

Universidade Federal de Santa Catarina
Programa de Pós-graduação em Engenharia de Produção

ADRIANO CANCELIER

**OTIMIZAÇÃO E CONTROLE DO PROCESSO DE PRODUÇÃO
DO POLIESTIRENO EM SUSPENSÃO**

Tese de Doutorado apresentado ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Produção da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Engenharia de Produção.

Orientador: Prof. Ariovaldo Bolzan, Dr. Sc.

Florianópolis, 2004

ADRIANO CANCELIER

OTIMIZAÇÃO E CONTROLE DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DO
POLIESTIRENO EM SUSPENSÃO

Esta Tese foi julgada e aprovada como requisito parcial
para a obtenção do título de **Doutor em Engenharia de Produção** no
Programa de Pós-graduação em Engenharia de Produção da
Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, maio de 2004.

Prof. Edson Pacheco Paladini, Dr Eng.
Coordenador do Curso de Pós-Graduação em
Engenharia de Produção

Banca Examinadora

Prof. Ariovaldo Bolzan, Dr. Sc.
Orientador

Prof. Ricardo A. F. Machado, Dr. Sc.

Prof. Alejandro Martins, Dr. Eng.

Prof. Marcos Marcelino Mazzucco, Dr. Eng.

Prof. Jacir Dal Magro, Dr. Sc.

*À minha esposa, Janete Webler Cancelier
pelo constante apoio e dedicação.*

Aos meus pais, Nirto Cancelier e Santa Spadel Cancelier.

Agradecimentos

À Universidade Federal de Santa Catarina-UFSC,
Ao Laboratório de Controle de Processos, LCP, do
Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos,
pelo suporte tecnológico e oportunidade;
Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Produção
pela oportunidade;
À Universidade Comunitária Regional de Chapecó-UNOCHAPECÓ
pelo apoio.

Ao Professor Ariovaldo Bolzan pela orientação, incentivo e amizade.

Ao Professor Ricardo A. F. Machado pelas significativas
contribuições, incentivo e amizade.

Ao amigo Carlos Alberto Claumann pelas excelentes contribuições na
elaboração da estratégia de controle do sistema de polimerização.

Ao amigo Rafael Arioli pelo grande apoio nas análises de peso molecular do polímero.

Aos amigos Fernanda Corradi e Rodrigo Schlischtig pelo auxílio nas análises de
conversão de monômero para obtenção das curvas cinéticas.

Ao amigo Odinei Gonçalves pelas contribuições no estudo das reações de
polimerização.

A todos os amigos do LCP que, de alguma forma, contribuíram
para a conclusão deste trabalho.

A todos os meus amigos, sem os quais nada teria real sentido.

RESUMO

CANCELIER, ADRIANO. **Otimização e Controle do Processo de Produção do Poliestireno em Suspensão**. 2004. 216f. Tese de Doutorado (Doutorado em Engenharia de Produção) - Programa de Pós-graduação em Engenharia de Produção, UFSC, Florianópolis.

Neste trabalho realizou-se um estudo sobre a influência da utilização de poliestireno de propósito geral (GPPS), encontrado principalmente em materiais descartáveis, como matéria-prima para a produção de poliestireno expansível (EPS), em reações de polimerização em suspensão do estireno. O objetivo principal é introduzir uma variável de fácil manipulação, a fração mássica de GPPS (em relação à massa da fase dispersa) na carga de reação, para o controle da distribuição de tamanho das partículas de EPS produzidas. Outra vantagem seria a maximização da produção em relação à quantidade de monômero utilizada, pois parte da massa reacional é substituída pelo GPPS. Os experimentos foram conduzidos de modo a verificar a influência da fração mássica de GPPS e da frequência de agitação na distribuição de tamanhos das partículas de EPS. Também foi analisada a influência da sua concentração na curva de conversão de monômero. Os resultados experimentais demonstraram o bom desempenho da fração mássica de GPPS como variável de controle da distribuição de tamanho das partículas de EPS. À medida que a concentração de GPPS é acrescida ocorre o aumento do tamanho das partículas e o estreitamento da curva de distribuição. Em conjunto com a frequência de agitação, esta variável pode ser utilizada para a obtenção de partículas em diferentes tamanhos e dispersões.

Outra etapa do trabalho consistiu no desenvolvimento de uma estratégia para o controle de temperatura para a polimerização em suspensão, visando obter um polímero com as condições especificadas (peso molecular médio ponderal). Utilizou-se, para este fim, um controlador preditivo baseado em um modelo empírico do processo. Este modelo consiste em uma rede neural *feedforward* com três camadas, com treinamento *off-line*, realizado por um algoritmo de otimização utilizando a técnica de algoritmos

genéticos em conjunto com mínimos quadrados. Ainda, de modo a considerar os desvios do processo ocorridos em relação ao modelo, uma técnica de atualização *on-line* dos pesos da rede foi implementada. A partir dos resultados experimentais foi possível observar que um bom desempenho para o sistema de controle proposto, tanto para a atuação como regulador quanto para servo, mantendo a temperatura no perfil desejado durante todo o período de reação, foi obtido. Com isso, um polímero com as propriedades especificadas e dentro de um estreito limite para sua qualidade foi obtido.

Palavras-chave: Polimerização em suspensão, Poliestireno, Distribuição de tamanho de partículas, Controle preditivo, Redes neurais, Algoritmos genéticos.

ABSTRACT

CANCELIER, ADRIANO. **Optimization and Process Control of Suspension Polystyrene Production**. 2004. 216f. PhD thesis (PhD in Production Engineering) - Production Engineering Post-Graduation Program, UFSC, Florianópolis.

In this work, it was done a study about the influence of using general purpose polystyrene (GPPS), found mainly in disposable materials, as raw material for expandable polystyrene (EPS) production, in suspension polymerization reactions of styrene. The main objective is to introduce an easy-to-manipulate variable, the mass fraction of GPPS (related to the disperse phase mass) in the reaction feed, in order to control EPS particle size distribution. Another advantage would be the production maximization, when related to the amount of monomer used, since part of the reaction mass is replaced by GPPS. The experiments were carried out in order to verify the influence of GPPS mass fraction and stirring rate on the EPS particle size distribution. It was also analyzed the GPPS concentration influence on the monomer conversion profile. Experimental results showed a good performance from the GPPS mass fraction as a control variable of the EPS particle size distribution. With an increase of the GPPS concentration, it occurs an increase of the particle size and a narrowing of the particle size distribution histogram. Together with the stirring rate, this variable can be used to obtain particles with different sizes and dispersions.

Another stage of the work consisted on a strategy development of temperature control for suspension polymerization, aiming to obtain a polymer with the specified conditions (weight average molecular weight). For this end, it was used a predictive controller based on an empiric model of the process. This model consists on a three layer feedforward neural network, with off-line training performed by an optimization algorithm using genetic algorithms together with minimum squares. In order to consider the process deviations occurred, in relation to the model, it was implemented a network weights on-line update technique. From the experimental results obtained, it was possible to observe that it was achieved a good performance of the proposed control

system, as much when acting as regulator as for servo, keeping the temperature on the desired profile during all the reaction period. With that, it was obtained a polymer with the specified properties and inside a narrow quality limit.

Key words: Suspension polymerization, Polystyrene, Particle Size Distribution, Predictive control, Neural networks, Genetic algorithms.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS.....	xii
LISTA DE TABELAS.....	xvii
1. INTRODUÇÃO	1
2. CARACTERÍSTICAS DE MERCADO DO POLIESTIRENO	4
2.1 – Produção de Poliestireno.....	4
2.1.1 – Cenário Mundial	6
2.1.2 – Cenário Nacional	8
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
3.1 – Introdução	13
3.2 – Reação de Polimerização em Suspensão.....	13
3.2.1 – Estabilizantes e sua Função na Formação da Suspensão	16
3.2.2 – Polimerização em Suspensão do Estireno.....	19
3.2.3 – Distribuição de Tamanhos das Partículas	23
3.3 – A Cinética da Reação de Polimerização via Radicais Livres	35
3.3.1 – O Efeito Gel	41
3.3.2 – Efeito Gaiola	48
3.3.3 – Efeito Vítreo.....	52
3.4 – Modelagem Matemática da Reação de Polimerização via Radicais Livres.....	56
3.5 – Otimização e Controle da Distribuição de Pesos Moleculares	70
3.6 – Controle de Reatores de Polimerização	74
4. O CONTROLADOR PREDITIVO BASEADO EM UM MODELO NEURAL	87
4.1 – O Modelo Empírico do Processo: Rede Neural <i>Feedforward</i>	87
4.1.1 – Treinamento da Rede Neural	93
4.1.2 – Aplicação de um Algoritmo Genético em Codificação Real para o Treinamento da Rede Neural <i>Feedforward</i>	97
4.1.3 – Adaptação <i>On-line</i> dos Pesos da Rede.....	106

4.2– A Lei de Controle.....	112
5. Metodologia para a Otimização e Controle do Peso Molecular Médio do Poliestireno.....	116
6. MATERIAIS E MÉTODOS.....	120
6.1– Unidades Experimentais.....	120
6.1.1– Unidade Experimental A (Reator de 1 litro).....	120
6.1.2– Unidade Experimental B (Reator de 5 litros)	122
6.2– Procedimento Experimental	126
6.2.1– Reações para Determinar a Influência da Fração GPPS na Morfologia das Partículas de Poliestireno	127
6.2.2– Reações para Determinar a Influência da Fração GPPS na Cinética de Polimerização	130
6.2.3– Reações para Determinar o Desempenho do Sistema de Controle e Otimização.....	131
6.3– Técnicas de Análise do Polímero	132
6.3.1 – Análise Granulométrica	132
6.3.1.1 – Diâmetro Médio Aritmético (d_{10}).....	133
6.3.1.2 – Média Superficial dos Diâmetros (d_{32}).....	134
6.3.1.3 – Média Volumétrica dos Diâmetros (d_{43})	136
6.3.1.4 – Dispersão	136
6.3.2– Análise de Conversão	137
6.3.3– Análise de Peso Molecular.....	138
6.4– Análise Qualitativa/Quantitativa dos Constituintes do GPPS.....	141
7. RESULTADOS E DISCUSSÕES	142
7.1– Determinação dos Constituintes em Amostra de GPPS.....	142
7.2– Verificação da Influência do Percentual de GPPS na Distribuição de Tamanho das Partículas	144
7.3– Avaliação da Evolução do Diâmetro Médio e Dispersão em Função da Concentração de Poliestireno e Freqüência de Agitação.....	156
7.4– Estudo da Cinética da Reação de Polimerização do Estireno	164

7.5– Identificação do Sistema de Polimerização e Comparação entre os Métodos de Treinamento da Rede Neural Feedforward	171
7.6– Estudo do Desempenho do Sistema de Controle de Temperatura	182
8. CONCLUSÕES.....	194
9. SUGESTÕES	197
10. BIBLIOGRAFIA	198

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Distribuição do consumo de estireno por produto na América Latina – 2001.....	5
Figura 2.2 - Evolução da demanda <i>per capita</i> mundial para o poliestireno, PS, polipropileno, PP, poli(cloreto de vinila), PVC e polietilenos, PE (1980-1996).	6
Figura 2.3 - Evolução dos preços de estireno e poliestireno na Europa Ocidental em 1991-2000.....	7
Figura 2.4 - Evolução dos preços de estireno e poliestireno nos EUA em 1991-2000.	7
Figura 2.5 - Evolução dos preços praticados nos EUA e no Brasil para o poliestireno de alto impacto em 1980-1997.....	8
Figura 2.6 - Evolução da demanda mundial e da taxa de crescimento anual de poliestireno (1980-1996).	8
Figura 2.7 - Distribuição do consumo de poliestireno na Argentina, Brasil e Chile em 1995.....	9
Figura 2.8 - Distribuição setorial de consumo de EPS no Brasil (2001).....	9
Figura 2.9 - Consumo aparente de poliestireno nacional (1997-2001).	10
Figura 2.10 - Constituição ponderal dos resíduos anuais do Brasil em 2000.....	12
Figura 3.1 - Mecanismo de estabilização estérica.....	18
Figura 3.2 - Fluxograma do processo de polimerização em suspensão do estireno.....	20
Figura 3.3 - Esquema do movimento da partícula dentro do tanque agitado.....	29
Figura 3.4 – Comportamento da taxa de terminação para as diferentes correlações do efeito gel em uma reação de polimerização do estireno.....	48
Figura 3.5 – Curva que demonstra a variação do fator de eficiência para a polimerização em massa do estireno, utilizando peróxido de benzoíla como iniciador.....	51
Figura 3.6 - Efeito da consideração da variação do fator de eficiência sobre as propriedades do polímero.....	52
Figura 4.1 - Rede neural <i>feedforward</i> utilizada como modelo empírico do processo de polimerização do estireno.....	91
Figura 4.2 - O processamento de informações de um neurônio da camada intermediária.....	91

Figura 4.3 - Fluxograma do algoritmo genético em codificação real.....	99
Figura 4.4 - Codificação da FANN na forma de um cromossomo.....	104
Figura 4.5 - Codificação dos pesos da camada intermediária da FANN na forma de um cromossomo.....	105
Figura 4.6 - Fluxograma do algoritmo para o sistema híbrido utilizado no treinamento da FANN.	106
Figura 4.7 - FANN com a representação utilizada no treinamento recorrente.....	108
Figura 4.8 - Codificação dos pesos da camada de saída da FANN na forma de um cromossomo.....	109
Figura 4.9 - Algoritmo utilizado para a adaptação <i>on-line</i> do modelo empírico.....	113
Figura 4.10 - Diagrama de blocos simplificado do sistema de controle preditivo.....	115
Figura 5.1 - Fluxograma lógico do método de otimização de Powell.....	117
Figura 5.2 - Fluxograma da estratégia de otimização.....	118
Figura 5.3 - Fluxograma da metodologia utilizada para realização das reações de polimerização.	119
Figura 6.1 - Esquema da unidade experimental do reator de vidro.....	121
Figura 6.2 - Detalhe do reator de vidro.	122
Figura 6.3 - Esquema da unidade piloto de polimerização.....	123
Figura 6.4 - Detalhes do reator de polimerização.....	124
Figura 6.5 - Tela principal do software de aquisição de dados e controle.	126
Figura 6.6 - Perfil de temperatura seguido nos experimentos.	128
Figura 6.7 - Viscosímetro Ubbelohde.	140
Figura 7.1 - Espectrograma da microanálise realizada em amostra de GPPS.....	143
Figura 7.2 - Distribuição de tamanho das partículas em função da fração de GPPS para frequência de agitação 460 rpm.....	147
Figura 7.3 - Distribuição de tamanho das partículas em função da fração de GPPS para frequência de agitação 500 rpm.....	147
Figura 7.4 - Distribuição de tamanho das partículas em função da fração de GPPS para frequência de agitação 550 rpm.....	148
Figura 7.5 - Distribuição de tamanho das partículas em função da fração de GPPS para frequência de agitação 600 rpm.....	149

Figura 7.6 - Distribuição de tamanho das partículas em função da fração de GPPS para frequência de agitação 650 rpm.....	149
Figura 7.7 - Dependência da fração de finos em função da frequência de agitação e fração de GPPS.....	154
Figura 7.8 - Fotografia de amostra de reação em que a suspensão ficou instável.....	156
Figura 7.9 - Evolução do diâmetro médio e dispersão em função do percentual de GPPS: $N = 500$ rpm.....	158
Figura 7.10 - Evolução do diâmetro médio e dispersão em função do percentual de GPPS: $N = 550$ rpm.....	158
Figura 7.11 - Evolução do diâmetro médio e dispersão em função do percentual de GPPS: $N = 600$ rpm.....	159
Figura 7.12 - Evolução do diâmetro médio e dispersão em função do percentual de GPPS: $N = 650$ rpm.....	159
Figura 7.13 - Evolução do diâmetro médio e dispersão em função da frequência de agitação: $f_{GPPS} = 0\%$	161
Figura 7.14 - Evolução do diâmetro médio e dispersão em função da frequência de agitação: $f_{GPPS} = 5\%$	161
Figura 7.15 - Evolução do diâmetro médio e dispersão em função da frequência de agitação: $f_{GPPS} = 10\%$	161
Figura 7.16 - Evolução do diâmetro médio e dispersão em função da frequência de agitação: $f_{GPPS} = 15\%$	162
Figura 7.17 - Evolução do diâmetro médio e dispersão em função da frequência de agitação: $f_{GPPS} = 20\%$	162
Figura 7.18 - Evolução do diâmetro de Sauter em função da frequência de agitação e da fração de GPPS.....	163
Figura 7.19 - Curvas de nível para o diâmetro de Sauter em função da frequência de agitação e fração de GPPS.....	163
Figura 7.20 - Evolução da conversão ao longo do tempo de reação.....	165
Figura 7.21 - Conversão de monômero em função do tempo de reação para $[BPO] = 1,262 \times 10^{-3} \text{ gmol}_{BPO} / \text{gmol}_{estireno}$	167
Figura 7.22 - Conversão de monômero em função do tempo de reação para $[BPO] = 1,578 \times 10^{-3} \text{ gmol}_{BPO} / \text{gmol}_{estireno}$	168

Figura 7.23 - Conversão de monômero em função do tempo de reação para [BPO] = $1,893 \times 10^{-3}$ gmol _{BPO} /gmol _{estireno}	168
Figura 7.24 - Curvas de conversão de monômero em função do tempo de reação para diferentes concentrações de iniciador com modelo matemático utilizando a correlação de Hui e Hamielec para o efeito gel.....	169
Figura 7.25 - Perturbação degrau em U_1 para avaliação do tempo morto para a ação de aquecimento.....	172
Figura 7.26 - Perturbação degrau em U_2 para avaliação do tempo morto para a ação de resfriamento.....	173
Figura 7.27 - Perturbações aplicadas nas válvulas de controle para o grupo de padrões de treinamento.	175
Figura 7.28 – Resposta da temperatura do reator para as perturbações aplicadas na Figura 7.27.....	175
Figura 7.29 - Perturbações aplicadas nas válvulas de controle para o grupo de padrões de teste.....	176
Figura 7.30 - Resposta da temperatura do reator para as perturbações aplicadas na Figura 7.29.....	176
Figura 7.31 - Resultado do treinamento da rede pelo método 1.....	178
Figura 7.32 – Saída real do processo e saída prevista pela rede treinada pelo método 1 para o grupo de dados de teste.....	178
Figura 7.33 - Resultado do treinamento da rede pelo método 2.....	179
Figura 7.34 – Saída real do processo e saída prevista pela rede treinada pelo método 2 para o grupo de dados de teste.....	179
Figura 7.35 - Resultado do treinamento da rede pelo método 3.....	180
Figura 7.36 – Saída real do processo e saída prevista pela rede treinada pelo método 3 para o grupo de dados de teste.....	181
Figura 7.37 - Teste de desempenho do sistema de controle para o processo sem reação.	184
Figura 7.38 – Valores das variáveis manipuladas para o teste apresentado na Figura 7.37.....	184
Figura 7.39 – Análise de desempenho do controlador para o controle de temperatura da polimerização do estireno sem o uso do algoritmo de adaptação.....	185

Figura 7.40 - Valores das variáveis manipuladas para o teste apresentado na Figura 7.39.	185
Figura 7.41 - Análise de desempenho do controlador para o controle de temperatura da polimerização do estireno utilizando-se o algoritmo de adaptação.....	186
Figura 7.42 - Valores das variáveis manipuladas para o teste apresentado na Figura 7.41.	186
Figura 7.43 – Valores dos parâmetros adaptados do modelo empírico baseado em uma rede <i>feedforward</i>	187
Figura 7.44 - Valores da função objetivo para a rede com parâmetros adaptados e para a rede sem adaptação.....	188
Figura 7.45 - Comparação entre os valores reais do processo e os previstos pela rede com adaptação <i>on line</i> dos seus parâmetros, para o instante $(k+\min(d_1,d_2))$	189
Figura 7.46 - Avlição do comportamento da temperatura de polimerização para a produção do polímero com peso molecular médio ponderal 175000.....	191
Figura 7.47 - Valores das variáveis manipuladas para o comportamento da temperatura apresentado pela Figura 7.46.....	191
Figura 7.48 - Avlição do comportamento da temperatura de polimerização para a produção do polímero com peso molecular médio ponderal 165000.....	193
Figura 7.49 - Valores das variáveis manipuladas para o comportamento da temperatura apresentado pela Figura 7.48.....	193

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Variáveis que afetam a distribuição de tamanho das partículas de polímero.	24
Tabela 3.2 - Etapas de uma reação de polimerização via radicais livres.....	40
Tabela 3.3 - Constantes de Sacks e Biesenberger (1973) para o efeito gel na polimerização do estireno.....	44
Tabela 6.1 - Formulação padrão para as reações de polimerização.	127
Tabela 6.2 – Quantificação dos reagentes utilizados nos experimentos.....	129
Tabela 6.3 - Sequência de passos para o cálculo da viscosidade intrínseca.....	139
Tabela 7.1 - Composição percentual por elemento químico da amostra de GPPS.	143
Tabela 7.2 - Relação das reações realizadas para o estudo da influência da recuperação de GPPS na distribuição dos tamanhos de partículas.....	144
Tabela 7.3 - Frequências de agitação mínimas para manutenção da estabilidade da suspensão.....	155
Tabela 7.4 - Coeficiente de correlação das curvas cinéticas obtidas pelo modelo matemático em comparação com as curvas experimentais, para diferentes correlações para o efeito gel.....	169
Tabela 7.5 – Comparação entre os valores de M_w obtidos experimentalmente e pelo modelo.....	171
Tabela 7.6 - Formação dos padrões de entrada da rede para o treinamento.....	174
Tabela 7.7 - Parâmetros para avaliação de desempenho dos métodos de treinamento.	181

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas a produção de polímeros tem crescido bastante, em número e diversidade de materiais, fazendo com que estes sejam aplicados nas mais diversas áreas, desde o simples uso na fabricação de embalagens até aplicações específicas, como na confecção de tecidos, peças automotivas, na construção civil, lentes ópticas, enfim, uma série de aplicações que tem justificado a intensa pesquisa no desenvolvimento de novos materiais e processos de síntese.

No domínio de estudo dos processos e reatores de polimerização, o maior objetivo da engenharia é compreender como as condições operacionais afetam as propriedades do polímero. Como qualidade entende-se as características moleculares e estruturais do material produzido. Os estudos para a determinação das características estruturais têm maior importância quando a reação de polimerização é realizada em suspensão, já que o produto é obtido na forma particulada.

Em uma reação de polimerização em suspensão, o monômero e o iniciador são dispersos em um meio contínuo inerte, geralmente a água. Neste processo, um dos principais objetivos é compreender como as condições operacionais afetam as características das partículas de polímero formadas, como a distribuição dos tamanhos. A suspensão é mantida através de agitação intensa e do uso de estabilizantes, conhecidos também como agentes de suspensão. A reação ocorre dentro das gotas de monômero que, no decorrer da reação, estarão sujeitas aos mecanismos de quebraimento e coalescência. Em sistemas de interesse prático (fração volumétrica da fase dispersa superior a 5%) o equilíbrio dinâmico entre as forças de quebraimento e coalescência irá definir a distribuição de tamanhos final das partículas de polímero (Villalobos, 1993; Machado, 2000; Maggioris *et al.*, 2000).

No início da polimerização, quando as gotas possuem grande mobilidade, as taxas de quebraimento são superiores, porém, à medida que a reação avança, a viscosidade das gotas de polímero/monômero aumenta, prevalecendo as taxas de

coalescência. Este processo ocorre até que o ponto de identificação da partícula (PIP) seja alcançado. O PIP é determinado quando se alcança uma viscosidade crítica, característica inerente a cada sistema de polimerização, acima da qual não ocorre mais quebraimento nem coalescência das gotas (Yuan *et al.*, 1991; Vivaldo-Lima *et al.* 1997).

Outro assunto que sempre tem despertado o interesse dos pesquisadores da área de processos de polimerização é o estudo do comportamento cinético das reações. Desta forma, é possível compreender e avaliar o comportamento de fenômenos inerentes a este tipo de processo, dentre estes os principais são: o efeito gel, efeito vítreo e efeito gaiola, que impõem restrições difusionais e afetam as taxas de terminação e propagação das cadeias poliméricas (Odian, 1991). Por possuir influência direta sobre a evolução da conversão e peso molecular, estes fenômenos acabam afetando a qualidade final do polímero. Assim como a DTP, a distribuição de pesos moleculares também determinam a aplicação do polímero. De acordo com Bishop (1971), o peso molecular ideal do EPS, para se ter melhores condições de processamento, deve estar entre 130.000 e 180.000.

Considerando que alterações nas condições operacionais do sistema de polimerização possuem significativa influência sobre as propriedades finais do polímero, e portanto em sua qualidade, diversas técnicas de controle vem sendo desenvolvidas para esta aplicação. Dada a característica destes processos, geralmente conduzidos em batelada e, portanto, com ausência de estado estacionário, controladores clássicos a parâmetros fixos geralmente não produzem resultados satisfatórios. Por este motivo, as pesquisas estão direcionadas no desenvolvimento de técnicas baseadas em controle preditivo, linear e não linear, algoritmos adaptativos e ainda, mais recentemente, algoritmos de controle utilizando técnicas de computação baseada em regras ou sistemas especialistas. Controladores eficientes, em conjunto com algoritmos de otimização, constituem uma importante ferramenta para determinar as condições operacionais necessárias à produção do polímero com as características desejadas, além de conduzi-las durante o tempo de polimerização.

Neste trabalho, um material conhecido como poliestireno de propósito geral (GPPS), foi utilizado como matéria-prima para a formulação das reações de

polimerização em suspensão do estireno, para a produção de poliestireno expansível (EPS). O GPPS é encontrado em materiais descartáveis como embalagens plásticas, copos, pratos etc, portanto, pode ser recuperado. O objetivo é utilizar GPPS na carga da reação como variável para o controle e otimização da distribuição de tamanhos das partículas de EPS. Também será avaliada a influência que a incorporação de GPPS produz na cinética da reação de polimerização. Como objetivo final do trabalho, se tem o desenvolvimento de um algoritmo de controle para as reações de polimerização em suspensão, em um reator batelada encamisado, para a produção de poliestireno. Neste caso, pretende-se controlar a temperatura do sistema pela manipulação de duas variáveis: a vazão de vapor, utilizado para o aquecimento do reator e a vazão de água, para seu resfriamento. Para este fim, um controlador preditivo, que utiliza um modelo empírico do processo, foi desenvolvido. Como modelo empírico utilizou-se uma rede neural *feedforward* com adaptação *on line* de seus parâmetros (pesos e *bias*) por meio de um sistema de otimização baseado na técnica de algoritmos genéticos (Goldberg, 1989).

De modo a facilitar a apresentação, a tese foi dividida em capítulos. No Capítulo 2 apresenta-se como o mercado de polímeros, tanto no setor de produção, quanto no de consumo, vem se comportando nos últimos anos. No Capítulo 3 é apresentada uma revisão dos principais trabalhos encontrados na literatura, que abordam assuntos desde as condições necessárias para a produção de poliestireno em suspensão, bem como as condições operacionais que afetam a distribuição de tamanho de partícula em meios dispersos, além da modelagem cinética e matemática da reação de polimerização via radicais livres. Uma revisão sobre os sistemas de controle e otimização também é apresentada neste capítulo. No capítulo 4 apresenta-se o desenvolvimento do controlador preditivo baseado no modelo do processo descrito por uma rede neural *feedforward*, incluindo um esquema para sua adaptação *on line*, utilizando a técnica de algoritmos genéticos. No capítulo 5 a metodologia para a otimização do peso molecular médio é apresentada. A seguir, no Capítulo 6, é apresentada a unidade experimental, incluindo as metodologias para a realização dos experimentos. Finalmente, no Capítulo 7 são apresentados os resultados experimentais e discussões, com as conclusões e sugestões nos Capítulos 8 e 9, respectivamente.

2. CARACTERÍSTICAS DE MERCADO DO POLIESTIRENO

Neste capítulo será apresentado um breve histórico da evolução do mercado e produção do poliestireno. O Poliestireno (PS) é o pioneiro entre os termoplásticos, tendo iniciado a produção comercial em 1930, pela IG Farbenindustrie, na Alemanha, e desde então tem apresentado um crescimento significativo no consumo, e logicamente na produção. Isto se deve principalmente as suas propriedades especiais, que fazem com que o PS possa ser utilizado numa vasta gama de aplicações. Comercialmente o poliestireno é encontrado em três formas, ou tipos: o Cristal ou *standard*, também referenciado como Poliestireno de Propósito Geral (GPPS); o Poliestireno Expandido (EPS) e o Poliestireno de Alto Impacto (HIPS).

Nos anos de 1997 e 2002 o Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social, BNDES, publicou relatórios agregando uma série de informações sobre a situação do mercado de estireno e poliestireno, situando-os em nível mundial e nacional (BNDS, 2002.a,b,c). A Associação Brasileira do Poliestireno Expansível (ABRAPEX, 2002), também veicula dados atualizados sobre a situação do poliestireno expansível no mercado. As informações contidas neste capítulo são provenientes destas referências.

2.1 – Produção de Poliestireno

Preferencialmente um estudo de mercado de poliestireno deveria abordar separadamente o poliestireno de uso geral/poliestireno de alto impacto (GPPS/HIPS) e o poliestireno expansível (EPS), uma vez que suas características de mercado são bastante distintas. Porém, os dados disponíveis referem-se em grande parte ao conjunto destes. Existe apenas o esforço da ABIQUIM, Associação Brasileira da Indústria Química, que,

a partir de 1993, passou a explicitar separadamente os dois tipos de poliestirenos nos seus anuários estatísticos para o mercado brasileiro.

A fim de situar o mercado da oferta e da demanda de poliestireno, tanto em nível mundial quanto nacional, torna-se interessante avaliar as flutuações na sua principal matéria-prima, o estireno. Este é utilizado como matéria-prima na fabricação de uma série de produtos plásticos, sendo a distribuição da utilização deste na América Latina, no ano de 2001, apresentada na Figura 2.1.

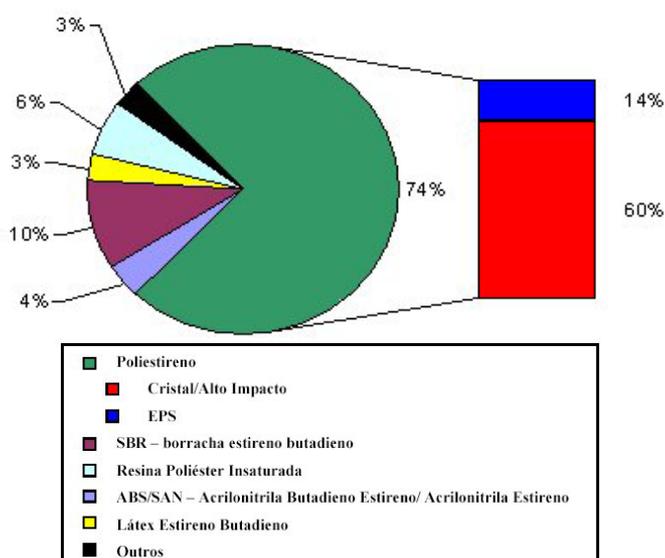


Figura 2.1 - Distribuição do consumo de estireno por produto na América Latina – 2001. (BNDS, 2002.b).

Pode-se notar que a produção de poliestireno é responsável por grande parte do consumo de estireno disponível no mercado, com aproximadamente 74%. A produção de poliestireno expansível é pequena se comparada aos poliestirenos cristal e alto impacto, porém sua importância não é menosprezada quando se compara com os demais produtos listados.

Em relação aos seus principais concorrentes, o poliestireno apresenta vantagens econômicas sobre a produção do ABS e do PET e tem um processamento mais fácil que o polipropileno. Para aplicações de baixo valor agregado, como embalagens e descartáveis, o maior concorrente do poliestireno é o papel. Estima-se que 34% de todas

as embalagens e descartáveis nos EUA, em 1995, foram fabricadas a partir do poliestireno. Nas últimas décadas, algumas modificações no mercado tiveram significativa importância na concorrência das diferentes matérias-primas, mais notadamente a substituição do ABS por poliestireno na produção de fitas cassetes de áudio na década de 1970, e de vídeo na década de 1980 e recente dos gabinetes de televisores, impressoras e revestimentos de geladeiras. Em contrapartida, alguns produtos deixaram de ser fabricados a partir do poliestireno, como é o caso das embalagens para laticínios, que passaram a usar polipropileno desde o final da década de 1980 e das embalagens para McDonald's, que passaram a ser feitas de papel desde o início da década de 1990. Em 1996 o poliestireno era o quinto termoplástico mais consumido no mundo, alcançando uma demanda em torno de 9,5 milhões de toneladas.

Quando se compara a sua taxa de crescimento com os outros termoplásticos, no período de 1980 até 1996, percebe-se que não foi muito acentuada, como mostra a Figura 2.2.

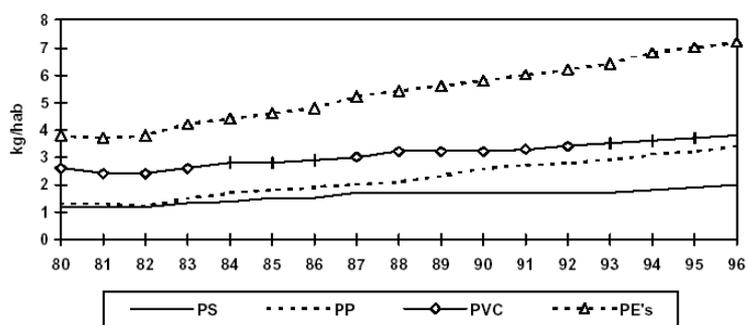


Figura 2.2 - Evolução da demanda *per capita* mundial para o poliestireno, PS, polipropileno, PP, poli(cloreto de vinila), PVC e polietilenos, PE (1980-1996). (BNDS, 2002.a).

2.1.1 – Cenário Mundial

A Figura 2.3 e Figura 2.4 mostram a evolução dos preços de estireno e poliestireno na Europa Ocidental e nos EUA na década de 90. É possível observar que

os preços do poliestireno são fortemente influenciados pelo preço do estireno. Esse é um comportamento esperado para um polímero com características de mercado de um *commodity*, onde o custo do monômero corresponde a quase totalidade do custo final do polímero. Outra característica do mercado de poliestireno, comum aos polímeros *commodities* em geral, é a vulnerabilidade das empresas produtoras em relação às flutuações do mercado dos monômeros, em geral olefinas. No caso do poliestireno, a maioria dos grandes produtores é integrada e conta com produção própria de estireno.

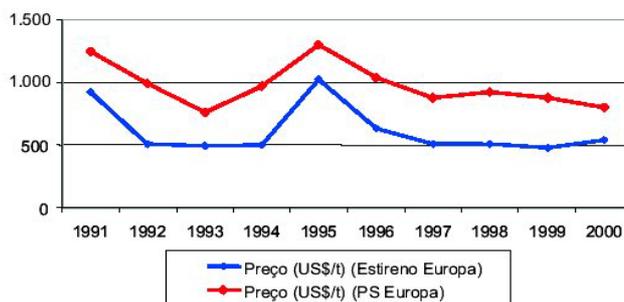


Figura 2.3 - Evolução dos preços de estireno e poliestireno na Europa Ocidental em 1991-2000. (BNDS, 2002.b).

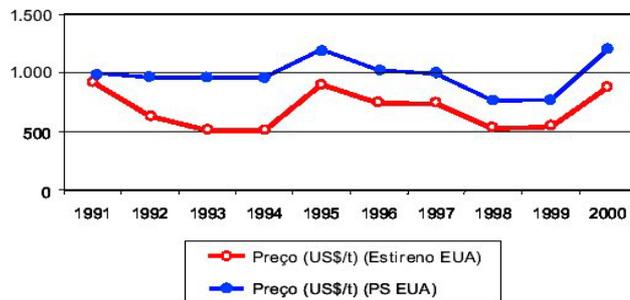


Figura 2.4 - Evolução dos preços de estireno e poliestireno nos EUA em 1991-2000. (BNDS, 2002.b).

A avaliação dos preços praticados nos EUA torna-se interessantes pois o mercado de poliestireno brasileiro vem acompanhando, de certa forma, o curso do mercado americano, principalmente entre 1994 e 1997. Um exemplo é a evolução dos preços do poliestireno de alto impacto praticados nos dois países, como mostra a Figura 2.5.

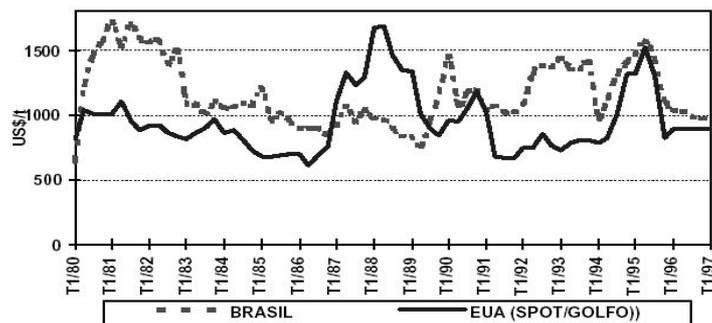


Figura 2.5 - Evolução dos preços praticados nos EUA e no Brasil para o poliestireno de alto impacto em 1980-1997. (BNDS, 2002.a).

A Figura 2.6 ilustra o comportamento do mercado mundial de poliestireno nas décadas de 1980 e 1990, onde pode-se constatar que o consumo mundial dobrou nesse período, correspondendo a uma taxa média de crescimento de 4,5% a.a..

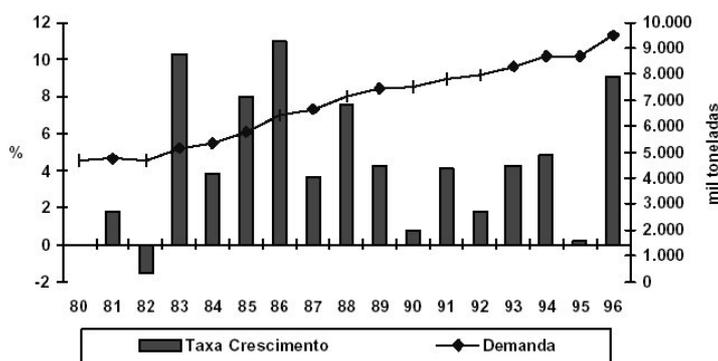


Figura 2.6 - Evolução da demanda mundial e da taxa de crescimento anual de poliestireno (1980-1996). (BNDS, 2002.a).

2.1.2 – Cenário Nacional

No mercado brasileiro, assim como no mundial, o consumo aparente de poliestireno aparece na quinta colocação (com 9% de participação) entre os termoplásticos, sendo ultrapassado pelos polietilenos de alta e baixa densidade (com

participação de 42%), polipropileno (com 22%), poli(cloreto de vinila) (com 17%), poli(etileno tereftalato) (com 10%).

Em 1995 o perfil do mercado consumidor de poliestireno no Brasil seguia muito próximo do mercado na América latina, o qual encontra-se descrito na Figura 2.7, tanto para o EPS quanto para o PS cristal.

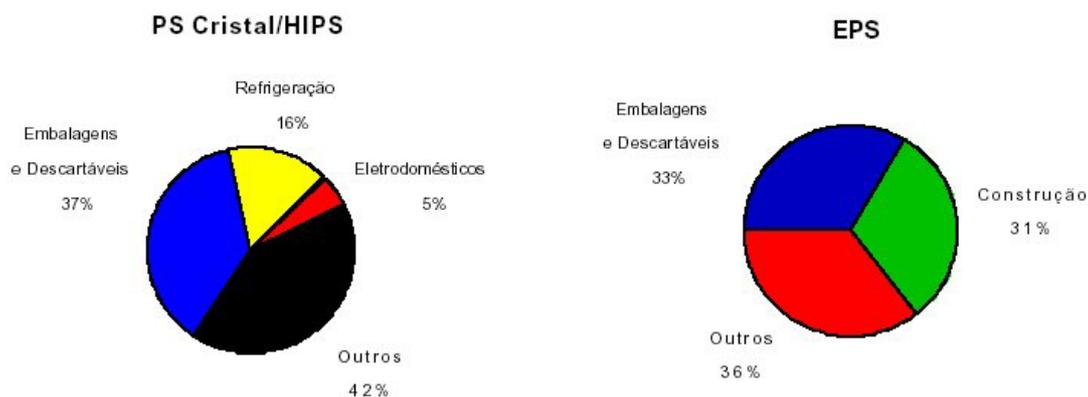


Figura 2.7 - Distribuição do consumo de poliestireno na Argentina, Brasil e Chile em 1995. (BNDS, 2002.a).

A Figura 2.8 apresenta o consumo de EPS dividido em setores no Brasil para o ano de 2001. Comparativamente pode-se constatar que houve um aumento significativo no consumo de EPS, em relação ao ano de 1995, nos setores da construção civil e embalagens. O desenvolvimento tecnológico na construção civil aliado ao crescimento populacional nas zonas urbanas, demandando mais construções em menor tempo e o aumento do consumo de produtos alimentícios congelados ou pré-preparados provavelmente devem ter sido os principais fatores que contribuíram para esta mudança.



Figura 2.8 - Distribuição setorial de consumo de EPS no Brasil (2001). (BNDS, 2002.b).

Em 1996, dentre as principais importações de resinas feitas pelo Brasil, destacam-se o PET em primeiro lugar, da ordem de 135 milhões de dólares – 100 mil toneladas, seguido do EPS em segundo lugar com 84 milhões de dólares – 330 mil toneladas. A Figura 2.9 mostra a evolução do consumo aparente nacional de poliestireno no período de 1997-2001. É possível verificar que, comparativamente a 1996, as importações de poliestireno caíram bastante, ainda que neste tenha sido considerado apenas o EPS e a figura considera o poliestireno em geral.

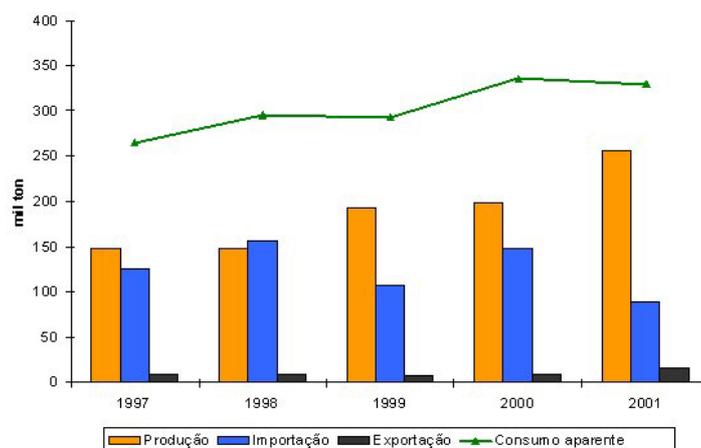


Figura 2.9 - Consumo aparente de poliestireno nacional (1997-2001). (BNDES, 2002.b).

Principalmente no ano de 2001 a redução no volume de importações foi bastante significativa, observando-se ainda um aumento no volume de produção. O motivo, segundo o Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social – BNDES, foi a entrada em operação de uma nova planta de produção no Estado do Rio Grande do Sul e a aquisição do controle acionário de uma importante empresa do setor pela Petrobrás. Ainda segundo o BNDES, a entrada em operação de novas plantas de polimerização em Manaus em 2002 aumentaram o padrão de concorrência, beneficiando o mercado consumidor nacional e, ao mesmo tempo, criando condições favoráveis à exportação já que a demanda de poliestireno mundial vem apresentando tendência de crescimento nas últimas décadas.

Pelo que foi apresentado neste capítulo fica claro que a tendência para o mercado de poliestireno é de crescimento, tanto para o cenário mundial quanto para o nacional, o que motiva o estudo e desenvolvimento de tecnologias e processos de

produção, viabilizando sua produção seguindo rigorosos critérios de qualidade com menores custos. Entretanto, este aumento de produção/consumo de poliestireno traz consigo o aumento da geração de resíduos, contribuindo para o agravamento de problemas ambientais.

Uma das grandes preocupações deste trabalho está no desenvolvimento de um processo que possibilite a reutilização de resíduos poliméricos (mais especificamente o poliestireno de propósito geral, GPPS, encontrado em descartáveis como copos, pratos, demais utensílios e embalagens) na carga da polimerização para a produção de poliestireno expansível.

A crescente conscientização ecológica da população, nas últimas décadas, tem feito com que governantes e empresários sintam-se obrigados a investir em prol da recuperação do meio ambiente, atraindo assim a atenção dos profissionais para a área. O avanço tecnológico aliado à conscientização tem direcionado a comunidade científica para o desenvolvimento de processos e métodos, como a reciclagem de resíduos, tratamentos de efluentes, entre outros, para melhor aproveitar os recursos naturais e poluir cada vez menos. Os polímeros em geral têm atraído a atenção por serem materiais descartáveis e de grande emprego, principalmente nas indústrias de embalagens, caracterizando-se assim como um dos grandes poluidores.

Segundo o Instituto do PVC (2003), no ano de 2000 o Brasil gerava em torno de 570.000 ton/ano de resíduos plásticos, o que significa dentro de todos os rejeitos gerados anualmente, algo próximo a 6% em massa, conforme pode ser observado na Figura 2.10. Apesar da fração mássica deste resíduo encontrar-se em quantidades relativamente baixas, os polímeros ocupam até 20% do volume total dos rejeitos municipais, e desta forma obrigam a administração municipal a adquirir áreas cada vez maiores para a disposição final destes. Isto contribui com a poluição visual e o aumento dos custos, tanto para o transporte quanto para o armazenamento apropriado deste. Quando os polímeros são depositados em aterros os problemas aumentam. Os rejeitos poliméricos dificultam a compactação do aterro e prejudicam a degradação dos materiais orgânicos presentes, através da formação de camadas impermeáveis.

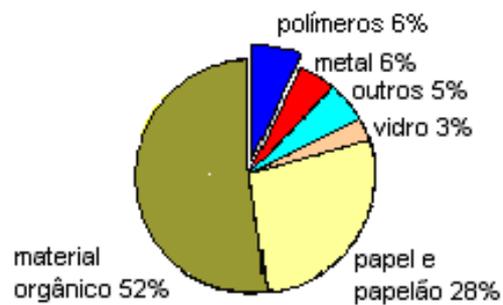


Figura 2.10 - Constituição ponderal dos resíduos anuais do Brasil em 2000. (Instituto do PVC, 2003).

Além do inerente benefício em relação à preservação ambiental, também se objetiva a redução dos custos de produção, já que grande parte dos custos se devem a matéria-prima, o estireno. Conforme se observa na Figura 2.3 e Figura 2.4 os preços do polímero produzido estão sempre relacionados com os preços do monômero. Além disso, ainda é possível a utilização da fração de GPPS utilizada na carga de reação como variável de controle da distribuição de tamanhos de partículas, caso o processo de produção seja em suspensão.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 – Introdução

Neste capítulo pretende-se apresentar uma revisão mais detalhada dos sistemas de polimerização em suspensão, considerando que este será o processo utilizado nos estudos deste trabalho, que trata da polimerização em suspensão do estireno. As seções seguintes tratam da cinética da reação de polimerização do estireno, considerando-se fenômenos como o efeito gel, efeito gaiola e efeito vítreo, além da modelagem matemática para um processo em batelada.

3.2 – Reação de Polimerização em Suspensão

A polimerização em suspensão consiste, basicamente, na formação de um sistema heterogêneo onde o monômero está disperso em um meio contínuo, normalmente a água (Mano, 1985; Kalfas e Ray, 1993; Dowding e Vincent, 2000; Hashim e Brooks, 2002). A suspensão é mantida a partir de mecanismos de agitação onde se formam gotículas de monômero, de forma que cada uma destas comporta-se como um reator sujeito às condições do meio contínuo (temperatura, pressão etc.). Portanto, a fase dispersa, geralmente composta pelo(s) monômero(s), além do(s) iniciador(es) deve ser completamente insolúvel na fase contínua. Para a manutenção da suspensão, além de vigorosa agitação, pode-se adicionar agentes de suspensão, também conhecidos como estabilizantes (Mikos *et al.*, 1986).

Geralmente, as reações de polimerização em suspensão podem ser classificadas em três diferentes processos (Yuan *et al.*, 1991):

- a) *Polimerização em suspensão em pérola*: neste caso, o monômero é o solvente do polímero. As gotas de monômero/polímero passam por um estágio viscoso e finalmente transformam-se em pequenas esferas sólidas, quando atingem o ponto de identificação da partícula (PIP).
- b) *Polimerização em suspensão em meio precipitante ou em leito de lama*: neste caso, o monômero não é solvente do polímero. Ocorre, em cada gota, uma polimerização por precipitação em massa, ou seja, à medida que o polímero vai sendo formado precipita-se dentro da cada uma das gotas de monômero, formando um produto final na forma pó caracterizado por grãos opacos, irregulares e porosos. Este processo é utilizado na obtenção de produtos micro-encapsulados (Hatate *et al.*, 1985, 1986).
- c) *Polimerização em suspensão em massa*: também chamada de semi-suspensão, trata-se de um processo em dois estágios. Inicialmente, a reação é conduzida em massa (pré-polimerização). Quando a conversão alcança entre 25 a 30%, a massa reacional, com a viscosidade elevada, é transferida para um reator, geralmente operando em regime de batelada, carregado com água e estabilizante. Forma-se uma suspensão, onde a reação prossegue até que a conversão desejada seja alcançada (Mahabady e Wright, 1996).

Quando comparada aos processos: massa, solução e emulsão, a polimerização em suspensão apresenta como vantagens (Yuan *et al.*, 1991; Machado, 2000):

- a) Fácil remoção de calor e controle da temperatura;
- b) Baixa viscosidade do meio reacional;
- c) Baixo nível de impurezas no produto polimérico, se comparado com a polimerização em emulsão;
- d) Baixo custo de separação, se comparado com a polimerização em emulsão;
- e) Produto final na forma de partículas.

Por outro lado, as principais desvantagens são:

- a) Baixa produtividade para a capacidade do reator, se comparado com sistemas de polimerização em massa;
- b) Problemas de tratamento de efluentes (água da fase contínua);
- c) O polímero adere na parede do reator, chicanas, agitador e outras superfícies em contato com a suspensão;
- d) Ainda não existem processos contínuos em operação, apesar de existirem diversas patentes registradas;
- e) Dificuldade para produção de um copolímero de composição homogênea durante uma batelada.

Segundo Yuan *et al.* (1991), no caso da polimerização em pérola, enquanto a suspensão é mantida, as gotas de monômero são convertidas de um estado líquido de alta mobilidade, passando por um estado altamente viscoso (conversão entre 30 e 60%), para partículas sólidas de polímero (conversão > 70%).

Na realidade, uma polimerização em suspensão em pérola é uma polimerização em massa que ocorre dentro de cada gotícula suspensa (por simplicidade, sempre que for mencionado “polimerização em suspensão”, neste trabalho, se está referenciando à polimerização em suspensão em pérola, pois será o processo adotado). Por este motivo, considera-se que cada gotícula atua como um mini- reator, pois uma gota não influencia na cinética da outra.

As reações de polimerização em suspensão são, em sua grande maioria, realizadas em reatores do tipo batelada (Zerfa e Brooks, 1996). Isto se deve, principalmente, às dificuldades hidrodinâmicas apresentadas pela suspensão, desde que as gotas sofrem alteração de viscosidade ao longo da reação, apresentando-se, ao final desta, em fase sólida, e por este motivo se tem grande dificuldade no controle da coalescência e da estabilidade da suspensão, dificultando bastante o emprego de reatores contínuos nestes processos, apesar de alguns trabalhos estarem sendo desenvolvidos neste sentido (Hatate *et al.*, 1981.a; Brooks e Raman, 1987).

3.2.1 – Estabilizantes e sua Função na Formação da Suspensão

Os estabilizantes são um fator chave em uma polimerização em suspensão, possuindo grande importância, principalmente em duas fases da reação. Inicialmente previnem a coalescência das gotas de monômero/polímero, e em uma fase seguinte, quando o efeito gel torna-se pronunciado, estabilizam as partículas, evitando que ocorra uma coalizão catastrófica, formando-se então uma massa de polímero/monômero única (Machado, 2000; Tadros, 1993; Vivaldo-Lima *et al.*, 1997).

Os estabilizantes podem ser divididos em três grupos principais (Chung e Wasan, 1988; Villalobos, 1989; Munzer e Trommsdorff, 1977; Trommsdorff e Schildknecht, 1967; Dowding e Vincent, 2000):

- a) *polímeros orgânicos solúveis em água*: são polímeros naturais, polímeros naturais modificados e polímeros sintéticos;
- b) *pós inorgânicos insolúveis em água*: como Fosfato Tricálcico (TCP);
- c) *mistura de estabilizantes*: são polímeros orgânicos com pós-inorgânicos, ou pós inorgânicos com surfactantes.

Para se obter suspensões dispersas, as forças repulsivas entre as partículas devem exceder as forças atrativas. A estabilidade das suspensões coloidais contra a coalescência pode ser obtida através de dois mecanismos básicos: a estabilização eletrostática e a estabilização estérica. Estes mecanismos ainda podem ser combinados, resultando em um terceiro mecanismo, conhecido como estabilização eletroestérica (Villalobos, 1989; Miller e Neogi, 1985; Munzer e Trommsdorff, 1977; Trommsdorff e Schildknecht, 1967).

As forças de repulsão podem se originar basicamente através de três mecanismos: do desenvolvimento de cargas elétricas na gota, em decorrência da interação da sua superfície com o meio aquoso (estabilização eletrostática); da adsorção superficial de polímeros de cadeias longas, que dificultam a aproximação das gotas por

impedimento mecânico (estabilização estérica); ou da adsorção específica de moléculas com grupos ionizáveis ou polieletrólitos na superfície das gotas (mecanismo eletroestérico), no qual os íons provenientes da dissociação desses grupos ionizáveis somam uma barreira eletrostática ao efeito estérico (Pandolfelli *et al.*, 1997; Munzer e Trommsdorff, 1977; Trommsdorff e Schildkneknecht, 1967; Heijman e Stein, 1993).

Na estabilização eletrostática, forma-se uma nuvem de íons ao redor de cada gota de óleo, conhecida como dupla camada elétrica. À medida que a gota se movimenta, a nuvem de íons é arrastada junto com ela, de modo que a repulsão eletrostática entre estas nuvens tende a manter as gotas afastadas (Villalobos, 1989; Miller e Neogi, 1985; Munzer e Trommsdorff, 1977; Trommsdorff e Schildkneknecht, 1967; Heijman e Stein, 1993).

Embora não analisem os efeitos da concentração, Erbay *et al.* (1992), Kalfas e Ray (1993) e Kalfas *et al.* (1993) são uns dos poucos trabalhos que mencionam ou utilizam fosfato tricálcico, como estabilizante, e dodecilbenzeno sulfonado de sódio, como co-estabilizante na polimerização do estireno em suspensão.

A estabilização eletroestérica é uma combinação dos dois mecanismos anteriores. Neste caso, o polímero adsorvido sobre as gotas de óleo é um polieletrólito, que se dissocia na fase líquida. Além da barreira mecânica polimérica, há também uma barreira eletrostática devido aos íons provenientes da dissociação do polieletrólito (Miller e Neogi, 1985; Munzer e Trommsdorff, 1977; Trommsdorff e Schildkneknecht, 1967).

Nos processos de polimerização em suspensão, que é o sistema utilizado neste trabalho, os estabilizantes poliméricos hidrossolúveis não-iônicos produzem a estabilização do sistema através de um mecanismo chamado de estabilização estérica (Munzer e Trommsdorff, 1977; Trommsdorff e Schildkneknecht, 1967). Neste mecanismo ocorre a adsorção de moléculas poliméricas (estabilizante) sobre a superfície das gotas da fase dispersa, formando uma espécie de colóide protetor ao redor destas. A parcela apolar da molécula é adsorvida (adsorção física) pela gota e a polar

fica em contato com a fase aquosa. Assim, as gotas são envolvidas por um filme protetor e ficam mecanicamente impedidas de se aproximarem o suficiente para entrar no campo de atuação das forças de *Van der Waals* e, deste modo, a suspensão permanece estável (Tadros, 1987; Villalobos, 1989). A Figura 3.1 ilustra o mecanismo.

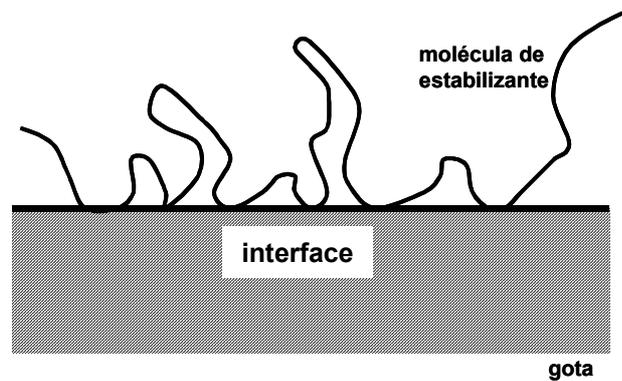


Figura 3.1 - Mecanismo de estabilização estérica.

Machado (2000) estudou a eficiência dos estabilizantes na formação e recuperação da suspensão nas reações de polimerização do estireno. Em seu trabalho foram testados quatro diferentes estabilizantes, sendo: Álcool Polivinílico (PVA), Poli(Pirrolidona Vinílica) (PVP K-90), Fosfato Tricálcico/Dodecil Benzeno Sulfonato de Sódio (TCP/DDS) e Fosfato de Cálcio Graftizado em uma matriz de Poliestireno Sulfonado (PES). Para a análise, considerou a recuperação de uma suspensão após o correr a separação de fases (Yuan *et al.*, 1991). Verificou que todos os estabilizantes testados foram capazes de recuperar e manter a suspensão, porém o PVA e PVP K-90 mostram-se mais eficazes que os demais, necessitando de uma menor concentração para o objetivo proposto.

A escolha de qual estabilizante deva ser utilizado deve ser baseada em algumas considerações, dependendo do sistema: que levem à produção de partículas com uma faixa de distribuição granulométrica mais estreita possível, estabilidade da suspensão ou ainda questões ambientais, já que alguns estabilizantes, como exemplo do TCP, que requer lavagem ácida do polímero após a descarga, necessitando de tratamento da fase contínua.

3.2.2 – Polimerização em Suspensão do Estireno

O estireno, em reações de polimerização em suspensão, destina-se principalmente à produção de Poliestireno Expansível (EPS) e Poliestireno de Propósito Geral (GPPS). O EPS encontra aplicações na produção de embalagens de proteção para materiais e equipamentos sensíveis, no isolamento térmico, em alguns utensílios como copos, pratos e bandejas descartáveis, na construção civil, dentre outras. Peças e acessórios para a indústria automobilística e eletro/eletrônica, além de embalagens e utensílios domésticos constituem as principais aplicações para o GPPS.

Tanto o EPS quanto o GPPS podem ser fabricados no mesmo tipo de reator, sendo o tanque agitado com chicanas internas, operando em regime de batelada o mais utilizado industrialmente. O processo original de produção de EPS mudou muito pouco desde o início da sua produção, durante seus aproximadamente 45 anos de existência. As mudanças mais significativas resultaram da sofisticação de equipamentos e do surgimento de técnicas de controle mais efetivas. A representação esquemática do fluxograma do processo de produção de EPS, utilizado pelos produtores na década de 1960 é mostrado na Figura 3.2 (Villalobos, 1989). Detalhes da produção industrial do estireno, além de uma descrição mais detalhada dos processos envolvidos pode ser encontrada em Bishop (1971).

O reator deve ser encamisado, de modo a permitir o controle da temperatura de polimerização durante o curso da reação. Além de levar a massa reacional até a temperatura de polimerização, o sistema deve permitir um resfriamento eficiente, pois esta reação apresenta alta exotermicidade, o que é uma característica da grande maioria das reações de polimerização.

Quando o objetivo é a produção de EPS a reação é realizada em duas etapas. Na primeira a reação ocorre a pressão atmosférica e a baixa temperatura, geralmente entre 80 e 90 °C. Na segunda etapa, o reator é pressurizado, de 6 a 10 Bar, sendo adicionado o agente de expansão, geralmente n-pentano ou n-butano, e aquecido entre 120 e 150 °C,

permanecendo nesta temperatura até que a reação seja completa e ocorra a impregnação das pérolas pelo agente de expansão. As etapas posteriores seguem fluxograma da Figura 3.2.

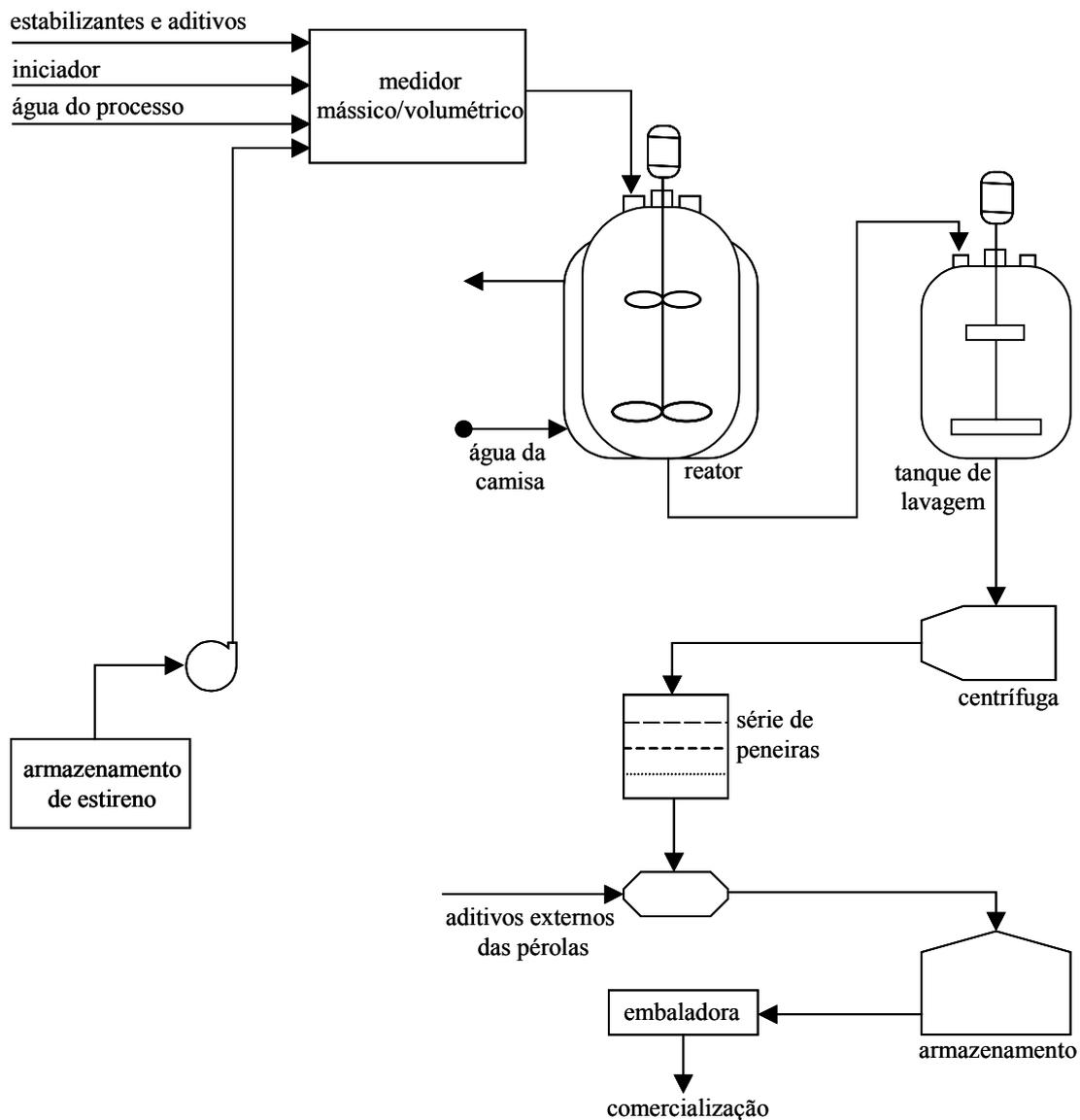


Figura 3.2 - Fluxograma do processo de polimerização em suspensão do estireno.

Copolímeros podem ser produzidos em suspensão, mesmo se um dos monômeros possuir considerável solubilidade em água. O monômero miscível em água difunde-se para a fase orgânica onde ocorre a copolimerização. Este processo pode ser acelerado pela adição de solventes insolúveis em água, que atuam como agentes de

extração. Conseqüentemente, as taxas de reação de copolimerizações em suspensão, em que um dos monômeros é solúvel em água, diferem daquelas observadas em massa (Lu *et al.*, 2002).

Como as polimerizações em suspensão são conduzidas geralmente em meio aquoso, a viscosidade da suspensão é relativamente baixa e impelidores tipo turbina podem ser utilizados para proporcionar a agitação necessária. Os três tipos mais utilizados são:

- a) de fluxo radial - turbinas com pás achatadas (também chamadas de tipo Rushton);
- b) de fluxo axial - turbinas de lâminas tipo hélice;
- c) de lâminas retorcidas - conhecido como impelidor tipo Pfaudler. Impelidores tipo âncora e tipo remos também já foram relatados na literatura em utilização neste tipo de sistema.

Reações de polimerização do estireno utilizando-se iniciadores bifuncionais tem recebido bastante atenção na literatura (Villalobos, 1989; Kim e Choi, 1989; Cavin *et al.*, 2000; Benbachir e Benjelloun, 2001). Tem sido demonstrado que devido à decomposição seqüencial, característica deste tipo de iniciador, as moléculas de polímero sofrem múltiplos ciclos de reiniciação/propagação/terminação. Como resultado disto, é possível alcançar-se ao mesmo tempo altas taxas de polimerização e elevados pesos moleculares. Um estudo avaliando as diferenças entre a utilização de um iniciador monofuncional e um bifuncional na presença de n-pentano (utilizado geralmente como agente de expansão na produção de EPS) foi feito por Villalobos *et al.* (1993). Um comportamento bastante interessante foi observado para as reações onde o objetivo foi verificar a influência de n-pentano na cinética de reação. Através dos dados experimentais pode-se observar que a presença de n-pentano afeta mais intensamente as reações feitas com iniciador monofuncional (Peróxido de Benzoila). Nestas, pode-se notar claramente que o efeito gel é eliminado à medida que a fração mássica de n-pentano é aumentada, desde que este seja adicionado no início da reação. Porém, ocorre uma sensível diminuição da taxa de reação.

Recentemente está em desenvolvimento uma nova tecnologia para a utilização de água como agente de expansão. Segundo o trabalho precursor de Crevecoeur (1997), o EPS contendo água ou WEPS (*Water Spandable Polystyrene*), pode ser utilizado para as mesmas aplicações que o EPS, que utiliza hidrocarbonetos como agente de expansão. Segundo o autor, para possuir boas características de expansão e moldagem, as partículas poliméricas devem conter entre 3 e 15% em massa de água, distribuída homogeneamente por todo o volume da partícula, na forma de pequenas gotículas. Objetivando alcançar estas características, deve-se promover uma emulsão da água (emulsão inversa) na matriz polimérica durante uma fase de polimerização em massa. Subseqüentemente esta massa viscosa, pré-polimerizada, é suspensa em meio aquoso contendo estabilizantes adequados, e desta forma a reação prossegue em suspensão até que a conversão desejada seja atingida.

Neves *et al.* (2002.a) verificaram a influência dos surfactantes e dos parâmetros operacionais na morfologia das partículas poliméricas de WEPS. Na faixa de valores estudados, verificaram que a concentração de surfactante não apresenta grande influência no tamanho das gotas do agente de expansão (água) nas pérolas de poliestireno. Porém, verifica-se que esta propriedade é bastante afetada pelo tipo de surfactante utilizado. Este efeito deve-se à proporção entre a parte Hidrofílica e Lipofílica deste, que pode ser descrita pelo valor HLB (*Hidrofílica Lipofílica Balance*) (Leal-Calderon e Poulin, 1999). O valor HLB de um surfactante aumenta proporcionalmente ao aumento da polaridade da molécula, ou seja, ao aumento na solubilidade do surfactante no meio aquoso (Tadros, 1984; Crevecoeur, 1997). Neste caso, verificou-se que para um menor valor HLB obteve-se melhores resultados, ou seja, menor diâmetro na formação das gotas de agente de expansão. Com relação aos parâmetros operacionais, avaliou-se tipo de impelidor, frequência de agitação e o tempo utilizado no estágio de emulsão inversa. Em outro trabalho, Neves *et al.* (2002.b), verificaram a influência de tais parâmetros no controle da distribuição dos tamanhos das pérolas de WEPS produzidas.

3.2.3 – Distribuição de Tamanhos das Partículas

Uma operação de grande importância para uma reação de polimerização em suspensão é o controle da distribuição do tamanho das partículas do polímero formado. A faixa de distribuição do diâmetro de interesse depende muito da aplicação a que o polímero se destina, e geralmente situa-se entre 50 e 2000 μm (Bishop, 1971; Mascioli, 2001; Machado, 2000). A definição do tamanho depende de parâmetros físico-químicos e geométricos do sistema de polimerização, como, por exemplo, o tipo de monômero, tipo/concentração de estabilizante, condições de agitação e geometria do reator. A morfologia da partícula é uma característica importante no produto polimérico final, particularmente nos casos de poliestireno expansível (EPS) e de propósito geral (GPPS), nas resinas de troca iônica, na produção de poli(cloreto de vinila) e nos copolímeros de estireno-divinilbenzeno.

Quando o objetivo é a obtenção de partículas poliméricas em suspensão para aplicações em separações cromatográficas, em resinas de troca iônica, na engenharia biomédica e biomecânica e nos componentes para a indústria eletro-eletrônica, aeroespacial e indústria farmacêutica, a necessidade do controle da distribuição de tamanhos é um fator econômico de grande relevância.

De forma geral, as principais variáveis que possuem influência na distribuição dos tamanhos de partículas em um processo de polimerização em suspensão, podem ser agrupadas, sendo apresentadas na Tabela 3.1 (Yuan *et al.*, 1991; Ni *et al.*, 1999; Baldyga *et al.*, 2001; Zhou *et al.*, 1997; Alvarez *et al.*, 1994; Langner *et al.*, 1980; Erbay *et al.*, 1992; Machado, 2000; Cancelier *et al.*, 2002).

Na prática, os fatores geométricos do reator e do agitador são determinados, principalmente, pela produtividade requerida. Os parâmetros operacionais são determinados pela cinética da reação, sendo que os fatores remanescentes para o controle da distribuição do tamanho das partículas são a intensidade de agitação, tipo/concentração/perfil de adição de estabilizante e tempo de polimerização em massa

(pré-polimerização).

Tabela 3.1 - Variáveis que afetam a distribuição de tamanho das partículas de polímero.

Fatores geométricos	Variáveis
Reator	tipo, tamanho, razão altura/diâmetro.
Agitador	tipo, localização, razão diâmetro do agitador/diâmetro do reator.
Chicanas	reator com ou sem chicanas, tipo, localização, tamanho e número de chicanas.
Parâmetros Operacionais	
a) processo batelada ou contínuo; b) tempo de reação (se processo em batelada); c) tempo de residência (se processo contínuo); d) tempo de polimerização em massa, se o processo for em semi-suspensão; e) frequência de agitação; f) fração volumétrica de monômero; g) temperatura da reação; h) estabilizantes: concentração, perfil de adição e tipo; - se orgânico (por exemplo PVA): peso molecular, grau de hidrólise, combinação de estabilizantes e razão entre os componentes; - se inorgânico (por exemplo, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$): razão entre estabilizantes e surfactantes; i) eletrólitos: tipo e concentração; j) íons metálicos: tipo e concentração.	
Características físico-químicas	
a) tensão interfacial entre a fase dispersa e contínua; b) densidade da fase dispersa e contínua; c) viscosidade da fase dispersa e contínua; d) pH.	

Maggioris *et al.*, (2000) propõem que em uma reação de polimerização a distribuição final dos tamanhos de partículas é geralmente o resultado da distribuição inicial de tamanho das gotas de monômero na fase contínua e do controle da aglomeração nos estágios iniciais da reação. Em um sistema disperso, a evolução do tamanho das partículas é uma manifestação das taxas de quebraamento e coalescência, as quais são altamente dependentes das propriedades físico-químicas das fases contínua e dispersa, tanto quanto das condições de escoamento e mistura do reator. Durante uma reação de polimerização em suspensão a viscosidade da fase dispersa cresce de valores próximos a 1 cp até 10^4 cp. Por esta razão, em um sistema de polimerização, a suspensão geralmente passa pelo seguinte processo (Villalobos, 1989, Bishop, 1971, Maggioris *et al.*, 2000, Trommsdorff e Schildknecht, 1967, Munzer e Trommsdorff, 1977):

- a) a fase inicial, correspondente ao período de baixa viscosidade, onde a distribuição de tamanho das gotas é geralmente estreita. Nas etapas iniciais da polimerização, quando as gotas possuem grande mobilidade, o mecanismo de quebraamento é predominante devido ao fluxo turbulento do meio reacional causado pela agitação. Nesta fase, a suspensão de monômero pode ser estabilizada apenas pela turbulência, sem a necessidade da presença de estabilizantes.
- b) o estágio pegajoso, ou viscoso, caracterizado por um aumento acelerado da viscosidade e uma correspondente redução da taxa de quebraamento. Durante este estágio, os fenômenos de coalescência se opõem aos de quebraamento, e como consequência a distribuição de tamanhos torna-se mais ampla, com partículas de tamanhos maiores. Durante este período apenas um acréscimo na frequência de agitação não é suficiente para estabilizar a suspensão, sendo necessária a utilização de um estabilizante.
- c) o estágio final, que para uma reação estável, ocorre quando o ponto de identificação das partículas (PIP) é atingido. Este ponto caracteriza-se pelo

fato das partículas encontrarem-se com uma viscosidade grande o suficiente para que não ocorra mais quebraimento nem coalescência.

Na literatura disponível, a maioria dos trabalhos analisados assume que o cálculo da distribuição de tamanho das partículas é independente da cinética de polimerização, se a reação é iniciada após a formação da dispersão (Mikos *et al.* 1986). Neste caso, considera-se que o estágio inicial de formação da dispersão é semelhante, seja para um sistema sem reação química e propriedades físicas constantes, seja para um sistema com reação química e propriedades variando ao longo do tempo. Desta forma, o estágio inicial da formação da dispersão é semelhante ao de um sistema sem reação química. Porém, não existem muitos trabalhos disponíveis na literatura que apresentem resultados experimentais conclusivos a esse respeito. Contudo, sabe-se que variações na viscosidade da fase dispersa causam significativo efeito na distribuição de tamanhos das partículas, evidenciando que a cinética não pode ser desprezada, já que esta possui influência direta sobre a evolução da viscosidade (Machado, 2000; Chen, 1994; Alvarez *et al.*, 1994).

Segundo Church e Shinnar (1961), as dispersões líquido/líquido podem ser classificadas em três diferentes casos:

- a) dispersões estáveis, onde não ocorre coalescência mesmo na ausência de agitação;
- b) dispersões instáveis, que são completamente comprometidas na ausência de agitação e, com agitação, há a formação de um equilíbrio dinâmico entre quebraimento e coalescência.
- c) dispersões estabilizadas pela turbulência, na qual um colóide protetor é adicionado para prevenir a coalescência e estabilizar as gotas numa dada condição de agitação.

Portanto, pode-se concluir que os processos de polimerização em suspensão podem ser classificados como o terceiro tipo de dispersão, já que apenas a agitação não evita uma coalescência desastrosa, sendo necessário o uso de estabilizantes (Bishop, 1971; Dowding e Vincent, 2000; Hashim e Brooks, 2002).

Quando dois líquidos imiscíveis são agitados, uma dispersão é formada na qual ocorrem, simultaneamente, os fenômenos de quebra e coalescência. Se a agitação persiste ao longo de um período de tempo suficientemente longo, um equilíbrio dinâmico entre os dois processos é estabelecido. O tamanho final da partícula polimérica é uma consequência direta do movimento turbulento na faixa de tamanho dissipativo dos vórtices (grande escala de movimento do fluido), enquanto a circulação das partículas através do tanque, ambas durante a operação de estabelecimento inicial dos tamanhos e subsequente polimerização, é controlada pelo fluxo de massa. As gotas não terão todas o mesmo tamanho devido aos diferentes níveis de turbulência existentes no vaso de agitação. Shinnar (1961) afirma que o equilíbrio do tamanho das gotas dependem da agitação da seguinte maneira:

- a) as gotas quebram nas regiões de grande turbulência, perto do impelidor;
- b) a pressão turbulenta e as flutuações de velocidade agindo na superfície da gota podem causar seu quebra;
- c) os efeitos da turbulência podem aumentar ou diminuir a frequência de coalescência;

sendo que os fenômenos (b) e (c) ocorrem numa escala de movimento comparável ao tamanho da gota (microescala de turbulência), e neste caso o tamanho da gota é determinado por acontecimentos no volume de fluido ao seu redor. Neste volume, as gotas são influenciadas por forças inerciais, devido às flutuações de velocidade e forças viscosas de cisalhamento.

Os estudos experimentais e teóricos de Arai *et al.* (1977) mostraram que o quebra das gotas próximas ao diâmetro máximo estável não ocorre em todas as posições do tanque agitado, mas somente nos locais onde a taxa de dissipação de energia turbulenta é alta, ou seja, próximo ao impelidor. O sistema estudado foi uma solução de poliestireno e o-xileno (inerte) dispersa em água, com baixa fração volumétrica da fase dispersa, utilizando álcool polivinílico como estabilizante em várias frequências de agitação.

Em uma dispersão líquido-líquido, com concentração da fase dispersa com significado prático (acima de 5%), as gotas individuais colidem entre si continuamente. O tempo médio de colisão é muito pequeno para cada gota - provavelmente menor que um segundo (Alvarez *et al.*, 1994; Hashim *et al.*, 2002). Para que o resultado dessas colisões seja a coalescência, a energia dissipada na colisão deverá ser superior à energia do filme protetor que as envolve. Geralmente as gotas ricocheteiam devido às propriedades elásticas do filme protetor e, portanto, apenas uma pequena fração das colisões irá resultar na coalescência. Pela adição de colóides protetores é possível aumentar a resistência deste filme, prevenindo a coalescência imediata. Porém, algumas destas colisões não resultam num ricocheteio elástico imediato e as gotas irão aderir uma à outra. Desta forma, as forças atrativas tendem a decrescer a espessura do filme protetor até, finalmente, ocorrer seu colapso resultando na coalescência (He *et al.*, 2002; Peter *et al.*, 2000; Hashim *et al.*, 2002; Zhou e Kresta, 1998; Alvarez *et al.*, 1994).

Tanaka (1985) mediu a variação do diâmetro das gotas nas vizinhanças do impelidor e outras regiões de um tanque agitado equipado com chicanas. O sistema utilizado consistiu de água como meio contínuo, e uma mistura de 4,6:1 de benzeno e tetracloreto de carbono, contendo 0,05% (em peso) de cloreto de sebacil, compondo uma fração volumétrica da fase dispersa de 10%. O sistema foi submetido à agitação e após 10 a 20 min um equipamento de transmissão de luz indicou que o estado estacionário havia sido alcançado. Para as medidas transientes, a agitação foi repentinamente interrompida e amostras da suspensão retiradas em vários pontos do reator. As análises de distribuição de tamanho mostraram que estes são maiores na região de circulação do que na região do impelidor, sendo que esta diferença cresce com a frequência de agitação, enquanto os tamanhos decrescem. Isto ocorre por que em condições turbulentas as gotas são quebradas na região do impelidor, descarregada desta região para a região de recirculação, onde sofrem coalescência, retornando, então, para a região do impelidor, sendo que numa distância de aproximadamente 1/6 do diâmetro do impelidor, o quebramento virtualmente não existe. A existência de uma zona de quebramento e outra de coalescência indica que o sistema estudado não pode ser considerado homogêneo, no que diz respeito à agitação. O autor modelou o sistema dividindo o tanque em duas regiões, a do impelidor e a de circulação, como mostra a

Figura 3.3, obtendo uma boa aproximação com os dados experimentais.

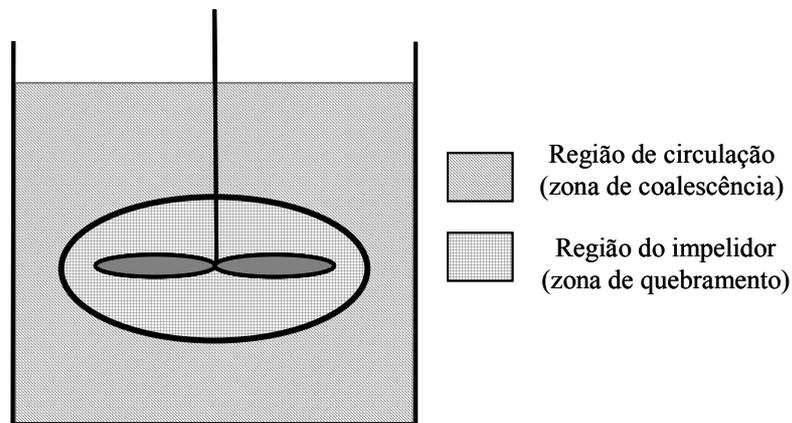


Figura 3.3 - Esquema do movimento da partícula dentro do tanque agitado.

Maggioris *et al.* (2000) desenvolveram um modelo para o balanço populacional, para descrever a evolução do tamanho das gotas de monômero/polímero, em que o sistema de escoamento no interior do reator de polimerização foi dividido em dois compartimentos, ou duas regiões. Consideraram uma pequena região, próxima ao impelidor, caracterizada por grandes taxas de dissipação de energia, com intensa turbulência, e uma grande região de circulação, afastada do impelidor, onde o campo de escoamento aproxima-se do fluxo homogêneo e a taxa de dissipação é pequena. Foram realizadas duas seqüências de experimentos. A primeira utiliza cloreto de n-butila como monômero em água como meio contínuo, com um *holdup* de 50%. Os testes foram realizados na pressão atmosférica e 20 °C de temperatura. A segunda série de experimentos foi realizada utilizando-se 47% em volume (*holdup*) de cloreto de vinila em água, a 11 atm de pressão e 63 °C de temperatura. Também foram testados dois tipos de estabilizantes, Álcool Polivinílico (PVA), com grau de hidrólise de 73% em mol, e Hidroxipropilmetilcelulose, ambos na concentração de 1 g/l. Dada a dificuldade em se definir a zona limite entre as duas regiões modeladas, simulações utilizando-se técnicas CFD (*Computacional Fluid Dynamics*) (Maggioris e Goulas, 1998) através do *software* FLUENT foram realizadas. Desta forma, parâmetros como a razão de volumes entre os dois compartimentos, razão entre as taxas de dissipação de energia e taxa de troca de fluxo material puderam ser estimados. O monitoramento da distribuição de tamanhos foi feito através de uma técnica de difração a laser. Obteve-se uma aproximação bastante

satisfatória entre resultados experimentais e os obtidos pelo modelo proposto, para a evolução e distribuição dos tamanhos de partículas.

Outros trabalhos tratando da modelagem para o balanço populacional de partículas, considerando a divisão em dois compartimentos também podem ser encontrados, porém baseados na pré-seleção da fração de volumes entre as regiões consideradas (Baladyga *et al.*, 1995; Alopaeus *et al.*, 1999). Todavia, trabalhos com esta abordagem, tratando da modelagem para o balanço populacional não são facilmente encontrados, principalmente para sistemas reacionais. Este fato talvez possa ser explicado observando-se que não se teve um ganho significativo nos resultados de predição da distribuição do tamanho das partículas, quando comparado a trabalhos que tratam o escoamento de forma homogênea no reator (Machado, 2000; Alvarez *et al.*, 1994; Chatzi e Kiparissides, 1994).

Chatzi e Kiparissides (1992) estudaram a ocorrência de distribuições bimodais em reatores de polimerização do estireno em suspensão, sujeito a baixas taxas de coalescência, ou seja, com um baixo valor para a fração volumétrica da fase dispersa (*holdup*), em torno de 0,01 e estabilizada com 0,1 g/L de PVA. Para todas as condições experimentais estudadas observaram que a dispersão assume características de distribuição bimodal num pequeno intervalo de operação sob agitação. Observaram que o tempo de quebramento é muito menor que o tempo requerido para ocorrer coalescência e que este ocorre devido às forças viscosas de cisalhamento, flutuações turbulentas de pressão ou flutuações na velocidade relativa das partículas. Em relação ao quebramento devido às forças viscosas, dividiram o processo em dois estágios: no primeiro estágio, a gota alonga em gotas de fluido separadas por um filme delgado. No segundo estágio, a gota quebra formando várias gotas pequenas devido ao rompimento do filme delgado pelo qual elas estavam ligadas e somente em casos raros ocorre quebramento em duas gotas de igual tamanho. Concluíram, também, que quando a velocidade relativa é suficiente para tornar a partícula marginalmente instável, gotas menores são formadas pela erosão da gota maior, devido às flutuações na velocidade de circulação.

Zhou e Kresta (1998) estudaram a forma da distribuição de tamanho de gotas em sistemas muito diluídos em função da frequência de agitação, sendo obtidas quatro diferentes formas. A baixas frequências foi obtida uma forma monomodal, mas com uma “cauda” comprida de grandes gotas, portanto com uma distribuição bastante assimétrica. Ao aumentar-se a frequência de agitação, estas gotas maiores passam a quebrar-se, formando uma distribuição bimodal. Com frequências de agitação um pouco maiores, as partículas continuam a quebrar-se, formando uma distribuição monodispersa, mas com formato do tipo exponencial decrescente. Ao aumentar ainda mais a frequência, os tamanhos de gotas menores e maiores diminuem devido a coalescência das menores e ao quebramento das maiores, estreitando a distribuição e tornando-a mais simétrica.

Comportamento bimodal da curva de distribuição de tamanhos para partículas de poliestireno produzidas em suspensão também pode ser observado no trabalho de Machado (2000). É possível concluir, ainda, que este efeito é tanto maior quanto menor for a concentração de estabilizante polimérico utilizado. A tendência do desaparecimento das bimodalidades com o aumento da concentração pode ser explicada por um mecanismo de adsorção do estabilizante polimérico na superfície das gotas de monômero/polímero. Quando existe uma grande disponibilidade de cadeias de estabilizante a tensão interfacial decresce significativamente, favorecendo a dispersão e a estabilidade do meio (Mikos *et al.*, 1994; Alvarez *et al.*, 1991). Desta forma, quando ocorre o quebramento de uma gota maior em gotas menores, as cadeias poliméricas do estabilizante são rapidamente adsorvidas, mantendo-as estáveis (Winslow e Matreyek, 1951). Por outro lado, quando a concentração de estabilizante não é suficientemente alta, apenas as gotas menores serão suficientemente estabilizadas, assim as gotas de maiores diâmetros tenderão a coalescer com outras gotas de grande diâmetro, favorecendo o surgimento da distribuição bimodal.

ALVAREZ *et al.* (1994) observaram que o tempo de adição do estabilizante também é importante na formação da distribuição de tamanho final. Se o estabilizante é adicionado no início da reação de polimerização do estireno, utilizando-se o PVA, as distribuições são mais uniformes e estreitas. Porém, se a adição for realizada durante a

reação, as distribuições formadas são espalhadas, surgindo partículas de grande tamanho. Provavelmente isso ocorre porque as forças viscosas da gota-partícula de monômero-polímero são altas o suficiente para se oporem ao quebraamento pelas forças turbulentas, mesmo com a redução da tensão interfacial. Outro trabalho verificando a dependência da distribuição de tamanhos das partículas de EPS em função do perfil de adição de estabilizante foi realizado por Cancelier *et al.* (2002). Neste, o PVP - K 90 foi utilizado como estabilizante. Através dos dados experimentais é possível observar que quanto maior o tempo de polimerização sem adição de estabilizante maior será o tamanho médio das partículas de polímero e menor a dispersão. Através do perfil utilizado, obteve-se partículas com larga faixa de tamanhos e dispersão, da ordem de 90% e 45%, respectivamente, entre reações com adição de estabilizante de 0 até 30% do tempo total de reação.

Mascioli (2001) estudou os efeitos da concentração de estabilizante e surfactantes na distribuição de tamanho das partículas para a reação de polimerização do estireno, mais especificamente, direcionando seus esforços no sentido de otimizar a fração com diâmetros inferiores a 400 μm . O termo otimização aqui empregado refere-se exclusivamente à minimização da fração em questão, já que esta é indesejável, necessitando de reprocessamento. Experimentalmente estudou a influência dos surfactantes, dodecil benzeno sulfonato de sódio (DBSS) e dodecil sulfato de sódio (DSS), além do agente de suspensão fosfato tricálcico (TCP). Dos surfactantes testados, o dodecil sulfato de sódio mostrou eficiência superior na minimização da fração de finos, mesmo para altas concentrações deste. Para uma mesma concentração de agente de suspensão TCP, a concentração de partículas com diâmetros inferiores a 400 μm , mais preferencialmente 200 μm , é diretamente proporcional a concentração de surfactante. Uma nova abordagem na modelagem da DTP foi apresentada, baseada e lógica difusa, técnica computacional baseada em regras (Harris, 2000), para a determinação da fração de partículas com diâmetros abaixo do desejado, os finos. O modelo, baseado no conhecimento de um especialista, apresentou boa concordância aos dados experimentais.

No trabalho de Nunes e Coutinho (2002), além de parâmetros como frequência de agitação e tempo de pré-polimerização, também foi estudada a influência do tipo de iniciador na morfologia das partículas do copolímero acrilonitrila-divinilbenzeno. Foram avaliadas propriedades como a distribuição dos tamanhos das partículas, densidade aparente e aspectos visuais (para tal foi utilizado um microscópio óptico). Nos experimentos foram utilizados dois iniciadores, peróxido de benzoila (BPO) e 2,2'-azobisisobutironitrila (AIBN), na concentração 1% molar em relação aos monômeros. Como estabilizantes, gelatina 0,06% em relação ao volume de água (meio contínuo) e carbonato de cálcio 1% em relação ao volume de água foram utilizados. Através dos dados experimentais é possível observar que não ocorreram diferenças significativas entre os dois iniciadores na área superficial, densidade aparente e volume de poros. Todavia, verificou-se certa tendência em se produzir partículas com diâmetros menores para reações feitas com o iniciador AIBN. A explicação mais provável para este fato pode ser o tempo de meia-vida dos iniciadores. O AIBN possui tempo de meia-vida inferior ao BPO, e portando taxas de reações mais elevadas, fazendo com que o tempo de polimerização no estágio pegajoso seja minimizado, ocasionando uma diminuição do número de colisões que resultem em coalescência efetiva. Desta forma, o equilíbrio entre as taxas de quebramento e coalescência será atingido em um estágio onde o tamanho das partículas é menor. Por outro lado, seu uso industrial para a produção de poliestireno ainda é restrito devido ao seu elevado custo.

ALVAREZ *et al.* (1991) observaram que a influência da cinética da reação na distribuição de tamanho das partículas é pronunciável somente quando a concentração de iniciador é quadruplicada, situação não muito comum na prática, mantendo-se as demais condições reacionais. Esta influência é explicada pelo fato de que elevadas concentrações de iniciador aceleram as mudanças na viscosidade das gotas de monômero/polímero, que alcançam rapidamente o ponto de identificação da partícula (PIP).

Erbay *et al.* (1992), utilizando o conjunto TCP/DDS como estabilizantes, na reação de polimerização do estireno, observaram estes efeitos com acréscimos de 40% na concentração de peróxido de benzoíla. Ober e Hair (1987), em reações de

polimerização do estireno em etanol, estabilizada com celulose hidroxipropílica (HPC) e iniciada com peróxido de benzoíla, ao dobrarem a quantidade de iniciador observaram mudanças significativa no diâmetro das partículas.

Acréscimos na concentração de iniciador influenciam, também, o ponto de identificação da partícula (PIP), que é alcançado de forma mais rápida. Isto pode ser explicado pela elevação da taxa de polimerização, que acelera o crescimento da viscosidade da mistura monômero-polímero, fazendo com que o efeito gel se torne pronunciável logo nos estágios iniciais da reação. Desta forma, a taxa de crescimento da viscosidade é maior que a taxa de coalescência, reduzindo o tamanho das partículas. Da mesma forma, o acréscimo da concentração de iniciador diminui o peso molecular, o que leva à redução da viscosidade das gotículas de polímero-monômero, facilitando o quebraamento.

Machado (2000), utilizando PVA como estabilizante, verificou a influência da cinética da reação de polimerização do estireno na distribuição do tamanho das partículas (DTP). Realizou um conjunto de experimentos com três concentrações diferentes de BPO: 37,40 g/L, 44,88 g/L e 74,80 g/L. Nota-se que a concentração dobrou entre os experimentos. Os resultados demonstraram claramente que a cinética possui influência sobre a DTP, em que se pode observar uma diferença de aproximadamente 8% nos diâmetros médios entre os limites de concentração utilizados. Experimentos adicionais foram realizados com outros tipos de estabilizantes. Em todos eles verifica-se a mesma tendência de redução do tamanho das partículas à medida que cresce a concentração de iniciador. Todos os experimentos foram conduzidos a temperatura de 84°C e 1200 rpm.

Dada a importância do controle da distribuição do tamanho das partículas de polímero produzidas, para a maioria das aplicações, é de grande e fundamental importância o desenvolvimento de técnicas de medida *on-line* desta grandeza. Por este motivo, alguns trabalhos vem sendo desenvolvidos, porém a maioria alcançou resultados limitados, ou o emprego da técnica desenvolvida é bastante complexo. Dentre os métodos estudados/empregados para as medidas de partículas em dispersões

líquido-líquido e/ou sólido/líquido pode-se citar: a difração de laser (Jager *et al.*, 1990; Coghill *et al.*, 2002); técnicas baseadas em Raios-X (Hayakawa *et al.*, 1998; Jones e Spanne, 1992), neste é necessário um sistema para amostragem, assim como o método de microscopia ótica, por análise de micrografias (Zerfa e Brooks, 1996; Cao *et al.*, 2000); o Fracionamento Hidrodinâmico Capilar (CHDF), utilizado para emulsões, onde o tamanho de partículas é menor, quando comparado com a suspensão (Zeaiter *et al.*, 2002; Wyatt, 1998, Miller *et al.*, 1995) bem como a microscopia de transmissão de elétrons (Zeaiter *et al.*, 2002) e técnicas de vídeo (Pacek *et al.*, 1994).

3.3 – A Cinética da Reação de Polimerização via Radicais Livres

Na maioria dos trabalhos sobre reações de polimerização em suspensão que podem ser encontrados na literatura, admite-se que a cinética da reação é semelhante à da polimerização em massa. Ou seja, considera-se que cada gota de monômero se comporta como um mini-reator em massa e o comportamento global do reator é o somatório do comportamento de cada gotícula (Billmeyer, 1984; Mano, 1985; Biesenberger e Sebastian, 1983; Takamatasu *et al.*, 1988; Kim e Choi, 1989; Kalfas e Ray, 1993; Machado e Bolzan, 1998; Dowding e Vincent, 2000). Assim, esta hipótese admite implicitamente que o tamanho da partícula, tipo e concentração de estabilizante não devem influenciar a cinética da reação, no caso de homopolimerizações. Embora bastante aceita, não são encontrados na literatura trabalhos que apresentem uma discussão detalhada, baseada em dados experimentais, que fundamentem esta hipótese.

Se o monômero possuir solubilidade em água, o polímero pode ser formado em emulsão e/ou solução na fase aquosa. Esta fração indesejável de polímero, que possui peso molecular e estrutura diferente daquela fração formada em suspensão, pode ser minimizada pela adição de eletrólitos à fase aquosa, reduzindo-se a solubilidade dos reagentes orgânicos. Outra possibilidade é a adição de pequenas quantidades de inibidores de polimerização solúveis em água.

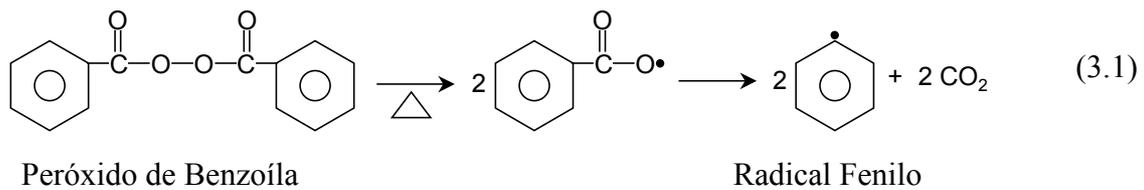
Copolímeros também podem ser produzidos em suspensão, mesmo se um dos monômeros possuir considerável solubilidade em água. O monômero miscível em água difunde-se para a fase orgânica onde ocorre a copolimerização. Este processo pode ser acelerado pela adição de solventes insolúveis em água, que atuam como agentes de extração. Conseqüentemente, as taxas cinéticas das reações de copolimerizações em suspensão diferem daquelas observadas em massa.

Considerando-se que a reação de formação do poliestireno será o foco de estudo deste trabalho, o esquema básico para a polimerização deste produto via radicais livres será apresentado a seguir. Neste, admite-se a hipótese de que a cinética da polimerização em suspensão em pérola é a mesma do processo em massa, além de que:

- a) Todas as reações são elementares e irreversíveis;
- b) A iniciação térmica é desprezível para reações que ocorrem abaixo de 100°C;
- c) Ausência de agentes de transferência de cadeia;
- d) As constantes cinéticas são independentes do tamanho das cadeias,

Iniciação: é o passo onde ocorre a formação do radical livre (intermediário ativo). Esta fase é essencial pois é o momento onde é iniciado o crescimento da cadeia. Geralmente, a iniciação é obtida a partir da introdução de uma substância iniciadora, denominada iniciador, que se decompõe para a formação dos primeiros radicais livres. Os iniciadores podem ser monofuncionais ou multifuncionais (Villalobos *et al.*, 1993; Benbachir e Benjelloun, 2001; Cavin *et al.*, 2000; Kim e Choi, 1989). Fogler (1999) indica que a concentração de radicais livres está, normalmente, entre 10^{-6} e 10^{-8} gmol/L. Um iniciador monofuncional típico é o Peróxido de Benzoíla que se decompõe termicamente para formação do radical Fenilo, conforme demonstra a Equação (3.1). Peróxidos ou azo-compostos se caracterizam como a técnica mais popular iniciar uma reação de polimerização do estireno, pois sob condições energéticas brandas, liberam radicais livres altamente reativos, Odian (1991). Considerando que este será o iniciador utilizado nas reações estudadas neste trabalho, o equacionamento cinético desenvolvido considera este princípio.

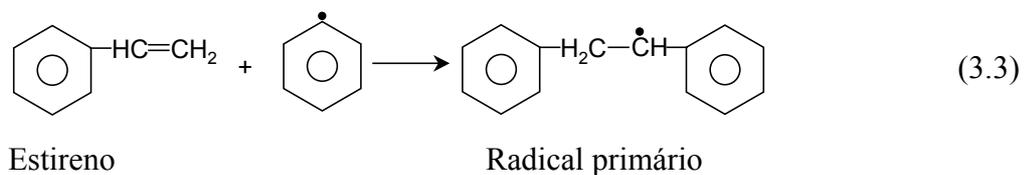
Nas Equações (3.1) até (3.11), a seguir, I representa a molécula do iniciador; R é um radical ativo que inicia a reação; P_n é um radical polimérico “vivo” com n unidades méricas na sua estrutura; M é o monômero e D_n representa as cadeias poliméricas “mortas”, ou seja, cadeias desativadas de tamanho n . R_d , R_i , R_p , R_{trs} , R_{trm} , R_{tc} e R_{td} são as taxas cinéticas das reações e k_d , k_i , k_p , k_{trs} , k_{trm} , k_{tc} , e k_{td} as respectivas constantes cinéticas dependentes da temperatura e efeitos difusionais.



Destes radicais, nem todos iniciam uma cadeia, pois numerosas reações paralelas podem ocorrer antes que isto aconteça, Biesenberger e Sebastian (1983), Odian (1991). Costuma-se associar a reação de decomposição do iniciador a um fator de eficiência, f , que pode variar durante o transcorrer da reação. Desta forma, na derivação de um modelo matemático, considera-se que somente $2fR$ radicais participam, efetivamente, na formação de cadeias poliméricas. A eficiência do iniciador varia entre 0 e 1 e pode ser calculada pela Equação (3.27), partido da teoria cinética que descreve o efeito gaiola. A reação de decomposição do peróxido de Benzoíla pode ser escrita de forma simbólica conforme a Equação (3.2).

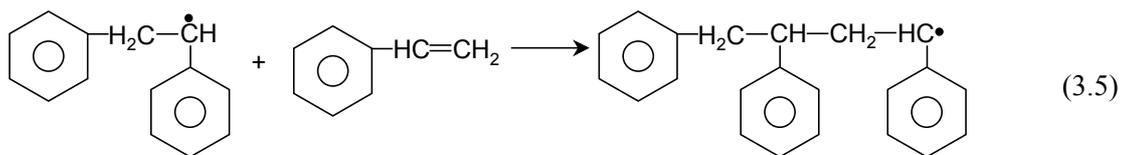


Após a formação do radical livre, a partir de um iniciador monofuncional, inicia-se a reação com o monômero, conforme a Equação (3.3), que mostra a iniciação do estireno. A Equação (3.4) mostra, de forma genérica, a iniciação do radical livre R^{\bullet} com o monômero M , onde há a formação do radical primário P_1 .

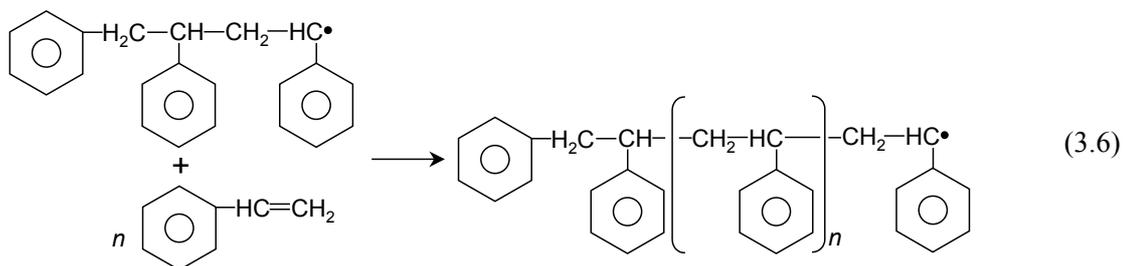




Propagação: ocorre a reação entre um radical livre e outro ou entre um radical livre e um produto para formação de um novo intermediário ativo. Assim, o primeiro radical formado, no passo de iniciação na Equação (3.3), reage com uma nova molécula de monômero, conforme a Equação (3.5), para formar o radical secundário.



Este processo é repetido diversas vezes, ou seja, a cada nova etapa da reação uma nova molécula de monômero é adicionada ao radical formado na etapa anterior, conforme pode ser observado na Equação (3.6).



De forma genérica esta etapa pode ser observada na Equação (3.7), abaixo:



Durante a propagação, cada uma das “n” reações, ocorrendo simultaneamente, estão associadas a uma diferente taxa de reação, pois possuem diferentes comprimentos de cadeia. Porém, já foi constatado que todas convergem rapidamente para um mesmo valor de k_p , à medida que o tamanho das cadeias cresce, Biesenberger e Sebastian (1983), Odian (1991).

Transferência de cadeia: O radical livre presente em uma cadeia em crescimento é transferido para outras espécies químicas, como o monômero e o solvente, por exemplo. Na transferência do radical ao monômero, uma cadeia de polímero vivo transfere seu radical para uma unidade monomérica. A Equação (3.8) mostra a formação de um radical livre através da transferência do radical existente em uma cadeia ativa P de tamanho n para um monômero M , resultando na extinção da cadeia ativa e formação de um polímero D_n . Assim, D_n é dito um polímero morto.



Também é possível se ter a transferência do radical ao solvente, conforme pode ser observado na Equação (3.9), cuja interpretação é semelhante à transferência de cadeia ao monômero.



É importante salientar que para a polimerização em suspensão em pérola não são adicionados solventes, portanto esta etapa da cinética da reação pode ser desprezada, ou seja $R_{\text{trs}} \approx 0$. É possível adicionar agentes de transferência de cadeia, ou seja, espécies como Tetracloreto de Carbono, Benzeno e Tolueno que possuem a capacidade de aumentar a velocidade da etapa de transferência de cadeia da reação e podem ser utilizados para controlar o peso molecular do polímero.

Terminação: reação que ocorre entre os radicais livres para a formação de um produto estável. As reações de terminação podem ocorrer por combinação, Equação (3.10), e/ou por desproporcionamento, Equação (3.11). Em alguns sistemas, como reações de polimerização do metacrilato de metila e do cloreto de vinila ocorre, preferencialmente, a terminação por desproporcionamento, enquanto que no caso do estireno a terminação por combinação é predominante.



A Tabela 3.2 abaixo mostra de forma resumida o esquema cinético básico de uma reação de polimerização via radicais livres.

Tabela 3.2 - Etapas de uma reação de polimerização via radicais livres.

Etapa	Reação	Equação da taxa
Iniciação por peróxido ou azocomposto	$I \rightarrow 2 R^\bullet$ $R^\bullet + M \rightarrow P_1$	$R_d = 2fk_d[I]$ $R_i = k_i[M][R^\bullet]$
Propagação	$P_n + M \rightarrow P_{n+1}$	$R_p = k_p[M][P_n]$
Transf. de cadeia ao solvente	$P_n + S \rightarrow D_n + R^\bullet$	$R_{trs} = k_{trs}[S][P_n]$
Transf. de cadeia ao monômero	$P_n + M \rightarrow D_n + P_1$	$R_{trm} = k_{trm}[M][P_n]$
Terminação por combinação	$P_n + P_m \rightarrow D_{n+m}$	$R_{tc} = k_{tc}[P_m][P_n]$
Terminação por desproporcionamento	$P_n + P_m \rightarrow D_n + D_m$	$R_{td} = k_{td}[P_m][P_n]$

A seguir, é feita uma apresentação dos principais fenômenos cinéticos que podem ocorrer em reações de poliadição. Estes fenômenos afetam principalmente as taxas de terminação e propagação, possuindo, desta forma, influência direta sobre a conversão de monômero, além de influenciar a curva de distribuição de pesos moleculares, afetando a qualidade do polímero. Os principais fenômenos considerados, que são controlados pela difusão molecular na massa reacional são: o efeito gel, o efeito gaiola e o efeito vítreo.

Na Seção 3.4 deste capítulo é apresentada a modelagem matemática para a reação de polimerização via radicais livres, com o desenvolvimento das equações de balanço para o método dos momentos, inclusive.

3.3.1 – O Efeito Gel

Em polimerizações homogêneas, onde o produto polimérico é solúvel em seu próprio monômero (polimerização em massa) ou em um solvente (polimerização em solução), o aumento da viscosidade da mistura reacional pode prejudicar a terminação dos radicais livres intermediários, tornando esta reação uma etapa controlada pela difusão molecular (Huang e Lee, 1989). Este efeito trata-se, portanto, de um processo físico ao invés de químico. Em casos mais críticos, que podem ocorrer em reações via radicais livres, este efeito pode causar uma série de inconvenientes ou dificuldades no controle. A temperatura do sistema pode aumentar repentinamente, provocando instabilidade e os chamados pontos quentes (*Hot Spots*), que podem ocorrer nas reações em massa, onde o controle de temperatura é mais complicado. Este efeito também ocorre na polimerização realizada em suspensão em pérola, porém neste caso o controle da temperatura é mais eficiente e problemas graves como *hot Spots* podem ser evitados. De qualquer forma, o fenômeno do efeito gel afeta a cinética da reação e não pode ser desprezado. Alguns trabalhos, como o de Cioffi *et al.* (2001) tentam reduzir este efeito nas reações de polimerização. Neste, foi observado que se a polimerização for realizada sob forte tensão de cisalhamento o efeito pode ser bastante minimizado, ou até completamente eliminado. Porém, as condições reacionais não são facilmente reproduzidas na indústria e podem apenas ser empregadas para a reação em massa.

Resumidamente pode-se dizer que o efeito ocorre porque durante o transcorrer da reação se tem um grande aumento da viscosidade da mistura reacional, provocando a redução da mobilidade das macromoléculas “vivas”, o que reduz a taxa de terminação. Este fenômeno de terminação retardada leva ao aumento da taxa de polimerização, aumentando ainda mais a viscosidade da suspensão e, conseqüentemente, agravando as condições que deram origem ao efeito gel (*Gel Effect*). Este fenômeno também é descrito na literatura como Efeito Tromsdorff ou Norrish-Smith (Odian, 1991; Chiu *et al.*, 1983; Biesenberger e Sebastian, 1983).

Segundo Benson *et al.* (1959) e Chiu *et al.* (1983), o processo de terminação se

divide em três etapas. Inicialmente, dois radicais poliméricos separados no espaço, se movem em direção ao outro por difusão translacional. Depois, as extremidades das cadeias dos dois radicais sofrem um processo de reorientação conformacional, denominado difusão segmental, para então reagirem e formarem uma molécula de polímero morto.

No início da reação, a conversões baixas, o processo de terminação bimolecular é controlado pela difusão segmental e pela reação química, que pode ocorrer por combinação ou por desproporcionamento. Isto se deve ao fato de que os radicais poliméricos existentes possuem mobilidade translacional suficiente para que as reorientações conformacionais e a reação química sejam as etapas determinantes do processo. Com o andamento da reação, os radicais poliméricos aumentam em número e tamanho, contribuindo para o aumento da viscosidade do meio reacional, tornando mais lento o processo de difusão translacional, que passa a ser a etapa determinante do processo. Neste momento, a reação de terminação bimolecular passa a ser controlada pela difusão translacional. A consequência direta deste fato é o fenômeno da auto-aceleração da reação, também conhecido como efeito gel.

Alguns autores afirmam que a taxa de terminação é limitada inicialmente pela difusão segmental, e que apenas a altas conversões, emaranhados poliméricos são produzidos, causando uma significativa diminuição no movimento translacional das cadeias poliméricas (Souza Neto, 1998). A descrição do processo de terminação baseia-se fundamentalmente em duas teorias distintas, onde uma é a teoria do volume livre e a outra é a teoria do emaranhamento da cadeia. Alguns autores (Beuche, 1962; Balke e Hamielec, 1973, e Marten e Hamielec, 1982) dividiram o processo de polimerização em três regiões distintas:

- a) Baixas conversões e taxas cinéticas constantes;
- b) Pronunciamento do efeito gel com a constante da taxa de terminação variável;
- c) Altas conversões com as constantes das taxas de terminação e propagação variáveis.

A teoria do emaranhamento da cadeia presume que os radicais de uma cadeia em crescimento encontram-se emaranhados ou não com o polímero dissolvido, e que cada tipo possui uma constante da taxa de terminação diferente. Deste modo, o efeito gel não ocorrerá até que uma determinada fração volumétrica de polímero supere o valor crítico para o emaranhamento das cadeias (O'Shaughnessy e Yu, 1998).

A teoria do volume livre possui a vantagem de prever a conversão limite alcançada quando a temperatura de transição vítrea da mistura monômero-polímero alcança a temperatura da reação. O volume livre é o vazio em um líquido, isto é, o espaço não ocupado pelas moléculas. À medida que um polímero se aproxima do ponto de transição vítrea, o volume livre diminui até um volume livre mínimo (crítico), onde a movimentação molecular cessa (Tulig e Tirrell, 1981; Fujita, 1993).

Existem na literatura várias expressões para descrever este efeito, que precisa ser considerado na modelagem matemática da cinética da reação. Algumas são aproximações baseadas na Teoria do Volume Livre, Arai e Saito (1976), Chiu *et al.* (1983) e outras obtidas a partir de dados experimentais.

A expressão mais utilizada é dada pela Equação (3.12), proposta inicialmente por Hui e Hamielec (1972), e utilizada por Takamatsu *et al.* (1988), Kim e Choi (1988), Kalfas *et al.* (1993) e Machado (2000), a qual trata-se de uma correlação e com os parâmetros obtidos a partir de regressão dos dados experimentais.

$$k_{tc} = k_{tco} \exp[-2 \cdot (A_1 \cdot x + A_2 \cdot x^2 + A_3 \cdot x^3)] \quad (3.12)$$

válida entre 30 e 70% de conversão, onde x é a conversão do monômero e A_1 , A_2 e A_3 são parâmetros calculados em função da temperatura conforme as Equações (3.13) a (3.15).

$$A_1 = 2,57 - 5,05 \times 10^{-3} T \quad (3.13)$$

$$A_2 = 9,56 - 1,76 \times 10^{-2} T \quad (3.14)$$

$$A_3 = -3,03 + 7,85 \times 10^{-3} T \quad (3.15)$$

Sacks e Biesenberger (1973) propuseram a uma correlação um pouco diferente da proposta por Hui e Hamielec (1972) para expressar o efeito gel nas reações de polimerização do estireno. Nesta correlação, o fator responsável pela queda da taxa de terminação (k_{tc}) é calculo de acordo com a Equação (3.16)

$$k_{tc} = k_{tco} (\alpha_0 + \alpha_1 \cdot x + \alpha_2 \cdot x^2 + \alpha_3 \cdot x^3)^\beta \quad (3.16)$$

onde os valores das constantes da Equação (3.16), para a polimerização em massa do estireno podem ser encontrados na Tabela 3.3, abaixo:

Tabela 3.3 - Constantes de Sacks e Biesenberger (1973) para o efeito gel na polimerização do estireno.

<i>Faixa de Conversão</i>	α_0	α_1	α_2	α_3	β
$0,00 \leq X_m \leq 0,30$	1	0	0	0	1
$0,30 < X_m \leq 0,80$	1,522	-1,818	0	0	2

Marten e Hamielec (1982) propuseram um modelo semi-empírico, baseado na teoria do volume livre, para descrever o comportamento cinético da reação de polimerização do estireno em um reator batelada para temperaturas inferiores a 80°C. O modelo, capaz de descrever o curso da polimerização em massa ou em solução, considera as reações de terminação e propagação controladas pela difusão, além de fornecer uma conversão limite. Assumiu-se que a reação de terminação torna-se controlada pela difusão quando o coeficiente de difusão de um radical polimérico (Dp) torna-se menor ou igual ao coeficiente de difusão crítico (Dp_{cr}). Portanto, após o início do efeito gel, pode-se considerar que a reação de terminação torna-se proporcional ao coeficiente de difusão, de acordo com a Equação (3.17).

$$k_{ic} = k_1 \cdot Dp_{cr} \quad (3.17)$$

Beuche (1962) apresenta um modelo, Equação (3.18), que relaciona o coeficiente de difusão ao volume livre do meio reacional e ao peso molecular do polímero.

$$Dp = \frac{\phi_0 \cdot \delta^2}{k_2 \cdot M} \cdot \exp\left(\frac{-A}{V_f}\right) \quad (3.18)$$

onde:

M = peso molecular do polímero (monodisperso);

ϕ_0 = frequência de salto (*jump frequency*);

δ = distância do salto;

k_2 e A = constantes ($A = 0,348$);

V_f = fração volume livre.

De forma generalizada a fração de volume livre do meio reacional é calculada pela Equação (3.19).

$$V_f = [0,025 + \alpha_p \cdot (T - T_{gp})] \cdot \frac{V_p}{V_t} + [0,025 + \alpha_m \cdot (T - T_{gm})] \cdot \frac{V_m}{V_t} + [0,025 + \alpha_s \cdot (T - T_{gs})] \cdot \frac{V_s}{V_t} \quad (3.19)$$

onde:

T = temperatura da polimerização;

V = volume;

V_t = volume total;

T_{gp} = temperatura de transição vítrea do polímero;

T_{gs} = temperatura de transição vítrea do solvente ($T_{g \text{ tolueno}} = -160 \text{ }^\circ\text{C}$);

T_{gm} = temperatura de transição vítrea do monômero ($T_{g \text{ estireno}} = -88,2 \text{ }^\circ\text{C}$);

$\alpha = \alpha_l - \alpha_g$ ($\alpha_m = 1,0 \times 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, $\alpha_s = 1,0 \times 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ e $\alpha_p = 0,45 \times 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$);

α_l → coeficiente de expansão para o estado líquido;

α_g → coeficiente de expansão para o estado vítreo.

Os sub-índices “*m*” , “*s*” e “*p*” especificam monômero, solvente e polímero, respectivamente.

A temperatura de transição vítrea do polímero pode ser calculada a partir de seu peso molecular médio numérico, através da Equação (3.20).

$$T_{gp} = T_{g\infty} - \frac{Q'}{Mn} \quad (3.20)$$

onde:

$T_{g\infty}$ = temperatura vítrea no peso molecular infinito ($T_{g\infty} = 93,5$ °C);

Q' = constante ($Q' = 17 \times 10^5$ (kg/kgmol).°C);

Mn = peso molecular médio numérico do polímero.

A constante da taxa de terminação em função da conversão, peso molecular e temperatura é obtida combinando-se as Equações (3.17) e (3.18). Desta forma, as Equações (3.21) e (3.22) foram desenvolvidas para soluções poliméricas não emaranhadas e outra para soluções poliméricas emaranhadas, respectivamente.

$$k_{tc} = k_1 \cdot \left(\frac{\phi_0 \cdot \delta^2}{k_2 \cdot Mw^{0,5}} \right) \cdot \exp\left(\frac{-A}{V_f} \right) \quad (3.21)$$

$$k_{tc} = \bar{k}_1 \cdot \left(\frac{\phi_0 \cdot \delta^2}{\bar{k}_2 \cdot Mw^{1,75}} \right) \cdot \exp\left(\frac{-A}{V_f} \right) \quad (3.22)$$

Para identificar o início do efeito gel, a Equação (3.23) pode ser utilizada. Neste caso, assumi-se que a reação de terminação se torna controlada pela difusão antes da ocorrência do emaranhamento das cadeias poliméricas.

$$K_3 > K_3^* \quad (3.23)$$

Onde os parâmetros K_3 e K_3^* são calculados pelas equações (3.24) e (3.25), respectivamente.

$$K_3 = \frac{k_1 \cdot \phi_0 \cdot \delta^2}{k_{tc0} \cdot k_2} = Mw^{0,5} \cdot \exp\left(\frac{A}{V_f}\right) \quad (\text{kg/kgmol})^{0,5} \quad (3.24)$$

$$K_3^* = 9,44 \cdot \exp\left(\frac{1929}{T}\right) \quad (\text{kg/kgmol})^{0,5} \quad (3.25)$$

Quando se assume que o emaranhamento das cadeias poliméricas ocorre após a taxa de terminação ser controlada pela difusão, esta pode ser calculada a partir da Equação (3.26).

$$k_{tc} = k_{tc0} \cdot \left(\frac{Mw_{cr1}}{Mw}\right)^{1,75} \cdot \exp\left[-A \cdot \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{fer1}}\right)\right] \quad (3.26)$$

onde:

Mw_{cr1} = peso molecular médio ponderal crítico para início do efeito gel;

V_{fer1} = fração de volume livre crítica para início do efeito gel.

Tanto o peso molecular médio ponderal crítico, quanto a fração de volume livre crítica, são valores que satisfazem a condição apresentada na Equação (3.23).

Segundo Marten e Hamielec (1982), o modelo cinético desenvolvido apresentou uma excelente concordância com os dados da polimerização em massa e solução do estireno em um reator batelada, para uma larga faixa de temperatura e concentração de iniciador.

Uma comparação da variação dos valores da taxa de terminação calculada por cada uma das correlações propostas é feita na Figura 3.4. Estes valores foram obtidos

para uma polimerização em massa do estireno, realizada a 90°C, a partir de uma concentração de BPO de $1,578 \times 10^{-3} \frac{gmol_{BPO}}{gmol_{Estireno}}$. É observado que a correlação de Hui e Hamielec considera uma variação mais brusca no início da reação para a taxa de terminação, enquanto que as correlações de Marten e Hamielec e Sacks e Biesenberger consideram uma variação mais suave desde o início da reação até os instantes finais, diferindo apenas no ponto de partida para a consideração do efeito gel. Considerando as variações expostas para a taxa de terminação, não resta dúvidas que o efeito gel possui grande influência sobre a cinética de polimerização.

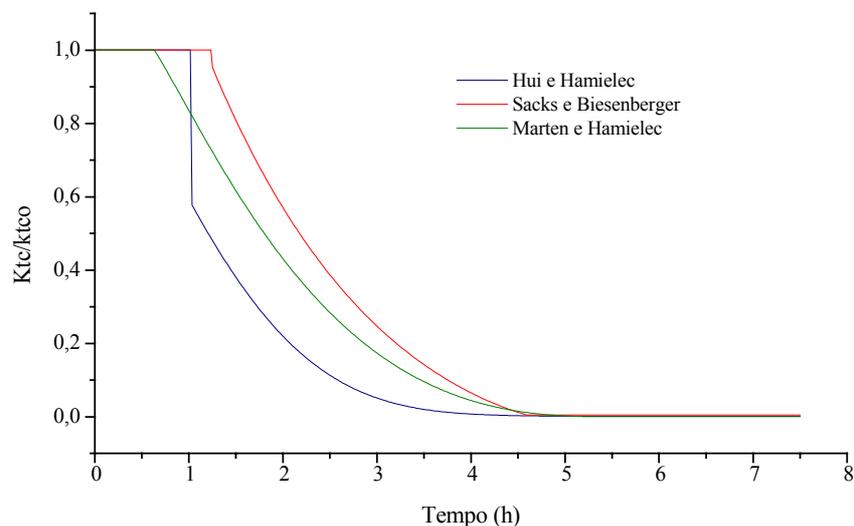


Figura 3.4 – Comportamento da taxa de terminação para as diferentes correlações do efeito gel em uma reação de polimerização do estireno.

3.3.2 – Efeito Gaiola

Este efeito está diretamente relacionado à eficiência do iniciador em uma reação de polimerização. Quando um balanço de massa para a quantidade de iniciador que se decompõe durante uma reação de polimerização é realizado e comparado à quantidade que iniciou cadeias poliméricas, verifica-se que o iniciador foi ineficientemente utilizado. O desperdício do iniciador se deve às reações de decomposição induzida

(transferência de cadeia para o iniciador devido ao ataque às moléculas do mesmo por radicais em propagação) e às reações laterais dos radicais formados na primeira etapa da decomposição do iniciador (radicais primários) (O'dian, 1991; Biesenberger e Sebastian, 1983).

A reação de decomposição induzida não altera a concentração de radicais durante a polimerização, uma vez que um novo radical é formado e, conseqüentemente, uma nova cadeia polimérica também. Contudo, a reação resulta no desperdício do iniciador. As reações laterais, por sua vez, são as principais responsáveis pela queda da eficiência do iniciador. A eficiência do iniciador é definida como a fração de radicais formados que efetivamente iniciam cadeias poliméricas.

Ao se decompor, uma molécula de iniciador se transforma em dois radicais ativos (radicais primários). Por algum instante, antes de se difundirem separadamente, estes radicais encontram-se presos em uma espécie de gaiola, formada pelas moléculas de polímero que os envolvem. No interior da gaiola, os radicais primários podem se recombinar formando novamente a molécula de iniciador que os originou (esta reação não afeta o fator de eficiência), ou se decompor em radicais secundários e reagir entre si formando uma espécie estável incapaz de iniciar uma nova cadeia polimérica. Ainda dentro da gaiola, estes radicais primários podem reagir com moléculas de monômero ou simplesmente se difundirem para fora da gaiola. Uma vez fora da gaiola, os radicais podem reagir com moléculas de monômero, iniciando uma nova cadeia polimérica, reagir com radicais secundários, desativando ambos, ou reagir com um radical primário, também desativando ambos.

Das reações que afetam o fator de eficiência, a decomposição de radicais primários em secundários, seguida de reação entre si, formando espécies inativas no interior da gaiola, é normalmente muito mais significativa que as outras reações. A queda do fator de eficiência do iniciador por reações análogas à de decomposição e reação com radicais secundários no interior da gaiola, é um fenômeno geral para quase todos os iniciadores.

Após ter difundido para fora da gaiola, a probabilidade do radical iniciar uma nova cadeia polimérica, é muito maior que a probabilidade da ocorrência de reações laterais que desativem-no, devido à enorme quantidade de moléculas de monômero frente a qualquer outra espécie. Caso a concentração de monômero no sistema seja baixa, o fator de eficiência também será baixo. Aumentando-se a concentração de monômero, o fator de eficiência aumenta até um valor constante e menor que 1.0. O fator de eficiência ainda depende da concentração de solvente do meio, devido à competição existente entre as moléculas de monômero e solvente em reagir com o radical formado (Odian, 1991; Biesenberger e Sebastian, 1983).

O fator de eficiência pode ser determinado no decorrer da reação de polimerização em função da condição inicial, especificada pelo sub-índice “0”, além das concentrações de monômero e de iniciador, conforme a Equação (3.27) (Odian, 1991; Chiu *et al.*, 1983; Biesenberger e Sebastian, 1983).

$$f = \frac{f_0^2 \left(\frac{[M]}{[M_0]} \right)^2}{2(1-f_0) \frac{[I]}{[I_0]}} \left[\left(1 + \frac{4(1-f_0) \frac{[I]}{[I_0]}}{f_0^2 \left(\frac{[M]}{[M_0]} \right)^2} \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right] \quad (3.27)$$

Ainda, podemos expressar o fator de eficiência em termos da conversão de monômero, X_m , conforme a Equação (3.28).

$$f = \frac{f_0^2 \left(\frac{1-X_m}{1-\varepsilon X_m} \right)^2}{2(1-f_0) \frac{[I]}{[I_0]}} \left[\left(1 + \frac{4(1-f_0) \frac{[I]}{[I_0]}}{f_0^2 \left(\frac{1-X_m}{1-\varepsilon X_m} \right)^2} \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right] \quad (3.28)$$

A Figura 3.5 mostra a característica de uma curva para a variação do fator de eficiência para a polimerização em massa do estireno, utilizando peróxido de benzoíla como iniciador. A curva foi obtida para uma temperatura de reação de 90°C,

concentração de BPO de $1,578 \times 10^{-3} \frac{gmol_{BPO}}{gmol_{Estireno}}$ e considerando um fator de eficiência inicial igual a 0,6. O modelo foi resolvido utilizando a correlação proposta por Hui e Hamielec para o efeito gel. Percebe-se claramente que a correlação proposta para determinar o valor do fator de eficiência considera uma variação bastante acentuada deste ao longo da polimerização. Ainda, é possível verificar que a variação mais acentuada ocorre em um intervalo de tempo intermediário da reação, justamente onde a influência do efeito gel é mais pronunciada.

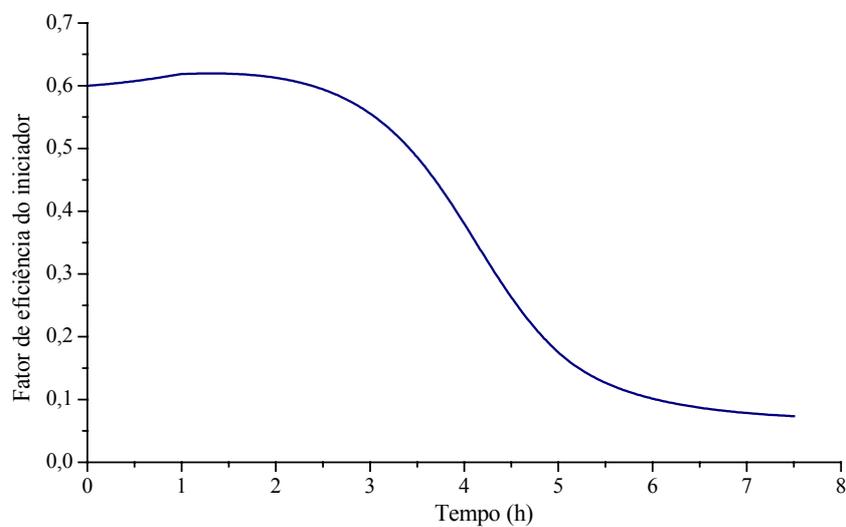


Figura 3.5 – Curva que demonstra a variação do fator de eficiência para a polimerização em massa do estireno, utilizando peróxido de benzoíla como iniciador.

O fato de considerar ou não a variação do fator de eficiência do iniciador na modelagem cinética da polimerização altera significativamente os resultados das variáveis calculadas, principalmente em relação à conversão de monômero, peso molecular médio e índice de polidispersão. A Figura 3.6 mostra a influência que a consideração da variação do fator de eficiência causa nas propriedades do polímero. A simulação foi feita para as mesmas condições que a apresentada na Figura 3.5. Fica claro que sobre a conversão de monômero a influência não é tão pronunciada, para as condições da polimerização, notando-se maior variação para conversões superiores a 80%. Com relação aos pesos moleculares, a influência é maior sobre a média ponderal. Esta diferença logicamente influencia diretamente no índice de polidispersão, conforme pode ser observado na figura.

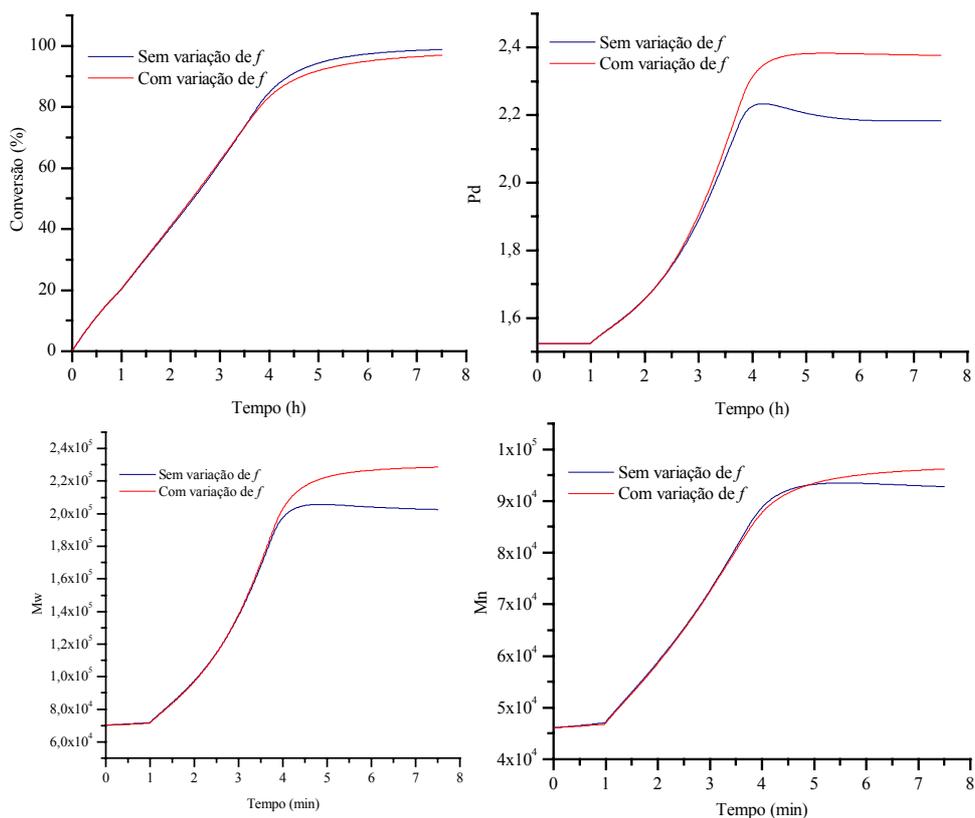


Figura 3.6 - Efeito da consideração da variação do fator de eficiência sobre as propriedades do polímero.

3.3.3 – Efeito Vítreo

Em polimerizações cuja temperatura do meio reacional esteja abaixo da temperatura de transição vítrea do polímero (T_g), existe a possibilidade da ocorrência do chamado efeito vítreo (*Glass Effect*). Com o aumento da conversão, observa-se um aumento da temperatura de transição vítrea da mistura monômero-polímero e, dependendo do sistema, poderá existir uma conversão crítica na qual a T_g da mistura será igual a temperatura de polimerização, resultando no estado vítreo (*glassy state*). Neste momento, pelo fato das cadeias da matriz polimérica estarem tão emaranhadas, a mobilidade dos radicais poliméricos e das moléculas de monômero cessam por completo, e a taxa de propagação cai acentuadamente. Conseqüentemente, as cadeias

ainda ativas terminam por difusão reacional, também chamada de terminação residual, onde os centros dos radicais se movem apenas pela adição de moléculas de monômero via propagação (Marten e Hamielec, 1982; Tefera *et al.*, 1997.b; Ghosh *et al.*, 1998; Huang e Lee, 1989).

Portanto, o efeito vítreo está relacionado ao controle da reação de propagação devido a diminuição do movimento molecular, caracterizando esta reação como sendo controlada pela difusão. Além disso, o efeito vítreo também está relacionado à terminação residual.

Segundo Marten e Hamielec (1982), o fato da reação de propagação se tornar controlada pela difusão a altas conversões significa que uma conversão crítica é atingida, quando se tem a equivalência apresentada na Equação (3.29), onde o efeito vítreo torna-se pronunciado.

$$k_{p0} = \psi_1 \cdot D_{Mcr} = k_p \quad (3.29)$$

onde:

k_{p0} = constante da taxa de propagação abaixo da conversão crítica;

D_{Mcr} = coeficiente de difusão do monômero na conversão crítica;

ψ_1 = fator de proporcionalidade.

Sendo que o coeficiente de difusão de uma molécula pequena em uma solução polimérica pode ser expresso de acordo com a Equação (3.30).

$$D_M = \left(\frac{\phi_2 \cdot \delta_2^2}{6} \right) \cdot \exp\left(\frac{-B}{V_f} \right) \quad (3.30)$$

A constante da taxa de propagação além da conversão crítica, é expressa pela Equação (3.31).

$$k_p = k_{p0} \cdot \exp \left[-B \cdot \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{fc2}} \right) \right] \quad (3.31)$$

onde:

V_{fc2} = fração de volume livre crítica para início do efeito vítreo ($V_{fc2} = 0,033$);

B = constante ($B = 1$, de acordo com *Beuche*, 1962).

Maschio *et al.* (1992) desenvolveram um modelo para a simulação da polimerização em suspensão do metacrilato de metila, em que os fenômenos de difusão são considerados em condições não-isotérmicas. O modelo que descreve o efeito vítreo é semelhante ao desenvolvido por Marten e Hamielec (1982), bem como a representação do efeito gel. O modelo cinético foi validado em ensaios de laboratório, obtendo bom desempenho, inclusive para conversões elevadas, tanto para a evolução da conversão, quanto para o peso molecular. Outra observação importante é de que o perfil de temperatura possui grande influência na qualidade do polímero, principalmente durante o efeito gel. Neste caso, o aumento de temperatura durante este efeito favorece a qualidade do polímero com respeito a distribuição de peso molecular.

Tefera *et al.* (1997.b) utilizaram um modelo para a cinética de polimerização em massa e suspensão do metacrilato de metila e do estireno, desenvolvido anteriormente por Buback (1990). Neste modelo, foram considerados fenômenos como o efeito gel e efeito vítreo, dada a influência da difusão molecular. Segundo os resultados simulados o modelo proposto descreve bem o perfil de conversão, estando de acordo com os resultados experimentais obtidos, para ambos os monômeros. Mostram ainda que o efeito vítreo possui maior efeito sobre a cinética de polimerização do estireno, quando comparado ao metacrilato de metila, em altas conversões e para as temperaturas de reação testadas. No caso do efeito vítreo, consideraram que a constante da taxa de propagação aparente, k_p , é expressa, após considerar o fenômeno, em termos da taxa de propagação intrínseca, k_{pR} , e o termo de difusão, k_{pD} , levando em conta que a reação de propagação é controlada pela difusão, de acordo com a Equação (3.32).

$$\frac{1}{k_p} = \frac{1}{k_{pR}} + \frac{1}{k_{pD}} \quad (3.32)$$

A difusão translacional depende da fração de volume livre da reação, e o coeficiente de difusão e pode ser calculada de acordo com a Equação (3.18), onde k_{pD} pode ser considerado equivalente a D_p . Por substituição das condições iniciais nas equações (3.18) e (3.32) obtém-se as equações (3.33) e (3.34), respectivamente.

$$k_{pD0} = D \cdot \exp\left(\frac{-C}{V_{f0}}\right) \quad (3.33)$$

$$\frac{1}{k_{p0}} = \frac{1}{k_{pR}} + \frac{1}{k_{pD0}} \quad (3.34)$$

onde D agrupa os termos pré-exponenciais da Equação (3.18), os quais são constantes para um mesmo monômero em uma reação de polimerização. Por fim, substituindo-se as equações (3.18), (3.33) e (3.34) na Equação (3.32) obtém-se a Equação (3.35), utilizada para o cálculo da constante da taxa de propagação considerando-se o efeito vítreo.

$$\frac{k_p}{k_{p0}} = \frac{1}{1 + \frac{k_{p0}}{k_{pD0}} \left[\exp\left(C \cdot \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f0}}\right)\right) - 1 \right]} \quad (3.35)$$

Tefera *et al.* (1997.a) desenvolveram uma metodologia quantitativa sistemática para a seleção de modelos para altas conversões em polimerização via radicais livres. Quatro modelos foram selecionados da literatura e todos comparados com os mesmos dados experimentais. A reação de polimerização do metacrilato de metila em um reator batelada, iniciada quimicamente com AIBN, foi considerada para demonstrar o método. Todos os modelos cinéticos estudados neste trabalho descrevem os dados da conversão em função do tempo em sistemas isotérmicos descontínuos (batelada) com diferentes quantidades de iniciador. Os autores concluíram que os modelos que não consideram o

efeito do peso molecular do polímero na difusão dos macro-radicaís falham ao descrever o perfil da conversão em função do tempo de reação se a concentração de iniciador varia ao mesmo tempo. Foi demonstrado graficamente, com base nos dados de conversão e grau de polimerização, que o modelo de Marten e Hamielec (1982) e sua forma estendida (Panke *et al.*, 1984), não são capazes de descrever o grau de polimerização médio numérico a altas conversões, onde o efeito vítreo ocorre. A ocorrência deste fenômeno deve-se ao fato de que estes modelos cinéticos não consideram a variação do fator de eficiência do iniciador à altas conversões.

3.4 – Modelagem Matemática da Reação de Polimerização via Radicais Livres

As propriedades de um material polimérico estão diretamente relacionadas à sua distribuição de peso molecular e, portando, a modelagem matemática das curvas de distribuição do peso molecular (MWD) em sistemas poliméricos é uma ferramenta de grande importância. Desta forma, um modelo matemático que englobe os principais fenômenos do processo de polimerização e que seja baseado em dados cinéticos consistentes, permite que condições ótimas de operação do reator sejam determinadas. Assim, pode-se obter um polímero com uma curva de distribuição de peso molecular que forneça ao produto final as propriedades desejadas, principalmente em termos do peso molecular médio e índice de polidispersão (Nogueira, 2001).

As curvas de distribuição dos pesos moleculares podem descrever a distribuição do número de macromoléculas como função do número de monômeros que contêm em sua estrutura (distribuição em número do tamanho de cadeia), e também a distribuição da massa total das macromoléculas como função do número de monômeros presentes nas mesmas (distribuição em peso do tamanho de cadeia). Entretanto, verifica-se que tanto o número de monômeros existentes em uma macromolécula, quanto o número ou a massa das macromoléculas que apresentam uma determinada propriedade, não podem assumir valores quaisquer. Nos dois primeiros casos, as variáveis só podem ser descritas

por números inteiros positivos, enquanto que no terceiro caso, a variável só pode assumir valores múltiplos do peso molecular do monômero. Portanto, essas curvas de distribuição do peso molecular podem ser consideradas funções discretas. Porém, é comum representá-las por curvas contínuas, como se fossem distribuições diferenciais, (Ray, 1972; Carafilakis, 1993).

A modelagem de um processo químico é uma atividade que envolve uma síntese bastante extensiva, pois requer o conhecimento de todos os princípios científicos da engenharia química, como termodinâmica, cinética, projeto de reatores, fenômenos de transferência e assim por diante. Um modelo mecanicista de um processo pode ser considerado como um formalismo matemático derivado de considerações de um mecanismo proposto. Modelos mecanicistas são tipicamente formulados em termos de equações diferenciais e são usualmente não-lineares em seus parâmetros, o que pode tornar sua resolução difícil e demorada. A modelagem matemática de reatores de polimerização tem atraído a atenção de muitos pesquisadores nas últimas duas décadas, principalmente. O trabalho de Penlidis *et al.* (1992) reúne uma série de informações sobre o assunto.

A importância da modelagem matemática de um sistema de polimerização vai desde a otimização de processos para a obtenção de material com propriedades desejadas, principalmente em termos da distribuição de pesos moleculares, até ao projeto de controladores, (Penlidis *et al.*, 1992). Kiparissides (1996) reforça este paradigma atribuindo ao desenvolvimento e compreensão da modelagem matemática o entendimento dos mecanismos de reação, processos fenomenológicos de transporte, projeto e a configuração de reatores de polimerização que venham a afetar as propriedades do polímero. Mostra ainda que os vários fenômenos físicos e químicos que ocorrem em um reator de polimerização podem ser classificados em três diferentes níveis:

- a) Modelagem em microescala: neste nível, a modelagem é feita a partir do mecanismo cinético da reação de polimerização. As principais variáveis avaliadas são o perfil de conversão e propriedades relacionadas com a

distribuição dos pesos moleculares. As principais variáveis utilizadas no estudo são as constantes cinéticas das taxas de reação, além da concentração das espécies reagentes.

- b) Modelagem em mesoescala: nesta escala o alvo de estudo são os fenômenos de transferência de calor e massa na interface e no seio de cada uma das fases do sistema, além do equilíbrio entre as fases. Também é de interesse o conhecimento da distribuição do tamanho e morfologia das partículas, principalmente para reações em suspensão e emulsão. Efeitos difusionais, que influenciam as taxas de reação (efeito gaiola, efeito gel e efeito vítreo) também são estudados nesta escala.
- c) Modelagem em macroescala: aqui são desenvolvidos modelos descrevendo fenômenos de macromistura no reator, balanços globais de massa e energia, balanços populacionais para a descrição da distribuição dos tamanhos das partículas, assim como a modelagem dinâmica e controle do reator de polimerização.

Brooks (1997) comenta que os reatores aplicados em sistemas de polimerização possuem características incomuns aos reatores aplicados nas mais diversas áreas, principalmente pelo fato da massa reacional ter grandes alterações em suas propriedades físicas durante a reação. Desta forma, um produto final com características físicas completamente diferentes dos reagentes que iniciaram a reação. Esta alteração de propriedades afeta diretamente a cinética de reação, abordagem já tratada nas seções anteriores, além de parâmetros de projeto de reatores, como os padrões de mistura e taxas de transferência de calor. Estes últimos efeitos são ainda mais pronunciados quando a reação é realizada em massa e são quase que completamente evitados quando se realiza a polimerização em suspensão ou emulsão.

A modelagem matemática apresentada a seguir neste trabalho leva em consideração o mecanismo cinético das reações de polimerização via radicais livres, cuja apresentação foi feita anteriormente, através das equações (3.1) a (3.11) e

considera-se que o sistema é composto por um reator operando em regime de batelada. Ainda, foram consideradas as seguintes hipóteses:

- a) O reator e a camisa são perfeitamente agitados e não há presença de gradientes de temperatura;
- b) Todas as reações são elementares e irreversíveis;
- c) A iniciação térmica é desprezível para reações que ocorrem abaixo de 100 °C;
- d) As constantes das taxas de reação são independentes do tamanho das cadeias.

As considerações acima, bem como o desenvolvimento da modelagem aqui tratada, são bastante aceitas e extensivamente discutidas na literatura (Ray, 1972; Chiu *et al.*, 1982; Penlidis *et al.*, 1992; Carafilakis, 1993; Villalobos *et al.*, 1993; Machado, 1996, Nogueira, 2001).

Em um sistema de polimerização o volume reacional não é constante, havendo uma contração deste com conseqüente aumento da densidade no decorrer da reação. Esta variação de volume, em função da conversão de monômero, pode ser representada pela Equação (3.36), sendo “ ε ” o fator de contração volumétrica, que pode ser calculado a partir das densidades do monômero, $\rho_m(T)$, e polímero, $\rho_p(T)$, como mostra a Equação (3.37).

$$V = V_o(1 + \varepsilon X_m) \quad (3.36)$$

$$\varepsilon = \frac{\rho_m(T) - \rho_p(T)}{\rho_p(T)} \quad (3.37)$$

A Equação (3.38) define a conversão de monômero.

$$X_m = \frac{[M_o] \cdot V_o - [M] \cdot V}{[M_o] \cdot V_o} \quad (3.38)$$

onde:

$[M_o]$ = concentração de monômero inicialmente alimentada ao reator ($t=0$);

$[M]$ = concentração de monômero em um instante 't' após o início da reação.

A partir das equações (3.36) e (3.38) é possível mostrar facilmente que a variação de volume do meio reacional pode ser escrita em termos da conversão de monômero, de acordo com a Equação (3.39).

$$\frac{1}{V} \frac{dV}{dt} = \frac{\varepsilon}{1 + \varepsilon X_m} \frac{dX_m}{dt} = \frac{-\varepsilon}{[M] + \varepsilon[M]} \frac{d[M]}{dt} \quad (3.39)$$

Considerando as hipóteses assumidas e as equações (3.36) a (3.39), o balanço de massa para cada componente presente no reator pode ser derivado a partir das reações demonstradas na Tabela 3.2. Desenvolvendo o balanço de massa para o *iniciador* e para os *radicais formados*, tem-se respectivamente as equações (3.40) e (3.41).

$$\frac{1}{V} \frac{d([I] \cdot V)}{dt} = -k_d[I] \quad (3.40)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d([R \cdot] \cdot V)}{dt} = -k_{iq}[R \cdot][M] + 2fk_d[I] \quad (3.41)$$

A Equação (3.42) é obtida desenvolvendo-se o balanço de massa para o monômero e as Equações (3.43) e (3.44) para o balanço de massa para o polímero vivo.

$$\frac{1}{V} \frac{d([M] \cdot V)}{dt} = -k_{iq}[R \cdot][M] - k_p[M][P \cdot] - k_{trm}[M][P \cdot] \quad (3.42)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d([P_1 \cdot] \cdot V)}{dt} = k_i[R \cdot][M] - k_p[M][P_1 \cdot] - k_{trm}[M]([P_1 \cdot] - [P \cdot]) - (k_{tc} + k_{td})[P_1 \cdot][P \cdot] \quad (3.43)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d([P_n \cdot] \cdot V)}{dt} = k_p[M]([P_{n-1} \cdot] - [P_n \cdot]) - k_{trm}[M][P_n \cdot] - (k_{tc} + k_{td})[P_n \cdot][P \cdot] \quad (3.44)$$

Para o polímero morto, o balanço de massa é fornece a Equação (3.45).

$$\frac{1}{V} \frac{d([D_n]V)}{dt} = k_{trm}[M]P_n \cdot + k_{td}[P_n \cdot][P \cdot] + \frac{1}{2} k_{tc} \sum_{m=1}^{n-1} [P_m \cdot][P_{n-m} \cdot] \quad (3.45)$$

Nas Equações (3.44) e (3.45) “ n ” pode variar desde 2 até tender a ∞ , e estas representam, portanto, um número de equações diferenciais tendendo a infinito. Por simplicidade pode-se escrever o termo somatório da Equação (3.45), de acordo com a Equação (3.46).

$$[P \cdot] = \sum_{n=1}^{\infty} [P_n \cdot] \quad (3.46)$$

Assumindo que a hipótese do Estado Quasi-Estacionário (*QSSA*) é válida para a decomposição do iniciador em radicais livres, a Equação (3.41) pode ainda ser simplificada, pois pode-se considerar variação nula da concentração de radicais e volume com o tempo, assim pode-se escrever a Equação (3.47).

$$\frac{1}{V} \frac{d([R \cdot] \cdot V)}{dt} = -k_{iq}[R \cdot][M] + 2fk_d[I] = 0$$

ou

$$k_{iq}[R \cdot][M] = 2fk_d[I] \quad (3.47)$$

Das Equações (3.36) e (3.38) chega-se à Equação (3.48), para a concentração de monômero.

$$[M] = \frac{[M_o](1 - X_m)}{(1 + \varepsilon \cdot X_m)} \quad (3.48)$$

Aplicando a Equação (3.36) nas Equações (3.40) a (3.45) e utilizando as relações (3.47) e (3.48), as equações do balanço de massa podem ser reescritas em termos da conversão de monômero, conforme as Equações (3.49) a (3.53).

$$\frac{d[I]}{dt} = -k_d[I] - \frac{\varepsilon[I]}{1 + \varepsilon X_m} \frac{dX_m}{dt} \quad (3.49)$$

$$\frac{dX_m}{dt} = \frac{1 + \varepsilon X_m}{[M_o]} [2fk_d[I] + (k_p + k_{trm})[M][P\cdot]] \quad (3.50)$$

$$\frac{d[P_1\cdot]}{dt} = 2fk_d[I] - (k_p + k_{trm})[M][P_1\cdot] + k_{trm}[M][P\cdot] - k_{tc}[P_1\cdot][P\cdot] - \frac{\varepsilon[P_1\cdot]}{1 + \varepsilon X_m} \frac{dX_m}{dt} \quad (3.51)$$

$$\frac{d[P_n\cdot]}{dt} = k_p[M]([P_{n-1}\cdot] - [P_n\cdot]) - k_{trm}[P_n\cdot][M] - k_{tc}[P_n\cdot][P\cdot] - \frac{\varepsilon[P_n\cdot]}{1 + \varepsilon X_m} \frac{dX_m}{dt} \quad (3.52)$$

(com 'n ≥ 2')

$$\frac{d[D_n]}{dt} = k_{trm}[M][P_n\cdot] + \frac{1}{2}k_{tc} \sum_{m=1}^{n-1} [P_m\cdot][P_{n-m}\cdot] - \frac{\varepsilon[D_n]}{1 + \varepsilon X_m} \frac{dX_m}{dt} \quad (3.53)$$

(com 'n ≥ 2')

Como as reações de terminação das cadeias de poliestireno ocorrem preferencialmente por combinação, foi desconsiderada no desenvolvimento das equações anteriores a contribuição da etapa de terminação por desproporcionamento.

Para que o comportamento do sistema reacional possa ser obtido, basta resolver o sistema composto pelas equações (3.49) a (3.53). Uma tarefa aparentemente simples, porém as duas últimas equações representam um número de equações diferenciais tendendo a infinito, pois matematicamente 'n' pode variar de 2 até tender a infinito. É evidente que a solução numérica de um número tendendo a infinito de equações é impraticável.

Assim sendo, é pouco prático ou até impossível avaliar a forma completa das curvas de distribuição dos pesos moleculares de um polímero. Entretanto, na maioria das vezes, poucas grandezas relacionadas à distribuição do peso molecular (*MWD*), como o peso molecular médio e índice de polidispersão, são suficientes para descrever

as características do material polimérico. Os principais pesos moleculares médios de um polímero são o peso molecular médio numérico (\overline{M}_n) e o peso molecular médio ponderal (\overline{M}_w).

O peso molecular médio numérico é definido como a massa total 'w' de todas as moléculas em uma amostra de polímero dividido pelo número de moles de cadeias presentes na amostra, ou seja, trata-se do somatório dos pesos moleculares de todas as cadeias dividido pelo número total de cadeias, conforme a Equação (3.54).

$$\overline{M}_n = \frac{w}{\sum_{x=1}^{\infty} N_x} = \frac{\sum_{x=1}^{\infty} N_x \cdot M_x}{\sum_{x=1}^{\infty} N_x} \quad (3.54)$$

onde N_x representa o número de moléculas de polímero com peso molecular M_x .

O peso molecular médio ponderal é a média ponderada do tamanho das cadeias, ou seja, considera que grandes cadeias possuem mais massa do que as menores. O peso molecular médio ponderal é definido de acordo com a Equação (3.55).

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_{x=1}^{\infty} w_x \cdot M_x}{\sum_{x=1}^{\infty} w_x} = \frac{\sum_{x=1}^{\infty} N_x \cdot M_x^2}{\sum_{x=1}^{\infty} N_x \cdot M_x} \quad (3.55)$$

onde w_x representa a fração ponderal de cadeias com peso molecular M_x , e é definido pela Equação (3.56).

$$w_x = N_x \cdot M_x \quad (3.56)$$

O índice de polidispersão é determinado pela razão entre \overline{M}_w e \overline{M}_n , e representa o quão disperso o polímero encontra-se. O índice de polidispersão está

relacionado com a abertura da curva de distribuição de peso molecular. Quando o valor encontrado nesta razão é unitário, diz-se que o polímero é monodisperso.

Estas grandezas, que também permitem uma descrição aproximada da MWD original, estão diretamente relacionadas aos momentos da curva de distribuição (Ray,1972). Embora outras técnicas pudessem ter sido utilizadas, optou-se pelo método dos momentos das distribuições das moléculas de polímero "vivo" e "morto", com o objetivo principal de reduzir o número de equações de modelo matemático.

O '*k*-ésimo' momento das cadeias de polímero "vivo" e o '*k*-ésimo' momento das cadeias de polímero "morto" são definidos pelas Equações (3.57) e (3.58), respectivamente.

$$\lambda_k = \sum_{n=1}^{\infty} n^k [P_n \cdot] \quad (3.57)$$

$$\mu_k = \sum_{n=1}^{\infty} n^k [D_n] \quad (3.58)$$

Aplicando as definições acima para o modelo matemático desenvolvido e apresentado nas Equações (3.51) a (3.53), obtém-se o modelo para os principais momentos das distribuições das cadeias de polímero "vivo" e "morto", conforme as Equações (3.59) a (3.64).

$$\frac{d\lambda_o}{dt} = 2fk_d[I] - k_{tc}\lambda_o^2 - \frac{\varepsilon\lambda_o}{1 + \varepsilon X_m} \frac{dX_m}{dt} \quad (3.59)$$

$$\frac{d\lambda_1}{dt} = 2fk_d[I] + k_p[M]\lambda_o + k_{tm}[M](\lambda_o - \lambda_1) - K_{tc}\lambda_o\lambda_1 - \frac{\varepsilon\lambda_1}{1 + \varepsilon X_m} \frac{dX_m}{dt} \quad (3.60)$$

$$\frac{d\lambda_2}{dt} = 2fk_d[I] + k_p[M](2\lambda_1 + \lambda_o) + k_{tm}[M](\lambda_o - \lambda_2) - K_{tc}\lambda_o\lambda_2 - \frac{\varepsilon\lambda_2}{1 + \varepsilon X_m} \frac{dX_m}{dt} \quad (3.61)$$

$$\frac{d\mu_o}{dt} = k_{tm}[M]\lambda_o + \frac{1}{2}k_{tc}\lambda_o^2 - \frac{\varepsilon\mu_o}{1 + \varepsilon X_m} \frac{dX_m}{dt} \quad (3.62)$$

$$\frac{d\mu_1}{dt} = k_{tm}[M]\lambda_1 + k_{tc}\lambda_o\lambda_1 - \frac{\varepsilon\mu_1}{1 + \varepsilon X_m} \frac{dX_m}{dt} \quad (3.63)$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = k_{tm}[M]\lambda_2 + k_{tc}(\lambda_o\lambda_2 + \lambda_1^2) - \frac{\varepsilon\mu_2}{1 + \varepsilon X_m} \frac{dX_m}{dt} \quad (3.64)$$

Ray (1972) mostrou que qualquer curva de distribuição pode ser completamente caracterizada por seus infinitos momentos. As variáveis estatísticas associadas às curvas de distribuição, como médias, desvio padrão, assimetria, variância, etc., também são determinadas pelas relações entre os momentos. Ainda segundo o autor, às vezes, momentos de ordem elevada são interessantes para descrever determinada propriedade, porém a obtenção destes não é tão simples. Em sistemas poliméricos, normalmente, os três primeiros momentos são suficientes para descrever o polímero. O momento de ordem zero representa o número total de cadeias poliméricas, ou eventos, existentes em um determinado volume. O momento de ordem um representa o número total de monômeros que constituem macromoléculas. O momento de ordem dois representa a soma dos pesos de cada macromolécula em função da quantidade de monômero contida em cada uma.

As propriedades físicas e mecânicas do polímero estão intimamente relacionadas aos pesos moleculares médios em número (\overline{M}_n) e ponderal (\overline{M}_w), que por sua vez, são relacionados aos momentos das distribuições do polímero de acordo com as Equações (3.65) e (3.66), respectivamente.

$$\overline{M}_n = PM_m \frac{\mu_1 + \lambda_1}{\mu_o + \lambda_o} \quad (3.65)$$

$$\overline{M}_w = PM_m \frac{\mu_2 + \lambda_2}{\mu_1 + \lambda_1} \quad (3.66)$$

onde PM_m é o peso molecular do monômero.

Com estas relações e o sistema de equações diferenciais ordinárias (EDO's) desenvolvido anteriormente (Equações (3.48) a (3.50) e Equações (3.59) a (3.64)), pode-se estimar os perfis de consumo dos reagentes (iniciador e monômero) e caracterizar completamente o polímero. A solução numérica para este sistema de EDO's pode ser obtida aplicando-se métodos explícitos de integração numérica. Considerando que os sistemas de equações diferenciais que descrevem sistemas de polimerização caracterizam-se como um problema “*stiff*”, podem apresentar problemas de convergência da solução e, dependendo do sistema modelado, métodos implícitos de integração numérica podem ser necessários para sua resolução. Uma aplicação do método dos momentos, num sistema de polimerização em suspensão do estireno, com validação experimental, está descrita no trabalho de Machado e Bolzan (1998).

No decorrer desta seção será apresentada uma revisão de algumas das outras metodologias, além do método dos momentos, para a solução do modelo matemático para os sistemas de polimerização. Neste caso, será feita uma explanação do método, o sistema no qual foi utilizado e alguns comentários sobre os resultados obtidos.

Chaimberg e Cohen (1990) desenvolveram um modelo computacional para reações de polimerização via radicais livres. O algoritmo do modelo está baseado no uso de uma técnica numérica implícita para resolver de forma acoplada o conjunto de equações diferenciais obtidas a partir do balanço para a concentração de monômero e o total de cadeias vivas de polímero. A determinação das concentrações de monômero e total de cadeias vivas de polímero assegura que a conservação de massa é mantida, sem a necessidade de resolver um número grande de equações diferenciais, associadas com o balanço de concentrações para o polímero vivo considerando cada comprimento de cadeia individual. Desta forma, consegue-se acelerar os cálculos numéricos pelo agrupamento das cadeias de polímero vivo em grupos distintos. O esquema numérico proposto gera a conversão de monômero e a distribuição de peso molecular (MWD) completa das cadeias vivas e mortas de polímero. A formulação proposta permite a incorporação de não linearidades, como o efeito gel e a consideração de que os

coeficientes de taxa de reação sejam dependentes do comprimento da cadeia. A validação do modelo proposto foi demonstrada para a reação de polimerização em solução do estireno e para a polimerização em massa do metacrilato de metila. O modelo CPMWD (*Conservational Polymerization and Molecular Weight Distribution*), como foi chamado o método, foi aplicado considerando-se dois diferentes modelos para o efeito gel, mas estes apenas para o metacrilato de metila, já que as reações do estireno eram em solução. Os resultados simulados apresentaram excelente aproximação com os dados experimentais para a polimerização do estireno, porém não foram feitas comparações para conversão superior a 70%. Para o metacrilato de metila, o CPMWD apresentou excelentes resultados para a predição da conversão, mas apenas em um dos modelos utilizados para o efeito gel, o *Randon Walk Statistics*, desenvolvido por Chiu *et al.* (1983), em contrapartida, o modelo para o efeito gel proposto por Tulig e Tirrel (1981), o *Reptation Model*, obteve erros de predição significativos para conversões elevadas. Todavia, para a predição da evolução dos pesos moleculares médios o modelo pode ser considerado apenas satisfatório, apresentando grandes discrepâncias para conversões médias a elevadas, nos dois modelos para o efeito gel testados.

Wolff e René Bos (1997) deram continuidade ao trabalho de Chaimberg e Cohen (1990), utilizando o mesmo mecanismo cinético metodologia semelhante para a modelagem matemática em um sistema de polimerização em batelada, considerando um reator perfeitamente agitado. A principal alteração está na inclusão de modelos diferentes para a considerar fenômenos como o efeito gel, efeito gaiola e efeito vítreo. Estes modelos cinéticos, propostos para reações de polimerização via radicais livres controladas pela difusão, foram inicialmente estudados por Achilias e Kiparissides (1992). Segundo estes autores, todos os parâmetros que representam a parte controlada pela difusão nas constantes das taxas cinéticas possuem um significado físico claro e podem ser avaliadas em termos das propriedades físicas e de transporte das espécies reagindo. Para demonstrar isso, é mostrado que a aproximação proposta não requer a introdução de pontos críticos para marcar o início e término dos efeitos difusionais (efeito gel e efeito vítreo). Wolff e René Bos aplicaram a metodologia a quatro diferentes casos, sendo duas comparações com a literatura: o primeiro caso é o da polimerização em solução do estireno a 75 °C, utilizando o AIBN como iniciador

(Chaimberg e Cohen, 1990); o segundo caso é para a polimerização em massa do estireno a 60 °C, utilizando como iniciador o AIBME (azobismetilisobutirato) (Achilias e Kiparissides (1992)). No terceiro caso foi verificada a influência do agente de transferência de cadeia (1-butanotiol), na polimerização em massa do estireno. No quarto caso se verifica o efeito de perfis de temperatura, ou seja, sistema não isotérmico, para a polimerização do estireno. Neste caso, a temperatura inicia em 20 °C onde é aumentada à uma taxa de 5 °C/h, até que a temperatura atinja 70 °C. Os resultados, comparados com os resultados simulados da literatura, nos dois primeiros casos, segundo os autores, apresentaram 11% de desvio, para a distribuição de peso molecular médio. No caso 3, concluem que a presença do agente de transferência de cadeia desloca a curva de distribuição para cadeias com menores tamanhos, porém se a reação for continuada por mais tempo a distribuição é bastante semelhante se o agente for suprimido. Outra conclusão é de que a utilização do agente provoca um aumento significativo do índice de polidispersão. Conclusões semelhantes foram obtidas no quarto caso. Um fator falho no trabalho é a não comparação do modelo com resultados experimentais, já que os dados dos trabalhos utilizados para comparação também são simulados. Além disso, a maioria das comparações não é feita no artigo.

Qin *et al.* (2002.a) desenvolveram um modelo matemático no qual a reação de polimerização é dividida em três distintos estágios, conhecido como TSPM (*Three Stage Polymerization Model*). Os estágios compreendem a fase inicial de baixas conversões, a fase onde o efeito gel é pronunciado e a fase onde o efeito vítreo é pronunciado. O mecanismo cinético de cada estágio segue a teoria clássica da polimerização via radicais livres. Para o desenvolvimento do modelo foi assumida a hipótese do Estado Quasi-Estacionário (*QSSA*), além de agrupar as constantes das taxas individuais do mecanismo cinético (como a taxa de decomposição de iniciador, a taxa de propagação e a taxa de terminação) em constantes globais para cada um dos estágios de reação considerados. Assim, se tem um modelo simplificado e este pode ser resolvido por integração analítica. Como as equações obtidas são linearizáveis, através de técnicas gráficas pode-se facilmente obter as constantes globais das taxas. O modelo foi avaliado em dados experimentais da literatura para a polimerização do metacrilato de metila e do estireno. A modelagem proposta apresentou boa concordância com os

dados experimentais para conversões baixas a intermediárias, porém para conversões elevadas não obteve o mesmo desempenho. O desvio é ainda maior nas proximidades da interseção entre os estágios governados pelos efeitos gel e vítreo. Também não é mostrada nenhuma curva cinética que mostre claramente quão confiável é o modelo. Como ponto positivo da metodologia pode-se citar a não necessidade de se definir parâmetros ou pontos arbitrários de início e fim dos vários efeitos, já que o método gráfico demonstra isso claramente. A equação de Arrhenius, que descreve o comportamento das constantes em função da temperatura, foi utilizada pra validar o valor das constantes obtidas graficamente. Para todos os valores obtidos, se obteve como resultado uma relação linear muito boa, quanto graficados de acordo com a equação de Arrhenius linearizada.

Qin *et al.* (2002.b) deram continuidade ao trabalho anterior aplicando o modelo TSPM para a predição dos pesos moleculares médios numéricos, comparando os resultados deste com dados experimentais da literatura para a polimerização do metacrilato de metila, estireno e metacrilato de etila. Analisando a adequação do modelo aos dados experimentais verificaram que o fator de eficiência do iniciador independe da temperatura de reação e da concentração do mesmo, para os dois monômeros estudados, assim como pode ser negligenciado o mecanismo cinético da transferência de cadeia ao monômero. Verificara ainda que este mecanismo deve ser considerado para a polimerização do metacrilato de etila. É importante ressaltar que estas verificações são exclusivas para a modelagem TSPM, proposta pelos autores. De modo geral, o modelo comportou-se satisfatoriamente com os dados experimentais.

Qin *et al.* (2002.c) aplicaram o modelo TSPM para descrever o comportamento cinético da polimerização térmica do estireno em massa. Neste caso, apenas foram considerados os dois primeiros estágios, já que a temperatura de reação utilizada foi sempre superior à temperatura de transição vítrea e neste caso o efeito vítreo pode ser desconsiderado. Uma observação importante é de que a conversão crítica (conversão na qual se passa do desenvolvimento do modelo para baixas conversões para o desenvolvimento para o efeito gel) independe da temperatura, ficando fixo em 50% de

conversão. De modo geral, o modelo obteve boa concordância com os dados experimentais, inclusive para a predição do peso molecular médio numérico.

3.5 – Otimização e Controle da Distribuição de Pesos Moleculares

A distribuição de peso molecular (MWD) do polímero é uma das mais importantes variáveis de controle de qualidade de processos industriais, pois esta propriedade afeta diretamente as características da aplicação deste, como propriedades mecânicas, térmicas e fluidez (Takamatsu *et al.*, 1988; Crowley e Choi, 1998).

Curvas de MWD podem ser obtidas por análises utilizando-se cromatógrafos de permeação de gel (GPC), porém a utilização desta técnica implica em um tempo de medida bastante longo. Este problema praticamente inviabiliza a obtenção da curva de MWD *on line*, para aplicações de técnicas convencionais de controle *feedback*. Para sistemas de polimerização em batelada, onde o tempo de reação é uma variável muito importante, e sempre deve ser minimizada, é bastante complicado basear-se em apenas algumas medidas atrasadas para ajustar as condições operacionais de reação objetivando atingir a curva de MWD desejada (Schuler e Suzhen, 1985; Crowley e Choi, 1998, Yoo e Rhee, 1999). Outros métodos que também tem sido utilizados são os que utilizam cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC) e cromatografia por exclusão de tamanho (Lee *et al.*, 2000).

Medidas como índice de refração, propriedades coligativas e viscosimetria podem ser utilizadas para medidas indiretas de conversão ou grau de polimerização (Billmeyer, 1984; Lucas *et al.*, 2001).

Algumas técnicas para a medida e acompanhamento do peso molecular *on line*, que geralmente utilizam medidas indiretas, vem sendo desenvolvidas. O objetivo principal destas metodologias é a redução do tempo de medida das variáveis de

interesse para então, propor estratégias de controle. Vicente *et al.* (2001.a,b) utilizaram uma técnica baseada em medidas calorimétricas da conversão de monômero e agente de transferência de cadeia, para então estimar o peso molecular em uma reação de copolimerização em emulsão de estireno/acrilato de n-butila. De qualquer forma, o processo de otimização foi realizado *off line*. Echevarria *et al.* (1998) utilizaram uma técnica similar, porém baseada em análises *on line* de cromatografia gasosa da conversão de monômero e agente de transferência de cadeia e a partir de estimativas *off line* obtinham valores para a MWD. Os experimentos também foram realizados para a reação em emulsão. Utilizaram o estireno como monômero e tetracloreto de carbono como agente de transferência de cadeia.

Outra forma de medida indireta foi utilizada por Schuler e Suzhen 1985, onde utilizaram o filtro de Kalman estendido para estimar a distribuição do tamanho das cadeias poliméricas na polimerização do estireno em suspensão. A temperatura e o índice de refração do meio reacional foram as variáveis medidas. Em um trabalho seguinte, Schuler e Papadopoulou (1986) compararam os resultados obtidos no primeiro, através da técnica de cromatografia de permeação de gel e concluíram que a metodologia pode realmente ser aplicada para acompanhar a evolução da MWD.

Devido às dificuldades na implementação de um sistema *on line* para o acompanhamento da evolução do peso molecular em uma reação de polimerização, que se deve principalmente pela falta de instrumentação adequada (as dificuldades na aquisição de dados desta natureza são ainda maiores se a reação for realizada em suspensão), a maioria das metodologias utilizam técnicas de otimização para pré-determinar o ajuste das variáveis de fácil manipulação, como a temperatura e a concentração de iniciador, principalmente. Desta forma, uma estratégia *off line* de controle das propriedades do polímero é definida, para então serem implementadas em malha fechada no reator de polimerização (Machado, 1996; Crowley e Choi, 1998; Vicente *et al.*, 2002).

Wu *et al.* (1982) aplicaram o método conhecido como o princípio de máximo de Pontryagin para determinar qual perfil de temperatura que minimiza o tempo de polimerização para alcançar a conversão e peso molecular especificados. É afirmado

pelos autores que em reações de polimerização via radicais livres um aumento de temperatura leva à formação de polímeros com menores pesos moleculares em menor tempo. Desta forma, se o objetivo do processo é obter a conversão e peso molecular desejados, então deve existir um perfil de temperatura ótimo durante o curso da reação que satisfaça as condições. A metodologia desenvolvida foi testada em um sistema de reação em suspensão do estireno iniciada termicamente. Como meio contínuo foi utilizado um óleo a base de silicone. A temperatura do sistema reacional poderia ser manipulada e permitia variações desde 150 °C até 190 °C.

Para obter a concentração inicial de iniciador e o perfil de temperatura que forneça polímeros com a MWD pré-determinada, Takamatsu *et al.*, (1988) propuseram um método de otimização baseado em dois passos. O primeiro consiste na resolução de um modelo matemático do processo, utilizando uma aproximação geométrica simples, para determinar o perfil de peso molecular médio instantâneo que forneça a polidispersão e o peso molecular médio final do produto. No segundo passo, outro modelo matemático é resolvido para determinar a concentração inicial de iniciador e o perfil de temperatura que forneça a curva de distribuição de peso molecular médio instantâneo determinada no primeiro passo. Por não haver nenhuma restrição imposta, alguns perfis de temperatura determinados pelo método de otimização não são realizáveis fisicamente.

Segundo Machado e Bolzan (1998), no caso de um reator de polimerização em regime de batelada, há dois importantes fatores que devem ser considerados na definição das condições operacionais: a qualidade final do polímero produzido e o tempo total de processamento. De acordo com os autores, a ponderação destes fatores, em conjunto com o modelo matemático da polimerização do estireno, sistema de estudo, apresenta grande complexidade para aplicar o princípio de máximo de Pontryagin. Por este motivo, utilizaram o método de Powell para a minimização da função objetivo, definida pelas variáveis que determinam a qualidade final do polímero, conforme a Equação (3.67).

$$F = \left(\frac{M_w - M_{wd}}{M_{wd}} \right)^2 + \left(\frac{PD - PD_d}{PD_d} \right)^2 \quad (3.67)$$

Onde M_w e PD são o peso molecular médio ponderal e a polidispersão, respectivamente e M_{wd} e PD_d o peso molecular médio ponderal desejado e a polidispersão desejada. Os valores de μ_w e PD são obtidos pela solução do modelo matemático do sistema de polimerização.

A minimização da Equação (3.67) define os valores da concentração de iniciador e a temperatura do processo que irão produzir o polímero com as qualidades desejadas, levando em consideração as restrições impostas: a conversão de monômero desejada e o tempo limite de reação. Para a implementação destas restrições as variáveis conversão de monômero e tempo de polimerização podem ser introduzidas na Equação (3.67).

Kiparissides *et al.* (2002) desenvolveram uma metodologia para otimização e controle *on line* do peso molecular médio numérico e ponderal, bem como a distribuição de pesos moleculares de um polímero produzido em um reator batelada através de uma reação de polimerização via radicais livres. O sistema de controle proposto combina um estimador de parâmetros e variáveis de estado com um passo de otimização que calcula periodicamente a seqüência de *set points* ótimos para a temperatura de reação objetivando alcançar as propriedades desejadas para o polímero. O método baseado no filtro de Kalman estendido é utilizado para a estimação das variáveis de estado e a constante da taxa de terminação (função do tempo de reação). Um estimador não-linear baseado na otimização é utilizado para calcular a concentração das impurezas no início da polimerização. A proposição da otimização *on line* para os parâmetros e variáveis de estado deve-se à afirmação de que uma trajetória ótima para a temperatura determinada *off line* a partir de um modelo a parâmetros fixos não seria capaz de conduzir à resultados satisfatórios. Esta afirmação está fundamentada nas hipóteses adotadas para as simplificações dos modelos, além das perturbações que ocorrem no sistema de polimerização e que são difíceis ou até impossíveis de serem modeladas. Neste caso, a estimação de parâmetros *on line* corrigiria possíveis erros de modelagem e consideraria as perturbações ocasionais no processo. A otimização do sistema de polimerização é

determinada pela minimização da função objetivo dada pela Equação (3.68), que irá determinar a seqüência para os *set points* a ser seguida para a temperatura, sendo esta a variável controlada.

$$J = w_1 \frac{t_f}{t_d} + w_2 \left(\frac{X_f}{X_d} - 1 \right)^2 + w_3 \left(\frac{M_{n,f}}{M_{n,d}} - 1 \right)^2 + w_4 \left(\frac{M_{w,f}}{M_{w,d}} - 1 \right)^2 + w_5 \sum_{i=1}^{nc} \left(\frac{WCLD_{i,f}}{WCLD_{i,d}} - 1 \right)^2 \quad (3.68)$$

Onde X_f , $M_{n,f}$, $M_{w,f}$ e $WCLD_{i,f}$ são os valores da conversão de monômero, peso molecular médio numérico e ponderal e valores discretos da distribuição ponderal do tamanho das cadeias ao final da polimerização, t_f , respectivamente. X_d , $M_{n,d}$, $M_{w,d}$ e $WCLD_{i,d}$ são os correspondentes valores para as variáveis que representam a qualidade desejada do polímero. Os fatores de ponderação, w_i especificam a relativa importância correspondente a cada termo da função objetivo.

3.6 – Controle de Reatores de Polimerização

A polimerização em suspensão consiste em um problema interessante para o projeto de sistemas de controle, pois envolve conhecimentos da cinética da reação, além dos tradicionais balanços de massa e energia. Machado (1996, 2000) aborda vários aspectos do processo e da reação de polimerização do Estireno, mostrando a complexidade do problema e apontando as dificuldades da aplicação industrial. Observações especiais são dadas às influências de parâmetros como geometria do reator, mudanças de escala e frações volumétricas de Estireno/Água quando do estudo de modelos para descrever o comportamento do sistema reacional. Estas características, incluindo o fato de que um processo em batelada não apresenta estado estacionário, tornam bastante complexa a aplicação de estratégias de controle eficientes para estes sistemas (Embiruçu *et al.*, 1996; Erdogan *et al.*, 2002). Em sistemas contínuos, como é o caso do CSTR se tem ainda multiplicidade de estados estacionários (Russo e Bequette, 1998).

No caso do processo em estudo, a variável que se deseja controlar é a temperatura, já que esta possui grande influência sobre a cinética de reação e distribuição dos pesos moleculares do polímero, ou seja, possui efeito direto sobre suas propriedades (Sacks *et al.*, 1973; Ober e Hair, 1987; Embiruçu *et al.*, 1996; Erdogan *et al.*, 2002). A temperatura em conjunto com a concentração inicial de iniciador, por exemplo, pode ser manipulada de forma a obter o polímero com as propriedades desejadas, levando-se em consideração o tempo de processamento. Ainda, segundo Sacks *et al.* (1973), variações na temperatura no decorrer da reação podem causar grandes efeitos na distribuição do peso molecular do polímero. Assim sendo, percebe-se que o controle eficiente da temperatura em um sistema de polimerização é de extrema importância. Dada a importância do controle de temperatura nestes sistemas, várias estratégias e controladores foram propostos, desta forma faremos uma breve revisão.

De acordo com Schmidt e Ray (1981) e Gobin *et al.* (1994), os processos envolvendo reações de polimerização apresentam fortes não-linearidades, além de múltiplos estados de equilíbrio. Ainda, para processos contínuos, alguns destes estados de equilíbrio são instáveis em malha aberta. Mesmo assim, grande parte dos estudos realizados em controle de processos de polimerização e aplicações industriais são tipicamente feitos por controladores lineares baseados em modelos linearizados, ou ainda em controladores clássicos, como o PID. Contudo, sabe-se que teorias de controle linear são válidas somente para as vizinhanças de um ponto operacional e, para sistemas com fortes não-linearidades, como é o caso do problema em estudo, a fronteira de aplicação do modelo linear em torno de um ponto torna-se muito pequena, ou seja, métodos baseados em controle linear podem não apresentar bons resultados (Borg *et al.*, 2001; Silva e Oliveira, 2002; Prasad *et al.*, 2002).

Os sistemas de controle baseados em modelos tem demonstrado ser bastante eficientes em processos químicos, especialmente em processos com fortes interações entre entrada e saída, tempo morto elevados, além de restrições físicas em suas variáveis (García *et al.*, 1989). Considerando-se que as propriedades do polímero, tais como peso molecular, índice de polidispersão e características morfológicas, em um sistema de polimerização não são fáceis de serem obtidas *on line*, modelos para sensoriamento

destas são requeridos para a implementação de sistemas eficientes de controle e monitoramento (Prasad *et al.*, 2002; Vieira *et al.*, 2003; Bindlish e Rawlings, 2003). Para o propósito da aplicação de estratégias de controle, os modelos matemáticos de processos podem ser apresentados em diferentes formatos, contanto que possam se utilizados para prover previsões úteis, significantes e fidedignas do comportamento do processo. É bem estabelecido já que modelos fenomenológicos normalmente fornecem uma descrição mais precisa do processo, especialmente para extrapolações e que modelos empíricos são de mais fácil obtenção e manipulação durante aplicações *on line* em tempo real, principalmente quando a obtenção de dados experimentais é facilitada (Vieira *et al.*, 2003). Por esta razão, algumas aplicações exigem uma otimização/adaptação do modelo desenvolvido e eventualmente o uso de estruturas híbridas, que levam em consideração o conhecimento empírico mais o conhecimento fenomenológico, podem ser consideradas.

Borg *et al.* (2001) combinaram um observador (modelo) não-linear com uma técnica de controle linear baseada na teoria do horizonte infinito de previsão para o controle de um reator contínuo (CSTR) para a polimerização em solução do estireno. Para os autores, o objetivo de se ter um controlador baseado no horizonte infinito de previsão, no trabalho configurado fora da malha, é prover robustez de modo a considerar os erros referentes ao modelo, ganho integral e rejeição de perturbações externas. Os resultados simulados demonstraram que a estratégia adotada apresenta bom desempenho, porém a inexistência de resultados experimentais é um fator negativo para sua validação.

Também com resultados simulados foi apresentado o trabalho de Maner *et al.* (1996). Os autores estudaram a aplicação de um controlador preditivo multivariável baseado em um modelo Volterra de segunda ordem, conforme Equação (3.69). O estudo de controle foi feito sobre um sistema simulado de dois CSTR. Nos resultados simulados, para o controle de temperatura e peso molecular médio ponderal, pôde-se observar que o esquema de controle obteve bom desempenho, dada à boa aproximação do modelo. Todavia, apesar dos bons resultados, deve-se fazer certa ressalva, pois em sistemas reais tem-se perturbações não modeladas, além de ruídos inerentes à medida.

$$y_i(k) = y_{i0} + \sum_{t=1}^q \sum_{j=1}^N a_{t,j}^i u_t(k-j) + \sum_{t=1}^q \sum_{j=1}^N \sum_{n=j}^N b_{t,j,l,n}^i u_t(k-j) u_t(k-n) \quad (3.69)$$

A forma triangular da equação de Volterra pode ser utilizada sem perda de generalidade, pois a matriz de seus coeficientes é simétrica. O termo y_{i0} é o *bias*, os termos a são os coeficientes de resposta a impulso e os termos b são os coeficientes de segunda ordem do modelo Volterra.

Karagöz *et al.* (2000) aplicaram um controlador baseado na variância mínima (GMV - *Generalized Minimum Variance*) em um sistema de polimerização em solução do estireno, em um reator batelada encamisado. O controlador foi testado tanto teoricamente quanto experimentalmente. O controle foi realizado manipulando-se um módulo *variac/triac*, de modo a determinar a quantidade de calor fornecida ao reator. A corrente de água de refrigeração foi mantida constante. Deste modo, tratava-se de um sistema monovariável. Um modelo polinomial CARMA para a temperatura do reator e quantidade de calor fornecida foi utilizado, sendo seus parâmetros determinados pelo algoritmo Bierman. O desempenho do controlador foi razoável, apesar de apresentar uma oscilação significativa, com amplitude chegando a ± 2 °C, para uma referência em 90 °C.

Özan *et al.* (1998) utilizaram um esquema de controle preditivo (GPC - *Generalized predictive control*) para o controle de perfis ótimos de temperatura para o polimerização do estireno em um reator batelada encamisado. O objetivo foi obter um polímero com o peso molecular desejado. Os perfis ótimos de temperatura foram obtidos em diferentes concentrações iniciador utilizando a teoria de controle ótimo. Utilizou-se o modelo polinomial ARIMAX (*Auto Regressive Integrated Moving Average With exogenous Variable*). Os algoritmos de Kalman, Bierman e Levenberg Marquardt foram utilizados para determinar os parâmetros do modelo. Os resultados experimentais foram bastante satisfatórios e apresentaram grande superioridade em relação ao controlador PI. O modelo linearizado pode ser expresso na forma da Equação (3.70).

$$Ay_t = Bu_{t-1} + C/\Delta e_t \quad (3.70)$$

Onde A , B e C são polinômios escritos na forma das Equações (3.71) a (3.73). A variável y_t é o valor previsto pelo modelo para a saída do processo no instante t , e u_{t-1} a entrada no instante $(t-1)$. A função do operador Δ ($\Delta=1-z^{-1}$) é garantir a ação integral no controlador, com o objetivo de eliminar o *off set*.

$$A = 1 + a_1 z^{-1} + a_2 z^{-2} + \dots + a_{n_a} z^{-n_a} \quad (3.71)$$

$$B = b_0 + b_1 z^{-1} + b_2 z^{-2} + \dots + b_{n_b} z^{-n_b} \quad (3.72)$$

$$C = 1 + c_1 z^{-1} + c_2 z^{-2} + \dots + c_{n_c} z^{-n_c} \quad (3.73)$$

Uma função custo quadrática foi utilizada para obter as ações de controle em cada instante de amostragem, esta pode ser observada na Equação (3.74).

$$J(u, t) = E \left\{ \sum_{j=N_1}^{N_2} (y_{(t+j)} - w_{(t+j)})^2 + \lambda \sum_{j=1}^{N_u} (\Delta u_{(t+j-1)})^2 \right\} \quad (3.74)$$

onde $\Delta u_{(t+j)} = 0$ para $j = N_u \dots N_2$. N_1 e N_2 são os horizontes de previsão mínimo e máximo, respectivamente e N_u é o horizonte de controle. A variável λ é conhecida como coeficiente de amortecimento. Quanto maior o valor de λ mais importância terá a variação da ação de controle para a função objetivo, em outras palavras, valores grandes de λ tentem a produzir menores variações nas ações de controle entre dois intervalos consecutivos. O valor w representa a trajetória de referência para o processo, determinado pela Equação (3.75), segundo Camacho e Bordons (1998).

$$w(t+k) = \alpha w(t+k-1) + (1-\alpha)r(t+k) \quad k = 1 \dots N \quad (3.75)$$

Onde α é um parâmetro com valores entre 0 e 1. Valores menores de α provêm uma transição mais rápida para a referência, r , enquanto valores maiores fazem com que a transição seja mais lenta.

Uma aplicação industrial do controlador preditivo não-linear (NMPC - *Nonlinear Model Predictive Control*) foi feita por Seki *et al.* (2001). As aplicações foram feitas em um reator semi-batelada para a produção de polipropileno em um CSTR para a produção de polietileno de alta densidade. O algoritmo emprega um esquema de linearização sucessiva para obter uma versão linear de um modelo não-linear e formula um problema de controle de horizonte infinito linear quadrático (LQ). Então, um problema de programação quadrática é aplicado para a linearização local de um modelo de processo não-linear em torno das soluções de LQ, para determinar as ações de controle atuais que satisfazem as restrições de processo. O algoritmo NMPC desenvolvido consiste em duas partes: uma consiste no gerador da trajetória ótima e outra no controlador *feedback*. Para cada instante de amostragem o gerador calcula a trajetória até o horizonte de controle definido, que conduz o sistema da posição atual até o *set point* predeterminado das variáveis controladas. Neste ponto, um esquema de controle linear quadrático com integrador é resolvido em conjunto com o modelo não-linear sucessivamente linearizado. Os resultados experimentais demonstram que a estratégia obteve êxito, principalmente em comparações feitas com a modelagem linear. Um esquema muito semelhante também foi utilizado por Bindlish e Rawlings (2003), que desenvolveram o que chamaram de TLMPC (*Target Linearization Model Predictive Controller*), onde a estimação de estado foi feita utilizando a técnica do filtro de Kalman. O esquema foi aplicado em um sistema piloto para a copolimerização do metacrilato de metila e acetato de vinila.

Prasad *et al.* (2002) estudaram a aplicação do NMPC para o controle da polimerização do estireno em um CSTR em um sistema simulado. A maior contribuição do trabalho dos autores foi o desenvolvimento de um estimador de parâmetros baseado em um filtro de Kalman estendido modificado. Chamaram a nova estratégia de EKF (*extended Kalman filter*) *multi-rate*. Tal estratégia foi proposta considerando-se as dificuldades da medida de algumas variáveis *on-line* em curtos intervalos de tempo.

Enquanto a temperatura pode ser facilmente medida em curtos intervalos de tempo, variáveis como concentração e distribuição de pesos moleculares necessitam de análises de laboratório, com tempo relativamente longo para obtenção dos resultados, o que ocasiona um atraso grande para sua implementação. Na estratégia proposta, o EKF modificado, variáveis medidas *on-line* em conjunto com variáveis obtidas com atraso em análises de laboratório, em determinados instantes de tempo, são utilizadas para a estimação/correção dos parâmetros do modelo. O controlador, em conjunto com esta estratégia, aplicado para o controle do índice de polidispersão e peso molecular médio ponderal obteve bons resultados, mesmo considerando-se que o sistema em estudo seja simulado.

Özan *et al.* (2001) aplicaram um controlador não linear para um reator do tipo batelada para a polimerização do estireno em suspensão. O objetivo do controlador é manter a temperatura do sistema na trajetória ótima. Um modelo NARMAX (*Auto Regressive Moving Average eXogenous*) foi utilizado para a identificação do sistema. Experimentos simulados e laboratoriais foram realizados com bons resultados, porém não foram efetuadas perturbações suficientes para caracterizar o controlador. Os parâmetros do modelo NARMAX, Equação (3.76), foram estimados através do método de Levenberg Marquardt.

$$y(t) = c_0 y(t-2) + c_1 y(t-1) + c_2 (u(t-1))^3 \quad (3.76)$$

Longhi (1995) utilizou um controlador GPC adaptativo, acrescido de um sistema de ajuste automático e uma estrutura competitiva de modelos, para controlar a temperatura de operação de um reator em batelada. Testes experimentais com a reação de polimerização do estireno em suspensão, mostraram a viabilidade do algoritmo utilizado e das regras gerais de ajuste para seus parâmetros.

Na e Rhee (2002) realizaram um estudo experimental para o controle de um reator encamisado contínuo para a polimerização em solução do estireno. Utilizaram um controlador preditivo (NLMPC - *multivariable nonlinear model predictive controller*), baseando em um modelo polinomial não-linear (NARMA - *Auto-Regressive Moving*

Average Model). Para a estimação de parâmetros do modelo utilizaram o método de Mínimos quadrados. Utilizou-se uma estrutura de controle *feedback/feedforward*. O controlador tinha como objetivo o controle da conversão de monômero e o peso molecular médio ponderal do polímero, pela manipulação da temperatura e vazão de entrada do fluido da camisa. Os valores de conversão e peso molecular foram obtidos experimentalmente por medidas indiretas da viscosidade e densidade da solução, onde um viscosímetro e densímetro foram instalados *on-line*. Os resultados experimentais comprovaram, primeiramente em malha aberta, que o modelo ARMA é capaz de representar muito bem o sistema, com relativa precisão. Para o sistema em malha fechada foi possível constatar que o desempenho do controlador foi muito bom tanto para a conversão quanto para o peso molecular, entretanto apenas foram realizados testes para baixas conversões, entre 10 e 15 %, com M_w variando de 10000 a 20000. Desta forma, apesar dos bons resultados, o esquema estudado encontra pouca aplicação prática.

De forma geral, pode-se observar que, quando se trata de aplicações de controle para sistemas de polimerização, freqüentemente utilizam-se técnicas de modelagem empírica ou semi-empíricas, ou ainda em alguns casos, modelos fenomenológicos com grandes simplificações. O principal motivo para que os estudos sejam, em grande parte, conduzidos utilizando-se esta abordagem deve-se principalmente ao fato de que modelos detalhados para sistemas de polimerização são geralmente constituídos por um conjunto de equações diferenciais (integro-diferenciais) ordinárias não lineares altamente acopladas, que exigem técnicas numéricas avançadas para a solução, consumindo grandes períodos de tempo (Embiruçu *et al.*, 1996; Zhang, 2003). Apesar do grande avanço dos processadores computacionais, nos dias atuais ainda encontram-se muitas dificuldades para aplicações da modelagem fenomenológica detalhada para processos de polimerização em sistemas de controle em tempo real.

De forma a superar as dificuldades no desenvolvimento de modelos mecanísticos, modelos empíricos baseados em redes neurais estão sendo utilizados, tanto para fins de modelagem e otimização de processos, quanto para a construção de estratégias de controle (Krothapally e Polanki, 1997; Zhang, 2003). Principalmente

quando o sistema tratado possui fortes não linearidades as redes neurais tem encontrado grande aplicação para sua identificação e modelagem (Ng e Hussain, 2004). O único inconveniente para a aplicação de redes neurais é a necessidade de grande número de dados experimentais para o seu treinamento. Quando se possui limitado número de pontos experimentais, geralmente o treinamento convencional tende levar ao sobre-treinamento, o que faz com que a rede tenha pouca capacidade de generalização (Hussain e Yee Ho, 2001; Zhang, 2003; Ng e Hussain, 2004). Quando isto ocorre algumas técnicas podem ser utilizadas para garantir a capacidade de generalização da rede, como a regularização, treinamento Bayesiano, treinamento com dados estáticos e dinâmicos ou ainda a combinação de múltiplas redes (Zhang, 2003). No caso do uso de múltiplas redes, a saída global prevista pela combinação das redes é uma função ponderada das saídas individuais de cada rede, de acordo com a Equação (3.77).

$$f(X) = \sum_{i=1}^n w_i f_i(X) \quad (3.77)$$

onde $f(X)$ é a previsão global da agregação das redes, n é o número de redes, w_i é o fator de ponderação da saída da i -ésima rede e X é o vetor de entradas.

De Souza Jr. *Et al.* (1996) utilizaram um esquema baseado em um controlador preditivo que usa um modelo interno do processo, para o controle de um reator contínuo, para a polimerização em solução do acetato de vinila. O esquema foi empregado com o objetivo de manter o sistema nas condições desejadas, tornando o reator menos sensível às perturbações externas, considerando que este apresenta múltiplos estados estacionários, comportamento oscilatório e está sujeito a fortes restrições das ações de controle. Uma rede neural *feedforward* foi utilizada como modelo interno do sistema de controle, levando a boas previsões do comportamento do reator. Na rede de três camadas utilizada, os neurônios da camada intermediária (escondida) eram não lineares, com função de ativação sigmoideal, entretanto, os neurônios da camada de saída eram lineares. O algoritmo *backpropagation* (Haykin, 1998) modificado foi utilizado para treinamento *off line* da rede. A arquitetura utilizada produz um modelo que pode ser descrito na forma da Equação (3.78).

$$\hat{y}(k+1) = g[y(k), \dots, y(k-n+1); u(k), \dots, u(k-m+1)] \quad (3.78)$$

Onde g é a função que considera todas as não linearidades da rede. $u(k)$ e $y(k)$ são, respectivamente, a entrada e saída do processo no instante k , de um sistema SISO (*Single Input Single Output*) e n e m dependem da ordem do sistema. Utilizaram a mesma função objetivo para o controlador preditivo apresentada pelas Equações (3.74) e (3.75), considerando o parâmetro α igual a zero. Em comparações feitas com o controlador PID, com ajuste ótimo, o controlador preditivo baseado no modelo neural obteve sempre melhores resultados.

Vega *et al.* (1997) utilizaram uma rede neural híbrida como modelo para o desenvolvimento de uma estratégia de controle baseada em modelo interno (IMC) e a aplicaram em um sistema contínuo para a polimerização em solução do estireno, utilizando tolueno como solvente e peróxido como iniciador. O objetivo era o controle da conversão de monômero, pela manipulação da temperatura através de resistências elétricas para o aquecimento e ar como agente refrigerante, mantendo-se as demais variáveis de alimentação constantes. A rede híbrida consistia de uma rede neural *feedforward* em conjunto com o modelo fenomenológico simplificado do processo. A rede *feedforward* tinha a incumbência de corrigir as imperfeições devido às simplificações feitas na modelagem. A principal vantagem da configuração empregada, ao invés da modelagem fenomenológica mais detalhada, está na economia de tempo para o processamento computacional de forma a obter uma solução para o modelo, permitindo, desta forma, a aplicação do controle em tempo real. A validação experimental mostrou que a estratégia apresentada obteve êxito.

Krothapally e Polanki (1997) aplicaram um modelo baseado em uma rede neural *feedforward* para o desenvolvimento de uma técnica para a otimização de processos batelada. Estudaram o caso da polimerização em batelada do estireno e do metacrilato de metila. O objetivo dos autores era desenvolver uma estratégia utilizando a rede para o cálculo da trajetória ótima de operação para a temperatura, baseando-se nas condições iniciais (concentração de iniciador) e parâmetros do processo. Resumidamente, para determinada concentração inicial de iniciador, o esquema proposto deveria encontrar

um perfil ótimo para a temperatura, de modo a produzir o polímero com o peso molecular e índice de polidispersão desejados, mesmo sem medidas *on line* destas propriedades. A rede foi treinada para prever o perfil ótimo de temperatura em função da concentração inicial de iniciador. Os resultados demonstraram que enquanto a metodologia usual do MPC (*Model Predictive Controller*) levava em torno de 2 horas para corrigir o perfil de temperatura, em função de alterações das condições iniciais, técnica utilizada era capaz de corrigir quase que instantaneamente, o que levava a menores desvios nas propriedades do polímero.

Pela revisão dos processos de polimerização feita até o momento, fica evidente que estes apresentam grandes não linearidades, restrições em suas variáveis de operação, múltiplos estados estacionários para sistemas contínuos e ausência de estado estacionário para sistemas batelada, isso sem mencionar as diversas perturbações a que estes processos estão sujeitos. Considerando todas estas características, inerentes para estes processos, principalmente para o caso de sistemas em batelada, técnicas de controle adaptativo vem sendo desenvolvidas e aplicadas principalmente para o controle preditivo em que se empregam modelos empíricos, dentre estes, modelos baseados em redes neurais com treinamento *off-line*. Dado que o treinamento destas redes é realizado com dados experimentais, obtidos em determinadas condições de operação do sistema, algumas vezes em malha aberta, raramente estas são repetidas durante o controle em malha fechada. Estes desvios ocorridos no sistema, que não são previstos no modelo, fazem com que ocorram diversos problemas no controle, como *overshoot* elevado na transição entre *set points*, *off sett*, dentre outros. O problema agrava-se em técnicas de controle preditivo, pois é necessária a previsão de diversos passos adiante do estado presente do sistema, ou seja, o modelo é utilizado de forma recorrente. Nestes casos, técnicas adaptativas podem ser empregadas para corrigir os pesos da rede e evitar que tais desvios ocorram.

Mourue *et al.* (2003) utilizaram o modelo empírico ARX (*Autoregressive With eXogenous Input*) em um esquema de controle IMC (*Internal Model Control*) para o controle da viscosidade de um reator de polimerização contínuo. Utilizou-se um esquema *feedforward* de controle, onde a vazão de ar e catalisador eram as variáveis

manipuladas. Um esquema adaptativo foi utilizado de modo a corrigir imperfeições de identificação e considerar em tempo de operação as perturbações constantes do processo. Um algoritmo, empregando a técnica dos mínimos quadrados recursivos, foi o utilizado para a adaptação dos parâmetros do modelo ARX. Os resultados demonstraram claramente o desempenho superior do controlador utilizando a técnica adaptativa, com respostas mais rápidas e precisas em relação ao mesmo controlador que não utilizava o modelo adaptativo.

Zeybec *et al.* (2003) propuseram uma técnica adaptativa para um modelo baseado em uma rede neural *feedforward* para o controle de temperatura de um reator batelada de vidro encamisado, com volume interno de 1,1 litro, onde se realizava uma reação de polimerização em solução do estireno. No algoritmo proposto, utilizam-se dois neurônios da rede como elementos adaptáveis, sendo o problema do controle/aprendizagem resolvido por um sistema de treinamento com um simples elemento de busca associativo e um simples elemento crítico adaptativo. A adaptação é realizada de forma proporcional ao desvio dos valores previstos em relação aos reais. A validação experimental demonstrou que o esquema proposto permite a adaptação da rede, de forma a acompanhar as mudanças ocorridas no processo, entretanto, também demonstram que os resultados não são tão bons, apresentando grandes oscilações. Este comportamento leva-nos a concluir que o sistema de controle não apresenta boa robustez.

Ng e Hussain (2004) utilizaram um esquema adaptativo para atualizar os pesos de uma rede neural híbrida, aplicada para o controle de temperatura de um reator de polimerização em semi-batelada. A idéia da rede híbrida é desenvolver uma rede que seja capaz de estimar valores tanto da saída (uso comum para um modelo de previsão) quanto a entrada do processo. Ou seja, utilizada para determinar a inversa da função, a rede pode ser utilizada diretamente como controlador do processo. A rede é dita híbrida pois sua estrutura é combinada com FPM (*First Principle Model*) (Psychogios e Ungar, 1992; Kramer *et al.*, 1992). Segundo os autores, o valor da alteração, para a adaptação, dos pesos e *bias* da rede é proporcional ao ganho e constante de tempo do processo. Caso o sistema seja muito sensível às mudanças das variáveis manipuladas as alterações

devem ser pequenas, de outra forma, o controle tornar-se-ia oscilatório ou até instável. Em comparações feitas com o controlador, verificou-se que o esquema adaptativo foi muito eficiente, principalmente na eliminação de *off set*.

Esta visão breve sobre sistemas de controle em processos de polimerização mostra uma grande diversidade de metodologias e aplicações, sendo em sua grande maioria em processos contínuos e com poucas aplicações industriais. Também foi possível perceber que estratégias baseadas em modelos fenomenológicos simplificados geralmente não fornecem bons resultados em aplicações de controle, principalmente em controle preditivo, e que nestes casos técnicas de modelagem empírica vem sendo utilizadas, com vários trabalhos utilizando redes neurais. Técnicas de controle adaptativo também encontram espaço em sistemas de polimerização, dada as características inerentes a este tipo de processo.

Um dos principais objetivos deste trabalho é aplicação de uma técnica para o controle de temperatura de um sistema de polimerização em batelada do estireno, para a produção de EPS. De modo a otimizar o tempo de processamento e conversão de monômero, além de obter o polímero com as propriedades desejadas (principalmente em relação à distribuição de pesos moleculares e índice de polidispersão), trajetórias ótimas para a temperatura devem ser seguidas. Estas trajetórias, em sua grande maioria, correspondem à transições do tipo rampa, ou que podem ser aproximadas a esta, entre diferentes patamares de temperatura (Wu *et al.*, 1982; Chang e Huang, 1994; Crowley e Choi, 1997; Chae *et al.*, 2000; Kiparissides *et al.*, 2002).

De modo a considerar as restrições e cumprir requisitos impostos pelo sistema de polimerização, propôs-se uma técnica baseada em controle preditivo. Para esta, foi utilizada uma rede neural *feedforward* como modelo empírico do processo. Dadas as características de um sistema de polimerização em batelada, como ausência de estado estacionário e constantes perturbações, também foi proposta uma metodologia para que o modelo seja adaptado *on-line*. O método de adaptação utiliza uma técnica baseada em algoritmos genéticos. Os métodos aqui comentados serão apresentados no capítulo seguinte deste trabalho.

4. O CONTROLADOR PREDITIVO BASEADO EM UM MODELO NEURAL

Neste capítulo apresenta-se o sistema de controle de temperatura utilizado para manter o sistema de polimerização nas condições determinadas, de modo a garantir um polímero com a qualidade desejada. O processo caracteriza-se pela polimerização em suspensão do estireno, realizada em um reator batelada. O sistema de controle implementado é composto de um controlador preditivo, que utiliza um modelo de previsão empírico baseado em uma rede neural *feedforward*. O sistema também utiliza um algoritmo de otimização, que se fundamenta em uma técnica de programação baseada em algoritmos genéticos. Este é utilizado tanto para o treinamento *off line* da rede, quanto em sua adaptação *on line*.

4.1 – O Modelo Empírico do Processo: Rede Neural *Feedforward*

Conforme foi possível observar na revisão apresentada na última seção do capítulo anterior, a modelagem empírica baseada em Redes Neurais Artificiais ou ANN's (*Artificial Neural Networks*), vem sendo bastante utilizada em processos químicos, principalmente para a identificação de sistemas ou para o emprego de técnicas de controle preditivo. Neste contexto, os modelos baseados em ANN's apresentam-se como uma poderosa ferramenta na modelagem de sistemas estáticos e dinâmicos, com grandes não-linearidades e tempo morto elevado, principalmente devido a duas fundamentais qualidades, a rápida adaptabilidade e a inerente capacidade de aproximação. As afirmações feitas neste parágrafo são compartilhadas por diversos pesquisadores ao longo dos anos, em diferentes áreas, como Psychogios e Ungar (1991), HUNT *et al.* (1992), De Souza Jr *et al.* (1996), Krothapally e Palanki (1997), Syu e Hou (1999), Horn (2001), Yu e Yu (2003), Zhang (2003), NG e Hussain (2004), dentre muitos outros que não foram aqui mencionados.

Neste trabalho, como modelo empírico para processo de polimerização em batelada do estireno, utilizou-se uma rede neural *feedforward* (FANN - *Feedforward Artificial Neural Network*). Este tipo de rede está entre as mais estudadas em processos de engenharia, principalmente por ser de fácil compreensão e implementação computacional, com uma simples definição matemática e com grande capacidade para aplicações em identificação/modelagem e controle de processos (Bhat *et al.*, 1990; Narendra e Parthasarathy, 1990; Psychogios e Ungar, 1991; McAvoy e Quin, 1992; Hunt *et al.*, 1992; Dong *et al.*, 1996).

Dentro das propriedades da FANN, um fator importantíssimo a ser considerado é a definição de seu tamanho. O tamanho é tecnicamente denominado arquitetura ou topologia. A arquitetura de uma FANN compreende o número de camadas e o número de neurônios que cada camada deve conter. Cada camada de uma FANN possui um propósito, sendo estes (Haykin, 1998):

- a) **Camada de Entrada:** responsável apenas por receber os padrões e transferi-los para a segunda camada., não é realizado processamento. Os neurônios desta camada, por apenas distribuir informações, são denominados neurônios inativos. Em uma FANN, exceto os neurônios na camada de entrada, todos os demais são ativos.
- b) **Camada(s) intermediária(s):** responsáveis por processar as informações da camada anterior. Cada neurônio na segunda camada recebe as saídas da primeira camada multiplicadas pelos pesos, procede a somatória e em seguida o valor obtido é passado pela função de ativação. O resultado obtido é então passado à camada seguinte.
- c) **Camada de Saída:** na camada de saída são realizados os últimos processamentos e os resultados finais são obtidos.

É importante citar que não existem técnicas formais para se determinar o número de camadas de uma rede neural, nem o número de neurônios que cada camada intermediária deve conter. Contudo, Hiecht e Nielsen, em 1989 (Fausett, 1994), mostraram que uma FANN com três camadas pode aproximar qualquer função contínua

com qualquer grau de precisão, desde que existam neurônios suficientes na camada intermediária. O número destes depende da qualidade que se deseja para a aproximação da rede sendo, na grande maioria dos casos, determinado de forma empírica. Este número não pode ser pequeno demais para haver uma aproximação pobre e nem grande demais, afim de gerar perda da generalidade da rede, fazendo com que até os ruídos sejam modelados. Hecht e Nielsen (Fausett, 1994) chegaram a propor que uma FANN representa bem uma função contínua, quando possui $((2 \cdot n_e) + 1)$ neurônios na camada intermediária, sendo n_e o número de neurônios da camada de entrada, contudo, esta metodologia não é referenciada para aplicações em identificação e/ou controle de processos.

Considerando especificamente a aplicação da FANN para a modelagem/identificação empírica de sistemas, o número de neurônios da camada de entrada da rede depende do número de variáveis relevantes para representar o processo. O número de neurônios da camada de saída depende do número de variáveis que se deseja avaliar, que correspondem, na maioria das vezes, nas saídas processo que devem ser determinadas. Para o processo que se deseja modelar, a função que representa a rede pode ser descrita pela Equação (4.1).

$$y(k+1) = f[y(k), y(k-1); U_1(k-d_1), U_2(k-d_2)] \quad (4.1)$$

onde f é a função que considera todos os processamentos da rede. $U_1(k-d_1)$ e $U_2(k-d_2)$ são, respectivamente, as entradas 1 e 2 do processo, com d_1 e d_2 sendo o tempo morto em relação a cada variável de entrada. $y(k)$ e $y(k-1)$ são, respectivamente, as saídas do processo nos instantes k e $k-1$, de um sistema MISO (*Multiple Input / Single Output*). No sistema de polimerização estudado, a variável de saída de interesse é a temperatura de reação, y , sendo esta controlada pela manipulação das aberturas das válvulas de controle de vazão de vapor, U_1 , e de controle de descarte de água quente da camisa e alimentação de água fria, U_2 . Ainda, o sistema está sujeito às restrições descritas pelas Equações (4.2) e (4.3).

$$\begin{cases} 1\text{volt} \leq U_1 \leq 5\text{volts} \\ 1\text{volt} \leq U_2 \leq 5\text{volts} \end{cases} \quad (4.2)$$

$$\text{Temperatura M\u00ednima} \leq y \leq \text{Temperatura M\u00e1xima} \quad (4.3)$$

Quando a abertura das v\u00e1lvulas for selecionada em 1 volt, significa que esta encontra-se completamente fechada e 5 volts indica 100% de abertura para as v\u00e1lvulas de controle de vaz\u00e3o. As restri\u00e7\u00f5es na temperatura obedecem os limites f\u00edsicos do sistema. Considerando que este n\u00e3o \u00e9 dotado de sistema de refrigera\u00e7\u00e3o, a menor temperatura que se consegue \u00e9 o equil\u00edbrio com a temperatura ambiente, sendo a maior o ponto de ebuli\u00e7\u00e3o da \u00e1gua, meio cont\u00ednuo utilizado na polimeriza\u00e7\u00e3o em suspens\u00e3o do estireno.

Neste trabalho, uma rede neural *feedforward* completamente interconectada com tr\u00eas camadas foi empregada como modelo emp\u00edrico do processo. A arquitetura da FANN utilizada \u00e9 mostrada na Figura 4.1.

Matematicamente, cada neur\u00f4nio \u00e9 um simples elemento processador. A uni\u00e3o de neur\u00f4nios em uma rede comp\u00f5e uma estrutura complexa com alta capacidade de processamento. Esta capacidade depende da disposi\u00e7\u00e3o e da quantidade de neur\u00f4nios na rede. Em uma FANN os neur\u00f4nios est\u00e3o dispostos em camadas onde as informa\u00e7\u00f5es s\u00e3o propagadas apenas para frente. A Figura 4.2 mostra, como exemplo, o processamento das informa\u00e7\u00f5es de um neur\u00f4nio “*i*” ativo da camada intermedi\u00e1ria, em rela\u00e7\u00e3o a suas entradas e sa\u00edda. Os pesos devem ser considerados como parte do pr\u00f3prio neur\u00f4nio e n\u00e3o s\u00e3o entradas deste. De modo semelhante a um neur\u00f4nio biol\u00f3gico, um neur\u00f4nio artificial s\u00f3 deve ser ativado quando o sinal resultante de todas as entradas aplicadas for superior a um limite m\u00ednimo. Este limite pode ser alterado pela inclus\u00e3o de um bias em cada neur\u00f4nio. O bias \u00e9 um peso alimentado com uma entrada constante, normalmente *um*, que pode ser ajustado por treinamento como qualquer outro peso da rede.

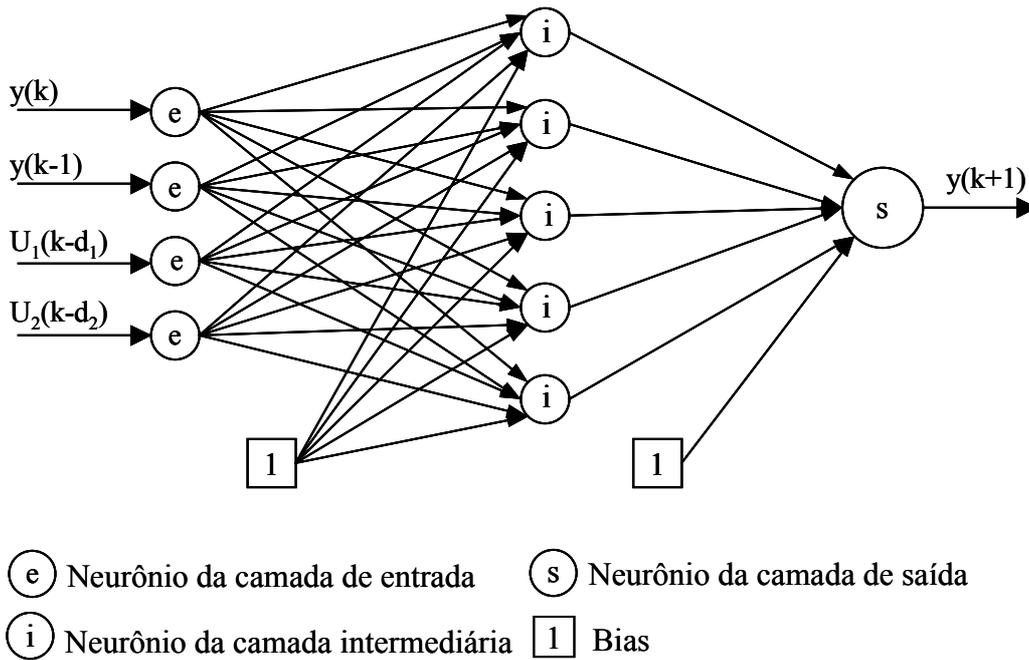


Figura 4.1 - Rede neural *feedforward* utilizada como modelo empírico do processo de polimerização do estireno.

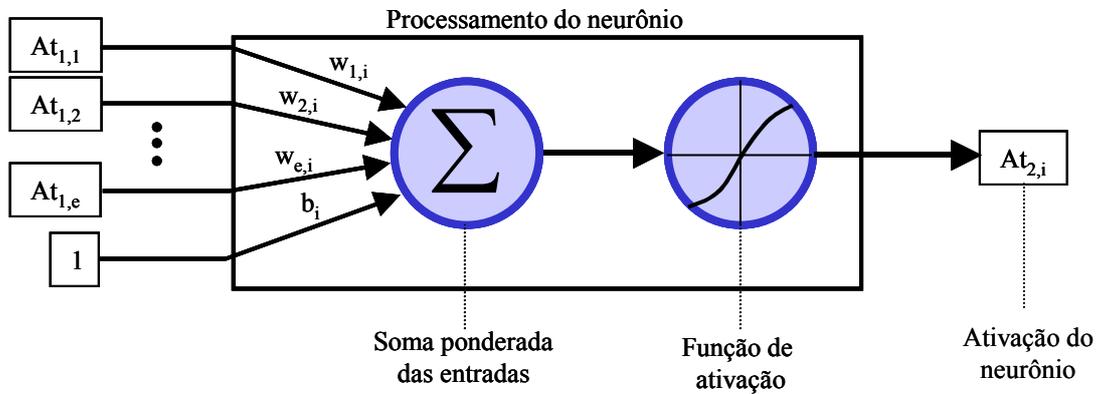


Figura 4.2 - O processamento de informações de um neurônio da camada intermediária.

A ativação calculada para cada neurônio da camada intermediária fica definida conforme a Equação (4.4).

$$At_{2,i} = f(x_i) \text{ com } i = 1, \dots, NNI \tag{4.4}$$

onde NNI é o número de neurônios da camada intermediária. A função de ativação utilizada para os neurônios da camada intermediária é a função tangente hiperbólica, dada pela Equação (4.5).

$$f(x_i) = \tanh x_i = \frac{1 - e^{-2x_i}}{1 + e^{-2x_i}} \quad (4.5)$$

com x_i determinado pela Equação (4.6).

$$x_i = b_i + \sum_{e=1}^{NNE} W_{e,i} \times At_{1,e} \quad (4.6)$$

onde NNE é o número de neurônios da camada de entrada. $W_{e,i}$ corresponde ao peso do neurônio “ i ” da camada intermediária conectado ao neurônio “ e ” da primeira camada, assim como $At_{1,e}$ a ativação de cada neurônio da primeira camada. b_i é o bias de cada neurônio “ i ” da camada intermediária.

A função *tanh* apresenta limites em $f(x) = 1,0$ para valores de x tendendo a $+\infty$ e apresenta limites em $f(x) = -1,0$ para valores de x tendendo a $-\infty$. Desta forma, os padrões de entrada da rede devem ser normalizados dentro desta faixa. De modo a evitar problemas com a saturação dos neurônios, utilizou-se uma normalização para os padrões de entrada da rede entre $-0,9$ e $+0,9$.

Para a última camada da rede utilizou-se uma função linear. A Equação (4.7) apresenta a função utilizada para o neurônio da terceira camada.

$$At_{3,s} = b_s + \sum_{i=1}^{NNI} W_{i,s} \times At_{2,i} \quad (4.7)$$

onde $W_{i,s}$ corresponde ao peso do neurônio “ s ” da última camada conectado com cada neurônio “ i ” da camada intermediária, $At_{2,i}$ a ativação de cada neurônio da segunda camada e b_s o bias de cada neurônio “ s ” da camada de saída.

4.1.1 – Treinamento da Rede Neural

O treinamento consiste no ajuste dos pesos da rede neural de modo a representar o sistema que se deseja modelar, tratando-se, portanto, em uma das etapas mais importantes de sua implementação. O algoritmo de treinamento a ser utilizado depende, primeiramente, do tipo de rede que se está utilizando e posteriormente do método de otimização que se deseja utilizar. Desde o início do desenvolvimento e das aplicações da FANN, vários métodos de treinamento foram desenvolvidos, sendo o avanço dos métodos de treinamento um dos principais fatores que levaram ao desenvolvimento das redes neurais.

O interesse em um mecanismo de aprendizagem foi iniciado por Hebb em 1949 (Fausett, 1994; Haykin, 1998), que propôs uma regra de aprendizagem conhecida hoje como “Regra de Aprendizagem Hebbiana”. Hebb demonstrou que a capacidade de aprendizagem em redes neurais pode ser conseguida através da variação dos pesos das conexões entre os neurônios. A regra de Hebb diz que, quando um estímulo de entrada influencia na produção de estímulo de saída, o peso da conexão entre os neurônios deve ser incrementado.

Roseblatt, em 1958, forneceu várias idéias a respeito dos *Perceptrons*, que são redes de neurônios de limiar baseado no modelo de McCulloch e Pitts (o neurônio recebe e produz um valor *booleano*, 0 ou 1). Roseblatt demonstrou que, se fossem acrescentadas sinapses ajustáveis (pesos), os neurônios artificiais de McCulloch e Pitts poderiam ser treinados para classificar certos tipos de padrões em duas categorias, dada sua saída binária (Fausett, 1994). O autor elaborou, ainda, uma arquitetura e algoritmo, chamados de *Back-Coupled* e *Back-Coupled Error Correction Algorithm*, respectivamente, capazes de adaptar os pesos para um conjunto de entradas de uma unidade de associação, de acordo com uma saída desejada. De início, como os pesos das conexões são aleatórios, a saída também é aleatória, mas, pelo ajuste gradual dos pesos, o *Perceptron* é treinado para fornecer saídas de maneira desejada.

Widrow e Hoff em 1960 desenvolveram o ADALINE (*Adaptive Linear Element*) e o MADALINE (*Many ADALINE*) *Perceptron* como um dispositivo prático para resolver tarefas de reconhecimento de padrões (Fausett, 1994). O ADALINE/MADALINE usou saídas analógicas em vez de binárias como originalmente proposto por McCulloch e Pitts. O algoritmo de aprendizagem desenvolvido é conhecido como Regra Delta de Widrow-Hoff, ou regra de correção do erro quadrático médio mínimo.

Tanto o algoritmo *back-couple error correction*, quanto a regra delta de Widrow-Hoff são métodos de aprendizagem para redes *Perceptron* de apenas uma camada de neurônios. Minsky e Papert estudaram estes algoritmos e publicaram, em 1969, o livro *Perceptrons*. Provaram formalmente que uma rede formada de uma única camada de neurônios, independente do algoritmo de aprendizagem, é capaz apenas de resolver o problema de associação de padrões quando os conjuntos de pares de padrões são linearmente separáveis (Soucek, 1991). Naquela época era conhecido que redes *Perceptron* com mais de uma camada de neurônios, chamadas de *MultiLayered Perceptrons*, ou ainda *Feedforward*, tinham o poder computacional de aprender padrões linearmente dependentes, contudo um algoritmo de aprendizagem que pudesse realizar tal associação era desconhecido. Os resultados e observações feitas por Minsky e Papert foram devastadores, e a abordagem conexionista ficou em segundo plano durante a década de 70 até o início da década de 80.

É razoável afirmar, portanto, que não ocorreu um maior desenvolvimento das redes neurais até a década de 80 foi devido à inexistência de um algoritmo de treinamento eficiente. Este também é um dos principais problemas enfrentados, até hoje, para a proposição de novos modelos e novas arquiteturas que utilizam os princípios das redes neurais. O problema das redes *Perceptron*, na resolução do problema da associação de padrões para um conjunto de padrões não-lineares, foi eliminado por Rumelhart, Hinton e Willians. A solução encontrada pelos autores foi a Regra Delta Generalizada, também conhecida como método *Backpropagation*.

O método *Backpropagation*, desenvolvido e aperfeiçoado por Rumelhart, Hilton, Williams e McClelland entre 1986 e 1988 (Fausett, 1994; Loesch e Sari, 1996; Haykin, 1998) é, até hoje, um dos mais adotados na solução de problemas com redes neurais em engenharia química, tanto para a identificação/modelagem quanto para controle de processos, embora possua algumas limitações (Bhat *et al.*, 1990; Chen, 1990; Psychogios e Ungar, 1991; McAvoy e Quin, 1992; De Souza Jr. *et al.* 1996; Baratti e Corti, 1997; Zhang *et al.*, 1998; Syu e Hou, 1999; Zhang, 2001; Kuroda e Kim, 2002). Como principais vantagens do método pode-se citar sua fácil implementação e dedução, apresentando um paralelismo inerente às redes neurais, além de produzir bons resultados em diversas aplicações. Em contrapartida, esta metodologia tem sérios problemas de convergência por mínimos locais, é lenta no período de treinamento e possui uma certa dificuldade em se estabelecer o número de neurônios que cada camada intermediária de uma FANN deve conter.

O algoritmo *recursive backpropagation* é baseado no cálculo das derivadas do erro quadrático em função de cada parâmetro da rede neural recorrente (RNN). Este algoritmo foi proposto para o treinamento de RNN por Williams e Zipser (1989). A maior limitação do método é o crescimento exponencial da quantidade de cálculos efetuados em função do número de parâmetros. Para cada parâmetro da rede, deve-se calcular a derivada cruzada do erro em relação a esse e a todos os outros parâmetros presentes. Além do *backpropagation in time* e do *recursive backpropagation* muitos outros algoritmos baseados em gradiente têm sido desenvolvidos (Pearlmutter, 1995).

Devido, principalmente, aos problemas de convergência por mínimos locais, que ocorrem frequentemente na aplicação do algoritmo *backpropagation* e suas variações, que utilizam métodos baseados em derivadas, recentemente outras técnicas vem sendo desenvolvidas e/ou aplicadas para o treinamento das FANN. Um dos algoritmos que vem sendo bastante utilizado é o método de otimização de Levenberg-Marquardt (Hussain e Ho, 2001; Tian *et al.*, 2001). O método permite que o treinamento seja feito de modo mais rápido, ou seja, em um menor número de iterações (aqui também conhecido por número de épocas, ou seja, o número de vezes que os padrões são apresentados à rede para o treinamento) e conseguindo minimizar a função para

próximo do mínimo global. O método encontra aplicações, inclusive, para o treinamento de redes de forma recorrente, muito empregadas em processos dinâmicos. Assim como o algoritmo *backpropagation*, o método de Levenberg-Marquardt também se encontra disponível no *Toolbox* do aplicativo MatLab® (*The MathWorks*®, inc.) (Demuth e Beale, 1996).

Como uma alternativa aos métodos de otimização determinísticos, dentre estes os métodos baseados no gradiente e Levenberg-Marquardt, os métodos estocásticos estão ganhando força no treinamento de redes neurais. Os primeiros métodos estocásticos utilizados no treinamento de redes neurais foram a *Máquina de Boltzmann* e o *Simulated Annealing* (Peterson e Anderson, 1987; Van Den Bout e Miller, 1989). A *Máquina de Boltzmann* tem garantia de convergir para o mínimo global, entretanto, o tempo requerido para encontrá-lo pode ser inaceitável, mesmo para redes de dimensões pequenas.

Dentre os métodos de otimização estocásticos, os algoritmos genéticos (GA's) tem se destacado no treinamento de redes neurais. Estes são uma classe de algoritmos de pesquisa baseados em mecanismos simplificados da seleção natural e da adaptação dos seres vivos (Goldberg, 1989). À medida que a complexidade do espaço de pesquisa aumenta, os algoritmos genéticos são uma alternativa atraente aos métodos baseados em gradiente. Nesta área, trabalhos envolvendo topologias tal como a FANN, de base radial ou recorrente podem ser encontrados (Claumann, 1999).

Considerando, principalmente, as propriedades ecléticas (facilidade de adaptação a diferentes tipos de problemas) e a habilidade dos GA's de tratarem problemas com grande complexidade de otimização, estes foram utilizados para o treinamento da FANN utilizada como modelo para o sistema de polimerização estudado neste trabalho. Utilizou-se um algoritmo genético com codificação real, baseado, originalmente, na ferramenta disponível no *Toolbox* do aplicativo MatLab® (*The MathWorks*®, inc.) (Houck *et al.*, 2003).

4.1.2 – Aplicação de um Algoritmo Genético em Codificação Real para o Treinamento da Rede Neural *Feedforward*

Os GA's são algoritmos de pesquisa baseados nos mecanismos de seleção natural e adaptação. Estes algoritmos operam com um conjunto de possíveis soluções, denominado "população", para determinação do ótimo. Os elementos da população são combinados através de uma troca de informações de modo a encontrar melhores soluções que as da população original. A troca de informações para determinação da nova população depende do valor da função objetivo, de tal forma que melhores soluções possuem maior possibilidade de serem combinadas. Desse processo obtém-se, em geral, soluções melhores que as originais e toda a população desloca-se em direção ao ótimo (Fleming e Purshouse, 2002; Kalogirou, 2003). O primeiro Algoritmo Genético foi descrito por Holland em 1975 (Goldberg, 1989) e foi inspirado em um mecanismo simplificado da adaptação natural dos seres vivos ao ambiente. A adaptação pode ser considerada um processo de modificação progressiva de uma população promovendo um melhor desempenho no ambiente. O ambiente, neste caso, é a função objetivo a ser otimizada.

Apesar de toda a teoria e conceitos para os GA's terem sido propostos, originalmente, para a codificação binária das *strings* (nos sistemas genéticos artificiais, as *strings* são análogas aos cromossomos nos sistemas biológicos, ou seja, onde se detém o conjunto das informações do sistema), atualmente, principalmente em sistemas com maior complexidade de otimização, costuma-se utilizar mais frequentemente os GA's em codificação real (Gao e Loney, 2001; Lin, 2003). Este fato, deve-se, em grande parte, às vantagens envolvidas neste tipo de codificação, como:

- a) Na codificação real não há necessidade de conversões de *strings* para avaliação da função objetivo pois cada gene corresponde a uma variável. Em codificação binária, vários genes (*bits*) são utilizados para representar uma única variável;

- b) O limite de precisão da solução obtida em codificação real é o da precisão da máquina. Em codificação binária este limite é baseado no número de bits utilizados na representação das variáveis;
- c) A utilização de codificação real permite um maior controle em relação à ação dos operadores genéticos nas *strings*, pois cada gene representa uma variável.

Pelas vantagens descritas da codificação real em relação à binária, e motivado pela aplicação de GA's em codificação real na resolução de problemas com grande dimensionalidade, como por exemplo o treinamento de redes neurais *feedforward*, optou-se por este tipo de codificação para o treinamento da FANN utilizada neste trabalho.

Um esquema do algoritmo genético em codificação real utilizado pode ser visto na Figura 4.3. Neste nota-se, em relação aos algoritmos em codificação binária, a ausência do procedimento de decodificação de *strings* e do procedimento para controle da *extrapolação* (se for utilizado o *crossover* intermediário) (Claumann, 1999). Em relação aos operadores, devem ser alterados, em relação à codificação binária, aqueles que trabalham no nível das *strings*, ou seja, a mutação e o *crossover*. O escalonamento e a seleção operam diretamente no *fitness* dos indivíduos e, portanto, serão os mesmos não importando o tipo de codificação.

O *fitness* é uma medida relativa de desempenho entre os elementos da população e pode ser determinado diretamente a partir do valor da função objetivo ou de algum critério baseado nela. No entanto, o *fitness* não pode, ou mesmo não deve em muitas situações, ser igualado a função objetivo. Como exemplo, o *fitness* não poderá ser igualado a função objetivo quando essa última assumir valores negativos pois o *fitness* representa uma medida de adaptação, e posteriormente será convertido em probabilidade.

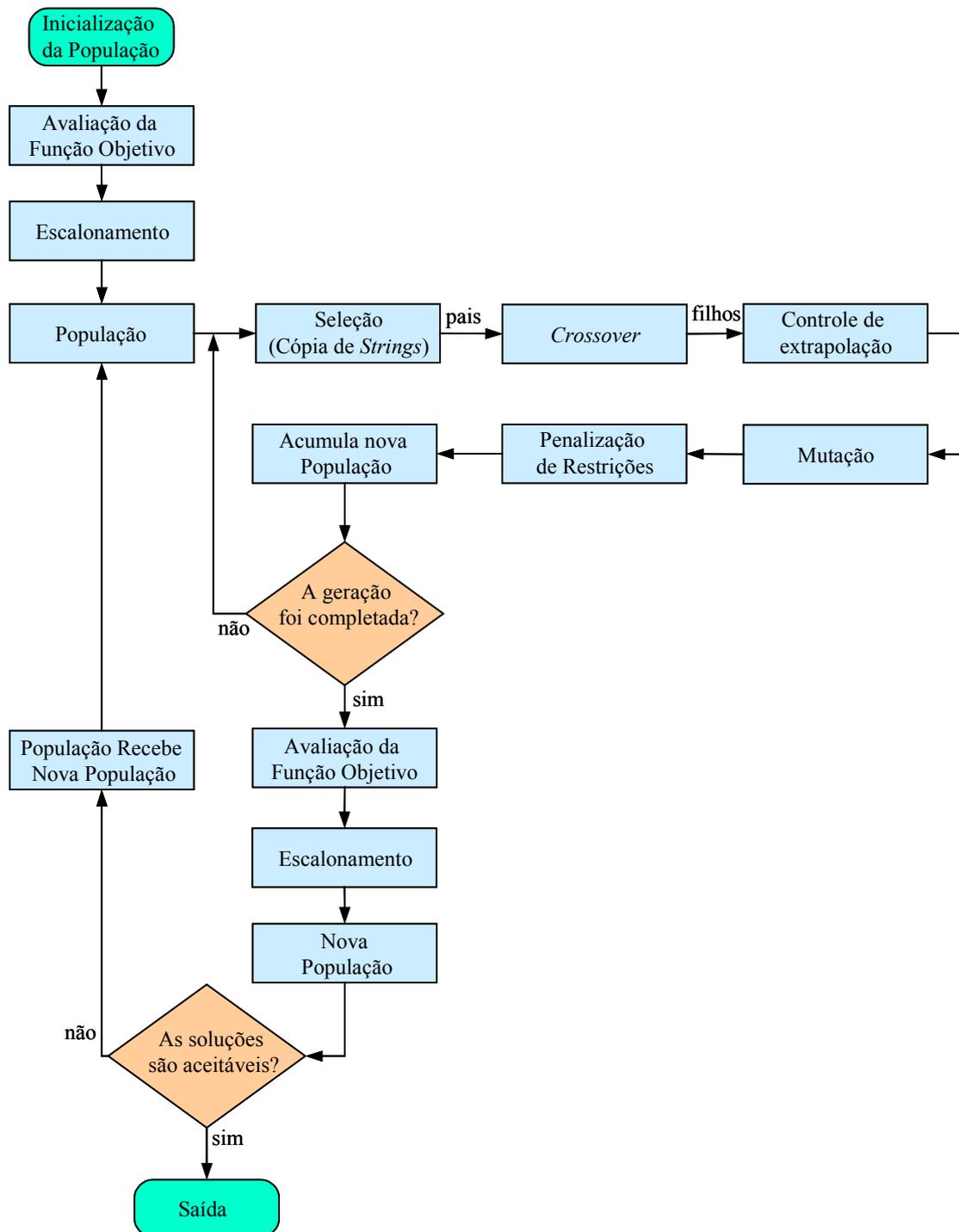


Figura 4.3 - Fluxograma do algoritmo genético em codificação real.

(Claumann, 1999)

Pela avaliação do algoritmo, conforme Figura 4.3, e pelo que foi exposto até o momento, percebe-se que para a construção de um código que representa um GA são necessários uma série de operadores, sendo os principais apresentados em seqüência:

- a) Seleção: A seleção é o operador que determina quais *strings* serão escolhidas para posterior troca de *bits* a partir do valor do *fitness* (Fleming e Purshouse, 2002). A seleção pode ser implementada de várias formas, no entanto, os melhores indivíduos sempre devem possuir maior possibilidade de serem selecionados em relação aos piores, permitindo que os genes dos melhores passem preferencialmente às próximas gerações. O operador mais comum de seleção é o método da *rolleta*, sendo o operador *tournament* também bastante utilizado (Goldberg, 1989).
- b) *Crossover*: O operador de *crossover* é responsável pela geração de novos indivíduos a partir da combinação dos indivíduos selecionados. Para decidir se o *crossover* deve ou não ser aplicado, efetua-se um sorteio cujo resultado dependerá do valor de um parâmetro conhecido por taxa de *crossover*. Quando se utilizam valores próximos a um para a taxa de *crossover* tem-se, na maior parte dos casos, a geração de filhos cujos genes são obtidos a partir das combinações dos pais. No outro extremo, para uma taxa de *crossover* próxima a zero, os filhos serão, em sua grande maioria, idênticos aos pais. Em geral, utilizam-se valores altos para este parâmetro, como por exemplo 0,95, pois valores pequenos tendem a diminuir a eficiência do algoritmo genético sem melhorar os resultados finais da otimização. Entre os operadores de *crossover* em codificação real mais comuns encontram-se: *crossover* discreto, plano, aritmético e intermediário (Herrera *et al.*, 1994; Claumann, 1999).
- c) Mutação: A mutação é um operador que tem por objetivo evitar a perda de diversidade genética da população. A mutação é necessária ao algoritmo genético pois a utilização apenas do *crossover* e seleção pode resultar na igualdade de um ou mais genes em todos os indivíduos da população. Nesta situação, caso o valor contido no gene que perdeu diversidade não corresponda ao ótimo, não será possível mudá-lo por *crossover* pois todas as *strings* possuem o mesmo valor, e qualquer cruzamento efetuado resultará na transferência da mesma carga genética dos pais para os filhos. A probabilidade que a mutação ocorra em um cromossomo é regulada pela taxa de mutação, sendo geralmente um valor pequeno, da ordem

de 1%, de modo a evitar que a otimização se torne um procedimento enumerativo (Kalogirou, 2003). Entre os operadores de mutação em codificação real mais comuns encontram-se: a mutação uniforme, por deslocamento e a exponencial (Goldberg, 1989; Herrera *et al.*, 1994; Claumann, 1999).

- d) Escalonamento: O escalonamento é um operador que tem por função manter a competição entre os indivíduos de uma população a níveis aceitáveis. O escalonamento pode ser utilizado conjuntamente com operadores que atribuem a probabilidade de seleção dos indivíduos de forma proporcional ao *fitness*, tal como a *rolleta*. Os operadores de escalonamento mais comumente utilizados são o linear, truncamento Sigma, lei de potência e procedimentos de *ranking* (Claumann, 1999).
- e) Elitismo: O elitismo é o operador que repassa os melhores indivíduos da população de uma geração para a próxima sem que estes sofram qualquer tipo de alteração. No GA, um excelente indivíduo pode aparecer na população em determinada geração e ser perdido devido ao caráter estocástico do método. Neste caso, muitas gerações podem ser necessárias para que seja encontrado outro semelhante. Para não perder os melhores indivíduos da população em determinada geração, costuma-se repassá-los diretamente para a próxima geração sem que sejam alterados por *crossover* ou mutação. O número de indivíduos repassados deve ser uma pequena fração da população pois um elitismo elevado pode levar a convergência prematura do GA. O valor recomendado está em torno de 5 a 10 % da população (Montana, 1995).

Claumann (1999) realizou um estudo sobre o desempenho dos diversos operadores genéticos para a otimização dos pesos de uma rede *feedforward* de modo que esta fosse capaz de representar um conjunto de *benchmarks*, normalmente encontrados na literatura especializada para este tipo de teste de eficiência. Os *benchmarks* de otimização em algoritmos genéticos são problemas com as seguintes características: unimodalidade, multimodalidade, descontinuidades, alta interação entre variáveis etc. A partir dos testes realizados, obteve uma configuração para os operadores

do GA que apresentaram melhor desempenho. Esta configuração corresponde ao *crossover* intermediário e mutação exponencial. Considerando estas análises, estes operadores serão utilizados neste trabalho tanto para o treinamento *off line* da FANN, quanto em sua adaptação *on line*. Para completar, os demais operadores adotados foram o escalonamento tipo truncamento sigma, seleção pelo método da *rolleta* e o elitismo proposto por Montana (1995).

No operador *crossover* intermediário cada gene de um filho é gerado de acordo com a Equação (4.8).

$$\text{Filho}[i] = \text{Pai}_1[i] + \alpha (\text{Pai}_2[i] - \text{Pai}_1[i]) \quad (4.8)$$

onde:

i = posição na *string*, valor pode variar entre [1, comprimento da *string*];

Filho[i] = Valor do i -ésimo gene para o filho gerado;

Pai_1[i], Pai_2[i] = Valor do i -ésimo gene no primeiro e segundo pais.

O valor α pode ser escolhido aleatoriamente no intervalo $[-d; 1+d]$, sendo que, normalmente utiliza-se $d = 0,25$. Neste caso α poderia variar entre $[-0,25; 1,25]$. Quando α assume um valor entre 0 e 1 o *crossover* intermediário gera o filho através de uma interpolação. Para α menor que zero ou maior que um atribui-se a cada gene do filho um valor que está fora do intervalo delimitado pelo gene dos pais que o geraram (extrapolação).

A mutação exponencial é uma variante da mutação por deslocamento. A diferença básica é a forma de como se calcula o valor a ser adicionado em cada gene. No caso da mutação exponencial, sorteia-se para cada gene um valor a partir de uma distribuição de probabilidade exponencial com média zero. Dessa forma, tem-se uma maior possibilidade de somar valores pequenos e uma menor possibilidade de somar valores elevados a cada gene que sofre a mutação. Deve-se utilizar uma taxa de mutação pequena para evitar pesquisa enumerativa.

O operador de escalonamento truncamento sigma utiliza-se da variância da população para transformar o *fitness*, de acordo com a Equação (4.9).

$$F = \max [f - (f_{med} - c \cdot \sigma), 0] \quad (4.9)$$

onde:

F = *fitness* escalonado;

f = *fitness* natural;

f_{med} = *fitness* médio da população;

c = constante; normalmente entre 1 e 3;

σ = variância da população.

O operador de seleção por *rolleta*, inicialmente, atribui para cada indivíduo da população uma probabilidade de seleção proporcional ao valor do seu *fitness*. Para transformar o *fitness* em probabilidade de seleção simplesmente calcula-se o somatório do *fitness* de todos os elementos e efetua-se uma normalização, conforme a Equação (4.10). Em seguida, escolhe-se aleatoriamente um indivíduo da população, sendo que, a chance de cada um depende de sua probabilidade de seleção. Como a *rolleta* só seleciona um indivíduo por vez, este operador deve ser aplicado um número de vezes igual ao número de indivíduos da população. Devido à natureza estocástica da *rolleta*, os elementos mais adaptados da população nem sempre serão selecionados, no entanto, é mais provável que o sejam.

$$P_i = \frac{F_i}{\sum_{j=1}^{Pop} F_j} \quad (4.10)$$

onde:

P_i = probabilidade de seleção do indivíduo i ;

F_i e F_j = *fitness* escalonado do indivíduo i e de cada elemento da população, respectivamente;

Pop = tamanho da população.

Definidos os operadores utilizados pelo GA, a próxima etapa compreende na codificação dos pesos da FANN no formato de um cromossomo e na definição de seus parâmetros. A codificação dos pesos da rede *fedforward* utilizada na forma de um cromossomo pode ser observada na Figura 4.4. Portanto, o número de parâmetros a serem determinados, que corresponderão ao número de genes no cromossomo, é idêntico ao número total de pesos mais o número de *bias* da FANN. Desta forma, o número de genes pode ser determinado pela Equação (4.11).

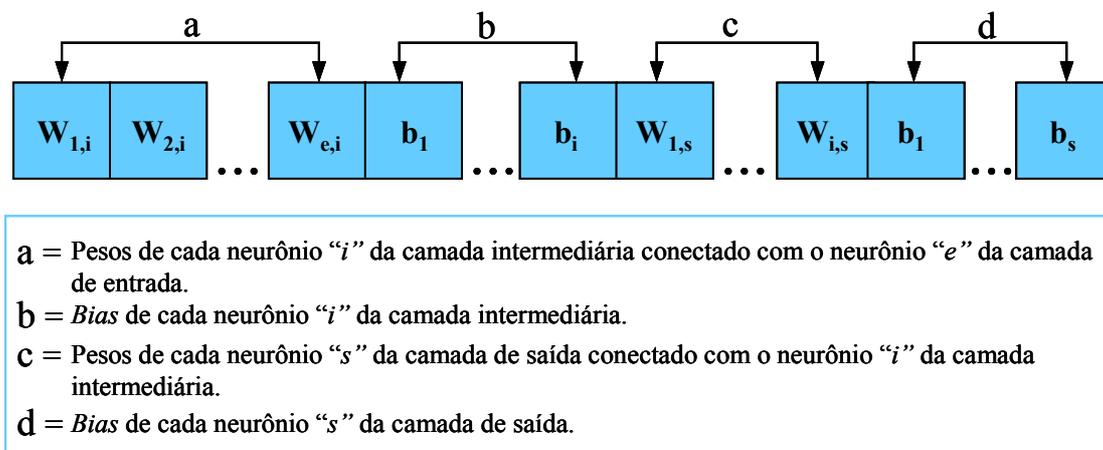


Figura 4.4 - Codificação da FANN na forma de um cromossomo.

$$N_{par} = NNI \left(NNE + NNS + \frac{NNS}{NNI} + 1 \right) \quad (4.11)$$

onde N_{par} é o número de parâmetros para otimização (número de genes do cromossomo) e NNE , NNI e NNS o número de neurônios da camada de entrada, intermediária e saída da rede, respectivamente.

Neste trabalho, uma outra abordagem para o treinamento da FANN também foi adotada. Nesta, o treinamento é realizado pela união do GA e do método de Mínimos quadrados, tendo-se, portanto, um algoritmo híbrido entre um método estocástico e um determinístico, respectivamente. Neste caso, os pesos dos neurônios da camada intermediária, incluindo os *bias* destes, foram determinados utilizando-se o GA, enquanto que os pesos dos neurônios da camada de saída, incluindo o *bias*, foram, em

seqüência, determinados pelo método de mínimos quadrados. É importante lembrar que, neste trabalho, os neurônios da camada intermediária são não lineares, utilizam a função de ativação tangente hiperbólica, e os neurônios da camada de saída são lineares, permitindo assim o emprego do método de mínimos quadrados lineares. Desta forma, o cromossomo do GA é construído conforme mostra a Figura 4.5 e o número de parâmetros, $N_{Par,1}$, a ser otimizado por este método (número de genes do cromossomo) é dado pela Equação (4.12). O número de parâmetros a ser otimizado pelo método de mínimos quadrados, $N_{Par,2}$, é dado pela Equação (4.13). Logicamente, o número total de parâmetros a serem estimados é dado pela soma de $N_{Par,1}$ e $N_{Par,2}$.

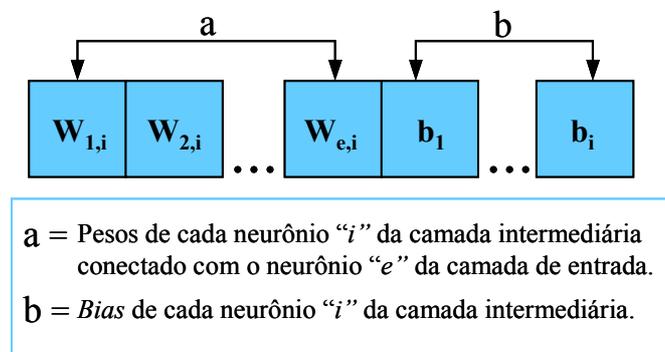


Figura 4.5 - Codificação dos pesos da camada intermediária da FANN na forma de um cromossomo.

$$N_{Par,1} = NNI(NNE + 1) \quad (4.12)$$

$$N_{Par,2} = NNS(NNI + 1) \quad (4.13)$$

Utilizou-se uma configuração em série entre o GA e o método de mínimos quadrados para a composição do sistema híbrido, para o treinamento da FANN, conforme mostra o fluxograma do algoritmo apresentado pela Figura 4.6. Considerando-se que a dimensão do problema para a estimação dos pesos pelo GA diminuiu e que, no passo seguido pela determinação dos pesos dos neurônios lineares pelo método de mínimos quadrados a solução encontra-se mais próxima do ótimo, espera-se que esta configuração obtenha melhores resultados que a aplicação isolada do

algoritmo genético. Há de se considerar também que o método de mínimos quadrados lineares sempre leva à melhor solução possível para a otimização.

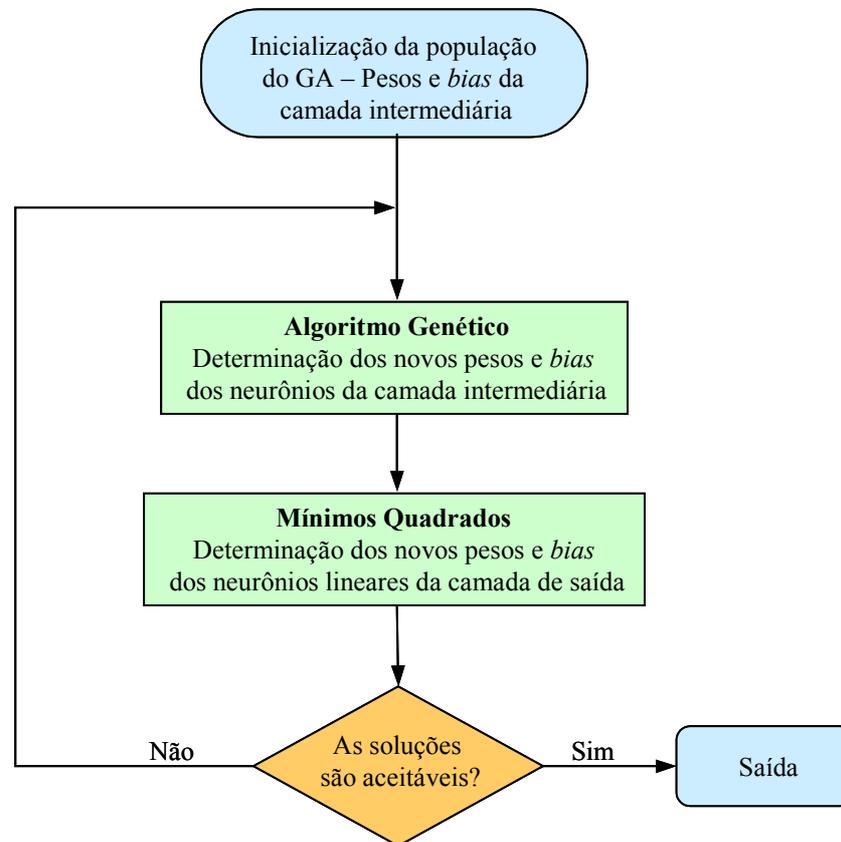


Figura 4.6 - Fluxograma do algoritmo para o sistema híbrido utilizado no treinamento da FANN.

4.1.3 – Adaptação *On-line* dos Pesos da Rede

Conforme mencionado na seção anterior, os dados utilizados como padrões para o treinamento *off-line* da FANN, que será utilizada como modelo empírico do sistema de polimerização do estireno, foram obtidos para o sistema sem reação química, utilizando-se apenas água como fluido para preenchimento do volume do reator. Obviamente, este modelo irá apresentar grandes falhas se utilizado para representar a dinâmica do sistema enquanto se realiza a polimerização. A modificação da dinâmica

irá ocorrer principalmente por dois motivos: primeiramente, pelo ΔH de reação (a reação de polimerização do estireno é um processo exotérmico) e também pela modificação da capacidade calorífica, dado que, ao invés de apenas água, se tem partículas de polímero/monômero em suspensão, com significativa variação desta razão durante o avanço da reação. Além disso, a que se considerar outras perturbações, como a variação da pressão de vapor da caldeira e variação da pressão da água utilizada como fluido refrigerante do processo.

Por todos os motivos apresentados, fica bastante clara a necessidade de uma metodologia para a adaptação dos pesos da rede, de modo a se ter uma melhor representação da dinâmica do sistema. Outro fator de grande relevância para esta decisão se deve à utilização de uma rede estática como modelo, conjugado ao fato da inexistência de estado estacionário, característica inerente a este tipo de processo.

Na Seção 3.6 foram apresentados alguns trabalhos que, por utilizarem modelos empíricos para a identificação de sistemas de polimerização, também obtiveram melhor desempenho dos controladores pela adaptação *on-line* dos parâmetros de seus modelos. Neste campo, diversas técnicas de otimização podem ser empregadas, conforme observado, deste o método de mínimos quadrados recursivos até métodos baseados em algoritmos evolucionários, como é o caso dos GA's. Pelo fato de se ter utilizado este último para o treinamento *off-line* da FANN e principalmente pela sua capacidade e facilidade de utilização, este será também utilizado para o treinamento *on-line* da rede neste trabalho.

Considerando que a rede é utilizada como modelo de previsão para o controlador preditivo, espera-se que ela tenha melhor desempenho se treinada de forma recorrente, já que é desta forma a sua utilização no algoritmo de controle. Assim sendo, apesar do treinamento *off-line* ter sido feito de forma estática, o ajuste dos pesos *on-line* será realizado de forma recorrente. A facilidade de generalização do GA permite que o algoritmo seja desenvolvido desta forma, sendo o nível de dificuldade bem superior caso fosse empregada outra técnica de otimização, principalmente as baseadas em gradiente.

A Figura 4.7 apresenta a forma de representação da FANN e de apresentação dos padrões para o treinamento de forma recorrente, utilizado para a adaptação *on-line* dos pesos. Percebe-se que a saída determinada pela rede é utilizada como padrão de entrada, ou seja, não se utiliza a saída real do processo como entrada para a rede, o que caracteriza uma representação recorrente para a mesma. J , na figura, representa o tamanho da janela de pontos (número de padrões) utilizada para o treinamento, obtidos do histórico do processo em andamento. No caso do sistema estudado utilizou-se uma janela de 40 padrões, ou seja, considerando-se o instante atual, k , os $(40 + \max(d_1, d_2))$ pontos passados foram armazenados para o treinamento.

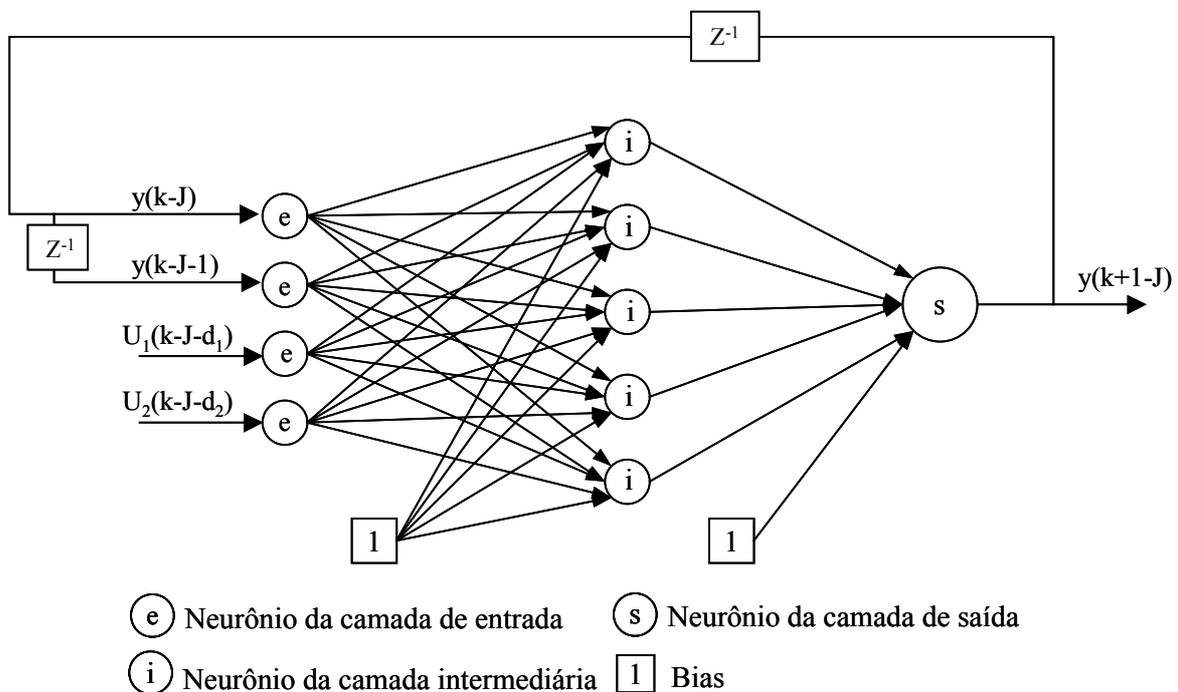


Figura 4.7 - FANN com a representação utilizada no treinamento recorrente.

Levando-se em consideração que a adaptação dos pesos se faz necessária devido aos desvios (já mencionados) que ocorrem em relação ao modelo obtido pelo treinamento *off-line*, é de se esperar que estes não ocorram de forma tão pronunciada em intervalos de tempo curtos. Assim sendo, é lógico concluir que não há a necessidade de adaptação de todos os pesos da FANN, além de não se ter alterações significativas destes em relação a dois intervalos consecutivos de amostragem. Portanto, os valores

obtidos pelo treinamento *off-line* podem ser utilizados como ponto de partida para o início da adaptação.

A partir destas considerações, optou-se pela adaptação apenas dos pesos e *bias* que fazem parte do neurônio de saída da FANN. Desta forma, o cromossomo do GA é construído conforme mostra a Figura 4.8 e o número de parâmetros a ser otimizado (número de genes do cromossomo) é dado pela Equação (4.14). No caso deste trabalho, que se tem 5 neurônios na camada intermediária (*NNI*) e um na camada de saída (*NNS*), há um total de 6 parâmetros para otimização. Portanto, um número bem menor que se todos os pesos e *bias* fossem otimizados, um total, neste trabalho, de 31, exigindo, assim, um menor esforço de processamento computacional.

$$N_{par} = NNS(NNI + 1) \quad (4.14)$$

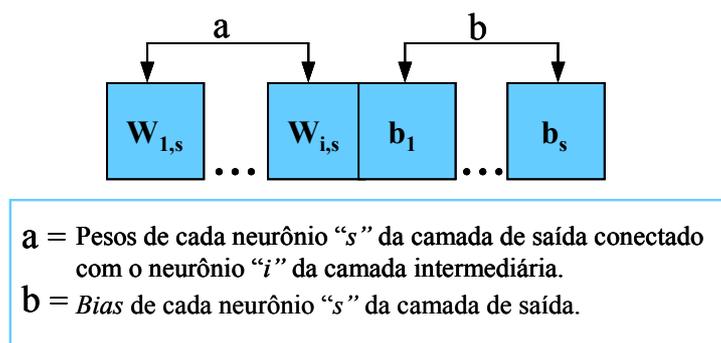


Figura 4.8 - Codificação dos pesos da camada de saída da FANN na forma de um cromossomo.

Quando se trata de otimização *on-line*, o fator tempo deve ser uma preocupação constante, considerando que o valor ótimo, ou próximo deste, para os parâmetros devem ser encontrados em um intervalo menor que o intervalo de tempo utilizado para a amostragem e implementação das ações de controle.

O espaço de busca dos pesos (a faixa de variação destes) é determinado a cada novo intervalo, sempre partindo-se dos parâmetros utilizados no intervalo passado. A definição, então, dos limites que irão determinar a faixa de variação dos pesos e *bias* da FANN é dada pela Equação (4.15).

$$\begin{cases} L_{Sup,i} = \gamma_i + \delta \\ L_{Inf,i} = \gamma_i - \delta \end{cases} \quad (4.15)$$

onde $L_{Sup,i}$ e $L_{Inf,i}$ denotam os limites superior e inferior de cada parâmetro (pesos e *bias*), respectivamente, para a definição do espaço de busca para a otimização pelo GA. A variável γ_i define os valores de cada parâmetro i utilizado no intervalo passado. O valor de δ irá definir o tamanho do espaço de busca. Neste trabalho utilizou-se $\delta=0,15$. Este procedimento torna o processo adaptativo mais ágil, de forma que não parte-se de valores aleatórios para proceder a otimização e sim de valores que estão, de certa forma, próximo ao ótimo.

A codificação do GA utilizada foi a mesma que para o treinamento *off-line* da rede. Para a aplicação *on-line* utilizou-se o algoritmo codificado em linguagem *Object Pascal*, com a programação efetuada no compilador *Borland Delphi®*. Uma população de 100 indivíduos foi utilizada para o GA e, de acordo com a capacidade do PC instalado na planta para a aquisição de dados de implementação da estratégia de controle, 140 gerações pode ser utilizado pelo método sem prejudicar o processamento das demais atividades do controlador no tempo disponível.

Como não é possível garantir que a rede obtida pela adaptação dos parâmetros, em cada novo intervalo para as 140 gerações, seja sempre melhor que a que foi implementada em um instante passado, ou mesmo que a que foi treinada *off-line*, um algoritmo foi desenvolvido de modo a evitar que, em determinado momento, se utilize parâmetros que possam levar a um pior desempenho para o modelo. Isto poderia causar divergência na solução, já que os parâmetros são adaptados a partir dos valores obtidos em um instante passado, com riscos de tornar o sistema de controle instável. O algoritmo foi desenvolvido tomando-se como princípio que, em hipótese alguma, um modelo com ajuste pior que o realizado por treinamento *off-line* poderia ser utilizado. Desta forma, considerando-se que, se um modelo melhor é obtido, os valores dos parâmetros deste é que serão utilizados em um intervalo futuro como condição inicial para a nova adaptação, vê-se a necessidade de trabalhar com um conjunto de três modelos em paralelo, sendo:

- a) *Rede 1*: Este é o modelo obtido pelo treinamento *off-line*. Não sofre qualquer alteração/adaptação ao longo de todo o tempo de operação do sistema.
- b) *Rede 2*: Este modelo sofre, a cada intervalo, adaptação de seus parâmetros (pesos e *bias* dos neurônios da camada de saída). A adaptação sempre parte dos melhores parâmetros entre as redes concorrentes.
- c) *Rede 3*: Esta, a cada instante, sempre recebe os parâmetros do melhor entre os três modelos. A *Rede 1*, que não sofre adaptação, a *Rede 2*, que é constantemente adaptada e a melhor rede utilizada no intervalo passado, *Rede 3*.

Todas as análises e considerações feitas estão baseadas na janela de padrões utilizados para o treinamento/adaptação. O critério para decidir qual é o melhor dentre os três modelos baseia-se na soma do erro médio quadrático, Equação (4.16), para o conjunto de padrões considerado na janela. Considera-se, naturalmente, que o modelo que apresentar menor soma do erro seja o que deverá ser utilizado na lei de controle como modelo de previsão. A Figura 4.9 apresenta o algoritmo utilizado para a adaptação *on-line* do modelo empírico do processo, onde SEM_{Q_1} , SEM_{Q_2} e SEM_{Q_3} são o somatório do erro médio quadrático para a Rede 1, Rede 2 e Rede 3, respectivamente.

$$SEM_{Q} = \sum_{i=1}^J (y_{real,i} - y_{pred,i})^2 \quad (4.16)$$

onde y_{real} é a saída real do processo, y_{pred} é o valor previsto pelo modelo e J é o tamanho da janela padrões.

O algoritmo de otimização, proposto desta forma, tem como principal objetivo a adaptação dos parâmetros da rede de forma a garantir a robustez do modelo em conjunto com o controlador preditivo.

4.2 – A Lei de Controle

A técnica baseada no controle preditivo vem sendo largamente estudada para aplicações em sistemas não lineares, principalmente se consideradas as últimas duas décadas (Garcia *et al.*, 1989; Camacho e Bordons, 1994; Özan *et al.*, 1998; Seki *et al.*, 2001; Bindlish e Rawlings, 2003). Diversos esquemas para o controle preditivo foram propostos, porém todos são fundamentados em algumas idéias, sendo as principais:

- a) As saídas futuras de um processo entre os horizontes N_1 e N_2 , chamados de horizontes mínimo e máximo de predição, são preditas a cada instante de tempo k utilizando o modelo do processo. Estas saídas preditas, $y(k+i|k)$, para $i = N_1 \dots N_2$, dependem dos valores conhecidos no instante k (entradas e saídas passadas) e dos futuros sinais de controle $U_j(k+i|k)$, com $j = 1 \dots N$ (número de variáveis manipuladas) e $i = 0 \dots N_u$ (*horizonte de controle*), que devem ser determinados;
- b) O conjunto de futuras ações de controle é calculado otimizando algum critério de forma a manter o processo o mais próximo possível de uma trajetória de referência $w(k+i)$, que pode ser o próprio *set point* ou, em geral, uma trajetória suave de mudança de *set point*;
- c) Normalmente, aplica-se ao processo apenas o primeiro sinal de controle da seqüência calculada, a cada intervalo de tempo. Esta estratégia é adotada pois a qualidade da previsão do modelo deteriora a medida que aumenta o horizonte de predição.

O critério de otimização mais empregado é o erro quadrático entre a saída predita e a estipulada pela trajetória de referência, conforme a Equação (3.74), utilizada por Özan *et al.* (1998). A trajetória de referência é determinada de acordo com a Equação (3.75).

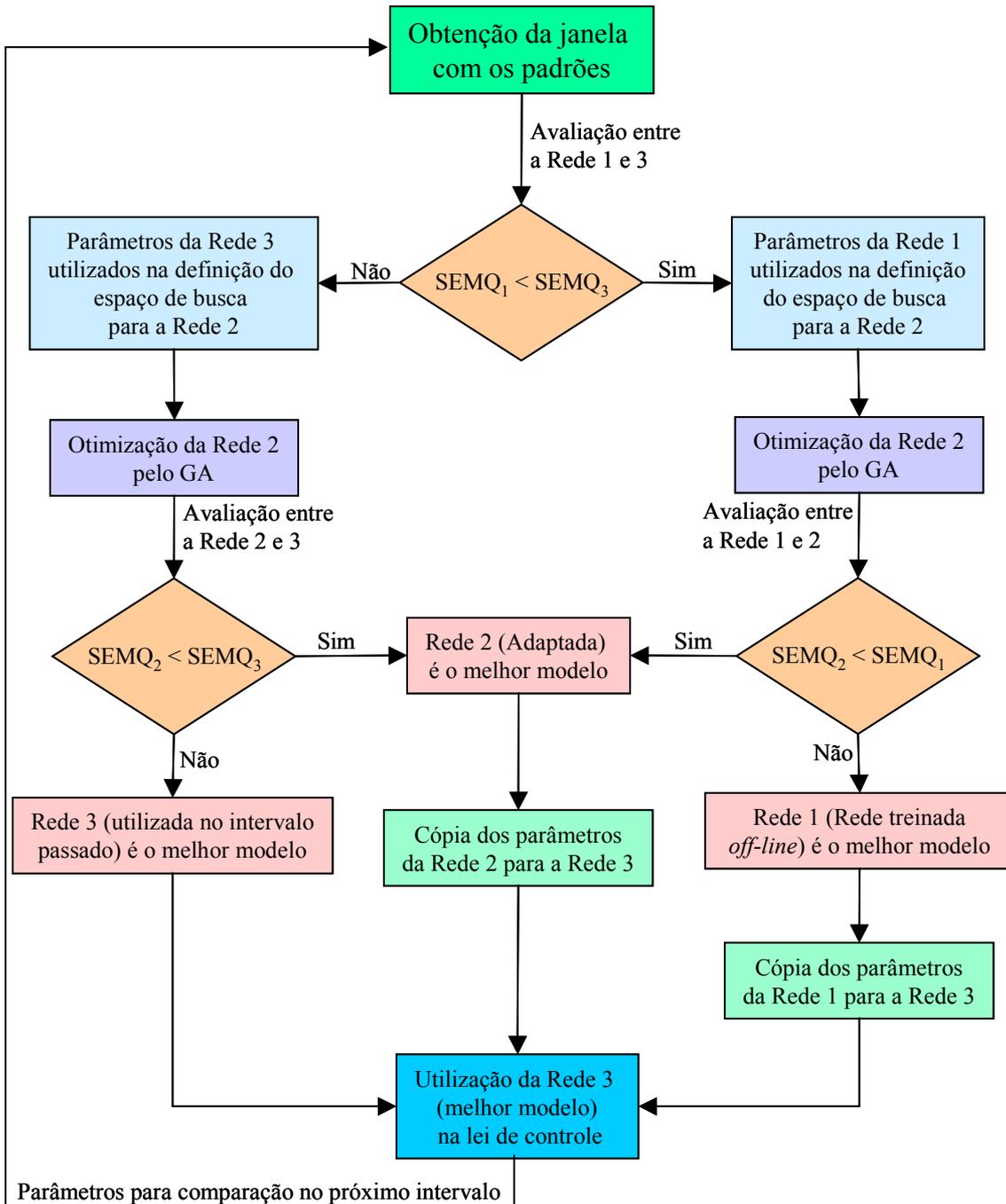


Figura 4.9 - Algoritmo utilizado para a adaptação *on-line* do modelo empírico.

Neste trabalho, a lei de controle foi implementada em um sistema MISO, ou seja, mais de uma entrada para o processo deverá ser determinada. Para ser mais preciso, tem-se duas variáveis de entrada (variáveis manipuladas): a abertura da válvula

de controle de vazão de vapor (U_1) e a abertura da válvula que permite a entrada de água de refrigeração (U_2).

Um fator muito importante a ser considerado é o consumo de vapor. Logicamente, em qualquer processo industrial, objetiva-se minimizar o consumo de vapor, pois resulta em grande economia de energia, além de não necessitar de um equipamento de geração de maior porte. Com base nestas premissas, a Equação (4.17) foi proposta como uma variante da Equação (3.74), para a função utilizada como critério de otimização.

$$J(N_1, N_2, N_u) = E \left\{ \begin{aligned} & \sum_{j=N_1}^{N_2} (y(k+j) - w(k+j))^2 + \lambda_1 \sum_{j=1}^{N_u} (\Delta U_1(k+j-1))^2 + \\ & + \lambda_2 \sum_{j=1}^{N_u} (\Delta U_2(k+j-1))^2 + \lambda_C \sum_{j=1}^{N_u} ((U_1 - 1)(k+j-1))^2 \end{aligned} \right\} \quad (4.17)$$

O objetivo, ao minimizar a Equação (4.17), é fazer com que a saída futura $y(k+j|k)$ siga a referência $w(k+j)$ e, ao mesmo tempo, os esforços de controle $\Delta U_i(k+j-1)$ sejam minimizados. Observando a Equação (4.17), percebe-se que essa possui alguns graus de liberdade (N_1 , N_2 , N_u , λ_1 , λ_2 , e λ_C) que podem ser modificados para obter o comportamento desejado do sistema controlado. O significado de N_1 e N_2 é bastante intuitivo. Eles indicam o intervalo de tempo que é desejável que a saída siga a referência. Se N_1 é definido com um valor alto significa que os erros nos primeiros instantes não são importantes. O coeficiente λ_C determina a importância que a abertura da válvula monitorada pela ação U_1 , neste caso a válvula de controle da vazão de vapor, possui para a minimização da função custo. Quanto maior o valor de λ_C mais importância terá o consumo de vapor para a função objetivo, em outras palavras, valores grandes de λ_C tentem a fazer com que se tenha um menor consumo de vapor. Deve-se, no entanto, ter o cuidado para que o termo que regula o consumo não tenha importância muito superior em relação aos outros termos da equação, o que tornaria o controle ineficiente. As ações de controle determinadas estão sujeitas às restrições conforme a Equação (4.2).

Para a obtenção dos valores ótimos para as ações de controle, ou seja, valores para os quais se tem o mínimo da função custo, Equação (4.17), o método de pesquisa enumerativo foi utilizado. Neste caso, um intervalo de 0,05 volts foi empregado para as ações U_1 e U_2 . Este valor foi obtido de modo empírico, a partir de observações feitas no estado do sistema para variações desta magnitude. Assim, um espaço de busca discreto para a otimização é obtido e o número de pontos (Np) de pesquisa, para uma variável, é definido de acordo com a Equação (4.18), considerando um intervalo genérico δ_U . Para duas variáveis, com mesmos limites, o número de pontos é determinado por Np^2 .

$$Np = \frac{U_{\max} - U_{\min}}{\delta_U} \quad (4.18)$$

O diagrama de blocos que apresenta, de forma simplificada, o sistema de controle preditivo, utilizado para o processo de polimerização em suspensão do estireno, é ilustrado na Figura 4.10.

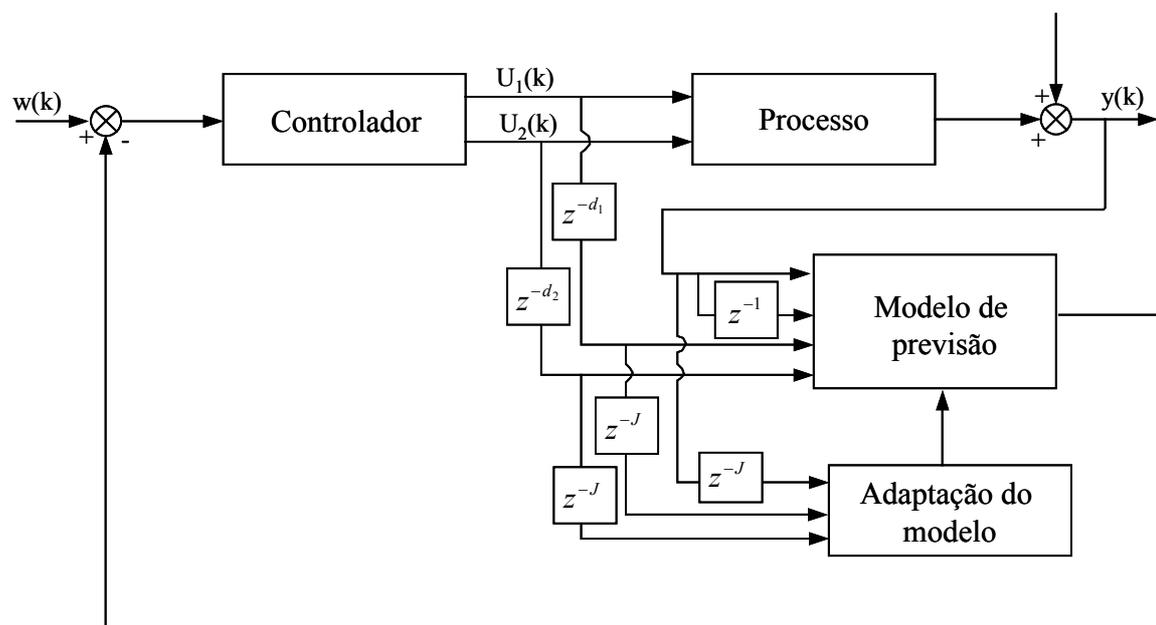


Figura 4.10 - Diagrama de blocos simplificado do sistema de controle preditivo.

5. Metodologia para a Otimização e Controle do Peso Molecular Médio do Poliestireno

Neste capítulo apresenta-se uma metodologia para se determinar as condições de operação de um reator de polimerização, operando em regime de batelada, que conduz à produção de EPS com as propriedades pré-definidas, com a maior conversão possível e em um tempo de ciclo considerado econômico. Na Seção 3.5 fez-se uma revisão dos principais métodos e critérios para a otimização da distribuição de pesos moleculares do polímero e, dentre as ferramentas matemáticas que podem ser utilizadas, optou-se pelo método de Powell.

O método de Powell (Kuester e Mize, 1973) baseia-se na determinação dos parâmetros que minimizam uma função objetivo multivariável não-linear, conforme a Equação (5.1).

$$F = E\{X_1, X_2, \dots, X_N\} \quad (5.1)$$

onde X_N são as variáveis a serem determinadas para a otimização, ou seja, que minimizam a função F .

Para otimizar a distribuição de pesos moleculares duas variáveis devem ser consideradas na função objetivo: O peso molecular médio ponderal e o índice de polidispersão. Considerando a técnica para a determinação experimental do peso molecular médio do polímero, apresentada na Seção 6.3.3, não é possível obter o índice de polidispersão e, desta forma, não se considerou esta variável na função objetivo. Portanto, a função objetivo, em função apenas do peso molecular médio ponderal, é determinada pela Equação (5.2).

$$F = \left(\frac{M_w - M_{wd}}{M_{wd}} \right)^2 \quad (5.2)$$

onde M_{wd} é o peso molecular médio ponderal desejado.

Basicamente, o algoritmo do método de Powell pode ser descrito de acordo com a Figura 5.1.

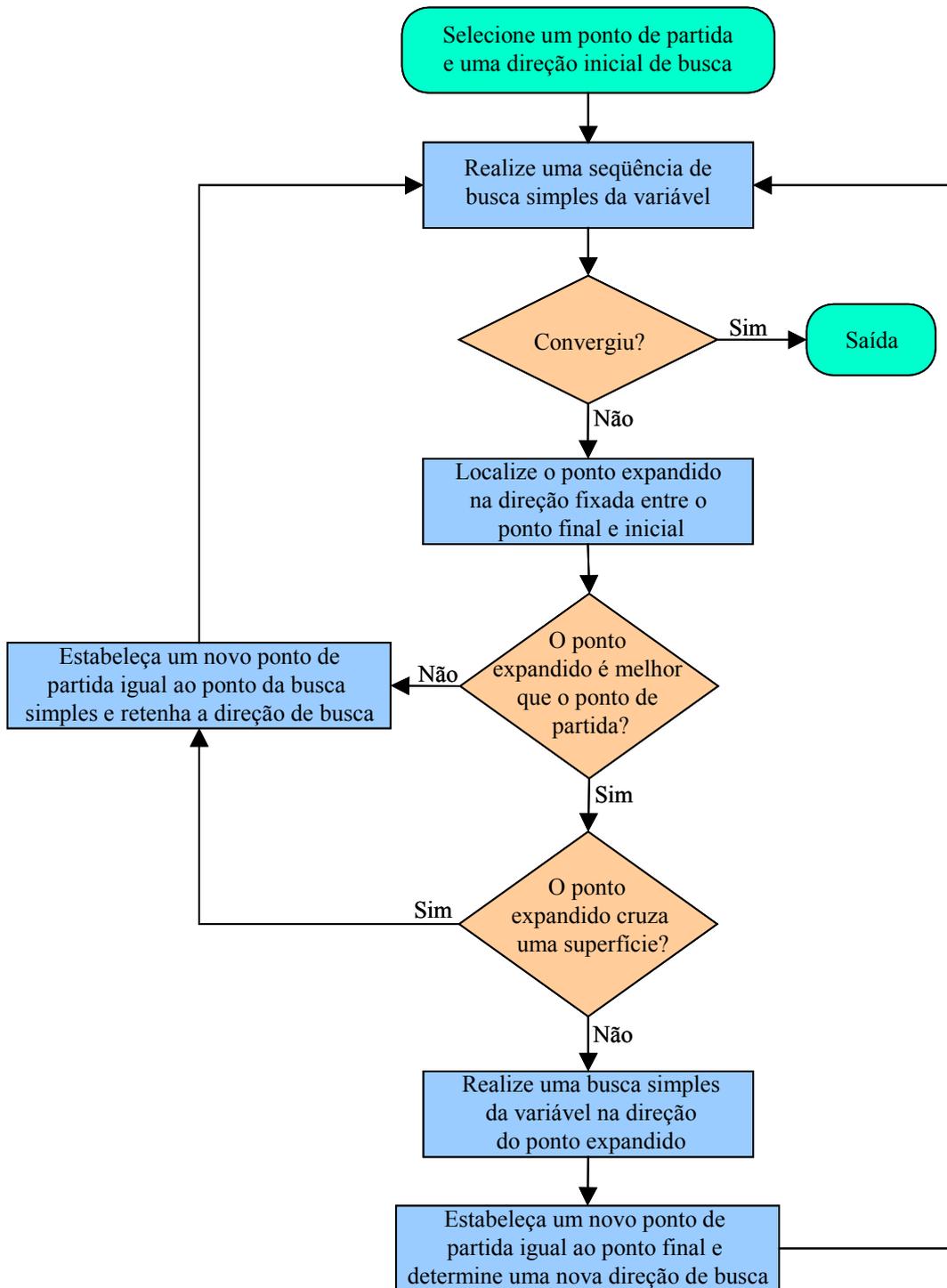


Figura 5.1 - Fluxograma lógico do método de otimização de Powell. (Kuester e Mize, 1973)

Conforme se pode observar, o procedimento de minimização não requer a resolução de derivadas. Porém, no caso de ocorrência de uma função multimodal, deve-se utilizar diversas aproximações iniciais para certificar-se que o mínimo encontrado não é local.

A minimização da função objetivo define os valores da concentração de iniciador e a temperatura do processo que irão produzir o polímero com as qualidades desejadas, respeitando as restrições do tempo da batelada e conversão de monômero. A Figura 5.2 apresenta o fluxograma da estratégia de otimização. Pode-se perceber que esta é bastante dependente do modelo cinético/fenomenológico e, portanto, um modelo que seja confiável deve ser utilizado.

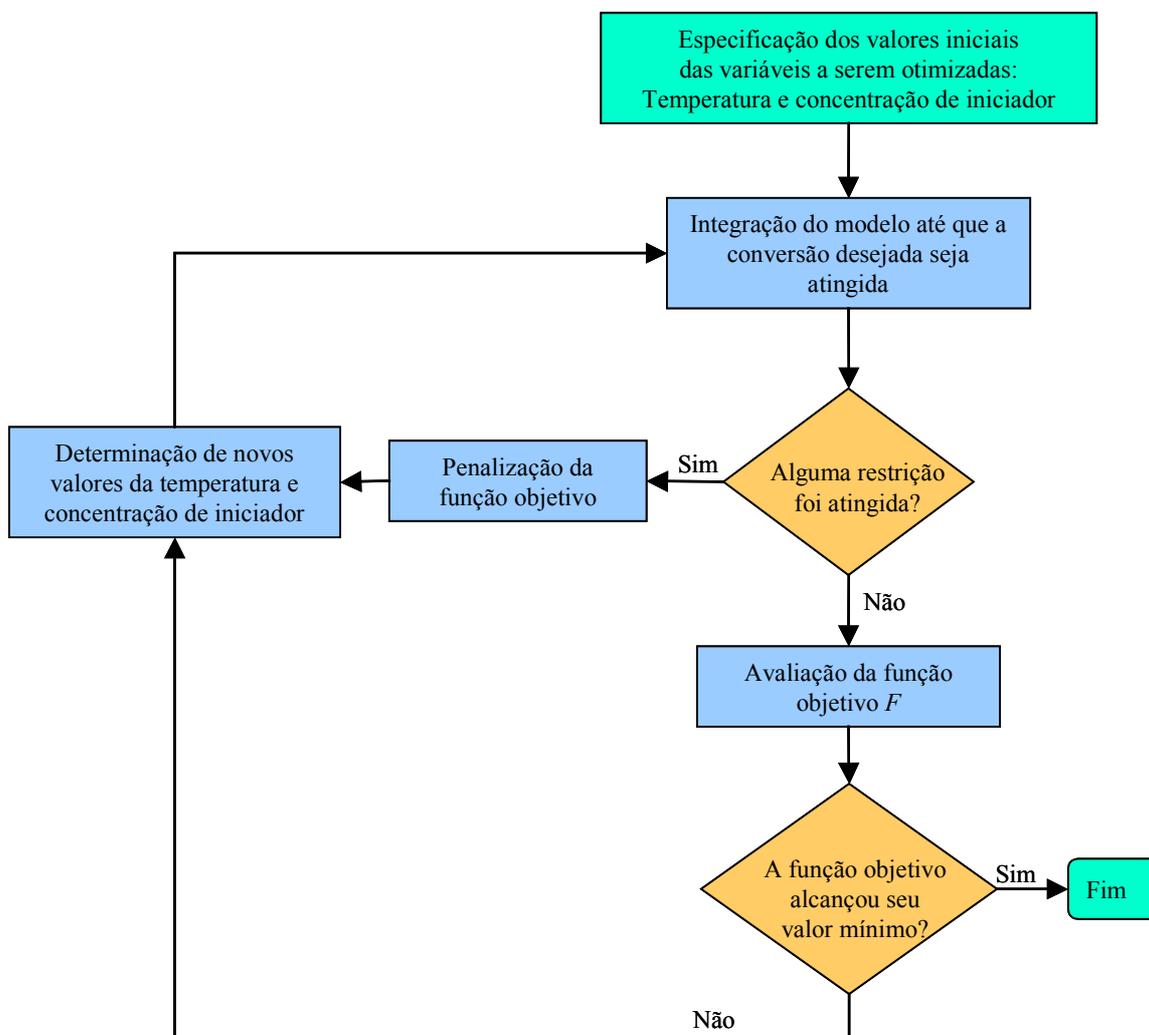


Figura 5.2 - Fluxograma da estratégia de otimização.

Para melhor entender como se deu a seqüência de passos utilizada para a implementação dos algoritmos de otimização e controle pode-se analisar o fluxograma apresentado na Figura 5.3. Neste, pode-se concluir que cada um dos estudos realizados possui grande importância para a produção do polímero com as propriedades especificadas.

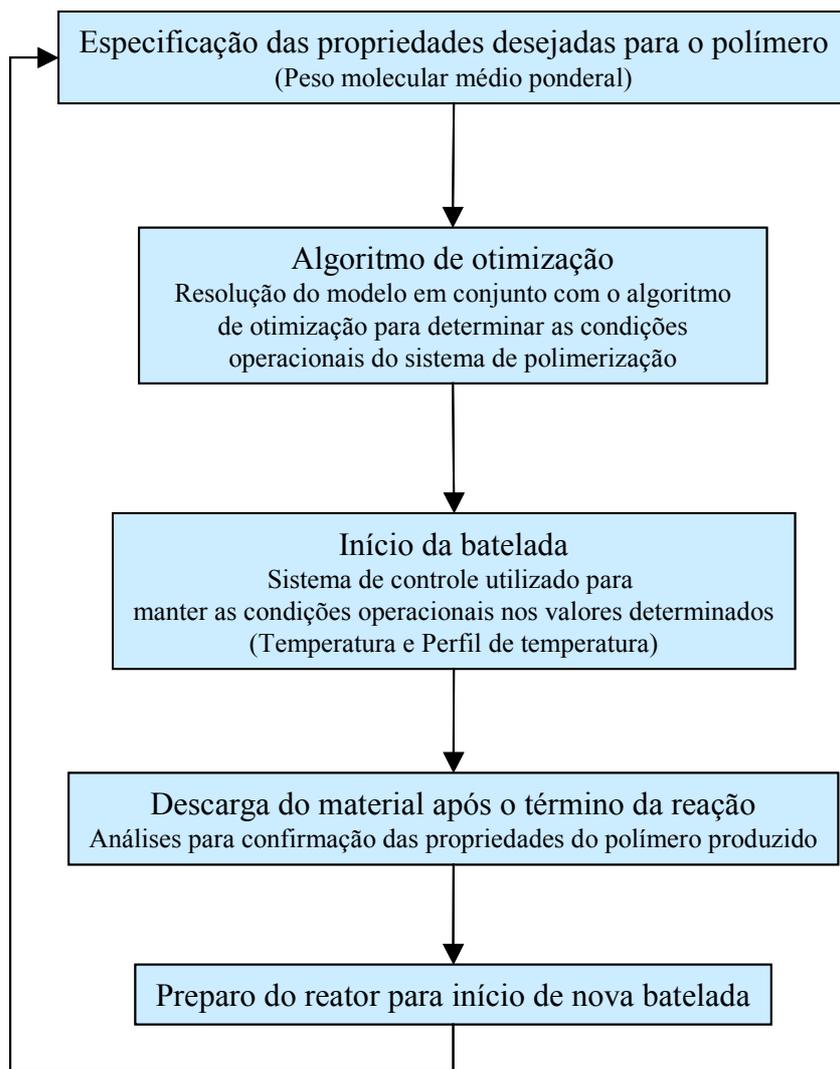


Figura 5.3 - Fluxograma da metodologia utilizada para realização das reações de polimerização.

6. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os sistemas utilizados para a realização das reações de polimerização do estireno, bem como a metodologia adotada e a descrição dos reagentes. Também serão descritas as técnicas utilizadas para as análises do polímero produzido.

6.1 – Unidades Experimentais

Os experimentos foram desenvolvidos junto ao Laboratório de Controle de Processos do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina (EQA/CTC/UFSC). A primeira parte dos experimentos, para a determinação da influência da fração adicionada de GPPS na morfologia das partículas, foi realizada em um sistema piloto, provido de um reator de 1 litro em vidro. A segunda etapa, que consiste na implementação de um sistema de controle de temperatura para a reação, foi realizada em um sistema piloto com um reator maior, com 5 litros em aço. Uma descrição detalhada de cada uma destas unidades é feita nas seções seguintes.

6.1.1 – Unidade Experimental A (Reator de 1 litro)

Esta unidade experimental é constituída de: um reator encamisado, desprovido de chicanas, construído em vidro de borossilicato (FGG Equipamentos Científicos) com volume interno de um litro; um banho termostático desenvolvido no próprio laboratório, provido de um sistema de controle PID; um agitador com impelidor tipo hélice com 3

pás com motor trifásico de 220 V (Eberle) e 0,25 cv, com possibilidade de variação da agitação de 0 a 4000 rpm; um controlador de frequência (Modelo μ Line, WEG), que possibilita o controle da agitação no *set point* desejado ± 5 rpm; um termopar tipo J (marca Ecil) com referência eletrônica, conectado a um amplificador de sinal e a um conversor com display digital; um tacômetro digital (modelo TD2004-C, Takotron), com um indicador digital com retransmissão de sinal analógico (1 a 5 volts). A Figura 6.1 mostra esquematicamente o sistema da unidade experimental.

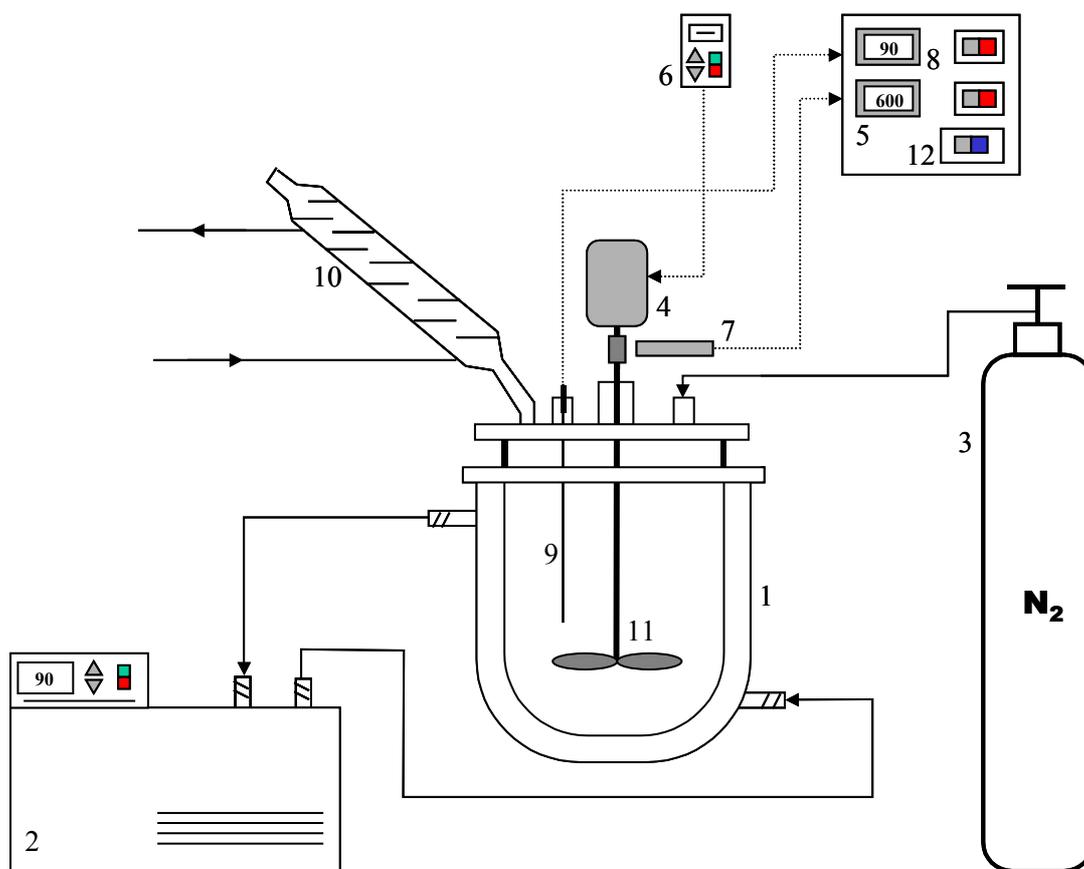


Figura 6.1 - Esquema da unidade experimental do reator de vidro.

- 1 – Reator encamisado. 2 – Banho termostático. 3 – Cilindro de N₂. 4 – Motor para agitação.
5 – Tacômetro digital. 6 – Controlador de frequência. 7 – Sensor óptico. 8 – Indicador de temperatura.
9 - Termopar. 10 – Condensador. 11 – Impelidor. 12 – Chave geral.

Nitrogênio gasoso é alimentado por um dos bocais de alimentação e controlado por meio de uma válvula manual. Para evitar que o nitrogênio injetado no meio reacional arraste consigo vapores do monômero, utiliza-se um condensador conectado a um dos bocais do reator.

A Figura 6.2 mostra o reator com maiores detalhes. É possível observar que o agitador foi instalado de forma inclinada, com inclinação de aproximadamente 20° , tendo-se por objetivo amplificar a turbulência de agitação e diminuir o efeito do vórtice (McCabe *et al.*, 1993). O impelidor possui um diâmetro igual a 0,06 m, instalado a uma altura de 0,02 m em relação à base do reator.

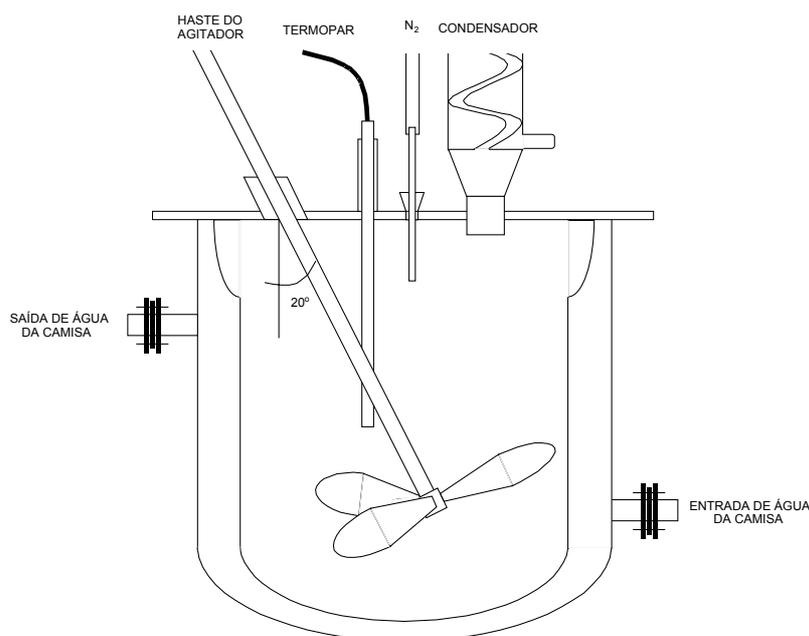


Figura 6.2 - Detalhe do reator de vidro.
Gonçalves (2003).

6.1.2 – Unidade Experimental B (Reator de 5 litros)

Esta unidade de reação é constituída, basicamente, de um reator encamisado em aço inox 316L, marca Suprilab Ltda, com capacidade de 5 litros e pressão máxima de $15 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$, provido de um sistema de agitação com acionamento por *software*, com um motor trifásico marca Eberle com saída reduzida em 1:5, um controlador de frequência da marca Siemens e um agitador do tipo turbina dupla, centrada, que se estende até a base do reator. As trocas térmicas necessárias ao reator são realizadas por um trocador de calor a placas com correntes cruzadas, marca Alfa Laval, uma bomba centrífuga de $\frac{1}{4}$ cv, marca Schneider, modelo 02.01, além de duas válvulas pneumáticas do tipo igual

porcentagem ar-abre/falha-fecha, da marca Badge Meter Inc, que são responsáveis pela dosagem das correntes quente e fria. Também fazem parte do sistema um termopar do tipo J da marca Ecil em conjunto com um amplificador/transmissor, além de um reservatório de nitrogênio gasoso. A Figura 6.3 mostra o esquema da planta piloto utilizada para as reações de polimerização em suspensão do estireno e estudo/aplicação da estratégia de controle desenvolvida. Maiores detalhes sobre o reator podem ser observados na Figura 6.4.

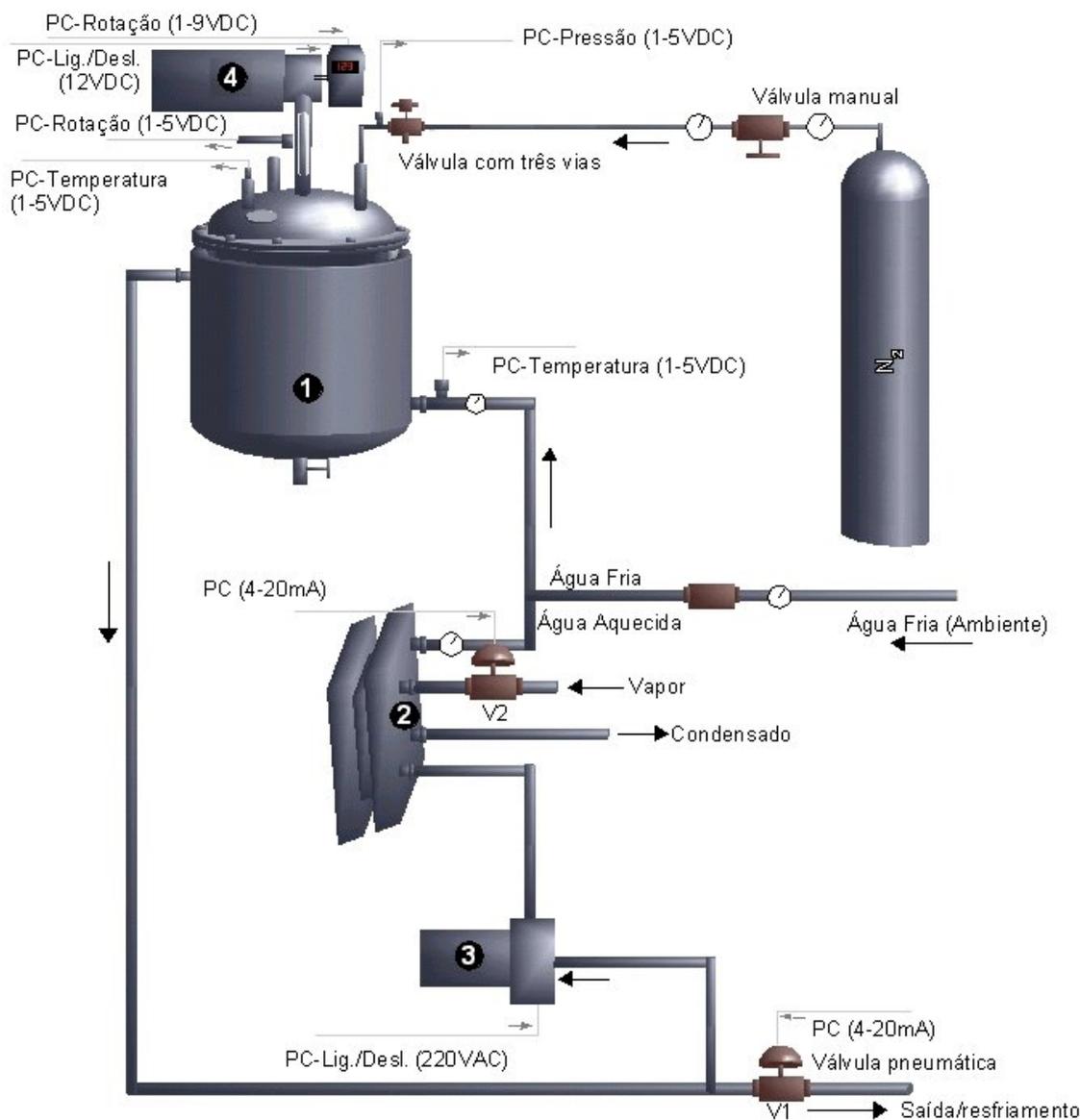


Figura 6.3 - Esquema da unidade piloto de polimerização.

(Mazzucco, 2003).

- 1 – Reator de aço encamisado. 2 – Trocador de calor a placas. 3 – Bomba centrífuga.
- 4 – Motor para agitação e controlador de frequência.

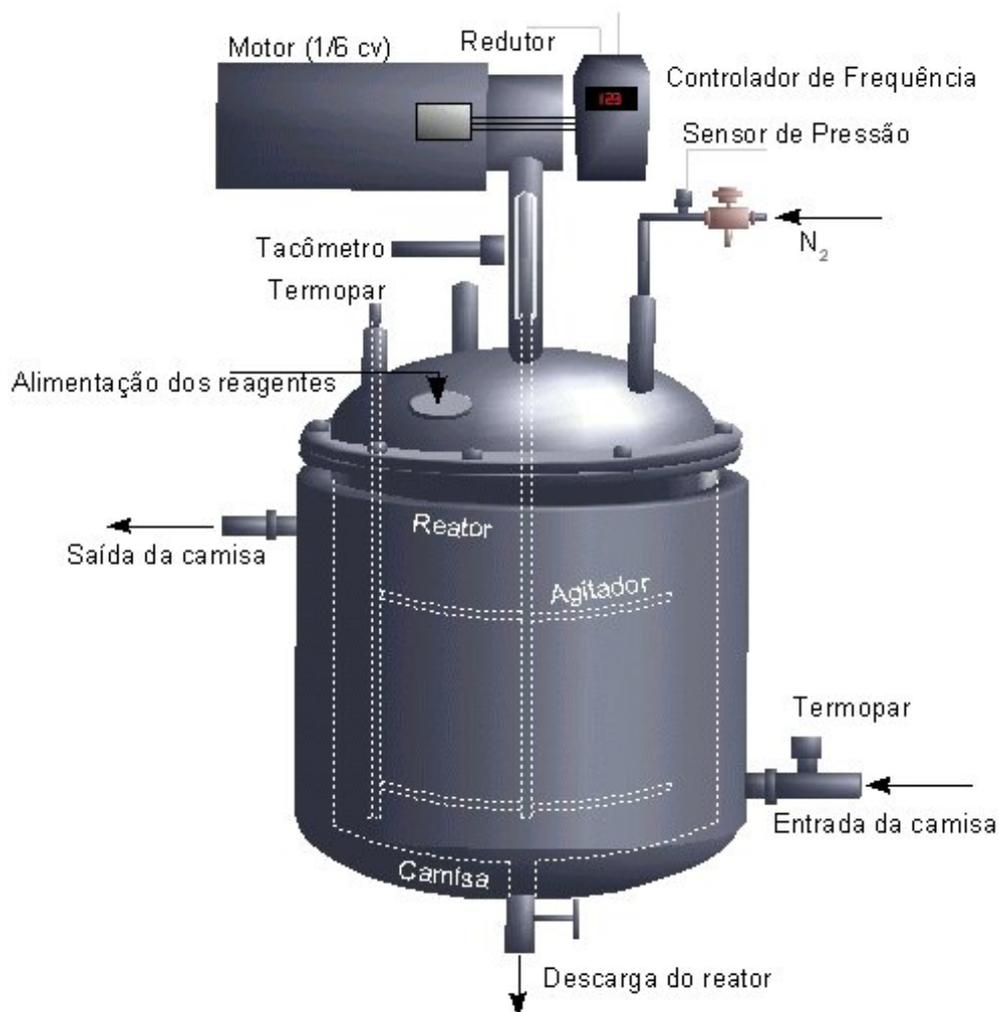


Figura 6.4 - Detalhes do reator de polimerização.
(Mazzucco, 2003).

A frequência de agitação, que pode variar de 0-700 rpm, é manipulada remotamente por um sinal de 1-10 VDC. O controlador de frequência requer um sinal de 12VDC para que possa ser iniciada a manipulação remota.

O sistema de troca térmica é iniciado pelo acionamento da bomba centrífuga, que faz com que a pressão na camisa do reator seja de aproximadamente $2 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$. A válvula V2 é responsável pela circulação de vapor no trocador de calor a placas, através do qual é gerada a corrente quente para o aquecimento do reator. Com a válvula V1 mantida fechada, apenas a corrente quente circula no reator, recebendo a cada passagem pelo trocador de calor mais energia, podendo atingir, desta forma, elevadas temperaturas em um intervalo de tempo relativamente curto. A abertura da válvula V1 diminui a

pressão na camisa do reator, bem como em toda linha de circulação, fazendo com que a corrente fria circule nesta. Como V1 e V2 são válvulas proporcionais, é possível obter a temperatura ótima para a reação.

O vapor é fornecido por uma caldeira com aquecimento elétrica, marca SIMILI, tipo SIM-HE, com capacidade de produção de 100 Kg/h de vapor e pressão de trabalho de 8,4 Kgf/cm². Devido ao seu sistema de controle, fornece vapor a uma pressão que pode variar de 3 a 7 Kgf/cm², caracterizando uma forte fonte de perturbação ao sistema de polimerização. A água, para refrigeração, é proveniente da própria rede hidráulica do laboratório, estando sempre a temperatura ambiente.

O acionamento das válvulas pneumáticas é feito através de conversores eletropneumáticos, marca Helix, com sinal de entrada de 4-20 mA e saída de 3-15 psi, a partir de uma alimentação contínua de 20 psi, obtida por um filtro regulador de pressão, marca Hélix - tipo F11-11, que suporta uma pressão de alimentação de até 250 psi.

Esta unidade possui um sistema remoto de controle de temperatura e frequência de agitação realizado através de microcomputador PC-Intel Pentium III 500MHz, uma placa de aquisição de dados AD/DA marca Data Translation modelo DT2812 e *software* para processamento em tempo real desenvolvido no próprio laboratório. A Figura 6.5 mostra a tela principal do *software* desenvolvido para a aplicação das estratégias de controle e aquisição de dados.

O software foi desenvolvido em linguagem *Object-Pascal*, utilizando-se o ambiente integrado para desenvolvimento *Borland Delphi 5.0*[®]. Este ambiente dispõe de ferramentas de grande utilidade para agilizar a escrita/manutenção do código e rastreamento de erros de sintaxe e lógica, facilitando o projeto da interface com o usuário. A codificação dos módulos de aquisição de dados, algoritmos de controle e algoritmos de otimização foi feita utilizando-se a técnica de programação orientada a objetos, desta forma proporcionando maior compreensão do código e maior agilidade.

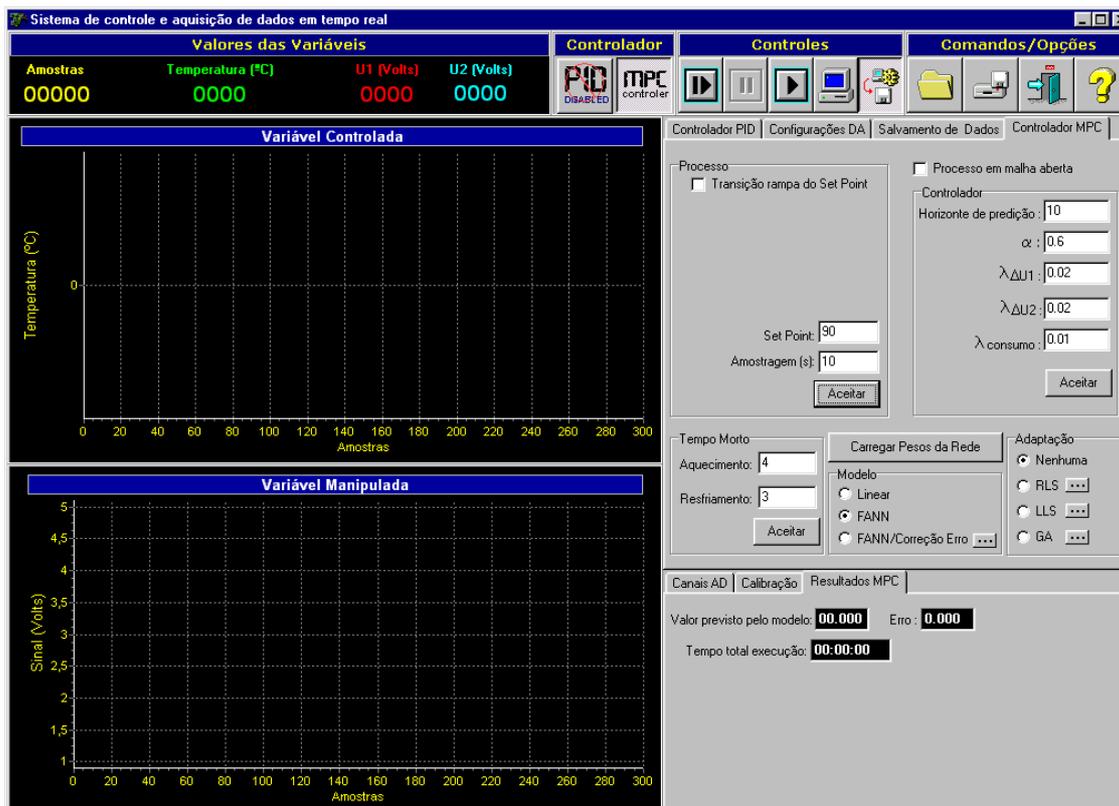


Figura 6.5 - Tela principal do software de aquisição de dados e controle.

6.2 – Procedimento Experimental

Os experimentos, neste trabalho, podem ser divididos em três etapas principais: a primeira consiste na determinação da influência que a fração de GPPS possui na morfologia das partículas de poliestireno; a segunda parte dos experimentos compreende determinar a influência da adição de GPPS na cinética da reação e, por fim, a implementação do sistema de controle proposto para a obtenção do polímero com as condições desejadas.

6.2.1 – Reações para Determinar a Influência da Fração GPPS na Morfologia das Partículas de Poliestireno

Os experimentos para a determinação da influência da fração de alimentação de GPPS, em relação à massa da fase dispersa, foram conduzidos no reator de vidro, com um volume interno de 1 litro, Seção 6.1.1.

As reações de polimerização em suspensão do estireno foram realizadas utilizando-se o peróxido de benzoíla (BPO) (Sigma-Aldrich), em qualidade p.a., como iniciador e a poli(pirrolidona vinílica), PVP K-90 (Graft Corp.), com peso molecular médio ponderal de 360.000, como agente de suspensão. Como meio contínuo utilizou-se água destilada. O estireno foi fornecido pela Termotécnica Ltda (Joinville-SC) e utilizado sem a remoção do inibidor (p-terc-butilcatecol). Todos os reagentes utilizados nos experimentos foram utilizados como recebidos. As reações foram conduzidas na temperatura de 90 °C, sendo o estabilizante adicionado nesta temperatura e o iniciador adicionado a 45 °C.

A formulação padrão utilizada nos experimentos para a verificação da influência da quantidade de GPPS (Poliestireno de Propósito Geral) e frequência de agitação na distribuição dos tamanhos é apresentada na Tabela 6.1.

Tabela 6.1 - Formulação padrão para as reações de polimerização.

Componente	Quantidade
Água	525 ml
<i>Holdup</i>	0,30
Peróxido de benzoíla	$1,046 \times 10^{-2} \frac{gmol_{BPO}}{gmol_{Estireno}}$
Poli (pirrolidona vinílica), PVP K-90 ‡	0,97 g/l

‡ Em relação ao volume de água.

Visando-se um estudo de interesse prático, utilizou-se uma elevada fração volumétrica da fase dispersa (*holdup*), cujo valor é da mesma ordem do empregado

industrialmente (Machado, 2000). O *holdup* (ϕ) é calculado de acordo com a Equação (6.1).

$$\phi = \frac{V_{dis}}{V_{dis} + V_{con}} = \frac{V_{dis}}{V_{total}} \quad (6.1)$$

onde V_{dis} é o volume da fase dispersa e V_{con} é o volume da fase contínua.

Considerando-se que o perfil de temperatura tem grande influência sobre a cinética de reação, portanto nas propriedades finais do polímero, é importante que este seja controlado. Assim sendo, procurou-se seguir sempre o mesmo perfil nos experimentos realizados, conforme o demonstrado na Figura 6.6. A taxa de aquecimento, conforme observado na figura, foi de aproximadamente 1,3 °C/min.

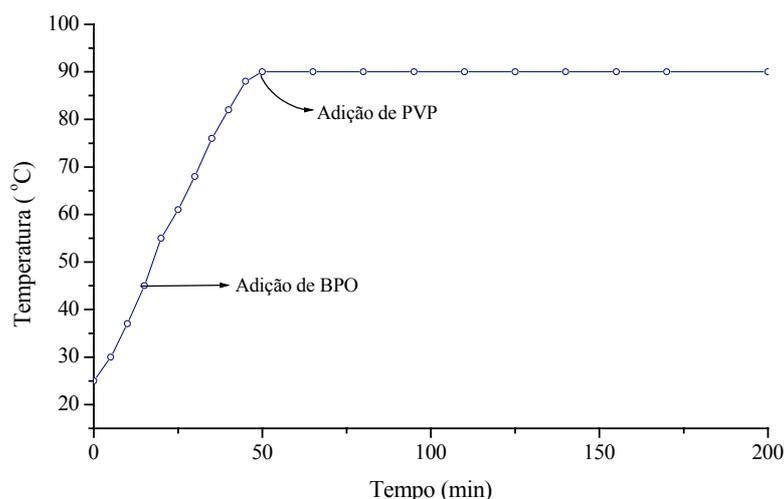


Figura 6.6 - Perfil de temperatura seguido nos experimentos.

Nesta etapa, o objetivo principal do trabalho é a utilização da fração mássica de GPPS (em relação à massa da fase dispersa) para o controle da distribuição de tamanhos das partículas de EPS (Poliestireno Expansível). Desta forma, para respeitar as quantidades fornecidas na Tabela 6.1 nas reações, de modo a manter-se a mesma massa reacional, a massa de estireno utilizada nos experimentos é variável, dependendo do percentual de GPPS utilizado. A Tabela 6.2 mostra as relações mássicas das quantidades

de reagentes utilizados nos experimentos com o interesse de avaliar o comportamento da distribuição dos tamanhos das partículas de EPS produzidas.

Como a fração mássica de BPO em relação à massa de estireno deve permanecer constante, conforme relação dada na Tabela 6.1, a quantidade deste também é variável, dependendo da fração de GPPS utilizada. A variação da quantidade de BPO pode ser acompanhada na Tabela 6.2.

O GPPS utilizado nos experimentos era proveniente sempre do mesmo produto, copos descartáveis, provenientes do mesmo lote de fabricação. Este procedimento foi adotado pois a utilização de diferentes produtos poderia afetar a qualidade do produto final, por fatores desconhecidos.

Tabela 6.2 – Quantificação dos reagentes utilizados nos experimentos.

GPPS (%) [‡]	Massa Estireno (g)	Massa GPPS (g)	Massa BPO (g)
0	205,421	0	5,000
2,0	201,313	4,108	4,900
5,0	195,150	10,271	4,750
7,5	190,014	15,407	4,625
10,0	184,879	20,542	4,500
12,5	179,743	25,678	4,375
15,0	174,608	30,813	4,250
17,5	169,472	35,949	4,125
20,0	164,337	41,084	4,000

[‡] O valor percentual está relacionado com a massa da fase dispersa.

De forma geral, o processo envolveu inicialmente a dissolução do GPPS pelo estireno, enquanto o reator era alimentado com a quantidade necessária de água destilada. Em seguida, a solução (estireno + GPPS) era adicionada ao reator com água para ser formada a suspensão pela agitação imposta ao meio. O sistema era então aquecido até que a temperatura de reação fosse alcançada, permanecendo constante nesta durante toda a batelada. Nas temperaturas de 45 °C e 90 °C, respectivamente, o

BPO e PVP eram adicionados. Após a polimerização ser completada, o sistema era resfriado e o produto submetido à lavagem com a finalidade de retirar o excesso de PVP aderido na superfície das pérolas de EPS formadas e então secado por filtração a vácuo. Após, a análise granulométrica para a determinação da distribuição de tamanhos era realizada. Este procedimento foi repetido para cada fração de GPPS e frequência de agitação utilizadas.

6.2.2 – Reações para Determinar a Influência da Fração GPPS na Cinética de Polimerização

Os experimentos, com o objetivo de determinar a influência da fração mássica de GPPS na cinética de polimerização do estireno, foram realizados em ampolas de vidro, em reações de polimerização em massa. Portanto, não há a necessidade do meio contínuo e agente de suspensão. As ampolas utilizadas possuíam um diâmetro de 13,7 mm e altura de 100 mm. Para garantir uniformidade na temperatura, em toda a massa reacional, adotou-se um volume de reagentes (GPPS + estireno + BPO \approx 3 ml) de forma a não ultrapassar 21 mm da altura da ampola, garantindo, desta forma, submersão completa destes no banho. Um banho termostático do fabricante Microquímica LTDA, modelo MQBTCA-100, volume 10 litros e sistema de controle de temperatura com precisão de $\pm 0,1$ °C foi utilizado. As reações foram conduzidas na temperatura de 90 °C.

Todos os reagentes utilizados nos experimentos para a determinação da cinética de reação possuem as mesmas características apresentadas na Seção 6.2.1. Valores de 0%, 5% e 10% para a fração mássica de GPPS foram testados. Em relação à concentração de BPO experimentos para $1,262 \times 10^{-3} \frac{g\text{mol}_{BPO}}{g\text{mol}_{\text{Estireno}}}$, $1,578 \times 10^{-3} \frac{g\text{mol}_{BPO}}{g\text{mol}_{\text{Estireno}}}$ e $1,893 \times 10^{-3} \frac{g\text{mol}_{BPO}}{g\text{mol}_{\text{Estireno}}}$ foram feitos.

De forma geral, os experimentos obedeceram uma determinada seqüência de passos, iniciando, a temperatura ambiente, pela dissolução do GPPS com o estireno e em seqüência pela adição do BPO. Para que fosse obtida a homogeneização, a mistura era submetida à agitação. Em paralelo, o banho era preparado de forma que a temperatura fosse estabilizada em 90 °C. Em seguida, procedia-se com a adição dos reagentes (já homogeneizados) nas ampolas e passando-as por uma corrente de N₂, com o objetivo de expulsar o O₂, que atua como inibidor da reação. As ampolas, 16 em cada experimento, eram imediatamente vedadas. A reação era então iniciada colocando-se as ampolas em um suporte adequado no banho termostático. A partir desse instante iniciava-se a contagem do tempo de reação. Em intervalos de 30 min uma ampola era retirada do banho e imediatamente resfriada a -3 °C. Este procedimento garante que a reação de polimerização seja interrompida. Terminada a etapa de reação, através de uma técnica gravimétrica, procede-se com a análise da conversão de monômero.

6.2.3 – Reações para Determinar o Desempenho do Sistema de Controle e Otimização

Nesta etapa, os experimentos foram conduzidos em um reator de aço, com um volume interno de 5 litros, com acessórios e interface para implementação de estratégias de controle *on line*. A descrição completa do sistema foi feita na Seção 6.1.2. Os experimentos realizados neste sistema tem como objetivos principais testar o desempenho da estratégia de controle da temperatura de reação e verificar se a otimização em relação, principalmente, com a concentração e a temperatura do sistema produzem um polímero com as propriedades desejadas. As especificações dos reagentes utilizados são as mesmas que as apresentadas na Seção 6.2.1.

O *holdup* foi mantido em 0,3, para um volume do meio contínuo (água destilada) de 2,8 litros. A Poli (pirrolidona vinílica), PVP K-90, foi utilizada como agente de suspensão, em uma concentração de 1,0 g/L, em relação ao volume da fase contínua.

Como iniciador foi utilizado o BPO, sendo a concentração deste a ser utilizada determinada pelo método de otimização. Esta permaneceu entre os valores $1,262 \times 10^{-3} \frac{gmol_{BPO}}{gmol_{Estireno}}$ e $1,893 \times 10^{-3} \frac{gmol_{BPO}}{gmol_{Estireno}}$. A frequência de agitação utilizada, mantida constante durante o tempo de reação, foi de 300 rpm.

O início de cada experimento foi determinado pela carga do GPPS e estireno que, por meio de agitação se tinha a dissolução do primeiro. Terminada a dissolução, o meio contínuo (água destilada + PVP) era adicionado ao reator. O início da reação foi determinado pela adição de BPO. O sistema de controle, deste ponto em diante, determina as ações necessárias para que o sistema permaneça nas condições desejadas. A temperatura, na maior parte do tempo de reação, foi mantida em 90 °C. Após a reação ser completada, o polímero era descarregado do reator, submetido à lavagem com água e posteriormente à secagem, para então se determinar suas propriedades.

6.3 – Técnicas de Análise do Polímero

6.3.1 – Análise Granulométrica

A análise granulométrica das amostras de partículas de poliestireno foi feita através de um conjunto de peneiras da série padrão Tyler, marca Bertel. A partir da Análise Granulométrica Diferencial (AGD) foi determinado o tamanho médio das partículas e a dispersão para cada amostra. Várias médias para o diâmetro podem ser utilizadas, porém, neste trabalho, optou-se por utilizar as três mais utilizadas quando se trabalha com partículas obtidas por polimerização em suspensão, sendo: o diâmetro médio aritmético ou diâmetro linear médio (d_{50}), a média superficial dos diâmetros ou diâmetro médio de Sauter (d_{32}) e da média volumétrica dos diâmetros (d_{43}). A definição

do cálculo de cada um destes segue a teoria apresentada por Coulson e Richardson (1968), Gomide (1980) e Rawle (2003).

6.3.1.1 – Diâmetro Médio Aritmético (d_{10})

É definido como o diâmetro da partícula de tamanho médio, ou seja, multiplicando o diâmetro desta partícula pelo número total de partículas obteremos a soma de todos os diâmetros da amostra. Baseado neste conceito e considerando que possam existir diversas frações com diâmetro d_i em cada uma, pode-se definir a Equação (6.2) para o cálculo desta propriedade.

$$d_{10} = \frac{\sum_{i=1}^n N_i \cdot d_i}{\sum_{i=1}^n N_i} \quad (6.2)$$

onde:

N_i = número de partículas presentes nas diversas frações que apresentam diâmetro d_i ;

n = número de frações.

Quando se trabalha com dados de Análise Granulométrica Diferencial, obtidos da técnica da separação da amostra em frações utilizando-se a técnica do peneiramento, é complicado determinar o número de partículas de uma dada fração, pois geralmente trabalha-se com medições em massa. Neste caso, é interessante determinar uma metodologia para o cálculo do diâmetro médio utilizando-se a fração mássica e não o número de partículas de cada fração de partículas. O número de partículas presentes na massa M da amostra é calculado somando o número de partículas de todas as frações obtidas, conforme a Equação (6.3).

$$\sum_{i=1}^n N_i = \sum_{i=1}^n \frac{M \cdot \Delta\varphi_i}{\rho \cdot b \cdot \bar{d}_i^3} \quad (6.3)$$

onde:

b = parâmetro que depende da forma da partícula e que relaciona o diâmetro com o volume;

$\Delta\varphi_i$ = fração mássica da amostra retida na peneira i .

\bar{d}_i = média dos diâmetros entre a peneira de retidos a imediatamente superior da série.

ρ = densidade do polímero.

Substituindo-se a Equação (6.3) na (6.2) e fazendo-se as devidas simplificações, obtém-se a Equação (6.4) para o cálculo do diâmetro médio aritmético em função das frações mássicas das partículas.

$$d_{10} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{\Delta\varphi_i}{\bar{d}_i^2}}{\sum_{i=1}^n \frac{\Delta\varphi_i}{\bar{d}_i^3}} \quad (6.4)$$

6.3.1.2 – Média Superficial dos Diâmetros (d_{32})

É um método estatístico baseado na área superficial da partícula, também conhecido como diâmetro de Sauter ou d_{32} . O d_{32} é igual à razão entre o volume total e a superfície total da amostra, definido de acordo com a Equação (6.5).

$$d_{32} = \frac{\sum_{i=1}^n d_i \cdot S_i}{\sum_{i=1}^n S_i} \quad (6.5)$$

Onde S_i é a área superficial da partícula i . É possível determinar a superfície externa total das partículas em função do número destas em cada fração, conforme a Equação (6.6).

$$S_i = \sum_{i=1}^n N_i \cdot a \cdot \bar{d}_i^2 \quad (6.6)$$

Onde a é um parâmetro que depende da forma da partícula e que relaciona o diâmetro com a área da superfície externa. Substituindo a Equação (6.6) na (6.5) chega-se a Equação (6.7), para o cálculo do diâmetro de Sauter em função do número de partículas.

$$d_{32} = \frac{\sum_{i=1}^n N_i \cdot \bar{d}_i^3}{\sum_{i=1}^n N_i \cdot \bar{d}_i^2} \quad (6.7)$$

Por substituição da Equação (6.3) na (6.7) obtém-se a Equação (6.8) para o cálculo de d_{32} em função da fração mássica obtida a partir da AGD.

$$d_{32} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{\Delta \varphi_i}{\bar{d}_i}} \quad (6.8)$$

6.3.1.3 – Média Volumétrica dos Diâmetros (d_{43})

A média volumétrica dos diâmetros, assim como o método anterior, é estatístico, porém este se baseia no volume da partícula. A definição deste método é retirada diretamente da análise granulométrica diferencial, conforme mostrado pela Equação (6.9).

$$d_{43} = \frac{\sum_{i=1}^n \bar{d}_i \cdot \Delta\varphi_i}{\sum_{i=1}^n \Delta\varphi_i} = \frac{\sum_{i=1}^n \bar{d}_i \cdot \Delta\varphi_i}{1} = \sum_{i=1}^n \bar{d}_i \cdot \Delta\varphi_i \quad (6.9)$$

Considerando-se a definição dada pela Equação (6.3) chega-se a média volumétrica dos diâmetros em função da distribuição do número de partículas, conforme a Equação (6.10).

$$d_{43} = \frac{\sum_{i=1}^n N_i \cdot \bar{d}_i^4}{\sum_{i=1}^n N_i \cdot \bar{d}_i^3} \quad (6.10)$$

6.3.1.4 – Dispersão

Uma forma bastante prática de avaliar o espalhamento da distribuição de tamanho das partículas é determinar a dispersão, também conhecida como desvio padrão adimensional. A dispersão é um parâmetro adimensional calculado pela razão entre o desvio padrão e a média, conforme a Equação (6.11). É muito útil para comparar o espalhamento entre duas ou mais curvas de distribuição de tamanho de partículas.

$$\bar{\sigma} = \bar{d}^{-1} \times \sqrt{\sum_{i=1}^n (\bar{d}_i - \bar{d})^2 \times \Delta\varphi_i} \quad (6.11)$$

6.3.2 – Análise de Conversão

Para determinar a conversão de monômero, importante parâmetro para avaliar a cinética de polimerização, utilizou-se o método gravimétrico, com roteiro de análise semelhante ao utilizado por Dubé *et al.*(1990) e Villalobos (1989). As reações, para a análise da cinética da polimerização foram realizadas em ampolas, conforme metodologia descrita na Seção 6.2.2. Para a análise, o material contido em cada ampola é, inicialmente, solubilizado em tolueno juntamente com 0,10 g de p-benzoquinona (inibidor). Desta forma, pela adição de inibidor, é possível submeter a amostra, inicialmente a -3°C , à temperaturas mais elevadas sem que ocorra a seqüência da reação.

As amostras eram então colocadas em uma estufa a vácuo, que se encontrava na temperatura de 100°C e pressão absoluta de 400 mmHg, permanecendo até que a massa ficasse constante. Ao final, obtinha-se, através de uma balança analítica, a massa seca, que por comparação com a massa inicial possibilitava a quantificação do monômero ainda não convertido e assim a conversão poderia ser determinada. A estufa a vácuo utilizada nos experimentos é da marca Marconi, modelo MA 030, com controle de temperatura de 0 a 210°C e vácuo máximo de 760 mmHg.

6.3.3 – Análise de Peso Molecular

Para a medida do peso molecular médio do polímero utilizou-se a técnica de viscosimetria, ou seja, baseando-se em uma medida indireta. A viscosimetria de soluções pode ser descrita como a medida do tamanho ou da extensão no espaço das moléculas do polímero e, para cadeias lineares, a viscosidade da solução pode ser empiricamente relacionada com o peso molecular. A simplicidade da medição e a extensa faixa de aplicação das correlações fazem desta técnica uma valiosa ferramenta de caracterização de polímeros. A possibilidade de fazer uso da viscosidade de soluções poliméricas para determinação de peso molecular tem sido reconhecida desde os primeiros trabalhos de Staudinger na década de 1930 (Billmeyer, 1984).

As medidas de viscosidade das soluções são feitas pela determinação do tempo requerido para que uma certa quantidade da solução polimérica escoe através de um tubo capilar e comparação deste valor com o tempo de escoamento de uma mesma quantidade do solvente puro. Dos valores de tempo de escoamento da solução, do solvente puro e da concentração da solução são derivadas diversas relações que levam a determinação da viscosidade intrínseca. As relações que levam ao cálculo da viscosidade intrínseca, a partir dos tempos de escoamento, estão listadas e nomeadas na Tabela 6.3, pelas Equações de (6.12) a (6.16). Os nomes usuais foram mantidos devido ao seu maior alcance (Billmeyer, 1984). Na Tabela 6.3, t e t_0 representam, respectivamente os tempos de escoamento da solução polimérica e do solvente puro, e c representa a concentração da solução em g/100mL.

A viscosidade intrínseca é uma quantidade abstrata que informa a viscosidade da solução quando sua concentração tende a zero e é encontrada extrapolando-se a curva de viscosidade reduzida *versus* concentração da solução. Seu valor é independente da concentração em virtude da extrapolação de c a zero, mas é função do solvente utilizado. A viscosidade inerente para concentração de 0,5 g/100mL é freqüentemente usada como aproximação da viscosidade intrínseca $[\eta]$.

Tabela 6.3 - Sequência de passos para o cálculo da viscosidade intrínseca.

Nome Usual	Nome Recomendado (IUPAC)	Equação Correspondente
Viscosidade relativa	Razão de viscosidade	$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} \approx \frac{t}{t_0}$ (6.12)
Viscosidade específica	—	$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = \frac{(t - t_0)}{t_0}$ (6.13)
Viscosidade reduzida	Número de viscosidade	$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c}$ (6.14)
Viscosidade inerente	Número de viscosidade logarítmico	$\eta_{inh} = \frac{\ln(\eta_r)}{c}$ (6.15)
Viscosidade intrínseca	Número de viscosidade limite	$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{red})$ (6.16)

A Equação de Staudinger, Equação (6.17), relaciona a viscosidade intrínseca com o peso molecular médio ponderal do polímero.

$$[\eta] = K \cdot (PM_w)^a \quad (6.17)$$

Os valores de K e a podem ser encontrados na literatura e Bishop (1971) traz os valores das constantes para o poliestireno usando tolueno como solvente. Para as condições das análises realizadas, os valores $K=0,0092$ e $\alpha=0,72$ foram encontrados.

O equipamento utilizado na medida de viscosidades de soluções diluídas, neste trabalho, foi um viscosímetro capilar conhecido como Ubbelohde n° 1 (diâmetro do capilar de 0,58 mm), esquematizado na Figura 6.7, conforme (Billmeyer, 1984). As medidas foram realizadas com o referido viscosímetro imerso em um banho com temperatura controlada em $30 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

Como passo inicial, é necessário determinar a concentração da solução mãe do polímero que se pretende determinar o peso molecular. Isso se faz necessário porque soluções muito concentradas introduzem um erro experimental muito grande na técnica. Lucas *et al.* (2001) afirmam que o tempo de escoamento da solução mais concentrada (solução mãe) deve ser no máximo 1,8 vezes o tempo de escoamento do solvente puro.

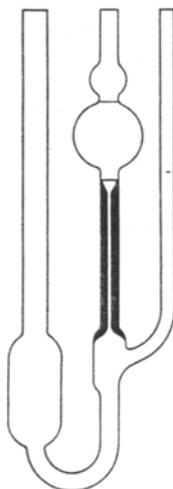


Figura 6.7 - Viscosímetro Ubbelohde.

Por solução mãe entende-se a solução mais concentrada possível, cujo tempo de escoamento aproxime-se mas não ultrapasse 1,8 vezes o tempo de escoamento do solvente puro. Para a determinação da concentração da solução mãe, diversas soluções com diferentes concentrações devem ser elaboradas e o tempo de escoamento de cada uma delas deve ser medido no viscosímetro. Aquela que mais se aproximar de 1,8 vezes o tempo de escoamento do solvente será a solução mãe.

Após determinação da concentração da solução mãe, mais quatro soluções com concentrações diferentes devem ser preparadas e o tempo para o escoamento de cada uma destas soluções (inclusive a solução mãe e o solvente puro) são medidos. Com estes tempos, com o conhecimento do solvente empregado e da temperatura, foram encontradas as constantes para o sistema, e através da viscosidade relativa foi possível determinar-se os pesos moleculares médios viscosimétricos para as amostras.

Para minimizar a influência dos erros experimentais, as soluções foram preparadas com auxílio de uma balança analítica e pipetas volumétricas. As medidas de tempo foram feitas no mínimo três vezes, utilizando-se o valor médio das medidas.

6.4 – Análise Qualitativa/Quantitativa dos Constituintes do GPPS

A determinação e quantificação dos compostos presentes nas amostras de GPPS foi realizada utilizando-se a técnica da microanálise por energia dispersiva de raios X. Para esta análise utilizou-se um detector de Silício, que é o usado no espectrômetro EDAX, acoplado ao microscópio Philips XL-30 do Laboratório Interdisciplinar de Materiais (LABMAT), Departamento de Engenharia Mecânica - UFSC.

Através da identificação dos raios-X emitidos pela amostra, quando da interação com o feixe eletrônico, é possível determinar a composição de regiões com até 1 μm de diâmetro. É uma técnica não destrutiva, podendo determinar quantidades de até 1-2% dos elementos presentes na amostra.

7. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados alcançados no desenvolvimento deste trabalho, bem como as discussões a respeito destes. Com o propósito de facilitar o entendimento e melhor visualização dos resultados a apresentação foi dividida em etapas, de acordo com os diferentes assuntos tratados.

O principal objetivo deste trabalho é a utilização de material reciclável, no caso o poliestireno de propósito geral (GPPS) - encontrado em utensílios descartáveis, como talheres, pratos, copos e sacolas - como matéria prima para a produção de poliestireno expansível (EPS). Desta forma, a apresentação dos resultados segue a seqüência dos estudos realizados para a determinação dos principais efeitos da utilização de GPPS no processo de fabricação de EPS, além dos resultados do sistema de controle implementado para conduzir as reações de polimerização.

7.1 – Determinação dos Constituintes em Amostra de GPPS

Considerando que o material utilizado nos experimentos foi o GPPS de copos descartáveis, uma amostra deste foi analisada, através da técnica da microanálise por energia dispersiva de raios X, no Laboratório Interdisciplinar de Materiais (LABMAT), Departamento de Engenharia Mecânica – UFSC.

A Figura 7.1 mostra o espectrograma da análises realizada. Neste, é possível determinar a presença do elemento titânio, do elemento zinco, além do oxigênio e carbono. Também se observa um pico com referência ao elemento enxofre. Este, por sua vez, não pertence à amostra de poliestireno, mas sim ao material utilizado para prender a amostra ao *stab*, que é o suporte.

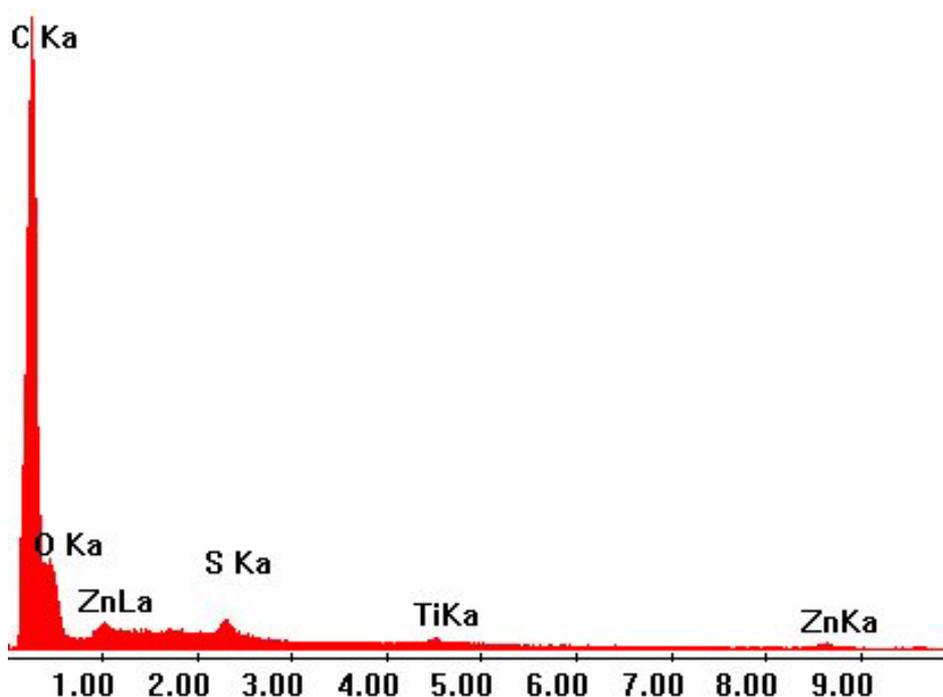


Figura 7.1 - Espectrograma da microanálise realizada em amostra de GPPS.

A Tabela 7.1 mostra a composição por elemento químico obtida da análise por microsonda.

Tabela 7.1 - Composição percentual por elemento químico da amostra de GPPS.

Elemento	Fração mássica (%)	Percentual atômico
Carbono	90,63	93,4
Oxigênio	8,21	6,36
Titânio	0,29	0,07
Zinco	0,87	0,17
Total	100	100

A presença do elemento titânio se deve ao composto dióxido de titânio, TiO_2 , utilizado como pigmento para fornecer a cor branca ao GPPS, que inicialmente é transparente, e dependendo de sua espessura é translúcido. O Zinco aparece na amostra porque no processo de conformação do poliestireno, para se obter o produto no formato desejado, é utilizado estearato de zinco, $Zn(C_{18}H_{35}O_2)_2$. O estearato de zinco é utilizado

como anti-estático (previne contra a formação de cargas estáticas na peça) e facilita a moldagem das peças.

Desta análise pode-se verificar que nenhum dos compostos encontrados é reativo no meio reacional da polimerização do estireno. Assim, além de alterações das propriedades fenomenológicas que irão acontecer no processo, não se espera nenhuma mudança com relação ao aspecto químico. Neste, entende-se a inibição/aceleração da reação e a formação de sub-produtos.

7.2 – Verificação da Influência do Percentual de GPPS na Distribuição de Tamanho das Partículas

Para se avaliar a influência que a utilização de GPPS na carga da reação de polimerização em suspensão do estireno causa na distribuição do tamanho das partículas de EPS realizou-se um conjunto de experimentos, compreendendo um total de 32 reações, as quais encontram-se descritas na Tabela 7.2. As condições operacionais, bem como os materiais e reagentes utilizados para as reações, além do método de análise, encontram-se formalizadas no Capítulo 6.

Tabela 7.2 - Relação das reações realizadas para o estudo da influência da recuperação de GPPS na distribuição dos tamanhos de partículas.

Reação N ^o	Fração mássica de GPPS (%)	Frequência de agitação (rpm)
01	0	460
02	0	500
03	0	550
04	0	600
05	0	650
06	2,0	460

Tabela 7.2 – Continuação.

07	2,0	500
08	2,0	550
09	2,0	600
10	5,0	460
11	5,0	500
12	5,0	550
13	5,0	600
14	7,5	500
15	7,5	550
16	7,5	600
17	7,5	650
18	10,0	500
19	10,0	550
20	10,0	600
21	10,0	650
22	12,5	550
23	12,5	600
24	12,5	650
25	15,0	500
26	15,0	550
27	15,0	600
28	15,0	650
29	20,0	550
30	20,0	600
31	20,0	650
32	20,0	700

De acordo com a Tabela 7.2, foram realizados experimentos variando-se a fração percentual de GPPS (f_{GPPS}) utilizada, desde 0% até 20%, mantendo-se sempre a mesma massa reacional. O aumento da concentração de poliestireno no monômero ocasiona um aumento significativo na viscosidade da solução formada, conforme pode ser observado

no trabalho de Hashim e Brooks (2002). Desta forma, é esperado que o tamanho das partículas sejam maiores, para uma mesma frequência de agitação, tanto maior for a razão de GPPS. Assim sendo, é importante avaliar-se uma outra variável, de modo a obter-se diferentes diâmetros para uma mesma fração de GPPS. Portanto também foram realizados experimentos para se verificar a dependência da distribuição de tamanhos das partículas em função da frequência de agitação (N), para cada percentual de GPPS.

O estudo da distribuição do tamanho de partículas nas reações de polimerização em suspensão é extremamente importante, considerando que a produção de partículas de EPS com uma distribuição o mais estreita possível e com menor quantidade de formação de finos (diâmetros inferiores a 400 μm) é desejada (Machado, 2000; Mascioli, 2001). As partículas na fração de finos são indesejáveis, pois são consideradas rejeitos com valor comercial inferior ao do monômero e portanto necessitam de reprocessamento para agregação de valor. Além disso, mais especificamente as partículas com diâmetros inferiores a 200 μm , causam entupimento de peneiras, centrifugas e tubulações. Outro problema de se ter um espalhamento muito grande na curva de distribuição, além da formação dos finos, é a formação de partículas com tamanhos grandes (diâmetros superiores a 2000 μm), pois requerem maior tempo de processamento e maior consumo de energia para a conformação do produto acabado. Quando o diâmetro fica acima de 3000 μm ocorre o surgimento do fenômeno conhecido como “olho de peixe”, que degradam as propriedades mecânicas e a aparência do produto final (Mascioli, 2001).

Da Figura 7.2 até a Figura 7.6 são apresentados os histogramas da distribuição de tamanho das partículas poliméricas. Os resultados são mostrados em termos de percentual em massa *versus* diâmetro em mm para diferentes frações de GGPS e frequências de agitação. As análises de distribuição foram realizadas utilizando-se um conjunto de peneiras da série padrão Tyler e as massas de cada fração medidas através de uma balança analítica com precisão de $\pm 0,001$ g. As figuras apresentam os histogramas para 0%, 5%, 10%, 15% e 20% de fração de GPPS. Alguns resultados foram omitidos para facilitar a visualização da variação da distribuição de tamanhos. Para a verificação da evolução dos diâmetros médios e dispersão em função da fração de GPPS, que será apresentado na seção seguinte, todos os resultados são utilizados.

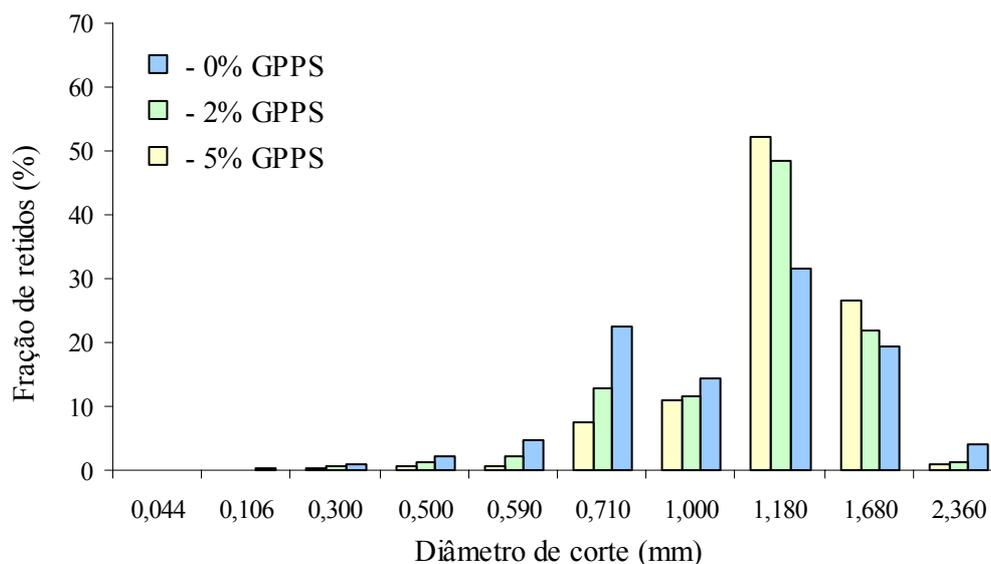


Figura 7.2 - Distribuição de tamanho das partículas em função da fração de GPPS para frequência de agitação 460 rpm.

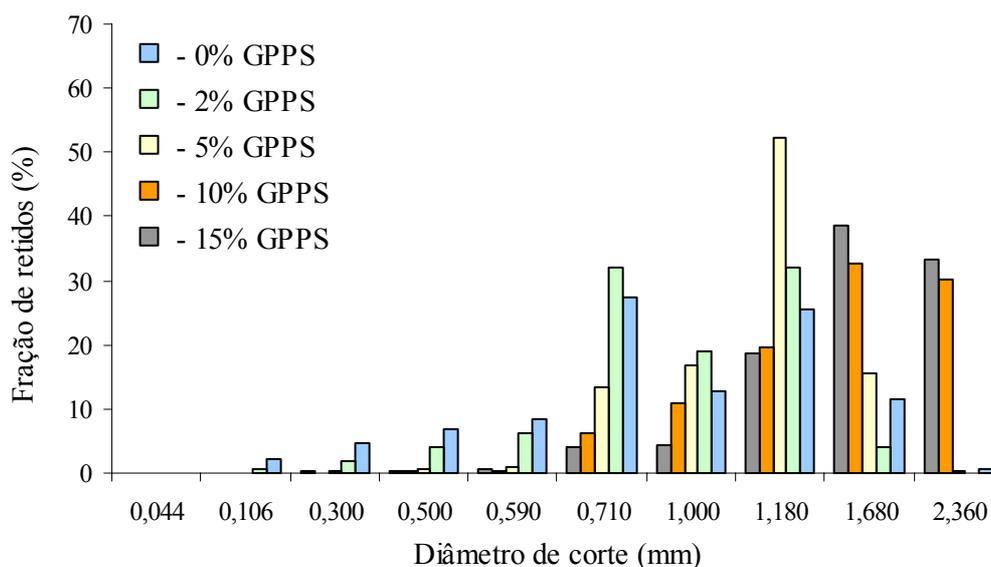


Figura 7.3 - Distribuição de tamanho das partículas em função da fração de GPPS para frequência de agitação 500 rpm.

Percebe-se que houve uma significativa alteração na distribuição de tamanho das partículas quando se compara as reações em que a carga era composta apenas pelo monômero com as que se utiliza GPPS. Primeiramente, quando se compara os resultados para uma mesma frequência de agitação, pode-se constatar que houve um menor espalhamento da curva de distribuição e o deslocamento para a região de maiores

tamanhos. Este comportamento pode ser explicado pelo aumento da viscosidade inicial da fase dispersa, já que não houve alterações na fase contínua, composta por água e estabilizante, sempre na mesma concentração. Sathyagal *et al.* (1996) fizeram um estudo para as funções de quebramento em dispersões líquido/líquido para um sistema inerte composto por óleo/água. Neste, verificaram que a taxa de quebramento é influenciada pela viscosidade da fase dispersa e que esta diferença é mais pronunciada para partículas com diâmetros maiores. De acordo com os resultados obtidos, um aumento da viscosidade leva a uma redução na taxa de quebramento, estando estas conclusões de acordo com o comportamento das curvas aqui obtidas.

Dowding e Vincent (2000) afirmam que o aumento da viscosidade da fase dispersa favorece o aumento da estabilidade das gotas em relação a coalescência. Portanto, este fenômeno teria menor importância na definição do tamanho das partículas, quando a viscosidade se torna mais pronunciada.

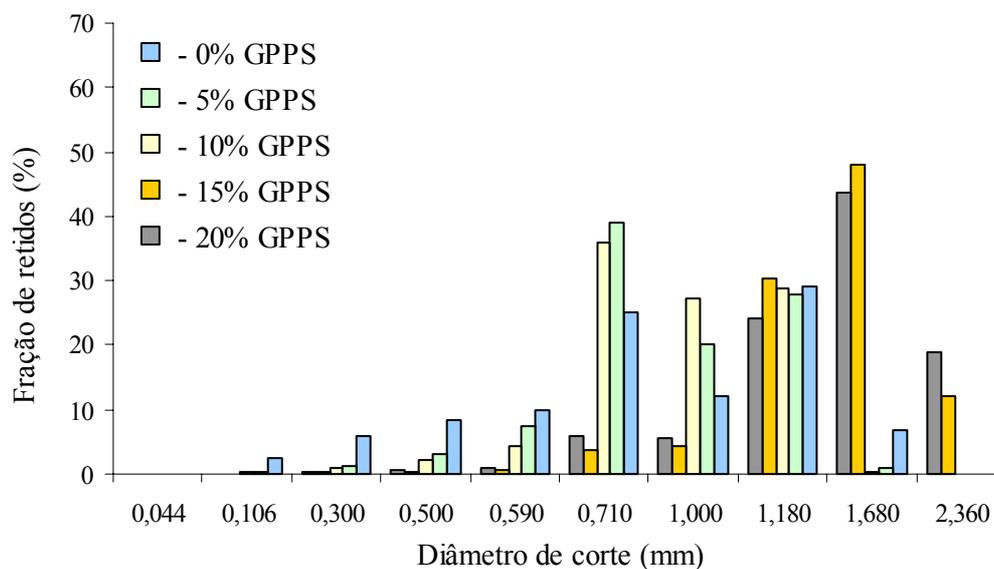


Figura 7.4 - Distribuição de tamanho das partículas em função da fração de GPPS para frequência de agitação 550 rpm.

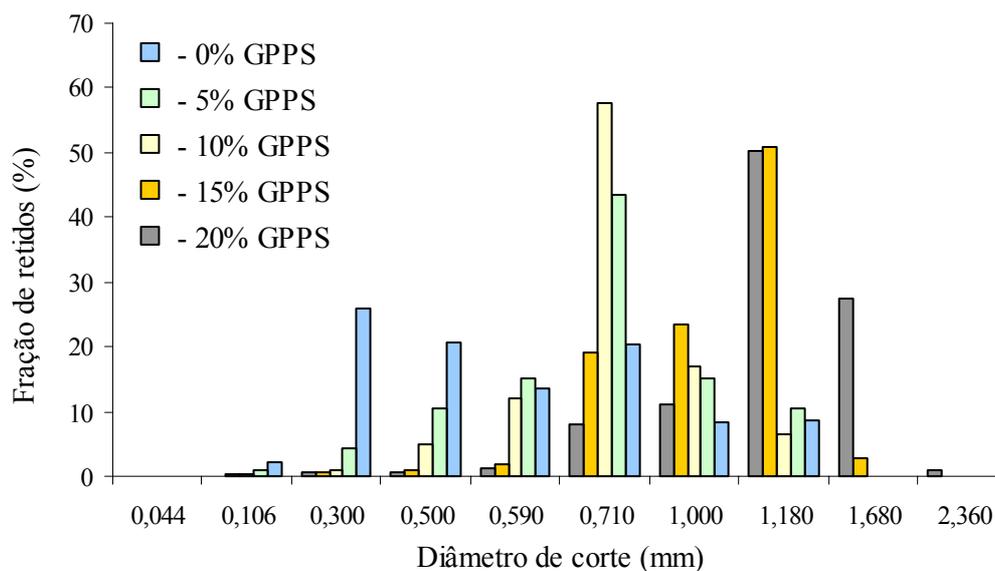


Figura 7.5 - Distribuição de tamanho das partículas em função da fração de GPPS para frequência de agitação 600 rpm.

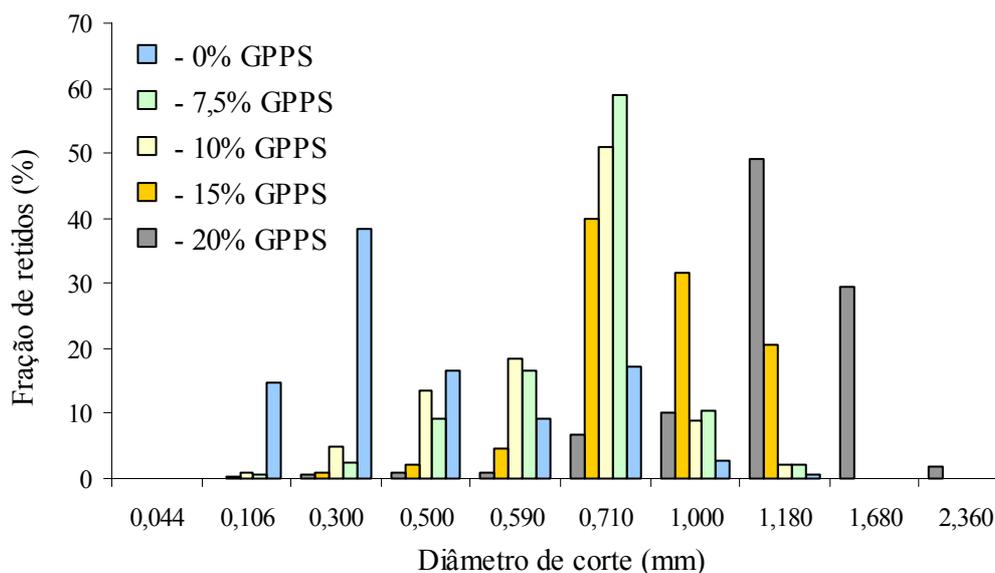


Figura 7.6 - Distribuição de tamanho das partículas em função da fração de GPPS para frequência de agitação 650 rpm.

De forma geral, analisando-se o comportamento da distribuição para as reações em suspensão do estireno sem adição de GPPS (fração de GPPS igual a 0%), apresentado desde a Figura 7.2 até a Figura 7.6, se teve grande espalhamento para todas as frequências de agitação testadas. Segundo Machado (2000), este fato pode ser explicado pelo fato de se ter utilizado o PVP K-90 como estabilizante em uma

concentração mais baixa, no caso foi de 0,97 g/L. Outra constatação interessante é que para uma agitação menor se tem um deslocamento da curva de distribuição para a região de maiores tamanhos, e um espalhamento um pouco menor que para agitações intermediárias. Contudo, o espalhamento da curva diminui mais para agitações maiores, quando a curva é deslocada para partículas com tamanhos menores. Neste caso, vê-se claramente que a maior fração da massa de partículas encontra-se com diâmetros inferiores a 0,5 mm (500 μm) com grande percentual na região de finos, ou seja, partículas inferiores a 0,3 mm (300 μm). Portanto, o aumento da agitação pode ser utilizado para reduzir o espalhamento (dispersão) das partículas, mas produzem-se partículas fora da faixa de interesse. Isto ocorre porque as forças de quebramento são superiores às forças de coalescência para agitação elevada, quando se tem uma concentração de PVP mais baixa, para o *holdup* utilizado.

De acordo com Stamatoudis e Tavlarides (1981), que realizaram experimentos em um sistema disperso inerte, com baixa fração da fase dispersa (0,05), o fato de se ter curvas mais estreitas para maiores frequências de agitação se deve ao fato das partículas maiores serem mais influenciadas pela taxa de quebramento que as partículas de menores tamanhos.

Yang *et al.* (2000) realizaram experimentos para diversas frequências de agitação em um sistema disperso, onde a fase orgânica era composta por estireno e a fase contínua por uma solução aquosa de álcool polivinílico (PVA). Igualmente, observaram que o aumento da frequência de agitação produz partículas com diâmetros menores e menos dispersas.

Todavia, Alvarez *et al.* (1994) observaram que o decréscimo do tamanho das partículas de polímero com o acréscimo da frequência de agitação não é um comportamento definitivo, e que este depende do *holdup* do sistema reacional. Para o *holdup* variando entre 0,1 e 0,6 se tem uma dependência inversa entre a frequência de agitação e os tamanhos de partículas, conforme observado nos resultados deste trabalho para uma fração volumétrica da fase dispersa de 0,3. Porém, ocorre uma inversão no comportamento para maiores frações da fase dispersa (0,7) e baixas concentrações de

estabilizante, ou seja, à medida que a frequência de agitação é aumentada os tamanhos das partículas também aumentam. Os autores verificaram esta dependência na polimerização do estireno em suspensão, utilizando PVA como estabilizante.

Também foi observado tendência ao comportamento bimodal, apesar de não tão pronunciado, nas curvas de distribuição de tamanhos, conforme pode ser observado da Figura 7.2 até a Figura 7.6, para baixas frações de GPPS. Nota-se ainda que o aumento da frequência de agitação leva à diminuição deste efeito. Chatzi e Kiparissides (1994) e Pacek *et al.* (1998) também observaram comportamento semelhante, em que em sistemas dispersos submetidos a baixas frequências de agitação produzem distribuições bimodais com grande espalhamento de tamanho. Também observaram que à medida que a frequência de agitação é aumentada a curva de distribuição tende a ser monodal, deslocada para regiões de menores tamanhos, com menor espalhamento, ou seja, curva mais estreita. Chatzi e Kiparissides (1992) estabeleceram um mecanismo para a taxa de quebraamento, para a modelagem matemática da distribuição de tamanhos utilizando o formalismo do balanço populacional, de modo a prever o comportamento bimodal das curvas de distribuição. Em sua abordagem, consideram que o quebraamento de uma gota dá origem a uma gota maior e várias gotas “satélites” de menor tamanho, sendo seus tamanhos proporcionais ao tamanho da gota original. O modelo proposto obteve razoável aproximação com os resultados experimentais, dando um forte indicativo de que o fenômeno de quebraamento é quem mais influencia na formação de curvas bimodais.

No trabalho de Yang *et al.* (2000) é possível observar ainda que a concentração de estabilizante também pode influenciar na formação de curvas de distribuição bimodais. Para um sistema disperso com estireno, estabilizado com PVA ($M_w = 31000-50000$), é possível concluir que em concentrações inferiores a 0,02% em massa, com *holdup* em 0,1 e 450 rpm de agitação começa a surgir a bimodalidade, enquanto que para concentrações superiores de estabilizante, mantendo-se as demais condições, tem-se curvas monomodais. Este comportamento é observado porque quando a concentração de estabilizante não é suficientemente alta, apenas as gotas menores serão suficientemente estabilizadas, desta forma a coalescência entre as gotas de maiores diâmetros é favorecida. Portanto, além da moda na região de pequenos tamanhos de

partículas, também irá surgir uma moda na região de tamanhos maiores, com redução do número de partículas na região de tamanhos intermediários.

Avaliando-se as figuras, que mostram os histogramas desde 0% até 20% de GPPS, e fazendo-se uma comparação entre estas, para as mesmas frequências de agitação, fica claro que ocorre um deslocamento acentuado da curva de distribuição de tamanho das partículas de EPS produzidas para a região de maiores tamanhos, à medida que a concentração de GPPS é aumentada. Quanto maior é o percentual de GPPS maior será a viscosidade da fase dispersa quando se inicia a suspensão, o que provoca a redução das taxas de quebraimento turbulento. Para maiores viscosidades da fase dispersa, a estabilização da gota, em relação aos fenômenos de quebraimento e coalescência ocorre para partículas de maiores tamanhos, conforme pode ser verificado no trabalho de Arai *et al.* (1977). Além disso, é possível constatar que ocorre um menor espalhamento do tamanho das partículas, com maior concentração em torno do valor médio. Também é evidente a quase eliminação da fração de partículas na região dos finos. Estas observações são coerentes quando comparadas aos estudos apresentados nos trabalhos de Hashim e Brooks (2002), Dowding e Vincent (2000) e Vivaldo-Lima *et al.* (1997), que demonstram que quanto maior é a viscosidade da fase dispersa, menor será o tempo que as gotas ficam sujeitas às forças de quebraimento, e ainda há o favorecimento da coalescência, levando à formação de partículas com tamanhos maiores. A Figura 7.7 demonstra bem este comportamento.

O comportamento bimodal da curva de distribuição, que é observado mais claramente para as reações sem a adição de GPPS, é menos freqüente, ou praticamente não é mais encontrado à medida que a concentração de poliestireno na carga é acrescida, ou seja, para quando se aumenta a viscosidade inicial da fase dispersa.

Este comportamento se deve em grande parte ao deslocamento da curva de distribuição para a região de maiores tamanhos e ao menor espalhamento obtido. O menor espalhamento da curva e a concentração das partículas na região de maiores tamanhos fez com que a moda que representa a fração de partículas na região de tamanhos menores, principalmente na região dos finos, fosse eliminada. É importante

ressaltar que a metodologia adotada para as análises de distribuição não é a mais indicada para se perceber este comportamento, pois as frações, como se pode perceber nas figuras, não são distribuídas uniformemente em relação aos diâmetros de partículas. Contudo, o fato de não ter observado este comportamento em praticamente nenhum dos histogramas é um forte indicativo de que o aumento da concentração de poliestireno na carga de reação realmente influencie na formação de curvas de distribuição bimodais.

Também se percebe que o efeito da agitação sobre a distribuição de tamanhos vai sendo reduzido à medida que a concentração de GPPS vai sendo incrementada. Isto provavelmente se deve aos efeitos viscosos causados pela maior concentração de poliestireno. Para viscosidades iniciais mais elevadas da fase dispersa, o equilíbrio entre as forças viscosas e de quebraamento é atingido mais rapidamente.

Neste caso, para se obter alterações mais bruscas na distribuição de tamanhos seria necessário alterar-se outras condições operacionais, como o tipo e/ou concentração de agente de suspensão ou a fração volumétrica da fase dispersa. Zerfa e Brooks (1996) realizaram experimentos para a verificação da influência do *holdup* na distribuição de tamanhos de gotas de cloreto de vinila (um meio inerte). Verificaram que para se ter um deslocamento significativo da distribuição para a região de menores tamanhos é necessário reduzir significativamente o *holdup*. Para reações de polimerização em escala industrial, uma redução brusca da fração volumétrica da fase dispersa não seria recomendada, pois levaria a uma significativa redução da produção.

O aumento da viscosidade da fase contínua seria outra forma de se alterar as propriedades da curva de distribuição, pois aumenta a estabilidade das gotas pela redução da frequência de colisão. Kumar *et al.* (1993) propuseram um modelo para o cálculo da eficiência da coalescência e verificaram que aumentando a viscosidade da fase contínua esta é reduzida, e o efeito é tanto maior para partículas de menores tamanhos. O aumento da concentração de PVP poderia ser utilizado para obter maior viscosidade da fase contínua.

Dowding e Vincent (2000) relatam que para se alterar a viscosidade da fase contínua poderiam ser adicionados “agentes modificadores de viscosidade”, como gomas xantanas, argilas ou gelatinas. Polacco *et al.* (1996) utilizaram agarose para produzir um meio gelatinoso para a fase contínua (solução de agarose em água). Contudo, não se tem relato do uso destes materiais em escala industrial. Ainda, com relação a argilas, sabe-se que estas são incorporadas na matriz polimérica, influenciando a qualidade do produto final.

Outro fator importante, que se deve ao estreitamento da curva de distribuição, é a diminuição do percentual de partículas na região de finos, mesmo para agitações maiores. A diminuição da fração de partículas na região dos finos é ainda mais pronunciada pelo aumento da concentração de GPPS na carga, conforme pode ser observado claramente na Figura 7.7. Esta figura apresenta o comportamento da fração de finos (aqui considerada como a parcela da massa que passou pela peneira com abertura 0,5 mm) em função da fração de GPPS e frequência de agitação.

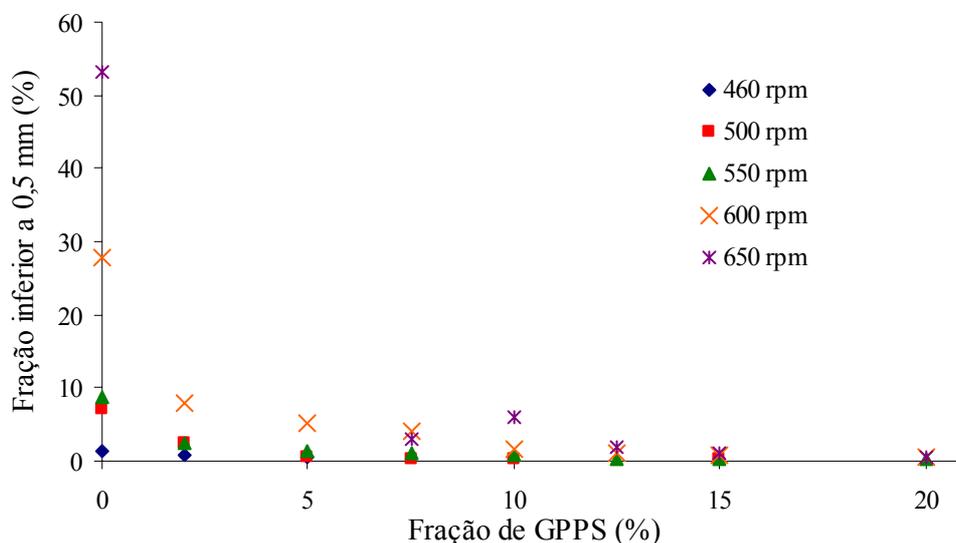


Figura 7.7 - Dependência da fração de finos em função da frequência de agitação e fração de GPPS.

Quando observadas as curvas de distribuição de tamanho de partículas, Figura 7.2 à Figura 7.6, nota-se que a frequência mínima de agitação, para determinada fração de GPPS, utilizada nas reações não foi sempre a mesma. Este fato não é puro acaso, mas

representa a frequência limite, abaixo da qual, para as mesmas condições de *holdup*, tipo e concentração de estabilizante, a suspensão se torna instável. A Tabela 7.3 mostra a frequência de agitação limite para as várias concentrações de GPPS, abaixo da qual, para as condições especificadas, a suspensão se torna instável.

Tabela 7.3 - Frequências de agitação mínimas para manutenção da estabilidade da suspensão.

Fração mássica de GPPS (%)	Frequência de agitação (rpm)
5	430
7,5	500
10	500
15	500
20	550

$[PVP] = 0,97 \text{ g/L}$ $[BPO] = 1,046 \times 10^{-2} \frac{\text{gmol}_{BPO}}{\text{gmol}_{Estireno}}$ $\phi = 0,3$

A Figura 7.8 mostra a fotografia de uma amostra em que a suspensão ficou instável durante a polimerização. A figura mostra a imagem de partículas obtidas para uma reação contendo 20% de GPPS e frequência de agitação de 500 rpm. Para as demais frações obteve-se partículas muito semelhantes àquelas mostradas nesta figura, portanto não havia necessidade de mostrar. Além do tamanho exagerado das partículas, podendo-se observar que algumas ultrapassaram 5mm (500 μm) de diâmetro, também se observam irregularidades no formato, com grande percentual de partículas apresentando formato elíptico. Geralmente, quanto maior o tamanho maior a irregularidade observada.

O aumento excessivo da viscosidade da fase dispersa, para as condições de agitação e estabilização da polimerização, é a explicação para este comportamento. Uma vez que a viscosidade da fase dispersa já inicia relativamente elevada, com o decorrer da reação e avanço da conversão de monômero, esta aumenta mais rapidamente, fazendo com que as forças viscosas se oponham às forças de quebraimento turbulento ainda no início da polimerização. Arai *et al.* (1977) já haviam verificado que quando maior a viscosidade da fase dispersa mais dificilmente as gotas deformadas retornariam ao formato esférico.



Figura 7.8 - Fotografia de amostra de reação em que a suspensão ficou instável.

Portanto, é bastante provável que exista um limite físico para o percentual de GGPS na carga de reação, acima do qual a viscosidade da fase dispersa torna-se muito elevada e não é mais possível realizar a dispersão no meio aquoso, mesmo que a frequência de agitação seja elevada.

7.3 – Avaliação da Evolução do Diâmetro Médio e Dispersão em Função da Concentração de Poliestireno e Frequência de Agitação

Na seção anterior foram mostrados os histogramas para as curvas de distribuição de tamanho das partículas de EPS produzido em suspensão. Muitas vezes, avaliando-se apenas os histogramas, não é tão simples verificar como decorre a evolução do diâmetro médio das partículas em função da variável de controle, neste caso, a concentração de GGPS e a frequência de agitação.

Nesta seção é analisado o comportamento do diâmetro médio e da dispersão, também referenciada como desvio padrão adimensional, em função do percentual de GGPS recuperado e em função da frequência de agitação.

A partir da Figura 7.9 até a Figura 7.12 são apresentados os gráficos para a evolução do diâmetro médio e da dispersão em função do percentual de GPPS, para quatro diferentes frequências de agitação, sendo: 500 rpm, 550 rpm, 600 rpm e 650 rpm. Foram calculadas três médias para os diâmetros: o diâmetro médio aritmético (d_{10}), o diâmetro médio de Sauter ou média superficial dos diâmetros (d_{32}) e a média volumétrica dos diâmetros (d_{43}). Desta forma, a dispersão também foi calculada para cada uma das médias obtidas.

Optou-se por calcular mais de um tipo de média devido à metodologia adotada para a determinação das frações, ou seja, o método do peneiramento. Esta técnica apresenta problemas para a determinação do tamanho de partículas de pequenos diâmetros, principalmente quando se pretende determinar a média aritmética, que se baseia principalmente no número de partículas (Coulson e Richardson, 1968; Gomide, 1980). Pequenos erros na medida da massa na fração de partículas de pequeno diâmetro significam grandes desvios no número de partículas nesta região, fazendo com que o erro se propague para a determinação da média. O mesmo não ocorre para a determinação de d_{32} e d_{43} , baseados na área e volume ao invés do número de partículas e dimensão linear, que são menos afetados por pequenos desvios na medida da massa das frações de partículas finas. Assim, se o comportamento do diâmetro médio for semelhante, para estes três conceitos, significa que a técnica utilizada não apresentou muitos problemas na. Avaliando-se as curvas, desde a Figura 7.9 até a Figura 7.17, pode-se concluir que o comportamento é bastante semelhante para as três médias, indicando que as medidas eram boas. Um fator importante que contribuiu para a uniformidade nas análises foi o fato de não se ter muitas amostras com partículas de diâmetros pequenos, conforme pode ser observado na seção 7.2, da Figura 7.2 à Figura 7.6.

Analisando-se os gráficos da Figura 7.9 à Figura 7.12 percebe-se que o diâmetro médio varia diretamente com o percentual de GPPS utilizado e que para a dispersão existe uma relação inversa. De acordo com os dados obtidos, para a variação do diâmetro médio em relação ao % de GPPS, pode-se concluir que os pontos seguem a tendência de uma função de potência. As linhas contínuas presentes nas figuras mostram a regressão, feita para uma função conforme a Equação (7.1). Percebe-se que a curva adaptou-se

razoavelmente bem aos pontos experimentais, obtendo-se coeficientes de correlação (R^2) entre 0,905 e 0,954, para as médias calculadas.

$$\bar{d} = c_1 + c_2(f_{GPPS})^{c_3} \quad (7.1)$$

Os resultados mostrados nas figuras demonstram novamente que a condição inicial da fase dispersa é fundamental para a definição da curva de distribuição de tamanhos. O aumento da concentração de poliestireno leva a um aumento bastante pronunciado dos diâmetros médios. A causa principal deste efeito é o aumento das forças viscosas de coalescência em relação as forças turbulentas de quebraamento (Konno *et al.*, 1982; Hashim e Brooks, 2002).

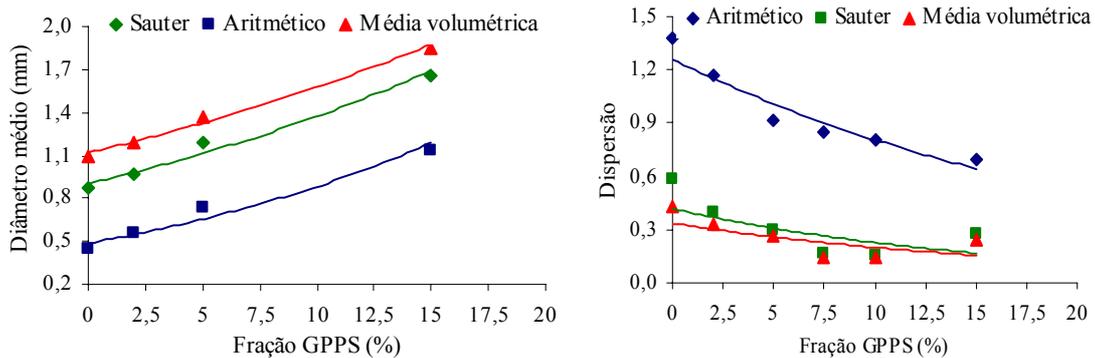


Figura 7.9 - Evolução do diâmetro médio e dispersão em função do percentual de GPPS: $N = 500$ rpm.

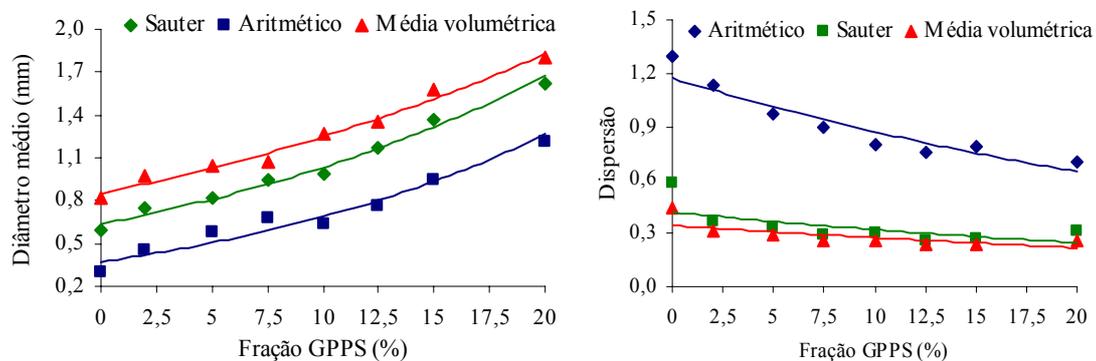


Figura 7.10 - Evolução do diâmetro médio e dispersão em função do percentual de GPPS: $N = 550$ rpm.

Erbay *et al.* (1992) verificaram que o tempo de polimerização em massa do estireno, antes de formar a suspensão, influencia no diâmetro médio das partículas produzidas. Como ocorre com o aumento do percentual de GPPS, um maior período de polimerização em massa faz com que se tenha uma maior viscosidade inicial na suspensão. Igualmente ao observado neste trabalho, também se obtém maiores tamanhos de partículas para o acréscimo do tempo de polimerização em massa, pelo mesmo mecanismo. Em seu trabalho, Erbay *et al.* (1992) propuseram que a dependência do diâmetro médio com o tempo de polimerização em massa é uma função de potência. A função de potência para descrever a dependência do diâmetro médio com a viscosidade da fase dispersa também foi utilizada por Langner *et al.* (1980), porém a utilizaram relacionada com a viscosidade da fase contínua, obtendo desta forma um número adimensional.

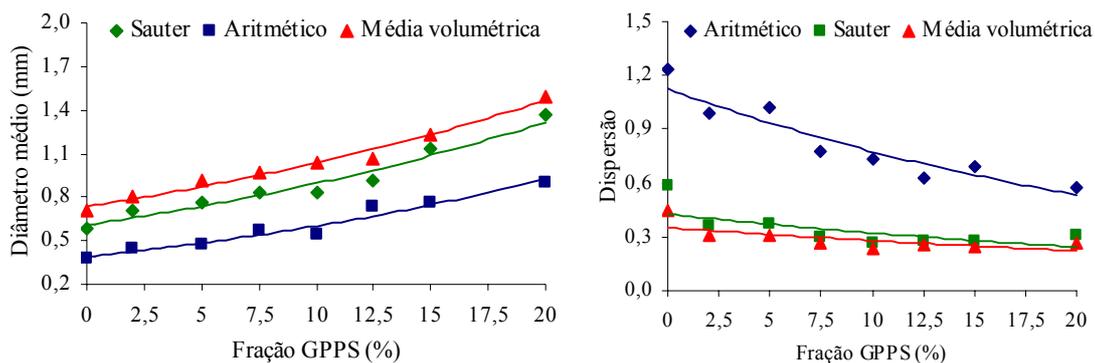


Figura 7.11 - Evolução do diâmetro médio e dispersão em função do percentual de GPPS:
 $N = 600$ rpm.

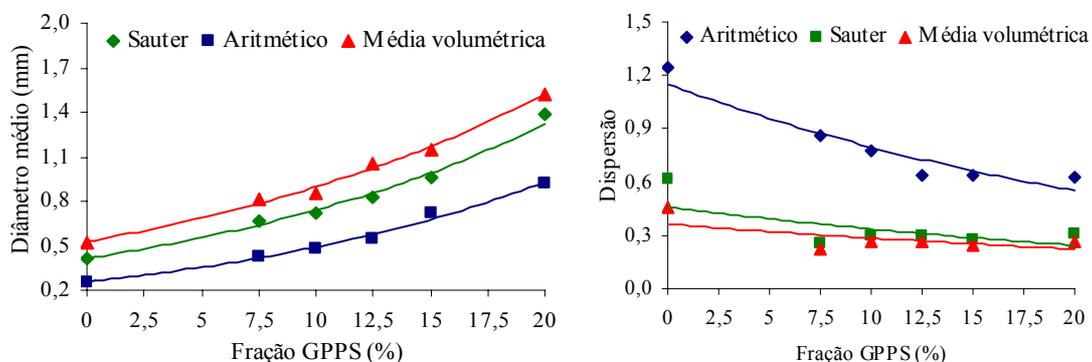


Figura 7.12 - Evolução do diâmetro médio e dispersão em função do percentual de GPPS:
 $N = 650$ rpm.

A dispersão também é bastante influenciada pela concentração de GPPS, conforme pode ser observado nas figuras. O aumento da concentração de GPPS no início da suspensão faz com que ocorra a redução da dispersão. A dispersão foi calculada em relação às três médias. Pode-se observar que para o d_{10} os dados para a dispersão apresentaram alguns desvios e se obteve uma tendência mais contínua para as demais médias.

Esta influência está diretamente relacionada com o aumento das forças viscosas, devido ao aumento da viscosidade, em oposição às forças de quebramento turbulento. Assim, a redução da dispersão ocorre porque a menor influência das forças de quebramento reduz a formação de partículas muito finas, reduzindo a abertura da curva de distribuição de tamanhos.

O efeito da agitação sobre os diâmetros médios e dispersão das partículas de EPS é mostrado desde a Figura 7.13 até a Figura 7.17. Claramente pode-se concluir que o aumento da frequência de agitação produz partículas com menores tamanhos. A explicação para este comportamento provavelmente seja pelo fato de se ter um aumento das forças turbulentas de quebramento para maiores frequências de agitação, em oposição às forças viscosas de coalescência, conforme também observado nos trabalhos de Maggioris *et al.* (2000) e Baldyga *et al.* (2001).

Também se pode observar que para um maior percentual de GPPS é necessário maior agitação para se alcançar partículas de mesmo tamanho. Para maiores concentrações de GPPS se observa um efeito interessante com relação à dispersão. Entre 15% e 20% de GPPS, alterações na frequência de agitação causam efeito significativo na média das partículas, porém sem grandes mudanças na dispersão.

Portanto, a frequência de agitação em conjunto com a concentração de GPPS, pode se constituir em uma ferramenta muito útil para promover o controle do tamanho de partículas, sem que ocorram alterações bruscas na dispersão.

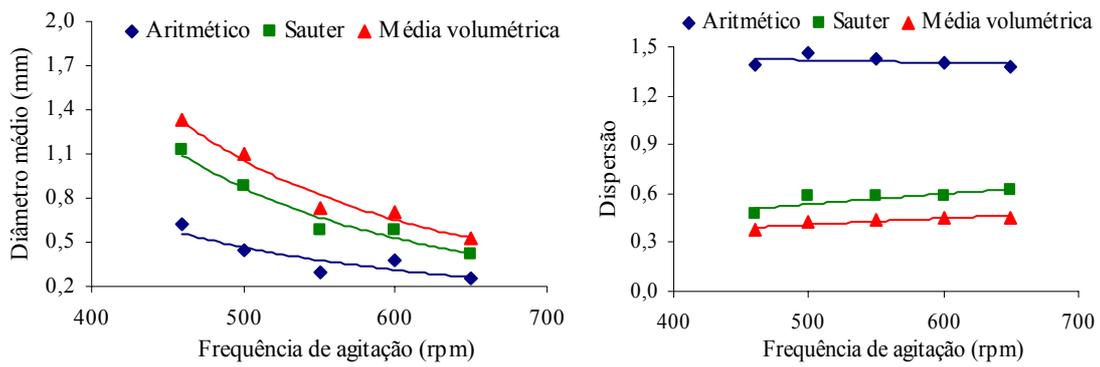


Figura 7.13 - Evolução do diâmetro médio e dispersão em função da frequência de agitação: $f_{GPPS} = 0\%$.

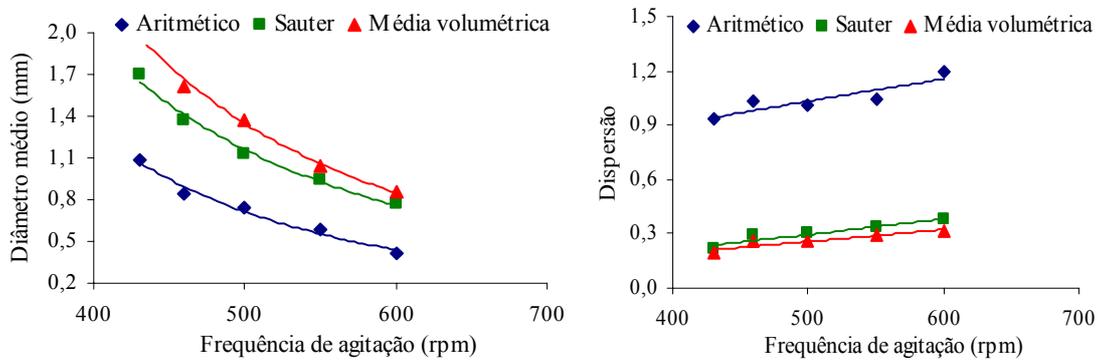


Figura 7.14 - Evolução do diâmetro médio e dispersão em função da frequência de agitação: $f_{GPPS} = 5\%$.

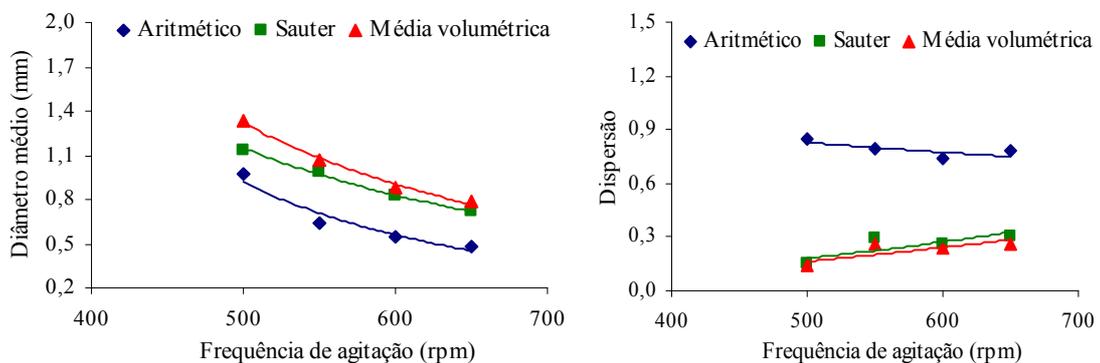


Figura 7.15 - Evolução do diâmetro médio e dispersão em função da frequência de agitação: $f_{GPPS} = 10\%$.

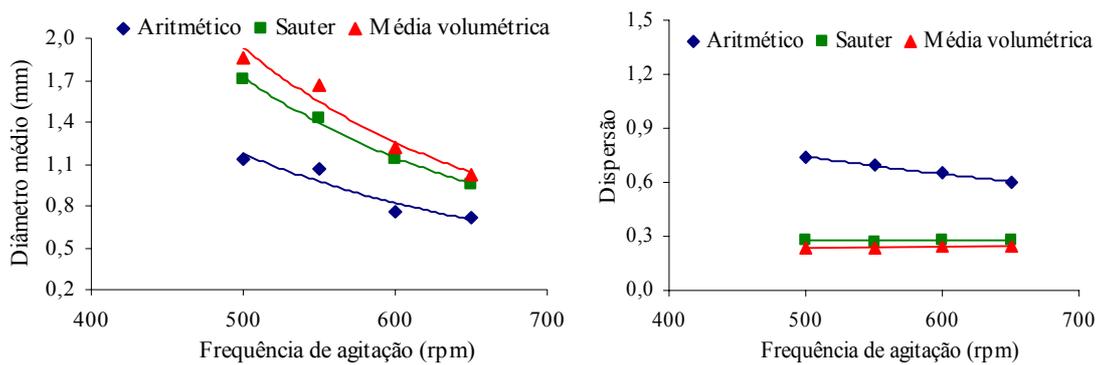


Figura 7.16 - Evolução do diâmetro médio e dispersão em função da frequência de agitação:
 $f_{GPPS} = 15\%$.

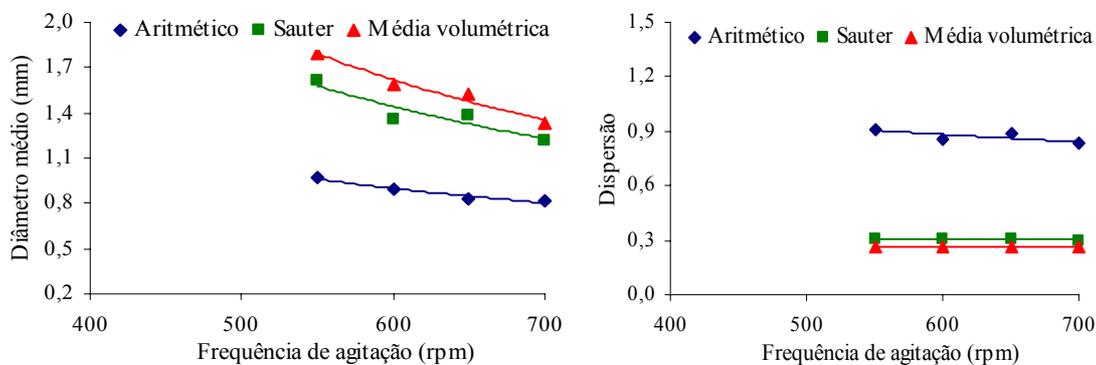


Figura 7.17 - Evolução do diâmetro médio e dispersão em função da frequência de agitação:
 $f_{GPPS} = 20\%$.

A Figura 7.18 mostra, a partir de um gráfico em três dimensões, como se dá a variação do diâmetro médio de Sauter em função das variáveis analisadas, ou seja, a frequência de agitação e a fração de GPPS. As curvas de nível para estas variáveis podem ser acompanhadas pela Figura 7.19. Por análises destas figuras fica bastante claro que é possível produzir o polímero com o diâmetro desejado por manipulação de apenas uma ou de ambas as variáveis. Por exemplo: na falta de GPPS é possível produzir um polímero com partículas de maior tamanho pela diminuição da frequência de agitação ou para uma frequência de agitação fixa pode-se manipular a fração de GPPS para obter partículas com o tamanho especificado. Também é possível perceber que a dependência do diâmetro médio é muito mais sensível para frações maiores de GPPS.

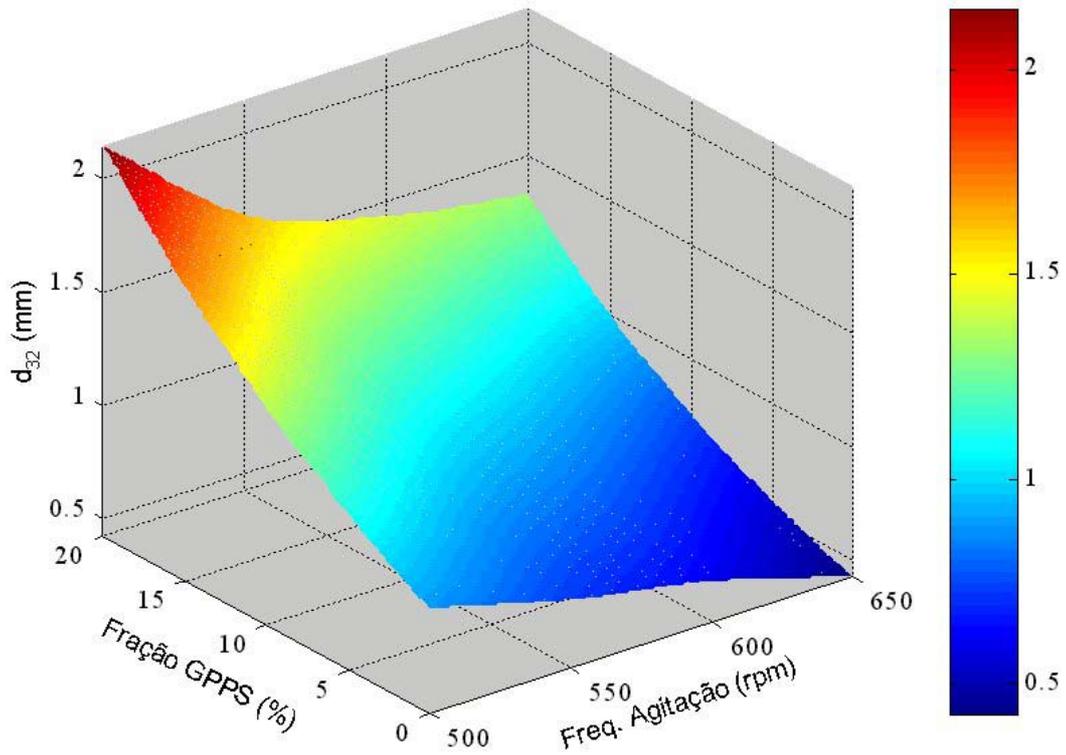


Figura 7.18 - Evolução do diâmetro de Sauter em função da frequência de agitação e da fração de GPPS.

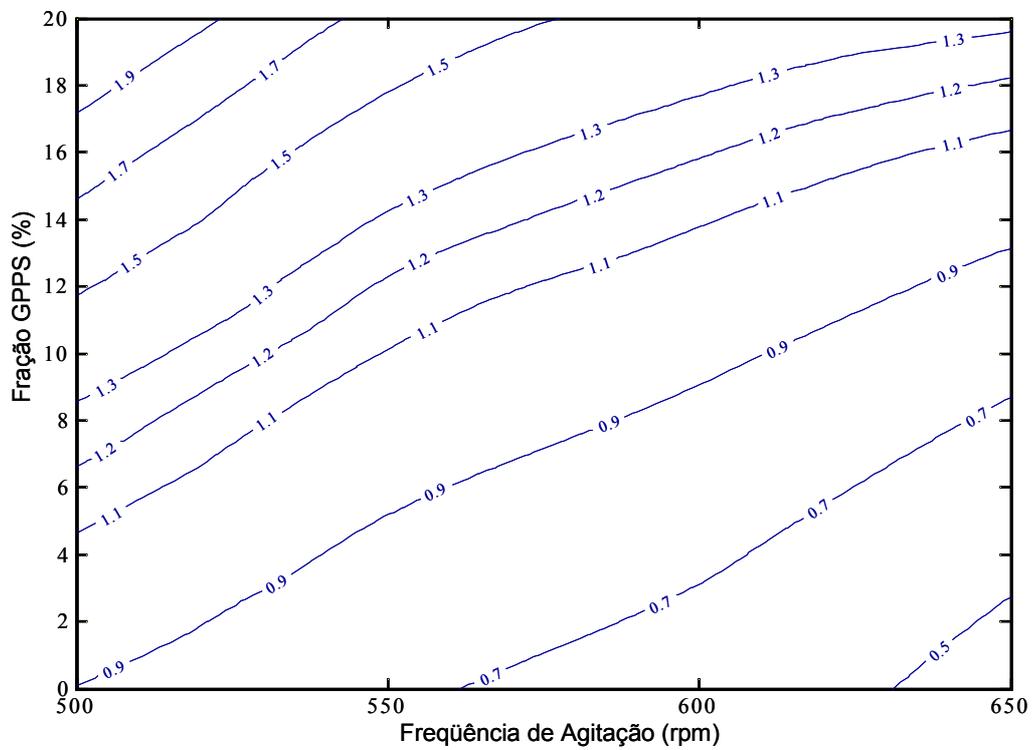


Figura 7.19 - Curvas de nível para o diâmetro de Sauter em função da frequência de agitação e fração de GPPS.

Com todos os resultados apresentados até o momento, fica claro que a utilização de GPPS em reações de polimerização em suspensão do estireno, para a produção de EPS, é um processo perfeitamente viável com relação à estabilidade da suspensão e influência na distribuição dos tamanhos de partículas. Ainda, é possível, dentro de alguns limites físicos, a utilização deste material como variável de controle da distribuição de tamanhos das partículas de EPS. Conforme apresentado neste capítulo, é possível se obter uma maior fração de partículas dentro da faixa de tamanho esperado, com sensível redução da dispersão. Além disso, a utilização de GPPS na carga de reação está promovendo a reciclagem de material descartável, portanto contribuindo para a redução do impacto ambiental causado por este produto.

7.4 – Estudo da Cinética da Reação de Polimerização do Estireno

Nesta seção, pretende-se apresentar as curvas cinéticas para diferentes percentuais de GPPS na carga de reação e verificar se existe alguma dependência da conversão de monômero em função deste parâmetro. Também pretende-se avaliar a modelagem proposta para esta cinética. A partir do modelo, através de uma metodologia de otimização, pretende-se determinar que condições de reação devem ser utilizadas para se obter o polímero com o peso molecular médio desejado.

A Figura 7.20 mostra as curvas para a evolução da conversão de monômero em função do tempo de polimerização, para três diferentes percentuais de GPPS e para uma concentração de iniciador de $1,578 \times 10^{-3} \frac{gmol_{BPO}}{gmol_{Estireno}}$. As reações foram conduzidas em ampolas na temperatura de 90 °C. As análises, para determinar o grau de conversão de monômero, foram feitas pelo uso da técnica gravimétrica, conforme descrição que encontra-se na Seção 6.3.2.

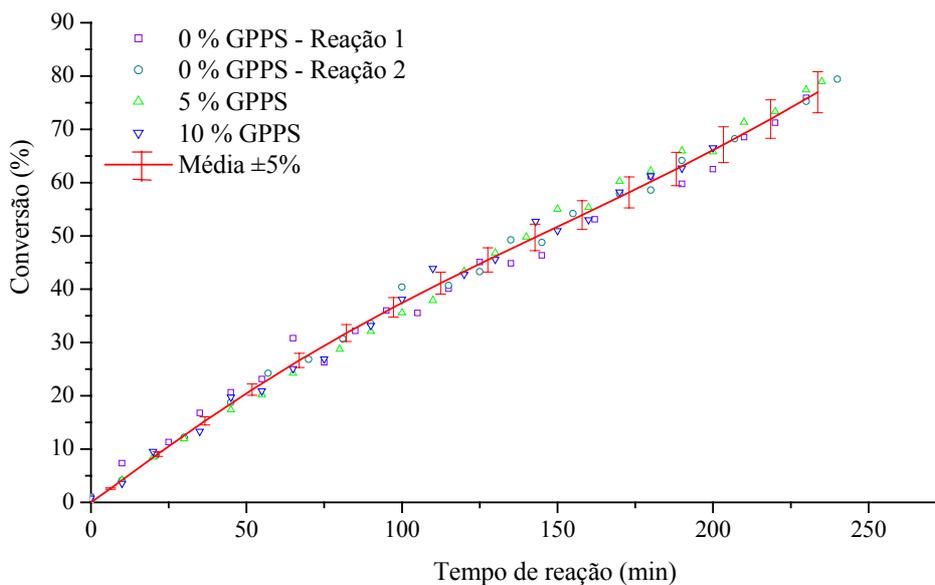


Figura 7.20 - Evolução da conversão ao longo do tempo de reação.

Analisando-se a Figura 7.20 é possível concluir claramente que a utilização de GPPS na carga da reação não possui qualquer influência sobre a conversão de monômero. Pode-se observar que os valores de conversão, para qualquer tempo de reação e para as frações de GPPS testadas, seguem um valor médio, com um desvio máximo de $\pm 5\%$, ou seja, dentro da faixa de erro, considerando-se a metodologia adotada. Ainda, não há uma tendência que possa diferenciar a cinética em cada uma das curvas (cada diferente fração de GPPS), sendo a diferença entre os pontos experimentais completamente aleatória.

Um fator que poderia afetar o comportamento da curva de conversão, pela adição de GPPS, poderia ser a antecipação do efeito gel, dado o aumento da viscosidade inicial da massa reacional. Porém, conforme pode ser observado no trabalho de Marten e Hamielec (1982) o efeito gel não é tão pronunciado na polimerização do estireno em conversões menos elevadas, de forma que o aumento da viscosidade inicial não foi suficiente para que o efeito fosse pronunciado. Talvez para conversões maiores se tenha alguma influência, mas é pouco provável, pois neste ponto a viscosidade da massa reacional já é bem elevada, mesmo quando não se utiliza GPPS na composição da carga.

Outra possibilidade seria a reativação das cadeias de polímero da massa de GPPS. Nas condições em que a reação é realizada isso não é possível, pois para a criação de novos radicais livres seria necessária a quebra das cadeias. A quebra das cadeias de poliestireno ocorre em condições bem mais severas, conforme pode ser observado no trabalho de La Puente e Sedran (1998), que estudaram a decomposição catalítica deste material dissolvido em benzeno, em uma unidade FCC (*Fluid Catalitic Cracking*), em temperaturas em torno de 550 °C. Através deste processo obtinham como maior fração de produto o estireno. Quando a degradação do poliestireno em monômero for puramente térmica as condições de temperatura exigidas são ainda superiores, conforme Kiran *et al.*, 2000 e Karaduman *et al.* (2002). Assim sendo, é bem pouco provável que ocorra a reativação das cadeias de polímero contidas no GPPS.

Finalmente, algum constituinte na composição do GPPS que fosse reativo com a massa reacional, principalmente com o monômero ou iniciador, também poderia afetar a curva de conversão. Conforme apresentado na Seção 7.1 deste capítulo, o GPPS utilizado nos experimentos não possui em sua composição nenhum composto que possa ser reativo com a massa reacional do sistema.

A seguir, uma série de reações foram realizadas para testar o modelo matemático para polimerização em massa do estireno, bem como os parâmetros cinéticos. A modelagem matemática foi apresentada na revisão bibliográfica deste trabalho, Seção 3.4. O modelo matemático foi resolvido para três diferentes correlações que modelam a influência do efeito gel na cinética de polimerização, sendo os resultados comparados com os dados experimentais para determinar qual melhor se adapta ao caso em estudo. Os modelos que representam a influência dos mecanismos difusionais na cinética da reação foram descritos na Seção 3.3. As reações foram realizadas em ampola, conforme procedimento descrito na Seção 6.2.2, para três diferentes concentrações de iniciador e para duas diferentes frações mássicas de GPPS, 0% e 10%.

A Figura 7.21 apresenta a conversão de monômero em função do tempo de reação para uma concentração de iniciador de $1,262 \times 10^{-3} \frac{gmol_{BPO}}{gmol_{Estireno}}$. Primeiramente,

por comparação entre as curvas experimentais, obtidas para 0 e 10% de GPPS, se tem reforçada a conclusão de que a adição de GPPS na carga da reação não altera a cinética de reação em termos da conversão de monômero. Isto também é observado para as reações com concentrações maiores de BPO, Figura 7.22 e Figura 7.23, onde se tem $1,578 \times 10^{-3} \frac{\text{gmol}_{\text{BPO}}}{\text{gmol}_{\text{Estireno}}}$ e $1,893 \times 10^{-3} \frac{\text{gmol}_{\text{BPO}}}{\text{gmol}_{\text{Estireno}}}$, respectivamente. Conforme pode ser observado pelas figuras, três diferentes correlações para descrever o efeito gel foram utilizadas, sendo: a correlação empírica proposta por Hui e Hamielec em 1972; outra correlação empírica, proposta por Sacks e Biesenberger em 1973 e uma correlação desenvolvida a partir da teoria do volume livre, proposta em 1982 por Marten e Hamielec.

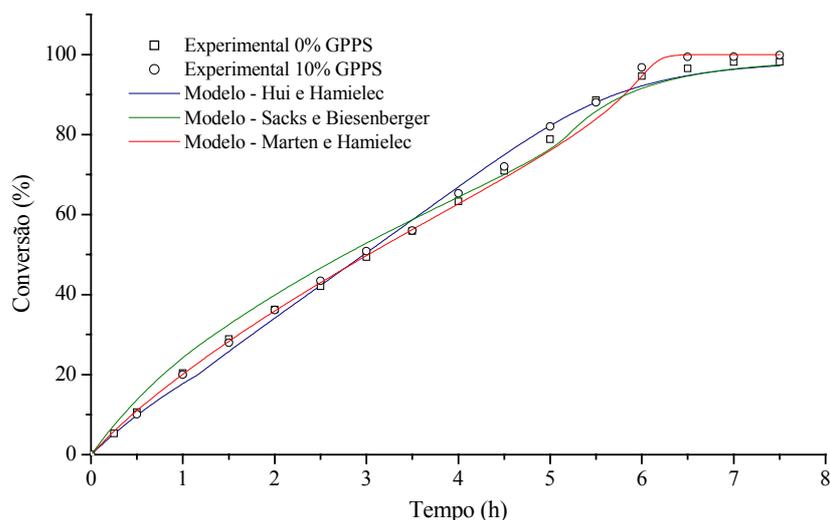


Figura 7.21 - Conversão de monômero em função do tempo de reação para $[\text{BPO}] = 1,262 \times 10^{-3} \text{ gmol}_{\text{BPO}}/\text{gmol}_{\text{estireno}}$.

Por uma simples análise qualitativa já é possível perceber que a correlação proposta por Hui e Hamielec é a que melhor descreve o efeito gel e, portanto, a cinética da polimerização do estireno, para as diferentes concentrações de iniciador testadas. Se for considerada apenas a Figura 7.21, menor concentração de BPO, se tem uma melhor representação para a correlação proposta por Marten e Hamielec, entretanto, este mesmo comportamento não foi observado para concentrações de BPO mais elevadas.

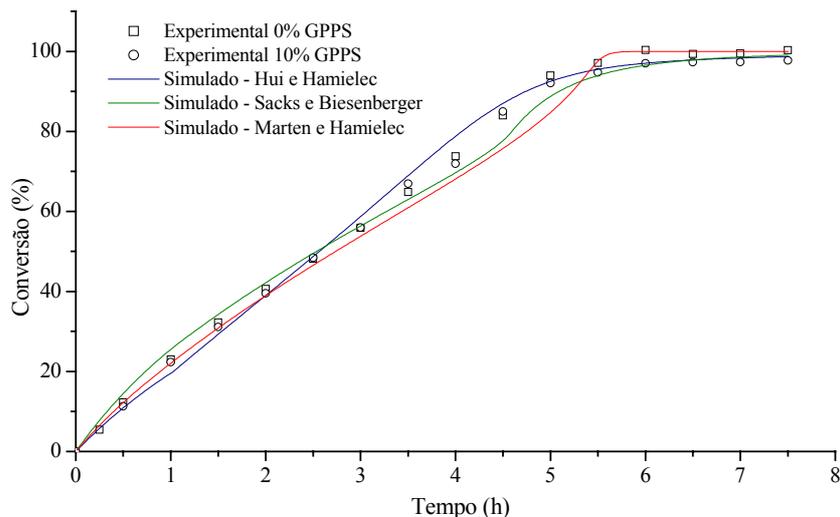


Figura 7.22 - Conversão de monômero em função do tempo de reação para $[BPO] = 1,578 \times 10^{-3} \text{ mol}_{BPO}/\text{mol}_{estireno}$.

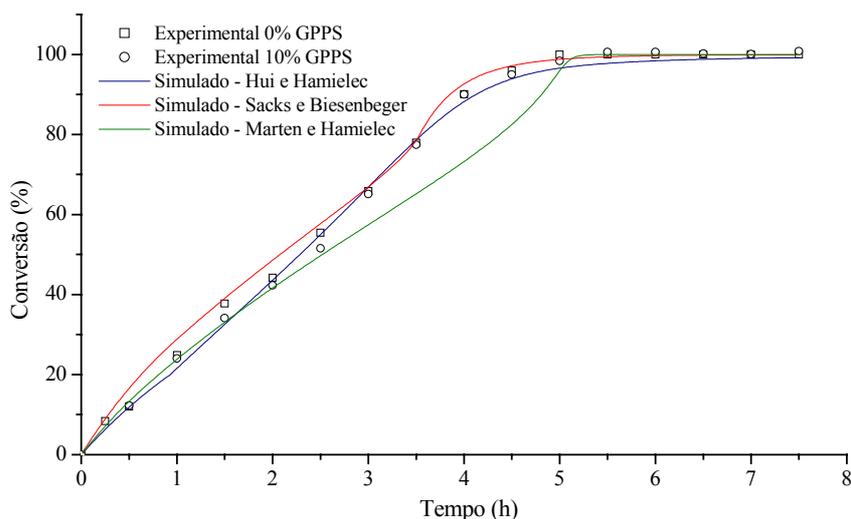


Figura 7.23 - Conversão de monômero em função do tempo de reação para $[BPO] = 1,893 \times 10^{-3} \text{ mol}_{BPO}/\text{mol}_{estireno}$.

Uma análise quantitativa para as correlações pode ser observada na Tabela 7.4, que mostra o coeficiente de correlação, R^2 , entre a curva experimental e a obtida pelo modelo matemático. Realmente a análise qualitativa é confirmada pela quantitativa, que mostra, a partir dos valores de R^2 , que o modelo que utiliza a correlação proposta por Hui e Hamielec, para descrever o comportamento do efeito gel, representa melhor a curva obtida experimentalmente. Também é possível constatar que para a menor concentração de iniciador se tem melhor representação pelo modelo utilizando a correlação proposta

por Marten e Hamielec. Esta, por sua vez, tem uma representação bastante piorada à medida que a concentração de iniciador aumenta, proporcionando, com isso, uma elevação significativa na taxa de consumo de monômero. Este resultado talvez possa ser explicado pelo fato dos parâmetros utilizados pela correlação terem sido determinados para a reação processada a temperaturas inferiores a 80 °C (Marten e Hamielec, 1982).

Tabela 7.4 - Coeficiente de correlação das curvas cinéticas obtidas pelo modelo matemático em comparação com as curvas experimentais, para diferentes correlações para o efeito gel.

Correlação para o efeito gel	Coeficiente de correlação, R^2 , para [BPO]		
	$1,262 \times 10^{-3} \frac{\text{gmol}_{\text{BPO}}}{\text{gmol}_{\text{Estireno}}}$	$1,578 \times 10^{-3} \frac{\text{gmol}_{\text{BPO}}}{\text{gmol}_{\text{Estireno}}}$	$1,893 \times 10^{-3} \frac{\text{gmol}_{\text{BPO}}}{\text{gmol}_{\text{Estireno}}}$
Hui e Hamielec	0,99749	0,99755	0,99913
Sacks e Biesenberger	0,99722	0,99752	0,99912
Marten e Hamielec	0,99916	0,99651	0,98891

A Figura 7.24 mostra as curvas para a conversão de monômero em função do tempo de polimerização para as três concentrações de BPO utilizadas. As curvas, obtidas pelo modelo matemático que utiliza a correlação proposta por Hui Hamielec (correlação que melhor representa a reação em estudo), também foram expostas na figura.

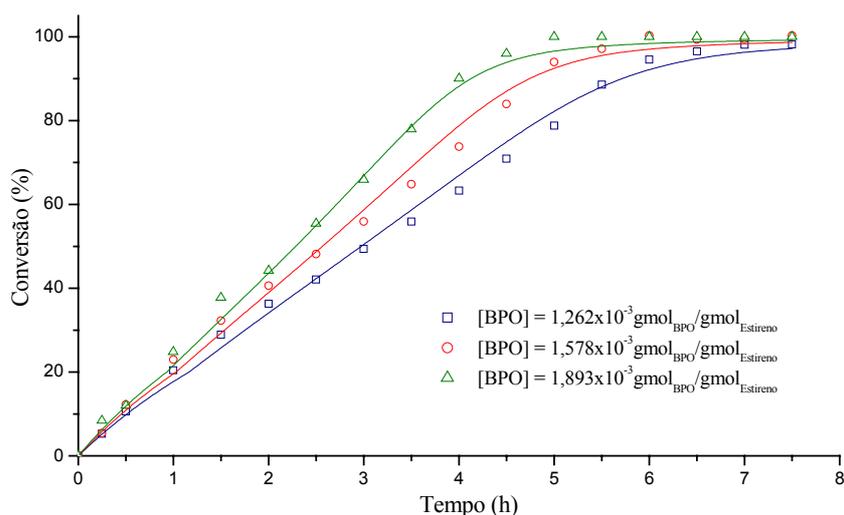


Figura 7.24 - Curvas de conversão de monômero em função do tempo de reação para diferentes concentrações de iniciador com modelo matemático utilizando a correlação de Hui e Hamielec para o efeito gel.

Por questões de simplicidade foram excluídos, da Figura 7.24, os valores experimentais para 10% de GPPS, já que apresentam o mesmo comportamento que os para 0% de GPPS. Por análise da figura, não há qualquer dúvida sobre a capacidade de representação do modelo matemático, além da forte influência que a concentração de iniciador possui sobre a taxa de consumo de monômero.

Quando se tem como objetivo utilizar o modelo matemático para a otimização do processo de polimerização, de modo a obter um polímero com o peso molecular médio desejado, também é necessária uma comparação entre os valores de peso molecular médio obtidos experimentalmente e os obtidos pela solução do modelo. Considerando a técnica utilizada para a medida experimental, apresentada na Seção 6.3.3, a comparação será feita entre o peso molecular médio ponderal, M_w .

Os valores de M_w , para as reações que utilizam uma fração de GPPS diferente de zero, foram determinados de acordo com a Equação (7.2). O cálculo do peso molecular médio pode ser simplificado desta forma por considerar que o comportamento das curvas de distribuição de pesos moleculares para o GPPS adicionado e para o polímero produzido são semelhantes.

$$M_w = f_{GPPS} \times M_{w,GPPS} + (1 - f_{GPPS}) \times M_{w,P} \quad (7.2)$$

Na Equação, f_{GPPS} é a fração mássica de GPPS adicionado à reação, $M_{w,P}$ é o peso molecular médio ponderal do polímero produzido e $M_{w,GPPS}$ é o peso molecular médio ponderal do GPPS.

A Tabela 7.5 apresenta os valores para M_w determinados experimentalmente comparados com os obtidos pela solução do modelo matemático. Considerando que o tempo de reação é um fator importante para determinar o peso molecular, todos os valores contidos na tabela foram determinados para 6 horas de reação. Para as reações utilizou-se GPPS com $M_w = 238400$, medido experimentalmente.

Tabela 7.5 – Comparação entre os valores de M_w obtidos experimentalmente e pelo modelo.

[BPO] gmol _{BPO} /gmol _{Estireno}	Fração de GPPS (%)	M_w (experimental)	M_w (Modelo)	Diferença (%)
1,262x10 ⁻³	0	233430	227998	2,33
	10	234536	229038	2,34
1,578x10 ⁻³	0	205889	212032	2,98
	10	210420	214668	2,02
1,893x10 ⁻³	0	192348	193827	0,77
	10	202288	198284	1,98

Em comparação com os resultados experimentais, pode-se concluir que o modelo obteve resultados bastante satisfatórios, já que a maior diferença entre o modelo e experimental foi de 2,98%. Desta forma, o modelo pode ser utilizado para determinar as condições de operação para a produção do polímero com as propriedades desejadas.

7.5 – Identificação do Sistema de Polimerização e Comparação entre os Métodos de Treinamento da Rede Neural Feedforward

Inicialmente, como uma etapa anterior à formação dos padrões utilizados para o treinamento da rede, é essencial a determinação do tempo morto do processo em estudo. Desta forma, considerando que trata-se de um sistema MISO, deve-se obter dados experimentais de modo a verificar o tempo morto em relação a cada uma das variáveis de entrada do processo, que neste caso são a abertura da válvula de vapor e abertura da válvula que permite o escoamento de água quente para a entrada de água fria, de modo a proporcionar o resfriamento do sistema. Uma descrição mais detalhada do sistema de polimerização em suspensão do estireno pode ser acompanhada na Seção 6.1.2. A metodologia adotada para a identificação do tempo morto pode ser acompanhada por Camacho e Bordons (1998) e Seborg *et al.* (1989). A Figura 7.25 apresenta os resultados para uma perturbação degrau na abertura da válvula de vapor, mantendo-se constante a abertura da válvula para o escoamento da água (ação de resfriamento). Pela avaliação

tempo morto em intervalos. A Equação (7.3) apresenta a função que representa a rede para a modelagem do processo em questão. Considerando que a função do modelo é atuar como preditor do processo, ou seja, deve ser treinado de modo a prever um passo futuro em relação ao atual, $y(k+1)$, dessa forma as perturbações aplicadas devem estar defasadas em no mínimo $d+1$ intervalos de amostragem em relação à saída.

$$y(k+1) = f[y(k), y(k-1), U_1(k-4), U_2(k-3)] \quad (7.3)$$

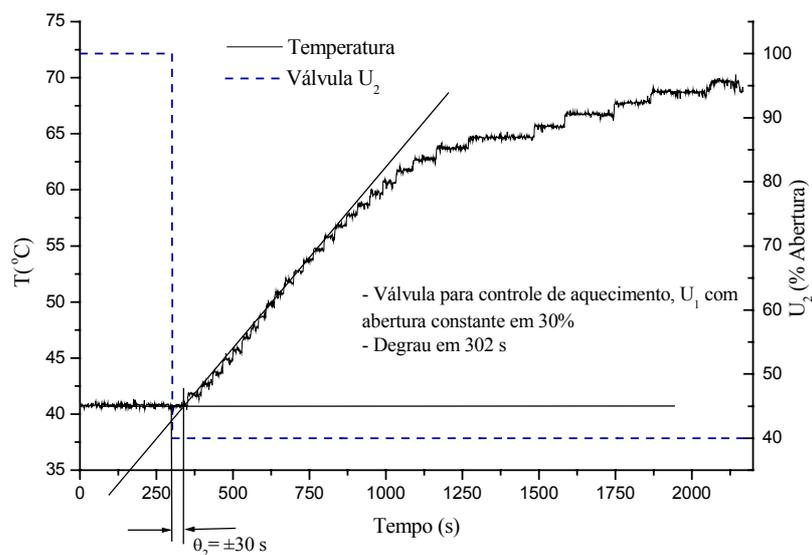


Figura 7.26 - Perturbação degrau em U_2 para avaliação do tempo morto para a ação de resfriamento.

A Tabela 7.6 ilustra a formação de um padrão para as entradas da rede, considerando o deslocamento temporal dos componentes, sem perda de generalidade, admitindo um tempo d_1 de 4 intervalos de amostragem e d_2 de 3 intervalos de amostragem, para a previsão da variável de saída (neste caso a temperatura do sistema) em $(k+1)$.

Definida a estratégia a ser utilizada para o treinamento da FANN, o próximo passo consiste na obtenção do grupo de dados. Dois grupos de dados foram utilizados: um para treinamento da FANN e outro para teste. Os grupos de dados foram coletados em malha aberta para o sistema com o reator contendo apenas água, ou seja, sem a reação de polimerização ocorrendo, com um intervalo de amostragem de 10 s. O grupo

de dados utilizado no treinamento foi obtido efetuando-se perturbações degrau, entre 1 e 5 volts, no sinal enviado às válvulas de controle. Estes limites correspondem aos estados de completamente fechado e aberto da válvula de controle. Na Figura 7.27 e Figura 7.28 mostra-se o grupo de dados formado pelas perturbações aplicadas nas válvulas de controle e a temperatura do reator, respectivamente. Observa-se que as perturbações efetuadas produziram variações na temperatura entre 35 e 100 °C.

Tabela 7.6 - Formação dos padrões de entrada da rede para o treinamento.

Instante (k)	y(k)	y(k)	U ₁ (k)	U ₂ (k)
1	y(1)	y(1)	U ₁ (1)	U ₂ (1)
2	y(2)	y(2)	U ₁ (2)	U ₂ (2)
3	y(3)	y(3)	U ₁ (3)	U ₂ (3)
4	y(4)	y(4)	U ₁ (4)	U ₂ (4)
5	y(5)	y(5)	U ₁ (5)	U ₂ (5)
6	y(6)	y(6)	U ₁ (6)	U ₂ (6)
7	y(7)	y(7)	U ₁ (7)	U ₂ (7)

Para garantir que a rede identifique bem o sistema é importante que se tenham perturbações aleatórias, aplicadas em toda a faixa de trabalho. Cabe ressaltar que, como as válvulas estão desacopladas, a princípio qualquer combinação de abertura das válvulas para as perturbações poderia ser aplicada, entretanto, como se objetiva estabelecer uma lei de controle de modo a proporcionar economia no consumo de vapor, principalmente, os dados para treinamento também devem ser obtidos de modo a considerar esta premissa. Desta forma, a soma das aberturas não deve superar 6 volts, valor obtido na soma das aberturas caso a estratégia *split range* fosse utilizada.

Para a obtenção do grupo de dados de teste da rede o mesmo procedimento foi seguido. Na Figura 7.29 e Figura 7.30 mostra-se o grupo de dados formado pelas perturbações aplicadas nas válvulas de controle e a temperatura do reator, respectivamente. É possível observar, principalmente por comparação entre as perturbações feitas, Figura 7.27 e Figura 7.29, que o grupo de dados obtido para o teste

da rede difere bastante daquele obtido para o treinamento, o que confere uma boa prova para o desempenho do modelo empírico.

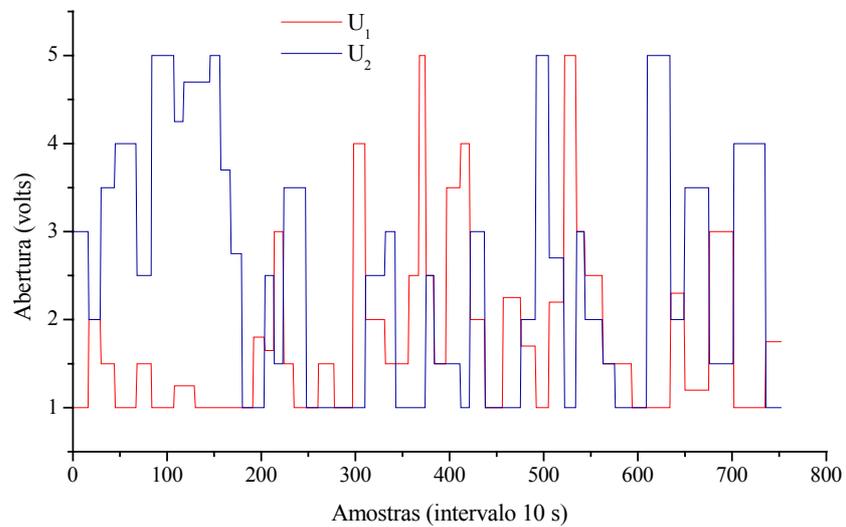


Figura 7.27 - Perturbações aplicadas nas válvulas de controle para o grupo de padrões de treinamento.

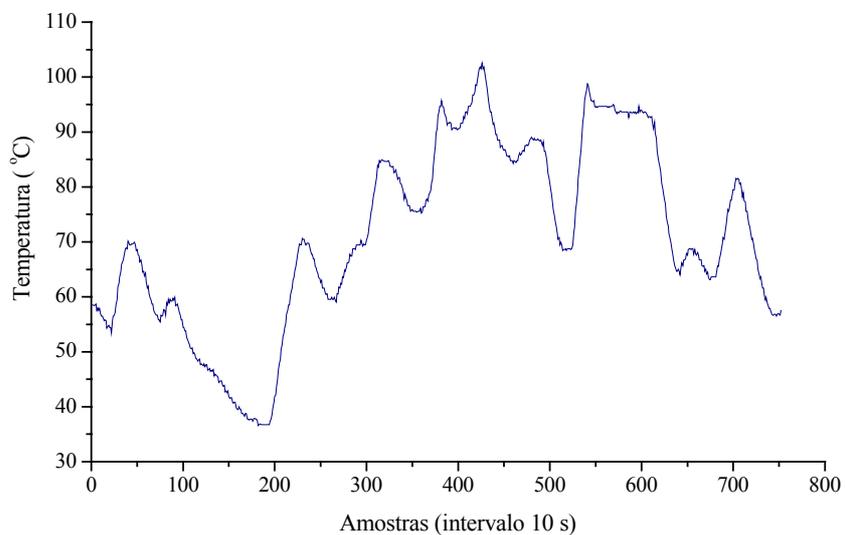


Figura 7.28 – Resposta da temperatura do reator para as perturbações aplicadas na Figura 7.27.

Definidos os grupos de dados que serão utilizados no treinamento e teste do modelo neural, a próxima etapa compreende o processo de treinamento propriamente dito.

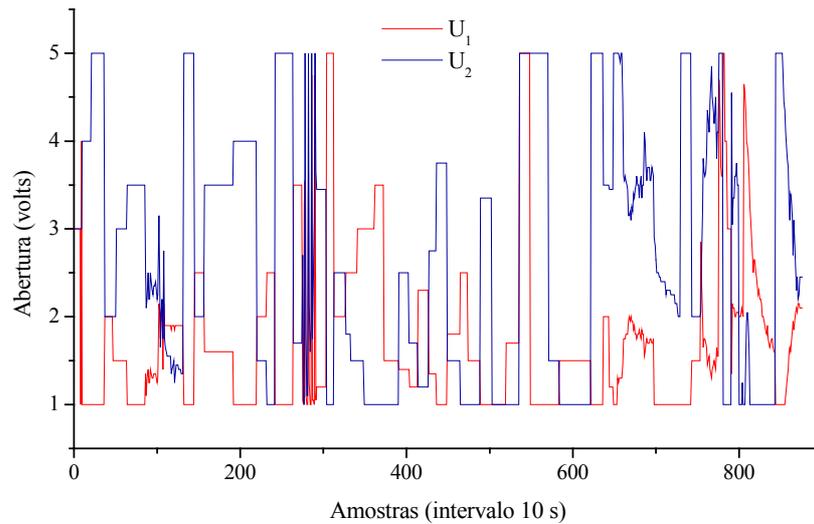


Figura 7.29 - Perturbações aplicadas nas válvulas de controle para o grupo de padrões de teste.

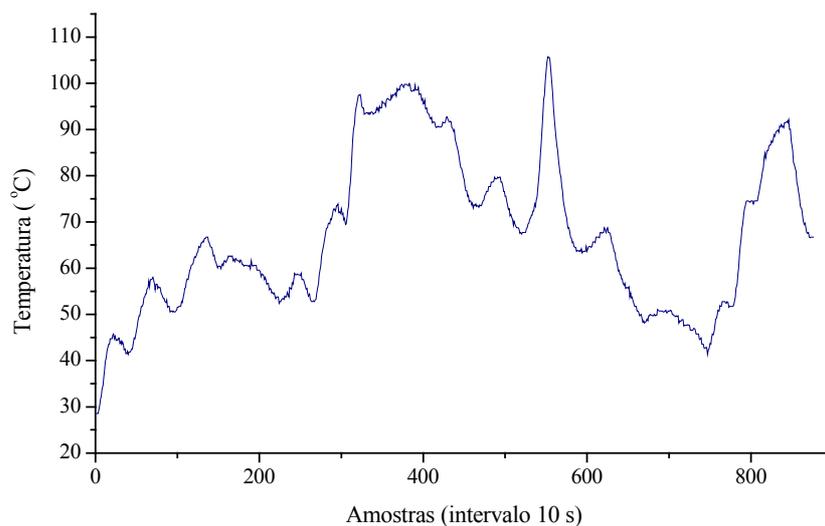


Figura 7.30 - Resposta da temperatura do reator para as perturbações aplicadas na Figura 7.29.

Neste trabalho, três formas de treinamento para a FANN serão analisadas: primeiramente a metodologia que emprega um híbrido, conjugando o GA com o método de mínimos quadrados; posteriormente a metodologia que emprega apenas o GA e finalmente o método baseado em gradiente, o *backpropagation*. Os operadores que serão utilizados no GA já foram definidos anteriormente, apenas falta definir os parâmetros utilizados em cada um dos métodos. Cabe ressaltar que todos os métodos utilizados no treinamento foram, originalmente, baseados nas ferramentas disponíveis no *Toolbox* do aplicativo MatLab® (*The MathWorks*®, *inc.*).

Método 1: Sistema híbrido, GA conjugado com mínimos quadrados

Para o GA:

- Método de seleção por *rolleta*, com escalonamento por truncamento sigma;
- *Crossover* intermediário, taxa de *Crossover* = 1,0;
- Mutação exponencial, taxa de mutação = 0,5% ou 0,005;
- População = 150 indivíduos;
- Faixa de variação dos pesos = [-6,+6]. Aqui define-se o espaço de busca, ou seja, a faixa de variação de cada gene do cromossomo;
- Número de gerações: 300.

Mínimos quadrados:

Método tradicional, sem qualquer modificação em relação ao padrão da ferramenta do *Toolbox* do aplicativo MatLab.

Método 2: GA

Mesma configuração utilizada para o GA do método 1.

Método 3: *Backpropagation*

- Fator de aprendizagem = 0,001.
- Número de épocas = 45000 (equivalente ao GA com 150 indivíduos e para 300 gerações).

A definição dos parâmetros supracitados foi feita baseada em testes para o treinamento da FANN para os dados mostrados na Figura 7.27 e Figura 7.28. Uma série de testes foram feitos, analisando-se o valor do erro médio quadrático e o coeficiente de correlação em cada caso, adotando-se os parâmetros para os melhores resultados.

A Figura 7.31 apresenta o resultado do treinamento da rede utilizando-se o método 1, o sistema híbrido. É possível concluir que a metodologia empregada obteve excelente desempenho em toda a faixa de trabalho dos dados utilizados para o treinamento, representando bem a dinâmica do sistema. Como parâmetros de avaliação de desempenho, obteve-se um erro médio quadrático de $2,8945 \times 10^{-4}$ e um coeficiente de

correlação de 0,99934. O resultado para a aplicação desta rede para o grupo de padrões de teste é apresentado na Figura 7.32. Mais uma vez pode-se comprovar que a metodologia empregada apresentou bom resultado. Neste caso, obteve-se um erro médio quadrático de $4,1815 \times 10^{-4}$ e um coeficiente de correlação de 0,99916.

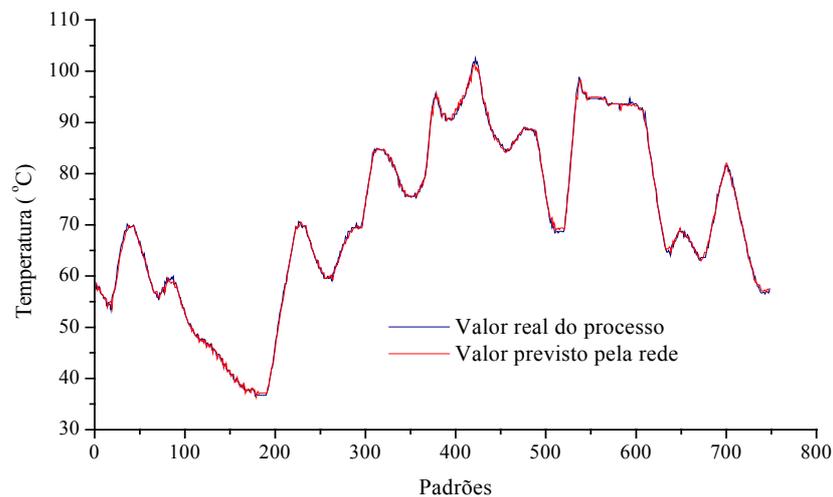


Figura 7.31 - Resultado do treinamento da rede pelo método 1.

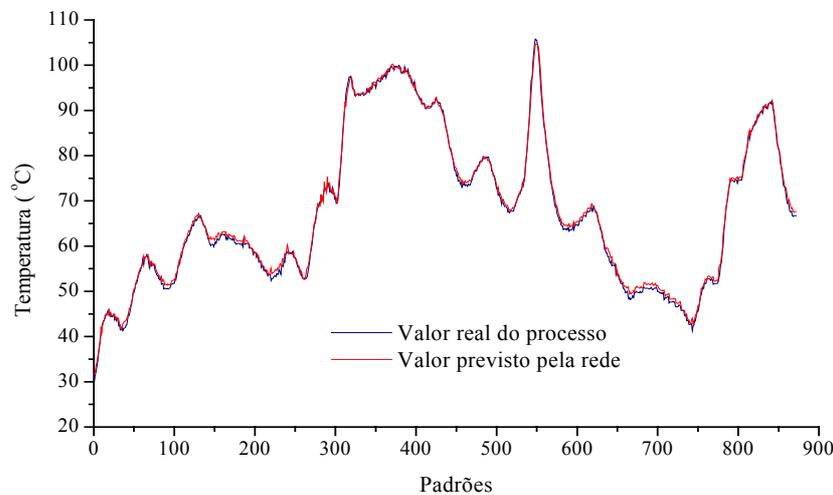


Figura 7.32 – Saída real do processo e saída prevista pela rede treinada pelo método 1 para o grupo de dados de teste.

O resultado do treinamento da rede utilizando o método 2, apenas o GA, é mostrados pela Figura 7.33. Igualmente ao caso anterior, é possível concluir que a metodologia obteve excelente desempenho em praticamente toda a faixa de trabalho dos dados utilizados, representando bem a dinâmica do sistema. Neste caso, obteve-se um

erro médio quadrático de $5,4566 \times 10^{-4}$ e um coeficiente de correlação de 0,99896. O resultado para a aplicação desta rede para o grupo de padrões de teste é apresentado na Figura 7.34. De modo geral, é possível verificar que a dinâmica do processo realmente foi identificada, apenas constatando-se que em algumas regiões o erro é um pouco mais pronunciado que o obtido pelo método 1. Aqui, obteve-se um erro médio quadrático de $8,0510 \times 10^{-4}$ e um coeficiente de correlação de 0,99653.

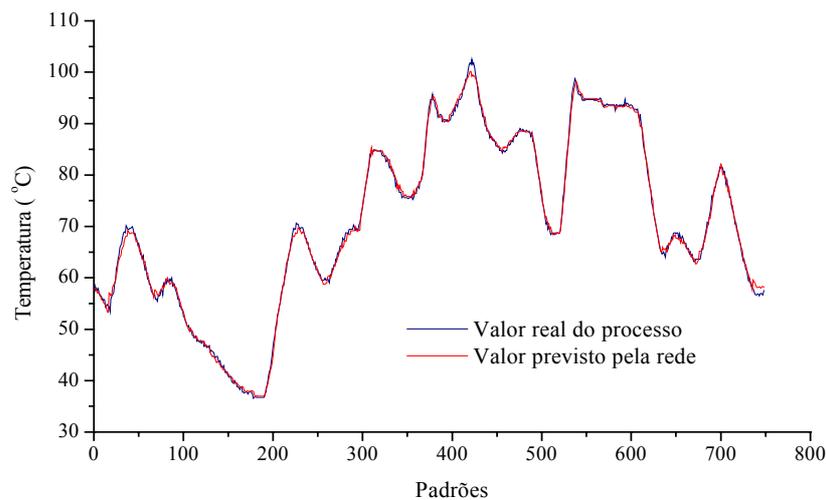


Figura 7.33 - Resultado do treinamento da rede pelo método 2.

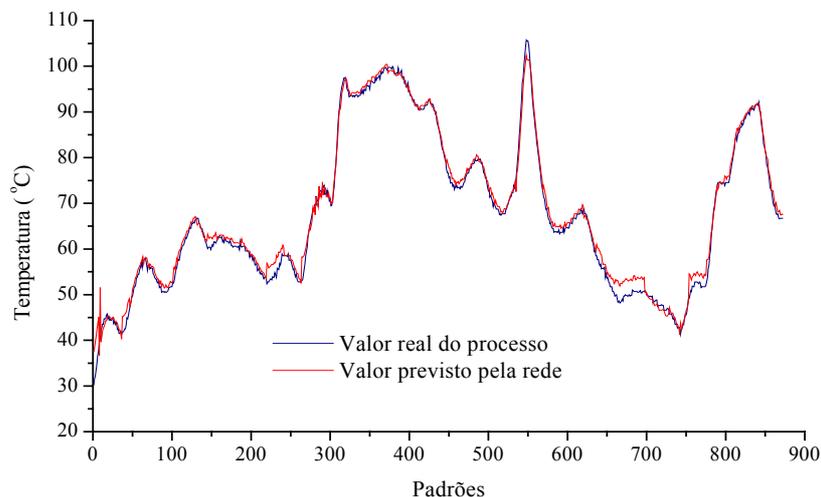


Figura 7.34 – Saída real do processo e saída prevista pela rede treinada pelo método 2 para o grupo de dados de teste.

Por fim, a Figura 7.35 ilustra o resultado para o treinamento da FANN pelo método 3, ou seja, o método *backpropagation*. Por exigência do método implementado

na ferramenta utilizada (*Toolbox* do aplicativo MatLab), não há, neste caso, diferença entre a função utilizada para os neurônios da camada intermediária e o neurônio de saída. Assim, a função utilizada foi a *tanh* para os neurônios de ambas as camadas. Isto também servirá de base para comparação entre os métodos anteriores, que utilizam um neurônio linear na camada de saída. Em relação à capacidade para o reconhecimento de padrões, a rede utilizada no treinamento pelo último método é superior, entretanto, a metodologia empregada para a determinação de seus parâmetros também possui influência sobre seu desempenho. Percebe-se que o desempenho do método para o treinamento da rede, para o número de épocas utilizado, foi satisfatório. Obteve-se um erro médio quadrático de $6,4685 \times 10^{-4}$ e um coeficiente de correlação 0,99813.

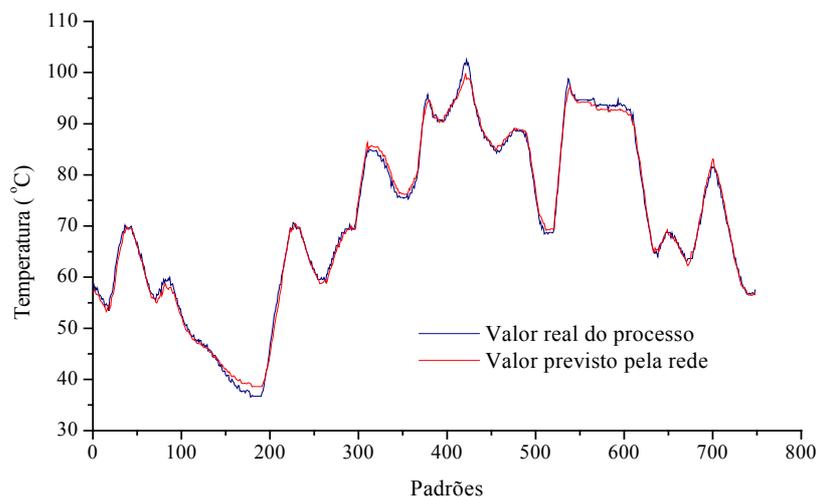


Figura 7.35 - Resultado do treinamento da rede pelo método 3.

A Figura 7.36 ilustra o resultado da aplicação da rede treinada pelo método 3 para a representação do grupo de padrões de teste. Novamente, um bom desempenho é observado, apenas com alguns desvios mais críticos em determinadas regiões do grupo de dados avaliado, obtendo-se um erro médio quadrático de $8,1880 \times 10^{-4}$ e um coeficiente de correlação de 0,99587.

Um resumo das variáveis utilizadas para a avaliação do desempenho dos métodos de treinamento (erro médio quadrático e coeficiente de correlação) pode ser acompanhado pela Tabela 7.7.

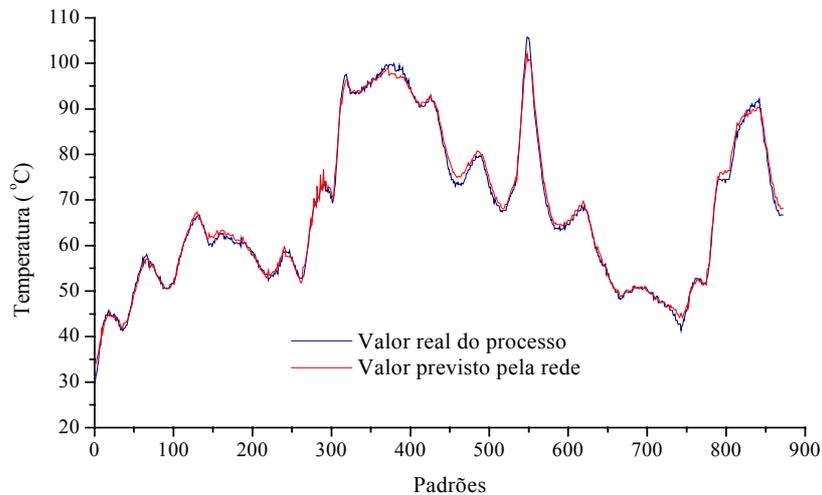


Figura 7.36 – Saída real do processo e saída prevista pela rede treinada pelo método 3 para o grupo de dados de teste.

Tabela 7.7 - Parâmetros para avaliação de desempenho dos métodos de treinamento.

Método	Erro médio quadrático		Coeficiente de correlação	
	Treinamento	Teste	Treinamento	Teste
1 – GA + Mínimos quadrados	$2,8945 \times 10^{-4}$	$4,1815 \times 10^{-4}$	0,99934	0,99916
2 – GA	$5,4566 \times 10^{-4}$	$8,0510 \times 10^{-4}$	0,99896	0,99653
3 – <i>Backpropagation</i>	$6,4685 \times 10^{-4}$	$8,1880 \times 10^{-4}$	0,99813	0,99587

Através das comparações feitas, é possível concluir que todos os métodos obtiveram bom desempenho para o treinamento da FANN, entretanto, verificou-se enquanto se procedia o treinamento, que o primeiro método apresenta uma convergência muito mais rápida que os outros testados. Também pode-se acompanhar que, caso um menor erro fosse requerido, para quaisquer dos dois primeiros métodos um maior número de gerações levaria ao alcance do objetivo, porém, o terceiro dificilmente alcançaria. Pode-se fazer esta afirmação pois não foi observada uma diminuição sensível do erro, para o último método, para um número de épocas superior a 30000. Mesmo assim, o número de épocas utilizado foi 45000. Comportamento semelhante foi observado por Claumann (1999).

Considerando que todos os métodos utilizados partem de valores aleatórios dos pesos para proceder sua otimização, para cada um dos métodos foram realizados um total de 10 treinamentos, sempre adotando-se o que obteve melhor desempenho em cada caso.

7.6 – Estudo do Desempenho do Sistema de Controle de Temperatura

Nesta seção, será apresentada a avaliação experimental do desempenho do sistema de controle (compreendendo o controle preditivo, que utiliza um modelo empírico do processo baseado em uma rede neural *feedforward*, além do algoritmo de otimização *on line* do modelo, que utiliza a técnica de algoritmos genéticos) no processo de polimerização em suspensão do estireno. A unidade experimental onde foi implementada a estratégia de controle corresponde ao sistema composto pelo reator de aço de 5 litros, descrita em detalhes na Seção 6.1.2.

Como a primeira etapa dos experimentos, envolvendo a análise do sistema de controle, se tem a determinação dos parâmetros da lei de controle e a análise de seus efeitos sobre o desempenho do controlador. Estes parâmetros, bem como o que eles representam na lei de controle, Equação (4.17), foram apresentados na Seção 4.2. Seus valores foram determinados a partir de avaliações empíricas do comportamento da resposta do processo, para perturbações no *set point* do tipo degrau e rampa, portanto uma análise do controlador atuando como servo. Considerando que, para grande parte do tempo de reação, a temperatura do processo deve ser mantida fixa em um dado valor, deve-se também avaliar o desempenho do controlador atuando como regulador.

Os experimentos, para a determinação dos parâmetros do controlador, foram conduzidos no sistema com ausência da polimerização. Neste caso, o reator foi preenchido com água, e o desempenho do controlador foi avaliado em termos do comportamento da temperatura da água frente às perturbações. Após uma seqüência de testes, chegou-se aos seguintes valores para os parâmetros: $\alpha=0,6$; $\lambda_1=\lambda_2=0,02$ e

$\lambda_c=0,01$. A Figura 7.37 mostra o resultado do comportamento da temperatura para o teste do controlador no sistema sem reação, utilizando-se os valores acima mencionados como parâmetros deste. A Figura 7.38 mostra os valores das variáveis manipuladas para o referido teste. O experimento foi realizado utilizando-se o algoritmo para a adaptação do modelo. Para um controlador preditivo, também é importante a definição do horizonte de predição, N . O valor utilizado, neste e em todos os demais experimentos, foi de $N=10$ intervalos de amostragem ou 100 s, valor bastante representativo considerando a dinâmica do processo. A partir desta definição, pode-se determinar os valores de N_1 e N_2 para a lei de controle, conforme as Equações (7.4) e (7.5) (Camacho e Bordons, 1998). Para o horizonte de controle, N_U , o valor utilizado foi 1.

$$N_1 = \min(d_1, d_2) + 1 \quad (7.4)$$

$$N_2 = \max(d_1, d_2) + 1 + N \quad (7.5)$$

Notadamente, por análise das figuras, pode-se perceber que o sistema de controle, utilizando os parâmetros determinados, apresentou bom desempenho para atuação tanto como servo quanto como regulador. Obviamente o nível de perturbação para o teste como regulador não foi tão intenso, já que no sistema não foi conduzida nenhuma polimerização, porém o desempenho como servo pôde ser bem avaliado. Tanto para as perturbações degrau, quanto para as perturbações rampa no *set point*, observam-se transições em que a referência foi seguida com desvios mínimos.

Todos os experimentos seguintes foram realizados para o sistema conduzindo a reação de polimerização do estireno. O experimento a seguir foi realizado com o objetivo de mostrar a necessidade de ter um sistema de adaptação *on line* para o modelo empírico. Logicamente, para mostrar tal necessidade, este foi conduzido sem que fosse utilizado o algoritmo de adaptação. Para esta reação utilizou-se estireno puro na carga de reação, concentração de iniciador de $1,578 \times 10^{-3} \frac{\text{gmol}_{BPO}}{\text{gmol}_{\text{Estireno}}}$ e *holdup* = 0,3. A Figura 7.39 apresenta o comportamento da temperatura interna do reator, para o sistema de controle

utilizando o modelo a parâmetros fixos. O modelo empírico trata-se de uma rede neural *feedforward* treinada *off line*, utilizando padrões para treinamento obtidos a partir de perturbações feitas no reator contendo apenas água, ou seja, sem reação. Os valores das variáveis manipuladas do sistema encontram-se na Figura 7.40.

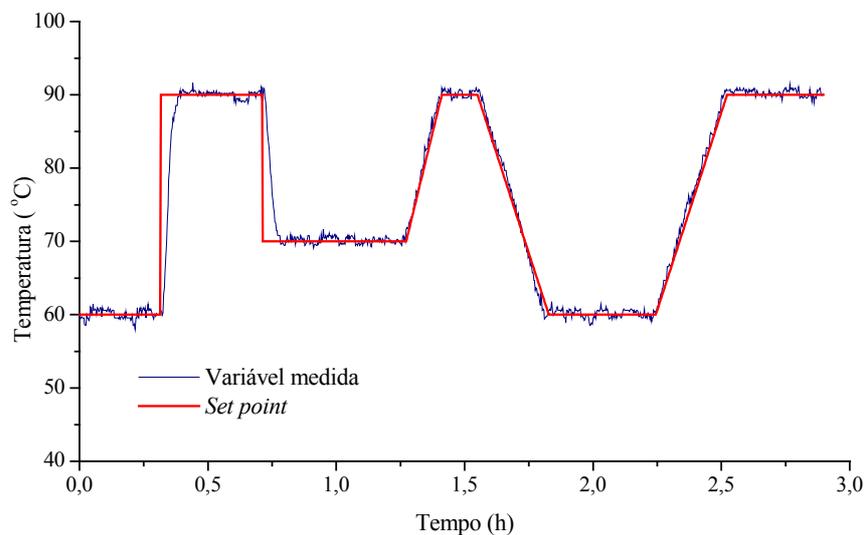


Figura 7.37 - Teste de desempenho do sistema de controle para o processo sem reação.

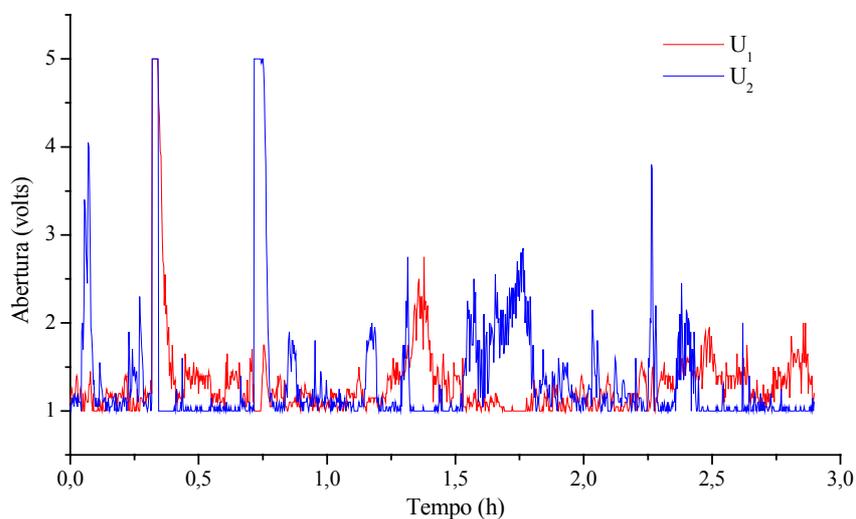


Figura 7.38 – Valores das variáveis manipuladas para o teste apresentado na Figura 7.37.

Nos períodos iniciais da reação, primeiras 2 horas, observa-se que o desempenho foi excelente, porém é fácil concluir que este não foi satisfatório durante todo o tempo de duração da batelada. A ocorrência de *off set* elevado em alguns trechos, da ordem de 2,5

a 3,5 °C, denuncia que ocorreram perturbações não previstas no modelo, como a própria reação e oscilações na pressão do vapor fornecido pela caldeira. Como a temperatura possui grande influência na cinética de polimerização e, portanto, nas propriedades finais do polímero, desvios como estes, durante longos períodos de reação, são indesejáveis.

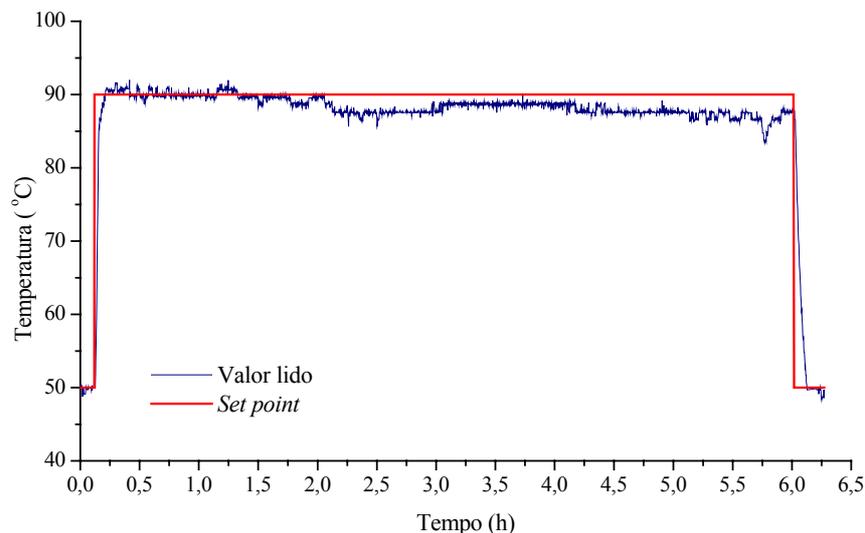


Figura 7.39 – Análise de desempenho do controlador para o controle de temperatura da polimerização do estireno sem o uso do algoritmo de adaptação.

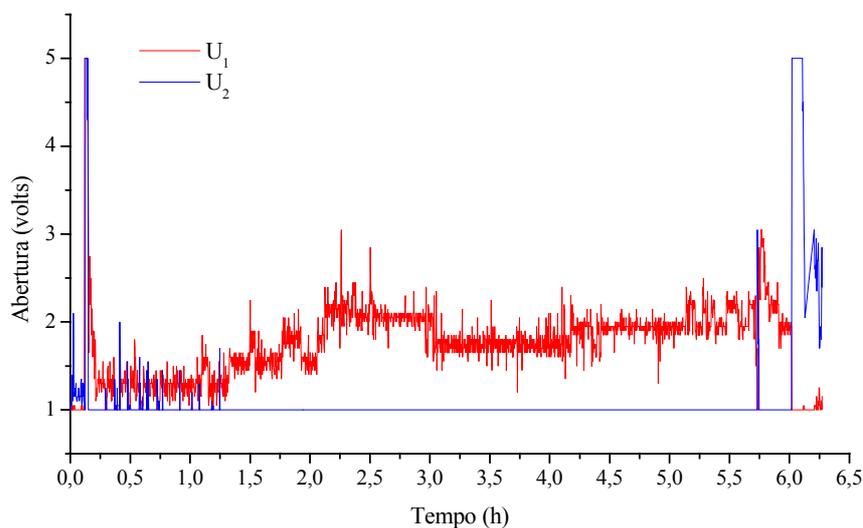


Figura 7.40 - Valores das variáveis manipuladas para o teste apresentado na Figura 7.39.

A mesma reação foi agora conduzida em um experimento onde o sistema de controle implementado utiliza o mesmo modelo empírico, porém agora, em conjunto com o algoritmo para a adaptação *on line* de seus parâmetros. Os resultados para este

experimento são apresentados na Figura 7.41, que mostra o comportamento da temperatura em função do tempo de reação, e na Figura 7.42 que mostra os valores das variáveis manipuladas para deixar o sistema na referência desejada. É evidente que o controlador, em conjunto com o algoritmo de adaptação do modelo, obtiveram excelente desempenho, tanto para a atuação como servo quanto como regulador. Em relação ao primeiro caso, percebe-se que as transições entre os *set points* foi rápida e sem a ocorrência de *overshoot*, tanto para uma transição positiva (*startup*) quanto para uma transição negativa.

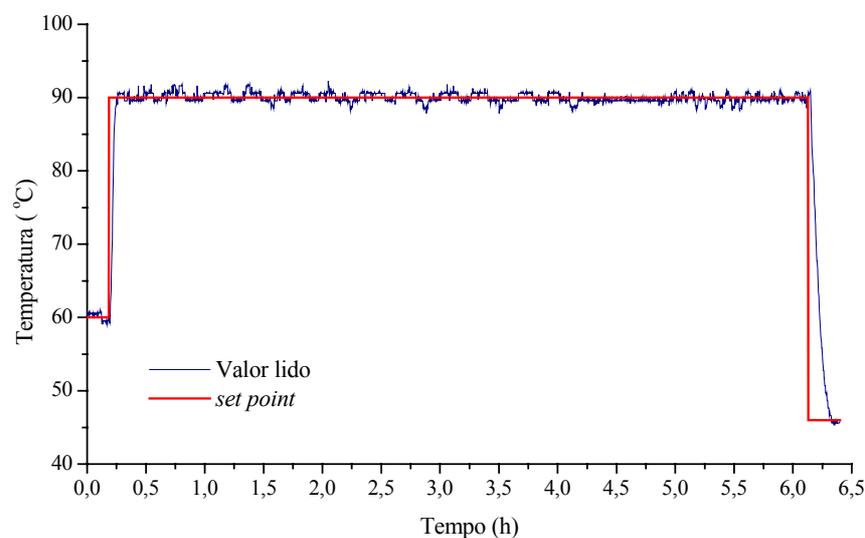


Figura 7.41 - Análise de desempenho do controlador para o controle de temperatura da polimerização do estireno utilizando-se o algoritmo de adaptação.

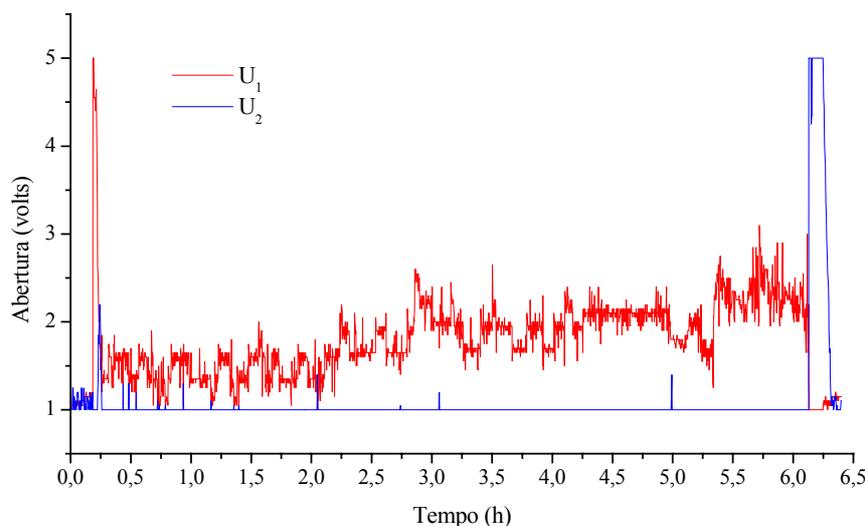


Figura 7.42 - Valores das variáveis manipuladas para o teste apresentado na Figura 7.41.

A principal mudança, em relação ao desempenho do controlador, é observada para a atuação deste como regulador. Neste caso, pode-se concluir que o esquema adaptativo obteve êxito e o modelo “capturou” bem a dinâmica do processo, incluindo as perturbações não modeladas pelo treinamento *off line*. Nota-se que durante todo o período a reação não há a ocorrência de *off set*, ou seja, a temperatura é mantida no valor especificado para a polimerização, não havendo, portanto, prejuízo para as propriedades finais do polímero.

A Figura 7.43 mostra os valores calculados para os parâmetros do modelo ao longo de todo o período de reação. É necessário lembrar que apenas os pesos e bias do neurônio da camada de saída da rede são adaptados, sendo os demais mantidos fixos nos valores determinados pelo treinamento *off line*. A metodologia para a adaptação dos parâmetros, que utiliza a técnica de algoritmos genéticos, é apresentada na Seção 4.1.3. Os valores w_i representam os pesos do neurônio da camada de saída conectado com cada neurônio da camada intermediária. Como foram utilizados 5 neurônios na camada intermediária da rede, tem-se 5 pesos para adaptação. Além destes, há também o *bias* do neurônio da camada de saída. Percebe-se que, em determinados instantes, a variação dos parâmetros é maior. Provavelmente, nestes intervalos, devem ter ocorridos os maiores desvios entre a previsão do modelo e a variável real do processo. Estes desvios são, logicamente, provocados por perturbações não modeladas no treinamento.

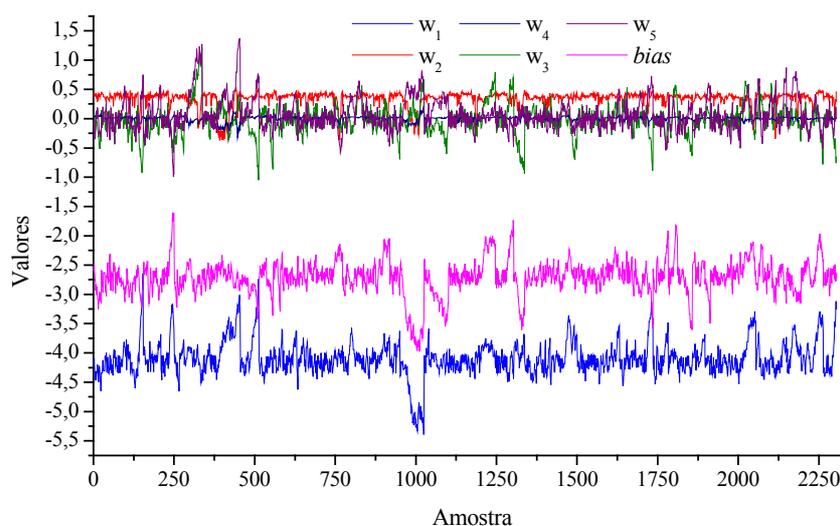


Figura 7.43 – Valores dos parâmetros adaptados do modelo empírico baseado em uma rede *feedforward*.

Para a adaptação do modelo utilizou-se um grupo de padrões, obtido pelo histórico de 40 intervalos de amostragem, durante o decorrer da polimerização. Considerando-se que cada intervalo corresponde a 10 segundos, uma história de aproximadamente 6,7 min é considerada para a determinação dos parâmetros da rede. Há que se considerar ainda que, para este treinamento *on line*, a apresentação dos padrões à rede é feita de forma recorrente, ou seja, o próprio valor previsto é realimentado ao modelo. Adotou-se esta metodologia porque é desta forma que o modelo é utilizado para fornecer os estados futuros da temperatura do processo para o controlador preditivo.

A Figura 7.44 mostra os valores da função objetivo para as redes, com e sem algoritmo para a adaptação *on line* dos parâmetros. Os valores foram calculados para o conjunto de 40 padrões apresentados à rede de forma recorrente. A função objetivo utilizada trata-se da soma do erro quadrático, Equação (4.16).

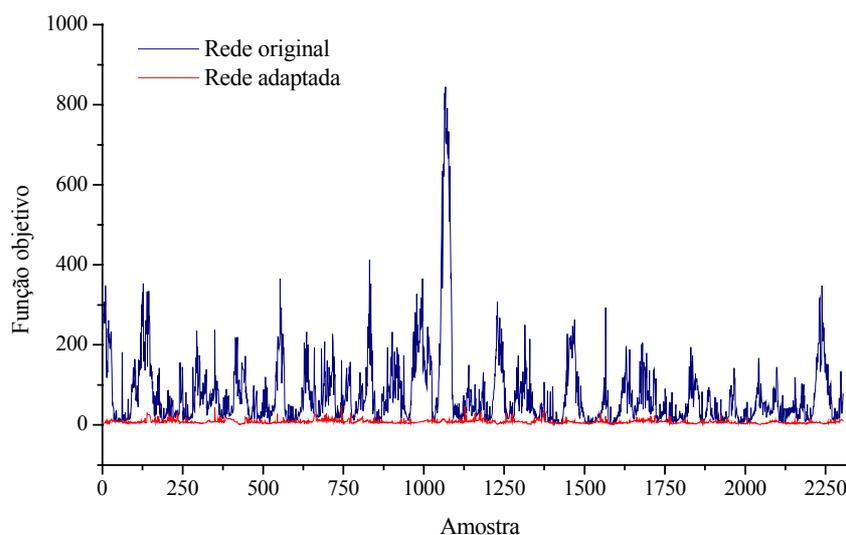


Figura 7.44 - Valores da função objetivo para a rede com parâmetros adaptados e para a rede sem adaptação.

É bastante visível que, em todos os intervalos, durante todo o período de reação, o valor da função objetivo (soma do erro quadrático) é bastante inferior para a rede com parâmetros adaptados. Ainda, é possível observar que os valores da função para a rede adaptada aproximam-se bastante de zero, valor ótimo para a função, considerando que para atingi-lo o erro deveria ser nulo. Também é importante observar que o valor da função objetivo apresenta menor oscilação para a rede adaptada que para a com

parâmetros fixos. Esta característica é importante para garantir a robustez do sistema de controle. Esta característica foi conseguida pela implementação do algoritmo apresentado pela Figura 4.9.

Uma comparação entre os valores previstos pela rede com parâmetros adaptados e os valores reais para a temperatura do processo é feita na Figura 7.45. A comparação foi efetuada sempre para o instante $\{k+\min(d_1,d_2)\}$, considerando k como sendo o intervalo em que as ações de controle calculadas são implementadas. Sendo, para o processo estudado, $\min(d_1,d_2) = 3$, logo as comparações foram feitas para $(k+3)$. Pela análise da figura conclui-se que houve excelente representação do processo pelo modelo empírico, observando-se, ao longo do período de reação, um desvio não superior a $\pm 0,2$ °C, ou seja, um erro aproximado de 0,3%, se considerada a faixa de trabalho do controlador. Ainda, é possível observar que os desvios maiores são provocados pelo ruído em relação à variável medida.

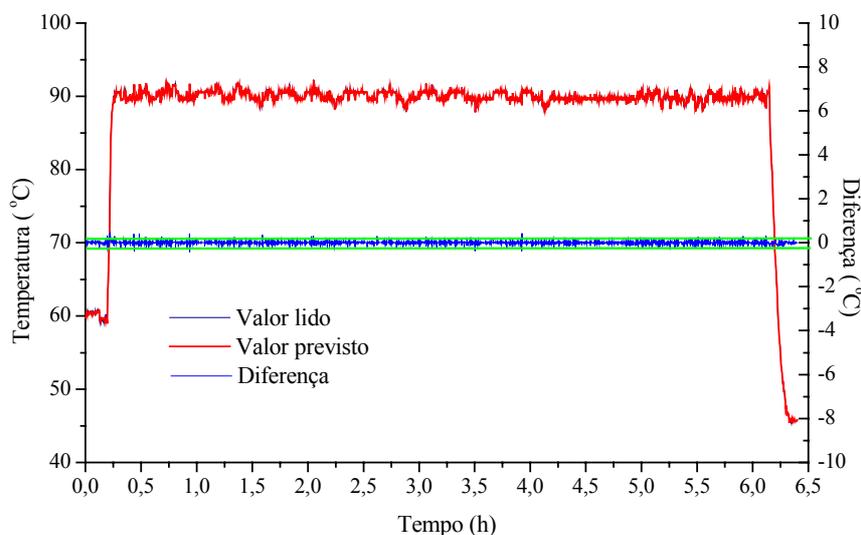


Figura 7.45 - Comparação entre os valores reais do processo e os previstos pela rede com adaptação *on line* dos seus parâmetros, para o instante $(k+\min(d_1,d_2))$.

Analisando-se mais especificamente a Figura 7.38, Figura 7.40 e Figura 7.42 também é possível concluir que a estratégia de penalizar o consumo de vapor pela inclusão de mais um termo na lei de controle, Equação (4.17), obteve sucesso. Principalmente nas duas últimas figuras, que mostram os resultados para o sistema com reação, observa-se que a válvula utilizada para resfriamento permanece todo o tempo de

reação totalmente fechada, $U_2=1,0$. Assim, a necessidade de vapor é a mínima possível para manter a temperatura no *set point* desejado, que para as reações foi de 90 °C. Caso a estratégia *split-range* fosse utilizada, um valor intermediário para a abertura da válvula de vapor, U_1 , corresponderia a um valor complementar para a abertura da válvula que permite a entrada de água para refrigeração. Assim, para compensar esta ação, maior quantidade de vapor seria necessária, elevando gastos em termos de consumo energético.

As reações a seguir foram conduzidas com o objetivo de testar a metodologia de otimização das condições do processo, neste caso a concentração de iniciador e a temperatura de polimerização, para a obtenção do polímero com o peso molecular médio desejado. Utilizou-se a metodologia de otimização apresentada na Seção 3.5. Devido a algumas restrições físicas do sistema, manteve-se como máxima temperatura para a reação no patamar de 90 °C. Avaliou-se também a partida do processo por meio de uma transição rampa, em que a taxa de variação da temperatura pode ser manipulada. As reações, para os testes desta etapa, utilizam 10 % de GPPS na carga de reação e um *holdup* igual a 0,3, para uma frequência de agitação de 300 rpm. Logicamente, como o objetivo é a produção de EPS, a faixa dos pesos moleculares escolhidos para as reações está entre 130000 e 180000.

Assim, inicialmente, o objetivo foi produzir um polímero com peso molecular médio em torno de 175000. A concentração de BPO determinada para atingir este objetivo foi de $2,260 \times 10^{-3} \frac{gmol_{BPO}}{gmol_{Estireno}}$. Para este experimento uma transição rampa entre os patamares de 60 °C e 90 °C, com uma taxa de 1,2 °C/min, foi determinada. A temperatura de reação, durante o tempo restante permaneceu fixa em 90 °C. O comportamento da temperatura de reação pode ser acompanhado pela Figura 7.46, sendo os valores para as variáveis manipuladas apresentados na Figura 7.47.

Com relação ao desempenho do controlador, novamente pode-se verificar que foi bom, fazendo a transição rampa segundo a referência desejada e mantendo a temperatura no *set point* durante o período da polimerização. Este comportamento se faz necessário para que a reação transcorra conforme planejamento e de acordo com as condições

operacionais otimizadas para que, desta forma se obtenha o peso molecular desejado para o poliestireno produzido.

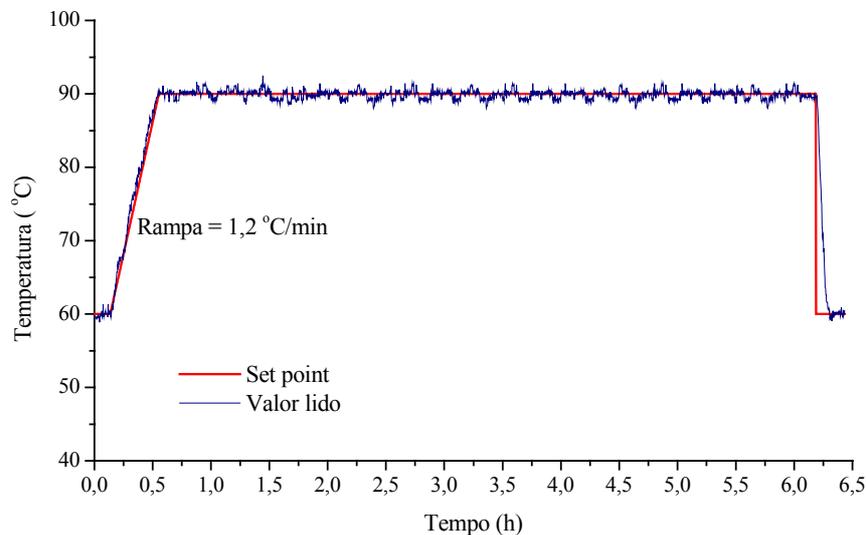


Figura 7.46 - Avaliação do comportamento da temperatura de polimerização para a produção do polímero com peso molecular médio ponderal 175000.

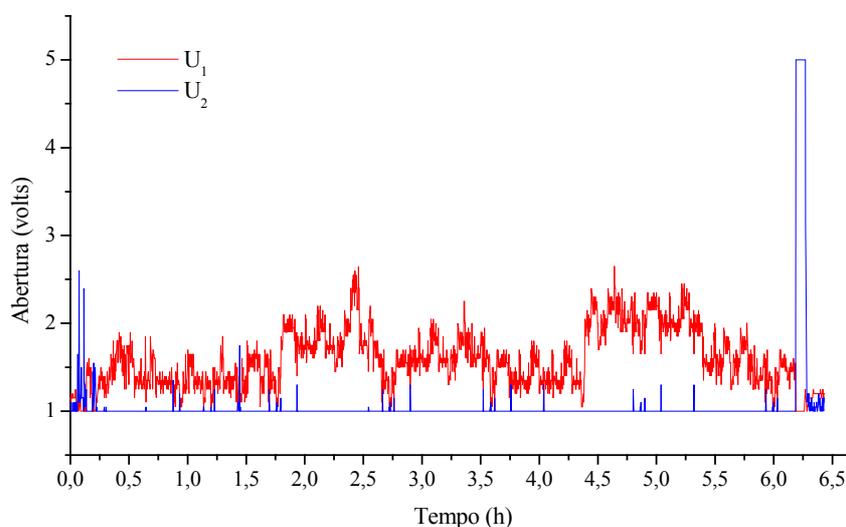


Figura 7.47 - Valores das variáveis manipuladas para o comportamento da temperatura apresentado pela Figura 7.46.

A análise experimental revelou que o polímero obtido, para as condições especificadas, possui um $M_w = 189230$. portanto, uma diferença, em relação ao valor especificado de 8,13%. Esta diferença pode ter ocorrido por erro de medida na análise experimental do peso molecular médio, somando-se também as possíveis

imperfeições do modelo. Para a determinação do peso molecular médio, nas amostras contendo GPPS, inicialmente procede-se com a centrifugação do polímero solubilizado em tolueno. Este procedimento se faz necessário para eliminar o dióxido de titânio presente, já que este adere na superfície interna do capilar do viscosímetro, influenciando a análise. A remoção do dióxido de titânio por centrifugação elimina erros devido à aderência deste no viscosímetro, entretanto, outros erros para este procedimento são cometidos.

Finalmente, como último experimento desta etapa, conduziu-se uma reação com o objetivo de produzir um polímero com peso molecular médio em torno de 165000. A concentração de BPO determinada para atingir este objetivo foi de $2,713 \times 10^{-3} \frac{g_{mol_{BPO}}}{g_{mol_{Estireno}}}$. Para este experimento foi utilizada uma transição rampa entre os patamares de 60 °C e 90 °C, com uma taxa de 0,45 °C/min. A temperatura de reação, durante o tempo restante permaneceu fixa em 90 °C. O comportamento da temperatura de reação pode ser acompanhado pela Figura 7.48, sendo os valores para as variáveis manipuladas apresentados na Figura 7.49.

Em relação ao controlador, pode-se observar que apresentou desempenho satisfatório, tendo-se, novamente, uma transição rampa excelente, para a taxa estipulada, e a manutenção da temperatura no *set point* em todo o período da polimerização. Com relação ao consumo de vapor, foi minimizado ao máximo, considerando que a válvula que permite o resfriamento do sistema permaneceu totalmente fechada durante a reação. Esta válvula foi solicitada apenas para regular a transição rampa e para o resfriamento do reator ao término da reação.

A análise experimental para determinar o peso molecular médio revelou um valor para $M_w = 173264$. Portanto, uma diferença de 5,01% em relação ao valor estipulado para esta reação, obtendo-se, neste caso, uma aproximação muito boa. Os bons resultados obtido para a otimização do processo devem-se, principalmente, à boa representatividade do modelo matemático e ao bom desempenho do controlador, que fez com que a temperatura sempre permanecesse na referência desejada.

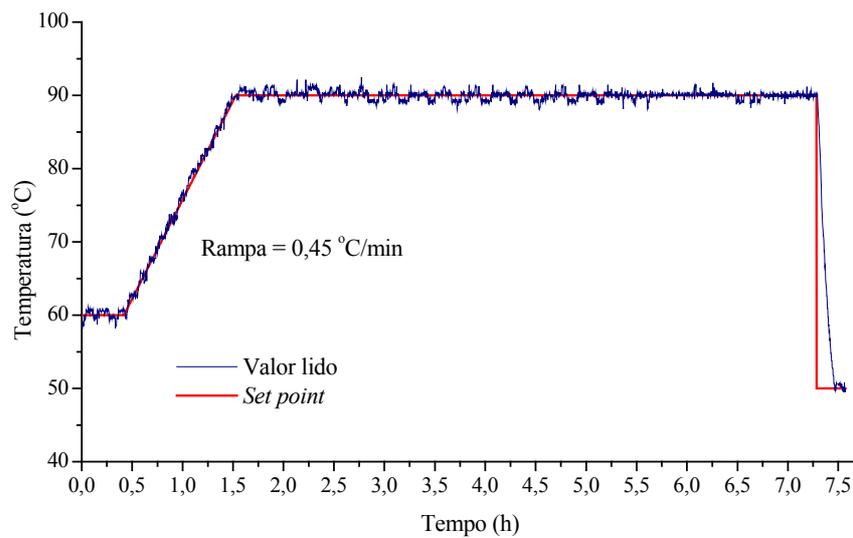


Figura 7.48 - Avlição do comportamento da temperatura de polimerização para a produção do polímero com peso molecular médio ponderal 165000.

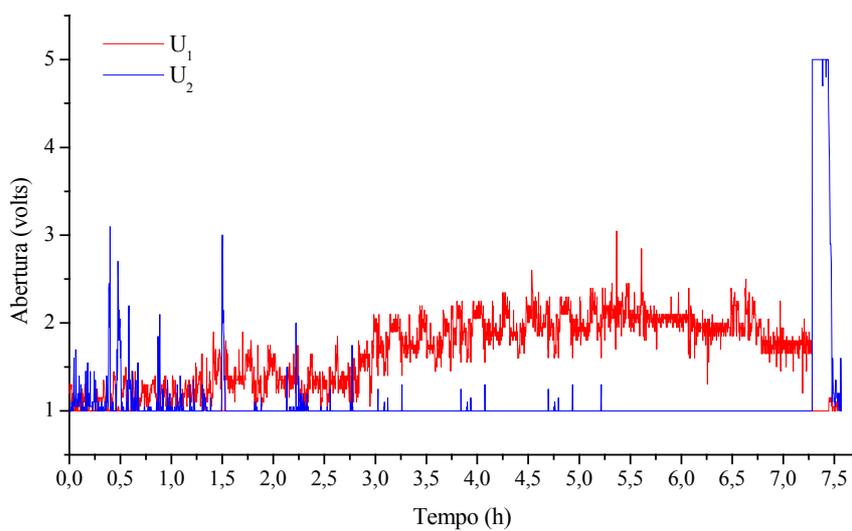


Figura 7.49 - Valores das variáveis manipuladas para o comportamento da temperatura apresentado pela Figura 7.48.

8. CONCLUSÕES

O estudo deste trabalho foi voltado para a utilização de poliestireno de propósito geral (GPPS), encontrado em produtos descartáveis, como matéria-prima em reações de polimerização em suspensão do estireno, para a produção de poliestireno expansível (EPS). O principal objetivo da incorporação de GPPS na carga de reação é a introdução de uma nova variável para o controle e otimização da distribuição de tamanhos das partículas de EPS, além de reduzir significativamente a massa de estireno. Para que o processo seja viabilizado, é imprescindível uma série de estudos, de modo a verificar e compreender quais os efeitos que são causados no processo original pela adição de um novo material na carga.

Com relação aos constituintes do GPPS, é possível concluir que não há indícios de que haja algum composto que prejudique o meio reacional, nem com relação à estabilidade da suspensão, nem com relação à cinética de reação. Contudo, ficou claro que existe um limite físico para o percentual de GPPS que pode ser utilizado em cada batelada de reação, acima do qual a manutenção da suspensão fica comprometida. Nos experimentos realizados, verificou-se que este limite fica em torno de 20% em massa, em relação à massa da fase dispersa.

Na análise dos fenômenos que ocorrem na suspensão, verificou-se que o aumento do percentual de GPPS, em relação à massa da fase dispersa, leva ao aumento da viscosidade inicial da fase dispersa de forma bastante pronunciada. Isto, por sua vez, ocasiona grandes mudanças nos fenômenos de quebraamento e coalescência das gotas de monômero/polímero, levando à formação de partículas com diferentes tamanhos em diferentes dispersões.

O aumento do percentual de GPPS na carga da reação desloca a curva de distribuição para a região de partículas de maiores tamanhos. Isto ocorre porque o aumento da viscosidade da fase dispersa reduz as taxas de quebraamento turbulento. Em conjunto, ainda se tem um pequeno aumento das taxas de coalescência.

Ainda com relação aos fenômenos envolvidos na suspensão, foi possível concluir que a concentração de GPPS também possui grande influência na dispersão dos tamanhos das partículas. À medida que o percentual de GPPS é acrescentado se tem um menor espalhamento da curva de distribuição, e se obtém frações mais ricas em determinados diâmetros.

Também foi observado que para maiores concentrações de GPPS houve uma redução bastante brusca da produção de partículas na região dos finos, ou seja, partículas com diâmetros inferiores a 300 μm . Este fato é em grande parte devido à redução da dispersão do tamanho das partículas. Mesmo quando se aumenta a frequência de agitação, que ocasiona o deslocamento da curva para partículas de menores tamanhos, se observa que a maior parte da fração mássica de partículas sempre fica acima de 500 μm .

Portanto, a condição inicial da fase dispersa possui grande influência na distribuição de tamanhos das partículas em uma reação de polimerização em suspensão, tanto na definição do tamanho médio, como na dispersão. Isto possibilita a utilização da fração mássica inicial de GPPS, em relação à massa da fase dispersa, como variável para o controle da distribuição de tamanho de partículas de polímero produzido. Em conjunto com outra variável, como a frequência de agitação, é possível determinar condições de processo para que se obtenha partículas de polímero em uma ampla faixa de tamanhos e dispersão.

A partir da análise da cinética de polimerização foi possível constatar que o GPPS não influencia a taxa de conversão de monômero. Porém, devido a diferenças existentes entre os pesos moleculares do GPPS adicionado e do polímero produzido, o peso molecular médio obtido é um valor intermediário entre estes valores. Ainda com relação às curvas de conversão, avaliando o desempenho do modelo matemático, a correlação proposta por Hui e Hamielec para o efeito gel, foi a que melhor representou os dados experimentais. O modelo também obteve bons resultados com relação à determinação do peso molecular médio do polímero.

Outra etapa muito importante deste trabalho consistiu na proposta de um sistema de controle preditivo não linear para o sistema de polimerização. O algoritmo desenvolvido, que possui um sistema para adaptação *on line* do modelo baseado em uma rede neural *feedforward*, apresentou excelente desempenho, tanto para o controlador atuando como servo quanto como regulador. Nas observações experimentais feitas em um sistema onde não há existência de estado estacionário, concluiu-se que é fundamental a adaptação dinâmica deste, pois somente assim poderá ser utilizado como preditor para o controlador com relativa precisão para a previsão de estados futuros.

Além da necessidade de adaptação dos parâmetros, também se observou que o treinamento da rede de forma recorrente (realimentação da saída prevista) apresenta desempenho superior quando comparado ao estático. Para esta tarefa, a técnica de algoritmos genéticos demonstrou ser bastante eficiente e possível de ser implementada em sistemas de controle em tempo real.

9. SUGESTÕES

Logicamente, para viabilizar o processo de produção de EPS, utilizando GPPS como parte da carga de reação, mais estudos serão necessários, de forma a complementar este trabalho. Seguem, desta forma, algumas sugestões:

- a) Para o processamento do polímero produzido (EPS) é importante o conhecimento da temperatura de transição vítrea (T_g), pois esta propriedade possui grande influência em sua conformação. Estudos no sentido de compreender a influência da fração de GPPS na T_g são necessários.
- b) Uma etapa de grande importância na produção de EPS é a etapa de impregnação pelo agente de expansão. Não foram realizados estudos, neste trabalho, sobre a influência que o GPPS adicionado na carga de reação teria sobre esta etapa. Obviamente, esta influência deverá ser conhecida, pois a conformação do EPS em peças e utilitários não é viável na ausência do agente de expansão.
- c) Com relação à otimização do peso molecular, é de interesse também o índice de polidispersão e não apenas a média. Avaliou-se, neste trabalho, apenas o peso molecular médio ponderal, por restrições na análise, devido à presença do dióxido de titânio. O desenvolvimento de uma metodologia para que seja viabilizada a análise do índice de polidispersão é muito importante para que seja possível sua otimização.
- d) Também é necessária uma avaliação da resistência mecânica das peças fabricadas com o EPS produzido utilizando-se o GPPS na carga de reação.
- e) Também será bastante útil um estudo econômico do processo proposto. Como se tem grande redução do consumo de monômero, que contribui com a maior parte dos gastos de produção de EPS, qual será esta influência no preço final do polímero. Deve-se considerar, neste estudo, todas as etapas necessárias para fazer com que o GPPS chegue de sua fonte até a indústria para a produção do EPS.

10. BIBLIOGRAFIA

ABRAPEX - Associação Brasileira do Poliestireno Expansível, Mercado de EPS, Disponível em:< <http://www.abrapex.com.br>>, Acesso em Dezembro de 2002.

ACHILIAS, D. S.; KIPARISSIDES C. Development of a general mathematical framework for modeling diffusion-controlled free-radical polymerization reactions. **Macromolecules**, v. 25, p. 3739-3750, 1992.

ALOPAEUS, V.; KOSKINEN, J.; KESKINEN, K. L. Simulation of the population balances for liquid-liquid systems in a nonideal stirred tank part 1: Description and validation of the model. **Chemical Engineering Science**, v. 54, n° 24, p. 5887-5899, 1999.

ALVAREZ, J.; ALVAREZ, J.; HERNÁNDEZ, M. A population balance approach for the description of particle size distribution in suspension polymerization reactors. **Chemical Engineering Science**, v. 49, n° 1, p. 99-113, 1994.

ALVAREZ, J.; ALVAREZ, J. J.; MARTINEZ, R. E. Conformation of the particle size distributions in suspension polymerization. The role of kinetics, polymer viscosity and suspension agent, **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 49, p. 209-221, 1991.

ARAI, K.; KONNO, M.; MATUNAGA, Y; SAITO, S. Effect of dispersed-phase viscosity on the maximum stable drop size for breakup in turbulent flow. **J. Chem. Engng. Japan**, v. 10, p. 325-330, 1977.

ARAI, K.; SAITO, S. Simulation model for the rate of bulk polymerization over the complete course of reaction. **J. Chem. Engng. Japan**, v. 9, p. 302-313, 1976.

BALDYGA, J.; BOURNE, J. R.; PACEK A. W.; AMANULLAH, A.; NIENOW, A. W. Effects of agitation and scale-up on drop size in turbulent dispersions: Allowance for intermittency. **Chemical Engineering Science**, v. 56, p. 3377-3385, 2001.

BALDYGA, J.; PODOGORSKA, W.; POHORECKI, R. Mixing precipitation-model with application to double feed semibatch precipitation. **Chemical Engineering Science**, v. 50, n° 8, p. 1281-1300, 1995.

BALKE, S. T.; HAMIELEC, A. E. Bulk polymerization of methyl methacrylate. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 17, p. 905, 1973.

BARATTI, R.; CORTI, S. A feedforward control strategy for distillation columns. **Artificial Intelligence in Engineering**, v. 11, p. 405-412, 1997.

BENBACHIR, M.; BENJELLOUN, D. Investigation of free radical polymerization using diperoxyesters as bifunctional initiators. **Polymer**, v. 42, p. 7727-7738, 2001.

BENSON, S. W.; E NORTH, A. M., A Simple dilatometric method of determining the rate constants of chain reactions. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 81, p. 1339-1345, 1959.

BEUCHE, F. **Physical properties of polymers**. New York: Interscience, 1962.

BHAT, N. V.; MINDERMAN, P. A.; Jr., McAVOY, T.; WANG, N. S. Modeling chemical process systems via neural computation. **IEEE Control Systems Magazine**, 1990.

BHAT, N. V.; MINDERMAN, P. A.; MCAVOY, T.; WANG, N. S. Modeling chemical process systems via neural computation. **IEEE Control Systems Magazine**, v. 10, n° 3, p. 24-29, 1990.

BIESENBERGER, J. A.; SEBASTIAN, D. H. **Principles of polymerization engineering**. New York: J. Wiley, 1983.

BILLMEYER, F. W. **Textbook of Polymer Science**, 3nd ed., New York: John Willey e Sons Inc., 1984.

BINDLISH, R.; RAWLINGS, J. B. Target Linearization and Model Predictive Control of Polymerization Processes. **AIChE Journal**, v. 49, n° 11, 2003.

BISHOP, R. B. **Practical Polymerization for Polystyrene**. Massachusetts: Cahners Publishing Co. Inc. 1971.

BNDES - Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social, Poliestireno, Revista do BNDES, Disponível em: <www.bndes.gov.br>, Acesso em Dezembro de 2002.a.

BNDES - Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social, Aspectos Gerais do Poliestireno, Revista do BNDES, Disponível em: <www.bndes.gov.br>, Acesso em Dezembro de 2002.b.

BNDES - Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social, Complexo Químico, Revista do BNDES, Disponível em: <www.bndes.gov.br>, Acesso em Dezembro de 2002.c.

BORG, S.; NGUANG, S. K.; CHEN, X. D. H_{∞} control of free-radical polymerization reactors. **ISA Transactions**, v. 40, p. 73-84, 2001.

BROLLO, M. J.; SILVA, M. M. Política e gestão ambiental em resíduos sólidos. Revisão e análise sobre a atual situação no Brasil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 21º, 2001, João Pessoa, **Anais**: <http://www.resol.com.br>, 27p.

BROOKS, B. W.; RAMAN, G. Effects of different reactor start-up procedures on the continuous-flow emulsion polymerisation of methylmethacrylate. **Chemical Engineering Science**, v. 42, n° 6, p. 1439-1449, 1987.

BROOKS, B. W. Why are polymerization reactors special. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 36, p. 1158-1162, 1997.

BUBACK, M., *Macromol. Chem.*, vol. 191, pp. 1575, 1990.

CAMACHO, E. F.; BORDONS, C. **Model predictive control**. London: Springer, 1998. 280p.

CANCELIER, A. **Controle preditivo de reatores semi-batelada**. 1997. Dissertação (Mestrado em engenharia química) - Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, Florianópolis.

CANCELIER, A.; MACHADO, R. A. F.; BOLZAN, A. Estudo da influência de perfis de adição do estabilizante no tamanho e na distribuição dos tamanhos de partículas poliméricas em reações de polimerização em suspensão. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, XV, 2002, Natal, **Anais**, CD-ROOM, 6p.

CAO, K.; YU, J.; LI, B. G.; LI B. F.; PAN, Z. R. Micron-size uniform poly(methyl methacrylate) particles by dispersion polymerization in polar media 1. Particle size and particle size distribution. **Chemical Engineering Journal**, v. 78, p. 211–215, 2000.

CARAFILAKIS, S. **Estratégias ótimas de controle de um reator descontínuo de polimerização via radicais livres**. 1993. Dissertação (Mestrado em engenharia química) - COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro.

CAVIN, L.; ROUGE, A.; MEYER, T.; RENKEN, A., Kinetic modeling of free radical polymerization of styrene initiated by the bifunctional initiator 2,5-dimethyl-2,5-bis(2-ethyl hexanoylperoxy)hexane. **Polymer**, v. 41, p. 3925–3935, 2000.

CHAE, D. C.; CHIN, I.; LEE, S. K.; RHO, H.; RHEE, H.; LEE, J. H. Integrated quality and tracking of a batch PMMA reactor using a QMPC technique. **Computers and Chemical Engineering**, v. 24, p. 953-958, 2000.

CHAIMBERG, M., COHEN, Y. Kinetic modeling of free-radical polymerization: a conservational polymerization and molecular weight distribution model. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 29, p. 1152-1160, 1990.

CHANG, J. S.; HUANG, K. L. Performance of control strategies to track the trajectories of batch reactors. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 72, p. 906-919, 1994.

CHATZI, E. G.; KIPARISSIDES, C. Dynamic simulation of bimodal drop size distributions in low-coalescence batch dispersion systems. **Chemical Engineering Science**, v. 47, n° 2, p. 445-456, 1992.

CHATZI, E. G.; KIPARISSIDES, C. Drop size distributions in high holdup fraction dispersion systems: effect of the degree of hydrolysis of PVA stabilizer. **Chemical Engineering Science**, v. 49, n° 24B, p. 5039-5052, 1994.

CHEN, C. C. A continuous bulk polymerization process for crystal polystyrene. **Polym. Plast. Technol. Engng.**, v. 33, p. 55-81, 1994.

CHEN, F. C. Back-propagation neural networks for nonlinear self-tuning adaptive control, **IEEE Contr. System Mag.**, Special Issue on Neural Networks for Control Systems, 1990.

CHIU, W.Y; CARRAT, G. M.; SOONG, D. S. A computer model for the gel effect in free-radical polymerization. **Macromolecules**, v. 16, p. 348-357, 1983.

CHUNG, S. I.; WASAN, D. T. Dynamic stability of liquid-liquid dispersions containing polymeric suspension stabilizers. **Colloids and Surfaces**, v. 29, p. 323-336, 1988.

CHURCH, J. M.; SHINNAR, R. Stabilizing liquid-liquid dispersions by agitation. **Ind. Engng. Chem.**, v. 53, p. 479-484, 1961.

CIOFFI, M.; HOFFMANN, A. C.; JANSSEN, L. P. B. M. Reducing the gel effect in free radical polymerization. **Chemical Engineering Science**, v. 56, p. 911-915, 2001.

CLAUMANN, C. A. **Modelagem dinâmica e controle de processos não lineares: Uma aplicação de algoritmos genéticos para treinamento de redes neurais recorrentes**. 1999. Dissertação (Mestrado em engenharia química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, Florianópolis.

COGHILL, P. J.; MILLEN, M. J.; SOWERBY, B. D. On-line measurement of particle size in mineral slurries. **Minerals Engineering**, v. 15, p. 83–90, 2002.

COULSON, J. M.; RICHARDSON, J. F. **Chemical Engineering**, 2nd ed. New York: Pergamon Press Inc. 1968.

CREVECOEUR, J. J. **Water expandable polystyrene (WEPS)**. Ph.D. Thesis, Eindhoven University of Technology, Eindhoven, 1997.

CROWLEY, T. J., CHOI, K. Y. Discrete optimal control of molecular weight distribution in a batch free radical polymerization process. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 36, p. 3676-3684, 1997.

CROWLEY, T. J.; CHOI, K. Y. Experimental studies on optimal molecular weight distribution control in a batch-free radical polymerization process. **Chemical Engineering Science**, v. 53, n° 15, p. 2769-2790, 1998.

DE SOUZA JR., M. B.; PINTO, J. C.; LIMA, E. L. Control of a chaotic polymerization reactor: A neural network based model predictive approach. **Polymer Engineering and Science**, v. 36, n° 4, p. 448-457, 1996.

DEMUTH, H.; BEALE, M. **Neural Network Toolbox - For Use with MATLAB**. Natick: The MathWorks, Inc., 1996.

DONG, D; McAVOY, J.; ZAFIRIOU, E. Batch-to-batch optimization using neural network models. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 35, p. 2269-2276, 1996.

DOWDING, P. J.; VINCENT, B. Suspension polymerisation to form polymer bead. **Colloids and Surfaces – A: Physicochem. Engng. Aspects.**, v. 161, p. 259-269, 2000.

DUBÉ, M. A., PENLIDIS, A., O'DRISCOOL, K. F. A kinetic investigation of styrene/butyl acrylate copolymerization. **Can. J. Chem. Engng.**, v. 68, n° 6, p. 974-987, 1990.

ECHEVARRIA, A.; LEIZA, J. R.; LA CAL, J. C.; ASUA, J. M. Molecular-weight distribution control in emulsion polymerization. **AIChE Journal**, v. 44, n° 7, 1998.

ERBAY, E.; BILGIÇ, T.; KARALI, M.; SAVASÇI, Ö. T. Polystyrene suspension polymerization: the effect of polymerization parameters on particle size and distribution. **Polym.-Plast. Techn. Eng.**, v. 31, p. 589-605, 1992.

EMBIRUÇU, M.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C. A survey of advanced control polymerization reactors. *Polymer Engineering and Science*, v. 36, n° 4, p. 433-447, 1996.

ERDOGAN, S.; ALPBAZ, M.; KARAGÖZ, A. R. The effect of operational conditions on the performance of batch polymerization reactor control. **Chemical Engineering Journal**, v. 86, p. 259–268, 2002.

FAUSETT, L. **Fundamentals of Neural Networks**, New Jersey: Prentice Hall International, 1994.

FLEMING, P. J.; PURSHOUSE, R. C. Evolutionary algorithms in control systems engineering: a survey. **Control Engineering Practice**, v. 10, p. 1223–1241, 2002.

FOGLER, H. S. **Elements of chemical reaction engineering**. 3th ed. New Jersey: Prentice Hall, 1999. 967p.

FUJITA, H. Comments on free volume theories for polymer-solvent systems. **Chemical Engineering Science**, v. 48, n° 17, p. 3037-3042, 1993.

GAO, L.; LONEY, N. W. Evolutionary polymorphic neural network in chemical process modeling. **Computers and Chemical Engineering**, v. 25, p. 1403–1410, 2001.

GARCIA, C. E.; PRETT, D. M.; MORARI, M. Model predictive control: theory and practice - a survey, **Automatica**, v. 25, p. 335-348, 1989.

GARCIA, C. E.; PRETT, D. M.; MORARI, M. Model predictive control: theory and practice - A Survey. **Automatica**, v. 25, n° 3, p. 335-348, 1989.

GHOSH, P.; GUPTA, S. K.; SARAF, D. N. An experimental study on bulk and solution polymerization of methyl methacrylate with responses to step changes in temperature. **Chemical engineering Journal**, v. 70, p. 25-35, 1998.

GOBIN, F.; ZULLO, L. C.; CALVET, J. P. Model predictive control of an open-loop unstable train of polymerization reactors, *Computers Chem. Engng.*, v. 18, Suppl., p. S525-S528, 1994.

GOLDBERG, D. E. **Genetic Algorithms in search, optimization, and machine learning**. New York: Addison-Wesley, 1989.

GOMIDE, R. **Operações unitárias: operações com sistemas sólidos granulares**. v. 1, São Paulo: Edição do Autor, 1980.

GONÇALVES, O. H. **Síntese e caracterização do poliestireno expansível: emprego de água como agente de expansão**. 2003. Dissertação (Mestrado em ciência e engenharia de materiais) - Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, Florianópolis.

HARRIS, J. **An introduction to fuzzy logic applications**. USA: Kluwer Academic Publishers, 2000. 218 p.

HASHIM, S.; BROOKS, B. W. Drop mixing in suspension polymerization. **Chemical Engineering Science**, v. 57, p. 3703-3714, 2002.

HATATE, Y.; IKEURA, T.; SHINONOME, M.; KONDO, K.; NAKASHIO, F. Suspension polymerization of styrene under ultrasonic irradiation. **J. Chem. Engng. Japan**, v. 14, p. 38-43, 1981.

HATATE, Y.; KUROKAWA, Y.; HAMADA, H.; IKARI, A.; NAKASHIO, F. Kinetics of styrene slurry polymerization in suspended isooctane droplets. **J. Chem. Engng. Japan**, v. 18, p. 293-302, 1985.

HATATE, Y.; HAMADA, H.; IKARI, A.; NAKASHIO, F. Styrene slurry polymerization within suspended droplets in a continuous stirred tank reactor. **J. Chem. Engng. of Japan**, v. 19, p. 602-605, 1986.

HAYAKAWA, O.; NAKAHIRA, K.; NAITO, M.; TSUBAKI, J. Experimental analysis of sample preparation conditions for particle size measurement. **Powder Technology**, vol. 100, pp. 61-68, 1998.

HAYKIN, S. **Neural Networks: A comprehensive foundation**. New York: Prentice Hall, 2nd Ed., 1998.

HE, Y.; HOWES, T.; LITSTER J. D.; KO G. H. Experimental study of drop-interface coalescence in the presence of polymer stabilizers. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 207, p. 89-104, 2002.

HEIJMAN, S. G.; STEIN, H. N. Preparation of oxide dispersions which are stabilized both sterically and electrostatically. **Chemical Engineering Science**, v. 48, n^o 2, p. 313-322, 1993.

HERRERA, F.; LOZANO, M.; VERDEGAY, J. L. **Algoritmos genéticos: Fundamentos, extensiones y aplicaciones**. Technical Report, DECSAI-94105, Granada, ES:E.T.S. de Ingeniería Informática: Universidad de Granada, 1994.

HORN, J. Trajectory tracking of a batch polymerization reactor based on input–output-linearization of a neural process model. **Computers and Chemical Engineering**, v. 25, p. 1561–1567, 2001.

HOUCK, C. R.; JOINES, J. A.; KEY, M. G. A genetic algorithm for function optimization: A Matlab implementation, NCSU-IE TR 95-09, Disponível em: <<http://www.ie.ncsu.edu/>>, Acesso em Setembro de 2003.

HUANG, Y. J.; JAMES LEE, L. Optimization of diffusion-controlled free radical polymerizations in a distributed parameter system. **Chemical Engineering Science**, v. 44, n^o 2, p. 363-376, 1989.

HUI, A. W.; HAMIELEC, A. E. Thermal polymerization of styrene at high conversions and temperatures. **J. Applied Polym. Sci.**, v. 16, p. 749-762, 1972.

HUNT, K. J.; SBARBARO, D.; ZBIKOWSKI, R.; GAWTHROP, P. J. Neural networks for control systems - A survey. **Automatica**, v. 28, n^o 6, p. 1083-1111, 1992.

HUSSAIN, M. A.; YEE HO, P. Adaptive linearizing control with neural-network-based hybrid models. **Ind. Eng. Chem. Res.** v. 40, p. 5604-5620, 2001.

INSTITUTO DO PVC. Reciclagem mecânica do PVC. Disponível em: <<http://www.institutodopvc.org/reciclagem.htm>>, Acesso em Outubro de 2003.

JAGER, J.; KRAMER, H. J. M.; DE JONG, E. J. On-line particle size measurement in dense slurries. **Powder Technology**, v. 62, p. 155-162, 1990.

JONES, K.W.; SPANNE, P. Determination of polymerization particle morphology using synchrotron computed microtomography. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, v. B68, p. 105-110, 1992.

KALFAS, G.; RAY, W. H. Modeling and experimental studies of aqueous suspension polymerization processes 1. Modeling and simulations. **Ind. Engng. Chem. Res.**, v.32, p. 1822-1830, 1993.

KALFAS, G.; YUAN, H.; RAY, W. H. Modeling and experimental studies of aqueous suspension polymerization processes 2. Experiments in batch reactors. **Ind. Engng. Chem. Res.**, v. 32, pp. 1831-1838, 1993.

KALOGIROU, S. A. Artificial intelligence for the modeling and control of combustion processes: a review. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 29 p. 515–566, 2003.

KARADUMAN, A.; SIMSEK, E.; ÇIÇEK, B.; BILGESÜ, A. Y. Thermal degradation of polystyrene wastes in various solvents. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 62, p. 273-280, 2002.

KARAGÖZ, A. R., HAPOGLU, H., ALPBAZ, M. Generalized minimum variance control of optimal temperature profiles in a polystyrene polymerization reactor. **Chemical Engineering and Processing**, v. 39, p. 253-262, 2000.

KIM, K. J.; CHOI, K. Y. Steady state behavior of a continuous stirred tank reactor for styrene polymerization with bifunctional free-radical initiators. **Chem. Engng. Sci.**, v. 43, p. 965-977, 1988.

KIM, K. J.; CHOI, K. Y. Modeling of free radical polymerization of styrene catalyzed by unsymmetrical bifunctional initiators. **Chemical Engineering Science**, v. 44, n^o 2, p. 297-312, 1989.

KIPARISSIDES, C. Polymerization reactor modeling: a review of recent developments and future directions. **Chemical Engineering Science**, v. 51, n^o 10, p. 1637-1659, 1996.

KIPARISSIDES, C.; SEFERLIS, P.; MOURIKAS, G.; MORRIS, A. J. On-line optimizing control of molecular weight properties in batch free-radical polymerization reactors. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 41, n^o 24, p. 6120-6131, 2002.

KIRAN, N.; EKINCI, E.; SNAPE, C. E. Recycling of plastics wastes via pyrolysis. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 29, p. 273-283, 2000.

KROTHAPALLY, M.; PALANKI, S. A Neural Network Strategy for Batch Process Optimization. **Computers chem. Engng**, v. 21, Suppl., p. S463-S468, 1997.

KUESTER, J. L.; MIZE, J. H. **Optimization techniques with fortran**. New York: McGraw-Hill, Inc., 1973.

KUMAR, S.; KUMAR, R.; GANDHI, K. S. A new model for coalescence efficiency of drops in stirred dispersions. **Chemical Engineering Science**, v. 48, n^o 11, p. 2025-2038, 1993.

KURODA, C.; KIM, J. Neural network modeling of temperature behavior in an exothermic polymerization process. **Neurocomputing**, v. 43, p. 77-89, 2002.

LANGNER, F.; MORITZ, H.-U.; REICHERT, K. H. Reactor scale-up for polymerization in suspension. **Chemical Engineering Science**, v. 35, p. 519-525, 1980.

LA PUENTE, G.; SEDRAN, U. Recycling polystyrene into fuels by means FCC: performance of various acidic catalyts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 19, p. 305-311, 1998.

LEAL-CALDERON, F.; POULIN, P. Progress in understanding emulsion metastability and surface forces. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 4, p. 223-230, 1999.

LEE, W.; LEE, H.; CHA, J.; CHANG, T.; HANLEY, K. J.; LODGE, T. P. Molecular weight distribution of polystyrene made by anionic polymerization. **Macromolecules**, v. 33, p. 5111-5115, 2000.

LIN, C. J. A GA-based neural fuzzy system for temperature control. **Fuzzy Sets and Systems**, Article in Press, 2003.

LOESCH, C.; SARI, S. T. **Redes neurais artificiais: fundamentos e modelos**, Blumenau: Editora da FURB, 1996.

LONGHI, L. G. S. **Aplicação de um controlador GPC adaptativo a um reator de polimerização em batelada**. 1995. Dissertação (Mestrado em engenharia química) - Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, Florianópolis.

LU, Q.; WENG, Z.; ZHOU, S.; HUANG Z.; PAN Z. Effects of acrylonitrile water solubility on limiting conversion and copolymer composition in suspension polymerization. **European Polymer Journal**, v. 38, p. 1337-1342, 2002.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. **Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica**, Rio de Janeiro: E-Papers, 2001.

MACHADO, R. A. F. **Otimização e Controle de Reatores de Polimerização em Batelada**. 1996. Dissertação (Mestrado em engenharia química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, Florianópolis.

MACHADO, R. A. F. **Modelagem e Simulação da Distribuição do Tamanho das Partículas em Sistemas de Polimerização em Suspensão**. 2000. Tese (Doutorado em engenharia química) - PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro - Brasil.

MACHADO, R. A. F.; BOLZAN, A. Control of batch polymerization reactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 70, p. 1-8, 1998.

MAGGIORIS, D.; GOULAS, A. Use of CFD in prediction of particle size distribution in suspension polymer reactors. **Computers Chem. Engng.**, v. 22, suppl., p. S315-S322, 1998.

MAGGIORIS, D.; GOULAS, A.; ALEXOPOULOS, A. H.; CHATZI, E. G.; KIPARISSIDES, C. Prediction of particle size distribution in suspension polymerization reactors: effect of turbulence non homogeneity. **Chemical Engineering Science**, v. 55, p. 4611-4627, 2000.

MAHABADY, H. K.; WRIGHT, D. Semi-suspension polymerization process. **Macromol. Symp.**, v. 111, p. 133-146, 1996.

MANER, B. R., DOYLE III, F. J., OGUNNAIKE, B. A., PEARSON, R. K. Nonlinear model predictive control of a simulated multivariable polymerization reactor using second-order Volterra models. **Automatica**, v. 32, n° 9, p. 1285-1301, 1996.

MANO, E. B. **Introdução aos polímeros**. São Paulo: Edgard Blücher Ltda., 1985.

MARTEN, F. L.; HAMIELEC, A. E. High conversion diffusion controlled polymerization of styrene I. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 27, p. 489-505, 1982.

MASCHIO, G.; BELLO, T.; SCALI, C. Optimization of batch polymerization reactors: modelling and experimental results for suspension polymerization of methylmethacrylate. **Chemical Engineering Science**, v. 47, n° 9-11, p. 2609-2614, 1992.

MASCIOLI, C. M. **Otimização do processo de polimerização do estireno: a distribuição do tamanho das partículas do poliestireno**. 2001. Dissertação (Mestrado em engenharia de produção) - Departamento de Engenharia de Produção e Sistemas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

MAZZUCCO, M. M. **Implementação de um controlador preditivo baseado em um modelo neural associado a um sistema especialista**. 1996. Dissertação (Mestrado em engenharia química) - Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, Florianópolis.

MAZZUCCO, M. M. **Um sistema difuso para o controle de temperatura de unidades de processamento em batelada**, 2003. 297f. Tese (Doutorado em Engenharia de Produção) - Programa de Pós-graduação em Engenharia de Produção, Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC. Florianópolis.

McAVOY, T. J.; QUIN, S. J. Nonlinear PLS modeling using neural networks. **Computers Chem. Eng.**, 16, n° 4, p. 379-391, 1992.

MCCABE, W. L.; SMITH J. C.; HARRIOTT P. **Unit operations of chemical engineering**. 5th ed. New York: McGraw Hill, 1993.

MEYERS, J. PET bottle growth is out pacing resins supply. **Modern Plastics**, December, p. 40-45, 1994.

MIKOS, A. G.; TAKOUDIS, C. G.; PEPPAS, N. A. Reaction engineering aspects of suspension polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 31, p. 2647-2659, 1986.

MILLER, C. A.; NEOGI, P. **Interfacial phenomena: equilibrium and dynamic effects**. New York: Marcel Dekker Inc., 1985.

MILLER, C. M.; SUDOL, E. D.; SILEBI, C. A.; EL-AASSER, M. S. Capillary hydrodynamic fractionation (CHDF) as a tool for monitoring the evolution of the particle size distribution during miniemulsion polymerization. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 172, p. 249-256, 1995.

MONTANA, D. J. - **Neural network weight selection using genetic algorithms: Intelligent hybrid systems**. Edited by S. Goonatilake and S. Khebal, New York: John Wiley e Sons, p. 85-103, 1995.

MOURUE, G.; DOCHAIN, D.; WERTZ, V.; DESCAMPS, P. Identification and control of an industrial polymerization reactor. **Control Engineering Practice**, Article In Press, 2003.

MUNZER, M.; TROMMSDORFF, E. **Polymerizations in suspension**, in: High Polymers, v. 29 New York: Interscience, p. 106-142, 1977.

NA, S-S; RHEE, H.-K. An experimental study for property control in a continuous styrene polymerization reactor using a polynomial ARMA model. **Chemical Engineering Science**, v. 57, p. 1165–1173, 2002.

NARENDRA, K. S.; PARTHASARATHY, K. Identification and control of dynamical systems using neural networks. **IEEE Trans. Neural Networks**, v. 1, p. 4-27, 1990.

NEVES, C. H.; GONÇALVES, O. H.; BOLZAN A.; MACHADO, R. A. F. Production and characterization of water expandable polystyrene. In: CONGRESO CHILENO DE INGENIERÍA QUÍMICA, XV, 2002.a, Universidad de Magallanes, Chile, **Anais CD-ROM**, 6p.

NEVES, C. H.; GONÇALVES, O. H.; BOLZAN A.; MACHADO, R. A. F. Granulometric control in semi-suspension process for expandable polystyrene, EPS which makes use of water as expanding agent. In: CONGRESO CHILENO DE INGENIERÍA QUÍMICA, XV, 2002.b, Universidad de Magallanes, Chile, **Anais CD-ROM**, 6p.

NG, C. W.; HUSSAIN, M. A. Hybrid neural network-prior knowledge model in temperature control of a semi-batch polymerization process. **Chemical Engineering and Processing**, v. 43, p. 559–570, 2004.

NI, X.; ZHANG, Y.; MUSTAFA, I. Correlation of polymer particle size with droplet size in suspension polymerization of methylmethacrylate in batch oscillatory-baffled reactor. **Chemical Engineering Science**, v. 54, p. 841–850, 1999.

NOGUEIRA, A. L. **Modelagem matemática e simulação numérica de um sistema reacional composto por reatores tipo tanque agitado e tubular em processos de polimerização**. 2001. Dissertação (Mestrado em engenharia química) - Faculdade de Engenharia Química - UNICAMP, Campinas.

NUNES, D. S. S.; COUTINHO, F. M. B. Acrylonitrile-divinylbenzene copolymer beads: influence of pre-polymerization step, stirring conditions and polymerization initiator type on the polymer particle characteristics. **European Polymer Journal**, v. 38, p. 1159-1165, 2002.

OBER, C. K.; HAIR, M. L. The effect of temperature and initiator levels on the dispersion polymerization of polystyrene. **Journal of Polymer Science: Part A: Polym. Chem.**, v. 25, p. 1395-1407, 1987.

ODIAN, G. G. **Principles of polymerization**. New York: John Wiley & Sons, 1991.

O'SHAUGHNESSY, B.; YU, J. Non-steady state free radical polymerization kinetics at high conversions: entangled regimes. **Macromolecules**, v. 31, p. 5240-5254, 1998.

ÖZKAN, G.; HAPOĞLU, H.; ALPBAZ, M. Generalized predictive control of optimal temperature profiles in a polystyrene polymerization reactor. **Chemical Engineering and Processing**, v. 37 p. 125–139, 1998.

ÖZKAN, G.; ÖZEN, S.; ERDOĞAN, S.; HAPOĞLU, H.; ALPBAZ, M. Nonlinear Control of Polymerization Reactor. **Computers and Chemical Engineering**, v. 25, p. 757-763, 2001.

PACEK, A. W.; NIENOW, A. W.; MOORE, I. P. T. On the structure of turbulent liquid-liquid dispersed flows in an agitated vessel. **Chemical Engineering Science**, v. 49, n° 20, p. 3485-3498, 1994.

PACEK, A. W.; MAN, C. C.; NIENOW, A. W. On the sauter mean diameter and size distributions in turbulent liquid/liquid dispersions in a stirred vessel. **Chemical Engineering Science**, v. 53, n° 11, p. 2005-2011, 1998.

PANKE, D.; STICKLER, M.; HAMIELEC, A. E., *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry*, Vol. 22, pp. 2243, 1984.

PARIS, I. A. The landfill: it's place in waste treatment, international directory of solid waste management 1994/1995. **The Yearbook**, p.120-123, 1995.

PEARLMUTTER, B. A. Gradient calculations for dynamic recurrent neural networks: a survey. **IEEE Transactions on Neural Networks**, v. 6, n° 5, p. 1212-1228, 1995.

PENLIDIS, A.; PONNUSWAMY, S. R.; KIPARISSIDES, C.; O'DRISCOLL, K. F. Polymer reaction engineering: modelling considerations for control studies. **The Chemical Engineering Journal**, v. 50, p. 95-107, 1992.

PETERSON, C., ANDERSON, J. A mean field theory learning algorithm for neural networks, **Complex Systems**, n° 1, 1987.

POLACCO, G.; SEMINO, D.; PALLA, M. Temperature profiles in batch methyl methacrylate polymerization in gelled suspension. **Polymer Engineering and Science**, v. 36, n° 16, p. 2088-2100, 1996.

PRASAD, V.; SCHLEY, M.; RUSSO, L. P.; BEQUETTE, B. W. Product property and production rate control of styrene polymerization. **Journal of Process Control**, v. 12, p. 353-372, 2002.

PSICHOGIOS, D. C.; UNGAR, L. H. A hybrid neural network-first principle approach using artificial neural networks. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 30, p. 2564, 1992.

PSICHOGIOS, D. C.; UNGAR, L. H. Direct and indirect model based control using artificial neural networks. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 30, p. 2564-2573, 1991.

PSICHOGIOS, D. C.; UNGAR, L. H. Direct and Indirect Model Based Control Using Artificial Neural Networks. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 30, p. 2564-2573, 1991.

QIN, J.; GUO, W.; ZHANG, Z. Modeling of the bulk free radical polymerization up to high conversion – Three stage polymerization model I. Model examination and apparent reaction rate constants. **Polymer**, v. 43, p. 1163-1170, 2002.a.

QIN, J.; GUO, W.; ZHANG, Z. Modeling of the bulk free radical polymerization up to high conversion – Three stage polymerization model II. Number-average molecular weight and apparent initiator efficiency. **Polymer**, v. 43, p. 4859-4867, 2002.b.

QIN, J.; GUO, W.; ZHANG, Z. A kinetic study on bulk thermal polymerization of styrene. **Polymer**, v. 43, p. 7521-7527, 2002.c.

RAY, W. H. On the mathematical modelling of polymerization reactors. **J. Macromol. Sci. - Revs. Macrom. Chem.**, C8 (1), p. 1-52, 1972.

RAWLE, A., Basic principles of particle size analysis. Disponível em: <http://www.malvern.co.uk/malvern/rw_malvern.nsf/vwa_docrefer/IWTM%20particle%20size>, Acesso em: Janeiro de 2003.

RUSSO, L. P.; BEQUETTE, B. W. Operability of chemical reactors: multiplicity behavior of a jacketed styrene polymerization reactor. **Chemical Engineering Science**, v. 53, n° 1, p. 27-45, 1998.

SACKS, M. E.; LEE, SOO-II; BIESENBERGER, J. A. Effect of temperature variations on molecular weight distribution: batch, chain addition polymerizations. **Chemical Engineering Science**, v. 28, p. 241-257, 1973.

SATHYAGAL, A. N.; RAMKRISHNA, D.; NARSIMHAN, G. Droplet breakage in stirred dispersions. Breakage functions from experimental drop-size distributions. **Chemical Engineering Science**, v. 51, n° 9, p. 1377-1391, 1996.

SCHMIDT, A.; RAY, W. H. The dynamic behavior of continuous polymerization reactors – I. **Chemical Engineering Science**, v. 36, p. 1401-1410, 1981.

SCHULER, H.; SUZHEN, Z. Real time estimation of the chain length distribution in a polymerization reactor. **Chemical Engineering Science**, v. 40, n°10, p. 1891-1904, 1985.

SCHULER, H.; PAPADOPOULOU, S. Real time estimation of the chain length distribution in a polymerization reactor II: comparison of estimated and measured distribution functions. **Chemical Engineering Science**, v. 41, n°10, p. 2681-2683, 1986.

SEBORG, D. E.; EDGAR, T. F.; MELLICHAMP, D. A. **Process dynamics and control**. New York: John Wiley & Sons, 1989.

SEKI, H.; OGAWA, M.; OYOYAMA, S.; AKAMATSU, K.; OHSHIMA, M.; YANG, W. Industrial application of a nonlinear model predictive control to polymerization reactors. **Control Engineering Practice**, v. 9, p. 819–828, 2001.

SHINNAR, R. On the behavior of liquid dispersions in mixing vessels. **J. Fluid Mech.**, v. 10, p. 259-275, 1961.

SILVA, D. C. M. E.; OLIVEIRA, N. M. C. Optimization and nonlinear Model Predictive Control of batch polymerization systems. **Computers and Chemical Engineering**, Article in Press, 2002.

SOUCEK, B. **Neural and Intelligent Systems Integration**. New York: John Wiley & Sons, 1991.

SOUZA NETO, M. J. **Desenvolvimento de um simulador de processos de polimerização em meio homogêneo**. 1998. Dissertação (Mestrado em engenharia) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo – USP, São Paulo.

SYU, M. J.; HOU, C.L. Neural network predictive control by MIMS monitored 2,3-butanediol fermentation by *Klebsiella oxytoca*. **Bioprocess Engineering**, v. 21, p. 141-149, 1999.

STAMATOUDIS, M.; TAVLARIDES, L. L. The effect of impeller rotational speed on the drop size distributions of viscous liquid-liquid dispersions in agitated vessels. **The Chemical Engineering Journal**, v. 21, p. 77-78, 1981.

TADROS, Th. F. Industrial applications of dispersions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 46, p. 1-47, 1993.

TADROS, Th. F. **Solid/liquid dispersions**. London: Academic Press, 1987. 331p.

TAKAMATSU, T.; SHIOYA, S.; OKADA, Y. Molecular weight distribution control in a batch polymerization reactor. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 27, p. 93-99, 1988.

TANAKA, M. Local droplet diameter variation in a stirred tank, **Can. J. Chem. Engng.**, v. 63, p. 723-727, 1985.

TEFERA, N.; WEICKERT, G.; WESTERTERP, K. R. Modeling of free radical polymerization up to high conversion I – A method for the selection of models by simultaneous parameter estimation. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 63, p. 1649-1661, 1997.a.

TEFERA, N.; WEICKERT, G.; WESTERTERP, K. R. Modeling of free radical polymerization up to high conversion II - Development of a mathematical model. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 63, p. 1663-1680, 1997.b.

TIAN, Y.; ZHANG, J.; MORRIS, J. Modeling and Optimal Control of a Batch Polymerization Reactor Using a Hybrid Stacked Recurrent Neural Network Model. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 40, p. 4525-4535, 2001.

TROMMSDORFF, E.; SCHILDKNEKNECHT, C. E. Polymerizations in suspension, in: High Polymers, Interscience, New York, vol. 10, pp. 69-107, 1967.

TULIG, T. J.; TIRRELL M. Toward a molecular theory of the trommsdorff effect. **Macromolecules**, v. 14, p. 1501-1511, 1981.

VAN DEN BOUT, D.; MILLER, T. Improving the performance of the hopfield-tank neural network through normalization and annealing. **Biological Cybernetics**, v. 129, n° 62, 1989.

VEGA, M. P.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C. Modeling and Control of Tubular Solution Polymerization Reactors. **Computers Chemical Engineering**, v. 21, Suppl., p. S1049-S1054, 1997.

VICENTE, M.; LEIZA, J. R.; ASUA J. M. Simultaneous control of copolymer composition and MWD in emulsion copolymerization. **AIChE Journal**, v. 47, n° 7, 2001.a.

VICENTE, M.; BENAMOR, S.; GUGLIOTTA, L. M.; LEIZA, J. R.; ASUA, J. M. Control of molecular weight distribution in emulsion polymerization using on-line reaction calorimetry. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 40, p. 218-227, 2001.b.

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.

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.

VILLALOBOS, M. A. **Suspension Polymerization of Styrene Through Bifunctional Initiators**. 1989. Master Thesis (Master's degree in chemical engineering) - McMaster University, Hamilton, Ontario, Canada.

VILLALOBOS, M. A.; HAMIELEC, A. E.; WOOD, P. E. Bulk and suspension polymerization of styrene in the presence of n-pentane. An evaluation of monofunctional and bifunctional initiation. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 50, p. 327-343, 1993.

VIVALDO-LIMA, E.; WOOD, P. E.; HAMIELEC, A. E.; PENLIDIS, A. An updated review on suspension polymerization. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 36, p. 939-965, 1997.
WILLIAMS, R.; ZIPSER, D. A learning algorithm for continually running fully recurrent neural networks. **Neural Computation**, n°1, p. 270-277, 1989.

WOLFF, E. P.; RENÉ BOS, A. N. Modeling of polymer molecular weight distributions in free-radical polymerization reactions. Application to the case of polystyrene. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 36, p. 1163-1170, 1997.

WU, G. Z. A.; DENTON, L. A.; LAURENCE, R. L. Batch polymerization of styrene: optimal temperature histories. **Polymer Engineering and Science**, v. 22, n° 1, p. 1-8, 1982.

WYATT, P. J. Sub micrometer particle sizing by multiangle light scattering following fractionation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 197, p. 9-20, 1998.

YANG, B.; TAKAHASHI K.; TAKEISHI, M. Styrene drop size and size distribution in an aqueous solution of poly(vinyl alcohol). **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 39, p. 2085-2090, 2000.

YOO, K. Y.; RHEE, H. K. Molecular-weight distribution attainable in a batch free-radical polymerization. **AIChE Journal**, v. 45, n° 6, p. 1298-1308, 1999.

YU, D. W., YU, D. L. Neural network control of multivariable processes with a fast optimisation algorithm. **Neural Comput & Applic**, v. 12, p. 185-189, 2003.

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.

ZERFA, M.; BROOKS, B. W. Vinyl chloride dispersion with relation to suspension polymerization. **Chemical Engineering Science**, v. 51, n° 14, p. 3591-3611, 1996.

ZEYBEK, Z., YÜCE, S., HAPOGLU, H., ALPBAZ, M. Adaptive heuristic temperature control of a batch polymerisation reactor. **Chemical Engineering and Processing**, Article in Press, 2003.

ZHANG, J. A Reliable Neural Network Model Based Optimal Control Strategy for a Batch Polymerization Reactor. **American Chemical Society**, p. A-I, 2003.

ZHANG, J. Developing Robust Neural Network Models by Using Both Dynamic and Static Process Operating Data. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 40, p. 234-241, 2001.

ZHANG, J.; MORRIS, A. J.; MARTIN, E. B., KIPARISSIDES, C. Prediction of polymer quality in batch polymerization reactors using robust neural networks. **Chemical Engineering Journal**, v. 69, p. 135-143, 1998.

ZHOU, G.; KRESTA, S. M. Correlation of mean drop size and minimum drop size with the turbulence energy dissipation and the flow in an agitated tank. **Chemical Engineering Science**, v. 53, n° 11, p. 2063-2079, 1998.