas grandes era de 80 %, obtendo-se assim uma fração de empacotamento máxima um teor de sólidos de 65 % para a emulsão final. Os autores concluíram que a introdução do surfatante adicional não teve um efeito significativo no grau de polimerização, embora uma grande quantidade de partículas pequenas tenha sido formada, aumentando a polidispersão do sistema e com isto, diminuindo a viscosidade.

De Arbina e Asua, em 1992, estudaram a possibilidade de obter um látex com alto teor de sólidos utilizando como monômeros o Sty, 2-HEA (acrilato de 2-hidroxietila) e MAA, através da terpolimerização em miniemulsão por processo batelada. Para isto, foi analisado o efeito do tipo e da quantidade de surfatante e da quantidade de cosurfatante, na formação de coágulos e no tamanho das partículas formadas. Os autores verificaram que no caso das miniemulsões, nas quais o período de nucleação das partículas é bem maior do que na emulsão convencional, foi possível obter um teor de sólidos de 60% sem a formação de coágulos, conseguindo uma viscosidade menor do que aquela obtida na emulsão convencional. Verificaram ainda que o tamanho das partículas e a quantidade de coágulo formado, diminuíram com o aumento da concentração do iniciador. Observaram que todos os látices apresentaram uma boa estabilidade mecânica e uma boa tolerância a sais (NaCl e CaCl_2), mas que coagularam com o uso de uma solução 0,1 M de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Exceto para o látex com teor de sólidos de 35%, todos os outros apresentaram uma baixa estabilidade ao ciclo gelo/degelo.

Unzué e Asua estudaram em 1993 o efeito da variação de alguns parâmetros de processo, tais como a concentração do iniciador, a taxa de alimentação dos comonômeros e a quantidade de surfatante na cinética das terpolimerizações em miniemulsão do sistema BA/MMA/VAc, realizadas em um processo semicontínuo. O objetivo principal deste trabalho foi estudar a possibilidade de obtenção de látices com teor de sólidos de 65 % com boa

estabilidade, ou seja, baixo teor de coágulos. Esta meta foi atingida utilizando-se uma blenda de surfatantes, constituída de um aniônico e de um não-iônico, na proporção de 1:1 em peso, o que aumentou significativamente a estabilidade química do sistema. Os autores observaram que todos os látices coagularam completamente depois do primeiro ciclo de gelo/degelo a que foram submetidos. Observaram também que o aumento do tempo de alimentação de 6 para 9 h não teve efeito na quantidade de coágulos formados, mas esta quantidade aumentou quando foi usado apenas um surfatante aniônico (4%) ou quando o Alipal CO 436 (sal de amônio, de um álcool etoxilado sulfatado, com 4 moléculas de óxido de etileno) foi substituído pelo SLS (Lauril Sulfato de Sódio). Foi verificado que o número médio de radicais por partícula aumentou proporcionalmente com a quantidade de iniciador utilizada, sendo que as novas partículas de polímero foram continuamente nucleadas durante a polimerização, o que levou a uma significativa nucleação secundária.

Asua *et al.* estudaram, em 1993, a terpolimerização em emulsão do estireno (Sty), acrilato de 2-etil hexila (A2EH) e do ácido metacrílico (MAA) em um processo semicontínuo. Neste trabalho foram avaliados os efeitos do tipo e da quantidade de surfatantes aniônico (SLS), não-iônicos (Myrj 45/ICI - éster etoxilado com 8 moléculas de óxido de etileno e Myrj 52/ICI - Éster etoxilado com 40 moléculas de óxido de etileno) e mistos (Alipal CO-436/Rhône-Poulenc e A-103/Cyanamid - sal de sódio de um éster etoxilado, derivado do ácido succínico), nas propriedades finais dos produtos obtidos (estabilidades mecânica, química e ao ciclo gelo/degelo e ainda a viscosidade antes e depois da neutralização). Os autores observaram que o tipo e a quantidade de surfatante não tiveram efeito no grau de polimerização global, mas influenciaram na nucleação secundária, levando a uma DTP (Distribuição de Tamanhos de Partículas) bimodal devido à adição de grandes quantidades de surfatante na carga inicial, diminuindo com isto a viscosidade do látex. Também observaram que os látices produzidos com Alipal CO-436, apresentaram viscosidade maior do que aqueles látices produzidos com SLS, devido ao aumento da fração volumétrica efetiva das partículas, resultante da hidratação dos grupos etoxila presentes na cadeia do surfatante. Concluíram que a maioria dos látices aniônicos apresentou uma boa estabilidade mecânica,

que foi substancialmente reduzida quando aproximadamente metade do surfatante aniônico foi substituído pelo não-iônico. Verificaram ainda que os látices estabilizados apresentaram uma baixa estabilidade mecânica e quando comparados aos látices aniônicos, apresentaram uma melhor estabilidade química e uma melhor resistência ao ciclo gelo/degelo. O teor de sólidos máximo obtido foi de 55%, considerando-se todos os sistemas de surfatantes utilizados.

Para o mesmo sistema (Sty, 2AEH e MAA), Asua *et al.*, em 1993, estudaram a cinética da terpolimerização em miniemulsão. As propriedades finais dos látices produzidos por este método foram comparadas com aquelas resultantes da correspondente terpolimerização convencional. O látex preparado pela miniemulsão mostrou uma melhor estabilidade química em relação ao processo convencional. Todos os látices apresentaram uma boa estabilidade mecânica, mas não apresentaram uma boa resistência ao ciclo de gelo/degelo. Os autores verificaram que os látices obtidos pela técnica de miniemulsão apresentavam valores de viscosidade inferiores àqueles obtidos pelo processo convencional, justificando este fato pela diferença nos mecanismos de nucleação das partículas, nas quais as miniemulsões apresentavam uma DTP mais ampla. Como consequência importante deste comportamento, os autores concluíram que as miniemulsões podem ser um interessante método para se preparar LATS, dentro de um limite de viscosidade aceitável. Observou-se um aumento significativo da viscosidade quando os látices foram neutralizados com amônia até $\text{pH} = 7$, devido a um aumento da fração volumétrica das partículas de polímero. Observou-se ainda que os látices preparados com o surfatante SLS apresentaram uma menor viscosidade do que os látices preparados com Alipal CO-436. O teor de sólidos máximo obtido nestas condições foi de 55%.

Asua *et al.* utilizaram, em 1994, um método matemático para a determinação do perfil ideal de adição dos comonômeros em uma terpolimerização em emulsão do VAc, MMA e BA para sistemas com limitação de troca térmica (teor de sólidos = 55%) e sistemas convencionais (médios teores de sólidos, cerca de 30 %). Neste trabalho, os autores verificaram a possibilidade de controlar a quantidade de calor gerado na síntese de terpolímeros de composições de cadeia bem definidas. Os autores concluíram que a obtenção de terpolímeros

homogêneos, só foi possível quando a velocidade de remoção do calor do meio reacional foi maior do que a velocidade com que ele era gerado.

Asua e Urretabizkaia, em 1994, estudaram a cinética da terpolimerização em emulsão em um processo semicontínuo do VAc, MMA e do BA, na presença de uma pequena quantidade de ácido acrílico (AA), para aumentar a estabilidade do látex. Foram considerados os efeitos da taxa de alimentação, da quantidade total de surfatante, de sua distribuição entre a carga inicial e a alimentação e da concentração do iniciador. Verificaram ainda a influência do número total e do tamanho das partículas de polímero presentes na carga inicial na obtenção de um látex com alto teor de sólidos. Os resultados experimentais foram analisados por meio de um modelo matemático que incorporou as principais características do sistema, apresentando um ajuste bastante satisfatório. O máximo de teor de sólidos conseguido foi de 60 %, sendo que na média este teor ficou em 55%. Os autores concluíram que o uso de grandes quantidades de surfatante, principalmente na alimentação, provocou um aumento da nucleação secundária das partículas de polímero. Verificaram ainda que, com grandes quantidades de iniciador, ocorreu um menor acúmulo de monômero no reator, conseguindo-se assim, obter um terpolímero homogêneo.

Um método para se preparar látices de acrilato de n-butila com alto teor de sólidos (>55%), baseado em dois estágios de polimerização e na presença de uma semente de poli (acrilato de butila), foi proposto por El-Aasser *et al.* em 1997. No primeiro estágio, com o teor de sólidos variando de baixo a médio (aproximadamente de 24 - 45%), o látex foi preparado através da polimerização em miniemulsão, em um processo semicontínuo a 60 °C, variando-se a concentração de surfatante (SLS) na alimentação, a taxa de alimentação e a qualidade dos monômeros (diferentes graus de pureza). No segundo estágio, os látices sintetizados anteriormente, foram utilizados como sementes a fim de se proporcionar um aumento do teor de sólidos já obtido. Utilizaram ainda, diferentes processos de polimerização (batelada e semicontínuo), e uma concentração de surfatante (SLS) relativamente baixa (0,5% em relação à massa de monômero utilizado). O teor de sólidos do látex preparado anteriormente aumentou, variando de 60-70%. Os autores verificaram que, quando a faixa de DTP dos látices era

menor do que 550 nm, a viscosidade aumentava significativamente. Neste trabalho, os autores conseguiram obter látices com teor de sólidos de 61% sem a formação de coágulos, utilizando uma concentração de SLS de 0,5% (em relação à massa total de monômeros), sem a adição de outros agentes estabilizantes, tais como o AA ou surfatantes não-iônicos.

Guyot e colaboradores publicaram em 2002 um artigo em que revisam o estado da arte da produção de látices de altos teores de sólidos. Nesse trabalho, fica claro que, para obter-se látices com teores mais altos que 55-60% a técnica mais adequada é a de forçar de alguma forma o aparecimento de uma distribuição multimodal de tamanhos de partículas, mas que a distribuição de tamanhos de partículas afeta sensivelmente a viscosidade do látex, sendo impossível saber de que forma a DTP pode afetar essa propriedade quando a quantidade de sólidos está próxima de seu limite superior.

2.2. Controle de processos de polimerização

No caso da síntese de copolímeros, a partir da reação de dois ou mais comonômeros, observa-se normalmente o fenômeno de deriva de composição da cadeia polimérica. Em outras palavras, observa-se durante o processo, um desvio na composição da cadeia polimérica, com relação à composição inicial da carga de comonômeros no reator. Este fenômeno de desvio de composição ocorre devido à diferença de reatividade dos comonômeros envolvidos na síntese do copolímero (Gilbert, 1995; Othman *et al.*, 2003).

Sabe-se que as propriedades intrínsecas de um polímero dependem não apenas da composição global da cadeia, ou seja, da quantidade presente de cada comonômero mas também da maneira como estes comonômeros se encontram distribuídos ao longo da macromolécula, ou seja, dependem da microestrutura do polímero. A temperatura de transição vítrea, T_g , de um copolímero é um exemplo típico da relação existente entre a microestrutura e a propriedade intrínseca do material.

No caso da copolimerização em emulsão do sistema binário STY / BA em processo batelada observa-se a variação da composição da cadeia polimérica, ou seja, da microestrutura, com o decorrer da reação. Esta variação na microestrutura é verificada a partir de análises periódicas da T_g do copolímero, assim como pela determinação da conversão individual de cada comonômero (Bonardi, 1987 e Santos, 1996).

O interesse pelo controle da composição, ou seja, da microestrutura de copolímeros já é muito antigo, com a primeira publicação datando de 1957 (Hanna, 1957; Ray e Gall, 1969; Chiang *et al.*, 1977).

Hanna (1957) obteve copolímeros de composição homogênea a partir de um processo semicontínuo, onde o comonômero mais reativo era adicionado ao reator com uma velocidade controlada, de tal forma a manter constante a composição dos comonômeros durante a reação.

Ray e Gall (1969) desenvolveram um modelo matemático representativo do processo para controlar a composição do copolímero. Neste caso, os autores

não utilizaram qualquer sensor ou sonda para a aquisição de dados experimentais em tempo real.

Chiang *et al.* (1977) e Guyot *et al.* (1981) foram os pioneiros na aplicação da técnica de cromatografia em fase gasosa (CG) como sensor “on-line” para o controle da composição do copolímero. Neste caso, a correção da composição da cadeia polimérica era feita a partir de análises “on-line” das conversões individuais de cada comonomero.

Nestes últimos anos, muito esforço tem sido feito no sentido de desenvolver um “processo inteligente” para a síntese de macromoléculas com propriedades intrínsecas previamente definidas (Tirrel e Gromley, 1981; Guyot *et al.*, 1981; Guillot, 1981; Johnson *et al.*, 1982; Broadhead *et al.*, 1985; Louie e Soong, 1985; Hamielec *et al.*, 1987; Kravaris *et al.*, 1987; Rawlings e Ray, 1987; Rawlings e Ray, 1988; Ponnuswamy *et al.*, 1988; Kravaris *et al.*, 1989; Arzamendi e Asua, 1989; Dimitratos *et al.*, 1989a; Dimitratos *et al.*, 1989b; Choi, 1989; Arzamendi e Asua, 1990; Alvarez *et al.*, 1990; Mendoza-Bustos *et al.*, 1990; Arzamendi *et al.*, 1991; Arzamendi e Asua, 1991; Urquiola *et al.*, 1991; Van Doremale *et al.*, 1992; Van Dootingh *et al.*, 1992; Kozub and MacGregor, 1992a; Kozub e MacGregor, 1992b; Butala *et al.*, 1992; Leiza *et al.*, 1993a; Leiza *et al.*, 1993b; Urretabizkaia *et al.*, 1993; Canegallo *et al.*, 1993; Canu *et al.*, 1994; Canegallo *et al.*, 1994; Paquet e Ray, 1994a; Paquet e Ray, 1994b; Dimitratos *et al.*, 1994; Urretabizkaia *et al.*, 1994; Ellis *et al.*, 1994; Gugliotta *et al.*, 1995; Santos, 1996; Févotte *et al.*, 1996a; Févotte *et al.*, 1996b; Sirohi e Choi, 1996; Gloor e Warner, 1996; Kiparissides e Morris, 1996; Arbina *et al.*, 1996; Mutha *et al.*, 1997a; Mutha *et al.*, 1997b; Yabuki and MacGregor, 1997; Buruaga *et al.*, 1997; Arbina *et al.*, 1997; Landfester *et al.*, 1998; Amrani *et al.*, 1998; Krishnan *et al.*, 1998; Clarke-Pringle and MacGregor, 1998; Tatiraju *et al.*, 1998; Norvilas *et al.*, 1998; Févotte *et al.*, 1998; Congalidis e Richards, 1998; Févotte *et al.*, 1998a; Févotte *et al.*, 1998b; Févotte *et al.*, 1998c; McKenna *et al.*, 1998; Othman *et al.*, 1998., Zeiter *et al.*, 2002; Vieira *et al.*, 2003; Vicente *et al.*, 2003).

O emprego da calorimetria tem sido útil no controle de processos de polimerização, tendo sido utilizado com diferentes propósitos, como por exemplo:

- Controle de reações exotérmicas de polimerização em processos batelada e semicontínuos visando à segurança foi relatado por Schmidt e Reichert (1988) Dittar *et al.* (1991) Soroush e Kravaris (1992 e 1993), Landau *et al.* (1994), Berber (1996), Debelak e Hunkeler (1997), Regenass (1997), Uchida *et al.* (1998), Ohshima, (2000),
- Pesquisa básica em processos químicos, através da utilização microcalorímetros termo-analíticos, DTA (Differential Thermal Analysis) e DSC (Differential Scanning Calorimeter). Estimativas de parâmetros cinéticos de reações de polimerização via radical livre foram feitos em um calorímetro adiabático por Mosebach e Reichert (1997). Muitos outros trabalhos utilizando a calorimetria para a estimativa de parâmetros em polimerizações em emulsão foram publicados, como por exemplo: Barandiaran *et al.* (1995), de la Rosa *et al.* (1996 e 1999) e Tauer *et al.* (1999).
- Otimização de processos, pois se houver um bom conhecimento do sistema físico, a calorimetria pode ser utilizada para otimizar e controlar a operação de uma planta. Através do controle da taxa de reação, a temperatura pode ser mantida em níveis seguros além de, simultaneamente, melhorar a produtividade e a qualidade do produto, o que leva a redução de custos. Muitas referências tratando de maximização de produtividade, estimativa de propriedades e controle de reações de polimerização via radical livre pela técnica de calorimetria podem ser encontradas na literatura, como por exemplo: Tirrel e Gromley (1981), Arzamendi e Asua (1991), Gugliotta *et al.* (1995), Buruaga *et al.* (1996), Gloor e Warner (1996), Buruaga *et al.* (1997^{a,b,c}), Zeaiter, *e. al.* (2002).

2.2.1. Controle de processos de polimerização em emulsão

Recentemente, muita ênfase tem sido dada ao desenvolvimento de novas estratégias de controle para processos de polimerização em emulsão. Isto se deve à grande importância industrial destes sistemas, que apresentam entre outras, as seguintes vantagens:

- Importante redução da viscosidade do meio reacional;
- grande facilidade de difusão de energia no interior do reator, comparado aos sistemas de polimerização em massa;
- possibilidade de substituição de sistemas em que se utilizam solventes orgânicos por sistemas aquosos (aspecto ecológico).

Entretanto, a automatização de reatores de polimerização em emulsão é um problema extremamente complexo, devido aos seguintes fatores:

- falta de sensores para o acompanhamento em tempo real do avanço das reações;
- comportamentos tipicamente não-lineares e não-estacionários;
- grande complexidade da modelagem dinâmica (aspectos cinéticos e termodinâmicos em meios reacionais multi-fases) e da representação das relações estrutura/propriedades.

Neste sentido, torna-se imprescindível o desenvolvimento e a aplicação de novos sensores para a obtenção em tempo real dos dados experimentais necessários para o controle do processo. Para estes sistemas de polimerização, as características de composição fina (microestrutura das cadeias poliméricas), de morfologia (geralmente não mensuráveis) e coloidais (diâmetro e distribuição de diâmetros de partículas), determinam as propriedades físicas, químicas, reológicas e mecânicas, e como consequência, as propriedades de uso dos produtos obtidos.

Févotte *et al.* (1998b, 1998c) desenvolveram um método para o controle e a estimativa da temperatura de transição vítrea, T_g , de copolímeros obtidos pela técnica de polimerização em emulsão via radical livre. O processo de polimerização empregado é o semicontínuo. Uma lei de comando não linear

garante aos seus autores o controle, em tempo real, da velocidade de adição do comonomero mais reativo durante o processo de polimerização. A variável necessária para o controle deste processo é a conversão global dos comonomeros. Esta variável é obtida a partir de medidas do calor desprendido na reação, efetuadas com o auxílio de um calorímetro piloto. A conversão individual para cada comonomero e o número médio de radicais por partícula, $\bar{n}$, são estimados através de um observador de estado não linear. A lei de comando utilizada neste processo foi desenvolvida baseada em um modelo cinético simplificado de uma polimerização em emulsão para monômeros insolúveis na fase aquosa. Este modelo cinético foi validado através de várias reações de polimerização, antes de ser empregado no trabalho citado.

A instalação piloto de polimerização representada na Figura 4 também foi utilizada no estudo da copolimerização em emulsão do VAc com o MMA (McKenna *et al.*, 1998; Févotte *et al.*, 1998a) e do BA com o VAc (Othman *et al.*, 1998). No caso do sistema binário MMA / VAc, a grande diferença existente na reatividade destes dois comonomeros provoca um fenômeno muito acentuado de deriva de composição das cadeias poliméricas (Figura 5).

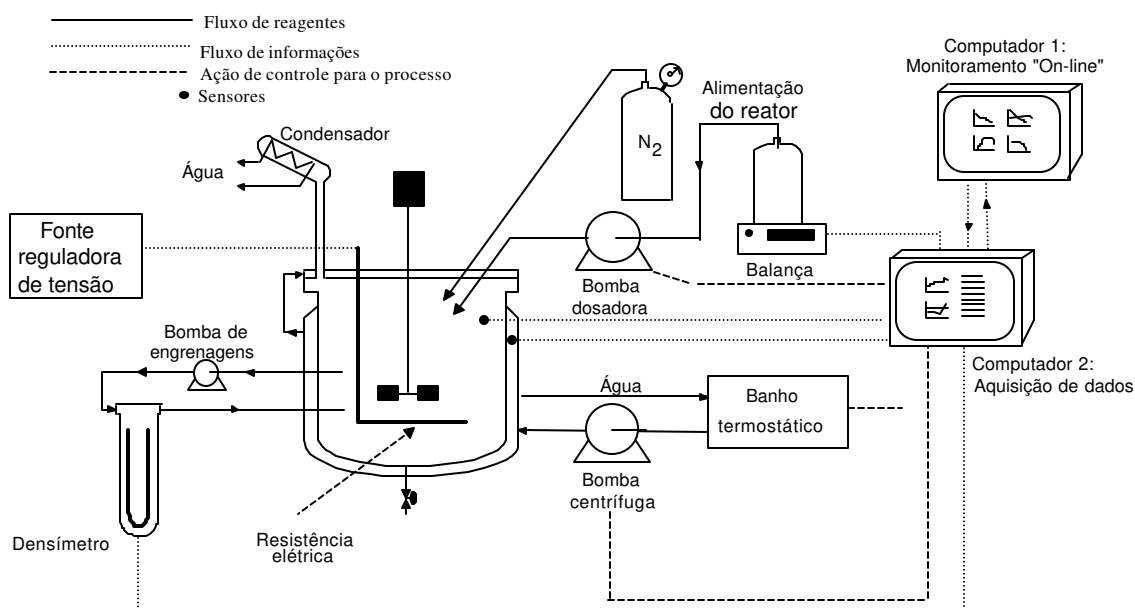


Figura 4 - Esquema da instalação piloto de polimerização desenvolvida pela equipe do Prof. Févotte (Barudio, 1997; Févotte *et al.*, 1996a, 1996b, 1998a).

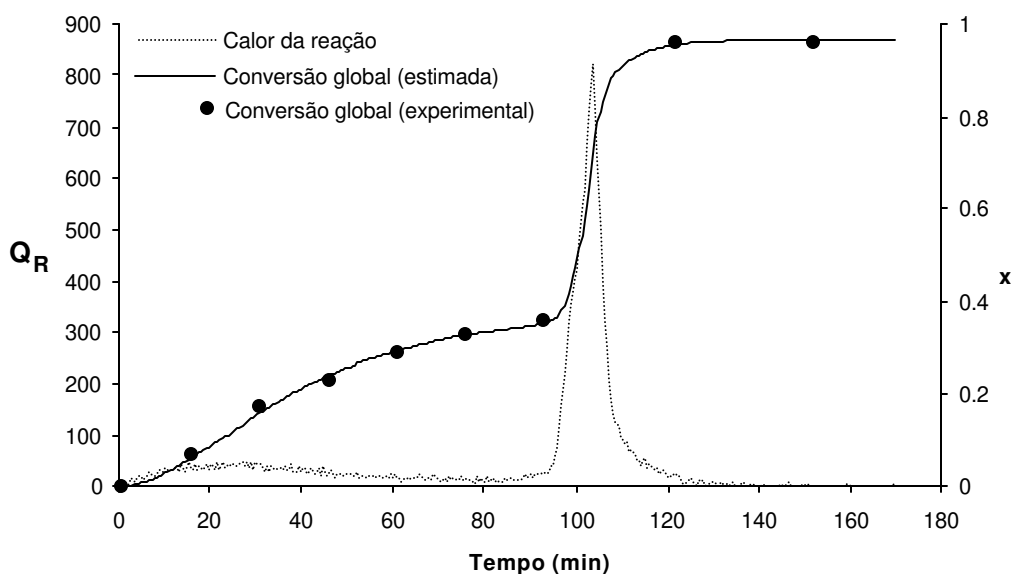


Figura 5 - Conversão global (x) e calor de reação (Q_R) em função do tempo para a copolimerização em emulsão do MMA com VAc.

No início da reação, o MMA que apresenta maior razão de reatividade com relação ao VAc (Tabela 2), reage preferencialmente levando à formação de macromoléculas ricas em unidades MMA. Somente após o consumo quase que total do MMA (tempo = 100 min) é que o segundo comonômero começa a ser incorporado às cadeias poliméricas. Com relação à energia liberada durante a copolimerização destas duas espécies, pode-se observar que durante a reação do MMA o calor desprendido não é muito grande. Entretanto, com o início da reação do VAc observa-se a liberação de uma grande quantidade de calor. A grande diferença nos valores das constantes de velocidade de propagação dos comonômeros, k_p , seria a explicação para a diferença encontrada na exotermia desta copolimerização.

Vicente *et al.* aplicaram em 2002 uma metodologia batizada de Programação Iterativa Dinâmica para calcular os perfis ótimos de adição de monômeros e de agentes de transferência de cadeia com objetivo de controlar simultaneamente a composição da cadeia copolimérica e a distribuição de pesos moleculares em sistemas de copolimerização em emulsão, os autores obtiveram sucesso no controle das propriedades propostas em um processo semicontínuo de produção de metacrilato de metila e acrilato de butila.

Ozkan *et al.* desenvolveram em 2003 uma metodologia de controle de polimerização em solução, também aplicável a emulsões, baseada em uma linearização fragmentada do processo, chamada de controle preditivo multi-modelos. Para o sistema em estudo, ou seja, para uma planta industrial de copolimerização em emulsão a nova metodologia se mostrou eficiente.

2.2.2. Problemas ligados à falta de sensores “on-line”

Para o controle de processos de polimerização é fundamental o acesso às medidas “on-line” que forneçam informações sobre o avanço da reação, assim como sobre a qualidade dos produtos obtidos. Na prática, as variáveis que necessitam ser medidas são as seguintes:

- As conversões global e individual dos monômeros que permitem quantificar o avanço da reação e fornecem informações sobre eventuais perturbações na cinética da reação;
- As propriedades físicas, morfológicas e químicas, em escala macroscópica ou molecular, para que se possam prever as propriedades de uso do material obtido;
- A evolução das variáveis mencionadas acima, assim como a qualidade dos polímeros produzidos que dependem de inúmeras variáveis que são específicas ao processo empregado. Como exemplo, pode-se citar: o número médio de radicais por partícula, o diâmetro e o número total de partículas.

Por muitos anos, a limitada capacidade dos computadores foi a maior restrição à implementação de métodos avançados de controle. Hoje em dia, a evolução tanto dos computadores como da teoria de controle, permitem que métodos de controle automático sejam empregados com sucesso em muitos processos.

Como já foi citado, o controle efetivo de um processo requer informação suficiente do estado do processo (variáveis de entrada, de saída e de estado). Primeiramente, uma representação matemática do processo é necessária, depois,

a medida ou estimativa das propriedades a serem controladas deve estar disponível em tempo real. Finalmente, para que haja controle efetivo, deve haver uma lei de controle adequada e robusta com relação às imperfeições do modelo e às perturbações nas medidas.

Uma descrição matemática da evolução das variáveis, chamadas de “estados” do processo, é necessária para identificar as variáveis de controle e correlacionar as variáveis de entrada e de saída do processo. As vantagens da modelagem não estão limitadas ao controle, bons modelos matemáticos aumentam o conhecimento do processo, e podem ser empregados para antecipar a evolução dos seus “estados”, além de serem necessários para sua simulação, otimização e controle. Modelos de processos são geralmente baseados em leis físicas, regras estatísticas ou relações empíricas ou semi-empíricas. A expressão dessa informação toma a forma de equações diferenciais e/ou algébricas que descrevem o estado do modelo e suas relações com as variáveis de entrada e de saída. As modelagens de reações de polimerização são bem conhecidas. Muitas referências têm tratado deste assunto e da estimativa de parâmetros cinéticos em processos de polimerização, tais como: Makgawinata *et al.* (1984); Hamielec *et al.* (1987); Dimitratos (1989); Mead e Pehlein (1988); Richard e Congalidis (1989); Lopez de Arriba *et al.* (1997); Saldivar e Ray (1997); Saldivar *et al.* (1998); Storti *et al.* (1989); Urretabizkaia *et al.* (1992); Dubé e Pendilis (1996^{a,b}); Dubé *et al.* (1997) e Beuerman *et al.* (2002). A maioria destes modelos é não linear e a escolha do modelo adequado é fundamental para um bom controle.

É evidente que a simples medida das propriedades a serem controladas seria suficiente para tornar possível o controle. Porém, em um grande número de processos, somente poucas variáveis, tais como temperatura, pressão, fluxo, pH, etc, podem ser medidas “on-line”. As propriedades mais importantes, como composição, distribuição de pesos moleculares ou de tamanhos de partículas em reatores de polimerização são difíceis, algumas vezes impossíveis, de serem medidas diretamente até o presente momento. Estas propriedades não podem ser obtidas diretamente de um modelo matemático do processo porque processos químicos, e particularmente os de polimerização, são difíceis de serem modelados em detalhes. Os modelos propostos na literatura para descrever processos de

polimerização envolvem muitos parâmetros incertos ou que variam com o tempo e os “estados” do modelo (velocidade de reação, peso molecular, tamanho e número de partículas) são muito sensíveis a perturbações não mensuráveis (tipicamente resultantes da presença de traços de inibidores de polimerização ou outros componentes que podem estar presentes nos reagentes) e às condições iniciais, que nem sempre são conhecidas com precisão.

Problemas relacionados às imperfeições dos modelos e às condições iniciais desconhecidas podem ser contornados com a utilização de um parâmetro de otimização baseado em técnicas iterativas, pelo uso de avaliadores de estado baseados na minimização de um critério, ou por sistemas computacionais baseados em treinamentos prévios que os torne capazes de prever os estados do processo para condições dentro da faixa de parâmetros para as quais o sistema tenha sido treinado, esses sistemas são conhecidos como Redes Neurais Artificiais e serão tratados à parte posteriormente. Todas as técnicas combinam o modelo disponível do processo com as variáveis de saída para inferir informações sobre parâmetros ou propriedades que não podem ser medidos, sob condições observáveis. As técnicas de identificação ou de otimização são baseadas na minimização de um critério que compara o modelo com as variáveis de saída do processo. Quando as condições de observabilidade são satisfeitas, e se o observador de estado estiver bem sintonizado, ele tem a vantagem de ser capaz de convergir rapidamente para “estados” verdadeiros e a solução das equações do observador pode ser normalmente efetivada rapidamente.

Segundo Othman (2000), quando a medida “on-line” das propriedades do polímero é a maior barreira para o controle, a teoria da estimativa de “estado” pode ser utilizada para reconstruir os “estados” necessários para a estratégia de controle, que deve ser composta de um modelo representativo do processo, algumas medidas “on-line”, de um observador e, finalmente, de uma estratégia de controle robusta.

Segundo Assis (2001) há boas vantagens no emprego dos chamados modelos híbridos, ou seja, aqueles nos quais há um certo conhecimento físico do processo, mas vários parâmetros carecem de determinação a partir de dados

observados. Nesses casos as redes neurais podem ser utilizadas na descrição das partes desconhecidas do processo (Psychogios e Ungar, 1992).

Portanto, existem maneiras de contornar a grande barreira relacionada à falta de sensores "on-line" para a determinação de estados importantes para o controle das propriedades dos polímeros obtidos, a proposta desse trabalho é avaliar as duas técnicas citadas (observadores de estado e redes neurais artificiais) para polimerizações em emulsão com altos teores de sólidos e com a utilização de surfatantes reativos.

2.3. O emprego de observadores de estado.

Um observador de estado é uma representação matemática de um dado sistema que consiste de um modelo de um processo mais um termo corretivo que é proporcional à diferença entre uma variável de saída do processo e seu valor estimado, multiplicado por um ganho, cuja escolha depende da estrutura do sistema. Para desenvolver um observador de estado são necessárias medidas das variáveis de entrada e de saída do processo e um modelo matemático que além de correlacionar as variáveis de saída com os “estados” do processo, deve assegurar a observabilidade do estado. Diferentemente dos sistemas lineares, a observabilidade de sistemas não lineares depende das variáveis de entrada. Um sistema é observável se, e somente se, suas variáveis de saída e de entrada puderem ser usadas para reconstruir os “estados” iniciais do sistema (Othman, 2000).

Para sistemas lineares, os observadores mais largamente utilizados são os de Luenberger e Kalman. O filtro linear de Kalman, proposto por Kalman e Bucy (1961) é baseado na solução da equação dinâmica de Riccati. O uso desses observadores dá normalmente bons resultados.

Atualmente, não há uma teoria geral para a estimativa de “estados” em sistemas não-lineares. O filtro de Kalman estendido (FKE) foi empregado com sucesso em vários sistemas não-lineares “linearizados” (Kiparissides *et al.*, 1981; Dimitratos, 1989; Dimitratos *et al.*, 1991; Gagnon e MacGregor, 1991; Leiza, 1991; Terwiesch e Agarwal, 1995; Kafjala e Himmelblau, 1996; Régnier *et al.*, 1996 e Mutha *et al.*, 1977). Porém, em todos os casos algumas desvantagens sempre foram citadas.

Kozub e MacGregor (1992) combinaram o filtro de Kalman estendido com um algoritmo recursivo de predição de erros, com isso melhoraram a atuação do filtro sob condições de erro do modelo, porém o tempo computacional foi aumentado e houve a necessidade de se fazer um estudo de simulação do processo mais aprofundado, para a correta determinação das matrizes de covariância, sem o que não havia boa convergência.

Os primeiros observadores de estado para sistemas não-lineares invariáveis foram desenvolvidos por Krener e Isidori (1983) e por Bestle e Zeitz (1983). A extensão para sistemas com múltiplas variáveis de entrada e de saída foi feita por Krener e Respondek (1985), porém o emprego desse observador é complicado pois ele requer mudanças complexas nas coordenadas do sistema. Mais recentemente, um filtro tipo Kalman foi desenvolvido por Hammouri e De Leon (1990), no qual a matriz de estado deve depender das variáveis de entrada e de saída. Ao mesmo tempo, o observador de alto ganho (high gain observer) foi desenvolvido para uma classe de sistemas não-lineares com uma única variável de saída (Gauthier *et al.*, 1992). Mais tarde, este observador foi melhorado e pôde ser utilizado em sistemas multi-variáveis, com uma matriz de estado constante (Bornard e Hammouri, 1991). Uma extensão do observador de alto ganho para uma nova classe de sistemas não-lineares, MIMO (várias variáveis de entrada e de saída) com uma matriz de estado que pode variar com o tempo, foi desenvolvido por Farza *et al.* (1997).

A estabilidade desses observadores de estado não-lineares está teoricamente provada e a capacidade de responder consideravelmente bem às mais diversas situações foi demonstrada através de sua aplicação em muitos tipos de processos. O observador de alto ganho foi testado na simulação de bio-reatores por Gauthier *et al.* (1992), em reatores químicos por Gibon-Fargeot *et al.* (1994) e em reatores de polimerização por Févotte *et al.* (1998).

Para sistemas com comportamento predominantemente não-linear, exatamente o caso de processos de copolimerização em emulsão, Févotte *et al.* (1996) mostraram que o emprego de observadores de estado não-lineares é capaz de tornar possível o controle do processo através da constante inferência da conversão individual dos comonômeros a partir de dados experimentais "on-line" da conversão global da reação, desde que o observador de estado esteja bem sintonizado.

McKenna *et al.*, em 2002, propuseram um observador de estado para o acompanhamento "on-line" de copolimerizações em processo batelada de estireno e acrilato de butila e para processo semicontínuo de MMA e BA, para ambos os casos o comportamento do observador proposto foi muito bom, com a ressalva de

que há necessidade de ajuste de parâmetros para cada sistema estudado. Esse observador é usado nesse trabalho e será mostrado com mais detalhe na seção 3.5.3.

2.4. Redes Neurais Artificiais

Redes Neurais Artificiais (RNA's) são programas de computadores, inspirados biologicamente, projetados para simular a maneira pela qual o cérebro humano processa informações. As RNA's congregam seu conhecimento através da detecção de padrões e das relações entre informações dos dados com os quais elas são treinadas, portanto os resultados de saída de uma RNA são obtidos através da experiência e não via programação direta. Uma RNA é formada por centenas de unidades singulares, chamadas de neurônios artificiais ou de elementos processadores, organizados em camadas e conectados com coeficientes (os pesos), constituindo assim a estrutura neural. O poder da computação neural vem da conexão entre os neurônios na forma de uma rede. Cada elemento processador possui uma entrada que por sua vez possui um peso, uma função de transferência e uma saída. O comportamento da rede é determinado pelas funções de transferência entre os neurônios, através da regra de aprendizagem e pela sua arquitetura. Os pesos dos neurônios são os fatores ajustáveis e, nesse sentido, uma rede pode ser considerada um sistema parametrizado, porém, não se pode perder de vista que ela apresenta características mais sofisticadas que as desses sistemas devido aos avançados processos de treinamento e aprendizado a que são submetidas.

O somatório dos dados de entrada, multiplicado pelos pesos, constitui a ativação do neurônio, que é então transformado no sinal de saída do neurônio através da função de transferência. São as funções de transferência que introduzem a não linearidade característica das redes neurais artificiais. Durante o processo de treinamento, as conexões interunidades são otimizadas de forma a minimizar os erros de predição da rede, até que se atinja um grau pré-determinado de precisão. Uma vez que a rede esteja treinada, ela pode ser alimentada com novos dados de entrada que resultarão em dados de saída coerentes com o fenômeno pertinente ao treinamento efetuado. A capacidade de trabalhar bem com fenômenos não-lineares torna as RNA's uma ferramenta promissora especialmente para a indústria de processos químicos, onde a não-linearidade é quase que uma constante.

Apesar de o projeto das RNA's ter sido inspirado na estrutura de um neurônio real (Figura 6), os elementos processadores e a arquitetura usada no projeto das redes evoluiu de forma muito diversa da sua inspiração biológica (McCulloch, 1943).

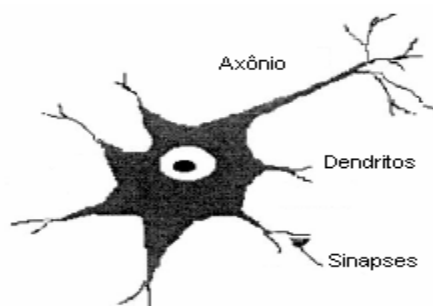


Figura 6 – Esquema de um neurônio real.

Existem muitos tipos de RNA's, por exemplo, Perceptrons de Camada Única, Perceptrons de Múltiplas Camadas, Redes de Função de Base Radial, Redes Alimentadas Adiante com Camada Única e com Múltiplas Camadas, Redes Recorrentes, etc. Porém, em todas elas os princípios básicos são os mesmos. Cada neurônio em uma rede pode receber um sinal de entrada, processá-lo e então enviar adiante um sinal de saída. Cada neurônio está conectado a, pelo menos, um outro neurônio e cada conexão é ponderada por um número real, chamado coeficiente ou peso sináptico, que reflete o grau de importância daquela conexão para a rede neural.

Em princípio, uma rede neural tem o poder de um aproximador universal, isto é, ele pode realizar um mapeamento arbitrário de um espaço vetorial em um outro espaço vetorial (Cybenko, 1989). A grande vantagem das RNA's é o fato delas serem capazes de usar algumas informações que, *a priori*, estão ocultas nos dados (mas elas não são capazes de extraí-las). O processo de capturar essas informações desconhecidas é chamado aprendizado ou treinamento da rede neural. Em matemática formal, o *aprender* da rede significa ajustar os pesos sinápticos dos neurônios de tal maneira que determinadas condições sejam satisfeitas.

Existem dois processos principais de treinamento: supervisionado e não supervisionado. Treinamento supervisionado, usado por exemplo nas Redes Neurais Multicamadas Alimentadas Adiante (RNMAA), significa que a RNA conhece os valores desejados para as saídas da rede e o ajuste dos pesos é feito de tal maneira que os resultados calculados e desejados estejam o mais próximo possível. Já no treinamento não supervisionado, cujo exemplo pode ser o de uma rede tipo Kohonen (Kohonen, 1988) os dados de saída desejados não são conhecidos; o sistema é alimentado com um grupo de fatos (padrões) e então levado por ele mesmo a estabelecer um estado estável de resposta em um certo número de iterações.

2.4.1. Redes Neurais Multicamadas Alimentadas Adiante (RNMAA):

As Redes Neurais Multicamadas Alimentadas Adiante (RNMAA), treinadas com o algoritmo da retro-propagação, são o tipo mais popular de redes neurais. Elas são aplicadas a uma grande variedade de problemas relacionados à Química (Zupan, 1993).

Uma RNMAA consiste de neurônios ordenados dentro de camadas (Figura 7). A primeira e a última camadas são chamadas de camadas de entrada e de saída, respectivamente. Todas as camadas existentes entre a primeira e a última são chamadas de camadas ocultas.

Cada neurônio em uma camada particular está conectado com todos os neurônios da próxima camada, a conexão entre o neurônio i e o neurônio j é caracterizada pelo peso ω_{ij} e por um coeficiente de limiar, chamado de *bias*, ϑ_i . (Figura 8). O peso reflete o grau de importância de uma dada conexão para a rede neural. As conexões de uma rede são realizadas através de funções de transferência, entre as muitas existentes uma das mais utilizadas é a função sigmoidal.

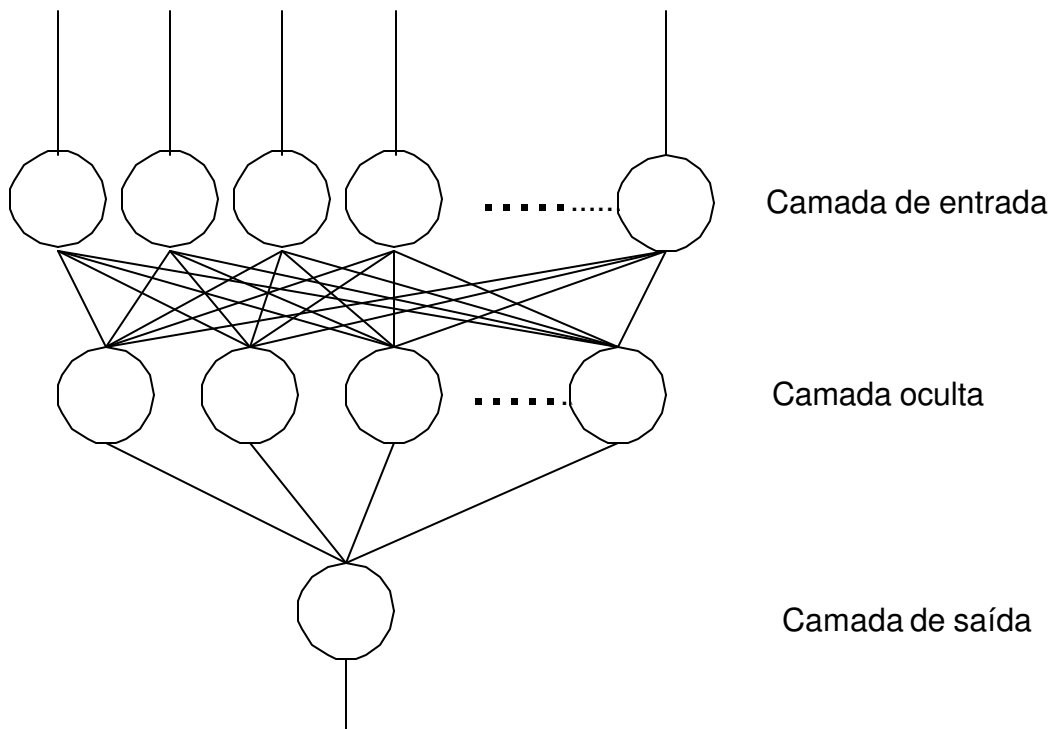


Figura 7– Típica Rede Neural de Alimentação Adiante com três camadas

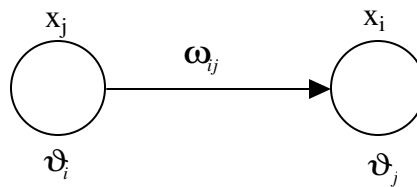


Figura 8 – Conexão entre dois neurônios i e j

O aprendizado da rede se dá através de um processo chamado de treinamento (Rumelhart, 1986) no qual os erros resultantes da diferença entre os dados de saída desejados para um determinado conjunto de dados de entrada são retro-propagados pela rede, ou seja, fazem o caminho de volta através das conexões sinápticas ajustando seus pesos. O processo de retro-propagação é, sem dúvidas, o algoritmo mais utilizado no treinamento de redes, embora apresente problemas de demora na convergência e de cair muitas vezes em soluções provenientes de mínimos locais. (Haykin, 2001). Esse processo será tratado com o devido formalismo matemático na seção 3.5.4.1.

No aprendizado por retro-propagação, normalmente inicia-se a rede com um conjunto de treinamento e então esse algoritmo é usado para calcular os pesos sinápticos da rede. O objetivo é obter uma rede treinada de tal forma que ela seja capaz de generalizar. Diz-se que uma rede generaliza, quando ela é capaz de apresentar uma boa resposta tanto para dados de entrada e saída usados no seu treinamento quanto para dados de entrada e saída nunca apresentados a ela. A generalização não é uma propriedade mística das redes neurais, ela pode ser comparada ao efeito de uma boa interpolação não linear (Wieland e Leighton, 1987).

O princípio da generalização pode ser observado na Figura 9 em que se observa um bom ajuste da relação entre dados de entrada e dados de saída em (a) e uma rede “sobretreinada” (com *overfitting*) em (b). Esse fenômeno acontece sempre que o treinamento tem muito mais iterações do que a quantidade necessária para o aprendizado da rede. Na realidade pode-se dizer que a rede “memoriza” os dados de treinamento e, embora apresente bons resultados quando se lhe apresentam os próprios dados de treinamento, quaisquer outros dados apresentados à rede têm como resposta uma saída que não corresponde à realidade, esse fato pode ser comparado à escolha incorreta do grau de um polinômio quando se faz uma regressão polinomial.

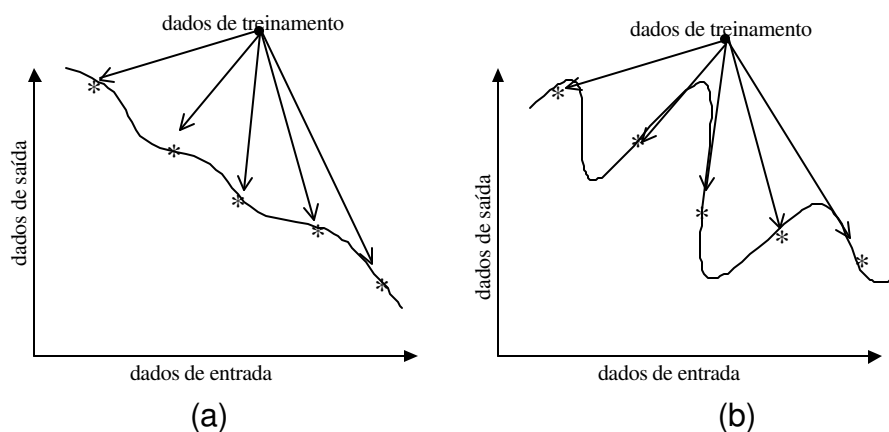


Figura 9 – Princípio da generalização e *overfitting*. (a) dados bem ajustados (boa generalização). (b) exemplo de ajuste com *overfitting* (generalização ruim).

2.4.2. Vantagens e desvantagens do uso das Redes Neurais Artificiais

A aplicação das RNA's apresenta as seguintes propriedades e capacidades úteis:

- **Aprendizado:** as redes neurais artificiais são capazes de aprender sem a intervenção do usuário;
- **Não-linearidade:** Um neurônio é um dispositivo não-linear, conseqüentemente, uma rede neural também é não-linear. Essa propriedade é muito importante principalmente se a relação entre dados de entrada e dados de saída for inerentemente não-linear;
- **Mapeamento Entrada-Saída:** No treinamento supervisionado, cada exemplo consiste de um único sinal de entrada correspondente a uma resposta desejada. Um exemplo retirado do conjunto de treinamento é apresentado à rede, então os coeficientes dos pesos sinápticos são modificados com objetivo de minimizar o erro entre o valor desejado e o sinal de resposta da rede. O treinamento da rede é repetido através de muitos exemplos do conjunto de dados até que a rede atinja um estado estável. Desta forma a rede aprende através de exemplos construindo um mapeamento dos dados de entrada e saída para cada problema;
- **Robustez:** As redes neurais multicamadas alimentadas adiante são muito robustas, ou seja, seu comportamento varia suavemente mesmo na presença de uma crescente quantidade de ruídos nos dados.

Entretanto, há também alguns problemas e desvantagens no uso das redes neurais artificiais. Para alguns problemas de aproximação via função de transferência sigmoidal, a convergência das redes é lenta – o que é um reflexo da inexistência de uma visão física do processo na construção do modelo que irá mapear as respostas do sistema de acordo com suas entradas. O grande problema é o fato de as respostas das redes neurais não poderem ser explicadas, os processos que ocorrem durante o treinamento das redes não são completamente interpretáveis e essa área ainda se encontra em desenvolvimento

(Shavlik, 1992). Normalmente o número de pesos em uma rede neural artificial é alto, o que faz o tempo de treinamento ser igualmente alto.

Garson publicou, em 1991, um estudo que busca interpretar a função dos pesos em uma RNA, porém, na realidade o trabalho propõe uma forma muito útil e funcional de se avaliar estatisticamente a influência de cada variável de entrada na resposta final de uma rede. Esse trabalho tem sido bastante utilizado na literatura como referência (Elgibaly *et al.*, 1998; Grevey *et al.*, 2003).

Na busca de explicações para o funcionamento das redes neurais, muito tem sido desenvolvido no campo da matemática; Haykin (2002) apresenta um extenso estudo matemático muito profundo da maioria das RNA's em utilização atualmente.

2.4.3. Modificações do algoritmo de retro-propagação

A principal dificuldade encontrada no uso do algoritmo de retro-propagação, como já foi mencionado anteriormente, é sua lenta convergência, que é um problema típico de todos os algoritmos que envolvem o método do gradiente descendente. Com isso, muitas modificações baseadas em argumentos heurísticos¹ têm sido propostas para melhorar o desempenho do algoritmo de retro-propagação tradicional. Do ponto de vista da teoria de otimização, a diferença entre o valor de saída desejado e o valor real calculado pela rede neural produz um valor de erro que pode ser expresso em função dos pesos da rede. O treinamento da rede torna-se então um problema de otimização que busca minimizar a função erro, que também pode ser considerada uma função objetivo ou uma função custo. Há duas maneiras de modificar o comportamento da convergência, uma é modificar a função objetivo e a outra, modificar o procedimento pelo qual a função objetivo é otimizada. Em uma Rede Neural Multicamadas Alimentada Adiante, as unidades, e portanto os pesos, podem ser

¹ Heurístico: do Grego *heurisco*, que significa achar, refere-se aos conjuntos de regras e métodos que levam à descoberta, à invenção e à resolução de problemas.

diferenciadas pela sua conectividade, o que leva a uma terceira via de modificação: o escalonamento diferencial.

(a) Modificações da função objetivo e escalonamento diferencial:

Muitas métricas logarítmicas têm sido propostas como alternativas ao erro quadrático do algoritmo de retro-propagação tradicional. Uma delas, conhecida como função de entropia cruzada é:

$$E = \sum_k [-\hat{\mathbf{x}}_o \cdot \ln(\mathbf{x}_o) - (1 - \hat{\mathbf{x}}_o) \cdot \ln(1 - \mathbf{x}_o)] \quad (1)$$

O treinamento de uma rede para minimizar a função de entropia cruzada pode ser interpretado como a minimização da distância de Kullback-Liebler (White, 1989). A função de transferência sigmoideal usada no algoritmo tradicional de retro-propagação pode ser generalizada para:

$$f(\xi_i) = \frac{K}{1 + e^{(-D \cdot \xi)}} - L \quad (2)$$

Para voltar à função original basta fazer $K = D = 1$ e $L = 0$, o parâmetro D (inclinação) dessa função de transferência sigmoideal pode ser absorvido pelos pesos da rede sem perda de generalização e pode ser, portanto, usado com valor 1 na maioria dos casos (Weigend *et al.*, 1991). Lee e Bien mostraram, em 1991, que uma rede neural se assemelha muito a uma função não-linear complexa quando os parâmetros K , D e L são incluídos no processo de aprendizagem juntamente com os pesos. Uma função sigmoideal bipolar (tanh) com limites -1 e $+1$ também é freqüentemente usada para aumentar a velocidade de convergência.

Peel *et al.* propuseram em 1992 um novo paradigma de treinamento de redes neurais baseado em uma aproximação polinomial, o principal benefício apontado pelos autores foi o fato do treinamento *off-line* poder ser realizado de uma só vez, ao invés das extensas rotinas iterativas tradicionais. Os resultados da nova metodologia foram testados em processos industriais para ressaltar o

poder da nova técnica. Porém há que se ressaltar que se trata de uma técnica de análise linear aplicada a dados não lineares, o que pode se apresentar como um defeito dessa metodologia.

(b) Modificações no algoritmo de otimização:

Os processos de otimização, de uma forma geral, podem ser classificados como métodos de ordem zero (mais comumente conhecidos como métodos de otimização sem derivadas de avaliação) que fazem uso apenas de funções de avaliação; métodos de primeira ordem que fazem uso do vetor gradiente (primeiras derivadas parciais) ou seu inverso e métodos de segunda ordem que utilizam a matriz Hessiana (das segundas derivadas parciais) ou sua inversa. Em geral, graças à carga extra de informação que carregam, os métodos de ordem mais elevada apresentam alta velocidade de convergência em um menor número de iterações e com resultados mais precisos do que métodos de ordens menores.

As minimizações que utilizam somente as funções de avaliação são um tanto problemáticas pois não conseguem uma abrangência total de problemas que tenham mais que 100 pesos. Entretanto, Battiti e Tecchiolli, em 1994, empregaram duas variantes do algoritmo de pesquisa adaptativa aleatória (também conhecido como caminhada aleatória) e conseguiram resultados similares tanto em velocidade quanto em generalização com o algoritmo de retro-propagação com tamanho de passo adaptado. A estratégia na caminhada aleatória é fixar um tamanho de passo e tentar dar um passo de cálculo em uma direção aleatória a partir do ponto em que se esteja, se o erro for diminuir o passo é dado, senão outra direção é tentada. Se após um certo número de tentativas nenhum passo for conseguido, diminui-se o tamanho do passo e outra rodada de tentativas é iniciada. O algoritmo termina quando não se puder mais dar nenhum passo sem reduzir o tamanho do passo abaixo de um limite pré-determinado. A principal desvantagem desse método é que seu sucesso depende de uma escolha muito criteriosa de uma série de parâmetros de ajuste. Outra desvantagem desse algoritmo é que ele é lento e, muitas vezes, resolve o problema em torno de

mínimos locais. Na prática esses algoritmos muitas vezes são utilizados por um pequeno tempo e, em seguida, seus resultados são utilizados como parâmetros iniciais da retro-propagação tradicional.

O algoritmo do método da descida mais íngreme sem momento, é descrito por Battiti e Tecchiolli como sendo muito lento na convergência porque ele oscila demais, a adição de um termo de momento pode ajudar a superar esse problema pois a direção do passo deixa de ser a mais íngreme para ser modificada levando em consideração a direção do passo anterior.

$$\begin{aligned}\omega_{ij}^{(k+1)} &= \omega_{ij}^{(k)} - \lambda \left(\frac{\partial E}{\partial \omega_{ij}} \right)^{(k)} + \alpha \Delta \omega_{ij}^{(k)} \\ \vartheta_{ij}^{(k+1)} &= \vartheta_{ij}^{(k)} - \lambda \left(\frac{\partial E}{\partial \vartheta_{ij}} \right)^{(k)} + \alpha \Delta \vartheta_{ij}^{(k)}\end{aligned}\tag{3}$$

em que α é o termo e momento ($\alpha \in \langle 0, 1 \rangle$). Na verdade, o momento usa informação de segunda ordem mas requer apenas um passo de memória e usa somente informações locais. Com objetivo de superar os problemas da convergência pobre na retro-propagação, muitas tentativas de adaptar a velocidade de aprendizagem e o momento foram apresentadas na literatura. Uma alternativa de estratégia adaptativa consiste na modificação dos parâmetros de aprendizagem de acordo com as variações na direção oposta à da variação do erro. Uma medida da direção do erro pode ser conseguida através do gradiente de correlação ou do ângulo entre os vetores gradiente ∇E_n e ∇E_{n-1} . As regras de aprendizagem têm muitas versões. Assim como na retro-propagação padrão, os algoritmos adaptativos mencionados acima têm um valor para o parâmetro de aprendizagem para cada peso sináptico da rede; uma alternativa pode ser, então, ter uma velocidade de aprendizagem para cada peso da rede. Jacobs propôs, em 1988, quatro heurísticas para conseguir uma convergência mais rápida. Uma estratégia mais simples, proposta por Tollenaere em 1990, chamada SuperSAB, aprendeu três vezes mais rápido que a retro-propagação tradicional. Outros métodos adaptativos foram propostos na literatura, entre eles o RPROP, proposto por Riedmiller em 1993.

O método de otimização de Newton usa a matriz Hessiana das segundas derivadas parciais para computar o tamanho e a direção do passo. Para problemas em pequena escala, nos quais as derivadas segundas são facilmente calculáveis o método é extremamente eficaz, porém, para problemas maiores, ele não consegue uma boa abrangência porque não só as derivadas parciais segundas precisam ser calculadas a cada iteração mas também a matriz Hessiana precisa ser invertida. Uma maneira de evitar esse problema é calcular uma aproximação da matriz Hessiana ou de sua inversa iterativamente. Esses métodos são normalmente descritos como *quasi-Newton*. Existem duas versões desses métodos freqüentemente usadas: o algoritmo de Davidson-Fletcher-Powell (DFP) e o Broydon-Fletcher-Goldfarb-Shano (BFGS). Na prática, van der Smagt, mostrou, em 1994, que o algoritmo DFP converge a um mínimo em somente um terço de cada 10.000 tentativas. Em um estudo comparativo, Bernard, também em 1994, mostrou que o algoritmo BFGS é, em média, similar ao método do gradiente conjugado.

Segundo Hagan (1995) somente o método de Levenberg-Marquardt, desenvolvido por esses pesquisadores, consegue reduzir o erro a um nível mais baixo que o algoritmo BFGS. A grande desvantagem de todos esses métodos é que a quantidade de memória requerida para matriz Hessiana, mesmo sendo calculada por aproximação, é proporcional ao quadrado da quantidade de pesos da rede.

Ramirez-Beltran e Jackson utilizaram com sucesso, em 1999, o algoritmo de Levenberg-Marquardt para treinamento de uma rede neural visando ao controle de pH em uma reação de produção de fármacos. Yu e Gomm, em 2003, também se valeram desse algoritmo para treinar, em ambiente MATLAB®, redes neurais visando ao controle preditivo de reatores químicos multivariáveis. Também em 2003, Laugier e Richon utilizaram com êxito esse algoritmo no treinamento de redes neurais utilizadas no cálculo de propriedades termodinâmicas (fator de compressibilidade e densidade) a partir de dados de propriedades volumétricas.

Uma técnica alternativa de minimização de segunda ordem é a conhecida como otimização do vetor gradiente conjugado. Esse algoritmo restringe cada direção de passo a estar conjugado com todas as direções dos passos anteriores.

Essa restrição diminui enormemente o trabalho computacional por não ser necessário o armazenamento nem o cálculo da matriz Hessiana ou de sua inversa. Existem duas principais versões de vetor gradiente conjugado: a de Fletcher-Reeves (1964) e a de Polak-Ribiere (1969), essa última é mais rápida e precisa porque a primeira faz muitas simplificações. Nas comparações entre esses algoritmos e o de retro-propagação tradicional, os resultados parecem ser dependentes da tarefa a ser realizada pois, de acordo com Smagt (1995), o algoritmo com o vetor gradiente conjugado de Fletcher-Reeves não apresentou resultados tão bons quanto o de retro-propagação para problemas do tipo OU exclusivo (também conhecido como problema XOR, *Exclusive OR*) mas se revelou melhor que ele para dois problemas de estimativa de funções.

Keeler *et al.*, em 1998, mostraram que a modelagem e a otimização de processos em que existam perturbações impossíveis de serem medidas traz à tona um dilema entre conseguir medições precisas para a modelagem do fenômeno e o cálculo dos pesos corretos para a otimização. Para resolver o dilema eles propuseram uma arquitetura de rede chamada FANN (*Focused Attention Neural Network*) que utiliza variáveis dependentes do processo para pré-estimar valores para as tais perturbações, usando esses valores juntamente com as variáveis independentes como dados de entrada na rede. A diferença fundamental dessa arquitetura é que ela introduz uma nova variável à rede em vez de simplesmente adicionar um *bias* para compensar o desacordo entre o modelo e o fenômeno.

Zhang e Subbarayan realizaram em 2002 uma extensa avaliação dos procedimentos de treinamento de redes neurais e concluíram que em programação não linear de primeira ordem, a habilidade em aproximar bem os resultados das derivadas é importante, então propuseram dois novos métodos de treinamento: o primeiro método usa essas informações e uma expansão das séries de Taylor para criar pontos adicionais de treinamento nas vizinhanças dos pontos originais; o segundo método tenta minimizar o erro nas derivadas através da imposição dos erros da função de saída como restrição. Importantes reduções no tempo de processamento computacional foram obtidas em cerca de 1100 experimentos.

Martí e El-Fallahi, em 2003, publicaram um artigo em que revisam muitos métodos de treinamento baseados em meta-heurística desenvolvidos recentemente, tais como: enrijecimento simulado, algoritmos genéticos e pesquisa *tabu*. Os autores mostram situações em que os dados de treinamento são gerados em tempo real e portanto, não há tempo suficiente para extensas rotinas de treinamento da rede e estudam em particular 12 rotinas propostas na literatura para o assim chamado: treinamento *on-line*. Finalmente uma nova metodologia é proposta baseada na Teoria da Pesquisa *tabu*, que se baseia essencialmente em uma pesquisa aleatória de soluções dentro das vizinhanças dos dados de treinamento (Sexton *et al.*, 1998). Os autores mostraram que o método conhecido por *Scatter Search* desenvolvido por Laguna e Martí em 2002 é o que apresenta os melhores resultados do ponto de vista do treinamento *on-line* e que o método desenvolvido por eles apresenta bons resultados apenas quando operado com bastante treinamento, o que o torna inadequado para operação *on-line*.

2.4.4. Aplicações de Redes Neurais em Química e Engenharia Química

O interesse em aplicações de redes neurais em química cresceu muito nas últimas décadas. O número de artigos sobre esse assunto tem tido uma tendência de crescimento exponencial e cobrem uma vasta gama de atuações que vão desde o uso de redes neurais para resolução de problemas de calibração em espectroscopia, aplicações em sensores químicos, estudos com proteínas e controle de processos na indústria química.

Um pequeno resumo do que se tem feito nessa área com a aplicação de redes neurais é mostrado a seguir.

Alguns aspectos teóricos do uso das Redes Neurais Multicamadas Alimentadas Adiante referentes à área de Química foram discutidos na literatura específica. Andrea discutiu em 1990 a tendência das RNA's de memorizar os dados, isto é, ter uma capacidade de predição muito pequena quando o número de neurônios nas camadas ocultas é grande, efeito chamado de dependência parabólica. A rede descrita nesse trabalho foi caracterizada por um parâmetro ρ que é a relação entre o número de pontos no conjunto de treinamento e o número

de conexões (que é o número de graus de liberdade interna de uma rede neural). Em muitos outros artigos a atenção ficou voltada para a análise do algoritmo de treinamento. O erro médio quadrático (normalmente tratado pela sigla inglesa, MSE) é usado como critério no treinamento da maioria das redes:

$$MSE = \frac{\sum_p (\mathbf{x}_o - \hat{\mathbf{x}}_o)^2}{(C \times U)} \quad (4)$$

em que C é o número de componentes de rede e U o número de unidades de saída.

Enquanto o MSE para um conjunto de treinamento decresce com o tempo, a capacidade preditiva da rede sofre com a dependência parabólica. Segundo Borggaard, em 1992, e Haykin em 2002, a condição ótima para contornar esse problema é realizar a parada prematura do treinamento segundo critérios pré-determinados.

O problema do *overfitting* e a importância da validação cruzada foram estudados por Tetko *et al.* em 1995. Foram discutidos alguns métodos de projeto dos conjuntos de treinamento e de teste. Juntamente com esses estudos, um outro problema que surge e, portanto, é discutido também, é a escolha de quais variáveis usar como entrada da rede neural. Para a determinação de um bom subconjunto dentro de um conjunto de dados que contem n variáveis, existem muitas possibilidades:

- Uma completa análise de todos os subconjuntos, porém isso só é possível quando existe um número pequeno de descritores. Há registros desse tipo de análise somente para regressão linear, não para redes neurais;
- Uma análise heurística por regressão passo-a-passo. Esse tipo de método inclui regressões baseadas no valor do Teste-F, tais como regressão adiante, retrógrada e a regressão adiante de Efremson;

- Um algoritmo genético, de programação evolucionária, foi relatado por Rogers *et al.*, em 1994, porém esses métodos apresentam uma enorme demanda computacional;
- Estimativa direta. Essas técnicas são as mais usadas por pesquisadores que utilizam redes neurais artificiais. A avaliação dessas variáveis por esse método é feita pela introdução de um termo de sensibilidade por variável, vários métodos de estimativa direta foram estudados e comparados por Tetko *et al.* em 1996.

Yu *et al.* publicaram em 2000 uma metodologia para a escolha do conjunto de dados de entrada e de treinamento de uma rede neural através da identificação de sub-modelos lineares dentro do conjunto de dados. Além disso, muitos trabalhos têm sido publicados abordando maneiras de evitar o problema dos mínimos locais, uma das maneiras sugeridas e que parece promissora é a utilização de arquiteturas de redes diferentes das tradicionais RNMAA. Entre as que mais prometem está a Rede Neural de Base Radial, conhecida pela sigla RBF, Tetteh *et al.*, em 1994, publicaram um trabalho em que fazem uma extensa comparação entre a RNMAA e RBF.

A seguir são mostradas aplicações das RNA's em áreas específicas:

(a) Utilização em espectroscopia:

O problema de correlacionar os diferentes tipos e espectros (IV, UV, RMN, etc.) e a estrutura química do produto em questão é tão grande que muitas vezes os algoritmos de retro-propagação de redes neurais têm servido de ferramentas para tais aplicações. As duas grandes áreas de utilização das RNMAA nessa área são a predição e avaliação de espectros de produtos desconhecidos e a predição de espectros a partir de estruturas químicas. Quase todos os espectros existentes já foram utilizados como dados de entrada para redes neurais, entre eles destacam-se: espectros de RMN, de massa, de Infra-Vermelho, de fluorescência, de fluorescência de Infravermelho, de raios Gama, de Raman, entre outros. Para a predição de espectros a partir de estruturas químicas, muitos trabalhos têm sido publicados, entre eles destacam-se: Thaler, em 1993 para espectros de Raman,

Clouser *et al.* em 1994 para RMN e Affolter *et al.* em 1993 para espectros de Infravermelho.

(b) Química Analítica:

O uso das redes neurais em química analítica não está limitado apenas à espectroscopia, elas já foram usadas com sucesso para prever o tempo de retenção em cromatografia conforme relataram Cai *et al.* em 1993. Além disso há relatos de estudos de análises de sinais cromatográficos e de processamento de sinais de sensores químicos.

(c) Desdobramento de proteínas:

As proteínas são formadas por pequenos blocos elementares de amino-ácidos, que são organizados seqüencialmente em uma longa estrutura. A seqüência com que os amino-ácidos se arranjam é chamada de estrutura primária da proteína. Essa estrutura linear se desdobra e se transforma em estruturas tridimensionais chamadas de estruturas secundárias. A estrutura secundária das proteínas é muito importante para suas funções biológicas, portanto há muito interesse em prever essa estrutura a partir de sua estrutura primária. Recentemente muitas publicações têm abordado o uso das redes neurais para essa predição. Os pioneiros nessa área foram Qian e Sejnowski, em 1988. Desde então, muitos sistemas envolvendo redes neurais foram descritos para a predição da estrutura secundária de proteínas a partir de suas estruturas primárias.

(e) Controle de Processos Químicos:

Em controle de processos quase todos os dados são oriundos de equações ou de processos não-lineares o que os tornam muito complicados de modelar ou prever. O controle de processos foi uma das primeiras áreas da química em que se aplicaram as redes neurais. Os problemas básicos da aplicação de redes neurais em controle de processos químicos foram amplamente

discutidos por Bhagar em 1990 e a partir de então, muitos estudos têm sido publicados nessa área. O principal objetivo desses estudos é projetar uma rede que seja capaz de prever uma falha potencial antes que ela venha a ocorrer. Outro objetivo da aplicação das redes neurais em controle de processos é o processo em si. McAnany mostrou em 1993 que as redes neurais têm um grande potencial de aplicação na área de processos químicos, ele estudou em particular a otimização de parâmetros de ajuste de controle PID (Proporcional Integral Derivativo) e a predição do tamanho de partículas, em ambos os casos o autor obteve bons resultados com redes neurais de apenas uma camada oculta. Puebla publicou em 1994 um trabalho em que um método para extração de dados espectroscópicos é estudado via simulação computacional. Usando uma reação com mecanismo não trivial como modelo, foram gerados dados em forma de espectros, depois de codificados, esses dados foram introduzidos em uma rede neural. Através de treinamento apropriado a rede foi capaz de capturar informações a respeito da reação e de prever situações novas baseadas no histórico reacional. Ye *et al.*, em 1994, usaram as redes neurais numa estratégia de controle do cultivo do fermento de padaria (*Saccharomyces cerevisiae*). Um sistema não-linear de entrada e saída únicas foi identificado pela rede neural, no qual a variável de entrada era a taxa de alimentação de glucose e a variável de saída era a concentração de etanol. O treinamento da rede foi realizado com dados de controle *on-off*. Os resultados mostraram que a rede neural foi efetivamente capaz de controlar a concentração de etanol dentro do *setpoint*.

Meert e Rijckaert publicaram um excelente estudo em 1998 no qual relatam o teste de várias arquiteturas de redes neurais aplicadas a um caso industrial real: um reator de polimerização em solução para produção de poli-metacrilato de metila; concluíram nesse trabalho que a escolha tanto dos dados utilizados para o treinamento quanto da arquitetura de rede a utilizar podem levar a um ótimo resultado na modelagem da reação. Ainda em 1998, Wang *et al.* utilizaram um modelo de redes neurais alimentadas adiante e treinadas via retro-propagação para um sistema tipicamente não linear: o controle de pH. Os autores mostraram que muito mais importante que quantidade de variáveis de entrada na rede é a escolha adequada de quais variáveis são as mais significativas para o

fenômeno, além disso mostraram que essa escolha depende do sistema em estudo.

Zhang *et al.* utilizaram em 1998 um sistema em que uma série de redes neurais operando paralelamente foi utilizada para a predição das propriedades do poli-metacrilato de metila produzido via reação batelada. Esse trabalho envolvia ainda a previsão da quantidade de impurezas nos monômeros que entram no processo, uma variável muito comum em processos industriais, de posse das reais condições da batelada inicial, as propriedades do produto final e as condições da reação puderam ser preditas com boa eficiência.

Houssain publicou em 1999 um extenso trabalho de revisão das aplicações das redes neurais em processos químicos aplicados principalmente a sensores para análises de dados, detecção de problemas e identificação de processos não lineares. O trabalho categoriza as aplicações em três grandes campos de aplicação: controle preditivo, controle baseado em modelagem inversa e métodos de controle adaptativos. O trabalho revela a existência de um grande campo de aplicações de redes neurais artificiais e que as RNMAA's são as mais comumente utilizadas nas mais diversas áreas de aplicação.

A modelagem e o controle do pH de uma planta de produção de Acetato de Eritromicina foi realizada via rede neural, as reações foram conduzidas em uma planta da indústria química Abbot em Porto Rico, e tiveram como objetivo principal a determinação do tempo ideal de reação. Os autores sugeriram três etapas principais para o procedimento: a utilização de uma função de correlação cruzada para a determinação do tempo de reação, o uso de uma RNA para modelagem das variáveis de entrada e de saída do processo e finalmente a utilização de uma técnica de otimização para implementação das ações corretivas (Ramirez-Beltran e Jackson, 1999). As RNA's também foram utilizadas com êxito por Alvarez *et al.* em 1999 para o controle da produção de Xilose em uma planta de produção de papel, nesse trabalho duas redes foram utilizadas, uma MLP (*Multi-layer Perceptron*) para o controlador de temperatura e uma configuração adaptada de RNA com atraso de tempo para um filtro de ruídos de dados.

As propriedades de misturas de borrachas foram modeladas a partir de dados do processo de produção via redes neurais em 1999 por Borosy.

Agatonovic-Kustrin e Beresford (2000) publicaram um trabalho de revisão na área de redes neurais artificiais aplicadas às ciências farmacêuticas. Nesse trabalho, além de uma excelente explicação do funcionamento das redes neurais, os autores apresentam uma série de aplicações dessa técnica, tais como: reconhecimento de padrões e modelagem de dados analíticos, modelagem de superfície de resposta para otimização de análises de HPLC, predição do comportamento cromatográfico de estruturas moleculares, desenvolvimento de produtos farmacêuticos, relacionamento quantitativo entre estrutura e propriedade de produtos, modelagem molecular, farmacocinética, entre outras.

Em 2000, Nascimento *et al.* aplicaram modelos de otimização baseados em redes neurais para dois sistemas industriais: a fabricação do nylon-6,6 via extrusão e uma planta de fabricação de anidrido acético. Os autores concluíram que as redes neurais são um sistema promissor para a otimização de processos industriais. No caso do nylon-6,6 a rede neural foi baseada em um modelo mecanístico previamente desenvolvido, já no caso da planta de anidrido acético, a rede foi montada inteiramente baseada em dados experimentais da fabricação. Em ambos os casos o método permitiu uma rápida visualização dos pontos críticos dos processos, onde provavelmente deviam ser focadas as otimizações para a solução de problemas. Em termos industriais, isso significa uma poderosa ferramenta de trabalho, muito mais eficiente que os tratamentos convencionais para sistemas não lineares. No caso do processo de polimerização, um aumento de 20 a 30% na produção foi conseguido através da escolha de melhores condições operacionais.

Gao e Loney inovaram em 2001 e sugeriram pela primeira vez, para o controle de processos químicos, a aliança das Redes Neurais Artificiais com a Programação Genética, também conhecida como Programação Evolucionária, com isso propuseram o que chamaram de EPNN (*Evolutionary Polymorphic Neural Network*) e aplicaram o novo sistema a um reator CSTR (*Continuous Stirred Tank Reactor*) mostrando que a inovação funcionou bem, uma vez que produziu menos erros com menos neurônios além da vantagem de obterem uma

formulação simbólica dos resultados de modelagem que facilita a análise teórica posterior dos dados para a otimização do processo.

Um trabalho focado para o desenvolvimento de um modelo neural não linear para predições de simuladores de processos foi publicado em 2001 por Galván *et al.* Os autores mostraram que, apesar de modelos de identificação paralela poderem ser usados para esse fim, nesse caso, como os parâmetros de identificação eram gerados por RNA's, a aproximação de variáveis dinâmicas de processos não era adequada. A solução proposta para o problema foi a utilização de uma arquitetura de redes conhecida como recorrentes, em que uma ou mais variáveis otimizadas é realimentada na rede como variáveis de entrada. Com a utilização do comportamento dinâmico do fluido de transferência de calor de um reator químico encamisado como estudo de caso, os autores sugerem que o modelo baseado em redes neurais pode ser utilizado como uma alternativa ao modelo fenomenológico para a previsão do comportamento dinâmico de circuitos de aquecimento e resfriamento.

Uma aplicação das RNA's no desenvolvimento de resinas poliméricas foi realizada em 2002 por Fernandes e Lona. Nesse trabalho, foi utilizado um reator de leito fluidizado para produção do copolímero Polietileno-1-buteno sendo que as propriedades finais do produto, utilizadas para treinamento e testes da rede, foram previstas através de correlações amplamente utilizadas na literatura. O algoritmo de treinamento foi o de retro-propagação. O trabalho apresenta uma nova metodologia para estimar as condições operacionais de reação tendo em vista a obtenção de propriedades finais pré-estabelecidas para a resina polimérica. Os erros obtidos através dessa técnica foram menores que 5%.

Tian *et al.*, em 2002, utilizaram-se de uma rede neural recorrente para otimizar um sistema de polimerização em emulsão em batelada, sabendo do extenso trabalho de modelagem mecanística que envolve a polimerização em emulsão. Os autores propuseram um modelo empírico para representar esse complexo sistema e, baseados nesse modelo de redes neurais, obtiveram o perfil ótimo de temperatura do meio reacional, o que os levou à produção do polímero com o peso molecular e com a composição copolimérica desejados. Ficou mostrado, em simulações, que a estratégia de controle desenvolvida pode levar a

melhorias significantes na produção. Tsai *et al.*, em 2002, desenvolveram um modelo alternativo para controle preditivo aplicado a uma reação contínua de neutralização. A grande novidade por eles introduzida foi chamada de controle robusto, que envolvia uma técnica de treinar a rede a partir do conhecimento regionalizado dos dados. Isso, segundo os autores, aumentou a capacidade da rede em prever resultados ligeiramente fora da faixa de treinamento, ou seja, a sua capacidade de extrapolação, apresentando resultados excelentes para a tarefa proposta.

Xiong e Jutan, em 2002, resolveram o problema da obtenção de boas respostas com redes neurais aplicadas apenas a uma pequena faixa de dados de processo através da aplicação de um modelo híbrido, chamado de modelo de “caixa-cinza”, o nome deriva da forma com que as redes neurais são freqüentemente chamadas – modelo de “caixa-preta”, pois na realidade não se sabe ao certo os processos pelos quais os resultados são gerados através de conexões sinápticas. Os autores conseguiram uma rápida convergência com uma menor quantidade de dados de treinamento em problemas simulados e processos reais.

Segundo Assis (2001) há boas vantagens no emprego dos chamados modelos híbridos, ou seja, aqueles nos quais há um certo conhecimento físico do processo, mas vários parâmetros carecem de determinação a partir de dados observados. Nesses casos as redes neurais devem ser utilizadas na descrição das partes desconhecidas do processo (Psichogios e Ungar, 1992).

Ainda tratando-se dos modelos híbridos, Zorzetto *et al.*, em 2000, utilizaram dados de uma planta de produção de cerveja para modelar a dinâmica do processo via modelo *black-box* e *grey-box*. Os resultados dessa comparação mostraram que o modelo que utilizou somente as RNA's apresentou bons resultados para a faixa de condições dentro das quais a rede foi treinada, porém, a introdução de elementos mecânicos ao modelo global aumentou sua capacidade de extrapolação, ratificando a eficiência do uso de modelos híbridos.

Kuroda e Kim realizaram em 2002 um trabalho no qual obtiveram os perfis de temperatura de polimerizações de emulsões acrílicas através de dados de

temperatura do banho termostático que alimenta a camisa do reator e de sua respectiva vazão. Os dados de resfriamento, aquecimento e de vazão foram combinados para formar um conjunto de dados de entrada numa rede neural e treinados para gerarem o perfil de temperatura da reação. Os autores obtiveram bons resultados de predição mesmo em situações em que reações exotérmicas inesperadas foram induzidas no reator. Além disso concluíram que o número de variáveis de entrada na rede influencia sobremaneira o seu comportamento.

Zhang e Friedrich, em 2003, publicaram uma revisão sobre a aplicação de redes neurais a compostos poliméricos. Nesse trabalho foram abordados sistemas de previsão de tempo de fadiga, e desgaste e propriedades dinâmico-mecânicas. O tempo de fadiga de fibras poliméricas e seus mecanismos de falha ainda não são bem compreendidos, por esse motivo, as redes neurais oferecem uma excelente alternativa na predição dessas propriedades sem a utilização de argumentos mecanísticos. O trabalho refere-se ainda a um artigo de 2002, de autoria dos mesmos pesquisadores, em que fazem a previsão das propriedades dinâmico-mecânicas (módulo de armazenamento e *damping*² de fibras poliméricas na faixa de temperatura de -150°C a 150°C. Para esse trabalho foram utilizadas blendas de PTFE (Poli-tetrafluoretileno) com PEEK (Poli-eteretercenona) reforçado com quantidades diferentes de fibras de Carbono. As propriedades de três composições do material acima foram consideradas como dados de entrada numa rede configurada com uma camada oculta de 25 neurônios e as propriedades viscoelásticas foram consideradas dados de saída da rede. Além de concluírem que o módulo de armazenamento requer uma quantidade muito menor de dados de treinamento que para a previsão de *damping*, a principal conclusão dos autores foi a potencialidade das redes neurais também nessa área.

Uma rede neural artificial do tipo FNN (*Fuzzy Neural Network*) e o algoritmo genético foram utilizados por Hanai *et al.* (2003) para determinar as condições iniciais ideais de reação de preparação do poli-butadieno com características físico-químicas pré-determinadas. O algoritmo utilizado foi capaz

² Damping - capacidade do material de absorver vibração pela transformação de energia em calor.

de prever a proporção do isômero *cis* no polímero formado e o índice de polidispersão com erro médio de apenas 3,9%.

Yu e Gomm, em 2003, num trabalho inovador, utilizaram três redes neurais do tipo MLP (Perceptrons de Múltiplas Camadas) treinadas via algoritmo de Marquart-Levenberg operando paralelamente para selecionar dados a serem utilizados por controladores do tipo MLC (Controle via Modelo Preditivo) em um reator químico, com isso estabeleceram de forma indireta um controle MIMO (*Multiple Input Multiple Output*) tendo como objetivo o controle simultâneo de temperatura, pH e quantidade de oxigênio dissolvido em um reator químico do tipo CSTR.

3. Materiais e Métodos

3.1. Materiais

3.1.1. Água

Toda a água utilizada nas sínteses foi deionizada e teve o Oxigênio dissolvido removido através do borbulhamento de gás nitrogênio de elevado grau de pureza, durante 20 minutos sob agitação constante.

3.1.2. Monômeros

Os monômeros acrilato de butila (BA), acetato de vinila (VAc) e ácido metacrílico (MAA) foram fornecidos pela Rhodia do Brasil, unidade Paulínia, o metacrilato de metila (MMA) foi fornecido pela Tintas Kroma SA, unidade de Guaratinguetá. A Tabela 1 mostra as purezas dos monômeros utilizados, segundo certificados de análises fornecidos pelas respectivas empresas. Os demais reagentes (persulfato de amônia, persulfato de potássio e hidróxido de sódio foram da marca Merck, com purezas mínimas de 99,9%).

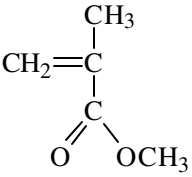
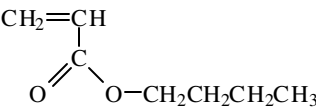
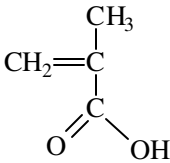
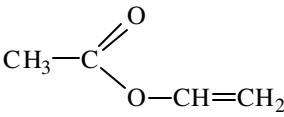
Tabela 1 – Purezas dos monômeros utilizados

Monômero	Pureza / %
acetato de vinila	99,5
ácido metacrílico	99,9
acrilato de butila	99,5
metacrilato de metila	99,97

Os monômeros MMA, BA e o MAA, que compuseram o primeiro sistema em estudo nesse trabalho, foram lavados três vezes com solução de hidróxido de Sódio (NaOH) a 10% em peso para a remoção total do inibidor presente. Após a

separação de fases, eles foram lavados com água destilada para a retirada de resíduos de NaOH. Em seguida, os monômeros foram destilados sob pressão reduzida, a uma temperatura de 30 °C e estocados em freezer a - 5 °C sob atmosfera de gás inerte, até a sua utilização. No segundo sistema estudado, (MMA / VAc), os monômeros foram utilizados como recebidos dos fornecedores com objetivo de simular uma situação reacional mais próxima da realidade industrial, tendo em vista que em processos reais de fabricação, geralmente, não há prévia purificação de monômeros. A Tabela 2 apresenta algumas propriedades dos monômeros utilizados no presente trabalho.

Tabela 2 – Propriedades dos monômeros utilizados.

Monômeros	Metacrilato de Metila (MMA)	Acrilato de Butila (BA)	Ácido Metacrílico (MAA)	Acetato de Vinila (VAc)
Fórmulas				
Massa Molar	100,12	128,17	86,09	86,09
Densidade 25 °C (g/cm ³)	0,944 ³	0,889 ³	1,015 ⁴	1,118
Ponto de Fusão (°C)	-48 ⁵	-64,6 ⁴	16 ⁴	-93 ³
Ponto de Ebulição (°C)	100 ³	148 ³	163 ⁴	72,7 ³
Solubilidade H ₂ O, 25°C (g /L)	11,6 ³	0,95 ³	Completamente solúvel ³	20 ³
Razão de Reatividade MMA / BA	1,871 ⁶	0,291 ⁶		
Razão de Reatividade MMA / VAc	24,025 ⁷			0,0261 ⁷

³ EMILIE, B., 1984.

⁴ WEAST, R.C., 1982.

⁵ PERRY, R.H.; CHILTON, C.H., 1980.

⁶ SCORAH, M.J. *et al.* 2001.

⁷ McMANUS, N. T., *et al.*, 1999.

3.1.3. Iniciador

Os iniciadores utilizados neste trabalho foram o persulfato de amônio $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ e o persulfato de potássio $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ que, devido aos seus elevados graus de pureza, foram empregados conforme adquiridos.

3.1.4. Surfatantes

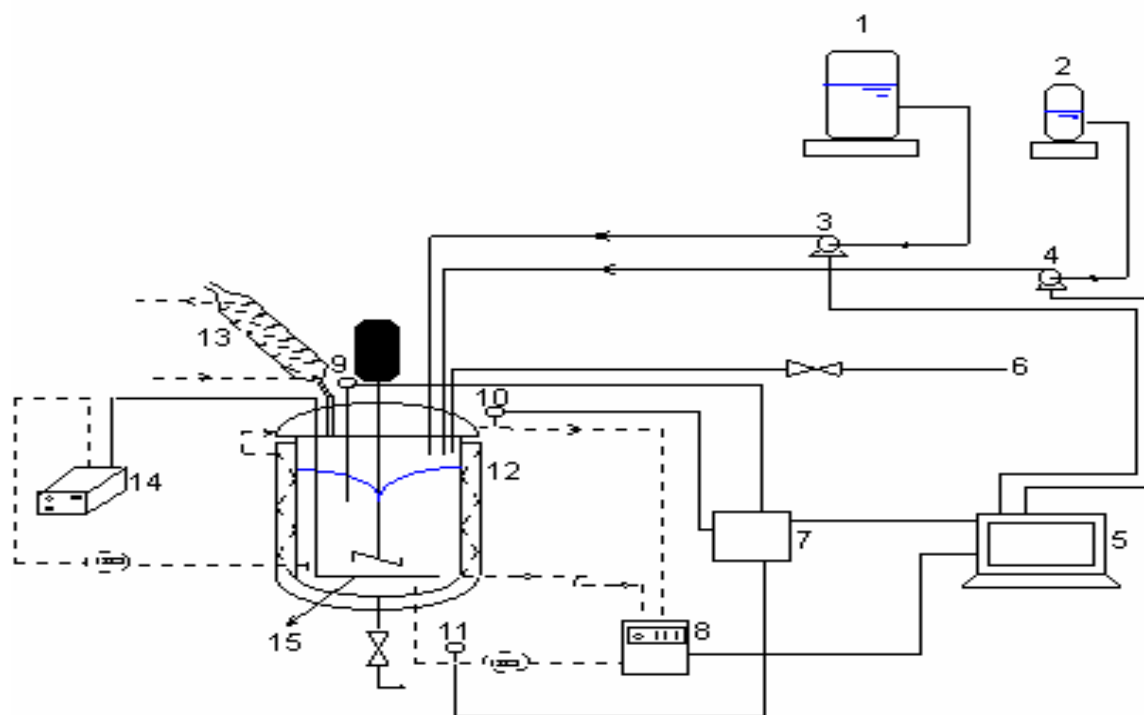
Neste trabalho, foi utilizada uma mistura de surfatantes, sendo:

- um aniônico - (Lauril Sulfato de Sódio-SLS);
- um não-iônico (Nonil Fenol Etoxilado, com 20 mols de Óxido de Etileno – IGEPAL CO-850/RHODIA) e
- um reativo aniônico (1-aliloxi-2-hidroxipropil, sulfonato de sódio – SIPOMER COPS 1/RHODIA).

Todos esses surfatantes foram fornecidos pela Rhodia do Brasil (unidade Paulínia) e utilizados como recebidos.

3.2. Polimerizações

Todas as reações de polimerização foram conduzidas em um calorímetro piloto, conforme esquema representado abaixo (Figura 10).



- | | |
|---------------------------------|-------------------------------------|
| (1) Reservatório para monômeros | (8) Interface de aquisição de dados |
| (2) Reservatório para iniciador | (9) (10) (11) Termopares |
| (3) Bomba dosadora de monômeros | (12) Reator |
| (4) Bomba dosadora de iniciador | (13) Condensador |
| (5) Microcomputador | (14) Fonte de tensão constante |
| (6) Nitrogênio | (15) Resistência elétrica |
| (7) Banho Termostático | |

Figura 10 - Calorímetro piloto de polimerização utilizado na síntese dos látices.

As reações foram realizadas de acordo com os seguintes procedimentos:

3.2.1. Processo batelada

Para as polimerizações em processo batelada, inicialmente o reator foi carregado com a água e os surfatantes e em seguida com os monômeros. Borbulhou-se Nitrogênio por 30 minutos para completa remoção do oxigênio dissolvido no meio reacional. Após esse tempo adicionou-se o iniciador, momento no qual foi retirada a primeira amostra, no $t=0$ de reação. Após o início da reação o borbulhamento de nitrogênio foi parado e deixado acima do nível do líquido, apenas para garantir a atmosfera inerte durante a reação. Foram retiradas amostras em intervalos de tempos pertinentes a cada sistema até completar-se o tempo total previsto para a reação.

As amostras, que tinham massa total de aproximadamente 15g, foram retiradas em frascos de vidro onde previamente foram adicionados 0,03g de hidroquinona para a inibição da continuidade da reação. Além disso, elas foram imediatamente vedadas e imersas em banho de gelo à temperatura de 5°C.

3.2.2. Processo semicontínuo

Para as polimerizações em processo semicontínuo, as reações foram divididas em três etapas, denominadas de pré-batelada, alimentação em semicontínuo e batelada final. A pré-batelada é constituída de uma carga contendo 20 % do total de monômeros, 25 % do total de surfatantes, 0,5% de iniciador (em relação aos 10 % do total de monômeros utilizados) e água para completar 1300 mL. Esse volume foi fixado em função do comprimento do poço do termopar interno do reator / calorímetro, que precisava estar em contato com o líquido desde o início da reação.

Primeiramente foram adicionados ao reator água e surfatantes, sob agitação e com constante borbulhamento de nitrogênio, por 30 min. Em seguida, foram adicionados os monômeros e mantidos sob agitação e borbulhamento, por

mais 10 min. O iniciador foi então adicionado, momento no qual foi retirada a primeira amostra ($t = 0$).

Após o término da pré-batelada, cujo tempo varia de acordo com o sistema utilizado, sendo de 30 minutos para o sistema MMA/BA/MAA e de 90 minutos para o sistema MMA/VAc, iniciou-se a alimentação em semicontínuo, que é constituída de duas cargas: uma solução aquosa composta pelo restante dos monômeros e surfatantes, que foi adicionada por meio de uma bomba dosadora marca ProMinent[®], modelo Gamma G/4b, com a vazão mássica calculada em função do tempo previsto para a adição; e a segunda carga, constituída por uma solução aquosa do restante de iniciador (0,4 M), foi adicionada por uma bomba dosadora marca Genie Kent, modelo YA-12, com vazão volumétrica calculada também em função do tempo de adição, ajustado de acordo com o sistema em estudo, sendo de 2,5 e 4,5 horas para o sistema MMA/BA/MAA e de 4 horas para o sistema MMA/VAc. Nesse segundo sistema não foi feita a reação com 2,5 h de adição tendo em vista que trabalhou-se com os monômeros não purificados (com inibidor), de forma que a reação acontece mais lentamente devido ao grande tempo de indução principalmente para o VAc. Ao final da segunda etapa, teve início a batelada final, na qual o sistema permaneceu por mais 30 minutos, para que a reação se completasse.

3.3. Caracterização dos sistemas

3.3.1. Determinação do Teor de Sólidos e da Conversão Global

O teor de sólidos (TS) e a conversão global (X_g) foram determinados por gravimetria, com o auxílio de um analisador halógeno de umidade, marca Mettler Toledo, modelo HG53. As amostras, analisadas em duplicata, foram submetidas à temperatura de 115 °C, durante 10 min, para a obtenção de uma massa constante. Os resultados de TS foram obtidos diretamente do aparelho e a conversão global foi obtida a partir da equação (5):

$$X_{g(i)} = \frac{(TS_i \times ME_i) - MS_i}{MM_i} \quad (5)$$

em que:

$TS_{(i)}$ = teor de sólidos no instante i ;

ME_i = Massa total de emulsão no instante i;

MS_i = Massa total de sólidos adicionados até o instante i (surfatante e iniciador);

MM_i = Massa total de monômeros adicionados até o instante i.

3.3.2. Determinação da conversão individual dos monômeros

A conversão individual, x_i , foi calculada a partir dos dados de concentração residual dos monômeros, $[M]_t$, obtidos pela técnica de cromatografia em fase gasosa, em um equipamento marca Perkin-Elmer, modelo Autosystem XL. Amostras de 1g foram diluídas em tetrahidrofurano (THF – p/HPLC), na proporção de 1:10 garantindo-se que a concentração da solução das amostras estivesse de acordo com a curva padrão elaborada para cada sistema. Utilizou-se o método do padrão externo, sendo empregado como referência a Dimetilformamida (DMF – PA) na quantidade de 0,8g para cada amostra.

Utilizou-se uma coluna do tipo PE-5 N931-6086 e detector de ionização de chama FID ambos da marca Perkin-Elmer, com corridas de 10 minutos programadas com rampa de pressão de 7,5 a 8,5 psig e rampa de temperatura de 60°C a 160°C. As áreas sob os picos de cada um dos comonômeros foram calculadas diretamente pelo programa que acompanha o aparelho e comparadas à área do DMF para o cálculo da massa de cada comonômero presente nas amostras. Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

Para a copolimerização realizada em processo batelada, a conversão individual, x_i , foi obtida a partir da seguinte equação:

$$x_i = \frac{m_{Mi,0} - m_{Mi,r}}{m_{Mi,0}} \quad (6)$$

No caso do processo semicontínuo, esta variável foi determinada a partir da seguinte equação:

$$x_i = \frac{m_{Mi}^{(t)} - m_{Mi,r}}{m_{Mi}^{(t)}} \quad (7)$$

em que:

$m_{Mi,0}$ = massa de monômero i no início da reação (g);

$m_{Mi}^{(t)}$ = massa de monômero i adicionada com a pré-emulsão até o instante t (g);

$m_{Mi,r}$ = massa residual de monômero i obtida pela técnica de cromatografia em fase gasosa (g).

3.3.3. Determinação do diâmetro médio de partículas e distribuição de tamanhos de partículas

O diâmetro médio de partículas ($\overline{DP}$) e a distribuição de tamanhos de partículas (DTP) foram determinados utilizando-se a técnica de espalhamento de luz (light scattering) que se baseia na propriedade da luz de sofrer espalhamento quando atravessa um meio polarizável ou que tenha uma constante dielétrica constante e diferente da unidade. Esta análise foi realizada com o auxílio de um equipamento marca Malvern, modelo Zetasizer 1000. Em uma cubeta de poliestireno, uma alíquota de cerca de 0,04 mL do látex foi diluída em 3 mL de água deionizada. Essa diluição foi suficiente para a obtenção de uma solução translúcida, evitando as interferências destrutivas comuns à técnica de espalhamento de luz. A cubeta contendo a solução de látex foi então colocada no equipamento para as medidas de diâmetro médio de partícula e distribuição de tamanho de partículas à temperatura ambiente.

A partir dos valores de $\overline{DP}$ e de conversão global é possível calcular o número de partículas de polímero por litro de emulsão em um tempo i , N_{p_i} , utilizando a equação (8) (Gilbert, 1995):

$$N_{p_i} = \frac{6 m_p^0 X_i}{10^{-21} \pi \rho_p \overline{DP}_i^3} \quad (8)$$

em que:

m_p^0 = Massa inicial de monômeros por litro de emulsão (g/L);

X_i = Conversão global de reação no tempo i ;

ρ_p = Densidade do polímero (g/cm³);

$\overline{DP}_i$ = Diâmetro médio das partículas (nm) no tempo i .

3.4. Determinação da conversão global de reação através da calorimetria

3.4.1. Balanço de energia:

O principal objetivo da utilização da calorimetria é estimar a quantidade de calor produzida por uma reação. O balanço de energia resolvido quando se aplica calorimetria contém termos cinéticos e termodinâmicos que contribuem para as mudanças de temperatura. O calor produzido por uma reação não pode, portanto, ser determinado diretamente a partir da taxa de energia acumulada. A seguir será feito um breve desenvolvimento de um balanço de energia usado para polimerizações via radical livre.

Considera-se um reator semicontínuo encamisado e bem agitado. O balanço de energia envolve: o calor produzido pela reação, o fluxo de calor através da parede do reator, a energia acumulada no interior do reator, o efeito de calor sensível devido ao fluxo de alimentação de reagentes, o calor latente de vaporização e, possivelmente, um termo de perda de calor. Portanto o balanço de energia toma a seguinte forma:

$$Q_{acu} = Q_R + Q_{alim} + Q_{cam} + Q_{agit} - Q_{perdido} - Q_{condensador} \quad (9)$$

A quantidade de energia que é acumulada no reator, Q_{acu} é função da variação da temperatura e das capacidades caloríficas dos componentes do reator e dos reagentes. Ela pode ser escrita da seguinte forma:

$$Q_{acu} = \left(m_{re} C_{p_{re}} + \sum_i m_i C_{p_i} \right) \frac{dT_R}{dt} \quad (10)$$

$$m_r C_{p_r} = \sum_i m_i C_{p_i} \quad (11)$$

em que T_R é a temperatura no reator, $m_{re} C_{p_{re}}$ é a capacidade calorífica dos componentes do reator (parede, agitador, septos), $m_r C_{p_r}$ é a capacidade calorífica

total dos componentes químicos no interior do reator, e $m_i C_{p_i}$ é a capacidade calorífica de cada componente i presente no reator. É importante ressaltar que, sob condições isotérmicas, a derivada da equação (10) é zero, o que torna possível cancelar o termo de capacidade térmica dos componentes do reator. Entretanto, sob condições em que não se consegue atingir um regime permanente este termo deve ser introduzido no balanço de energia, o que requer a divisão do reator em duas partes: a parte molhada pelos reagentes e a parte que se mantém seca dentro do reator, sendo feito o cálculo da capacidade calorífica para cada uma das partes. Tendo em vista principalmente que o reator é mantido sob condições isotérmicas e por causa da dificuldade de calcular com precisão as capacidades caloríficas das partes do reator, elas foram desprezadas nesse trabalho.

Q_R se refere ao calor produzido pela reação. Esse valor é diretamente relacionado com as velocidades de reação e suas respectivas alterações de entalpia. Quando as velocidades individuais de polimerização, R_p , são definidas em mols por segundo, a taxa de calor gerado é

$$Q_R = \sum_{i=1}^{N_R} (-\Delta H_{P_i}) R_{P_i} \quad (12)$$

em que N_R é o número de monômeros.

Geralmente, muitos componentes podem ser adicionados de maneira semicontínua ao reator, a uma temperatura mais baixa que a do reator. A contribuição desta variável ao balanço de energia é $Q_{a\lim}$, a variação do calor sensível:

$$Q_{a\lim} = \dot{m}_{a\lim} C_{p_{a\lim}} (T_{a\lim} - T_R) \quad (13)$$

em que $\dot{m}_{a\lim} C_{p_{a\lim}}$ são, respectivamente, a vazão mássica e as capacidades caloríficas dos componentes introduzidos.

O fluxo de calor condutivo através da camisa varia linearmente com o gradiente de temperatura ($T_R - T_{cam}$). Com a exceção dos reatores operados adiabaticamente, a transferência de calor para a camisa é determinante para o comportamento do reator. Para um reator bem agitado, e se a temperatura do fluido circulante no interior da camisa é homogênea (alta vazão), a taxa de transferência de calor através da parede do reator é:

$$Q_{cam} = UA(T_{cam} - T_R) \quad (14)$$

em que U ($W/m^2/K$) é o coeficiente global de transferência de calor entre os reagentes e a camisa do reator e A é a área molhada disponível para troca de calor, que devem ser calculados em função do volume da mistura reacional, propriedades físicas e do efeito da agitação. Neste trabalho, A não foi determinado separadamente, por conta da utilização da estimativa do coeficiente global de transferência de calor efetivo UA . A temperatura T_{cam} , na equação (14) é a temperatura média na camisa. No calorímetro utilizado neste trabalho (operado sob condições isoperibólicas⁸) T_{cam} é praticamente constante devido à alta vazão do fluido no interior da camisa. Se a temperatura da camisa não for constante, ela deve ser corrigida como uma função das temperaturas de entrada e saída.

Q_{agit} representa a potência que é adicionada ao reator devido à agitação. Entretanto, na maioria das polymerizações em emulsão, a agitação é mantida baixa para viscosidades moderadas e, portanto, este termo pode ser desprezado.

Em um calorímetro encamisado, praticamente toda a superfície do reator é coberta pela camisa. A maioria do calor perdido é devida ao condensador, $Q_{condensador}$ (normalmente reatores de polimerização são equipados com condensadores para prevenir a perda de monômeros por evaporação e para prevenir a dissipação do calor gerado, especialmente em reatores industriais). $Q_{condensador}$ é, assim, o número de watts trocados com os materiais condensados e, portanto, depende tanto da quantidade de vapor no condensador que, por sua vez,

⁸ Em que a temperatura da camisa é mantida constante.

depende da quantidade de monômero no reator quanto da diferença de temperatura entre o vapor e o fluido circulante na serpentina do condensador. Por essas razões, $Q_{\text{condensador}}$ não é fácil de ser modelado e foi englobado na estimativa do calor perdido.

Para estimar o valor de Q_R em calorímetros em escala laboratorial, como é o caso do presente trabalho, algumas considerações foram assumidas:

- Que não houve gradiente de temperatura no calorímetro / reator. É comum observar tais gradientes em reatores em escala industrial. Neste caso, usa-se a média de várias temperaturas medidas em diversos pontos do reator. Não é o caso deste trabalho;
- O efeito da agitação foi desprezado. A viscosidade do meio reacional é baixa;
- Componentes introduzidos em pequena escala (ex. iniciador, surfatante) não são incluídos no cálculo do calor específico da mistura reacional. As capacidades caloríficas da parede do reator, do agitador e dos septos também foram desprezadas;
- Q_{perdido} englobou, implicitamente, os calores perdidos pelo condensador e pelas paredes do reator.

Desta forma, o modelo de balanço de energia utilizado pode ser escrito da seguinte forma:

$$Q_{\text{acu}} = Q_R + Q_{\text{alim}} + Q_{\text{cam}} - Q_{\text{perdido}} \quad (15)$$

A troca de calor no reator Q_{acu} , da equação (10), se reduz a:

$$Q_{\text{acu}} = m_r C_{p_r} \frac{dT_R}{dt} \quad (16)$$

com

$$m_r C_{p_r} = \sum_i m_i C_{p_i} \quad (17)$$

As equações (12) a (14) permanecem as mesmas.

3.4.2. Estimativa de UA e Q_{perdido} iniciais:

A estimativa de valores iniciais para UA e Q_{perdido} é de grande importância no projeto de reatores seguros e para completar o balanço de energia a fim de estimar o valor do calor produzido pela reação, Q_R . A estimativa *on-line* de U é um problema real pois ele depende da viscosidade do meio reacional e de eventuais incrustações presentes na parede do reator, ambos difíceis de medir durante a reação. Em reatores agitados, A também é difícil de ser medido com precisão. Portanto, para reatores industriais, pode ser proposta uma maneira de estimar o produto do coeficiente global de troca térmica pela área efetiva de troca através de um termo desconhecido global, UA. A utilização do filtro de Kalman é recomendada para a determinação dos parâmetros UA e Q_{perdido} por Othman, (2000).

No caso da utilização de reatores laboratoriais, como o utilizado no presente trabalho, foi determinado um valor inicial para UA segundo o seguinte procedimento (Landau, 1994): para cada um dos sistemas poliméricos estudados, carregou-se o reator com todos os reagentes com exceção do iniciador e, com a temperatura do banho que alimenta a camisa do reator ajustada para a temperatura de trabalho de cada sistema, aguardou-se que as temperaturas se estabilizassem, mediu-se então a temperatura interna e as temperaturas de entrada e saída da camisa por 5 minutos, com leituras a cada 10 segundos. Aplicou-se uma potência constante de 23W através de uma sonda de calor (resistência ligada a uma fonte de tensão constante). Monitorou-se novamente a temperatura interna do reator até que ela ficasse constante e, atingido o estado estacionário, mediu-se a temperatura interna, de entrada e de saída da camisa por

5 minutos, com leituras a cada 10 segundos. Calculou-se, para cada leitura o valor de UA através da seguinte relação:

$$Q_{\text{sonda}} = UA(\Delta T_{EE} - \Delta T_{\text{sonda}}) \quad (18)$$

Em que Q_{sonda} é o calor aplicado ao reator através da sonda, ΔT_{EE} é a diferença de temperatura entre o reator e a camisa antes da fonte de calor ser acionada e ΔT_{sonda} é a diferença de temperatura entre o reator e a camisa após a aplicação da fonte de calor. Para a temperatura de camisa foi utilizada a média entre os valores de entrada e saída.

Nesta determinação os monômeros foram empregados com os inibidores com os quais são fornecidos, para que o longo período necessário para estabilização da temperatura não provocasse iniciação térmica da reação de polimerização.

3.4.3. Estimativa da Conversão Global

O acompanhamento da evolução dos valores de Q_R , Q_{perdido} e UA durante a reação foi feito segundo a metodologia proposta por Févotte *et. al* (1996) que consiste no emprego de medidas ocasionais de conversão mássica X e uma técnica de otimização que fornece valores para Q_R , Q_{perdido} e UA . Para isso os autores propuseram as seguintes hipóteses para representar a variação de Q_{perdido} e UA com a conversão:

$$UA(t) = UA_{\text{ini}} + b_1 X_{\text{cal}}(t) + b_2 X_{\text{cal}}^2(t) \quad (19)$$

$$Q_{\text{perdido}}(t) = b_3 + b_4 X_{\text{cal}}(t) \quad (20)$$

Nesse trabalho admitiu-se que essa suposição seja válida para representar as variações de Q_{perdido} e UA . Os parâmetros b_i são determinados pela otimização

da conversão global que pode ser obtida através de medidas gravimétricas (feitas manualmente ao longo da reação no presente trabalho).

A função objetivo usada para essa otimização, $J(b_i)$, é a soma dos quadrados das diferenças entre as conversões preditas e calculadas, como se vê na equação (21). É preciso ressaltar que os parâmetros b_i só são bons se forem identificáveis. Entretanto, como as equações (19) e (20) não são fenomenológicas, a otimização sempre pode fornecer soluções locais para a função objetivo.

$$J(b_i) = \sum_{z=1}^k (X_{g,z} - k_{cal,z} X_{cal,z})^2 \quad (21)$$

em que $X_{g,z}$ é o valor da conversão mássica medida experimentalmente no “ $z^{\text{ésimo}}$ ” intervalo de medida, e $X_{cal,z}$ é o valor correspondente da conversão calorimétrica em um dado tempo, ou seja, a conversão calculada a partir de dados calorimétricos. O fator de correção $k_{cal,z}$ é de fato a relação entre as conversões mássica e calorimétrica em uma dada medida.

$$k_{cal,z} = \frac{X_{g,z}}{X_{cal,z}} \quad (22)$$

Essas conversões são idênticas para homopolimerizações, porém, se dois ou mais monômeros estiverem presentes, esses valores não são iguais e dependem da entalpia e do peso molecular de cada um dos monômeros, como é dado nas seguintes equações:

$$X_g(t) = \frac{\sum_j PM_j [N_j^T - N_j(t)]}{\sum_k PM_k N_k^T} \quad (23)$$

$$X_{cal} = \frac{\sum_j (-\Delta H_{Pj})(N_j^T - N_j)}{\sum_k (-\Delta H_{Pk})N_k^T} \quad (24)$$

em que N_i é a quantidade molar de monômero residual e N_i^T é a quantidade molar total de monômeros.

Se $(PM_1/PM_2) \cong (-\Delta H_{P1}/-\Delta H_{P2})$, então o valor de $k_{cal,z}$ pode ser tomado como aproximadamente um. Para certos monômeros tais como Estireno e Acrilato de Butila $(PM_1/PM_2) = 104/128 = 0,809$ e $(\Delta H_{P1} = \Delta H_{P2} = 71060/78000 = 0,911)$, em que PM (g/mol) e ΔH_p (J/mol) pode-se supor que esta condição seja válida. Entretanto, para outros pares de monômeros como Acetato de Vinila e Metacrilato de Metila o valor de $k_{cal,z}$ está longe do valor unitário e deve ser estimado, tendo em vista que o Q_R está relacionado com a conversão calorimétrica e não com a mássica, de acordo com a equação abaixo:

$$X_{cal}(t) = \frac{\int_0^t Q_R(t)dt}{Q_{max}} \quad (25)$$

em que Q_{max} é o calor total que seria gerado se a reação tiver 100% de conversão e é um produto linear do número total de mols de cada monômero multiplicado pelo seu calor de reação:

$$Q_{max} = \sum_i N_i^T (-\Delta H_{Pi}) \quad (26)$$

As hipóteses (19) e (20) possibilitam uma estimativa contínua de UA e $Q_{perdido}$. Todos os termos do balanço de energia são diretamente conhecidos com exceção do calor gerado pela reação que envolve a derivada da temperatura do reator, como descrito na seguinte equação:

$$\frac{dT_R}{dt} = \frac{UA}{m_r Cp_r} (T_j - T_R) - \frac{Q_{\text{perdido}}}{m_r Cp_r} + \frac{Q_R}{m_r Cp_r} + \frac{Q_{\text{alim}}}{m_r Cp_r} \quad (27)$$

A simples resolução matemática da equação acima seria suficiente para a determinação do Q_R , porém, para evitar problemas de ruídos relacionados à propagação dos resultados, utilizou-se nessa técnica um observador para Q_R (Othman, 2000). Para isso tomou-se o seguinte sistema expandido, com Q_R como um novo estado e uma incógnita dinâmica ε_{Q_R} :

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} \dot{T}_R(t) \\ \dot{Q}_R(t) \end{bmatrix} &= \underbrace{\begin{bmatrix} 0 & \frac{1}{m_r Cp_r} \\ 0 & 0 \end{bmatrix}}_A \begin{bmatrix} T_R \\ Q_R \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \frac{Q_{\text{alim}}(t) + Q_{\text{cam}}(t) - Q_{\text{perdido}}(t)}{m_r Cp_r} \\ \varepsilon_{Q_R} \end{bmatrix} \\ y &= C \times \begin{bmatrix} T_R \\ Q_R \end{bmatrix} = [1 \quad 0] \times \begin{bmatrix} T_R \\ Q_R \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (28)$$

O sistema formado pelas equações (28) é linear. Pode-se portanto aplicar o critério de observabilidade de Kalman para o sistema, que exige que a matriz governada por:

$$\begin{bmatrix} C \\ CA \end{bmatrix} \quad (29)$$

seja de ordem 2, e neste caso:

$$\begin{bmatrix} C \\ CA \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \frac{1}{m_r Cp_r} \end{bmatrix} \quad (30)$$

Portanto o sistema é observável se, e somente se, $m_R C_{p_R} \neq 0$, que sempre é o caso. Neste caso um observador de Kalman ou de Luenberger pode ser usado, porém optou-se pela utilização de um observador de alto ganho por ele apresentar a vantagem de ter um único parâmetro de ajuste. O observador de alto ganho para Q_R é dado pelo seguinte sistema, com $\theta_1 = 0,02$:

$$\begin{cases} \dot{\hat{T}}_R(t) = \frac{Q_{alim}(t) + Q_{cam}(t) - Q_{perdido}(t)}{m_r C_{p_r}} + \frac{\hat{Q}_R(t)}{m_r C_{p_r}} - 2\theta_1 [\hat{T}_R(t) - y(t)] \\ \dot{\hat{Q}}_R(t) = -\theta_1^2 m_r C_{p_r} [\hat{T}_R(t) - y(t)] \end{cases} \quad (31)$$

Resumidamente, a otimização se dá da seguinte forma:

- Valores iniciais de UA e $Q_{perdido}$ são obtidos da calibração do reator/calorímetro, quando $X=0$;
- Os parâmetros b_i são iniciados com valor zero, o que significa que $(UA ; Q_{perdido}) = (UA_0 ; Q_{perdido,0})$ até que a primeira iteração de otimização seja feita;
- O calor produzido pela reação é estimado pelo observador de alto ganho, equação (31);
- Uma estimativa contínua da conversão é obtida pela equação (25) através da integração do calor da reação;
- Entra-se com um valor experimental de conversão;
- Pela otimização do critério (21) obtém-se os valores de b_i ;
- Calculam-se valores para UA e $Q_{perdido}$ em função de X_{cal} .

3.5. Estimativa da Conversão Individual:

Tendo em vista o objetivo de avaliar estratégias de controle da composição polimérica, é de fundamental importância o desenvolvimento de técnicas para a estimativa da conversão individual dos monômeros em uma copolimerização. A técnica de estimativa de conversão global baseada na calorimetria citada anteriormente não dá resultados concretos a respeito da composição do polímero, devido ao fato de, geralmente, os monômeros terem diferentes reatividades. Portanto, suas velocidades de reação precisam ser determinadas por outra técnica.

Para estimar a composição do copolímero, é necessário que, de alguma forma, as conversões individuais dos comonômeros sejam determinadas. Como pôde ser observado no capítulo anterior, várias metodologias para esse cálculo têm sido desenvolvidas nos últimos anos. A proposta desse trabalho consiste em avaliar o modelo do observador de estado de alto ganho proposto por Othman (Othman, 2000) para sistemas de copolimerização em emulsão com altos teores de sólidos utilizando emulsificantes reativos e, paralelamente, desenvolver redes neurais artificiais que possam ser utilizadas como estimadores de conversões individuais de comonômeros, tal como o observador de estado e as várias técnicas descritas na literatura.

A seguir serão apresentadas as duas metodologias utilizadas nesse trabalho para estimativa da conversão individual de comonômeros, uma fenomenológica, que representa a composição através de um modelo matemático e a segunda, baseada nas redes neurais artificiais. É importante ressaltar nesse ponto que ambas partem do balanço de massa e energia descrito no item 3.4, e, portanto, no caso da utilização das RNA's, globalmente, o que se propõe é um sistema híbrido.

3.5.1. O modelo mecanístico e o observador de estado

O balanço material dos monômeros envolve suas razões de reatividade e, portanto, pode ser utilizado para inferir informações sobre as velocidades

individuais de reação dos diferentes monômeros se a conversão global for conhecida. A estratégia de cálculo proposta para essa metodologia pode ser mais facilmente entendida através da Figura 11.

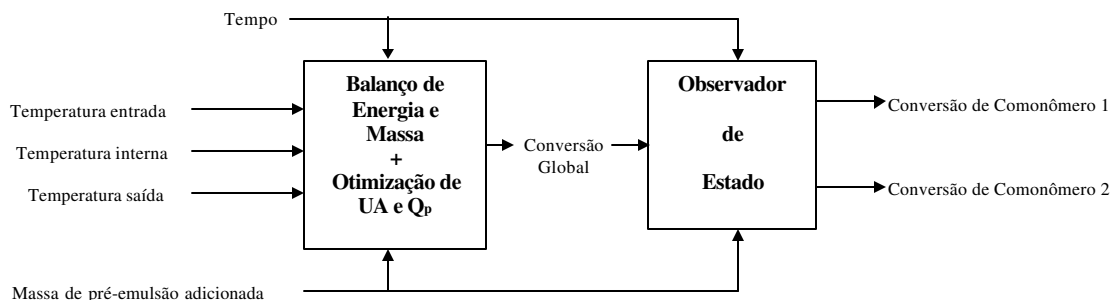


Figura 11 - Estratégia de cálculo via Observador de Estado

Na próxima seção será apresentado o balanço material para uma polimerização em processo semicontínuo. Sabendo que esse balanço envolve variáveis desconhecidas e/ou de difícil modelagem (ex. número médio de radicais por partícula), ele não pode ser utilizado para simular diretamente a reação e para determinar a composição polimérica. Para contornar esse problema, é utilizado um observador de estado para as conversões individuais dos monômeros e, portanto, da composição do copolímero, baseado na estimativa calorimétrica da conversão global.

3.5.1.1. Modelo Matemático

A escolha de um modelo matemático adequado é de primordial importância. Uma das características principais da síntese de látexes que não pode ser deixada de lado no desenvolvimento de um modelo adequado de polimerização em emulsão é o fato desses sistemas freqüentemente envolverem mais de um monômero. Esses monômeros geralmente não têm a mesma reatividade, o que significa que eles irão reagir com diferentes velocidades e que, se essas velocidades não forem controladas, isso pode resultar em um impacto negativo nas propriedades do polímero.

A composição do polímero é determinada pela velocidade de polimerização de cada monômero, que por sua vez depende da quantidade de monômeros, de radicais no meio reacional e de seus parâmetros cinéticos. De fato, a natureza heterogênea da polimerização em emulsão faz com que os monômeros e radicais estejam divididos em partições de forma complexa entre as diferentes fases no reator (fase aquosa, gotas de monômeros e partículas de polímeros) o que depende da solubilidade em água das diferentes espécies e de suas interações com o polímero resultante. A reação pode acontecer nas partículas de polímeros ou na fase aquosa (se a concentração de radicais e de monômeros dissolvidos for suficiente). Portanto é interessante saber sob quais circunstâncias a reação na fase aquosa deve ser levada em consideração sendo adequadamente modelada para se poder projetar e controlar o sistema reacional de forma satisfatória.

Em um modelo genérico do processo, a variação do número de mols de monômero com o tempo em um reator semicontínuo perfeitamente agitado pode ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{dN_i}{dt} = Q_i - R_{pi}^p - R_{pi}^{aq} \quad (32)$$

Em que Q_i é a vazão molar do monômero i , R_{pi}^p é a velocidade de reação do monômero i na fase orgânica (partículas de polímero) e R_{pi}^{aq} é a velocidade de reação do monômero i na fase aquosa.

De acordo com o mecanismo da polimerização em emulsão, a velocidade de reação que aparece no balanço material é função de vários parâmetros relacionados à concentração do monômero i nas diferentes fases, $[M_i]$, ao número de radicais em cada fase (o número de mols de radicais nas partículas de polímeros, μ , e o número de radicais na fase aquosa, R_{aq}), da seguinte forma:

$$R_{pi}^p = \mu[M_i^p][Kp_{ii}P_i^p + Kp_{2i}(1 - P_1^p)] \quad (33)$$

$$R_{pi}^{aq} = R_{aq}[M_i^{aq}][Kp_{ii}P_1^{aq} + Kp_{2i}(1 - P_1^{aq})] \quad (34)$$

em que P_i^j é a probabilidade média de que a unidade final de uma cadeia ativa na fase j seja do tipo i. Essas probabilidades são definidas pelas equações (35):

$$P_1^j = \frac{1}{1 + \frac{Kp_{12}[M_2^j]}{Kp_{21}[M_1^j]}}, P_2^j = 1 - P_1^j, j = p, aq \quad (35)$$

e

$$\mu = \frac{\bar{n}N_p^T}{N_A} \quad (36)$$

em que $\bar{n}$ é o número médio de radicais por partícula, N_p^T é o número total de partículas no reator e N_A é o número de Avogadro (Gilbert, 1995).

Tendo em vista que os monômeros envolvidos na polimerização em emulsão têm diferentes solubilidades na fase aquosa e que, por isso, estão diferentemente divididos entre as diferentes fases, esta partição deve ser determinada para que se possa estimar a velocidade de reação dos diferentes monômeros nas diferentes fases. Um modelo para a medida da concentração de monômeros e de radicais nas diferentes fases é mostrado a seguir.

3.5.1.2. Concentração de monômeros nas diferentes fases

Na polimerização em emulsão, a conversão de monômero a polímero se dá principalmente nas partículas de polímero inchadas com monômeros. O monômero é transferido das gotas para o sítio de reação pela difusão na fase aquosa. As partículas de polímero absorvem uma certa quantidade de monômero

que é limitada pelo equilíbrio termodinâmico. Por outro lado, radicais livres são formados na fase aquosa e se difundem para a partícula de polímero. A solubilidade do monômero na fase aquosa influencia o transporte de radicais para fora da partícula inchada com monômero, a velocidade de polimerização na fase aquosa, a proporção de monômero em cada fase e, portanto, a velocidade global de reação e o produto formado. A solubilidade do monômero e a reação na fase aquosa podem também provocar nucleação homogênea, gerando novas partículas, o que também influencia na velocidade de reação, tanto quanto nas propriedades finais do látex. Portanto, é de grande interesse determinar a concentração de monômero na fase aquosa.

Para tanto, devem-se introduzir as seguintes definições:

$$\begin{aligned}\phi_p^p &= V_p^p / V^p \\ \phi_i^p &= V_i^p / V^p \\ \phi_i^g &= V_i^g / V^g, i = 1,2\end{aligned}\quad (37)$$

em que:

- ϕ_i^j é a fração volumétrica do monômero i na fase j ;
- p e g as fases polímero e gota ;
- V_i^j é o volume do monômero i na fase j ;
- V_i é o volume total de monômero; e
- V^j é o volume total da fase j .

Assumindo que a variação de volume na mistura seja zero e que a água não seja absorvida pelas partículas de látex ou pelo monômero puro, o balanço material global pode ser escrito através das seguintes equações, válidas para qualquer modelo de partição:

$$\begin{aligned}
V_1 &= V_1^g + V_1^{aq} + V_1^p \\
V_2 &= V_2^g + V_2^{aq} + V_2^p \\
V^{aq} &= V_a^{aq} + V_1^{aq} + V_2^{aq} \\
V^p &= V_1^p + V_2^p + V_p^p \\
V^g &= V_1^g + V_2^g
\end{aligned}
\tag{38}$$

em que aq é a fase aquosa e a é água.

As partículas de polímeros estão sob condições de saturação se a seguinte condição for satisfeita:

$$V_1 + V_2 > V^p(\phi_1^p + \phi_2^p) + V^{aq}(\phi_1^{aq} + \phi_2^{aq}) \tag{39}$$

O final do intervalo II da polimerização em emulsão é caracterizado pelo desaparecimento das gotas de monômero no reator, isto é, quando $V^g = V_1^g = V_2^g = 0$ e o volume residual total de monômero satura a fase aquosa e as partículas de polímero. Durante a fase III, a concentração de monômero está dividida em dois locais: nas partículas de polímero e na fase aquosa.

Muitos modelos têm sido desenvolvidos na literatura para prever a concentração de monômeros nas diferentes fases, baseados em condições teóricas ou em relações empíricas ou semi-empíricas. O modelo proposto por Othman (2000), empregado em seu trabalho, utiliza o modelo do coeficiente de partição por apresentar uma rápida conversão com resultados bastante precisos.

3.5.1.3. Modelo do coeficiente de partição

No modelo do coeficiente de partição constante, a distribuição dos equilíbrios entre as gotas, partículas e água é descrito através de coeficientes de partição empíricos que são considerados constantes durante a reação. Existem

várias definições possíveis para coeficientes de partição (e.g. Guillot, 1986; Leiza 1991), Gugliotta os definiu como:

$$K_i^j = \frac{\phi_i^j}{\phi_i^{aq}}, \quad i=1,2 \text{ e } j=p, g \quad (40)$$

em que K_i^j é o coeficiente de partição do monômero i entre a fase j e a fase aquosa (Gugliotta *et al.*, 1995).

Para usar o modelo do coeficiente de partição, a equação (40) deve ser resolvida com as equações (38). Em copolimerização em emulsão, isto resulta em nove equações com nove incógnitas. Este conjunto de equações pode ser resolvido por meio de um algoritmo de otimização tal como o de Newton, que assegura uma convergência global rápida para a solução. Armitage *et. al.* propuseram em 1994 um algoritmo para convergência rápida desses sistemas polidispersos, que é desenvolvido a seguir para dois monômeros:

O algoritmo iterativo usado para calcular $[M_i]$ durante o intervalo II é resumido nesses passos:

1. Escolha de valores iniciais para V^p , V^g e V^{aq} ;
2. Cálculo de V_i^p através da seguinte equação:

$$V_i^p = \frac{V_i}{1 + \frac{k_i^g}{k_i^p} \frac{V^g}{V^p} + \frac{V^{aq}}{V^p k_i^p}} \quad (41)$$

3. Cálculo de V_i^d e V_i^{aq} com a seguinte equação:

$$V_i^d = \frac{k_i^g}{k_i^p} \frac{V_i^p}{V^p} V^d \quad (42)$$

$$V_i^{aq} = \frac{V_i^p}{k_i^p} \frac{V^{aq}}{V^p}$$

4. Cálculo de V^g , V^P e V^{aq} :

$$\begin{aligned} V^g &= V_1^g + V_2^g \\ V^P &= V_1^P + V_2^P + V_p^P \\ V^{aq} &= V_a^{aq} + V_1^{aq} + V_2^{aq} \end{aligned} \quad (43)$$

5. Fazer iterações até obter a convergência de V^g , V^P e V^{aq} .

O princípio do algoritmo iterativo não se altera no intervalo III da polimerização, porém não é mais função do volume das gotas, portanto, fica reduzido a:

1. Escolha de valores iniciais para V^P e V^{aq} ;
2. Cálculo de V_i^P através da seguinte equação:

$$V_i^P = \frac{V_i}{1 + \frac{V^{aq}}{V^P k_i^P}} \quad (44)$$

3. Cálculo de V_i^{aq} com a seguinte equação:

$$V_i^{aq} = \frac{V_i^P}{k_i^P} \frac{V^{aq}}{V^P} \quad (45)$$

4. Cálculo de V^P e V^{aq} :

$$V^P = V_1^P + V_2^P + V_p^P \quad (46)$$

$$V^{aq} = V_a^{aq} + V_1^{aq} + V_2^{aq}$$

5. Fazer iterações até obter a convergência de V^P e V^{aq} .

Em seu trabalho, Othman (2000) usa este algoritmo iterativo com o modelo do coeficiente de partição é utilizado para determinar $[M_i^i]$. A evolução das concentrações dos monômeros nas diferentes fases é obtida do modelo do coeficiente de partição, desta forma:

$$\begin{cases} [M_i^P] = \frac{N_i^P}{V^P} = \frac{V_i^P \times \rho_i / PM_i}{V^P} \\ [M_i^a] = \frac{N_i^a}{V^{aq}} = \frac{V_i^a \times \rho_i / PM_i}{V^{aq}} \end{cases} \quad (47)$$

3.5.1.4. Concentração de radicais nas diferentes fases

Usando a hipótese já conhecida da igualdade de reatividade para todos os radicais, e ignorando a reação de transferência de cadeia no polímero (Gilbert, 1995), o balanço de radicais na fase aquosa pode ser representado pela seguinte equação:

$$\begin{aligned} \frac{dR_a}{dt} = & 2fk_dI - \frac{k_a R_a N_p^T}{V^{aq} N_A} - \frac{R_a^2}{V^{aq}} (k_{t11} P_1^{aq2} + 2k_{t12} P_1^{aq} P_2^{aq} + k_{t22} P_2^{aq2}) \\ & + \frac{k_d \bar{n} N_p^T}{N_A} - R_{icrit} \left[[M_1^{aq}] (Kp_{11} P_1^{aq} + Kp_{21} P_2^{aq}) + [M_2^{aq}] (Kp_{12} P_1^{aq} + Kp_{22} P_2^{aq}) \right] \end{aligned} \quad (48)$$

Em que R_a é o número total de mols de radicais livres na fase aquosa, f é o fator de eficiência da decomposição do iniciador, I é o número de mols de iniciador, K_d é a constante de velocidade da decomposição do iniciador, k_a é a constante de velocidade da absorção de radicais do tipo i , k_{tij} é a constante de velocidade de

terminação, k_d é a constante de velocidade de dessorção e o índice i_{crit} , em R_{icrit} , é o grau crítico de polimerização para a formação de partícula através da nucleação homogênea.

Se for assumida a hipótese do estado pseudo-estacionário para a concentração de radicais na fase aquosa, então:

$$\dot{R}_a = 0 \quad (49)$$

Asua *et al.* (1990) compararam a integração do balanço de radicais sob condições de estado pseudo-estacionário e não estacionário e mostraram que a diferença entre os dois casos não é significativa e, o que é mais importante, que assumir a condição de estado “quase-estacionário” reduz consideravelmente o tempo computacional.

Por outro lado, para que o número de radicais nas partículas de polímeros (μ) seja adequadamente modelado, dois modelos separados são necessários: um para o número de radicais por partícula ($\bar{n}$), e outro para o número de partículas. Obviamente, existe uma relação entre $\bar{n}$ e R_a pois $\bar{n}$ depende da velocidade de geração e terminação de radicais na fase aquosa, da velocidade da absorção e dessorção de radicais pela (e da) partícula e da velocidade de terminação no interior da partícula. Assim, é difícil estimar $\bar{n}$ através dos métodos propostos na literatura uma vez que esses parâmetros de que ele depende normalmente não são bem determinados, além de serem muito sensíveis a pequenas quantidades de inibidores. Fenômenos como o efeito gel, também são difíceis de modelar e influenciam significativamente a constante de terminação no interior da partícula. O número de partículas depende da concentração de surfatante e de iniciador, na velocidade da nucleação homogênea e na concentração de eventuais impurezas no interior do reator. A determinação de N_p^T a partir do balanço da população de partículas requer a modelagem de diferentes tipos de nucleação (homogênea e micelar) e deve levar em conta a possibilidade de floculação de partículas, que depende de um grande número de parâmetros. Portanto, nesse trabalho, faz-se uma estimativa de um parâmetro cinético global (μ) que corresponde ao número

total de mols de radicais nas partículas de polímero, sem a utilização de modelos separados para $\bar{n}$ e N_p^T .

3.5.2. O observador não linear para monômeros solúveis em água

Para a determinação da composição do polímero, a velocidade de reação de cada um dos monômeros deve ser determinada. A composição instantânea do copolímero pode ser definida pela seguinte equação:

$$F_1 = \frac{R_{P1}^p + R_{P1}^a}{R_{P1}^p + R_{P1}^a + R_{P2}^p + R_{P2}^a}, F_2 = 1 - F_1 \quad (50)$$

As principais incógnitas na equação (32) são os números de mols de cada comonômero, N_1 e N_2 , o número de mols de radicais no interior das partículas de polímeros, μ , e na fase aquosa, R_a , que pode ser determinado pelas equações (48) e (49). Se o termo de dessorção for desprezado e se o consumo, propagação e terminação de radicais na fase aquosa forem insignificantes, o número total de mols de radicais na fase aquosa pode ser representado pela seguinte equação:

$$R_a = \frac{2fk_l V^{aq} N_A}{k_a N_p^T} \quad (51)$$

O cálculo de R_a desta forma permite a obtenção de um valor próximo do real, além de reduzir o número de parâmetros a serem estimados no modelo.

O modelo global é dividido em duas partes: (i) integração da equação diferencial que constitui o balanço material, e (ii) cálculo iterativo da distribuição de monômeros nas fases correspondentes através das equações do equilíbrio termodinâmico combinado com o balanço material algébrico. O que significa que a concentração de monômero não pode ser representada analiticamente como uma função de N_1 , N_2 e μ . Supõe-se que R_a seja um termo conhecido, pela equação

(51). Se for feita a suposição de que μ varie em função de uma incógnita dinâmica ε_μ , pode-se escrever o seguinte sistema expandido com três variáveis de estado a serem estimadas, N_1 , N_2 e μ :

$$\begin{cases} \dot{N}_1 = Q_1 - R_{P1}^a - R_{P1}^p \\ \dot{N}_2 = Q_2 - R_{P2}^a - R_{P2}^p \\ \dot{\mu} = \varepsilon_\mu \end{cases} \quad (52)$$

A variável de saída real do processo é sua conversão global, X . Q_1 e Q_2 são variáveis de entrada conhecidas. Na verdade, o sistema não é observável através da medida da conversão global, uma vez que ele não permite a reconstrução das condições iniciais de N_1 , N_2 . Portanto, para um sistema sem sementes, as condições iniciais são geralmente conhecidas para N_1 , N_2 mas não para μ . Propõe-se, portanto, uma outra variável de saída baseada em X , nos valores iniciais de N_1 e N_2 e nas vazões de monômeros Q_1 e Q_2 , que também são normalmente conhecidos. De fato, a variável de saída (y) pode ser a quantidade residual de monômero que está relacionada com a conversão global (obtida por calorimetria nesse trabalho) pela seguinte equação:

$$\begin{aligned} y &= (1 - X)(PM_1 N_1^T + PM_2 N_2^T) \\ &= PM_1 N_1 + PM_2 N_2 \end{aligned} \quad (53)$$

É importante ressaltar que este observador pode ser implementado usando a variável de saída y , que pode ser obtida por qualquer sensor *on-line*.

As variáveis de estado do modelo, N_1 , N_2 e μ são observáveis se existir uma troca de variáveis que coloque o sistema sob a seguinte forma canônica de observabilidade (Gauthier, 1992):

$$\dot{\mathbf{x}} = \underbrace{\begin{bmatrix} g_1(x_1) \\ g_2(x_1, x_2) \\ g_3(x_1, x_2, x_3) \end{bmatrix}}_{G(u,y)} \mathbf{u} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \varphi(x) \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \mathbf{x} \quad (54)$$

$$\mathbf{y} = \mathbf{C}\mathbf{x}$$

em que $\mathbf{x}$ é o vetor de variáveis de estado e $\mathbf{y}$ é o vetor de variáveis de saída.

A troca de coordenadas baseada na derivação de Lie (Apêndice I) do sistema expandido das três variáveis de estado resulta em uma matriz G que não tem a forma canônica de observabilidade. Propõe-se então a utilização de um observador de estado que é composto por dois observadores em cascata, em que no primeiro, N_1 , N_2 são estimados supondo um valor conhecido para μ e, no passo seguinte, um observador para μ é proposto utilizando os valores estimados de N_1 , N_2 . A construção do observador proposto nesse caso é similar ao observador para monômeros hidrofóbicos publicado por Févotte *et al.* (1998). É importante salientar que as condições de observabilidade do sistema não se alteram quando se passa de um observador global para um sistema em cascata. Entretanto, o observador em cascata torna-se mais fácil de ser calculado, além do que, esta condição permite a atribuição de diferentes parâmetros de ajuste para cada observador, o que assegura maior estabilidade e rapidez na convergência.

No primeiro observador da cascata, aquele usado para estimar N_1 e N_2 , a seguinte troca de variáveis coloca o sistema sob as condições canônicas de observabilidade:

$$\mathbf{T} = \begin{bmatrix} \mathbf{T}_1 \\ \mathbf{T}_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{y} \\ \mathbf{L}_f \mathbf{y} \end{bmatrix} \quad (55)$$

em que $\mathbf{L}_f \mathbf{y}$ é a derivada de Lie da função f com relação a $\mathbf{y}$.

Que resulta em:

$$T = \begin{bmatrix} T_1 \\ T_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} PM_1 N_1 + PM_2 N_2 \\ -PM_1 (R_{P1}^p + R_{P1}^a) - PM_2 (R_{P2}^p + R_{P2}^a) \end{bmatrix} \quad (56)$$

O novo sistema (em equações diferenciais) pode ser escrito:

$$\dot{T} = \underbrace{\begin{bmatrix} PM_1 Q_1 + PM_2 Q_2 \\ 0 \end{bmatrix}}_{G(u)} + \begin{bmatrix} -PM_1 (R_{P1}^p + R_{P1}^a) - PM_2 (R_{P2}^p + R_{P2}^a) \\ -PM_1 (\dot{R}_{P1}^p + \dot{R}_{P1}^a) - PM_2 (\dot{R}_{P2}^p + \dot{R}_{P2}^a) \end{bmatrix} \quad (57)$$

$$y = \underbrace{\begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix}}_C T \\ = PM_1 N_1 + PM_2 N_2$$

Portanto,

$$\dot{T} = G(u) + \underbrace{\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}}_A T + \underbrace{\begin{bmatrix} 0 \\ \varphi(T) \end{bmatrix}}_{F(T)} \quad (58)$$

$$y = CT$$

O novo sistema (58) permite a construção de um observador de alto ganho para as variáveis de estado y e $L_f y$. O observador de estado de alto ganho para o sistema T , toma a seguinte forma:

$$\dot{\hat{T}} = G(u) + \begin{bmatrix} T_2 \\ \varphi(T) \end{bmatrix} - S_\theta^{-1} C^T (\hat{T}_1 - T_1) \quad (59)$$

em que S_θ é a única matriz simétrica positiva que satisfaz a equação algébrica de Lyapunov (Gauthier, 1992):

$$\theta S_\theta + A^T S_\theta + S_\theta A - C^T C = 0 \quad (60)$$

A solução desse sistema, com A e C dados pelas equações e (58) e (57) respectivamente, é:

$$S_{\theta} = \begin{bmatrix} \frac{1}{\theta} & -\frac{1}{\theta^2} \\ -\frac{1}{\theta^2} & \frac{2}{\theta^3} \end{bmatrix} \quad (61)$$

em que $\theta > 0$ é um parâmetro de ajuste (Gauthier, 1992).

Para obter o observador do sistema original com as variáveis de estado N_1 , N_2 e μ , é necessário inverter a matriz Jacobiana $(\partial T / \partial N_i)$, e o novo observador se torna:

$$\begin{bmatrix} \dot{\hat{N}}_1 \\ \dot{\hat{N}}_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Q_1 \\ Q_2 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} -R_{P1}^p - R_{P1}^a \\ -R_{P2}^p - R_{P2}^a \end{bmatrix} - \left(\frac{\partial T}{\partial N_i} \right)^{-1} S_{\theta}^{-1} C^T (\hat{y} - y) \quad (62)$$

Deve-se notar que, no termo corretivo do observador, o inverso da derivada de T em relação a N_1 e a N_2 está envolvido. Isso requer que o seguinte conjunto de equações seja resolvido:

$$\begin{aligned} \frac{\partial T_1}{\partial N_1} &= PM_1 \\ \frac{\partial T_1}{\partial N_2} &= PM_2 \\ \frac{\partial T_2}{\partial N_1} &= -PM_1 \left(\frac{\partial R_{P1}^p}{\partial N_1} + \frac{\partial R_{P1}^a}{\partial N_1} \right) - PM_2 \left(\frac{\partial R_{P2}^p}{\partial N_1} + \frac{\partial R_{P2}^a}{\partial N_1} \right) \\ \frac{\partial T_2}{\partial N_2} &= -PM_1 \left(\frac{\partial R_{P1}^p}{\partial N_2} + \frac{\partial R_{P1}^a}{\partial N_2} \right) - PM_2 \left(\frac{\partial R_{P2}^p}{\partial N_2} + \frac{\partial R_{P2}^a}{\partial N_2} \right) \end{aligned} \quad (63)$$

Na verdade, essas equações não podem ser resolvidas, pois as derivadas de R_{Pi}^j em relação a N_i requerem uma representação analítica dos termos em relação a N , o que não está disponível, uma vez que a partição dos monômeros é resolvida numericamente pelo procedimento de iterações.

Uma maneira de contornar esse problema é a simplificação dessas equações para obter uma representação analítica de R_{Pi}^j em relação a N_i . A

simplificação consiste em assumir que todo o monômero esteja nas partículas de polímeros. Baseando-se nessa hipótese, as equações (47) se reduzem a:

$$[M_i] = \frac{N_i^j}{V^j} \cong \frac{N_i}{V^j}, i=1,2 \text{ e } j=p,a \quad (64)$$

Esta simplificação somente é usada no termo corretivo da equação (62), pois a primeira parte do observador contém o modelo que pode ser calculado numericamente através das equações originais.

A segunda parte do observador em cascata inclui o observador de μ através da variável de saída y definido na equação (53). O seguinte sistema expandido é, portanto, considerado:

$$\begin{cases} \dot{y} = PM_1\dot{N}_1 + PM_2\dot{N}_2 \\ \quad = (PM_1Q_1 + PM_2Q_2) + \mu\lambda - R_{p1}^a - R_{p2}^a \\ \dot{\mu} = \varepsilon_\mu(t) \end{cases} \quad (65)$$

em que

$$\begin{aligned} \lambda = & -[M_1^p] \left(\frac{Kp_{11}Kp_{21}[M_1^p]}{Kp_{21}[M_1^p] + Kp_{12}[M_2^p]} + \frac{Kp_{21}Kp_{12}[M_2^p]}{Kp_{21}[M_1^p] + Kp_{12}[M_2^p]} \right) \dots \\ & \dots - [M_2^p] \left(\frac{Kp_{12}Kp_{21}[M_1^p]}{Kp_{21}[M_1^p] + Kp_{12}[M_2^p]} + \frac{Kp_{22}Kp_{12}[M_2^p]}{Kp_{21}[M_1^p] + Kp_{12}[M_2^p]} \right) \end{aligned} \quad (66)$$

Um observador de alto ganho então pode ser aplicado e pode ser escrito da seguinte forma:

$$\begin{cases} \dot{\hat{y}} = (PM_1Q_1 + PM_2Q_2) + \hat{\mu}\hat{\lambda} - R_{p1}^a - R_{p2}^a - 2\theta(\hat{y} - y) \\ \dot{\hat{\mu}} = -\frac{\theta_2^2}{\hat{\lambda}}(\hat{y} - y) \end{cases} \quad (67)$$

em que θ e θ_2 são os parâmetros de ajuste desse observador.

Como foi mencionado anteriormente, os observadores trabalham em cascata. Eles estimam os valores de N_1 , N_2 e μ simultaneamente. No primeiro passo do primeiro observador estima-se N_1 , N_2 usando o valor inicial de μ . Depois disso, μ é estimado usando os valores estimados de N_1 , N_2 . O novo valor de μ é usado novamente no primeiro observador para estimar N_1 , N_2 . Os observadores são baseados nas medidas de y , Q_1 e Q_2 a todo momento. Simulações mostraram que o segundo observador é indiferente aos erros gerados pelo não conhecimento dos valores iniciais de μ . Portanto, μ pode ser iniciado arbitrariamente sem que isso influencie na convergência do observador (Othman, 2000).

3.5.3. O observador de estado para monômeros hidrofóbicos

A principal suposição usada neste observador, proposto por Févotte et al., em 1998, é que o único local onde ocorre reação é nas partículas de polímero. O balanço material é simplificado e assume a forma da seguinte equação diferencial:

$$\begin{aligned}\dot{N}_i &= Q_i - R_{pi}^p \\ &= Q_i - \mu \{ [M_i^p] [Kp_{1i} P_1^p + Kp_{2i} (1 - P_1^p)] \}\end{aligned}\quad (68)$$

A concentração de monômeros nas partículas de polímeros é calculada supondo que os monômeros não sejam solúveis na fase aquosa e, portanto, estejam divididos em somente duas fases: as gotas de monômeros e as partículas de polímeros. A composição dos monômeros na fase orgânica, isto é, nas gotas de monômeros e partículas de polímero, são consideradas iguais. Nomura *et al.*, em 1985, mostraram que esta simplificação é válida para uma grande faixa de tamanhos de partículas. A hipótese da simples equiparação também foi adotada, ou seja, considerou-se que os dois monômeros têm a mesma solubilidade nas partículas de polímero. Portanto a concentração de monômeros nas partículas de polímero pode ser escrita em função de sua solubilidade nesse meio.

$$[M_i^p] = \begin{cases} \frac{(1 - \phi_p^p) N_i}{\sum_{j=1}^2 PM_j N_j / \rho_j} & \text{Intervalo (II)} \\ \frac{N_i}{\sum_{j=1}^2 \left[\frac{(N_j^T - N_j) PM_j}{\rho_{j,h}} \right] + \sum_{k=1}^2 \left(\frac{N_k PM_k}{\rho_k} \right)} & \text{Intervalo (III)} \end{cases} \quad (69)$$

A condição para existência de gotas (intervalo II) é regida pela equação:

$$N_1\delta_1 + N_2\delta_2 - \frac{(1-\phi_p^p)}{\phi_p^p} \sigma > 0 \quad (70)$$

em que:

$$\begin{aligned} \delta_i &= PM_i \left(\frac{1}{\rho_i} + \frac{(1-\phi_p^p)}{\rho_{1,h}\phi_p^p} \right) \\ \sigma &= \sum_{j=1}^2 \frac{PM_j N_j^T}{\rho_{1,h}} \end{aligned} \quad (71)$$

Considera-se novamente um sistema expandido com as variáveis de estado N_1 , N_2 e μ . Sendo a quantidade de monômero residual, y , a variável de saída.

$$\begin{cases} \dot{N}_1 = Q_1 - \mu \{ [M_1^p] [Kp_{11}P_1 + Kp_{21}(1-P_1)] \} \\ \dot{N}_2 = Q_2 - \mu \{ [M_2^p] [Kp_{12}P_1 + Kp_{22}(1-P_1)] \} \\ \dot{\mu} = \varepsilon_\mu(t) \end{cases} \quad (72)$$

$$y = PM_1N_1 + PM_2N_2$$

Um observador em cascata pode ser construído da mesma maneira com a qual se construiu o observador para monômeros hidrofílicos. O primeiro observador da cascata faz a estimativa do número de mols residuais de cada monômero no reator e é representado pelo seguinte sistema:

$$\begin{bmatrix} \dot{\hat{N}}_1 \\ \dot{\hat{N}}_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Q_1 \\ Q_2 \end{bmatrix} - \mu \begin{bmatrix} [\hat{M}_1^p] [Kp_{11}\hat{P}_1 + Kp_{21}(1-\hat{P}_1)] \\ [\hat{M}_2^p] [Kp_{12}\hat{P}_1 + Kp_{22}(1-\hat{P}_1)] \end{bmatrix} - \left(\frac{\partial \bar{T}}{\partial \hat{N}_i} \right)^{-1} \Gamma^{-1} S_\theta^{-1} C^T dy \quad (73)$$

em que S_θ é obtido pela equação algébrica de Lyapunov (60),

$$\Gamma = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \mu \end{bmatrix} \quad (74)$$

e,

$$\bar{T} = \begin{bmatrix} PM_1N_1 + PM_2N_2 \\ -[PM_1[M_1^p](Kp_{11}P_1 + Kp_{21}P_2) + PM_2[M_2^p](Kp_{12}P_1 + Kp_{22}P_2)] \end{bmatrix} \quad (75)$$

Se a troca de variáveis for feita, como na equação (56), isto é:

$$T = \begin{bmatrix} PM_1N_1 + PM_2N_2 \\ -R_{P1}PM_1 - R_{P2}PM_2 \end{bmatrix} \quad (76)$$

então o termo corretivo passa a não conter Γ , pois:

$$\left(\frac{\partial \bar{T}}{\partial N_i} \right)^{-1} \Gamma^{-1} = \left(\frac{\partial T}{\partial N_i} \right)^{-1} \quad (77)$$

E, finalmente, a segunda parte do observador na cascata consiste em estimar μ pela seguinte equação :

$$\dot{\hat{\mu}} = \frac{-\theta_2^2}{[M_1^p]\bar{F}_1 + [M_2^p]\bar{F}_2} (\hat{y} - y) \quad (78)$$

em que,

$$\bar{F}_i = -[Kp_{i1}P_1 + Kp_{2i}(1 - P_1)] \quad (79)$$

e θ_2 é o parâmetro de ajuste do observador.

No presente trabalho foi utilizado o observador para monômeros hidrofóbicos, tendo em vista que Othman, em 2000, demonstrou experimentalmente que, para a monitoração da composição polimérica, a solubilidade dos monômeros em água pode ser desprezada e que, portanto, o observador para monômeros hidrofóbicos fornece boas estimativas de conversões

individuais mesmo quando o processo envolve monômeros parcialmente solúveis em água.

Os parâmetros θ e θ_2 , tratados nas equações (73) e (78) respectivamente, necessitam ser ajustados para cada sistema. Para isso utilizou-se a técnica de otimização não-linear implementada em ambiente MATLAB®, que consiste em buscar valores que minimizem uma determinada função satisfazendo as restrições estabelecidas. Nesse caso a função a ser minimizada foi a soma dos quadrados dos erros entre os dados previstos pelo observador e os dados experimentais de conversão individual. Por se tratar de uma otimização numérica, que não leva em conta dados mecânicos e que, portanto, sempre encontra valores para os parâmetros, há que se impor restrições que façam com que os valores encontrados estejam dentro da situação real de trabalho.

3.5.4. Redes Neurais Artificiais

As redes neurais artificiais utilizadas nesse trabalho foram do tipo alimentada adiante e treinadas pelo algoritmo de retro-propagação supervisionado modificado de Levenberg-Marquardt e função de transferência sigmoidal.

Conforme foi mencionado no capítulo 1, as redes neurais artificiais são formadas por três partes básicas, a camada de entrada de dados, as camadas ocultas e a camada de saída. Em cada uma dessas camadas existem neurônios que são interconectados através de sinapses.

Para se descrever os neurônios com o devido formalismo matemático, deve-se utilizar a chamada função de mapeamento Ω que designa para cada neurônio i um subconjunto $\Omega(i) \subseteq V$ que consiste de todos os antecessores de um neurônio i e um subconjunto $\Omega^{-1}(i) \subseteq V$ que consiste de todos os predecessores desse neurônio. Cada neurônio em uma camada particular está conectado com todos os neurônios da próxima camada, a conexão entre o neurônio i e o neurônio j é caracterizada pelo peso ω_{ij} e por um coeficiente de limiar, chamado de *bias*, ϑ_i . O peso reflete o grau de importância de uma dada conexão para a rede neural.

O valor de saída do neurônio i , x_i , é determinado pelas equações (80) e (81). Segundo as quais:

$$x_i = f(\xi_i) \quad (80)$$

$$\xi_i = \vartheta_i + \sum_{j \in \Omega_i^{-1}} \omega_{ij} x_j \quad (81)$$

em que ξ_i é o potencial do neurônio i e a função $f(\xi_i)$ é a chamada função de transferência (a somatória da equação (81) é feita sobre todos os neurônios j transferindo seu sinal para o neurônio i). O coeficiente de limiar, ou *bias*, pode ser entendido como um peso que é formalmente adicionado ao neurônio j , quando $x_j=1$.

Entre as funções de transferência existentes, a mais comum e que, por esse motivo foi utilizada nesse trabalho, é a função sigmoidal:

$$f(\xi_i) = \frac{1}{1 + e^{(-\xi)}} \quad (82)$$

em que “e” é a base exponencial de Euler.

O processo de treinamento supervisionado varia o peso e o *bias* com objetivo de minimizar a soma dos quadrados das diferenças entre os valores calculados e desejados. Isso é realizado pela minimização da função objetivo E:

$$E = \sum_o \frac{1}{2} (\mathbf{x}_o - \hat{\mathbf{x}}_o)^2 \quad (83)$$

em que $\mathbf{x}_o$ e $\hat{\mathbf{x}}_o$ são vetores compostos dos valores requeridos para a função e dos valores calculados nos neurônios de saída, respectivamente.

3.5.4.1. O algoritmo de treinamento

O algoritmo de treinamento de retro-propagação utiliza o método da descida mais íngreme (Haykin, 2001). Para o ajuste dos pesos sinápticos e dos valores de bias, tem-se que:

$$\omega_{ij}^{(k+1)} = \omega_{ij}^{(k)} - \lambda \left(\frac{\partial E}{\partial \omega_{ij}} \right)^{(k)} \quad (84)$$

$$\vartheta_{ij}^{(k+1)} = \vartheta_{ij}^{(k)} - \lambda \left(\frac{\partial E}{\partial \vartheta_{ij}} \right)^{(k)} \quad (85)$$

em que λ é a taxa de aprendizado ($\lambda > 0$). O grande problema desse método é o cálculo das derivadas parciais acima, que pode ser feito segundo os seguintes passos:

Primeiro Passo:

$$E = \frac{1}{2} (\mathbf{x}_o - \hat{\mathbf{x}}_o)^2 = \frac{1}{2} \sum_k \mathbf{g}_k^2 \quad (86)$$

em que $\mathbf{g}_k = \mathbf{x}_k - \hat{\mathbf{x}}_k$ para $k \in$ camada de saída e $\mathbf{g}_k = 0$ para $k \notin$ camada de saída.

Segundo Passo:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial E}{\partial \omega_{ij}} &= \frac{\partial E}{\partial x_i} \frac{\partial x_i}{\partial \omega_{ij}} = \frac{\partial E}{\partial x_i} \frac{\partial f(\xi_i)}{\partial \omega_{ij}} \\
 &= \frac{\partial E}{\partial x_i} \frac{\partial f(\xi_i)}{\partial \xi_i} \frac{\partial \xi_i}{\partial \omega_{ij}} \\
 &= \frac{\partial E}{\partial x_i} f'(\xi_i) \frac{\partial \left(\sum_{j \in \Omega_i^{-1}} \omega_{ij} x_j + \vartheta_i \right)}{\partial \omega_{ij}} \quad (87) \\
 &= \frac{\partial E}{\partial x_i} f'(\xi_i) x_j
 \end{aligned}$$

$$\frac{\partial E}{\partial \vartheta_i} = \frac{\partial E}{\partial x_i} \frac{\partial x_i}{\partial \vartheta_i} = \frac{\partial E}{\partial x_i} f'(\xi_i) - 1 \quad (88)$$

Das equações (87) e (88) resulta a importante relação:

$$\frac{\partial E}{\partial \omega_{ij}} = \frac{\partial E}{\partial \vartheta_i} \cdot x_j \quad (89)$$

Terceiro Passo:

Para os próximos cálculos basta resolver $\frac{\partial E}{\partial \vartheta_i}$.

sendo que:

se $i \in$ camada de saída:

$$\frac{\partial E}{\partial x_i} = \mathbf{g}_i \quad (90)$$

se $i \in$ camada oculta:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial E}{\partial x_i} &= \sum_{l \in \Gamma_i} \frac{\partial E}{\partial x_l} \frac{\partial x_l}{\partial x_i} = \sum_{l \in \Omega_i} \frac{\partial E}{\partial x_l} \frac{\partial f(\xi_l)}{\partial x_i} \\
 &= \sum_{l \in \Gamma_i} \frac{\partial E}{\partial x_l} \frac{\partial f(\xi_l)}{\partial \xi_l} \frac{\partial \xi_l}{\partial x_i} = \sum_{l \in \Omega_i} \frac{\partial E}{\partial x_l} f'(\xi_l) \omega_{lj} \\
 &= \sum_{l \in \Omega_i} \frac{\partial E}{\partial \vartheta_l} \omega_{lj} \quad (91)
 \end{aligned}$$

porque

$$\frac{\partial E}{\partial x_i} f'(\xi_i) = \frac{\partial E}{\partial \vartheta_i} \quad (92)$$

Baseado nas deduções acima, as derivadas da função objetivo para a camada de saída e para as camadas ocultas podem ser calculadas. Esse algoritmo é chamado de retro-propagação porque o erro se propaga da camada de saída através das camadas ocultas até a camada de entrada.

Dentre as várias alternativas existentes ao algoritmo de retro-propagação clássico, o que apresenta resultados mais rápidos e eficientes, segundo Hagan (1995) é o método de Levenberg-Marquardt. (Levenberg, 1944; Marquardt, 1963)

Como todos os algoritmos que utilizam o método *quasi-Newton*, o de Levenberg-Marquardt foi projetado para aproximar o treinamento de segunda ordem sem precisar calcular a matriz Hessiana. Quando a função objetivo tem a forma da soma dos quadrados (como em redes alimentadas adiante típicas) a matriz Hessiana pode ser aproximada da seguinte forma:

$$\mathbf{H} = \mathbf{J}^T \mathbf{J} \quad (93)$$

e o vetor gradiente pode ser calculado da seguinte forma:

$$\mathbf{g} = \mathbf{J}^T \mathbf{e} \quad (94)$$

em que $\mathbf{J}$ é a matriz Jacobiana que contém as primeiras derivadas dos erros da rede em relação aos pesos e valores de *bias*, e $\mathbf{e}$ é o vetor com os erros da rede. A matriz Jacobiana pode ser calculada através de um algoritmo de retro-propagação padrão que é muito menos complexo que o cálculo da matriz Hessiana. O algoritmo de Levenberg-Marquardt usa uma aproximação da matriz Hessiana da seguinte forma:

$$\omega_{k+1} = \omega_k - [\mathbf{J}^T \mathbf{J} + \phi \mathbf{I}]^{-1} \mathbf{J}^T \mathbf{e} \quad (95)$$

Quando o escalar φ é igual a zero, esse método volta a ser o Método de Newton, usando a matriz Hessiana aproximada. Quando φ é um valor alto, ele se torna um gradiente descendente com um pequeno tamanho de passo. O Método de Newton é mais rápido e mais preciso quando está próximo do erro mínimo, dessa forma, o objetivo é que se atinja esse método o mais rápido possível. Assim, φ é diminuído após cada passo bem sucedido (que leve a uma redução na função objetivo) e é aumentado somente quando a tentativa de passo leva a uma majoração na função objetivo. Dessa maneira a função objetivo é sempre reduzida a cada iteração do algoritmo.

Esse algoritmo é um dos mais rápidos para redes neurais alimentadas adiante de tamanho moderado (com número de pesos até mil). Além disso, ele pode ser facilmente implementado em ambiente Matlab, já que a solução de equações matriciais é uma função incorporada à estrutura desse programa, dessa forma, os atributos do algoritmo de treinamento de redes de Levenberg-Marquardt tornam-se ainda mais pronunciados (Hagan, 1995).

Além disso, há relatos de muitos casos de sua utilização com êxito em literatura recente (Ramirez-Beltran e Jackson, 1999; Yu e Gomm, 2003; Laugier e Richon, 2003, Boillereaux *et al.*, 2003).

Tendo em vista que toda a parte de redes neurais desse trabalho foi desenvolvida em ambiente Matlab e a sua adequação ao trabalho aqui proposto o algoritmo de Levenberg-Marquardt foi utilizado no treinamento de todas as redes desenvolvidas no presente trabalho.

3.5.4.2. Treinamento e generalização:

As redes neurais podem operar em dois modos: modo de treinamento e modo de predição. Para o treinamento dois conjuntos de dados são necessários: o conjunto de treinamento e um segundo conjunto de dados usado para predição, chamado conjunto de teste.

No modo de treinamento, iniciam-se os pesos sinápticos com valores arbitrários, geralmente números aleatórios para dar início às iterações. Uma

iteração completa do conjunto de dados recebe o nome de época. A cada época a rede ajusta os pesos na direção que minimiza o erro. Com a continuidade do processo de ajustes, os pesos vão gradualmente convergindo para um conjunto ótimo de valores. Normalmente há necessidade de muitas épocas até que se complete o processo de treinamento.

Para um dado conjunto de treinamento, o aprendizado via retro-propagação pode ser operado de duas maneiras: seqüencial ou por lote. No modo seqüencial, a atualização dos pesos sinápticos é feita após a apresentação de cada dado de treinamento. No aprendizado por lote, a atualização dos pesos sinápticos é feita somente depois que todo o conjunto de dados de treinamento é apresentado à rede, ou seja, depois de uma época completa. Do ponto de vista do trabalho *on-line*, ou seja, quando se necessita treinar a rede simultaneamente a sua utilização, o modo seqüencial é preferível, por requerer menos armazenamento de dados para cada conexão sináptica. Além disso, caso os dados sejam apresentados à rede de maneira aleatória, o uso da atualização seqüencial dos pesos torna a pesquisa de pesos estocástica⁹, o que sujeita o algoritmo de retro-propagação a uma probabilidade muito menor de ficar preso em um mínimo local. Por outro lado, a utilização do aprendizado por lote leva a uma determinação mais precisa do vetor gradiente. O modo de aprendizado seqüencial é necessário quando, por exemplo, se quer fazer o controle *on-line* de um processo e não se conhecem previamente os seus padrões de resposta para um determinado tempo. Porém, em última análise, a eficácia do modo de treinamento empregado depende do problema a ser resolvido. Nesse trabalho foi utilizado o aprendizado por lote, por ser o mais adequado ao algoritmo de Levenberg-Marquardt (Hagan, 1995).

No modo de predição, a informação flui através da rede, da entrada para a saída. A rede processa um exemplo por vez, produzindo uma estimativa dos valores de saída, baseada nos valores de entrada. O erro resultante é usado como uma estimativa da qualidade de predição da rede treinada.

⁹ Processo Estocástico: Da Estatística, refere-se a um conjunto de variáveis aleatórias dependentes de um parâmetro cujo domínio é um conjunto de números reais.

No aprendizado por retro-propagação, normalmente inicia-se a rede com um conjunto de treinamento e então esse algoritmo é usado para calcular os pesos sinápticos da rede. O objetivo é obter uma rede treinada de tal forma que ela seja capaz de generalizar. Diz-se que uma rede generaliza, quando ela é capaz de apresentar uma boa resposta tanto para dados de entrada e saída usados no seu treinamento quanto para dados de entrada e saída nunca apresentados a ela.

O princípio da generalização, já tratado na seção 2.4.1, corresponde à capacidade da rede em responder bem a um determinado conjunto de dados de entrada sem que resulte em dados de saída absurdos, que só correspondam à realidade quando houver coincidência entre os dados de entrada e aqueles já utilizados no treinamento. Isso acontece sempre que o treinamento tem muito mais iterações do que a quantidade necessária para o aprendizado da rede, na realidade pode-se dizer que a rede “memoriza” os dados de treinamento e, embora apresente bons resultados quando se lhe apresentam os próprios dados de treinamento, quaisquer outros dados apresentados à rede têm como resposta uma saída que não corresponde à realidade. Esse fato pode ser comparado à escolha incorreta do grau de um polinômio quando se faz uma regressão polinomial.

A condição básica necessária para se obter uma boa generalização da rede é trabalhar com um conjunto de treinamento suficientemente grande. Esse conjunto de treinamento deve conter dados que sejam bastante representativos de todos os casos para os quais haja necessidade de generalização. A importância dessa condição reside na existência de dois tipos de generalização: a interpolação e a extrapolação. A interpolação se aplica aos casos nos quais os dados estejam dentro da faixa dos dados de treinamento, qualquer coisa fora disso é considerada extrapolação. Evidentemente, casos de resultados fora do domínio da faixa de dados de treinamento da rede requerem extrapolação. A interpolação pode sempre ser feita com confiança, o que já não se aplica a qualquer extrapolação. Portanto deve-se trabalhar sempre com um conjunto de dados de treinamento que abranja toda a faixa de operação da rede para que se evite ao máximo a extrapolação (Smith, 1993).

Uma vez escolhida a quantidade de dados do conjunto de treinamento, existem algumas abordagens a serem consideradas no sentido de se obter uma boa generalização, por exemplo:

a) Seleção do modelo: A questão crucial na seleção do modelo é “quantos neurônios deve-se utilizar na camada oculta?”. Alguns livros e artigos trazem regras práticas para a escolha da topologia, como, por exemplo, determinar que o tamanho da camada oculta deva estar entre os tamanhos das camadas de entrada e saída, ou muitas outras regras, porém a grande maioria delas é completamente desprovida de embasamento científico. Não há uma maneira de se determinar uma boa topologia de rede apenas pelos tamanhos das camadas de entrada e saída, pois isso depende muito do tamanho do conjunto de treinamento, da quantidade de ruído existente e da complexidade da função que se esteja tentando aprender. Uma escolha inteligente do tamanho da camada oculta depende também da utilização de algum critério de parada do treinamento ou algum outro tipo de técnica de regularização. Em alguns casos, o que deve-se tentar várias redes com diferentes tamanhos de camada oculta, estimar o erro de generalização de cada uma delas e escolher a que menor erro apresentar. Em 1992, Hernández e Arkun realizaram um trabalho em que mostraram as propriedades relevantes das redes neurais aplicadas a controle de processos. Em particular, estudaram a estabilidade de sistemas envolvendo modelos de redes neurais e concluíram que esses sistemas são capazes de se estabilizar com funções não-lineares desde que se trabalhe com um horizonte suficientemente grande de dados. Outro problema na seleção do modelo é a quantidade de camadas ocultas a utilizar. Em redes neurais multicamadas alimentadas adiante com qualquer função de ativação nas camadas ocultas, uma camada oculta, com um número arbitrariamente grande de neurônios, é suficiente para garantir que ela apresente as propriedades de um aproximador universal (Hornik, 1993). De qualquer forma, não existe nenhuma razão teórica para a utilização de mais de duas camadas ocultas. Kurkova, em 1992, demonstrou de forma construtiva os limites do número de neurônios em uma rede com duas camadas ocultas (Teorema de Kolmogorov). Na prática, só se necessita de duas camadas ocultas quando a função a ser aprendida for

contínua de forma geral, mas que contenha algumas descontinuidades. Infelizmente a utilização de duas camadas ocultas aumenta muito o problema da convergência para mínimos locais e torna-se importante a utilização de muitas inicializações com pesos aleatórios ou de qualquer outra forma de otimização global. Outro problema é que a utilização de duas camadas ocultas torna o gradiente mais instável, o que faz aumentar dramaticamente o tempo de treinamento. É muito recomendado começar com uma arquitetura de uma camada oculta e, se o simples aumento do número de neurônios nessa camada não resolver o problema, pode ser justificável partir para uma arquitetura de duas camadas. Nesse trabalho utilizou-se apenas uma camada oculta, o número de neurônios foi determinado através do teste de várias redes com diferentes arquiteturas até que se chegasse à que melhores resultados apresentasse.

b) Critério de parada: esse é o método mais utilizado como forma de evitar o “*overfitting*”. O princípio da utilização do critério de parada é dividir o conjunto de treinamento em dois subconjuntos, o de treinamento propriamente dito e outro conhecido como conjunto de validação, que terá seus erros computados de tempos em tempos durante o treinamento, que é interrompido quando esse erro começa a aumentar. É importante ressaltar que o erro de validação não fornece uma boa estimativa do erro de generalização, o qual pode ser avaliado com a utilização de um terceiro conjunto de dados, normalmente chamado de conjunto de teste, que não é utilizado durante todo o processo de treinamento. A desvantagem desse método é que a divisão do conjunto de treinamento em dois diminui a quantidade total de dados usada no processo de aprendizagem. Uma outra maneira de estimar a generalização de uma rede é a utilização da chamada validação cruzada (Derks *et al.*, 1996). Essa técnica é um aperfeiçoamento da divisão do conjunto de dados de treinamento mencionada acima, mas que permite o uso de todo o conjunto de dados no treinamento. Nesse trabalho foi utilizada a técnica da validação cruzada com um conjunto de validação formado por 15% dos dados de treinamento, escolhidos aleatoriamente no conjunto de treinamento.

A estratégia de cálculo que utiliza as redes neurais artificiais para inferência dos valores das conversões individuais de polimerização através de dados calorimétricos pode ser mais facilmente visualizada na Figura 12.

Os conjuntos de dados utilizados para o treinamento das redes, em todos os sistemas estudados, foram compostos pelos dados experimentais de temperaturas e conversões experimentais correspondentes às amostras retiradas durante a reação.

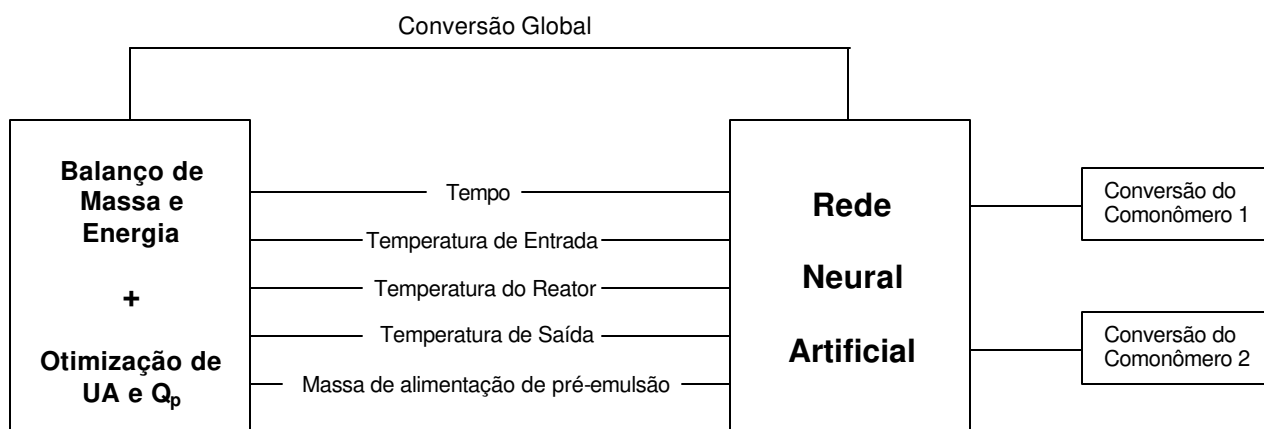


Figura 12 – Estratégia de Cálculo via Rede Neural Artificial

Tendo em vista que o número de dados experimentais formava sempre um conjunto de dados de entradas com poucos pontos, foi feita uma expansão da quantidade de pontos baseada na interpolação linear entre os dados existentes. Dessa forma, pode-se obter a quantidade necessária de dados para formação do conjunto de treinamento e do conjunto de validação. A expansão do conjunto de dados foi utilizada com sucesso por Zhang e Subbarayan, em 2002 e também por Tian *et al.* em 2002, embora esses últimos tenham usado a técnica *spline* cúbica em sua interpolação, optou-se, nesse trabalho, pela interpolação linear por ser a que apresentou a melhor correlação entre os dados.

3.5.4.3. Contribuição relativa dos dados de entrada na resposta da RNA

A capacidade das RNA's de trabalhar bem com processos não-lineares é bem conhecida e tem sido muito utilizada em problemas de engenharia, contudo, apesar de possuírem boa habilidade para prever dados de saída de processos, os mecanismos que ocorrem dentro das redes são freqüentemente ignorados, por isso, as RNA's são muitas vezes consideradas como "caixas pretas". Muitos autores exploraram esse problema e propuseram algoritmos para ilustrar o desenrolar das variáveis ao longo das RNA's (Grevey, 2003).

Em muitos processos esses métodos são utilizados para a eliminação de variáveis irrelevantes, e por isso são chamadas de métodos de refinamento. Primeiro as variáveis mais importantes são determinadas, depois, as que não tenham atingido um determinado limite de importância, são eliminadas. Esta técnica permite a redução do tamanho da rede e minimiza a redundância nos dados de treinamento.

Nesse trabalho foi utilizada a técnica proposta por Garson (1991) para a determinação da importância relativa de cada variável de entrada no conjunto de dados de saída.

Essa metodologia tem sido bastante citada na literatura como uma maneira eficaz de avaliar a influência relativa das variáveis de entrada na resposta da rede (Elgibaly e Elkamel, 1998; Faur-Brasquet e Le Cloirec, 2001; Grafton, 2001)

A técnica baseia-se na partição dos pesos das conexões sinápticas das camadas oculta e de saída, respectivamente, para cada neurônio oculto, em componentes associados a cada neurônio de entrada, e pode ser matematicamente descrita pela seguinte equação:

$$IR_{(xp)} = \frac{\sum_{j=1}^{n_o} \left[\left(\frac{||_{Pj}}{\sum_{k=1}^{n_e} ||_{Pj,k}} \right) o_j \right]}{\sum_{i=1}^{n_e} \left(\sum_{j=1}^{n_o} \left[\left(\frac{||_{Pi,j}}{\sum_{k=1}^{n_e} ||_{Pi,j,k}} \right) o_j \right] \right)} \quad (96)$$

em que:

$IR_{(x_p)}$ é a importância relativa da variável de entrada x_p ;

n_e é o número de variáveis de entrada;

n_o é o número de neurônios na camada oculta;

$|I|_{Pj}$ é o valor absoluto do peso na RNA da conexão entre a variável de entrada P e a camada oculta j;

$|O|_j$ é o valor absoluto do peso na RNA da conexão entre a camada oculta j e a variável de saída.

4. Resultados e Discussão

4.1. Sistema MMA / BA / MAA

A Tabela 3 mostra o esquema geral de reações realizadas para o sistema Metacrilato de Metila (MMA) / Acrilato de Butila (BA) / Ácido Metacrílico (MAA). As reações R2 e R3 foram realizadas em processo batelada, com teor de sólidos de 20%, para testar o efeito do emulsificante reativo Sipomer COPS-I (Rhodia). Nas reações R4 e R4A, ambas com teor de sólidos de 50% e realizadas em processo semicontínuo, testou-se a utilização de monômeros destilados e não destilados. Na reação R5 o efeito do tempo de adição da pré-emulsão com a redução da temperatura do meio reacional foi avaliado e, finalmente, na reação R6, foi feita uma tentativa de avaliar o efeito da adição de duas injeções (dois *shots*) de emulsificantes para gerar renucleação de partículas, embora esse efeito não tenha sido observado devido à pequena massa de emulsificantes adicionadas em relação à massa de monômeros presentes no meio reacional, o experimento foi aproveitado nesse trabalho para efeito de comparação de resultados dos modelos preditivos de conversões individuais.

Tabela 3 – Plano geral de experimentos do sistema MMA / BA / MAA

Reação	R2	R3	R4	R4A	R5	R6
Processo	batelada	batelada	semicontínuo	semicontínuo	semicontínuo	semicontínuo
Tempo total de reação	2 h	2 h	3 h	3 h	5 h	5 h
Tempo de adição de pré-emulsão	-	-	2,5 h	2,5 h	4,5 h	4,5 h
Temperatura (°C)	50	50	60	60	50	50
Teor de Sólidos (%)	20	20	50	50	50	50
Observações		Sem Surfatante Reativo		Monômeros não destilados		Adição de 2 <i>shots</i> de surfatante

* *shots* realizados nos tempos de 30 e 180 minutos

Na Tabela 4 e na Tabela 5 encontram-se as formulações utilizadas nas reações mencionadas acima. Essas formulações baseiam-se no trabalho de

Guimarães, de 2002, em que foi verificada a estabilidade do látex formado pelo sistema MMA / BA / MAA com essas proporções de surfatantes.

Tabela 4 - Formulações utilizadas no estudo do efeito do surfatante reativo na deriva de composição

REAGENTES	R2 / g	R3 / g
MMA	200	200
BA	188	188
MAA	12	12
APS	2	2
IGEPAL CO850	12	12
SLS	6	8
SIPOMER COPS-I	2	0
ÁGUA	1688	1688
TOTAL	2110	2110

Tabela 5 - Formulações utilizadas

Reagentes	R4 / g		R4A / g		R5 / g		R6 / g			
	Pré-batelada	Pré-emulsão	Pré-batelada	Pré-emulsão	Pré-batelada	Pré-emulsão	Pré-batelada	Pré-emulsão	shot 1	shot 2
MMA	82,94	746,45	82,94	746,65	83,05	746,45	82,94	746,45		
BA	77,96	701,66	77,96	701,66	78,30	701,76	77,97	701,66		
MAA	4,98	44,9	4,98	44,79	5,20	44,76	4,98	44,78		
APS	0,83	7,46	0,83	7,46	0,83	7,46	0,83	7,46		
IGEPAL CO850	12,44	37,32	12,44	37,32	12,45	37,32	3,49	45,77	0,23	0,29
SLS	6,22	18,66	6,22	18,66	6,22	18,66	1,74	20,11	0,97	2,06
SIPOMER COPS-I	2,07	6,22	2,07	6,22	2,08	6,22	0,58	7,53	0,06	0,12
ÁGUA	1112,5	637,44	1112,5	637,44	1113,1	637,44	1127,5	622,51	30,00	40,00
TOTAL	1299,94	2200,11	1299,94	2200,20	1301,23	2200,07	1300,03	2196,27	31,26	42,47

4.1.1. Conversão Global e Calor Gerado na Reação

Conforme mencionado no capítulo anterior, o calor gerado na reação foi determinado segundo a metodologia desenvolvida por Févotte *et al.* (1996) e descrito na se  o 3.4.3. Segundo essa metodologia, os parâmetros Coeficiente Global Efetivo de Troca Térmica, UA e Calor Perdido, Q_p , são obtidos através da otimiza  o do balanço de energia e massa por meio da introdu  o de valores experimentais esporádicos de conversão global de rea  o. Nesse trabalho, os tempos em que esses valores experimentais foram introduzidos na otimiza  o variaram de 5 a 40 minutos, conforme o estágio em que se encontrava a rea  o. Em todas as figuras mostradas a seguir, fica claro que a gera  o de calor no interior do reator    devida exclusivamente    exotermia da rea  o pois, todos os picos de calor são acompanhados de aumentos na conversão global.

Na Figura 13 e na Figura 14, encontram-se, respectivamente, os perfis de conversão e de calor gerado para as rea  es R2 e R3. Nesse caso pode-se notar que não há influência significativa do surfatante reativo sobre a rea  o em termos calorimétricos, já que o calor formado nas duas rea  es    praticamente igual, porém observa-se que o sistema com surfatante reativo apresenta uma velocidade de rea  o menor, sugerindo um efeito de inibi  o por parte desse surfatante.

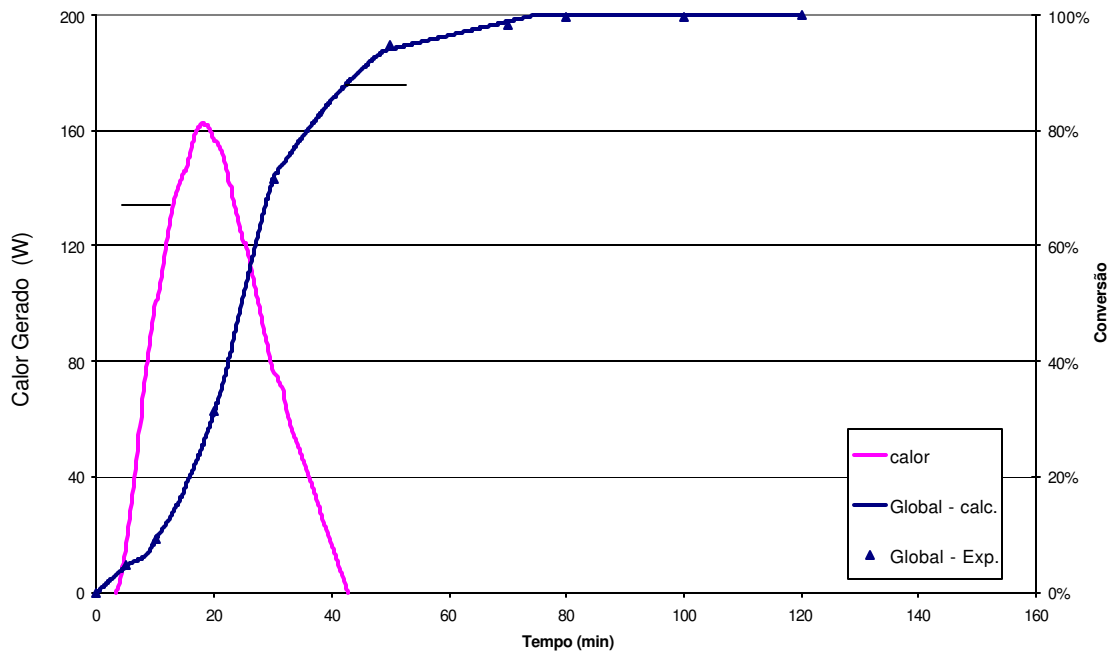


Figura 13 – Calor Gerado e Conversão Global na R2

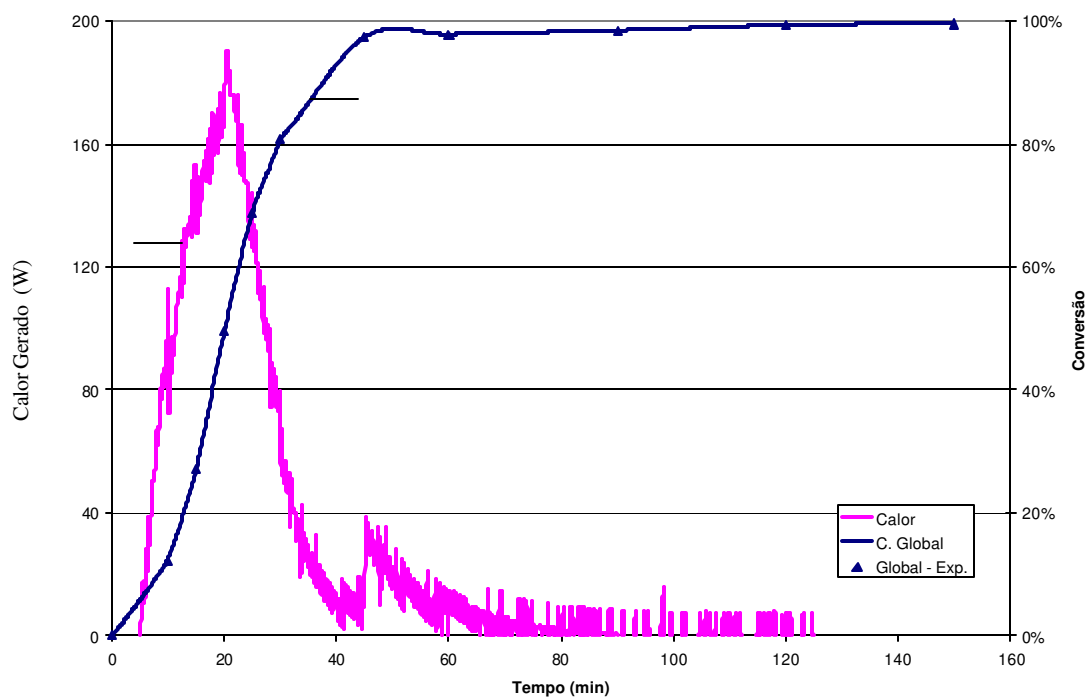


Figura 14 – Calor Gerado e Conversão Global na R3

Na Figura 15 e na Figura 16, em que se encontram os perfis de conversão de calor gerado nas reações R4 e R4A, respectivamente, nota-se a forma típica do perfil de conversão para reações em processos semicontínuos (Zeaiter *et al.*, 2002).

Nessas reações, cujas composições são idênticas, tendo como única diferença a presença de inibidores (monômeros não destilados) na reação R4A, pode-se notar claramente o efeito de retardamento da reação causado pela presença desses inibidores na reação R4A. Na reação R4 percebe-se a existência de dois picos de calor, praticamente equivalentes, nos tempos de 10 e 60 minutos aproximadamente, já na R4A, o segundo pico só aparece após 120 minutos de reação e com intensidade muito maior que na reação anterior, indicando que houve acúmulo de monômeros no meio reacional e que, somente após vencida a resistência à reação causada pela ação dos inibidores é que a reação acontece, gerando quantidade maior de calor devido à maior quantidade de reagente disponível para a reação.

É evidente que esse fenômeno deve afetar de maneira significativa a composição do polímero, tendo em vista que um dos objetivos da utilização do sistema semicontínuo é justamente evitar o acúmulo de monômeros no meio reacional, impedindo que o monômero mais reativo tenha entrada preferencial na cadeia polimérica, o que criaria grandes blocos desse monômero na macromolécula. Como industrialmente não se fazem polimerizações com monômeros destilados, fica evidente a necessidade do controle *on-line* da composição quando se trabalha com esse tipo de sistema.

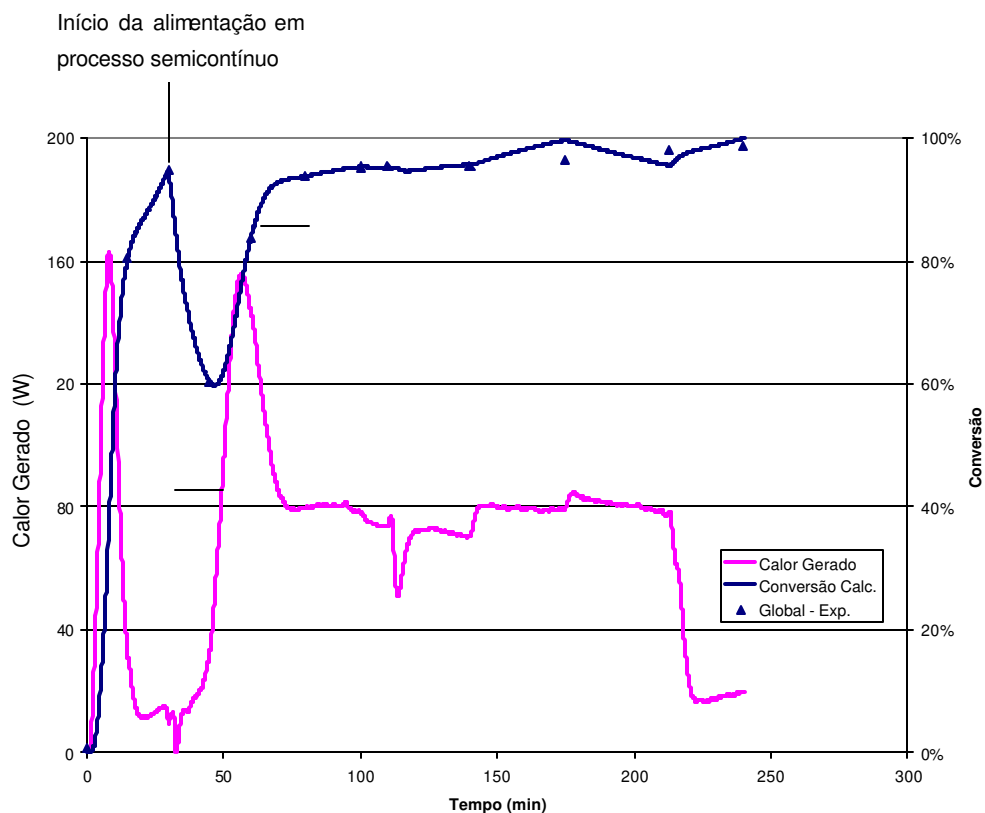


Figura 15 – Calor Gerado e Conversão na reação R4

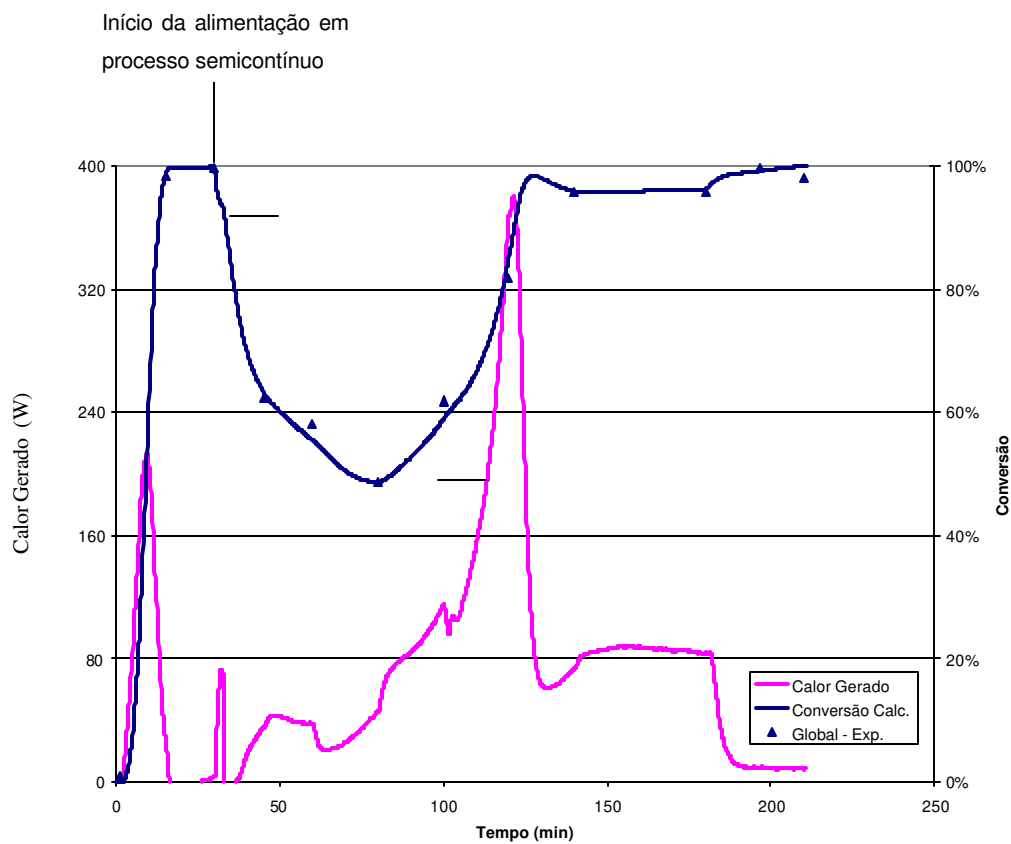


Figura 16 – Calor Gerado e Conversão na reação R4A

Na Figura 17 e na Figura 18, mostradas a seguir, encontram-se os perfis de conversão e de calor gerado para as reações R5 e R6, respectivamente.

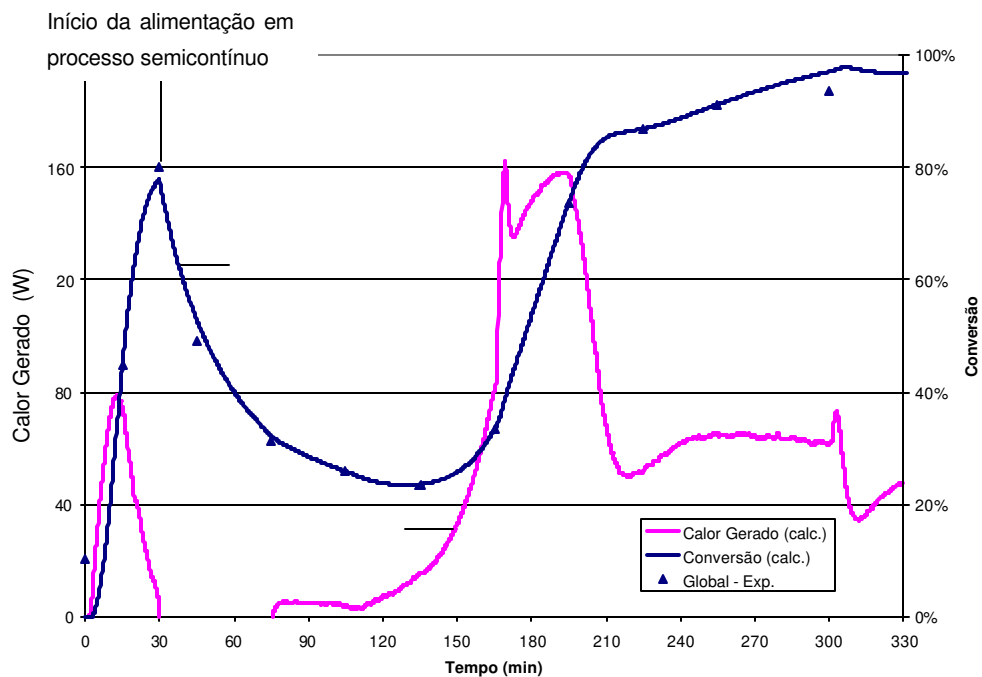


Figura 17 – Calor Gerado e Conversão na reação R5

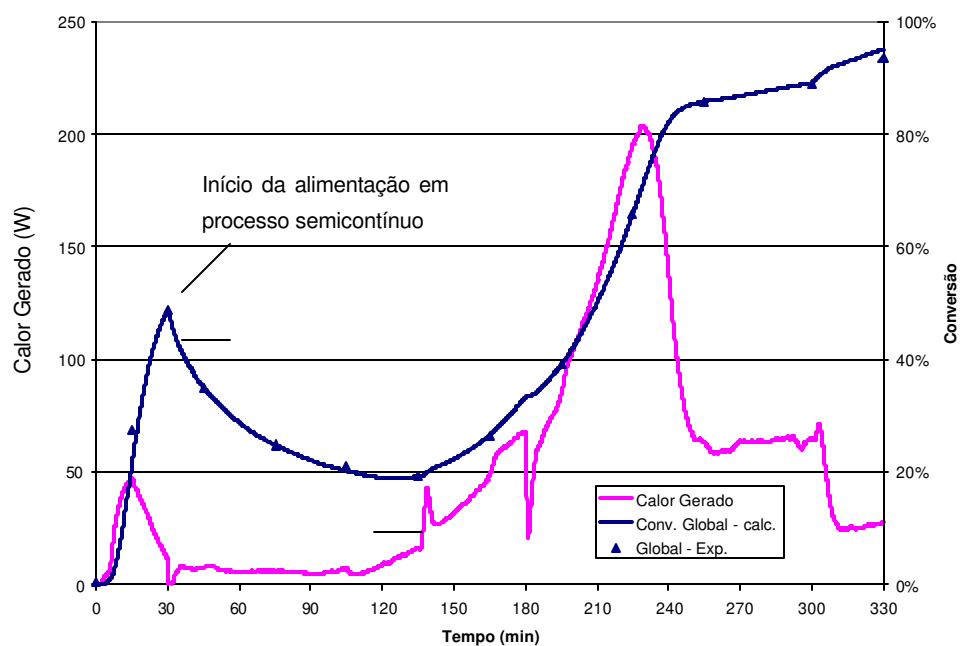


Figura 18 – Calor Gerado e Conversão na reação R6

A análise da Figura 17, em relação à Figura 15, ou seja, comparando-se respectivamente as reações R5 e R4, que têm as mesmas composições, ambas com monômeros destilados, porém com tempos de adição de pré-emulsão e temperaturas diferentes, nota-se um efeito parecido com o de inibição visto na reação R4A, porém, na reação R5 esse efeito é ainda mais intenso. Provavelmente, a diminuição da temperatura seja a grande causadora da inibição observada na reação R5 pois, como se sabe, a velocidade de reação é exponencialmente proporcional à temperatura. Além disso, a inibição é observada mesmo antes do início na adição de pré-emulsão, pois se observa que, no tempo de 30 minutos, a reação R4 já tem 100% de conversão sendo que, nesse mesmo tempo, a reação R5 apresenta apenas 80%.

Na reação R6, como já mencionado, foi feita uma tentativa de causar um efeito de renucleação de partículas através da injeção de certas quantidades de surfatantes durante o transcorrer da reação, o que causaria uma distribuição polimodal de tamanhos de partículas na dispersão final. Esse efeito não foi observado (isso ficará mais evidente quando se analisa, mais à frente, o tamanho de partículas), pois as quantidades de surfatantes injetadas não foram suficientes para gerar tal efeito (Tabela 5).

Como o objetivo principal desse trabalho não é o estudo da distribuição do tamanho de partículas, mas sim o estudo calorimétrico da reação e, posteriormente, a comparação de metodologias de determinação de conversões individuais de polimerização, esta reação foi mantida no trabalho, prestando-se a mostrar que a menor quantidade inicial de surfatante, haja vista que a massa total de surfatante não foi alterada (Tabela 5), também exerce um efeito de retardamento da reação. Desta vez, a explicação deve vir do fato de que há menos partículas formadas, portanto, menos sítios ativos de reação e velocidade global de reação menor (Gilbert, 1995).

4.1.2. Diâmetro médio de partículas e número de partículas

O Diâmetro médio de partículas ($\overline{DP}$), determinado pela técnica do espalhamento de luz, descrita na seção 3.3.3, e o número de partículas por litro de emulsão, calculado a partir da equação (8), serão mostrados a seguir.

Na Figura 19 é feita a comparação dessas duas grandezas entre as reações R2 e R3, com e sem surfatante reativo, respectivamente, ambas em sistema batelada de reação com teor de sólidos máximo de 20%.

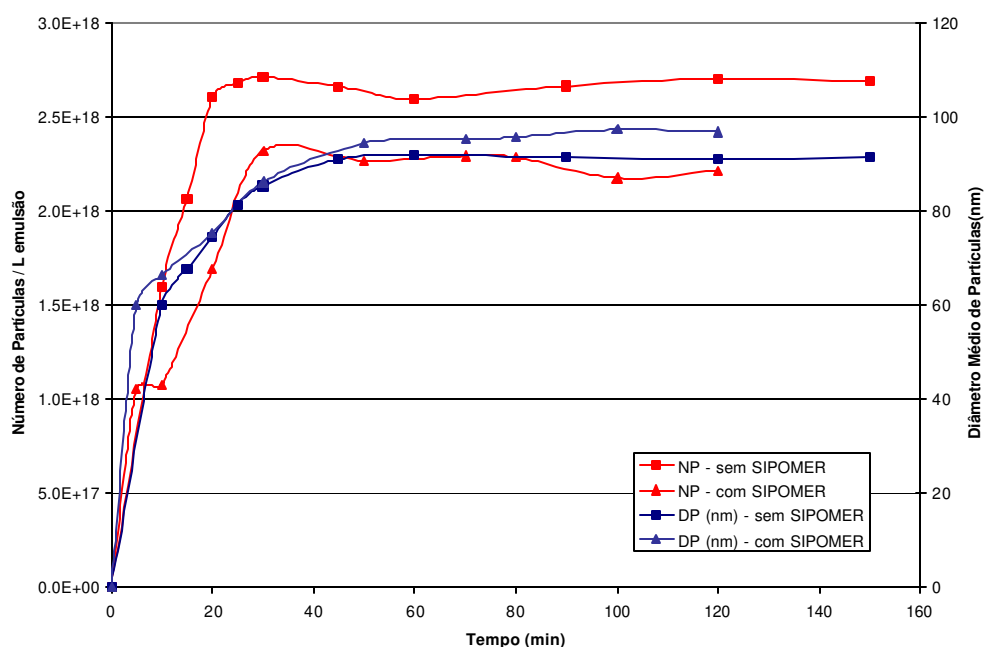


Figura 19 – NP e $\overline{DP}$ para as reações R2 e R3

Pode-se notar que o sistema sem surfatante reativo apresenta NP ligeiramente maior em todo o transcorrer da reação, mesmo no tempo de 20 minutos, em que os $\overline{DP}$'s são praticamente iguais. Tal diferença se deve ao fato de a conversão do sistema sem surfatante reativo ser maior do que no sistema com esse emulsificante, o que pode ser confirmado pela análise da Figura 13 e da Figura 14. Além disso, é necessário deixar claro que o emulsificante reativo utilizado (SIPOMER COPS I) é uma molécula pequena que não é capaz de formar micelas e que no sistema em que ele não foi utilizado, a massa total de

surfactantes foi mantida constante através da sua substituição por SLS, que gera micelas, portanto gera mais partículas nucleadas no início da reação, aumentando o NP.

Na Figura 20, são comparados os NP's e $\overline{DP}$'s das reações R4 e R4A, com monômeros destilados e não destilados, respectivamente.

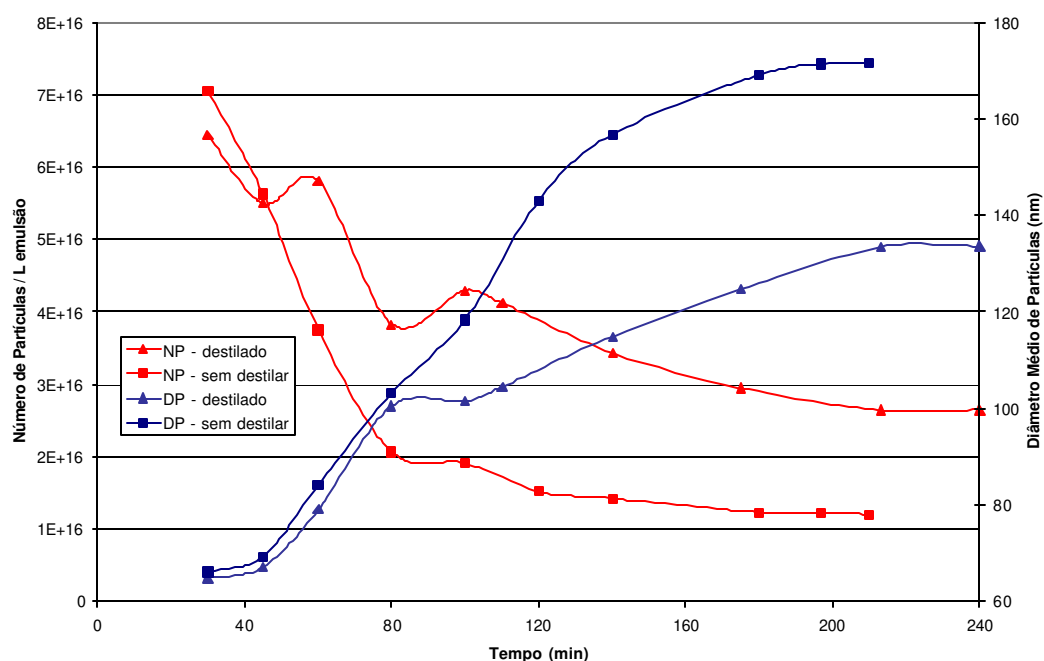


Figura 20 – NP e $\overline{DP}$ para as reações R4 e R4A

Nessa comparação observa-se que, quando se trabalha com monômeros destilados, é provável que por causa de uma maior eficiência na nucleação, este sistema apresente quantidade maior de partículas e, conseqüentemente, o $\overline{DP}$ ao final se sua reação seja menor. A diferença ao final da reação é da ordem de 25 nm.

Na Figura 21 é mostrada a comparação da evolução de NP's e $\overline{DP}$'s para as reações R4 e R5, que têm tempos de adição de pré-emulsão de 2,5 h e 4,5 h, e temperaturas de reação de 60°C e 50°C respectivamente. Como se pode observar, um tempo maior na adição da pré-emulsão, conseqüência da menor vazão de adição, leva a um produto final com $\overline{DP}$ maior, embora ambas tenham a

mesma formulação. É importante ressaltar, porém, que as reações ocorreram a temperaturas diferentes, o que levou a um comportamento diferente no início da reação. Na reação R4, (Figura 15) observa-se que no tempo de 30 minutos a conversão estava próxima dos 100%, já na reação R5, (Figura 17) nesse mesmo tempo a conversão estava em 80%. Na Figura 21 percebe-se que no tempo de 30 minutos o $\overline{DP}$ da reação R5 é maior que na R4, sugerindo que à temperatura mais baixa, a fase de nucleação tenha gerado menos partículas, possibilitando que elas fossem maiores ao final dessa etapa. Com menos partículas iniciais é evidente que, para uma mesma quantidade de monômeros, o $\overline{DP}$ ao final da reação deve ser maior.

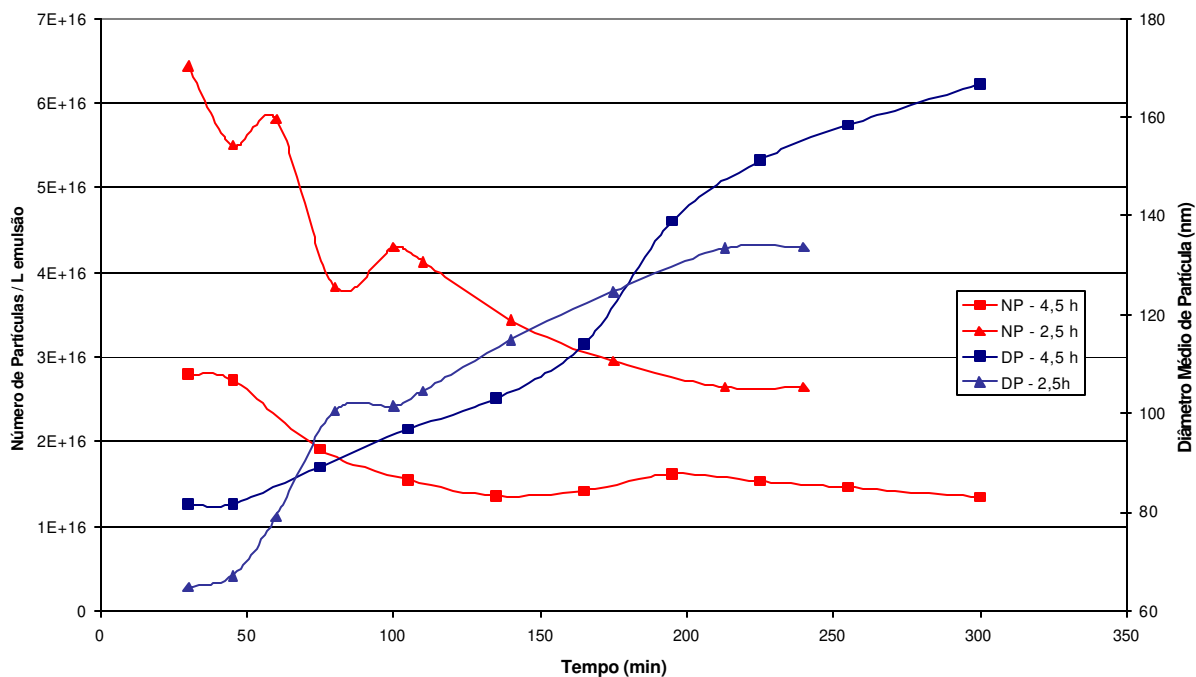


Figura 21 – NP e $\overline{DP}$ para as reações R4 e R5

4.1.3. Conversões individuais obtidas pelo observador de estado

A seguir serão mostrados os dados experimentais e as curvas de conversões individuais dos comonômeros usados no sistema MMA / BA / MAA. Como já mencionado anteriormente, para efeitos de cálculos de conversão individual, foram considerados apenas os monômeros MMA e BA, tendo em vista que a quantidade de MAA no sistema é muito pequena (Tabela 4 e Tabela 5). Esse comonômero é utilizado nessa formulação para aumentar a estabilidade do látex e para melhorar sua adesão sobre substratos (Zubitur e Asua, 2001)

As conversões individuais experimentais foram obtidas pela técnica de cromatografia gasosa descrita na seção 3.3.2.

A estratégia de cálculo utilizada para a determinação de conversões individuais de comonômeros é mostrada esquematicamente na Figura 11 do capítulo 3 e apresentada na seção 3.5.3. Conforme descrito nessa seção, o observador de estado (OE) utilizado nesse trabalho funciona em cascata, ou seja, na realidade são dois observadores que trabalham simultaneamente, portanto existem dois parâmetros de ajuste, θ e θ_2 , um para cada observador, descritos nas equações (73) e (78), respectivamente.

Nas figuras a seguir, embora a intenção principal seja mostrar as curvas de conversões individuais dos monômeros, as curvas de conversão global foram mantidas com objetivo de ressaltar a deriva de composição existente, ou seja, a diferença no perfil de polimerização de cada monômero em relação ao perfil global.

A Figura 22 e a Figura 23, mostram as curvas de conversão individual obtidas pelo observador de estado (OE) para as reações R2 e R3, respectivamente. Para os sistemas de reação em batelada, o observador de estado funciona muito bem com os parâmetros θ e θ_2 iguais a 0,05, sendo que as curvas geradas por ele com esses parâmetros apresentam boa concordância com os dados experimentais.

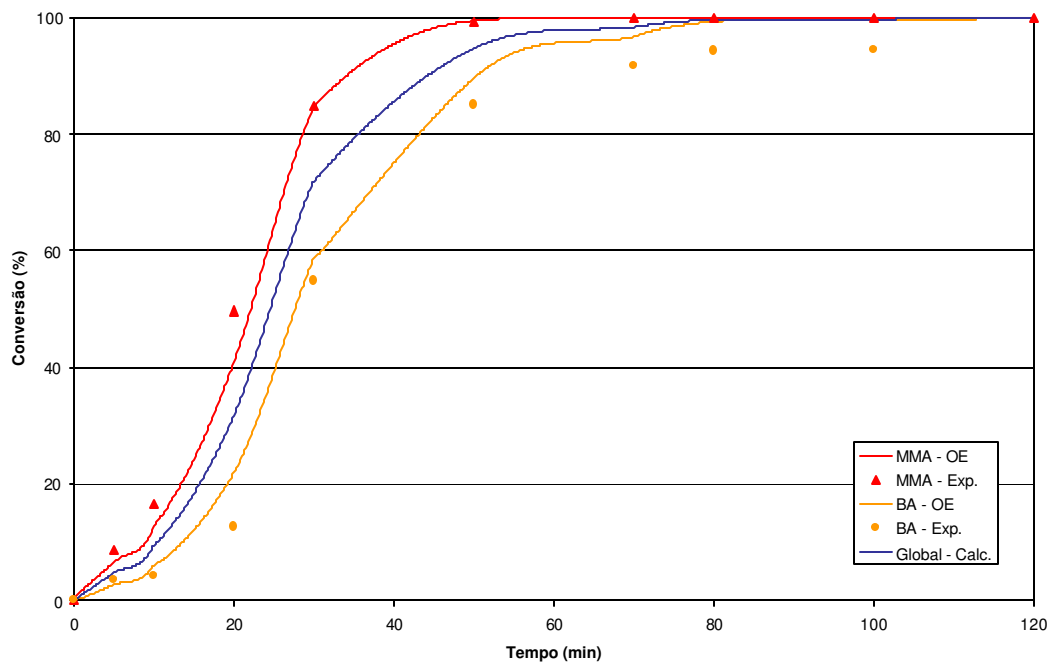


Figura 22 – Conversões individuais obtidas pelo OE para a reação R2

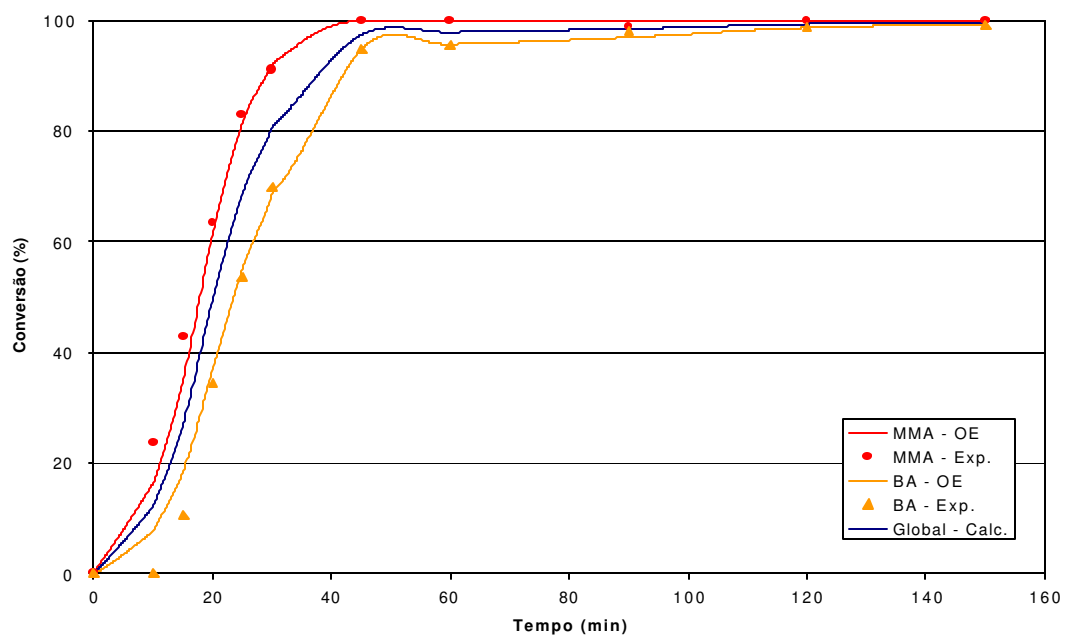


Figura 23 – Conversões individuais obtidas pelo OE para a reação R3

Para as reações realizadas em sistema semicontínuo, os resultados previstos pelo observador de estado mostraram-se extremamente dependentes do valor utilizado para os parâmetros θ e θ_2 , o que tornou imperativa a utilização de uma rotina de otimização a parte para a obtenção de resultados modelados que tivessem uma boa concordância com os resultados experimentais.

Essa dependência dos resultados com os valores das constantes é inerente ao método e pode ser observada em trabalhos dos próprios autores da metodologia (Astorga *et al.*, 2002). Para todas as reações, após otimização dos parâmetros θ e θ_2 , cujos valores podem ser vistos na Tabela 6, pode-se dizer que houve uma concordância razoável entre os resultados experimentais e os previstos pelo observador.

Tabela 6 – Valores otimizados de θ e θ_2 para o sistema MMA / BA / MAA

	R2	R3	R4	R4A	R5	R6
θ	0,05	0,05	0,05	0,051	0,809	0,902
θ_2	0,05	0,05	0,02	0,002	0,0005	0,0004

A otimização dos valores de θ e θ_2 foi feita utilizando-se a técnica da otimização não linear, descrita na seção 3.5.3 .

Na Figura 24 e na Figura 25 são mostradas as curvas de conversão individual para as reações R4 e R4A respectivamente.

Embora possa ser observada, a deriva de composição existente para esse sistema pode ser considerada pequena, tendo em vista que se trabalhou sob as condições ótimas de formulação e processo estabelecidas por Guimarães, em 2002.

Os valores experimentais das conversões de MMA e de BA para reações em processo semicontínuo, obtidos via cromatografia gasosa, estão coerentes com os obtidos por Othman e colaboradores em 2003, para esse mesmo sistema.

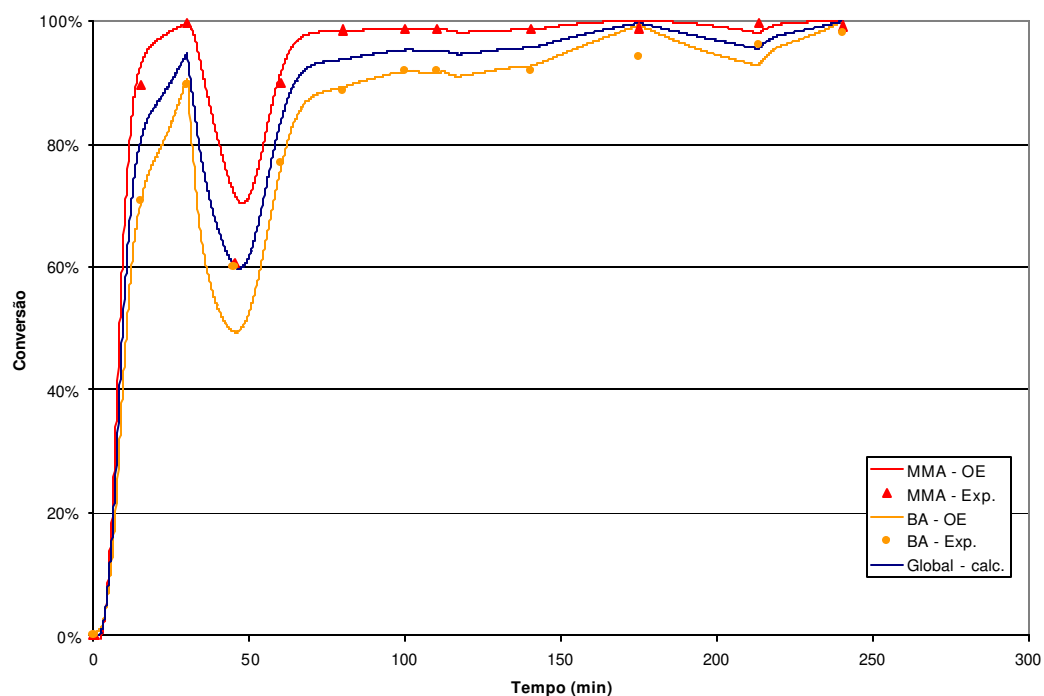


Figura 24 – Conversões individuais obtidas pelo OE para a reação R4

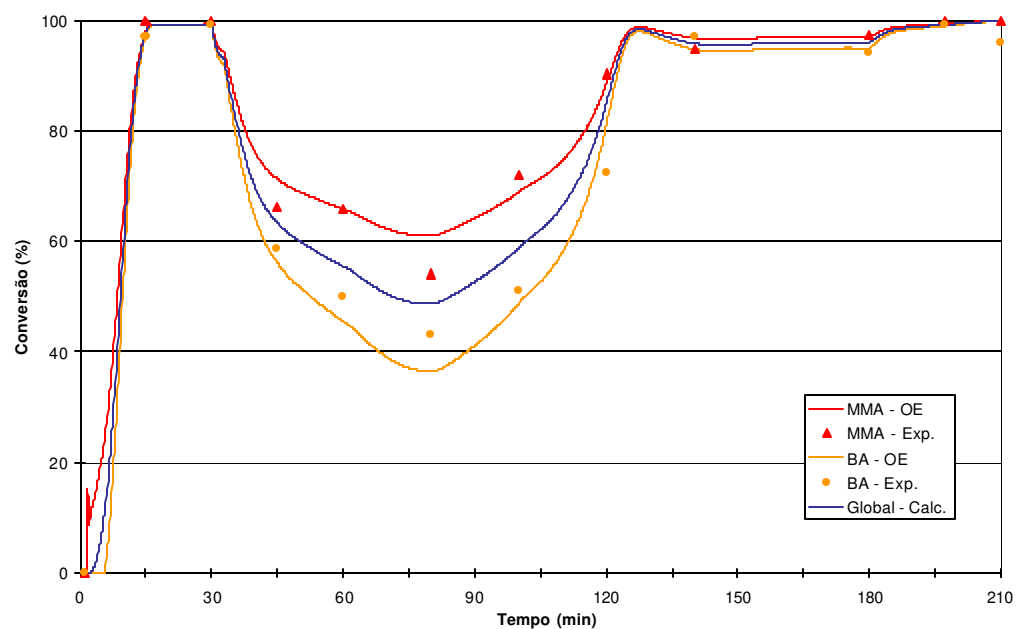


Figura 25 – Conversões individuais obtidas pelo OE para a reação R4A

Na Figura 26 e na Figura 27 são mostradas as curvas de conversão individual obtidas através do observador de estado para as reações R5 e R6, respectivamente.

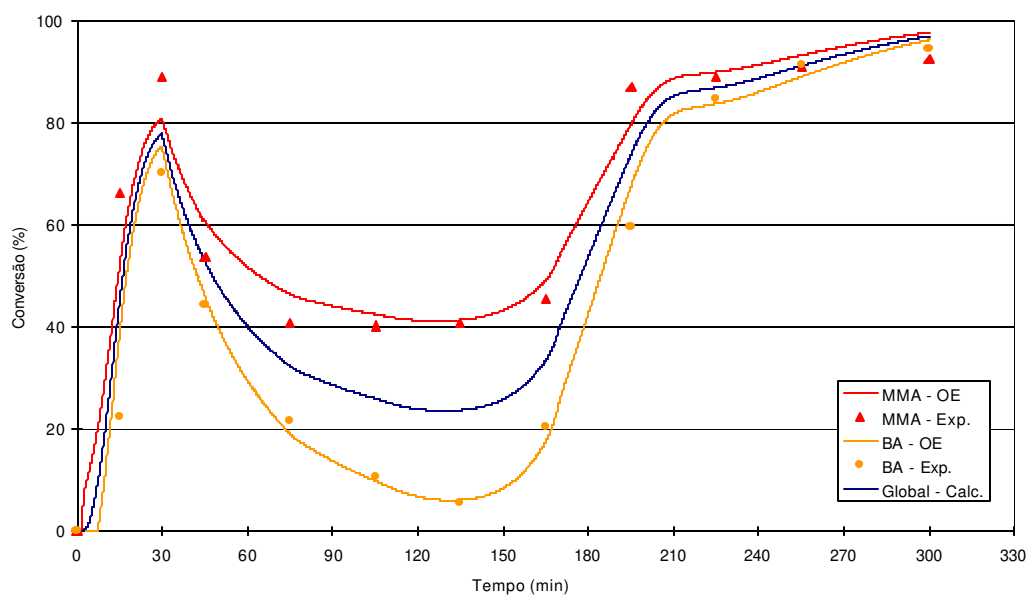


Figura 26 – Conversões individuais obtidas pelo OE para a reação R5

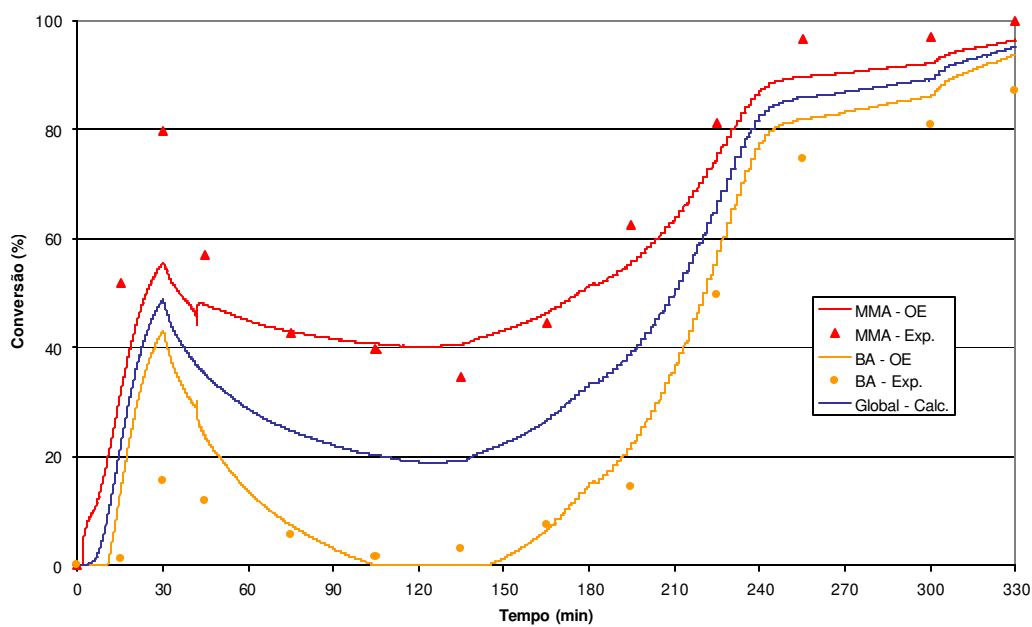


Figura 27 – Conversões individuais obtidas pelo OE para a reação R6

É importante salientar que, mesmo com o ajuste dos parâmetros do observador de estado, muitas vezes as curvas de conversão individual por ele previstas é apenas razoável, como pode ser observado na Figura 27. Esse problema pode estar relacionado com o fato de o observador de estado utilizado ser aquele desenvolvido para monômeros insolúveis em água. Vale lembrar que, segundo Othman *et al.* (2000), esse observador funciona bem tanto para monômeros insolúveis em água como para aqueles parcialmente solúveis, como é o caso do MMA (ver Tabela 2).

A necessidade de ajustes freqüentes nos parâmetros dos observadores pode se apresentar como uma desvantagem da utilização desse método, tendo em vista que a dependência desses parâmetros se deu mesmo quando a única variável em questão foi a quantidade de emulsificantes no início da reação, como se vê na comparação das reações R5 e R6, ou ainda quando a variável modificada foi a temperatura, que é o caso das reações R4 e R5.

4.1.4. Conversões individuais obtidas pelas redes neurais artificiais

Nessa seção serão apresentados os resultados de conversão individual de polimerização obtidos através das RNA's para o sistema MMA / BA / MAA. Da mesma forma que no item anterior, e pelo mesmo motivo, para efeito de cálculo, o sistema foi considerado como um sistema binário de MMA e BA.

Para esse sistema, diversas arquiteturas de RNA's foram testadas, entretanto, como muitas arquiteturas apresentaram resultados muito aquém do desejado e sabendo que, quando se trabalha com RNA's, um grande número de testes se faz necessário até que se chegue na arquitetura básica conveniente, apenas duas redes serão apresentadas para esse sistema.

A arquitetura básica das RNA's utilizadas é a que se conhece como Rede Neural Artificial Alimentada Adiante, função de transferência sigmoideal, treinada pelo algoritmo de retro-propagação, ou, do inglês, "*Feed-forward Backpropagation Artificial Neural Network*", que consiste basicamente de uma rede através da qual as informações fluem da camada de entrada para a camada de saída e cujo treinamento é feito pela propagação do erro no sentido inverso, para o ajuste dos pesos dos neurônios da rede.

Trabalhou-se com uma camada de entrada com 6 variáveis independentes, uma camada oculta com 4 ou 5 neurônios e uma camada de saída com duas variáveis dependentes, conforme pode ser visto na Tabela 7.

Tabela 7 – Esquema de variáveis usadas nas RNA's (MMA / BA / MAA)

Variáveis Independentes (Entrada)	Tempo	Temperatura Interna	Temperatura de Entrada	Temperatura de Saída	Massa de pré-emulsão	Conversão Global
Variáveis Dependentes (Saída)	Conversão de MMA			Conversão de BA		

Na tabela acima, Temperatura Interna é a temperatura do meio reacional durante a reação, Temperatura de Entrada e Temperatura de Saída são, respectivamente, as temperaturas na entrada e na saída da camisa do reator.

Utilizou-se apenas uma camada oculta pois, segundo a literatura, com essa arquitetura, uma rede neural artificial pode ser considerada um aproximador universal (Cybenko, 1989 e Hornik, 1993). O algoritmo utilizado para o treinamento foi o de retro-propagação modificado de Levenberg-Marquardt pois, além de ser mais rápido e eficiente que o algoritmo de retro-propagação tradicional, dentre os algoritmos alternativos para tornar a tarefa de treinamento mais eficiente, esse é um dos mais profícuos (Hagan e Menhaj, 1995).

Conforme citou Nascimento (Nascimento *et al.*, 2000) há duas possibilidades de estabelecer o conjunto de dados de treinamento de uma rede neural. Quando se possui um modelo fenomenológico do processo em questão, pode-se utilizar esse modelo para a geração de dados; a outra alternativa é a utilização exclusiva de dados experimentais para o treinamento.

Nesse estudo havia a possibilidade de utilização de qualquer uma das alternativas mencionadas acima, pois o observador de estado poderia ser utilizado para a geração de dados de conversão experimental, porém, tendo em vista o fato de se objetivar a criação de uma metodologia independente do observador de estado para o cálculo de conversões individuais e a necessidade de ajustes dos parâmetros θ do observador para o processo semicontínuo, optou-se pela utilização apenas de dados experimentais de conversão individual para o conjunto de treinamento.

Várias redes foram testadas para esse sistema, sempre com uma camada oculta, porém variando-se a quantidade de neurônios nessa camada. Foi utilizada a técnica de diminuir sistematicamente o número de neurônios na camada oculta, proposta por Zorzeto *et al.*, em 2000, até que se atinja um número mínimo que apresente bons resultados. Desse processo, duas RNA's serão apresentadas para esse sistema, a primeira, chamada de RNA1, com arquitetura 6:5:2 (seis variáveis de entrada, cinco neurônios na camada oculta e duas variáveis na camada de saída), foi treinada apenas com os dados experimentais levantados durante os experimentos R2, R4 e R5.

A segunda rede testada, chamada de RNA2 e com arquitetura 6:4:2, foi treinada com o mesmo conjunto de dados da RNA1 com um diferencial: foi

utilizada uma expansão do conjunto de dados através da interpolação linear entre os dados experimentais de conversão individual para que se pudesse avaliar o efeito do tamanho do conjunto de treinamento nos resultados obtidos pois, Kuroda e Kim mostraram, em 2002, que a quantidade de dados de treinamento é de fundamental importância na eficiência do aprendizado e na adaptabilidade de redes usadas para o controle de temperatura de reatores de polimerização em batelada. A interpolação foi feita apenas para as conversões individuais, uma vez que, com o sistema de aquisição de dados utilizado, havia dados de temperaturas e, por consequência, de conversão global registrados a cada 10 segundos de reação. Conforme citado no capítulo anterior, a expansão do conjunto de dados foi utilizada com sucesso e relatada na literatura como uma maneira de melhorar o desempenho de uma RNA (Zhang e Subbarayan, 2002).

Em ambas as redes, foi utilizado um conjunto de validação cruzada contendo 15% dos dados de treinamento e um critério de parada, conforme descrito na seção 3.5.4.2, como forma de evitar o “*overfitting*”.

Os dados acerca das RNA's utilizadas nesse sistema (MMA / BA / MAA) podem ser vistos esquematicamente na Tabela 8.

Tabela 8 – Dados das RNA's usadas para o sistema MMA / BA / MAA

	Conjunto de Treinamento	Número de dados no Conjunto de Treinamento	Arquitetura	Número de pesos
RNA1	R2 + R4 + R5	34	6:5:2	40
RNA2	R2 + R4 + R5 expandido	244	6:4:2	32

É importante esclarecer que, durante os trabalhos de treinamento da rede, foi feita uma tentativa de utilizar conjuntos de dados separados para o sistema batelada e semicontínuo, mas essa sistemática não foi levada adiante pois os resultados para ambos os sistemas foram muito piores do que aqueles obtidos com o treinamento realizado com dados dos dois sistemas de reação juntos. Esse fato mostrou que a diversidade de tipos de dados apresentados a essa rede

durante o treinamento é importante para a sua capacidade de aprendizado e generalização.

Nas figuras que se seguem, apenas os dados de conversão individual serão apresentados, suprimindo-se as curvas de conversão global, pois aqui, ao contrário da seção anterior, o objetivo principal é apenas ressaltar a concordância entre os dados experimentais e previstos, sem haver a preocupação em mostrar a deriva de composição existente no sistema, assunto já discutido anteriormente.

Para geração das curvas de conversão individual através das RNA's em todo o presente trabalho, foram utilizados os dados dos grupos de treinamento e de validação, como conjunto de dados de entrada das redes.

A Figura 28 e a Figura 29 mostram os resultados da RNA1 e RNA2 para a reação R2, respectivamente. Nesse caso, pode-se notar que a RNA2 produz, conforme o esperado, melhores resultados do que a RNA1 pois, segundo Tetko *et al.* (1995), a capacidade de generalização de uma rede aumenta proporcionalmente com o aumento do número de dados de treinamento até um determinado limite inerente a cada sistema.

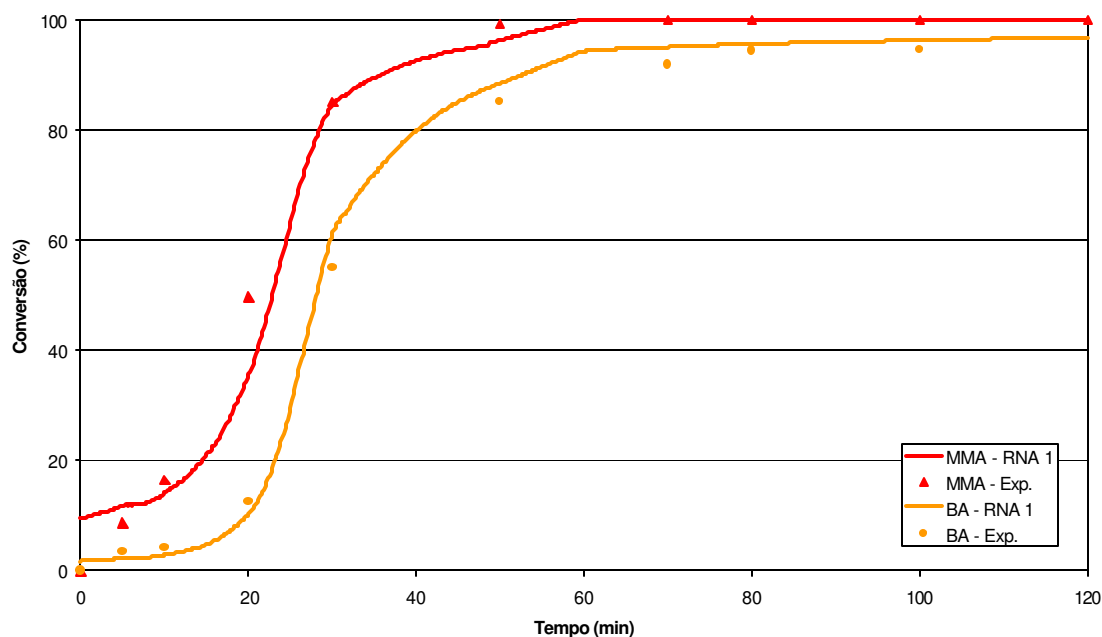


Figura 28 – Curvas de conversão individual obtidas pela RNA1 para a R2

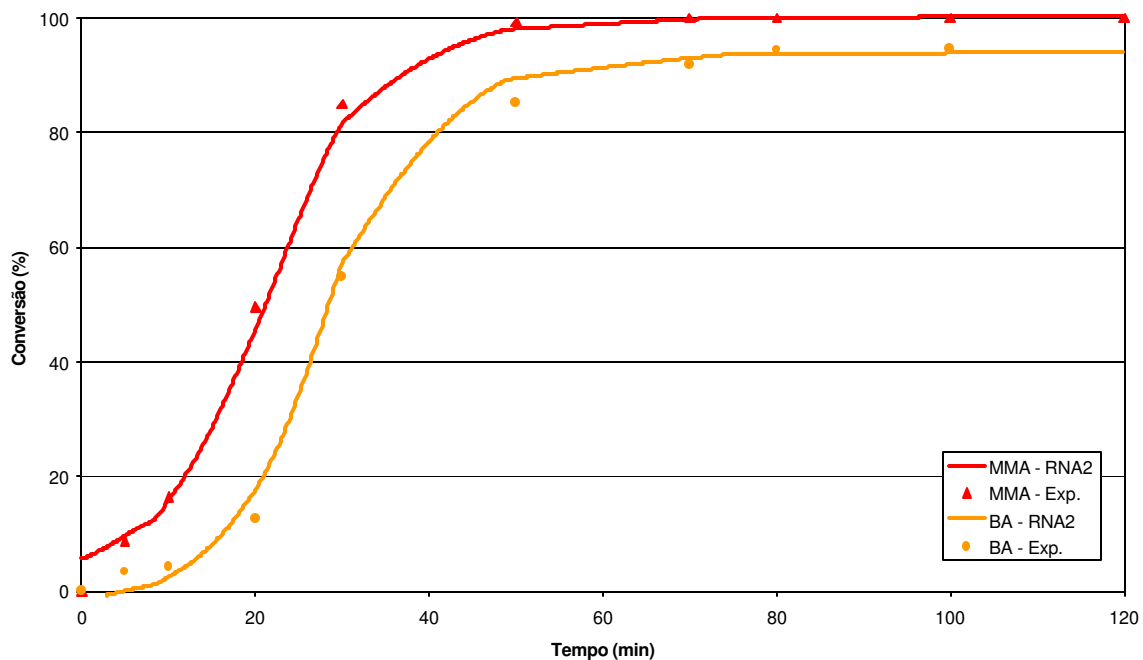


Figura 29 – Curvas de conversão individual obtidas pela RNA2 para a R2

Na Figura 30 e na Figura 31, em que estão mostradas as conversões previstas para a R3 pela RNA1 e RNA2, respectivamente, nota-se também que a RNA2 tem desempenho melhor que a RNA1. Nesse caso porém, é importante lembrar que a reação R3 não foi apresentada às redes em seu treinamento, o que começa a mostrar que as duas redes adquiriram boa capacidade de generalização e aprendizado.

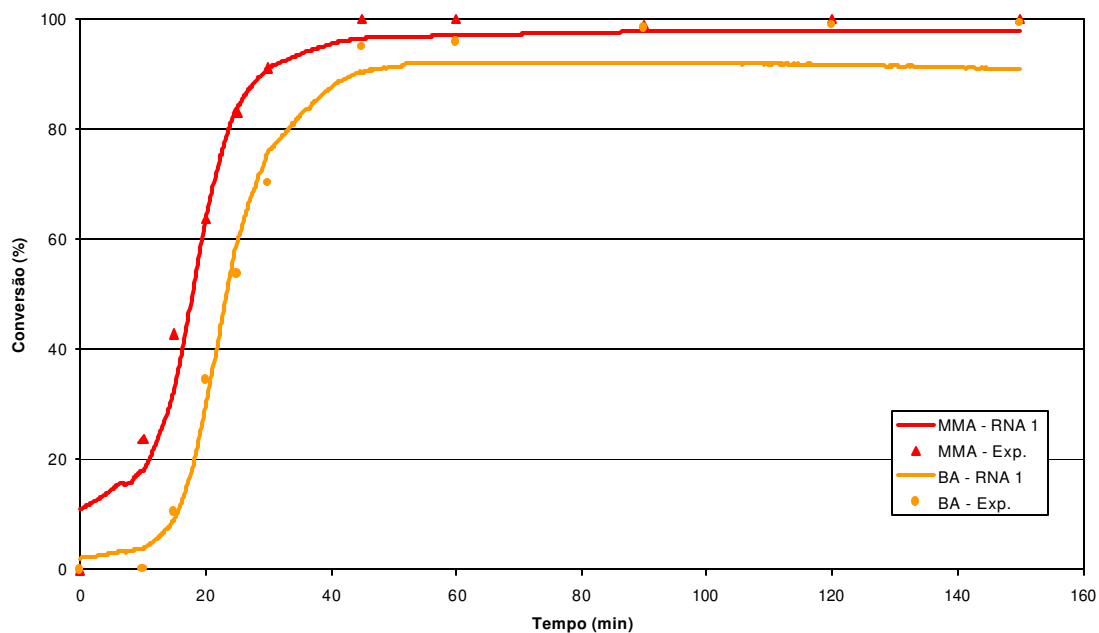


Figura 30 – Curvas de conversão individual obtidas pela RNA1 para a R3

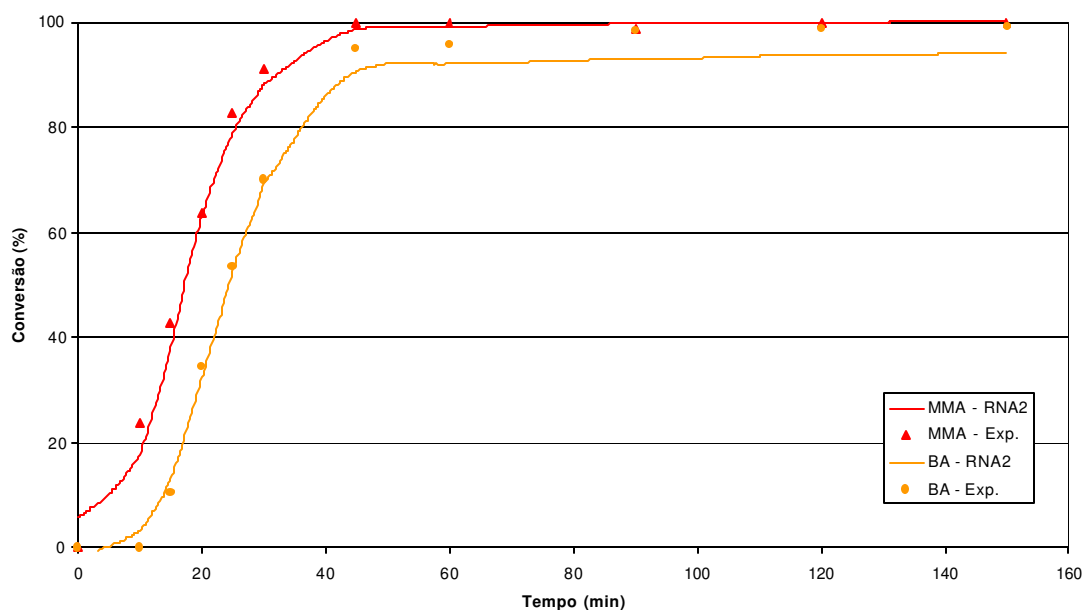


Figura 31 – Curvas de conversão individual obtidas pela RNA2 para a R3

A Figura 32 e a Figura 33 trazem as curvas de conversões individuais para o primeiro sistema de reação em processo semicontínuo, a reação R4, na qual o estudo passa a ser mais interessante sob o aspecto da não linearidade. Também

aqui, como em todas as reações a seguir a RNA2 apresentou melhor performance que a RNA1.

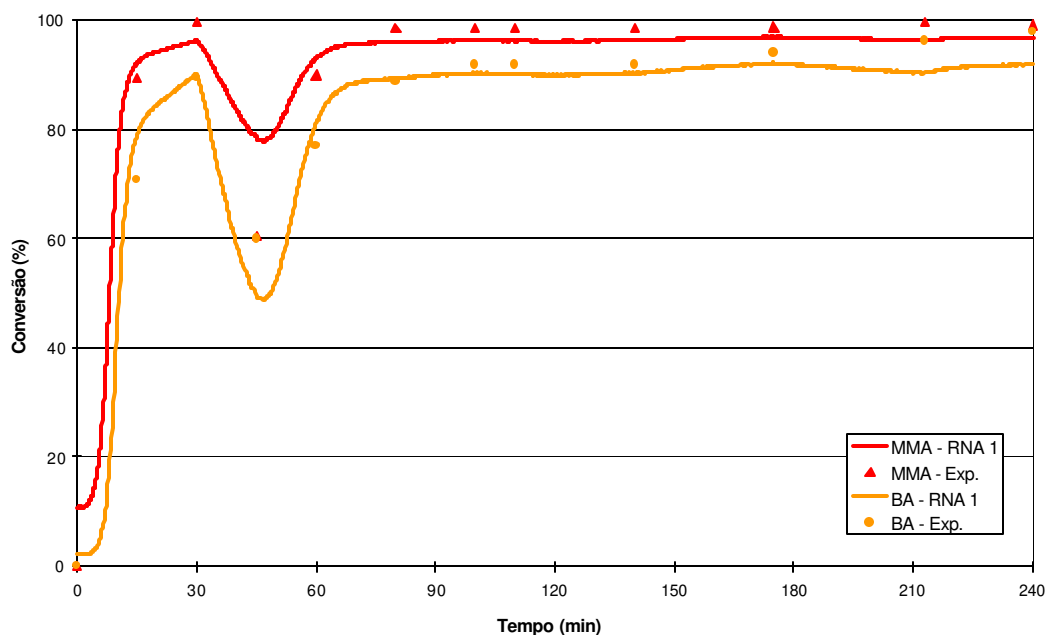


Figura 32 – Curvas de conversão individual obtidas pela RNA1 para a R4

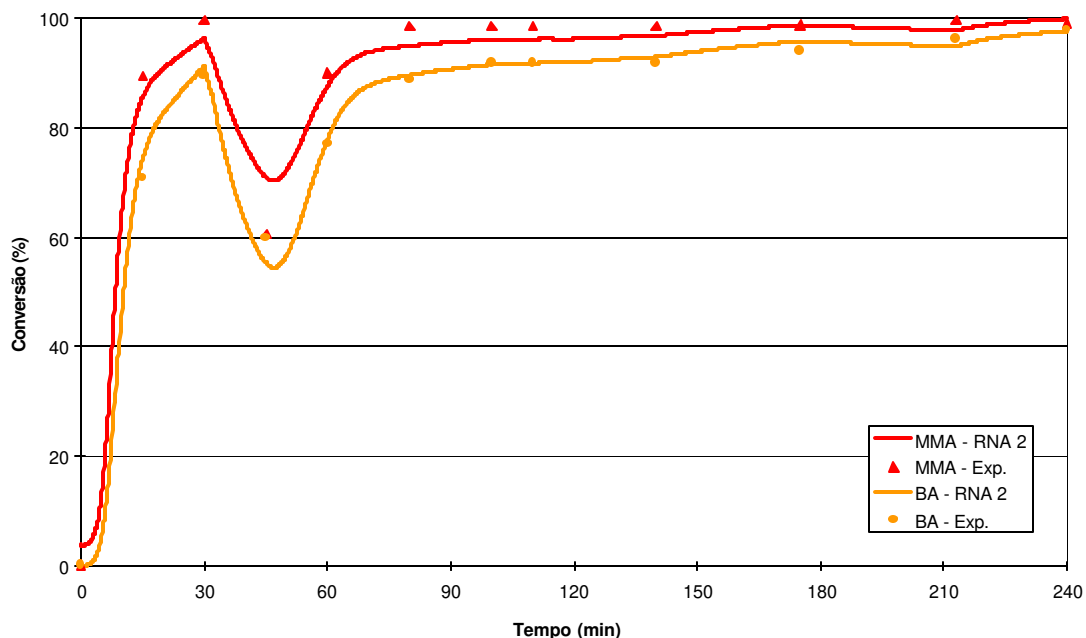


Figura 33 – Curvas de conversão individual obtidas pela RNA2 para a R4

Na observação da Figura 34 e da Figura 35, em que se mostram as curvas previstas pelas duas RNA's em estudo para a reação R4A, chega-se ao ponto em que se pode ver a real potencialidade de ambas as redes para a

inferência de dados de conversões individuais. As curvas de conversão individual obtidas com a RNA2 são praticamente idênticas àsquelas obtidas pelo Observador de Estado (Figura 25) e concordam de forma excelente com os dados experimentais. Esse fato mostra que o grau de generalização da RNA2 é muito bom, tendo em vista que, apenas mediante a modificação dos dados de temperaturas gerada pela presença do inibidor nos monômeros não destilados, a rede foi capaz de prever conversões individuais muito próximas à realidade para esses monômeros. Esse fato é de grande importância para esse trabalho e será objeto de estudo mais aprofundado ao final dessa seção.

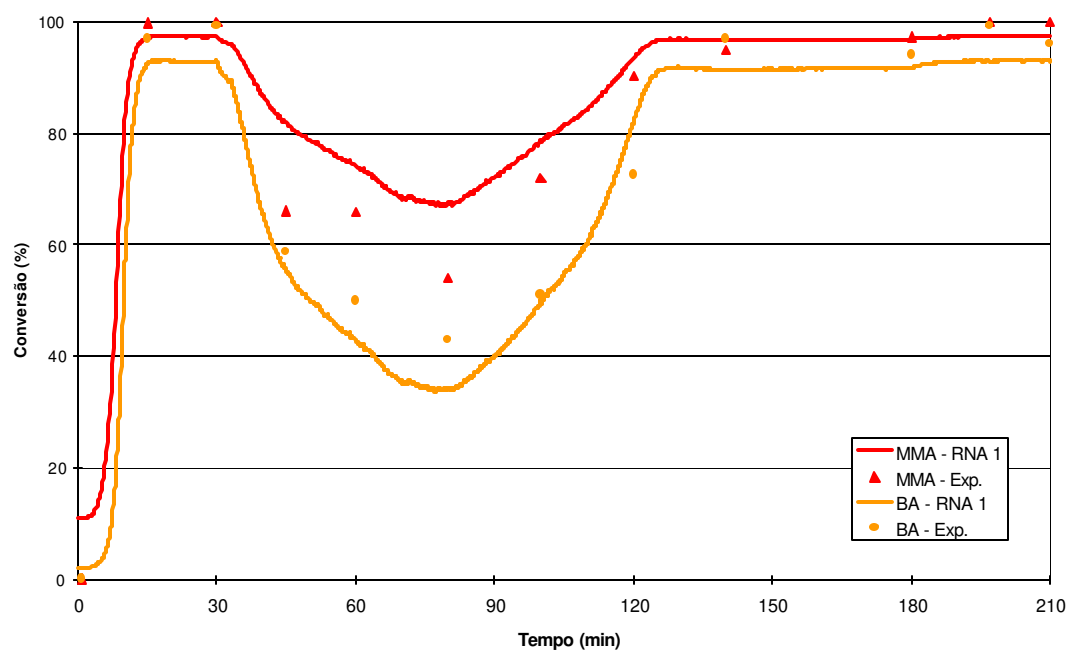


Figura 34 – Curvas de conversão individual obtidas pela RNA1 para a R4A

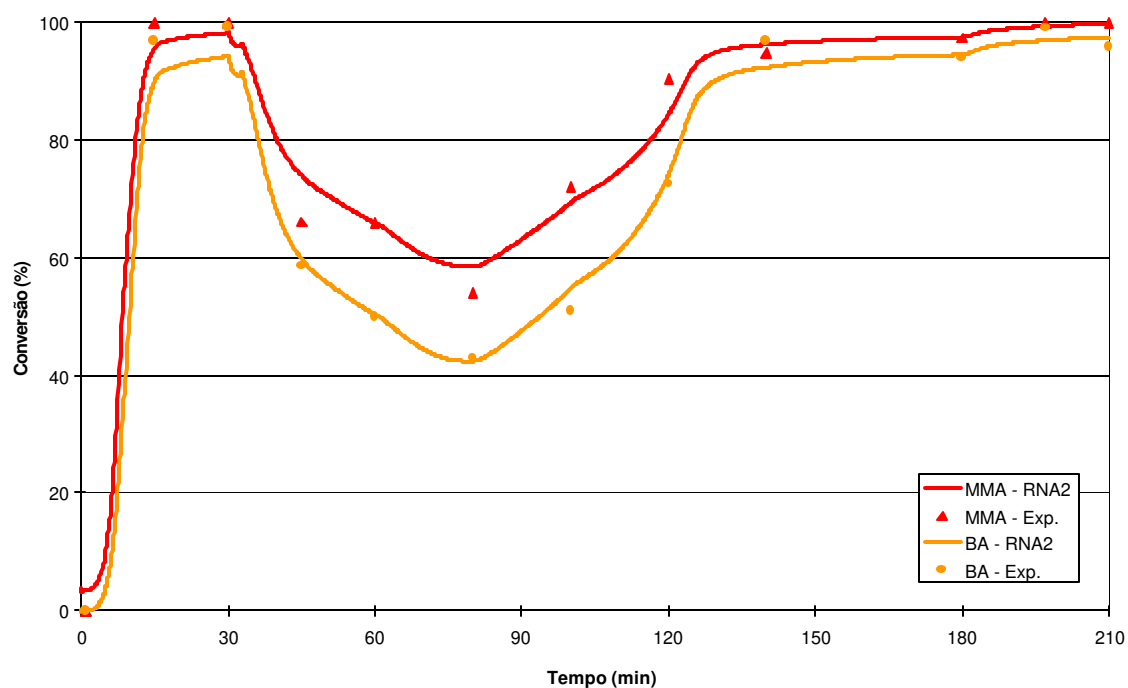


Figura 35 – Curvas de conversão individual obtidas pela RNA2 para a R4A

A Figura 36 e a Figura 37 trazem, respectivamente, os resultados obtidos pelas redes RNA1 e RNA2 para a reação R5.

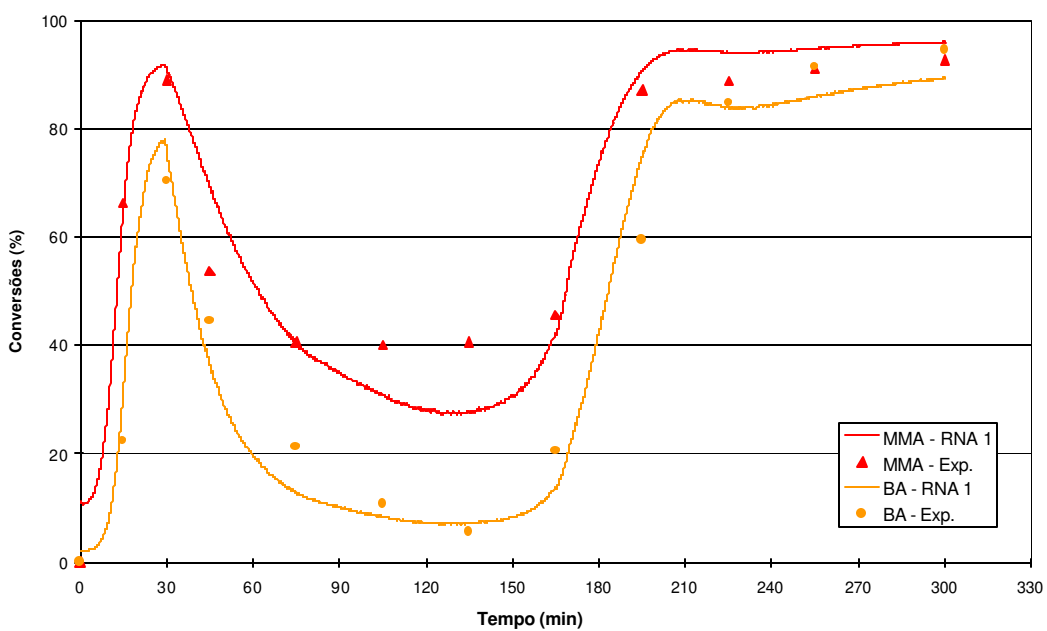


Figura 36 – Curvas de conversão individual obtidas pela RNA1 para a R5

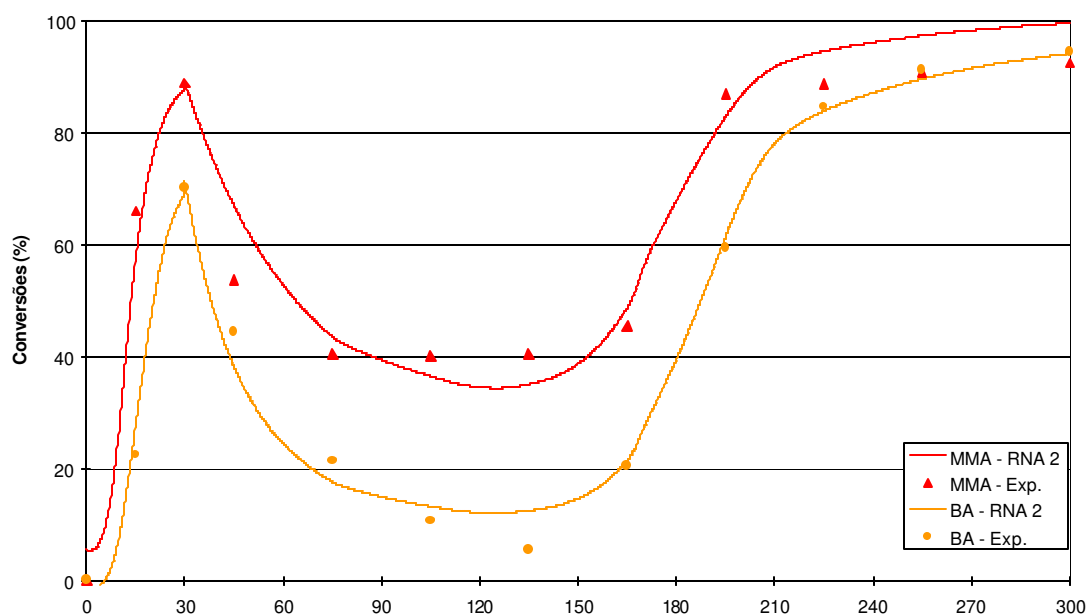


Figura 37 – Curvas de conversão individual obtidas pela RNA2 para a R5

Finalmente, para esse sistema, são mostradas a seguir na Figura 38 e na Figura 39 os resultados previstos pelas redes 1 e 2 para a reação R6. Novamente aqui, fica evidenciada capacidade de aprendizado e generalização das redes em estudo, particularmente da RNA2, que apresentou melhores resultados para todas as reações conforme já mencionado. A reação R6 também não fez parte do grupo de treinamento e tem características bastante diferentes das anteriores, mesmo assim, a RNA2 previu bons resultados para esse sistema.

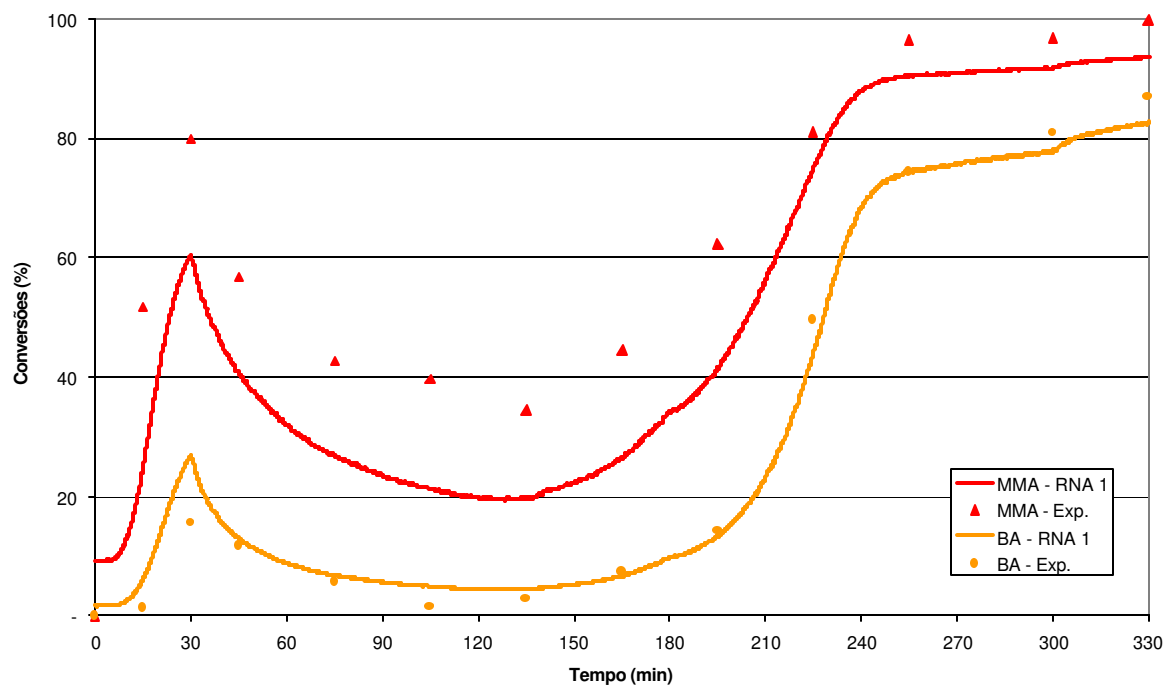


Figura 38 – Curvas de conversão individual obtidas pela RNA1 para a R6

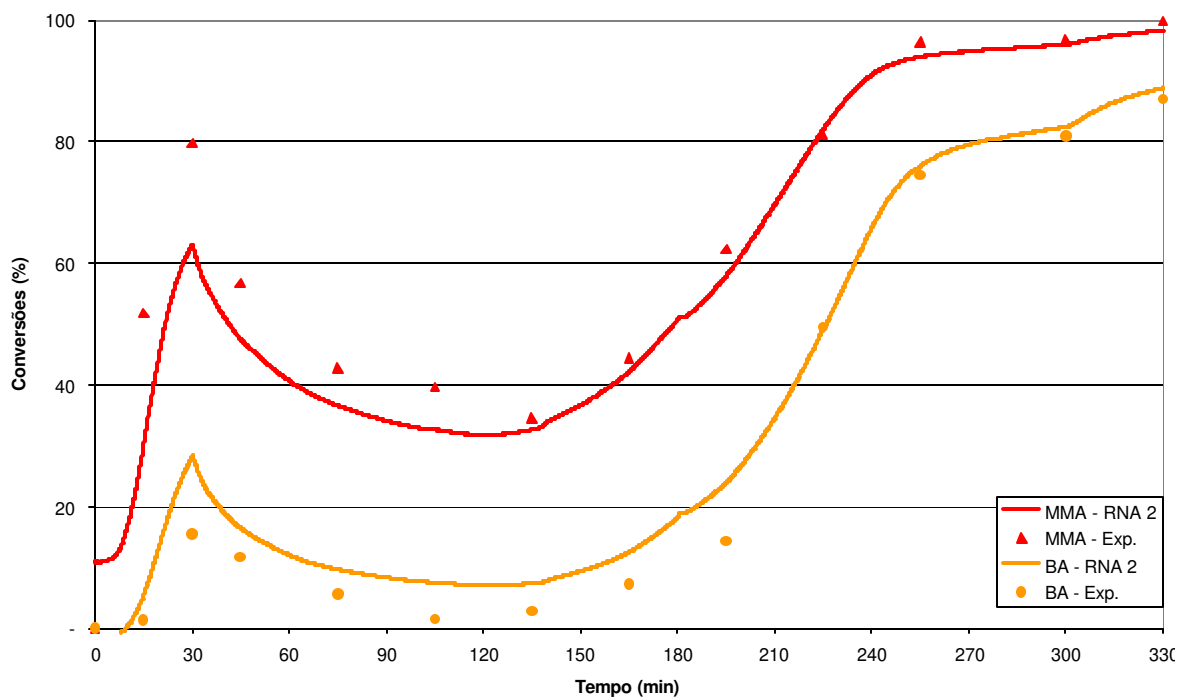


Figura 39 – Curvas de conversão individual obtidas pela RNA2 para a R6

Visando identificar a importância relativa de cada variável de entrada para previsão de cada variável de saída, foi utilizada a metodologia desenvolvida por Garson (1991) e descrita na seção 3.5.4.3 , segundo a qual se faz a partição dos valores dos pesos das conexões sinápticas entre a camada de entrada e a camada oculta e, posteriormente, entre a camada oculta e a camada de saída da rede, revelando através dos valores dos pesos, a contribuição relativa de cada variável de entrada para o resultado final.

A Tabela 9 mostra esses resultados para a RNA1 e a Tabela 10 para a RNA2. A análise dessas tabelas mostra que a conversão global é, para as duas redes, a variável de entrada de maior contribuição, mostrando que qualquer tentativa de controle de composição, mesmo que feito a partir de resultados gerados por uma RNA, é muito dependente do correto balanço de massa e energia realizado na primeira etapa da estratégia mostrada na Figura 12, ressaltando assim, a importância da utilização do sistema híbrido no controle da composição das cadeias poliméricas.

Além disso, nota-se que ao trabalhar com menos neurônios, caso da RNA2, a contribuição relativa da temperatura de entrada da camisa do reator (TE) passa a ser maior que a da variável tempo. Pode-se apenas conjecturar a respeito desse fato, tendo em vista que os processos de aprendizado pelos quais passam os dados ao fazerem o caminho da entrada até a saída da rede vão além de simples operações aritméticas e ainda são um tanto obscuros. No entanto, as relações entre as RNA's e a cognição são conhecidas de longa data, haja vista a própria inspiração do neuropsiquiatra McCulloch (McCulloch, 1943) para a criação da primeira RNA de que se tem notícia. Sob esse aspecto a tentativa de explicação pode vir do fato de que, com menos neurônios, a RNA2 foi obrigada a se ancorar mais em dados relacionados ao fenômeno físico da calorimetria do que no simples aumento linear do tempo para chegar ao aprendizado que ela demonstrou ter adquirido.

Tabela 9 – Contribuição relativa das variáveis de entrada para os resultados da RNA1 (6:5:2)

Variáveis de entrada	Importância Relativa	
	p/ BA	p/ MMA
Tempo	10.68%	13.34%
TI	11.56%	12.47%
TE	8.95%	9.25%
TS	14.85%	12.01%
Massa	9.72%	12.15%
C.Global	44.23%	40.78%

Tabela 10 – Contribuição relativa das variáveis de entrada para os resultados da RNA2 (6:4:2)

Variáveis de entrada	Importância Relativa	
	p/ BA	p/ MMA
Tempo	8.30%	9.93%
TI	11.22%	10.68%
TE	12.58%	14.27%
TS	13.22%	15.13%
Massa	9.68%	9.56%
C. Global	45.00%	40.44%

4.1.5. Comparação entre resultados do OE e da RNA

Zhang e Friedrich mostraram, em 2003, que a quantidade de dados no conjunto de treinamento é um dos fatores que mais influenciam na qualidade dos resultados produzidos por uma rede. Tendo em vista que a RNA2 foi, sob todos os aspectos, a que melhores resultados produziu, confirmando a afirmação feita pelos autores acima citados, nesse tópico a comparação entre os resultados do observador de estado e da rede neural artificial será sempre feita tomando essa rede como padrão.

Para as reações feitas em sistema batelada, reações R2 e R3, pode-se avaliar através da comparação entre a Figura 22 e a Figura 29 e entre a Figura 23 e a Figura 31 que a RNA falha na previsão da composição no início da reação, o que nunca acontece com o OE, porém, no transcorrer da reação de forma geral, a RNA apresenta resultados mais próximos dos experimentais que o OE, com exceção da previsão da conversão final do BA para a R3, cujos resultados da RNA ficam ligeiramente abaixo dos previstos pelo OE e dos experimentais.

Nos sistemas de reação realizados em processo semicontínuo, em que a não linearidade é mais contundente, a boa atuação da RNA fica muito evidenciada, não só pelos fatos já mencionados das boas curvas obtidas para sistemas com os quais a rede não foi treinada, ou seja, já em regime de produção de dados, mas também pelo fato de as curvas de conversão individual previstas pela RNA serem, por vezes, melhores em termos de sua aproximação com os dados experimentais que as obtidas pelo OE.

Tomando-se como exemplo a reação R4A, (relembrando, aquela cujos monômeros não foram purificados e que não fez parte do grupo de treinamento da rede), será feita uma análise mais detalhada dos dados para que a comparação não se limite apenas no aspecto visual da aproximação entre curvas e dados experimentais.

Na Figura 40 e na Figura 41 são mostradas as correlações entre as curvas de conversão individual para os monômeros MMA e BA, respectivamente, e como se pode observar há uma boa concordância entre os dois métodos. Para essas curvas, o coeficiente de correlação foi de 0,9934 para o MMA e 0,9928 para o BA.

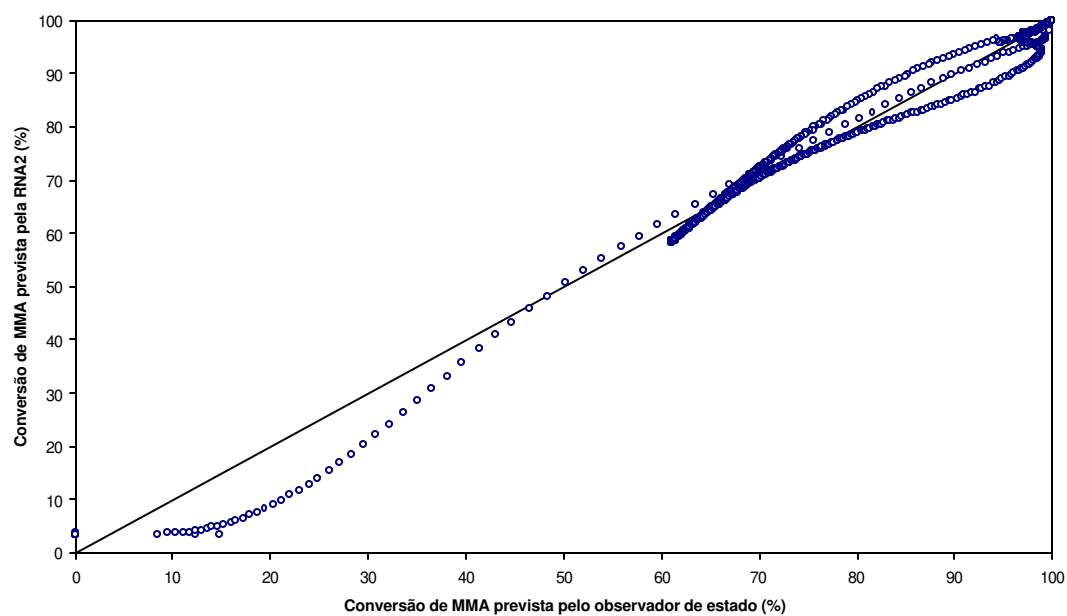


Figura 40 – Correlação entre resultados obtidos pela RNA2 e OE para o monômero MMA da reação R4A

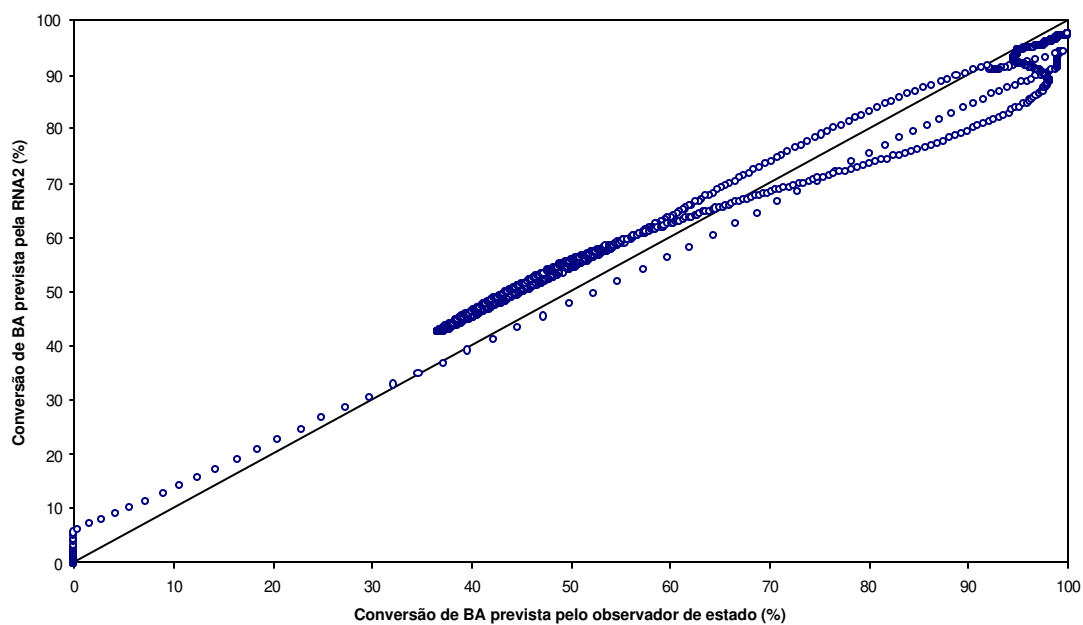


Figura 41 – Correlação entre resultados obtidos pela RNA2 e OE para o monômero BA da reação R4A

Na Figura 42 é feita uma comparação geral entre a atuação da RNA2 e do OE para a reação R4A. Aqui fica mais evidente que, além da correlação entre as curvas modeladas ser boa, a relação dessas curvas com os dados experimentais é melhor para a RNA2 com relação ao monômero BA e melhor para o OE com relação ao monômero MMA, afirmação que pode ser confirmada nos dados mostrados na Tabela 11. Desta forma pode-se, com segurança, afirmar que a previsão de conversões individuais pela RNA2 é tão boa quanto aquela feita com o OE, já que o valor médio das correlações entre dados experimentais e dados dos dois modelos é praticamente idêntico.

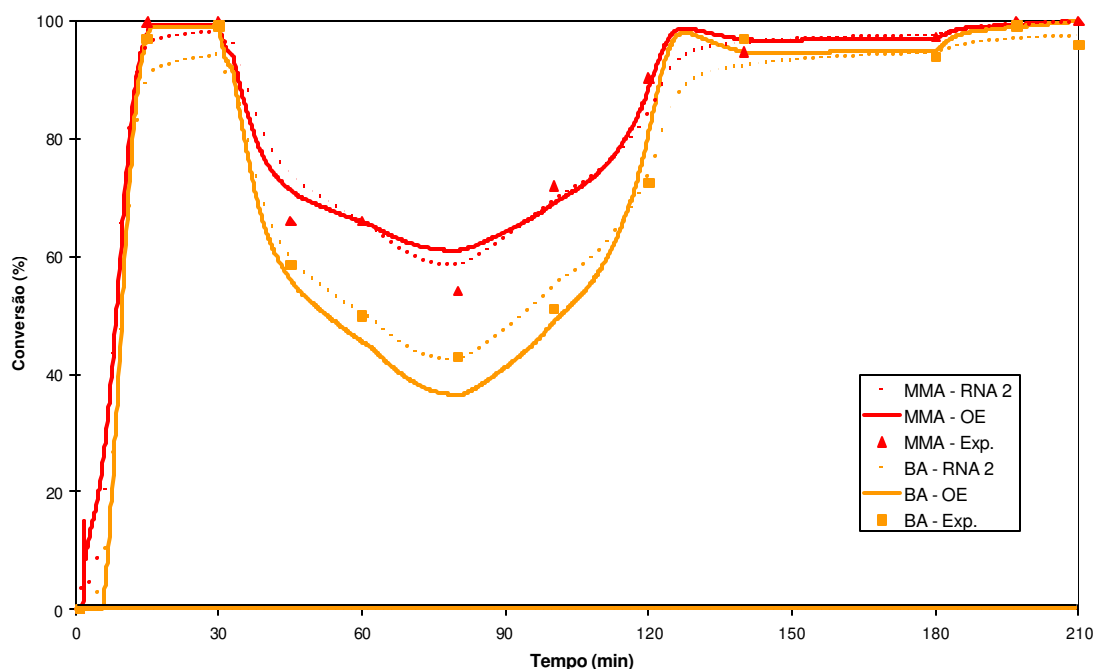


Figura 42 – Comparação entre RNA2 e OE para a R4A

Tabela 11 – Comparação estatística entre dados experimentais e previstos pela RNA2 e OE para a R4A

		RNA2		OE	
		BA	MMA	BA	MMA
Diferença	mínima	0,03	0,04	0,00	0,00
	máxima	6,96	7,99	8,71	7,00
	média	2,37	2,73	2,70	1,83
Correlação	individual	0,9956	0,9931	0,9936	0,9954
	média	0,9944		0,9945	

4.2. Sistema MMA / VAc

O segundo sistema em estudo nesse trabalho é formado pelos monômeros metacrilato de metila (MMA) e acetato de vinila (VAc). Existem muitos estudos na literatura a respeito dessa copolimerização (Zollars, 1979; Guyot *et al.*, 1988; Urretabizkaia e Asua, 1994; Dubé, 1995) entretanto, a maioria emprega monômeros destilados. Nesse trabalho optou-se por realizar as reações com os monômeros não purificados, ou seja, da forma como foram recebidos da indústria, para que os resultados fossem mais reais segundo as condições industriais de reação.

Por apresentar uma grande deriva de composição, causada pela enorme diferença de reatividade entre os monômeros (Tabela 2, Dubé, 1995). esse sistema foi escolhido como objeto de estudo. Além disso, o fato de o VAc ser mais solúvel em água que o MMA pesou bastante na escolha pois, dessa forma, pode-se testar até que ponto o comportamento do observador de estado para monômeros insolúveis é bom quando aplicado a sistemas em que os monômeros sejam parcialmente solúveis (Othman, 2000).

Nesse sistema, objetivou-se ainda o teste da capacidade das RNA's em prever conversões individuais de polimerização tendo duas variáveis a mais do que o sistema anterior – as de composição dos monômeros na formulação do látex. Dessa forma o estudo foi dividido em duas partes, primeiro foram feitas três reações em sistema batelada, com teores de sólidos de 20% e com proporções em massa de 30%:70%, 50%:50% e 70%:30%, segundo o descrito na Tabela 12.

Tabela 12 – Plano geral de experimentos do sistema MMA / VAc

Reação	R1A	R2A	R3A	R4A	R5A	R6A	R7A
Processo	batelada	batelada	batelada	semicontínuo	semicontínuo	semicontínuo	semicontínuo
% MMA	50	70	30	50	50	70	30
% VAc	50	30	70	50	50	30	70
Tempo total de reação	2,5 h	2,5 h	2,5 h	3,5 h	6 h	6 h	6 h
Tempo de adição de pré-emulsão	-	-	-	2 h	4 h	4 h	4 h
Temperatura (°C)	60	60	60	60	70	70	70
Teor de Sólidos (%)	20	20	20	50	50	50	50
Observações				Reação desprezada			Reação não chegou ao final

A segunda parte do estudo foi composta por reações feitas em sistema semicontínuo visando atingir um látex final com 50% de sólidos. Planejou-se uma primeira reação nesse sistema com temperatura de 60°C e tempo de adição da pré-emulsão de 2h, condições baseadas no trabalho de Dubé (Dubé, 1995), embora esse autor não tenha realizado suas copolimerizações em emulsão e as tenha feito com monômeros purificados.

Essa reação, chamada de R4A, foi desprezada pois, nas condições em que foi planejada, apresentou um grande acúmulo de VAc sem reagir durante toda a reação, devido à ação inibidora do MMA, muito mais reativo. Ao final da adição da pré-emulsão, praticamente todo o VAc adicionado ainda estava por reagir, uma hora depois de terminada a reação do MMA, uma grande elevação na temperatura causada pela repentina reação do VAc (de 60°C para 95°C) fez com que todo o sistema, nesse momento, muito rico nesse monômero, entrasse em ebulição, vertendo-se para fora do reator e perdendo toda estabilidade coloidal.

Tanto Guyot *et al.*, em 1988, quanto Urretabizkaia e Asua, em 1994, já haviam tratado desse sistema reacional, mostrando que existe uma tendência de acúmulo do VAc no reator enquanto houver MMA por reagir. Esse problema foi contornado aumentando-se a temperatura de reação para 70°C e diminuindo-se a vazão de adição da pré-emulsão ao reator durante a etapa semicontínua da reação, dessa forma o acúmulo de VAc, embora não tenha sido totalmente

evitado, foi minimizado a ponto de permitir o acompanhamento da reação do início ao fim.

A Tabela 13 e a Tabela 14 mostram as formulações utilizadas nas reações estudadas nessa parte do trabalho.

Tabela 13 – Formulações das reações em processo batelada - MMA / VAc

REAGENTES	R1A / g	R2A / g	R3A / g
MMA	200,11	280,63	120,33
VAc	199,85	120,00	280,36
PPS	2,01	2,01	2,01
IGEPAL CO850	12,06	12,04	12,05
SLS	6,01	6,00	6,01
SIPOMER COPS-I	2,01	2,00	2,00
ÁGUA	1688,00	1688,00	1688,00
TOTAL	2110,05	2110,68	2110,76

Tabela 14 – Formulações das reações em processo semicontínuo – MMA / VAc

Reagentes	R5A / g		R6A / g		R7A / g	
	Pré-batelada	Pré-emulsão	Pré-batelada	Pré-emulsão	Pré-batelada	Pré-emulsão
MMA	112,36	629,90	157,77	879,50	67,50	374,40
VAc	112,65	627,90	67,50	375,50	157,60	878,50
PPS	1,1216	6,13	1,1234	6,12	1,1227	6,12
IGEPAL CO850	6,52	20,02	6,55	20,03	6,55	20,05
SLS	3,26	10,02	3,28	10,05	3,26	10,04
SIPOMER COPS-I	1,10	3,35	1,10	3,35	1,09	3,35
ÁGUA	963,60	550,05	883,37	534,05	883,40	550,00
TOTAL	1200,62	1847,37	1200,69	1828,60	1200,52	1842,46

A reação R7A, com 50% de sólidos e com 70% em massa de VAc, também apresentou grande acúmulo desse monômero, dessa vez porém, o único problema de ordem operacional ocorrido foi o fato de o látex perder a estabilidade coloidal ao final da reação, coagulando em forma de uma grande massa no fundo do reator. Entretanto, como o escopo principal do trabalho é a predição da composição polimérica, essa reação foi mantida porque apresentou condições de acompanhamento calorimétrico e de composição até a retirada da última amostra do meio reacional.

4.2.1. Conversão Global e Calor Gerado na reação

A metodologia utilizada para a geração das curvas de conversão global e de calor gerado na reação mostradas a seguir foi a mesma utilizada no item 4.1.1.

Na Figura 43, Figura 44 e Figura 45, estão mostrados os dados experimentais de conversão global, determinados por gravimetria e as curvas de conversão global e de calor gerado, calculadas a partir do balanço de massa e energia, para as reações R1A, R2A e R3A, respectivamente. Nota-se exemplarmente, através das curvas de calor gerado, o efeito da diferença de reatividade dos dois monômeros, citado por Dubé e Pendilis (1995), na conversão da copolimerização. Nessas três figuras observam-se dois picos distintos de calor gerado durante a reação, de tamanhos proporcionais à composição de cada monômero (ver Tabela 12). O primeiro pico observado refere-se à reação do MMA, muito mais reativo, e o segundo refere-se à reação do VAc.

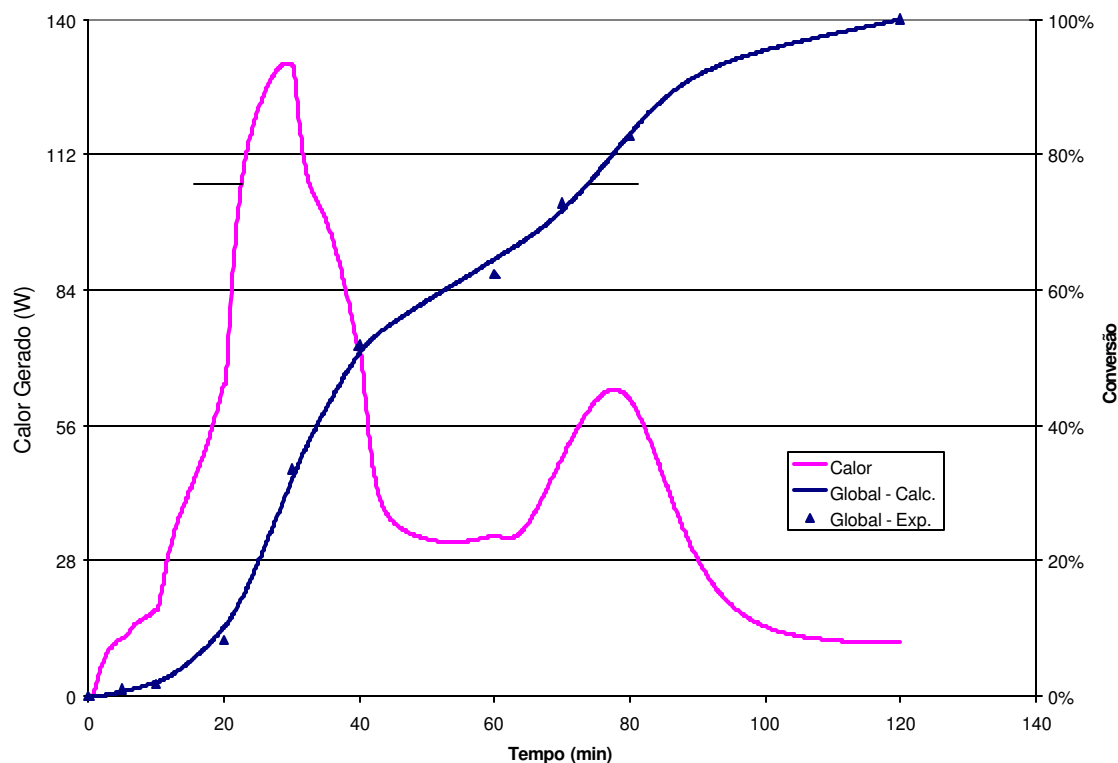


Figura 43 – Calor Gerado e Conversão na reação R1A

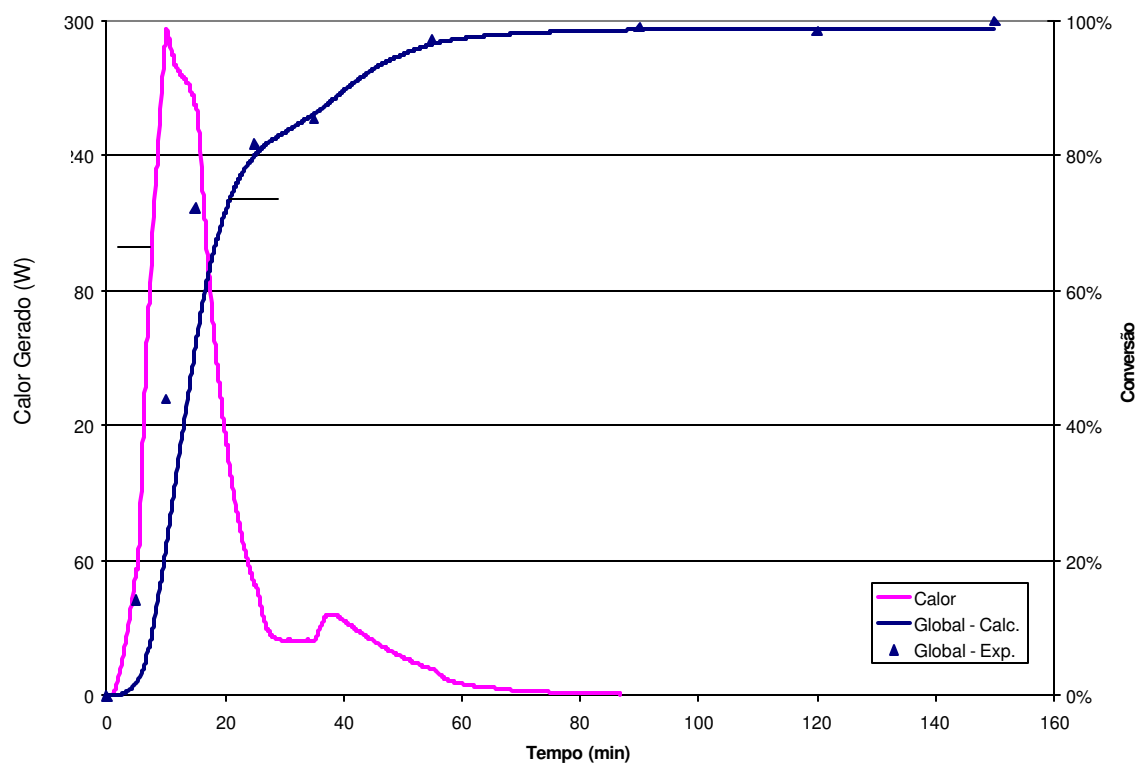


Figura 44 – Calor Gerado e Conversão na reação R2A

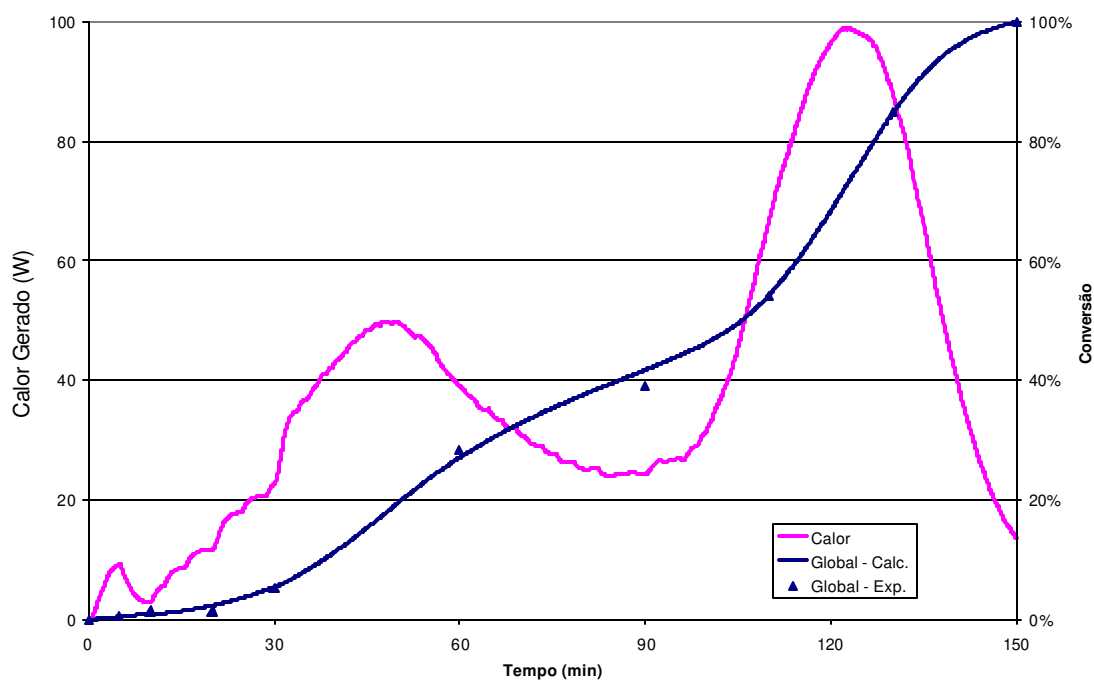


Figura 45 – Calor Gerado e Conversão na reação R3A

Na Figura 46, em que se observa a conversão global e o calor gerado na reação R5A, de composição em massa de 50% de cada monômero e processo semicontínuo, nota-se que o efeito da inibição da reação do VAc por parte do MMA não é total nessas condições de trabalho, uma vez que existe um pico relativo à conversão do VAc no tempo 280 minutos, antes do final da adição da pré-emulsão, ou seja, ainda na presença de MMA no meio reacional.

É interessante notar que, ao final da adição da pré-emulsão, no tempo de 330 minutos, existe um novo pico de conversão de VAc. Esses dois picos de calor ao final da reação só podem ser causados pela reação do VAc porque, nesse tempo de reação, a conversão do MMA já está muito próxima de 100%, conforme pode ser visto na Figura 56, que será discutida oportunamente.

Urretabizcaia *et al.* (1994) relatam, além do já anteriormente citado acúmulo de VAc no reator para esse sistema, a existência de nucleação secundária ao final da reação, ou seja, a formação de uma nova família de partículas no reator, o que poderia vir a ser uma possível explicação para o pico de calor formado ao final da adição da pré-emulsão. No entanto, tal fato não foi observado nesse estudo, tendo em vista que não se registra nenhum aumento na polidispersidade¹⁰ do sistema, conforme pode ser visto na Tabela 15 que mostra a evolução do tamanho de partículas e da polidispersidade para essa reação.

¹⁰ Propriedade que mede o grau de diversidade na distribuição de tamanhos de partículas em emulsão.

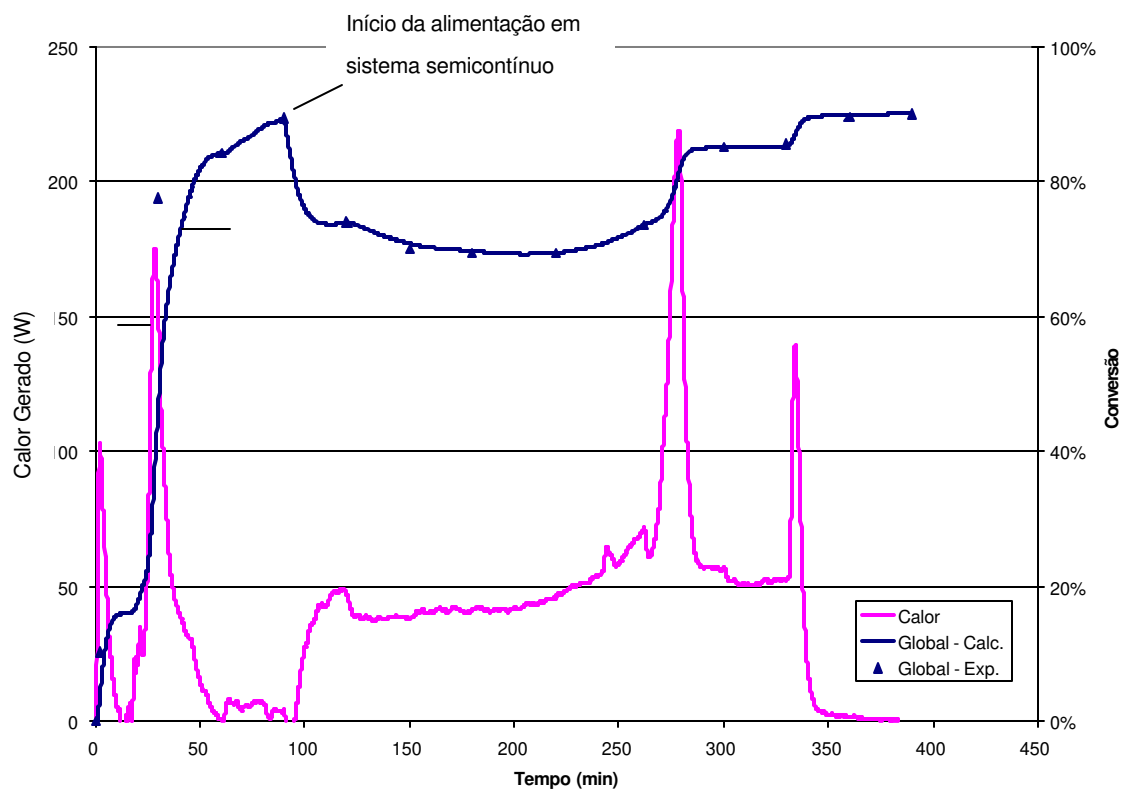


Figura 46 – Calor Gerado e Conversão na reação R5A

Tabela 15 – Evolução do $\overline{DP}$ e polidispersidade para a reação R5A

Tempo (min)	DP (nm)	Polidispersidade
30	90.5	0.048
60	126.7	0.045
90	141.0	0.064
120	155.0	0.040
150	178.0	0.040
180	179.4	0.035
220	191.2	0.020
262	202.3	0.012
300	223.5	0.022
330	232.7	0.040
360	237.3	0.008
390	238.4	0.010

Na Figura 47, em que estão mostradas a conversão global e o calor gerado na reação R6A, cuja composição em massa é de 70% de MMA e 30% de VAc, o aumento de conversão ao final da adição é menos acentuado que na reação anterior. Esse fato não causa surpresa tendo em vista a proporção de VAc nessa reação, que é bem menor que na anterior.

Observa-se, além disso, que a conversão assume uma tendência crescente minutos depois do início da adição de pré-emulsão, que não foi o caso da reação anterior, corroborando a afirmação a respeito da inibição da reação do VAc por parte do MMA, pois sem o acúmulo de um dos monômeros no reator, globalmente, a conversão cresce quase que linearmente.

Mesmo assim, ainda é possível detectar na curva de calor que o VAc só apresenta seu pico de calor, ou seja, só reage totalmente, depois de terminada a reação do MMA, fato visível através da queda de calor produzido em 330 minutos seguido de uma nova e última elevação.

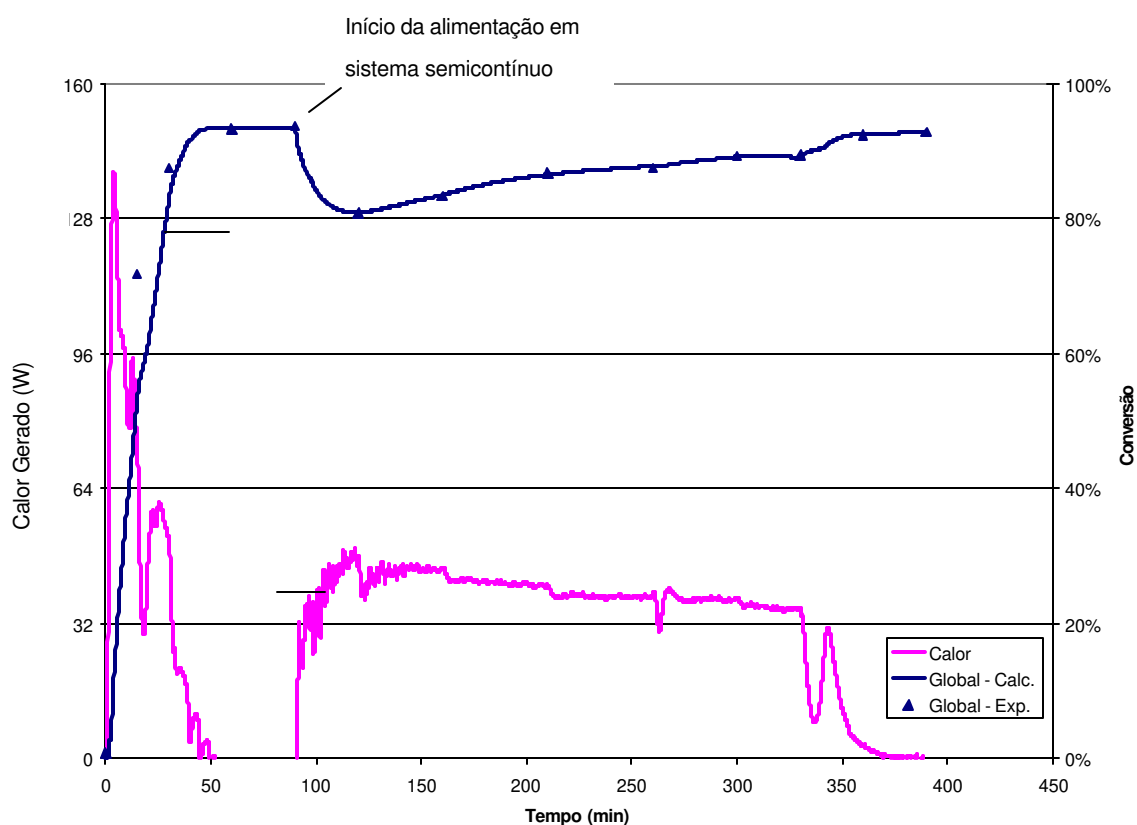


Figura 47 – Calor Gerado e Conversão na reação R6A

Na Figura 48 é feito o estudo da evolução da conversão e do calor gerado na reação R7A, de composição em massa de 30% de MMA e 70% de VAc. Conforme já foi relatado, essa composição é crítica sob o aspecto da estabilidade coloidal final.

O acúmulo de VAc nessa proporção é tão grande que faz com que a conversão global caia abaixo de 50% durante a fase semicontínua do processo. É evidente que tanto monômero sem reagir por tanto tempo só poderia resultar na enorme quantidade de calor gerada no momento em que a inibição do MMA deixa de existir.

Para esse sistema (MMA / VAc), a máxima quantidade de calor produzida até então tinha sido de aproximadamente 300J (reação R2A, Figura 44), entretanto, na reação R7A essa quantidade atingiu 900J, fato que só pode ser explicado pela grande quantidade de monômero reagindo em um curto intervalo de tempo.

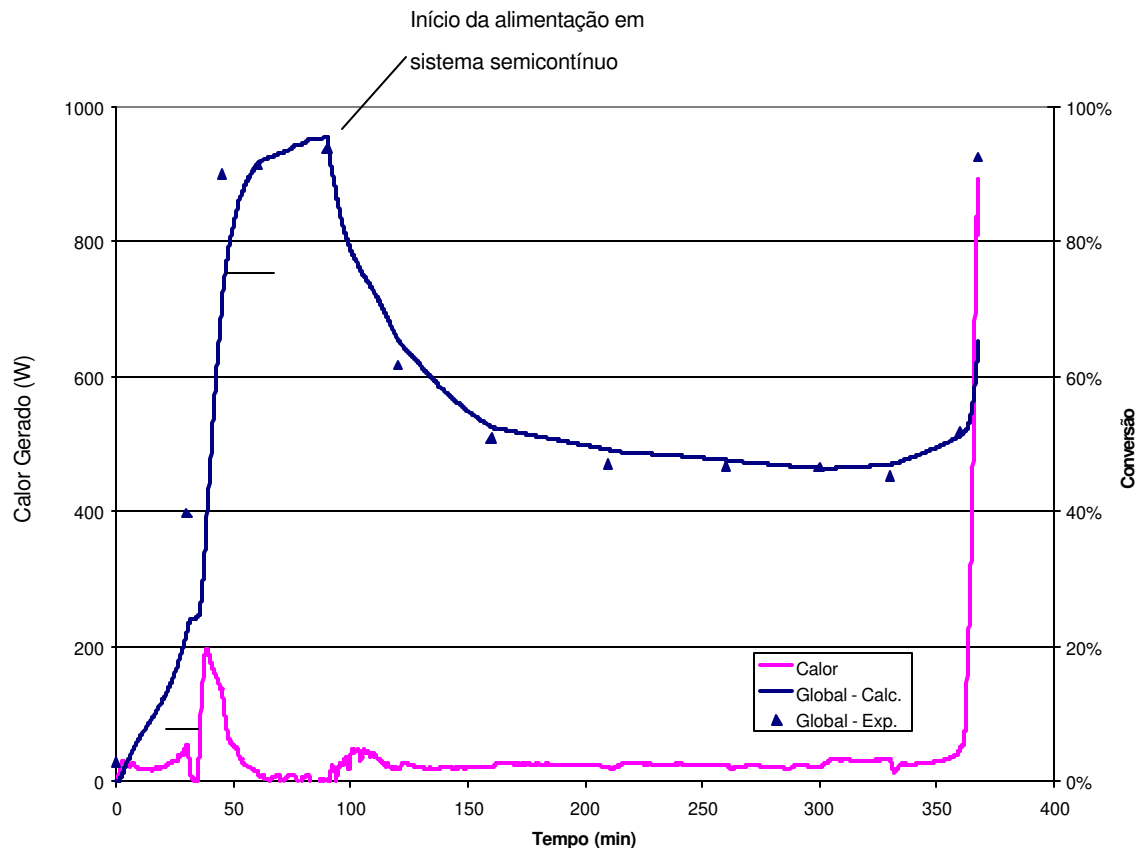


Figura 48 – Calor Gerado e Conversão na reação R7A

4.2.2. Diâmetro médio de partículas e número de partículas

Na Figura 49 e na Figura 50 estão mostradas as evoluções de diâmetro médio de partículas, $\overline{DP}$, e de número de partículas por litro de emulsão, determinados segundo a técnica descrita na seção 0, para as reações R1A, R2A e R3A. Como se pode observar, para essa sequência de reações, o $\overline{DP}$ foi maior à medida em que se aumentou a proporção de MMA na formulação (Tabela 12).

Esse fato ocorre em consequência da maior reatividade do MMA e de seu caráter mais hidrofóbico que o do VAc tendo em vista que, na nucleação micelar, as partículas de polímeros são formadas preferencialmente pelos monômeros mais hidrofóbicos, ficando os mais hidrofílicos dispersos em solução aquosa, só entrando na partícula após a formação de oligômeros parcialmente hidrofóbicos (Gilbert, 1995).

Dessa forma, observa-se um rápido crescimento da partícula para a reação mais rica em MMA (R2A) e um crescimento muito mais lento na reação rica em VAc (R3A). Na proporção média, observa-se justamente um comportamento intermediário entre os dois anteriormente citados, havendo um rápido crescimento no início da reação, seguido de uma diminuição dessa intensidade.

O número de partículas por litro de emulsão, sendo inversamente proporcional ao diâmetro, segue a tendência inversa à relatada na discussão do diâmetro, com exceção na reação R3A que apresenta ligeiro aumento de NP ao final da reação devido ao grande aumento da conversão nesse momento (Figura 45).

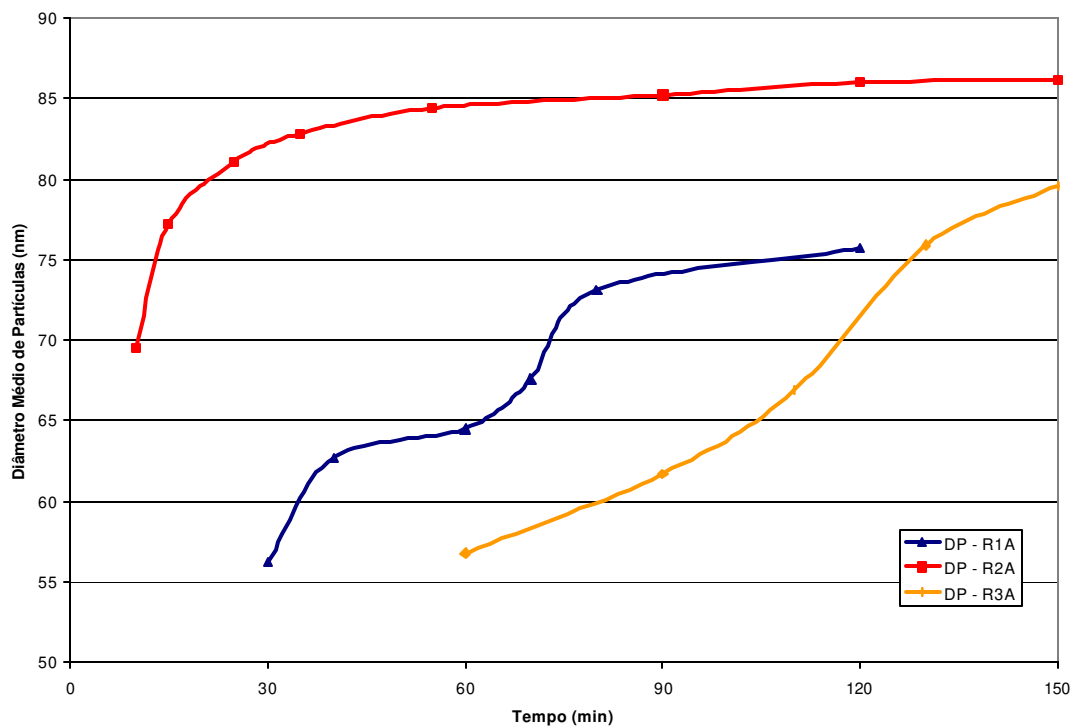


Figura 49 – $\overline{DP}$ para as reações R1A, R2A e R3A

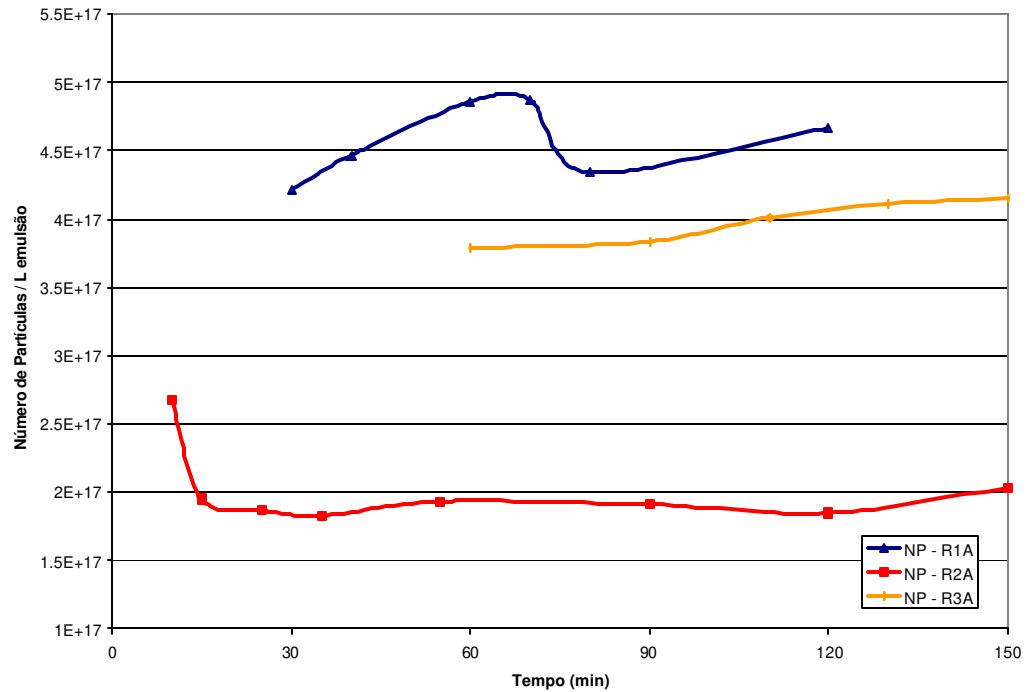


Figura 50 – NP para as reações R1A, R2A e R3A

Na Figura 51 e na Figura 52, são mostrados os dados de diâmetro médio de partículas e de número de partículas por litro de emulsão para as reações R5A, R6A e R7A. Para as reações R5A e R6A, pode-se afirmar que não há grande diferença nessas propriedades ao longo de toda a reação. Para a reação R7A, nota-se um $\overline{DP}$ ligeiramente menor do que nas reações anteriores ao longo da segunda metade da reação.

O último ponto de $\overline{DP}$ da reação R7A não deve ser considerado como confiável, tendo em vista que nesse momento o sistema já estava em processo de perda de sua estabilidade coloidal, ou seja, em processo de coagulação, portanto não se pode considerar que existam partículas estáveis em emulsão, mas sim aglomerados de partículas.

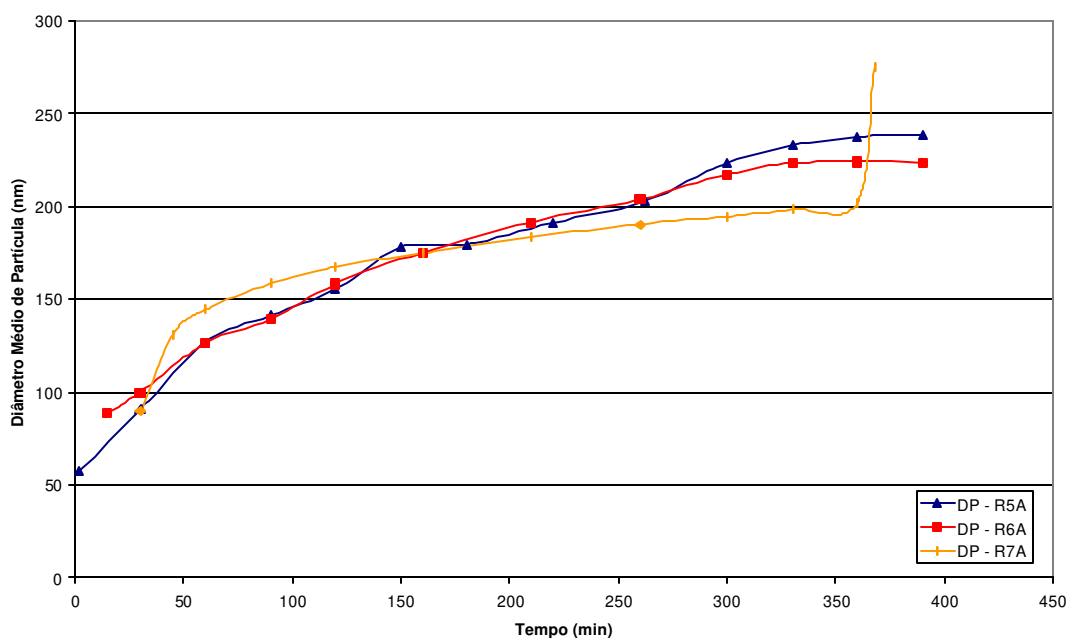


Figura 51 – $\overline{DP}$ para as reações R5A, R6A e R7A

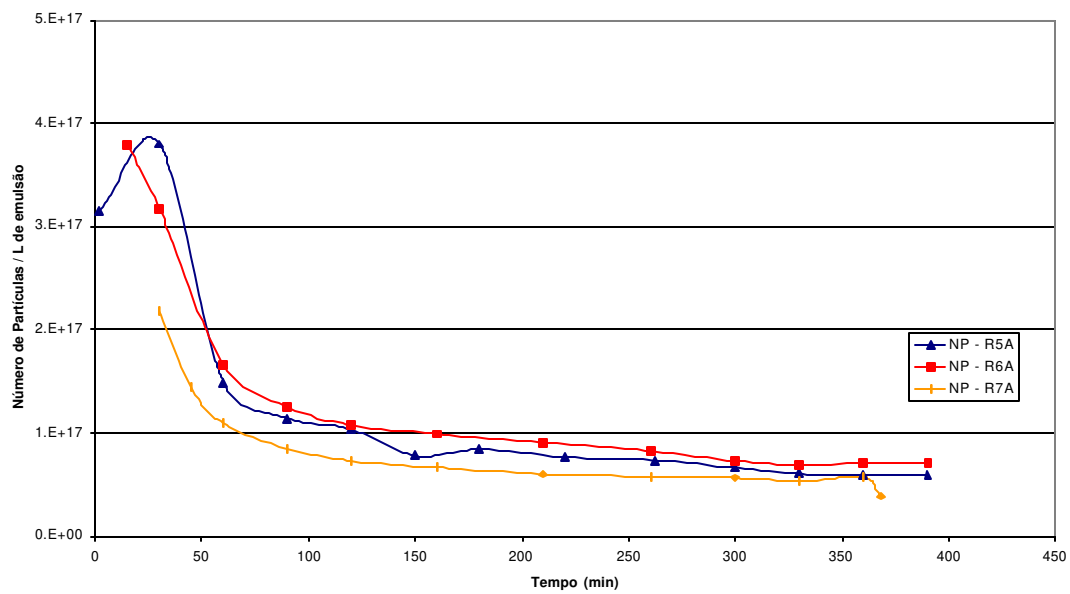


Figura 52 – NP para as reações R5A, R6A e R7A

4.2.3. Conversões individuais obtidas pelo observador de estado

A seguir serão apresentados os resultados experimentais de conversão individual de monômeros obtidos por cromatografia gasosa e as curvas dessas grandezas calculadas pelo observador de estado a partir da conversão global e de propriedades cinéticas dos monômeros, conforme descrito na seção 3.5.3.

Na Figura 53, Figura 54 e Figura 55 a seguir, são mostrados resultados obtidos para as reações R1A, R2A e R4A, respectivamente.

Como pode ser observado, nesse sistema a deriva de composição é muito acentuada, esse fato já foi largamente discutido na literatura (Guyot *et al.*, 1988; Urretabizkaia e Asua, 1994; Dubé, 1995) e está relacionado à já citada diferença de reatividade desses monômeros.

Observa-se ainda que, para essas reações realizadas em processo batelada e com teores de sólidos de 20%, o observador de estado apresenta boa concordância com os dados experimentais.

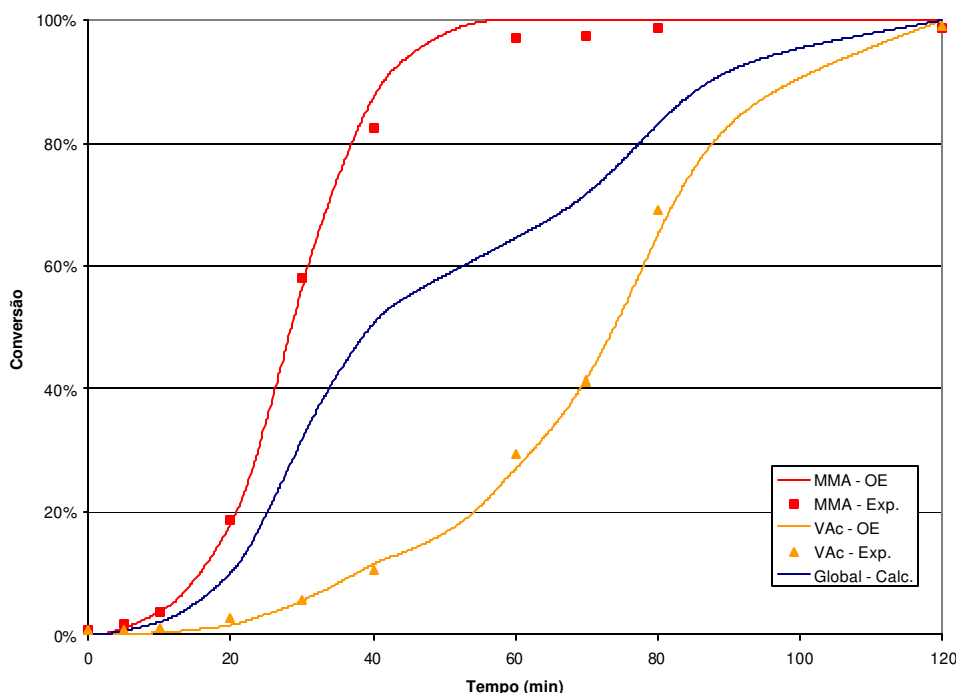


Figura 53 – Conversões individuais obtidas pelo OE para a reação R1A

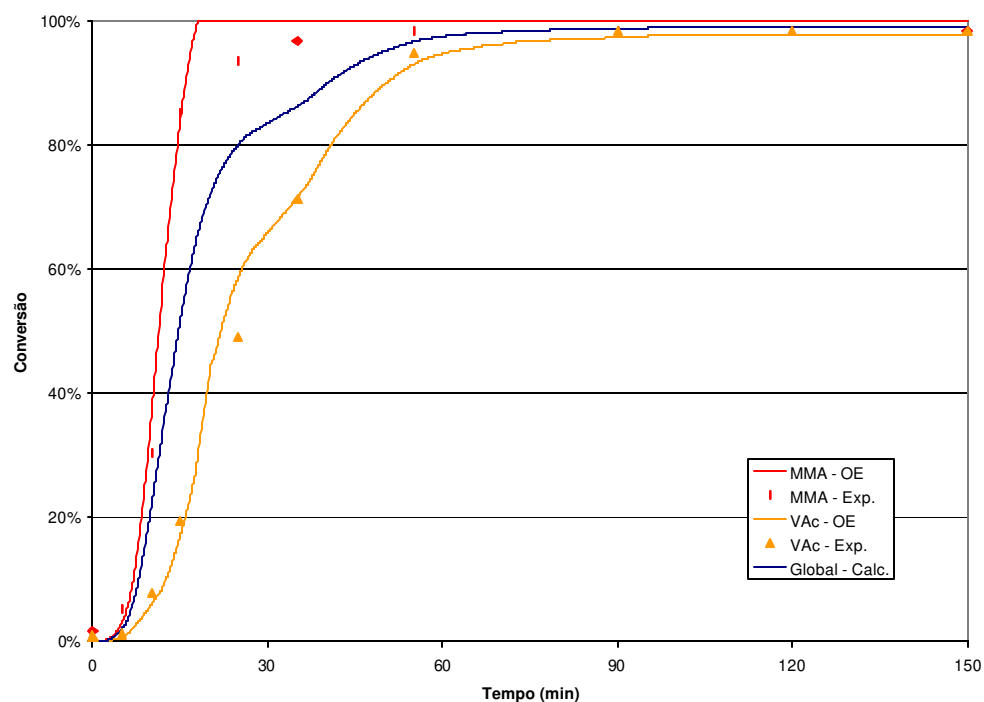


Figura 54 – Conversões individuais obtidas pelo OE para a reação R2A

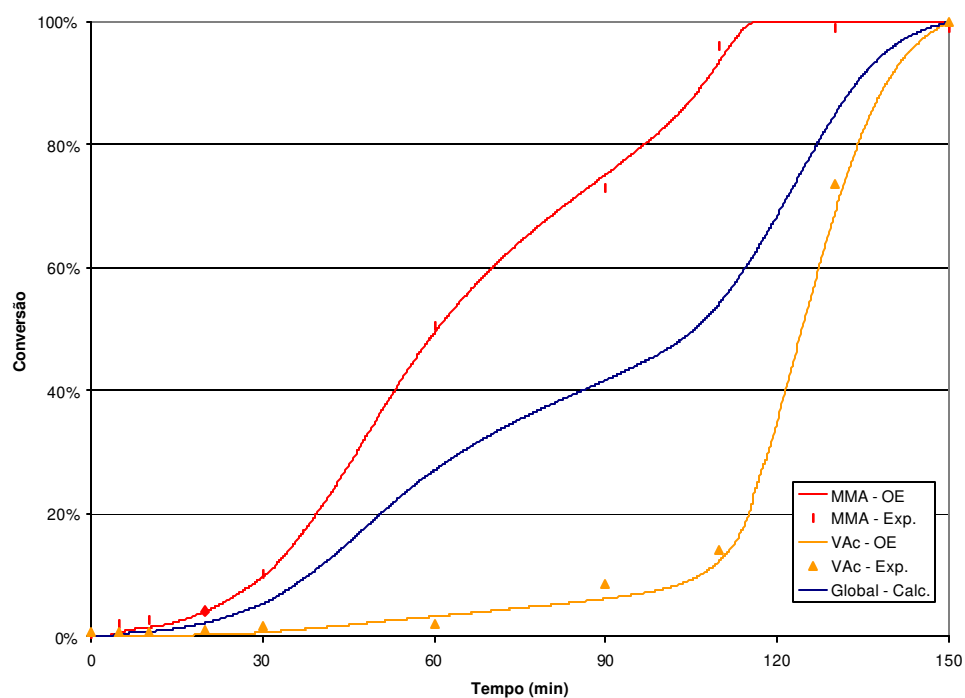


Figura 55 – Conversões individuais obtidas pelo OE para a reação R3A

Da mesma forma que no sistema MMA / BA / MAA, o observador de estado precisou ter os parâmetros θ e θ_2 ajustados para as reações realizadas em processo semicontínuo. Os valores otimizados segundo a mesma técnica citada na seção 4.1.3 estão mostrados na Tabela 16.

Para esse sistema a otimização desses parâmetros requereu mais tempo do que no sistema anterior, devido à necessidade de um número maior de iterações, tendo em vista que a sensibilidade dos resultados ao valor de θ_2 é muito grande, por vezes variando completamente as características dos resultados com uma variação na quarta casa decimal desse parâmetro. Essa grande sensibilidade, para o sistema MMA / VAc, pode ser atribuída à suposição de que todo o monômero esteja nas partículas de polímeros feita na seção 3.5.2, equação (64), o que para o caso da utilização do VAc, mais solúvel em água que o MMA, pode levar à dificuldade da convergência do observador para estimativa de μ através da equação (78).

Tabela 16 – Valores otimizados de θ e θ_2 para o sistema MMA / VAc

	R1A	R2A	R3A	R5A	R6A	R7A
θ	0,05	0,05	0,05	0,14946	0,16600	0,28878
θ_2	0,05	0,05	0,05	0,009200	0,000320	0,000077

A Figura 56, em que estão mostrados os resultados para a reação R5A, realizada em processo semicontínuo e com previsão de teor de sólidos de 50%, nota-se que as melhores curvas de conversão individual, obtidas após a otimização dos parâmetros θ e θ_2 , apesar de terem uma boa concordância entre dados experimentais e modelados para a conversão de VAc após os 150 minutos de reação, falha na previsão inicial da conversão de VAc e na previsão da conversão do MMA durante a parte inicial da fase semicontínua da reação.

Além disso, nessa figura, o acúmulo de VAc no reator, por motivos já discutidos anteriormente, pode ser observado durante toda segunda etapa da reação.

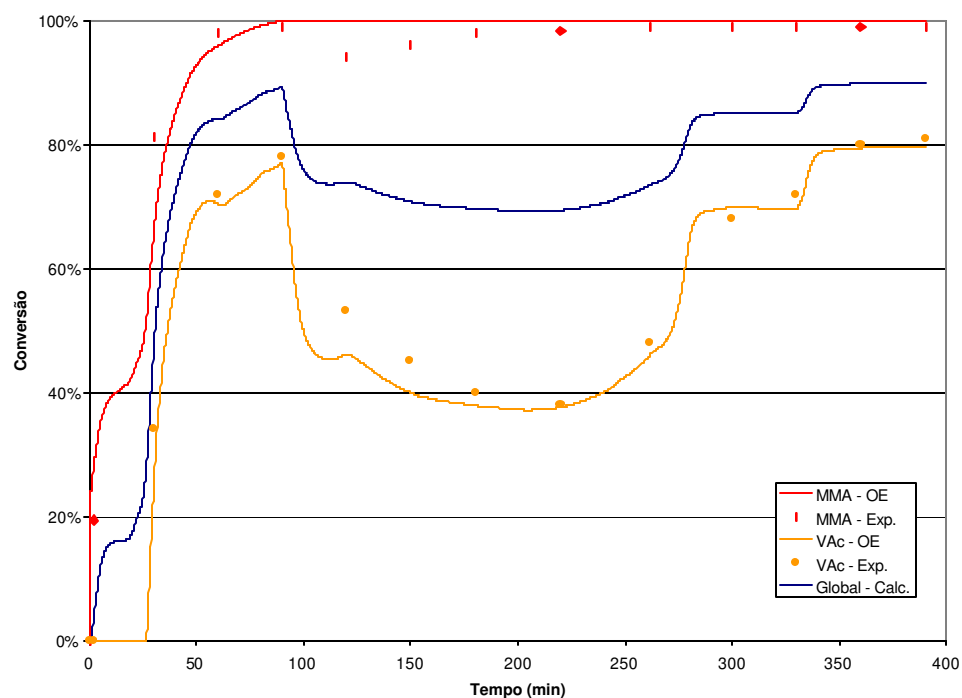


Figura 56 – Conversões individuais obtidas pelo OE para a reação R5A

Pela observação da Figura 57, nota-se que para a reação R6A, de composição rica em MMA, a deriva de composição, ou seja, a diferença entre a conversão dos monômeros ao longo da reação é menor, tendo em vista que o monômero mais reativo, o MMA, está em maior proporção fazendo que o acúmulo de VAc sem reagir seja menor. Com relação aos dados de conversão individual previstos pelo observador de estado, nota-se que com o aumento da proporção de MMA, a previsão para esse monômero foi ainda pior do que no caso anterior.

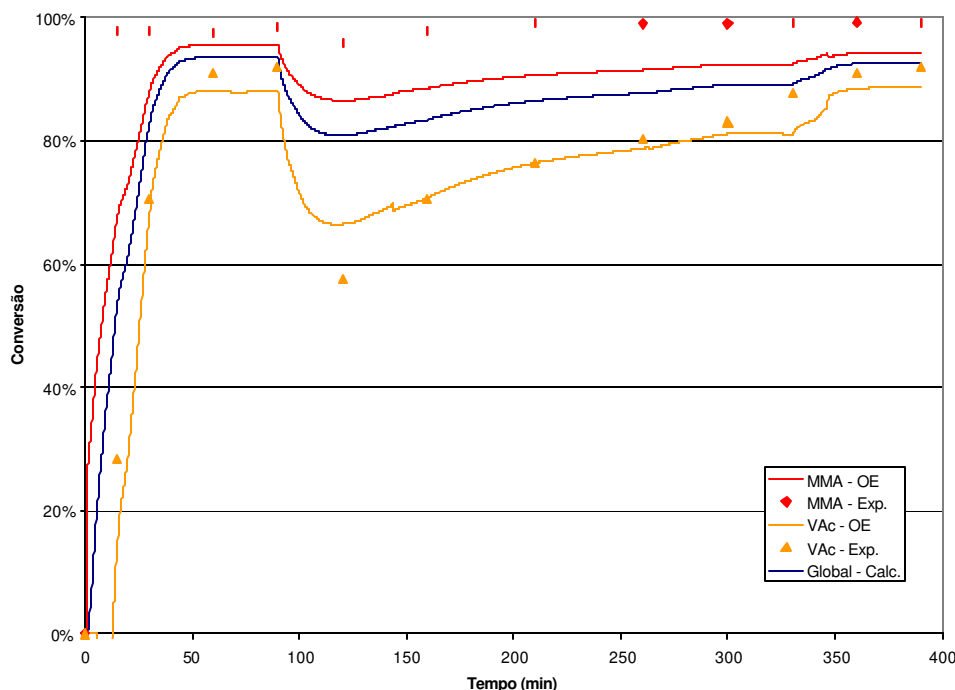


Figura 57 – Conversões individuais obtidas pelo OE para a reação R6A

Na Figura 58, nota-se que para a reação R7A, rica em VAc, a deriva de composição é enorme e o acúmulo desse monômero é tão grande que sua conversão individual chega próxima de 20% ao final da reação, quando subitamente aumenta devido à finalização da ação inibidora da presença do MMA.

Nessa formulação, o fato de a conversão de VAc atingir 20% significa que somente 5% de todo VAc adicionado reagira nesse momento da reação pois, em termos globais, 15% desse monômero foram adicionados na fase inicial da reação (Tabela 14) e já haviam reagido ao final do período chamado de pré-batelada, aos 90 minutos de reação.

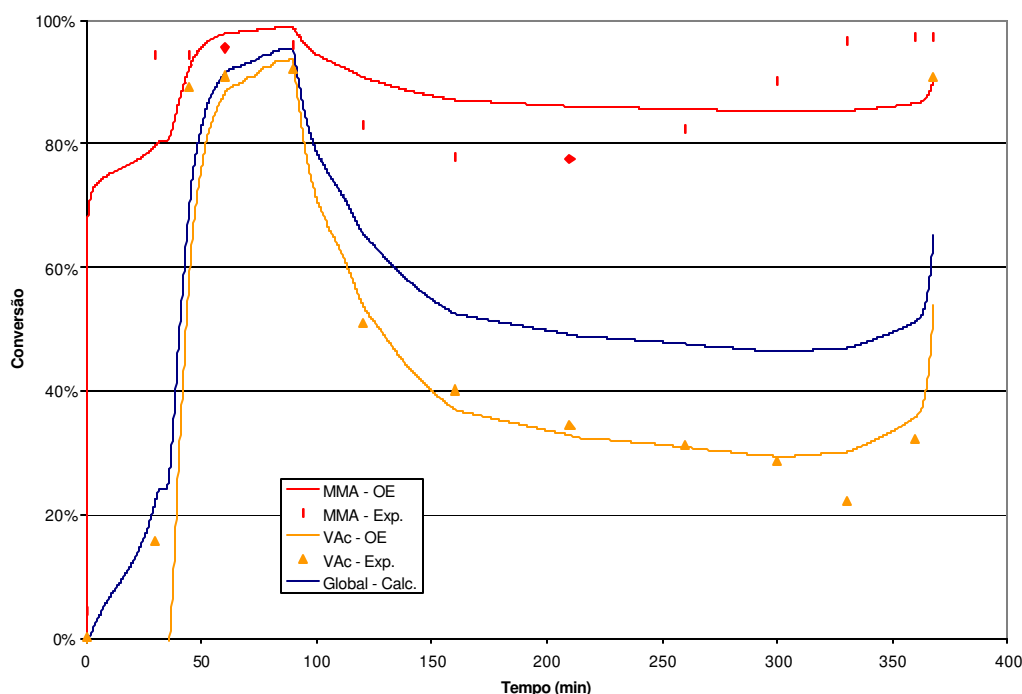


Figura 58 – Conversões individuais obtidas pelo OE para a reação R7A

Nos três casos discutidos acima, notou-se que a predição da conversão do MMA sempre foi pior que aquela do VAc, fato que, *a priori*, poderia causar surpresa tendo em vista que se atribuiu à maior solubilidade em água do VAc a responsabilidade pelo fato de o observador de estado apresentar resultados inferiores para esse sistema. Porém há que se lembrar que o processo de otimização dos parâmetros θ e θ_2 busca minimizar a soma dos quadrados das diferenças entre resultados modelados e experimentais de forma global, ou seja, simultaneamente para a conversão de MMA e de VAc. Isso quer dizer que poderiam existir curvas melhores para a conversão de MMA, desde que a otimização fosse feita separadamente para cada monômero, o que levaria à criação de um segundo conjunto de parâmetros θ , procedimento que estava fora do objetivo desse trabalho.

Sendo assim, pode-se sugerir que a predição da conversão de MMA ficou prejudicada nesse sistema pela presença do VAc, monômero que obriga que se utilizem valores de θ e θ_2 muito diversos daqueles encontrados na literatura (Astorga *et al.*, 2002) para sistema cujos monômeros sejam pouco solúveis em água.

4.2.4. Conversões individuais obtidas pelas redes neurais artificiais

A seguir serão mostrados os resultados de conversões individuais de monômeros obtidos pela rede neural desenvolvida especificamente para esse sistema. Da mesma forma que na seção 4.1.4, serão suprimidas as curvas de conversão global nas figuras mostradas.

Como nessa parte do trabalho foi estudada a capacidade da RNA em prever resultados para sistemas cuja composição monomérica é variada, o conjunto de dados de entrada possui oito variáveis, como pode ser visto na Tabela 17.

Tabela 17 – Esquema de variáveis usadas nas RNA's (MMA / VAc)

Variáveis de Entrada	Variáveis de Saída
Tempo	Conversão de MMA
Temperatura interna no reator	
Temperatura de entrada na camisa	
Temperatura de saída na camisa	
Proporção de MMA na formulação	Conversão de VAc
Proporção de VAc na formulação	
Massa de pré-emulsão adicionada	
Conversão Global de reação	

Os resultados obtidos na seção 4.1.4 serviram de base para a elaboração da RNA3, que foi projetada com uma camada oculta contendo seis neurônios, função de transferência sigmoidal e algoritmo de treinamento de retropropagação modificado de Levenberg-Marquardt.

Sabendo que a RNA2, treinada com o conjunto de dados expandido via interpolação linear dos dados experimentais de conversão individual, foi a que apresentou melhores resultados para o sistema MMA / BA / MAA, utilizou-se a mesma técnica na RNA3.

A Tabela 18 mostra resumidamente a estratégia adotada para treinar a RNA3, cujo conjunto de treinamento foi formado propositadamente pelos dados experimentais das reações de composição 70%:30% e 30%:70% (MMA:VAc), deixando a composição intermediária (50%:50%), tanto da reação em sistema batelada quanto daquela realizada em sistema semicontínuo, para testar a capacidade de aprendizado e generalização da rede.

Tabela 18 – Dados das RNA's usadas para o sistema MMA / VAc

	Conjunto de Treinamento	Número de dados no Conjunto de Treinamento	Arquitetura	Número de pesos
RNA 3	R2A + R3A + R6A + R7A	452	8:6:2	60

Da mesma forma que na RNA1 e RNA2, 15% dos dados de entrada foram aleatoriamente separados em um grupo de validação cruzada, com critério de parada prematura do treinamento.

A Figura 59 apresenta os resultados na RNA3 para a reação R1A, realizada em sistema batelada e com teor de sólidos de 20%. Nota-se que a rede prevê curvas de conversão individual muito coerentes com os dados experimentais e, nesse caso, já se pode falar em boa capacidade de generalização da rede, pois essa reação não participa do conjunto de treinamento descrito na Tabela 18.

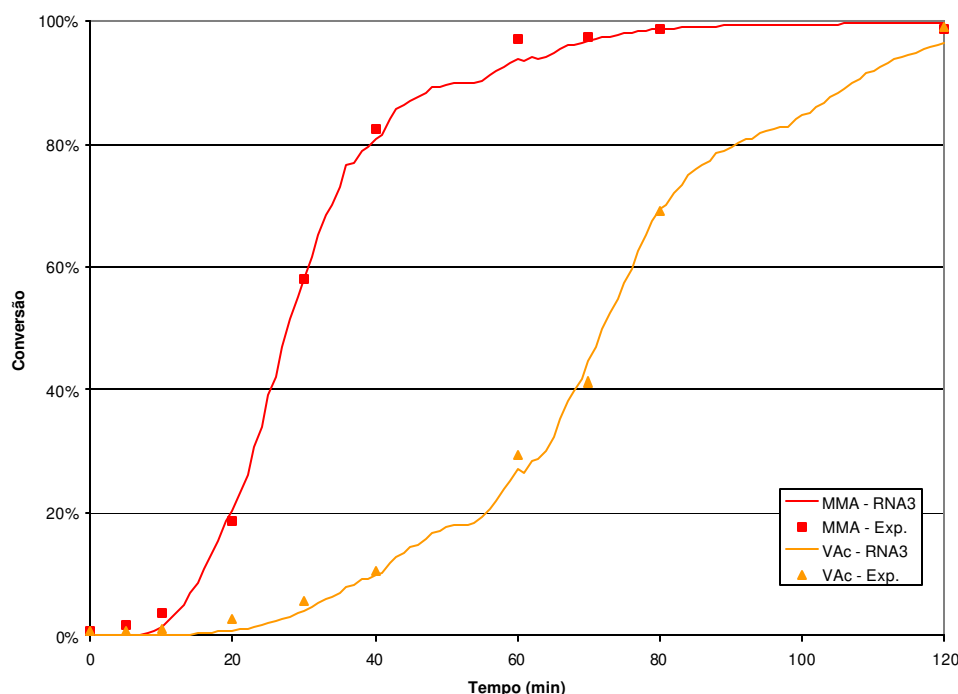


Figura 59 – Conversões individuais obtidas pela RNA3 para a reação R1A

A Figura 60 e a Figura 61, trazem as curvas previstas para as reações R2A e R3A, cujos dados foram usados no treinamento da RNA3. Nota-se que, apesar da existência de algum ruído, a rede consegue prever resultados bastante coerentes com os resultados experimentais.

No caso da copolimerização MMA / VAc, os resultados experimentais obtidos para as formulações em estudo são condizentes com os da literatura (Zollars, 1979; Urretabizkaia e Asua, 1994; Dubé e Penlidis, 1995).

A comparação da performance do OE com a RNA para essas três reações mostra que a RNA3 é tão eficaz quando o OE, quando não é melhor como no caso da predição da conversão individual do MMA na reação R2A.

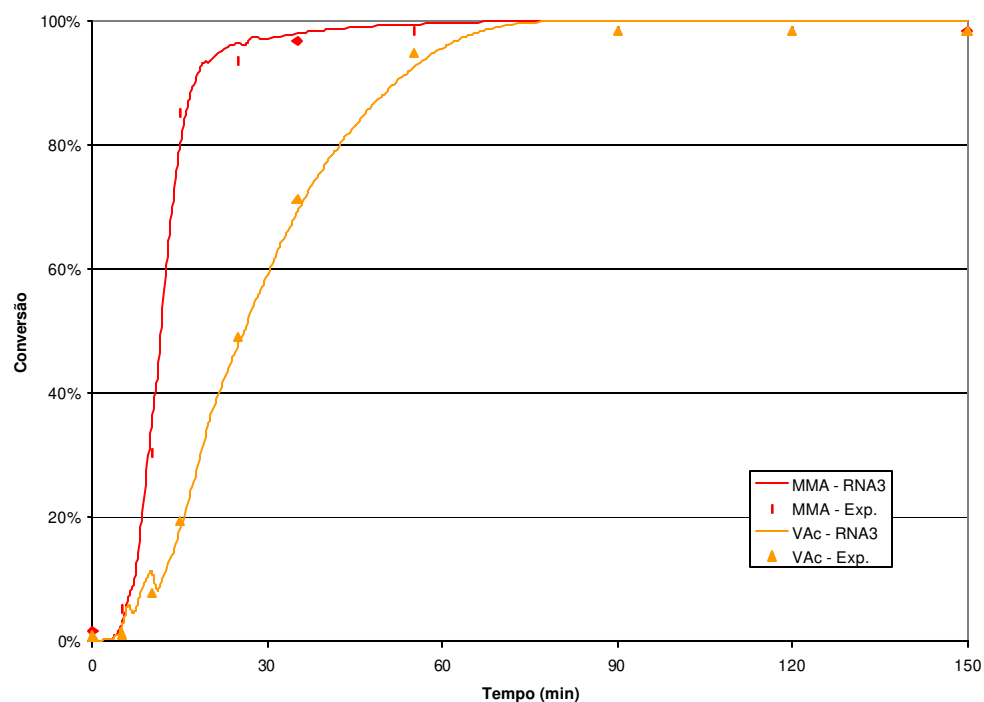


Figura 60 – Conversões individuais obtidas pela RNA3 para a reação R2A

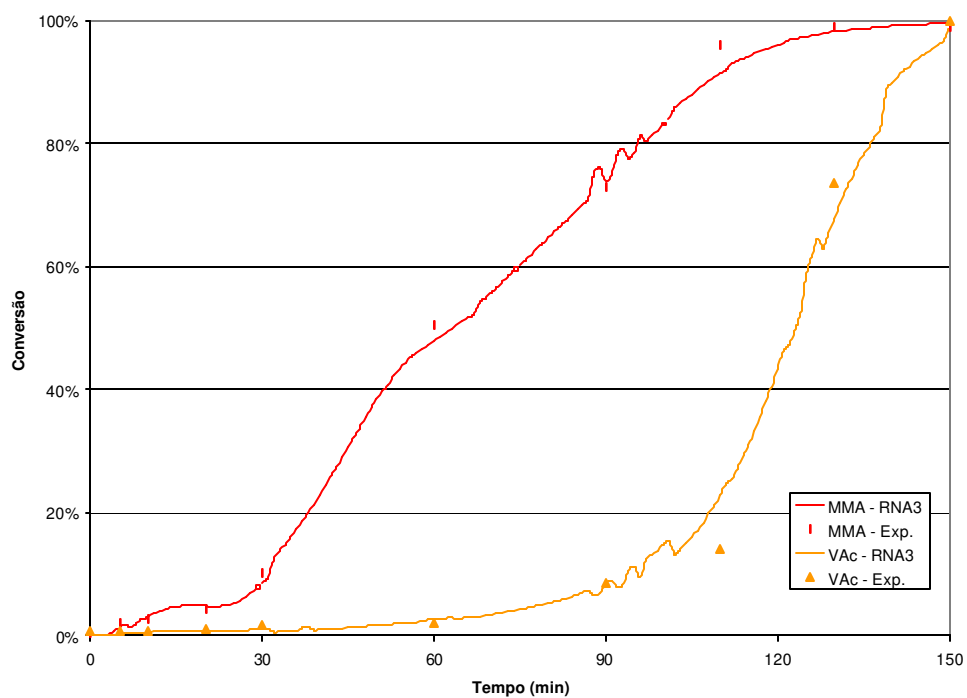


Figura 61 – Conversões individuais obtidas pela RNA3 para a reação R3A

A Figura 62 mostra os resultados para a reação em processo semicontínuo R5A, cujos dados de temperaturas, de composição monomérica e de conversão global foram usados como teste da RNA3, por não terem sido utilizados no treinamento.

Nessa figura fica muito evidente o potencial das RNA's de forma geral, e da RNA3 particularmente, para a predição de curvas de conversão individual de monômeros em concentrações intermediárias àquelas usadas no treinamento.

A comparação entre os resultados do OE e da RNA3 mostra que o fato de a rede não ser um modelo mecanístico apresenta-se como uma vantagem sobre o OE que, por razões já discutidas, não consegue calcular uma boa curva de conversão para o MMA e o faz apenas razoavelmente para o VAc.

Essa reação ainda será objeto de comparação mais aprofundada entre OE e RNA3 ao final dessa seção por ter sido usada como o principal conjunto de teste dessa rede.

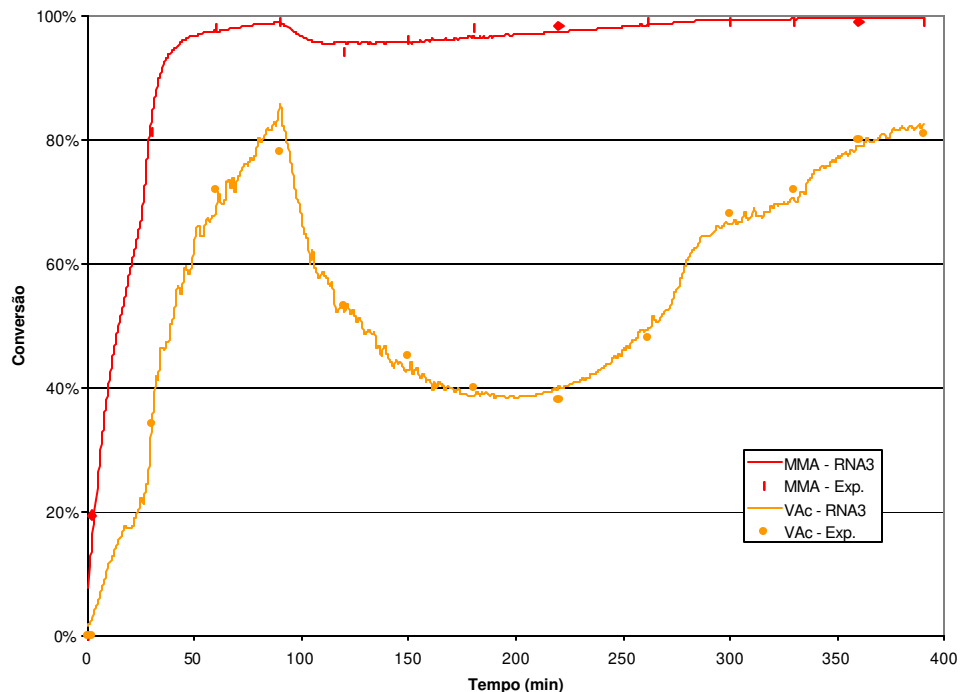


Figura 62 – Conversões individuais obtidas pela RNA3 para a reação R5A

A Figura 63 e a Figura 64 apresentam os resultados da RNA3 para as reações em sistema semicontínuo cujos dados foram utilizados no treinamento da rede.

Sobressai-se aqui a capacidade da RNA3 em diferenciar as conversões individuais, principalmente a do VAc, que apresenta características não lineares mais acentuadas, de acordo com a formulação utilizada na reação.

O fato de os dados dessas reações terem sido usados no treinamento da RNA3, embora não permita que eles sejam usados como conjuntos de teste da rede, não prejudica a constatação da sua capacidade de generalização, pois como se sabe, durante o treinamento, não há memorização de dados, ao contrário, isso deve ser evitado para que não haja “*overfitting*”. O que na realidade acontece é que a rede treinada consegue extrair dos dados de treinamento relações que, à primeira vista, não são evidentes, o que a leva a produzir respostas coerentes com o fenômeno em questão (Haykin, 2001).

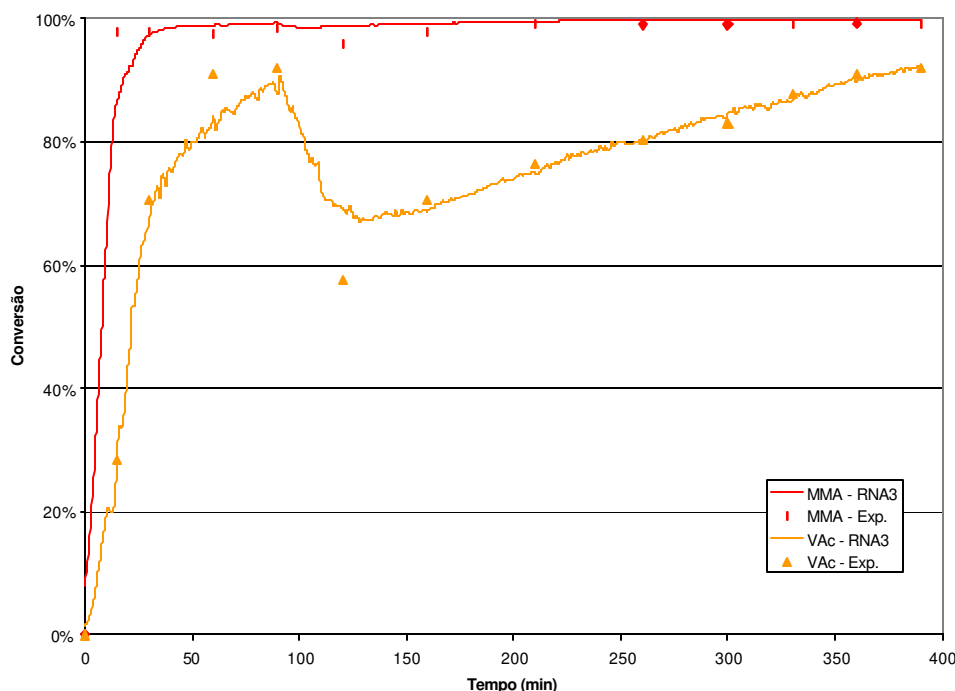


Figura 63 – Conversões individuais obtidas pela RNA3 para a reação R6A

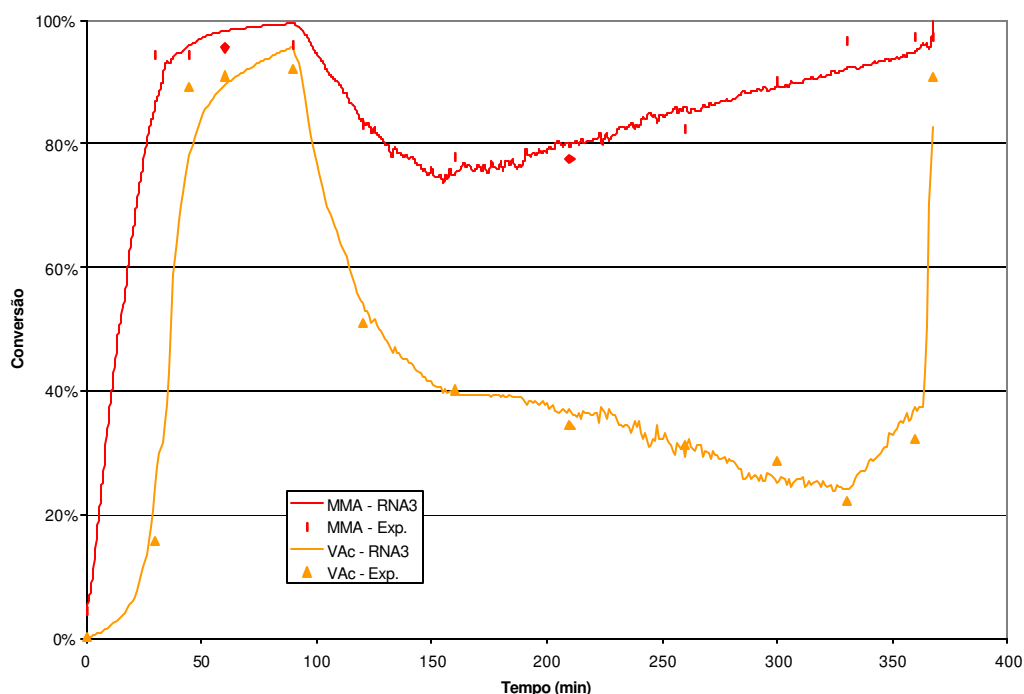


Figura 64 – Conversões individuais obtidas pela RNA3 para a reação R7A

A Tabela 19 mostra, segundo a metodologia de Garson (1991), descrita na seção 3.5.4.3, a contribuição relativa das variáveis de entrada para a resposta da rede, é interessante notar que, nesse sistema, em que se introduziram as variáveis de composição de monômeros na formulação, estas assumiram o papel mais importante na composição da resposta da rede.

Tabela 19 – Contribuição relativa das variáveis de entrada para os resultados da RNA3 (8:6:2)

Importância Relativa		
	p/ MMA	p/ VAc
Tempo	0,26%	0,21%
TI	0,16%	0,24%
TE	4,33%	6,84%
TS	4,69%	7,15%
Massa	0,52%	0,80%
% MMA	42,63%	41,84%
% VAc	37,73%	35,54%
C.Global	9,68%	7,37%

4.2.5. Comparação entre resultados do OE e da RNA

Para finalizar, a seguir será apresentada a comparação detalhada entre os dados experimentais obtidos para a reação R5A, tomada como reação de teste, e os resultados previstos pelo observador de estado e pela RNA3.

Pela análise dos dados mostrados na Tabela 20, verifica-se que, para esse sistema, a previsão da conversão de MMA feita pela RNA3 foi muito melhor que aquela obtida através do OE e que, para o monômero VAc, a previsão da RNA3 é ligeiramente superior em termos de sua aproximação com os resultados experimentais.

Em termos globais, os resultados previstos pela RNA3 são superiores aos previstos pelo OE, o que, de certa forma era esperado pois, uma vez confirmada a capacidade da RNA3 de prever conversões para composições monoméricas intermediárias aos dados de treinamento e pelo fato de ser um processo puramente fenomenológico e, por isso, não estar amarrado a nenhuma suposição de ordem física, como é o caso da suposição da insolubilidade dos monômeros no OE, a rede deve prever resultados ligados ao fenômeno como um todo, sem os obstáculos impostos pelos modelos mecanísticos (Zhang e Friedrich, 2003).

Tabela 20 – Comparação estatística entre dados experimentais e previstos pela RNA3 e OE para a R5A

		RNA3		OE	
		MMA	VAc	MMA	VAc
Diferença	mínima	0,0016	0,0071	0,0000	0,0000
	máxima	0,0763	0,0789	0,1536	0,0942
	média	0,0159	0,0218	0,0322	0,0247
Correlação	individual	0,9967	0,9943	0,9864	0,9938
	média	0,9955		0,9901	

5. Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

À luz dos resultados apresentados e discutidos no capítulo anterior chegou-se às conclusões apresentadas a seguir.

A metodologia proposta por Févotte e colaboradores, em 1996, para a otimização de parâmetros ligados ao balanço de energia e massa mostrou-se eficiente para o cálculo do calor gerado e das conversões globais das reações com altos teores de sólidos em estudo.

Não existe, para o sistema MMA / BA / MAA, influência significativa da utilização do surfatante reativo no diâmetro médio de partículas dos látices com teores de sólidos de 20%. Para os demais sistemas a conclusão limita-se ao fato de que a presença desse surfatante não afeta a estabilidade coloidal dos látices estudados.

A purificação dos monômeros visando à retirada de traços de inibidores neles presentes influencia sobremaneira o perfil de reação, influenciando também o diâmetro médio de partículas que se atinge ao final da reação. Verificou-se que, com monômeros não destilados, atingem-se diâmetros maiores.

A temperatura em que a reação é realizada também influencia no diâmetro final das partículas finais do produto, fato associado à eficiência da nucleação (formação) das partículas, pois quanto maior a quantidade, menor será o seu diâmetro final.

O observador de estado testado apresenta, após a otimização dos seus parâmetros ajustáveis, boa concordância com os dados experimentais de conversão individual. Sendo que essa concordância foi menor para o sistema cujos monômeros eram mais solúveis em água. Além disso, para esse sistema, o observador revelou-se extremamente sensível a variações muito pequenas no parâmetro de ajuste θ_2 o que aumentou bastante o tempo computacional necessário para sua otimização.

As redes neurais artificiais mostraram bom desempenho na previsão de conversões individuais tanto quando testadas mediante condições diferentes de

processo (temperatura de reação e vazão de adição de pré-emulsão) quanto mediante teste de variação de composição do polímero.

O algoritmo de Levenberg-Marquardt, utilizado no treinamento das redes, é bastante adequado ao tipo de rede empregado, apresentando boa convergência, sem cair com frequência em soluções presas a mínimos locais e, além disso, é muito prático de ser utilizado em ambiente Matlab.

O aumento da quantidade de dados utilizados no treinamento das redes baseado na interpolação linear dos dados experimentais de conversão individual foi eficiente e melhorou de forma significativa o desempenho da rede.

O treinamento das redes feito conjuntamente com os dados de processos em batelada e semicontínuo mostrou-se mais eficiente para a resposta global da rede do que o treinamento feito de maneira independente.

Para as RNA's utilizadas para predição de conversões individuais de monômeros com variação de condições de processo (temperatura e tempo de adição de pré-emulsão) a diminuição do número de neurônios na camada oculta forçou a rede a se basear mais nas variáveis não lineares ligadas ao fenômeno físico em estudo do que nas variáveis lineares para a geração de seus resultados. Já nas redes em que se testou a capacidade de previsão de conversões com a variação da composição de monômeros, essa variável foi de grande peso na resposta final da rede.

As redes neurais artificiais desenvolvidas apresentaram desempenho igual ou superior ao do observador de estados para os dois sistemas reacionais, mostrando-se como uma ferramenta promissora para o controle de composição polimérica.

A implementação das redes aqui desenvolvidas para o efetivo controle "*on-line*" da composição de copolímeros é certamente, a sugestão mais evidente para trabalhos que venham a ser feitos em curto prazo.

Além disso, é fortemente recomendado o estudo, semelhante ao aqui desenvolvido, acerca das miniemulsões, uma vez que esse sistema de polimerização apresenta as mesmas necessidades em termos de controle de composição.

Com relação às redes neurais artificiais, fica a sugestão de testar sua atuação com a variação dos monômeros utilizados, aumentando-se o conjunto de dados de entrada com propriedades dos monômeros, na tentativa de criar uma rede genérica, para qualquer tipo de copolimerização.

Acerca de previsão de propriedades poliméricas, sugere-se a utilização das RNA's para a previsão de propriedades de polímeros obtidos por reação em emulsão, tais como: Tg, DTP, propriedades viscoelásticas, etc.

Sugere-se ainda que seja feita uma adequação no observador de estado de alto ganho desenvolvido por Othman, em 2000, retirando-se a suposição de que os monômeros são insolúveis em água como única forma de cálculo, com isso, a limitação que ele apresentou nesse trabalho em relação aos monômeros mais solúveis pode ser diminuída ou, até mesmo, eliminada para látices com altos teores de sólidos.

Em termos de engenharia, a sugestão é para que se faça o *scale-up* da metodologia aqui desenvolvida, com objetivo que verificar se as RNA's são capazes de prever conversões individuais para as mesmas condições de processo, porém em escala industrial.

6. Referências Bibliográficas

- AERDTS, A.M.; BOEI, M.M.W.A.; GERMAN, A. L., Partial and saturation swelling in latex particles of polybutadiene, styrene methyl methacrylate copolymers and composite particles, **Polymer**, v. 34, p. 574-562, 1993.
- AFFOLTER, C.; CLERC, J.T., Prediction of infrared spectra from chemical structures of organic compounds using neural networks, **Chemon. Intell. Lab. Syst.**, v. 21, p. 151-157, 1993.
- AGATONOVIC-KUSTRIN, S.; BERESFORD, R., Basic concepts of artificial neural network (ANN) modelling and its application in pharmaceutical research, **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, V. 22, P. 717–727, 2000.
- AGUIAR, H. C.; MACIEL FILHO, R., Neural network and hybrid model: a discussion about different modeling techniques to predict pulping degree with industrial data. **Chemical Engineering Science**, v. 56, p. 565-570, 2001.
- ALVAREZ, E.; RIVEROL, C.; NAVAZA, J. M., Control of chemical processes using neural networks: implementation in a plant for Xylose production, **ISA Transactions**, v. 38, p. 375-382, 1999.
- ALVAREZ, J.; SUÁREZ, R.; SÁNCHEZ, A., Nonlinear decoupling control of free-radical polymerization continuous stirred tank reactors, **Chemical Engineering Science**, v. 45, n. 11, p 3341-3357, 1990.
- AMRANI, S.H.; HAARIK, A.; LIE, B.; KARJALA, T.W., **Proceedings of the American Control Conference**, Philadelphia, Pennsylvania, June 1998.
- ANDREA, T. A.; KALYEH, H., Application of neural networks in quantitative structure-activity relationships of dihydrofolate reductase inhibitors, **J. Med. Chem.**, v. 33, p. 2583-2590, 1990.
- ARBINA, L.L.; BARANDIARAN, M.J.; GUGLIOTTA, L.M.; ASUA, J.M., Emulsion polymerization: particle growth kinetics, **Polymer**, v. 37, n. 26, p. 5907-5916, 1996.

- ARBINA, L.L.; BARANDIARAN, M.J.; GUGLIOTTA, L.M.; ASUA, J.M., Kinetics of the emulsion copolymerization of styrene and butyl acrylate **Polymer**, v. 38, n. 1, p.143-148, 1997.
- ARZAMENDI, G.; ASUA, J.M., **J. Appl. Polym. Sci.**, v.38, p.2019-2036, 1989.
- ARZAMENDI, G.; ASUA, J.M., **Makromol. Chem., Macromol. Symp.**, v.36, p. 249-268, 1990.
- ARZAMENDI, G.; ASUA, J.M., **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 30, p.1342-1350, 1991.
- ARZAMENDI, G.; LEIZA, J.R.; ASUA, J.M., **J. Polym. Sci., Part. A: Polym. Chem.**, v. 29, p. 1549-1559, 1991.
- ASSIS, A. J., **Tese de Doutorado**, Unicamp, Campinas, Brasil, 2001.
- ASTORGA C.-M.; OTHMAN, N.; OTHMAN, S.; HAMMOURI, H.; MCKENNA, T.-F., "Nonlinear continuous–discrete observers: application to emulsion polymerization reactors", **Control Engineering Practice**, V. 10, P. 3–13, 2002.
- ASUA, J. M.. ADAMS, M. E.; SUDOL. E. D., "An approach for the estimation of kinetics parameters in emulsion polymerization systems. I. Homopolymerization under zero-one conditions", **J. Appl. Polym. Sci.**, 39, 1183-1213, 1990.
- ASUA, J.M.; LOPEZ DE ARBINA, L., **Polymer**, **33**, 4832 - 4837, 1992.
- ASUA, J.M.; URRETABIZKAIA, A.; ARZAMENDI, G.; UNZUÉ, M.J., **J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.**, **32**, 1779 - 1788, 1994.
- ASUA, J.M.; MASA, J. A.; FORCADA, J., **Polymer**, **34**, 2853 - 2859, 1993.
- ASUA, J.M.; MASA, J.A.; LOPEZ DE ARBINA, L., "**Journal of Appl. Polym. Sci.**", **48**, 205 - 213, 1993.
- ATHEY JR, R. D., **Emulsion Polymer Technology**, New York, 1991.
- BARANDIARAN, M. J.; de ARBINAL, L. L., de la CAL; J. C.; GUGLIOTTA, L. M., ASSUA, J. M., **J. Appl. Pol. Sci.**, v. 55, p. 1231-1239, 1995.
- BARUDIO, I., **Thèse de Doctorat en Génie des Procédés**, 236p, Université Claude Bernard - LYON I, France, 1997.

- BATTITI, R.; TECCHIOLLI, T., Learning with fast, second and no derivatives: a case study in high-energy physics, **Neurocomputing**, v. 6, p. 181-206, 1994.
- BERBER, R., **Chem. Eng. Res. Des.**, v. 74(A1), p. 3-20, 1996.
- BERNARD, E.; HOLM, J.E.W., A comparative study of optimisation techniques for back-propagation, **Neurocomputing**, v. 6, p. 19-30, 1994.
- BEUERMANN, S.; BUBACK M., "Rate coefficients of free-radical polymerization deduced from pulsed laser experiments", **Progress in Polymer Science**, v.27, p. 191-254, 2002.
- BHAGAR, P., An introduction to neural nets. **Chem. Eng. Prog.**, v. 86, n.55, 1990.
- BLACKLEY, D.C., **Emulsion Polymerization - Theory and Practice**, Ed. Applied Science Publishers, London, 1975.
- BOILLEREAUX, L. A; CADET, C. B; LE BAIL, A., "Thermal properties estimation during thawing via real-time neural network learning", **Journal of Food Engineering**, n. 57, p. 17-23, 2003.
- BONARDI, C., *Thèse de Doctorat en Matériaux Polymères et Composites, 215p, Université Claude Bernard - LYON I, France, 1987.*
- BORGGAARD, C.; THODBERG, H. H., Optimal minimal neural interpretation of spectra. **Anal. Chem.**, v. 64, p. 545-551, 1992.
- BOROSY, A. P., Quantitative composition-property modelling of rubber mixtures by utilising artificial neural networks, **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 47, p. 227-238, 1999.
- BROADHEAD, T.O.; HAMIELEC, A.E.; BROADHEAD, T.O., HAMIELEC, A.E.; MACGREGOR, J.F., **Makromol. Chem. Suppl.**, v. 10, n.11, p.105-128, 1985.
- BURUAGA, I. S.; ECHEVARRÍA, A.; ARMITAGE, P.D.; DE LA CAL, J.C.; LEIZA, J.R., ASUA, J.M., **AIChE Journal**, v.43, n. 4, p. 1069-1081, 1997^a.
- BURUAGA, I. S.; ARMITAGE, P. D.; LEIZA, J. R.; ASUA, J. M., **Aiche Journal**, v. 43, n. 4, 1997^b.

- BURUAGA, I. S.; ARMITAGE, P. D.; LEIZA, J. R.; ASUA, J. M., **Ind. Eng. Res.**, v. 36, p. 4243-4254, 1997°.
- BUTALA, D.N.; LIANG, W.R.; CHOI, K.Y., **Journal of Applied Polymer Science**, v. 44, p. 1759-1778, 1992.
- CAI, Y.; YAO, L., Prediction of gas chromatographic retention values by artificial neural networks. **Fenxi Huaxue**, v. 21, p. 1250-1253, 1993.
- CANEGALLO, S.; STORTI, G.; MORBIDELLI, M.; CARRÀ, S. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 47, p. 961-979, 1993.
- CANEGALLO, S.; CANU, P.; MORBIDELLI, M.; STORTI, G., **Journal of Applied Polymer Science**, v.54, p. 1919 - 1935, 1994.
- CANU, P.; CANEGALLO, S; MORBIDELLI, M.; STORTI, G., **Journal of Applied Polymer Science**, v. 54, p. 1899-1917, 1994.
- CESKA, W.G.; **J. Appl. Polym. Sci.**, **18**, 427, 1974.
- CHATZI, E.G.; KAMMONA, O.; KIPARISSIDES, C., **Journal of Applied Polymer Science**, v. 63, p. 799-809, 1997.
- CHEN, L.; BERNARD, O.; BASTIN, G.; ANGELOV, P., **Control Engineering Practice**, v.8, p 821-827, 2000.
- CHIANG, T.C.; GRAILLAT, C.; GUILLOT, J.; PHAM, Y.T.; GUYOT, A., **J. Polym. Sci. Polym. Chem.**, v. 15, p. 2961-2970, 1977.
- CHOI, K.Y., **J. Appl. polym. Sci.**, v. 37, p. 1429-1433, 1989.
- CHU, F.; GUILLOT, J.; GUYOT, A., **Colloid Polym Sci.**, v. 276, p. 305-312, 1998.
- CLARKE-PRINGLE, T.L.; MacGREGOR, J.F., **Proceedings of the American Control Conference**, Philadelphia, Pennsylvania, June 1998.
- CLOUSER, D.L.; JURIS, P.C.; Simulations of ¹³C nuclear magnetic resonance spectra of tetrahydropyrans using regression analysis and neural networks, **Anal. Chem. Acta**, v. 295, p. 221-231, 1994.
- CONGALIDIS, J.P.; RICHARDS, J.R., **Engineering Foundations Conference, Polymer Reaction Engineering III**, Palm Coast, FL, p.16-21, March, 1997.

- CYBENKO, G., **Mathematics of Control Signals and Systems**, 2, 303, 1989.
- DANCETTE, O., **Thèse de Doctorat en Chimie**, 160p, Université Claude Bernard - LYON I, France, 1998.
- de la ROSA; L.V.; SUDOL; E. D.; EL-AASER, M. S.; KLEIN, A., **J. Polym. Sci.: Part A: Polymer Chem.**, v. 34, p. 461-473, 1996.
- de la ROSA, L.V.; SUDOL, E. D.; EL-AASER, M. S.; KLEIN, A., **J. Polym. Sci.** v. 37, p. 4073-4089, 1999^a.
- de la ROSA, L.V.; SUDOL, E. D.; EL-AASER, M. S.; KLEIN, A., **J. Polym. Sci.: Part A: Polymer Chem.**, v. 37, p. 4066-4072, 1999^b.
- DEBELAK, H.; NI, K.; HUNKELER, D., **J. Appl. Polym. Sci.**, v.63, p. 761-772, 1997.
- DELAIR, Th.; BADEY, B.; CHARLES, M.H.; LAAYOUN, A; DOMARD, A; PICHOT, C.; MANDRAD, B., **Polymers for Advanced Technologies**, v. 8, p. 545-555, 1997.
- DELAIR, Th.; CHARLES, M.H.; CROS, Ph.; LAAYOUN, A; MANDRAD, B.; PICHOT, C., **Polymers for Advanced Technologies**, v. 9, p. 349-361, 1998.
- DERKS, E. P. P. A; BECKERS, M. L. M.; MELSSSEN, W. J.; BUYDENS, L. M. C.; "Parallel processing of chemical information in a local area network—II. A parallel cross-validation procedure for artificial neural networks", **Computers & Chemistry**, v. 20, n. 4, p. 439-448, 1996.
- DIMITRATOS, J.; GEORGAKIS, C.; EL-AASSER, M.S.; KLEIN, A., **Chem. Eng. Sci.**, v. 46, n. 12, p. 3203-3218, 1991.
- DIMITRATOS, J.; GEORGAKIS, C.; EL-AASSER, M.S.; KLEIN, A., in: **Polymer Reaction Engineering**. K.H. REICHERT and W. GEISELER (Eds), p. 33-42, 1989a.
- DIMITRATOS, J.; GEORGAKIS, C.; EL-AASSER, M.S.; KLEIN, A., **Comput. Chem. Eng.**, v.13, p. 21-23, 1989b.

- DIMITRATOS, J.; ELIÇABE, G.; GEORGAKIS, C., **AIChE Journal**; v.40, n.12, p.1993-2021, 1994.
- DIMONIE, V.; EL-AASSER, M.S.; KLEIN, A.; VANDERHOFF, J.W., **J. Appl. Polym.Sci., Polym. Chem. Ed.**, **22**, 2197, 1984.
- DITTMAR, R.; OGONOWSKI, Z.; DAMERT, K., **Chem. Eng. Sci.**, v. 46, n. 10, p. 2679-2689, 1991.
- DUBÉ, M.A.; PENLIDIS, A., "A systematic approach to the study of multicomponent polymerization kinetics – the butyl acrylate/methyl methacrylate/vinyl acetate example: 1. Bulk Polymerization" **Polymer**, 36, 587, 1995.
- DUBÉ, M.A.; PENLIDIS, A., **Polym. Int.**, 37, 235, 1995a.
- DUCK, E.W. - "Emulsion Polymerization" em MARK, H. F.; GAYLORD, N.G.; BIKALES, N.M. - **"Encyclopedia of Polymer Science and Technology"**, **5**, Interscience, New York, 1966.
- EL-AASSER, M.S.; LEIZA, J.R.; SUDOL, E.D., **J. Appl. Polym. Sci.**, **64**, 1797 - 1809, 1997.
- ELGIBALY, A. A.; ELKAMEL. A. M., "A new correlation for predicting hydrate formation conditions for various gas mixtures and inhibitors", **Fluid Phase Equilibria**, v. 152, p. 23-42, 1998.
- ELLIS, M.F.; TAYLOR, T.W.; JENSEN, K.F., **AIChE Journal**, v. 40, n. 3, p. 445-461, 1994.
- EMILIE, B., **Ph.D. Dissertation**, Université Claude Bernard, Lyon, France 1984.
- EMILIE, B.; PICHOT C.; GUILLOT, J., **J. Makromol. Chem.**, v. 189, p. 1879, 1988.
- ESPIARD, P., **Thèse de Doctorat en Matériaux Macromoléculaires et Composites**, 196p, Université Claude Bernard - LYON I, France, 1992.
- FAUR-BRASQUET, C.; LE CLOIREC, P., "Neural Network Modeling of Organics Removal by Activated Carbon Cloths" **Journal of Environmental Engineering**, v. 127, I. 10, p. 889-894, 2001.
- FELIX, J.M.; GATENHOLM, P., **Journal of Applied Polymer Science**, v. 42, n. 09, p. 609-620, 1991.

- FERNANDES, F. A. N.; LONA, L. M. F., Development of Polymer Resins using Neural Networks, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, n. 3, p. 164-170, 2002.
- FÉVOTTE, G.; BARUDIO, I.; McKENNA, T.F., **Computers Chem. Engng.**, v. 20, Suppl., p. S581-S586, 1996a.
- FÉVOTTE, G., BARUDIO, I., GUILLOT, J., "An adaptive inferential measurement strategy for on-line monitoring of conversion in polymerization processes" **Thermochimica Acta**, v. 289, p. 223-242, 1996b.
- FÉVOTTE, G., **Proceedings of the American Control Conference**, Philadelphia, Pennsylvania, June 1998.
- FÉVOTTE, G.; McKENNA, T.F.; OTHMAN, S.; SANTOS, A.M., **Computers Chem. Engng.**, v. 22, Suppl., p. S443-S449, 1998a.
- FÉVOTTE, G.; McKENNA, T.-F.; SANTOS, A.M., **Chemical Engineering Science**, v. 53, n. 12, p. 2241-2256, 1998b.
- FÉVOTTE, G.; McKENNA, T.-F.; OTHMAN, S.; HAMMOURI, H., **Chem. Engng. Sci.**, v. 53, n. 4, p. 773, 1998c.
- FITCH, R.M., Emulsion Polymers and Emulsion Polymerization, Ed. D.R. Basset e A.E. Harnielec, **ACS Symposium Series**, v. 165, n. 105, 1981.
- FITCH, R.M.; TSAI, C.H., in Polymer Colloids, ED. R.M. FITCH, New York, Plenum Press, 1971.
- FLETCHER, R., REEVES, C.V., Function Minimisation by Conjugate Gradients, **Comput. J.**, v. 7, p. 149-154, 1964.
- FONSECA, A. P.; OLIVEIRA, J. V.; LIMA, E. L., **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 17, n. 4-7, p. 517-524, 2000.
- FU, P. C.; BARFORD, J. P., **Computers and Chemical Engineering**, v.20, n. 6/7, p 951-958, 1996.
- GAGNON, L.; MACGREGOR, J.F., **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, n. 69, p. 649, 1991.

- GALVÁN, I.M.; ISASI, P.; ZALDÍVAR, J.M., PNNARMA model: an alternative to phenomenological models in chemical reactors, **Engineering Applications of Artificial Intelligence**, v. 14, p. 139-154, 2001.
- GARDON, J.L., **J. Polym. Sci.: Part A1**, 6, 2859, 1968 em BLACKLEY, D.C., **Emulsion Polymerization - Theory and Practice**, Ed. Applied Science Publishers, London, 1975.
- GARSON, G. D., "Interpreting neural network connection weights", **Artificial Intelligence Expert**, v. 6, p. 47-51, 1991.
- GAO, L.; LONEY, N. W., Evolutionary polymorphic neural network in chemical process modelling, **Computers and Chemical Engineering**, v. 25, p. 1403–1410, 2001.
- GAUTHIER, J. P.; HAMMOURI, H.; OTHMAN, S., "A Simple Observer for Nonlinear Systems, Application to bioreactors", **IEEE Trans. Automat. Control**, 37, 875-880, 1992.
- GILBERT, R.G.; FEENEY, P.J.; NAPPER, D.H., "Surfactante-free emulsion polymerization: predictions of the coagulative nucleation theory". **Macromolecules**, v. 20, p. 2922, 1987.
- GILBERT, R.G., **Emulsion Polymerization: A Mechanistic Approach**, p.190, Academic Press, London, 1995.
- GLASS, J. E., **Water Soluble Polymers**, American Chemical Society, Washington, 1986.
- GLOOR, P.E.; WARNER, R.J. **Thermochimica Acta**, v. 289, p. 243-265, 1996.
- GRAFTON, C., "Social dimensions of information technology: issues for the new millennium." **Social Science Computer Review**, n. 19, n. 1, p. 121-125, 2001.
- GREENWOOD, R.; LUCKHAM, P.F.; GREGORY, T., **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 144, 139 - 147, 1998.

- GREVEY, M.; DIMOPOULOS, I.; LEK, S., "Review and comparison of methods to study the contribution of variables in neural network models", **Ecological Modelling**, v. 160, p. 249-264, 2003.
- GUILLOT, J., **Acta polymerica**, v. 32, p. 593-600, 1981.
- GUILLOT, J., "Some thermodynamic aspects in emulsion copolymerization", **Makroml. Chem. Suppl.**, 10/11, 235-264, 1985.
- GUIMARÃES, A., "Síntese de látices acrílicos com alto teor de sólidos: estudo do efeito de um surfatante reativo, dos parâmetros de processo e da reologia dos látices obtidos", Dissertação de Mestrado, FAENQUIL, DEMAR, 2002.
- GUYOT, A.; GUILLOT, J.; PICHOT, C.; RIOS-GUERRERO, L., **ACS Symposium Series**, v. 165, p. 415-436, 1981.
- GUYOT, A.; CHU, F.; GRAILLAT, C., **J. Appl. Polym. Sci.**, **70**, 2667 - 2677, 1988.
- GUYOT, A., **Current Opinion in Colloid & Interface Sci.**, 1, 586, 1996.
- GUYOT, A.; CHU, F.; GUILLOT, J. **Colloid & Polym. Sci.**, 276, 305 - 312, 1998.
- GUYOT, A.; CHU, F.; SCHNEIDER, M.; GRAILLAT, C.; MCKENNA, T.-F., "High solid content latexes", **Prog. Polym. Sci.**, v 27, p. 1573–1615, 2002.
- GUGLIOTTA, L.M.; LEIZA, J.R.; AROTÇARENA, M.; ARMITAGE, P.D.; ASUA, J.M., **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 34, p. 3899-3906, 1995.
- GUGLIOTTA, L. M.; VEGA, J. R.; ENTONIONE, C. E.; MEIRA, G. R., **Polymer Reac. Eng.**, v. 7, n. 4, p. 531-552, 1999.
- HAGAN, M. T.; MENHAJ, M. B., Training Feed-forward Networks with Marquardt algorithm, **IEEE Trans. Neural Networks**, v. 5, n. 6, p. 989-993, 1995.
- HAMIELEC, A.E.; MacGREGOR, J.F.; PENLIDIS, A., **Makromol. Chem., Macromol. Symp.**, v. 10, n. 11, p. 521, 1987.
- HAMMOURI, H, J.; De LEON, M., Observer synthesis for state-affine systems, **29th IEEE CDC**, Honolulu, Hawaii, (1990).

- HANAI, T.; OHKI, T.; HONDA, H.; KOBAYASHI, T., Analysis of initial conditions for polymerization reaction using fuzzy neural network and genetic algorithm, **Computers and Chemical Engineering**, v. 27, p. 1011-1019, 2003.
- HANNA, R.J., **Ind. Eng. Chem.**, v. 49, p. 208-209, 1957.
- HANSEN, F. K.; UGELSTAD, J., **J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed** - "Particle Nucleation in Emulsion Polymerization. I. A Theory for Homogeneous Nucleation", **16**, 1953, 1978.
- HARKINS, W.D., **J.Am.Chem.Soc.** - "A General Theory of the Mechanism of Emulsion Polymerization", **69**, 1428, 1947.
- HAYKIN, S., *Redes Neurais Princípios e Práticas*, 2ª Edição, Editora Bookman, Porto Alegre, 2001.
- HERNÁNDEZ, E.; ARKUN, Y., Study of the control-relevant properties os backpropagation neural network models of nonlinear dynamical systems, **Computers Chem. Engng.**, v. 16, n. 4, p. 227-240, 1992.
- HOEFER, R., **Comun. Jorn. Com. Esp. Deterg.**, **16**, 1985, 33 - "Surfactants as emulsifiers for emulsion polymerization", **Chem. Abs.**, **105**, 1986.
- HOLMBERG, K., **Progress in Organics Coatings**, v. 20, p. 325-337, 1992.
- HORNIK, K., Some new results on neural network approximation, **Neural Networks**, v. 6, p. 1069-1072, 1993.
- HU, R.; DIMONIE, V.L.; EI-AASSER, M.S., **J. of Appl. Polym. Sci.**, **64**, 1134, 1997.
- HUSSAIN, M. A., Review of the applications of neural networks in chemical process control – simulation and online implementation, **Artificial Intelligence in Engineering**, v. 13, p. 55-68, 1999.
- INGLEZ DE SOUZA, A.M.F., "Simulação do Processo de Polimerização em Emulsão Usando Modelo com Distribuição de Tamanho de Partículas", Dissertação de Mestrado, EPUSP, São Paulo, 1999.
- JACOBS, R.A., increased rates of convergence through learning rate adaptation. **Neural Networks**, v. 1, p. 226-238, 1988.

- JANSSEN, R.Q.F., **PhD Thesis on Polymer Chemistry**, 128p, Technische Universiteit te Eindhoven, Netherland, 1995.
- JOHNSON, A.F.; KHANGH, B.; RAMSAY, J., **ACS Symposium Series**, v. 197, p. 117-135, 1982.
- JÖNSSON, B.; LINDMAN, B.; HOLMBERG, K.; KRONBERG, B., **Surfactants and Polymers in Aqueous Solution**, John Wiley & Sons, New York, 1998.
- JOHNSTON, N., **Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr.**, v. 14, p. 46-51, 1973.
- KAMINKI, W.; TOMCZAK, E., **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 17, n. 4-7, p. 995-965, 2000.
- KEELER, J. D.; HARTMAN, E.; PICHÉ, S., Process modelling and optimization using focused attention neural networks, **ISA Transactions**, v. 37, p. 41-52, 1998.
- KINCAL, D.; ÖZKAR, S., **Journal of Applied Polymer Science**, v. 66, p. 1979-1983, 1997.
- KIPARISSIDES, C.; MORRIS, J., **Computers Chem. Engng.**, v. 20, p. S1113-S1118, 1996.
- KOHONEN, T., **Self-Organisation and Associative Memory**, Springer Verlag, Berlin, 1988.
- KOLTHOFF, I.M.; MILLER, I.M., **J. Am. Chem. Soc.**, **73**, 3050, 1951 em LOVELL, P. A.; EL-AASSER, M. S., **“Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers”**, Ed. John Wiley and Sons, New York, 1999.
- KOSUB, D.J.; MacGREGOR, J.F., **Chemical Eng. Sci.**, v. 47, p. 929-942, 1992a.
- KOSUB, D.J.; MacGREGOR, J.F., **Chemical Eng. Sci.**, v. 47, p. 1047-1062, 1992b.
- KRAVARIS, C.; CHUNG, C.B., **AIChE Journal**, v. 33, p. 592-603, 1987.
- KRAVARIS, C.; WRIGHT, R.A.; COURIER, J.F., **Comput. Chem. Eng.**, v. 13, p. 73-82, 1989.

- KRISHNAN, A.; KOSANOVICH, K.A.; DEWITT, M.R.; CREECH, M.B., **Proceedings of the American Control Conference**, Philadelphia, Pennsylvania, June 1998.
- KURKOVA, V., Kolmogorov's Theorem and multilayer neural networks, **Neural Networks**, v. 5, n. 3, p. 501-506, 1992.
- KURODA C.; KIM, J., Neural network modeling of temperature behavior in an exothermic polymerization process, **Neurocomputing**, v. 43, p. 77 –89, 2002.
- LAGUNA, M.; MART R., Neural network prediction in a system for optimizing simulations, **IIE Transactions**, v. 3, n. 34, p. 273 –82, 2002.
- LANDAU, R. N., **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 33, n. 4, p. 814-820, 1994.
- LANDFESTER, K.; SPIEGEL, S.; BORN, R.; SPIESS, H.W., **Colloid Polym. Sci.**, v. 276, p. 356-361, 1998.
- LAUGIER, S.; RICHON, D., Use of artificial neural networks for calculating derived thermodynamic quantities from volumetric property data, **Fluid Phase Equilibria**, v. 210, p. 247–255, 2003.
- LEE, J.; BIEN, Z., Improvement on function approximation capability of back-propagation neural networks, **Proc. Int. Joint Conf. on Neural Networks**, Singapore, v. 2, p. 1367-1372, 1991.
- LEIZA, J.R.; ARZAMENDI, G.; ASUA, J.M., **Polymer Internacional**, v. 30, p. 455-460, 1993a.
- LEIZA, J.R.; DE LA CAL, J.C.; MEIRA, G.R.; ASUA, J.M., **Polymer Reaction Engineering**, v. 1, n. 4, p. 461-498, 1993b.
- LEVENBERG, K., A method for the solution of certain problems in least squares, **Quart. Appl. Math.**, v. 2, p- 164-168, 1944.
- LOPEZ de ARBINA, L., BARANDIARAN, M. J.; GUGLIOTTA, L. M.; ASUA, J. M., **Aiche Journal**, v. 38, n. 1, p. 143-148, 1997.
- LOUIE, B.M.; SOONG, D.S., **Journal of Applied Polymer Science**, v. 30, p. 3707-3749, 1985.

- LOVELL, P. A.; EL-AASSER, M. S., “**Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers**”, Ed. John Wiley and Sons, New York, 1999.
- LUCAS, E. F., “**Seminários de Mestrado - Tensoativos**”, Instituto de Macromoléculas, UFRJ, 1988.
- MAKGAWINATA, T.; EL-ASSER, M. S.; KLEIN, A.; VANDERHOFF, J. W., **J. Dispersion Science and Technology**, v. 5, n. 3-4, p. 301-322, 1984.
- MALDAS, D.; KOKTA, B.V., **Journal of Applied Polymer Science**, v. 40, p. 917-928, 1990.
- MANO, E.B., **Introdução a Polímeros**, Editora Edgar Blücher LTDA., São Paulo, 1985.
- MARTÍ, R.Í.; EL-FALLAHI, A., Multilayer neural networks: an experimental evaluation of on-line training methods, **Computers & Operations Research**, artigo em publicação, 2003.
- MARQUARDT, D., An algorithm for least squares estimation of non-linear parameters, **SIAM J. Appl. Math.**, v. 11, p. 431-441, 1963.
- MASA, J.A.; FORCADA, J.; ASUA, J.M., **Polymer**, v. 34, n. 13, p. 2853-2859, 1993.
- MAXWELL, I.A.; KURJA, J.; VAN DOREMAELE, G.H.J., GERMAN, A.L. MORRISON, B.R. **Makromol. Chem.**, v. 193, p. 2049-2063, 1992a.
- MAXWELL, I.A.; KURJA, J.; van DOREMAELE, G.H.J.; GERMAN, A.L., **Makromol. Chem.**, v. 193, p. 2065-2080, 1992b.
- MAXWELL, I.A.; NOËL, L.F.J.; SCHOONBROOD, H.A.S.; GERMAN, A.L., **Makromol. Chem. Theory Simul.**, v. 2, p. 69-274, 1993.
- MAYER, A.; PITH, T.; HU, G.H.; LAMBLA, M., **Journal of Polymer Science :Part B:Polym. Physics**, v. 33, p. 1781-1791, 1995a.
- MAYER, A.; PITH, T.; HU, G.H.; LAMBLA, M., **Journal of Polymer Science :Part B Polym. Physics**, v. 33, p. 1793-1801, 1995b.
- McANANY, D.E., Practical applications of artificial neural networks in chemical process development, **ISA Transactions**, v. 32, p. 333-337, 1993.

- McCULOCH, W.S.; PITTS, W., A logical of ideas immanent in nervous activity, Bull. Math. Biophys. 5, 115-133, 1943.
- McKENNA, T.F.; OTHMAN, S.; FÉVOTTE, G.; SANTOS, A.M.; HAMMOURI, H., **DECHEMA Monographien**, Wiley-VCH, Berlin, v. 134, p. 567-576, 1998
- McKENNA, T.-F.; SANTOS, A.M., Activation Energies of Propagation and Termination. In: J. Brandrup and E.H. Immergut. in: **Polymer Handbook**, Fourth Edition.
- McKENNA, T.-F.; OTHMAN, S.; FÉVOTTE, G.; SANTOS, A.M.; HAMMOURI, H., **Polym. React. Engng.**, 8 (1), 1-38, 2000.
- McMANUS, N. T.; DUBÉ M. A.; PENDILIS, A., **Polym. React. Engng**, v. 7, p. 602-609, 1999.
- MEAD, R. N.; POEHLEIN, G. W., **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 27, p. 2283-2293, 1988.
- MEERT, K.; RIJCKAERT, M., Intelligent Modelling in the Chemical Process Industry with Neural Networks: a Case Study, **Computer Chem. Engng.**, v. 22 Suppl., p. S587-S593, 1998.
- MENDOZA-BUSTOS, S.A.; PENLIDIS, A.; CLUETT, W.R., **Computers Chem. Engng.**, v. 14, n. 3, p. 251-258, 1990.
- MUTHA, R.K.; CLUETT, W.R.; PENLIDIS, A., **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 36, p. 1036-1047, 1997a.
- MUTHA, R.K.; CLUETT, W.R.; PENLIDIS, A., **AIChE Journal**, v. 43, n. 11, p. 3042-3057, 1997b.
- NASCIMENTO, C. A. O.; GIUDICI, R.; GUARDANI, R., Neural network based approach for optimization of industrial chemical processes, **Computers and Chemical Engineering**, V. 24, P. 2303–2314, 2000.
- NOËL, L.F.J.; MAXWELL, I.A.; GERMAN, A. L., **Macromolecules**, v. 26, p. 2911-2918, 1993.

- NOMURA, M.; ISE, E.; YMASHITA, T., "On the prediction of rate of emulsion copolymerization and copolymer composition", **Makromol. Chem. Suppl.**, 10, 11, 25-42, 1985.
- NORVILAS, A.; TATARA, E.; NEGIZ, A.; DECICCO, J.; ÇINAR, A., **Proceedings of the American Control Conference**, Philadelphia, Pennsylvania, June 1998.
- ODIAN, G., "**Principles of Polymerisation**", A Wiley-Interscience, New York, 1981.
- OHSHIMA, M.; TANIGAKI, M., "Quality Control Of Polymer Production Processes", **Journal Of Process Control**, v. 10, p. 135-148, 2000.
- OTHMAN, S.; BARUDIO, I.; FEVOTTE, G.; McKENNA, T. -F., **Polymer Reaction Engng.**, 1998.
- OTHMAN, N.; SANTOS, A.M.; FEVOTTE, G.; McKENNA, T.-F., **Macromol. Symp.**, 150, p. 109-114, 2000.
- OTHMAN, N. S.; FÉVOTTE, G.; MCKENNA, T.F.; "Biobjective control of emulsion polymerizations: control of the polymer composition and the concentration of monomer in the polymer particles", **Chemical Engineering Journal**, *In Press, disponível "on-line" em 10 de setembro de 2003*
- OZKAN, L.; KOTHARE, M. V.; GEORGAKIS, C., "Control of a Solution Copolymerization Reactor Using Multi-Model Predictive Control", **Chemical Engineering Science**, v. 58, p. 1207 –1221, 2003.
- ÖZPOZAN, T.; SCHRADER, B.; KELLER S., **Spectrochimica Acta Part A**, v. 53, p. 1-7, 1997.
- PAQUET JR., D.A.; RAY; W.H., **AIChE Journal**, v. 40, n. 1, p. 73-87, 1994.
- PAQUET JR., D.A.; RAY, W.H., **AIChE Journal**, v. 40, n. 1, p. 88-96, 1994.
- PEEL, C.; WILLIS, M.J.; THAM, M.T., A fast procedure for training of neural networks, **J. Proc. Cont.**, v. 2, n. 4, p. 205-211, 1992.
- PERRY, R.H.; CHILTON, C.H., **Manual de Eng. Química**, 5^a ed. 1980.

- POLAK, E. ; RIBIERE, G., Note sur la convergente de méthodes de directions conjures, **Revue Française Information Recherche Opérationnelle**, v. 16, p. 35-43, 1969.
- POLLARD, I.F.; BROUSSARD, M.R.; GARRISON, D.B.; SAN, K.Y., **Computer Chemical Engineering**, 16, p. 253-270, 1991.
- PONNUSWAMY, S.R.; PENLIDIS, A.; KIPARISSIDES, C., **The Chemical Engineering Journal**, v. 39, p. 175-183, 1988.
- PSICHOGIOS, D. C.; UNGAR, L. H., **Aiche Journal**, v. 38, n. 10, 1992.
- PUEBLA, C., Industrial process control of chemical reactions using spectroscopic data nad neural networks: A computer simulation study. **Chemon. Intell. Lab. Syst.**, v. 26, p. 27-35, 1994.
- QIAN, N.; SEJNOWSKI, T.J., Predicting the secondary structure of globular proteins using neural networks models, **J. Mol. Biol.**, n. 202, p. 568-584, 1988.
- RAMIREZ-BELTRAN, N. D.; JACKSON, H., Application of neural networks to chemical process control, **Computers & Industrial Engineering**, v. 37, p. 387-390, 1999.
- RAY, W.H.; GALL, C.E., **Macromolecules**, v. 2, p. 425-428, 1969.
- RAWLINGS, J.B.; RAY, W.H., **Chemical Engineering Science**, v. 42, n. 11, p. 2767-2777, 1987.
- RAWLINGS, J.B., RAY, W.H., **Polymer Engineering and Science**, v. 28, n. 5, p. 257-274, 1988.
- REGENASS, W., **Chimia**, v. 51, p. 189-200, 1997.
- RICHARD, J.; CONGALIDIS, J. P., **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 37, p. 2727-2756, 1989.
- RIEDMILLER, M; BRAUN, H., An adaptive method for faster back-propagation learning: The RPROP algorithm. **Proc. IEEE Int. Conf. on Neural Networks**, San Francisco, 1993.

- RITA, D.J., Controle de Processos Usando Redes Neurais: Uma Aplicação Experimental. **Tese de Mestrado**, CT/UFSC, Florianópolis, Brasil, 1995.
- ROGERS, D.; HOPFINGER, A. J., Applications of genetic function approximation to quantitative structure-activity and quantitative structure-properties relationships. **J. Chem. Inf. Comput. Sci.**, v. 34, p. 854-866, 1994.
- ROSEN M.J; DAHANAYAKE, M., Industrial Utilization of surfactants, AOCS Press, Illinois, 1-13, 2000.
- RUMELHARDT, D.E.; HINTON, G.; WILLIAMS, R.W., *Parallel Distributed Processing: Explorations in the Microstructures of Cognition*, v.1 MIT Press, Cambridge, EUA, 1986.
- SAKOTA K.; OKAYA, T., **J. Appl. Polym. Sci.**, **21**, 1009, 1977.
- SALDIVAR, E.; DAFNIOTIS, P.; RAY, W. H., **Macromol. Chem. Phys.**, v. 38, n. 2, p. 207-225, 1998.
- SANTOS, A. F., **Determinação em linha de tamanho de partícula na polimerização em suspensão**, Tese de Mestrado, COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 1999.
- SANTOS, A. M., "Estudo da Copolimerização em Emulsão de Estireno com Acrilato de n-Butila", **Dissertação de Mestrado**, Instituto de Macromoléculas da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1992.
- SANTOS, A. M., "Etude de la Copolymerisation en Emulsion du Styrene avec L'Acrylate de n-Butyle en Presence des Acides Acrylique et Methacrylique: Effet du pH sur le Mecanisme de Polymerisation et sur les Proprietes des Copolymeres", **Thèse de Doctorat**, Université Claude Bernard, Lyon, France, 150p, 1996.
- SANTOS, A.M.; VINDEVOGHEL, Ph.; GRAILLAT, C.; GUYOT, A.; GUILLOT, J., **Journal of Polymer Science : Part A : Polym. Chem.**, v. 34, p.1271, 1996.
- SANTOS, A.M.; McKENNA, T.-F.; GUILLOT, J., **J. Applied Polymer Science**, v. 65, p. 2343-2355, 1997.
- SANTOS, A.M., **Entropie**, v. 212/213, p. 31-35, 1998.

- SANTOS, A.M.; GUILLOT, J.; McKENNA, T.-F., **Chemical Engineering Science**, v. 53, n. 12, p. 2143-2151, 1998.
- SANTOS, A.M.; FÉVOTTE, G.; OTHMAN, N.; OTHMAN, S.; McKENNA, T.-F., **J. Appl. Polym. Sci.**, 75, p. 1667-1683, 2000.
- SANTOS, A.M.; FÉVOTTE, G.; OTHMAN, N.; OTHMAN, S.; McKENNA, T.-F., **Macromol. Symp.**, 150, p. 115-120, 2000.
- SCHMIDT, C. -U.; REICHERT, K. -H., **Chem. Eng. Sci.**, v. 48, n. 8, p. 2133-2137, 1988.
- SCORAH, M. J.; HUA, H.; DUBÉ, M., "Bulk and solution copolymerization of methyl methacrylate and vinyl acetate", **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 82, n. 5, p. 1238-1255, 2001.
- SEXTON, R.S.; ALIDAEI, B.; DORSEY, R.E.; JOHNSON, J.D., Global optimization for artificial neural networks: a tabu search application, **European Journal of Operational Research**, v. 106, p. 570-584, 1998.
- SHAVLIK, J.W., A Framework for combining symbolic and neural learning. CSTR-92-1123, University of Wisconsin. Disponível em <http://www.cs.wisc.edu/trs.html>. November, 1992.
- SCHICK, M. J. *et al.*, "**Novel Surfactants: Preparation, Applications and Biodegradability**", Ed. Marcel Dekker Inc., **74**, New York, 1998.
- SHOAF, G.L.; POEHLEIN, G.W., **Ind. Engng. Chem. Res.**, v. 29, p.1701-1709, 1990.
- SILVA, A. R.; VERONEZI, A. M.; MANTOVANI, R. A.; ZOREL, H. E.; RIBEIRO, C. A.; CRESPI, M. S., **Eclética Química**, 25, 2000.
- SILVA, R. G.; CRUZ, A. J. G.; HOKKA, C. O.; GIORDANO, R. L. C.; GIORDANO, R. C., **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 17, n. 4-7, p 587-597, 2000.
- SIROHI, A.; CHOI, K.Y., **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 35, p. 1332-1343, 1996.
- SMAGT, P.P. van der, Minimisation methods for training feed-forward neural networks, **Neural Networks**, v. 7, p. 1-11, 1994.

- SMITH, M., "Neural Networks for Statistical Modeling", Van Nostrand Reinhold, New York, 1993.
- SMITH, W.V.; EWART, R.H., **Journal of Chemistry and Physics**, v.16, p.592, 1948.
- SOROUGH, M., KRAVARIS, C., **Aiche Journal**, v. 38, n. 9, p. 1429-1447, 1992.
- SOROUGH, M., KRAVARIS, C., **Aiche Journal**, v. 39, n. 12, p. 1920-1937, 1993.
- STORTI, G.; CARRA, S.; MORBIDELLI, M.; VITA, G., **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 37, p. 2443-2467, 1989.
- STUART, G.; MACHADO, R.; OLIVEIRA, J. V.; ULLER, A. C.; LIMA, E. L., **Ciência Tecnol. Aliment.**, v. 17, n. 4, p 501-505, 1997.
- TATIRAJU, S.; SOROUGH, M.; OGUNNAIKE, B.A., **Proceedings of the American Control Conference**, Philadelphia, Pennsylvania, June 1998.
- TAUER, K.; MULLER, H.; SCHELLENBERG, C.; ROSENGARTEN, L., **Colloid and Surface A.**, v. 153, p. 143-151, 1999.
- TERWIESCH, P.; AGARWAL, M., **Comp. Chem. Eng.**, v.19, n. 2, p. 155-169, 1995.
- TETTEH, J.; METCALFE, E.; HOWELLS, S. L., Optimisation of radial basis and back-propagation neural networks for modelling auto-ignition temperature by quantitative structure-property relationship. **Chemom. Int. lab. Syst.** v. 32, p. 177-191, 1996.
- TETKO, I.V.; LIVINGSTONE, D.J.; LUIK, A. I., Neural networks studies 1: comparison of overfitting and overtraining. **J. Chem. Inf. Comp. Sci.**, v. 35, p. 826-833, 1995.
- TETKO, I. V.; VILLA, A. E. P.; LIVINGSTONE, Neural networks studies 2: variable selection. **J. Chem. Inf. Comp. Sci.**, v. 36, p. 794-803, 1996.
- THALER, S.L., Neural net predict Raman spectra of the graphite to diamond transition. **Proc. Electrochemical Soc.**, p. 93-117, 1993.

- TIAN, Y.; ZHANG, J.; MORRIS, J., Optimal control of a batch emulsion copolymerisation reactor based on recurrent neural networks models, **Chemical Engineering and Processing**, v. 41, p. 531-538, 2002.
- TIRREL, M.; GROMLEY, K., **Chem. Eng. Sci.**, v. 36, p. 367-375, 1981.
- TOLLENAERE, T., SuperSAB: fast adaptive back-propagation with good scaling properties, **Neural Networks**, v. 3, p. 561-573, 1990.
- TORSTENSSON, M.; RANDY, B.; HULT, A., **Macromolecules**, v. 23, p. 126-132, 1990.
- TSAI, P.F.; CHU, J. Z.; JANG, S.S.; SHIEH, S.S., Developing a robust model predictive control architecture through regional knowledge analysis of artificial neural networks, **Journal of Process Control**, v. 13, p. 423-435, 2002.
- UCHIDA, T.; SURIANARAYMANAN, M.; WAKAKURA, M.; TOKIOKA, H., **J. Chem. Eng. Japan**, v. 31, n. 6, p. 960-968, 1998.
- UEMOTO, K. L.; AGOPYAN, V., em anais do **7º Congresso Internacional de Tintas**, São Paulo, 2001, Vol. I.
- UNZUÉ, M.J.; ASUA, J.M., **J. Appl. Polym. Sci.**, **49**, 81 - 90, 1993.
- UNZUETA E.; FORCADA J., **Polymer**, **38**, (25), 6097-6102, 1997.
- URRETABIZKAIA, A.; SUDOL, E.D.; EL-AASSER, M.S.; ASUA, J.M., **J. Polym. Science: Part A: Polymer Chem.**, v. 31, p. 2907-2913, 1993.
- URRETABIZKAIA, A.; LEIZA, J.R.; ASUA, J.M., **AIChE Journal**, v. 40, n. 11, p. 1850-1864, 1994.
- URRETABIZKAIA A.; ASUA J. M., High solids content emulsion terpolymerisation of vinylacetate, methylmethacrylate, and butylacrylate. I. Kinetics. **J Polym Sci. Polym Chem** v. 32. p. 1761-1788, 1994.
- URRETABIZKAIA, A.; ASUA, J.M., "High solids content emulsion terpolymerisation of vinylacetate, methylmethacrylate, and butylacrylate II. Open loop composition control.", **Journal of Polymer Science**, v. 32, p.1779-1788, 1994.

- URQUIOLA, B.; ARZAMENDI, G.; LEIZA, J.R.; ZAMORA, A.; ASUA, J.M.; DELGADO, J.; EL-AASSER, M.S.; VANDERHOLF, J.W., **J. Polym. Science. Part A: Polymer Chem.**, v. 29, p. 169-186, 1991.
- VAN DOOTINGH, M.; VIEL, F.; RAKOTOPARA, D.; GAUTHIER, J.P.; HOBBS, P., **Computers & Chem. Engng.**, v. 16, n. 8, p. 777-791, 1992.
- VAN DOREMAELE, G. H.J.; SCHOONBROOD, H.A.S.; KURJA, J.; GERMAN, A.L., **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 45, p. 957-966, 1992.
- VAN HERK, A. M., **JMS - Rev. Macromol. Chem. Phys. C**, 37, 633, 1997
- VICENTE, M., SAYER, C.; LEIZA, J.R.; ARZAMENDI, G.; LIMA E.L.; PINTO, J.C.; ASUA, J.M., "Dynamic optimization of non-linear emulsion copolymerization systems Open-loop control of composition and molecular weight distribution", **Chemical Engineering Journal**, v. 85, p. 339–349, 2002.
- VICENTE M.; LEIZA, J.R.; ASUA, J.M., "Maximizing production and polymer quality (MWD and composition) in emulsion polymerization reactors with limited capacity of heat removal" **Chemical Engineering Science**, v. 58, p. 215–222, 2003.
- VIEIRA, R.A.M.; EMBIRUÇU, M.; SAYER, C.; PINTO, J.C.; LIMA, E.L., "Control strategies for complex chemical processes. Applications in polymerization processes" **Computers and Chemical Engineering**, v. 27, p. 1307-1327, 2003.
- YABUKI, Y.; MACGREGOR, J.F., **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 36, p. 1268-1275, 1997.
- YE, K.; FUJIOKA, K.; SHIMIZU, K., Efficient control of fed-batch baker's yeast cultivation based on neural networks, **Proc. Control Qual.**, v. 5, p. 245-250, 1994.
- YU, D.L.; GOMM, J.B.; WILLIAMS, D., Neural model input selection for a MIMO chemical process, **Engineering Applications of Artificial Intelligence**, v. 13, p. 15-23, 2000.

- YU, D.L.; GOMM, J.B., Implementation of neural network predictive control to a multivariable chemical reactor, **Control Engineering Practice**, artigo em publicação, 2003.
- WANG, H.; OH, Y.; YOON, E.S., Strategies for modelling and control of nonlinear chemical processes using neural networks, **Computers Chem. Engng.**, v. 22 Suppl., p. S823-826, 1998.
- WARSON, H., “**The Applications of Synthetic Resin Emulsions**”, Ed. Ernest Benn Limited, London, 1972.
- WEAST, R.C., Handbook of Chemistry and Physics, Boca Raton, CRC Press, 62th, 1982.
- WEIGEND, A.S.; RUMELHART, D.E.; HUBERMANN, B.A., Back Propagation, weight elimination and time series prediction, **Connectionist Models Summer School**, Morgan Kaufmann, San Mateo, p. 105-116, 1991.
- WHITE, H., Learning in artificial neural networks: a statistical perspective. **Neural Computation**, v. 1, p. 425-464, 1989.
- WIELAND, R.; LEIGHTON, R., Geometric analysis of neural networks capabilities, in: **1st IEEE Int. Conf. on Neural Networks**, v. 3, p. 385, San Diego, 1987.
- XIONG, Q.; JUTAN, A., Grey-box modelling and control of chemical processes, **Chemical Engineering Science**, v. 57, p. 1027-1039, 2002.
- ZEAITER, J.; GOMES V. G.; ROMAGNOLI J. A.; BARTON G.W., "Inferential conversion monitoring and control in emulsion polymerisation through calorimetric measurements", **Chemical Engineering Journal**, v. 89, p. 37–45, 2002.
- ZEAITER, J.; ROMAGNOLI J. A.; BARTON, G.W.; GOMES, V. G.; HAWKETT B. S.; GILBERT R. G., “Operation of semi-batch emulsion polymerisation reactors: Modelling, validation and effect of operating conditions”, **Chemical Engineering Science**, v. 57, p. 2955 – 2969, 2002.
- ZHANG, J.; MORRIS, A.J.; MARTIN, E.B.; KIPARISSIDES, C., Prediction of polymer quality in batch polymerisation using robust neural networks, **Chemical Engineering Journal**, v. 69, p. 135-143, 1998.

- ZHANG, L.; SUBBARAYAN, G., An evaluation of back-propagation neural networks for the optimal design of structural systems: Part I. Training procedures, **Comput.Methods Appl.Mech.Engrg.**, n. 191, p. 2873 –2886, 2002.
- ZHANG, Z.; KLEIN, P.; FRIEDRICH, K., Dynamic mechanical properties of PTFE based short carbon fiber reinforced composites: experiment and artificial neural network prediction. **Composites Science and Technology**, v. 62, n. 7–8, p. 1001-9, 2002.
- ZHANG, Z.; FRIEDRICH, K., Artificial neural networks applied to polymer composites: a review, **Composites Science and Technology**, v. 63, p. 1-16, 2003.
- ZOLLARS, R.L., **J. Appl. Polym. Sci** - "Kinetics of the Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate", **24**, 1353, 1979.
- ZORZETTO, L. F. M.; MACIEL FILHO, R.; WOLF-MACIEL, M. R., Process modelling development through artificial neural networks and hybrid models, **Computers and Chemical Engineering**, v. 24, p. 1355-1360, 2000.
- ZUBITUR, M.; ASUA, J.M., **Polymer** , **42**,.5979, 2001.
- ZURPAN, J.; GASTEIGER, J., **Neural Networks for Chemists**, VHC, New York, 1993.

Apêndice I

A derivada de Lie é definida como (OTHMAN, N. S., 2000):

$$L_f h(x) = \sum_{i=1}^n f_i(x) \frac{\partial h(x)}{\partial x_i}$$

que é a derivada direcional da função $h(x)$ na direção do vetor $f(x)$. Pode-se também diferenciar $h(x)$ primeiro na direção de $f(x)$, e então na direção de $g(x)$:

$$L_g L_f h(x) = \sum_{i=1}^n g_i(x) \frac{\partial (L_f h(x))}{\partial x_i}$$

Além disso, derivadas de ordens superiores podem ser definidas como:

$$L_f^k h(x) = L_f (L_f^{k-1} h(x)),$$

$$\text{com } L_f^0 h(x) = h(x)$$

A derivada de Lie de h em relação a f pode também ser definida como:

$$L_f h = \langle dh, f \rangle$$

em que $\langle \cdot, \cdot \rangle$ representa o produto dual, isto é,

$$\langle dh, f \rangle = \frac{\partial h}{\partial x_1} f_1 + \dots + \frac{\partial h}{\partial x_n} f_n$$

Os colchetes sucessivos de Lie, são definidos como:

$$\text{ad}_f^0(g) = g$$

$$\text{ad}_f^1(g) = [f, g]$$

$$\vdots$$

$$\text{ad}_f^k(g) = [f, \text{ad}_f^{k-1}(g)]$$

com:

$$[f, g] = \frac{\partial g}{\partial x} f - \frac{\partial f}{\partial x} g$$

$\|x\|$ sendo a norma euclidiana de x , isto é:

$$\|x\| = \sqrt{x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_n^2}$$

Apêndice II

Este trabalho, até o presente momento, gerou as seguintes publicações:

GIORDANI, D. S.; TAMBELLINI, J. S.; KRÄHENBÜHL, M. A.; SANTOS A. M.,
“Estudo calorimétrico da polimerização em emulsão com alto teor de
sólidos, do sistema metacrilato de metila (MMA) - acrilato de n-butila (BA) -
ácido metacrílico (MAA), utilizando-se surfatante reativo (SURFMER)”,
**Anais do 15º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA
DOS MATERIAIS**, Natal – Brasil, 9 a 13 de novembro, 2002.

GIORDANI, D. S.; LONA, L. M. F.; McKENNA, T.-F.; KRÄHENBÜHL, M. A.;
SANTOS, A. M., “Artificial neural networks associated to calorimetric
measurements used as a method to preview polymer composition of high
solid content emulsion copolymerizations”, **Computers & Chemical
Engineering**, em processo de submissão.