



**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA DE LORENA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

Dissertação de Mestrado

**DESENVOLVIMENTO DE REDES NEURAIS ARTIFICIAIS
PARA O MONITORAMENTO E CONTROLE ON-LINE DA DERIVA
DE COMPOSIÇÃO DE CADEIAS POLIMÉRICAS EM REAÇÕES
DE COPOLIMERIZAÇÃO DO SISTEMA MMA / VAC.**

DOMINGOS SAVIO DE CARVALHO PEREIRA

Orientador: Dr. Amilton Martins dos Santos

Co-orientador: Dr. Domingos Sávio Giordani

**Lorena - SP
Novembro - 2005**

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA DE LORENA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

Título

**DESENVOLVIMENTO DE REDES NEURAS ARTIFICIAIS PARA
O MONITORAMENTO E CONTROLE ON-LINE DA DERIVA DE
COMPOSIÇÃO DE CADEIAS POLIMÉRICAS EM REAÇÕES DE
COPOLIMERIZAÇÃO DO SISTEMA MMA / VAC.**

Dissertação de Mestrado apresentada
como parte das exigências para obtenção
do título de Mestre em Engenharia
Química.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Domingos Sávio Giordani (Presidente)

Prof. Dr. Adriano Francisco de Siqueira

Prof. Dr. Pedro Carlos de Oliveira

Estudante:

Domingos Savio de Carvalho Pereira

Lorena – SP

2005

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Biblioteca Universitária - FAENQUIL

Pereira, Domingos Sávio de Carvalho

P414d Desenvolvimento de redes neurais artificiais para o monitoramento e controle on-line da deriva de composição de cadeias poliméricas em reações de copolimerização do sistema MMA / VAC / Domingos Sávio de Carvalho Pereira. Lorena, 2005.

114f.: il.

Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Química de Lorena. Departamento de Engenharia Química.

Orientador: Amilton Martins dos Santos

Co-orientador: Domingos Sávio Giordani

1. Polimerização de emulsão 2. Deriva de composição 3. Controle de processos 4. Monitoramento on-line 5. Redes neurais artificiais I. Santos, Amilton Martins dos, orient. II. Giordani, Domingos Sávio, co-orient. III. Título.

CDU: 66.095.262-911.48

**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA DE LORENA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**DESENVOLVIMENTO DE REDES NEURAIS ARTIFICIAIS PARA
O MONITORAMENTO E CONTROLE ON-LINE DA DERIVA DE
COMPOSIÇÃO DE CADEIAS POLIMÉRICAS EM REAÇÕES DE
COPOLIMERIZAÇÃO DO SISTEMA MMA / VAC.**

Prof. Dr. Domingos Sávio Giordani
Presidente da Banca Examinadora

Lorena – SP
2005

Dedico este trabalho à minha amada família, especialmente ao meu pai Domingos Sávio e à minha mãe Dilma, que não mediram esforços para que eu tivesse condições de chegar até aqui e à minha irmã Liliane que sempre esteve ao meu lado.

À minha filha Luane e minha sobrinha Lavínia, a quem tanto amo, e que por muitas vezes com sua inocência ou na simplicidade de um sorriso, me enchiam de esperança e força para superar as dificuldades encontradas.

E em memória especial de meu irmão Claudio, que sempre estará vivo em meu coração.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, por ter me dado forças para superar todos os obstáculos encontrados.

Ao Prof. Dr. Amilton Martins dos Santos pela confiança, oportunidade e orientação desse trabalho.

Ao Prof. Dr. Domingos Sávio Giordani, pela sua fundamental importância e co-orientação durante a execução dessa dissertação de mestrado. E acima de tudo, pela sua amizade, confiança e apoio dado principalmente nas horas mais difíceis.

Ao Prof. Dr. Pedro Carlos de Oliveira pelo apoio e amizade durante todo o trabalho.

Aos amigos e colegas do laboratório de polímeros, Sergio, Adriana, Adriano, Jaime, Patrícia, “Giza”, Raul, Flavinha, Rafael, Regina e Fátima pelo apoio e pela amizade alcançada nesses anos de convivência, dentro e fora do laboratório.

Aos demais funcionários da FAENQUIL, especialmente aos amigos Renatinho e Zé Moreira, do laboratório de hialotecnica que sempre estiveram dispostos a ajudar, e ao amigo Julio com quem sempre pude contar.

A três pessoas, meu Tio Elcio, minha Tia Sandra e minha amiga Simone, que mesmo não sabendo o quanto estavam me ajudando, foram muito importantes, principalmente nos últimos dias, onde a tensão, o cansaço e o desânimo eram grandes.

E especialmente ao meu primo-irmão Ricardo, por ter sido um grande companheiro durante minha vida, nos bons momentos e também nos mais difíceis que passamos juntos.

A CAPES pelo apoio financeiro fornecido durante parte do desenvolvimento deste trabalho.

“São fúteis e cheias de erros as ciências que não nasceram da experimentação, mãe de todo conhecimento.”

(Leonardo da Vinci)

SUMÁRIO

Lista de Figuras.....	iii
Lista de Tabelas.....	vi
Índice de Abreviaturas	vii
RESUMO:	xi
ABSTRACT:.....	xii
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	1
1.1. Introdução.....	1
1.2. Objetivos.....	3
CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. Polimerização Via Radical Livre	4
2.2. Polimerização em Emulsão	11
2.2.1. Breve Histórico sobre a Polimerização em Emulsão	12
2.2.2. Mecanismo de Formação das Partículas.....	13
2.2.2.1. Teoria da nucleação micelar.....	14
2.2.2.2. Teoria da nucleação homogênea e coagulativa	16
2.3. Látices com Alto Teor de Sólidos	20
2.4. Controle de Processos de Polimerização	28
2.4.1. Problemas ligados à falta de sensores “on-line”	32
2.5. Redes Neurais Artificiais.....	36
2.5.1. Redes Neurais Multicamadas Alimentadas Adiante (RNMAA).....	41
2.5.2. Aplicações de Redes Neurais em Química e Engenharia Química	43
CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS	51
3.1. Materiais	51
3.1.1. Água	51
3.1.2. Iniciador	51
3.1.3. Monômeros.....	51
3.1.4. Surfatantes	52
3.2. Polimerizações	53
3.2.1. Processo Batelada.....	54
3.2.2. Processo Semicontínuo	55

3.3.	Caracterização dos Sistemas	56
3.3.1.	Determinação do Teor de Sólidos e da Conversão Global.....	56
3.3.2.	Determinação da Conversão Individual dos Monômeros	57
3.4.	Determinação da Conversão Global de Reação Através da Calorimetria.....	58
3.4.1.	Estimativa de UA e Q_{perdido} iniciais:.....	62
3.4.2.	Estimativa da Conversão Global.....	63
3.5.	Redes Neurais Artificiais.....	67
3.5.1.	Treinamento e generalização	70
CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO.....		75
4.1.	O Sistema MMA / VAc	75
4.2.	Conversão Global e Calor Gerado na Reação Determinados por Calorimetria.....	78
4.2.1.	Influência das condições operacionais na obtenção de resultados através da calorimetria	84
4.3.	Obtenção do Calor de Reação e Conversão Global via RNA1.....	87
4.4.	Obtenção das Conversões Individuais via RNA2	94
CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES		101
CAPÍTULO 6: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		103

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Esquema representativo do mecanismo de iniciação.....	5
Figura 2.2 - Esquema representativo do mecanismo de propagação.....	6
Figura 2.3 - Esquema representativo do mecanismo de transferência de cadeia.	7
Figura 2.4 - Esquema representativo dos mecanismos de terminação.....	7
Figura 2.5 - Esquema representativo dos intervalos típicos da polimerização em emulsão.	16
Figura 2.6 - Esquema representativo da teoria da nucleação homogênea e da coagulativa.....	18
Figura 2.7 - Esquema representativo da viscosidade do látex em função da fração volumétrica de sólidos.....	21
Figura 2.8 - Esquema do processo para produção de látices monomodal com alto teor de sólidos e baixa viscosidade.....	27
Figura 2.9 - Esquema da instalação piloto de polimerização desenvolvida para estudos de reações de copolimerização.....	31
Figura 2.10 - Conversão global, individual e calor de reação (QR) em função do tempo para a copolimerização em emulsão do MMA com VAc.....	32
Figura 2.11 - Esquema representativo de um neurônio biológico.....	37
Figura 2.12 - Esquema representativo de um neurônio artificial.....	37
Figura 2.13 - Esquema representativo das conexões entre neurônios em uma RNA Multicamadas Alimentada Adiante.....	40
Figura 2.14 - Esquema representativo de conexões em RNA: (a) parcialmente conectada e recorrente e (b) uma camada bidimensional e conexões laterais.....	40
Figura 2.15 - Princípio da generalização e <i>overfitting</i> . (a) dados bem ajustados (boa generalização). (b) exemplo de ajuste com <i>overfitting</i> (generalização ruim).....	42

Figura 3.1 - Calorímetro piloto de polimerização utilizado na síntese dos látices.	54
Figura 3.2 - Estratégia de cálculo proposta para determinação das conversões individuais via RNA.	69
Figura 4.1 - Conversão global e calor gerado da reação R02 (processo batelada com 70% MMA / 30% VAc).	79
Figura 4.2 - Conversão global e calor gerado da reação R03 (processo batelada com 30% MMA / 70% VAc).	79
Figura 4.3 - Conversão global e calor gerado da reação R07 (processo batelada com 20% MMA / 80% VAc).	80
Figura 4.4 - Conversão global e calor gerado da reação R08 (processo batelada com 80% MMA / 20% VAc).	80
Figura 4.5 - Conversão global e calor gerado da reação R05 (processo semi-contínuo com 70% MMA / 30% VAc).	82
Figura 4.6 - Conversão global e calor gerado da reação R06 (processo semi-contínuo com 30% MMA / 70% VAc).	82
Figura 4.7 - Conversão global e calor gerado da reação R09 (processo semi-contínuo com 20% MMA / 80% VAc).	83
Figura 4.8 - Conversão global e calor gerado da reação R10 (processo semi-contínuo com 80% MMA / 20% VAc).	83
Figura 4.9 - Influência do banho termostático na conversão global calorimétrica das reações R01 (banho de alta vazão) e R11 (banho de baixa vazão).....	85
Figura 4.10 - Influência do banho termostático na conversão global calorimétrica das reações R05 (banho de alta vazão) e R12 (banho de baixa vazão).	86
Figura 4.11 - Calor gerado pela reação R06 obtido pela RNA1.	88
Figura 4.12 - Calor gerado pela reação R07 obtido pela RNA1.	88
Figura 4.13 - Conversão global da reação R03 calculada a partir de dados de Qr gerados pela RNA1.	89

Figura 4.14 - Calor gerado e conversão global para a reação R04 (semi-contínuo com 50% MMA / 50% VAc).	90
Figura 4.15 - Calor gerado e conversão global para a reação R14 (semi-contínuo com 60% MMA / 40% VAc).	91
Figura 4.16 - Calor gerado e conversão global para a reação R04 obtidos pela RNA1B.	92
Figura 4.17 - Calor gerado e conversão global para a reação R04 obtidos pela RNA1C.	94
Figura 4.18 - Conversão individual para a reação R08 (batelada com 80% MMA / 20% VAc).	96
Figura 4.19 - Conversão individual para a reação R05 (semicontínuo com 70% MMA / 30% VAc).	96
Figura 4.20 - Conversão individual para a reação R04 (semicontínuo com 50% MMA / 50% VAc).	97
Figura 4.21 - Conversão individual para a reação R14 (semicontínuo com 60% MMA / 40% VAc).	98
Figura 4.22 - Conversão individual fornecida pela RNA2 para a reação R04 utilizando a conversão global obtida a partir da RNA1.	99
Figura 4.23 - Conversão individual fornecida pela RNA2 para a reação R14 utilizando a conversão global obtida a partir da RNA1.	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Propriedades dos monômeros utilizados.	52
Tabela 3.2 - Aspectos analisados na confecção da topologia das RNAs.	73
Tabela 3.3 - Funções de transferências utilizadas nas RNAs.	74
Tabela 4.1 - Plano geral de experimentos do sistema MMA / VAc	76
Tabela 4.2 - Formulações das reações em processo batelada - MMA / VAc... 76	
Tabela 4.3 - Formulações das reações em processo semicontínuo – MMA / VAc	77
Tabela 4.4 - Topologia para a RNA1.....	87
Tabela 4.5 - Topologia para a RNA1B	92
Tabela 4.6 - Topologia para a RNA1C	93
Tabela 4.7 - Topologia para a RNA2.....	95

ÍNDICE DE ABRAVIATURAS

b_i	parâmetros corretivos definidos nas equações 3.14 e 3.15
C_{palim}	capacidade calorífica da alimentação
C_{pi}	capacidade calorífica da substância i
C_{Pj}	capacidade calorífica do fluido circulante na camisa do reator
C_{Pr}	capacidade calorífica total das substâncias dentro do reator
\overline{DP}	diâmetro médio de partícula
E	função erro
F_i	fração molar do monômero i no copolímero
f_1	fração molar instantânea do monômero i na mistura de monômeros
H_{pi}	Entalpia de reação do monômero i
I	número de mols de iniciador
k_d	coeficiente global de velocidade de decomposição do iniciador
k_i	constante de velocidade de formação do radical monomérico do tipo i
K_{P}^{ij}	coeficiente de velocidade de propagação do macroradical do tipo i e monômero do tipo j
k_{fT}	constante de transferência de cadeia
k_{td}	constante de terminação por desproporcionamento
k_{tc}	constante de terminação por combinação
\dot{m}_{alim}	vazão mássica da alimentação de pré-emulsão
\dot{m}_j	vazão de fluido na camisa do reator
$m_{\text{Mi}}(t)$	massa de monômero i adicionada com a pré-emulsão até o instante t (g);
m_{Mir}	massa residual de monômero i obtida pela técnica de cromatografia em fase gasosa (g).
ME_i	massa total de emulsão no instante i;

MM_i	massa total de monômeros adicionados até o instante i.
MS_i	massa total de sólidos adicionados até o instante i (surfatante e iniciador);
M_i	número de mols do monômero do tipo i
M_i^*	radical monomérico com centro ativo localizado no monômero terminal do tipo i
M_{Jcrit}	oligoradical de grau de polimerização crítico
m_i	massa de substância i dentro do reator
$m_{M_i,0}$	massa de monômero i no início da reação (g);
m_r	massa total de substâncias dentro do reator
\bar{M}_w	peso molecular médio
\bar{M}_{winst}	peso molecular médio instantâneo
N_A	número de Avogadro
\bar{n}	número médio de radicais por partícula
P_i^*	= polímero “vivo” com centro ativo localizado no monômero terminal do tipo i
$P_{m,n}$	polímero “morto” com “m” meros do tipo 1 e “n” meros do tipo 2
$P_{m,n}^*$	polímero “vivo” com “m” meros do tipo 1 e “n” meros do tipo 2
Q_{acu}	calor acumulado na reação
Q_{agir}	potência produzida pelo agitador
Q_{alim}	calor sensível devido à alimentação
Q_{cam}	calor trocado entre o reator e a camisa
$Q_{condensador}$	calor perdido pela ação do condensador
Q_{max}	calor máximo teórico produzido pela reação
$Q_{perdido}$	calor perdido pelo reator
Q_R	calor produzido pela reação
Q_{sonda}	calor aplicado ao reator através da sonda de tensão constante

R^*	número de mols de radicais
r_i	razões de reatividade do monômero do tipo i
R_p	velocidade de reação
t	tempo
T_{alim}	temperatura da pré-emulsão
T_{amb}	temperatura ambiente
T_{cam}	temperatura na camisa do reator
T_E	temperatura de entrada da camisa do reator
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_R	temperatura do reator
T_s	temperatura de saída da camisa do reator
$TS_{(i)}$	teor de sólidos no instante i
U	coeficiente global de transferência de calor
UA	coeficiente global de transferência de calor efetivo
UA_{init}	valor inicial de UA
X	conversão mássica
y_0	Vetor de valores requeridos para uma função
\hat{y}_0	Vetor de valores calculados para uma função
X_{cal}	conversão calorimétrica
X_g	conversão gravimétrica
y	variável de saída

Letras Gregas

Δ	variação
ϑ_i	valor de “ <i>bias</i> ” de um neurônio
$f(u_i)$	função de transferência
ω_{ij}	peso de um neurônio
Ω	Função de mapeamento

Siglas

ABS	Copolímero de (estireno-butadieno-acrilonitrila)
BA	Butyl acrylate - acrilato de butila
CSTR	Continuous Stirred Tank Reactor
CTA	Chain Transfer Agent – Agente de Transferência de Cadeia
DTP	Distribuição de Tamanho de Partículas
GC	Gas chromatograph - cromatografia em fase gasosa
LATS	Látices com altos teores de sólidos
MAA	Methacrylic acid - ácido metacrílico
MMA	Methyl methacrylate - metacrilato de metila
NBR	Borracha natural reticulada
SBR	Borracha de estireno-butadieno
STY	Styrene - estireno
PID	Proportional Integral Derivative
PM	massa molecular
PVC	Poly(vinyl chloride) - Poli(cloreto de vinila)
RNA	rede neural artificial
VAc	Vinyl acetate - acetato de vinila

Domingos Savio de Carvalho Pereira. “Desenvolvimento de Redes Neurais Artificiais para o monitoramento e controle on-line da deriva de composição de cadeias poliméricas em reações de copolimerização do sistema MMA / VAc” Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPG/EQ), Departamento de Engenharia Química (DEQUI), Faculdade de Engenharia Química de Lorena – FAENQUIL. Orientador: Dr. Amilton Martins dos Santos (FAENQUIL, CP116, 12600-970, Lorena/SP, Brasil), Co-orientador: Dr. Domingos Sávio Giordani (FAENQUIL, CP116, 12600-970, Lorena/SP, Brasil). Banca Examinadora: Dr. Adriano Francisco de Siqueira (DEBAS/FAENQUIL) e Dr. Pedro Carlos de Oliveira (DEQUI/FAENQUIL). Novembro de 2005.

RESUMO

A indústria química mundial tem apresentado uma crescente utilização da técnica de polimerização em emulsão para produção de tintas, resinas e outros produtos. Essa técnica tem uma grande importância principalmente por razões ambientais, uma vez que utilizam água como fase contínua. Portanto, o estudo de novos métodos para otimizar essa produção é de grande interesse. Como as propriedades de um copolímero estão diretamente relacionadas à microestrutura da cadeia polimérica, é fundamental que se desenvolvam técnicas de controle do crescimento da macromolécula para evitar que a deriva de composição prejudique as características finais do látex.

A Calorimetria tem sido muito utilizada para inferir a evolução global da reação através do monitoramento do calor formado no reator devido à reação. A calorimetria em si, apesar de ser instrumento poderoso, não fornece dados a respeito da composição do polímero, o que implica a utilização de técnicas associadas a ela para que se possa acompanhar a conversão individual de cada comonômero participante da reação. Uma metodologia recentemente citada na literatura é aquela baseada em observadores de estado de alto ganho que, com o auxílio de ferramentas matemáticas avançadas, são capazes de estimar a evolução da composição de cadeias poliméricas. Entretanto essa técnica, como qualquer outro modelo mecanístico, depende de suposições feitas durante seu desenvolvimento.

Inspiradas em sistemas biológicos, as Redes Neurais Artificiais (RNA) têm sido cada vez mais utilizadas na modelagem dos processos, via de regra, não lineares da indústria química. Essa ferramenta apresenta entre suas principais vantagens, a relativa facilidade de implementação a um custo geralmente menor que aquele envolvido no desenvolvimento de modelos mecanísticos. Nesse estudo, as redes neurais artificiais desenvolvidas apresentaram bons resultados quando testadas com a variação da proporção de monômeros metacrilato de metila (MMA) e acetato de vinila (VAc) na formulação do látex. Foi possível concluir que as redes neurais artificiais, associadas a medidas calorimétricas, levam a um eficiente método para prever a composição polimérica em cada instante de tempo em reações de copolimerização em emulsão.

ABSTRACT

The world chemical industry presents an increase use of emulsion polymerization technique to produce paints, resins as well as other important products. This technique has a great importance essentially for environmental reasons, since it usually has water as continuous phase. Hence, the study of new methods to optimize these productions is of great importance. As the properties of a copolymer are closed linked with the structure of its chain, it is fundamental to create feasible techniques to follow and to control the macromolecule growth, in order to avoid composition drift that may compromise the desired quality of the final polymer.

Calorimetry has been frequently used to infer global reaction evolution by tracking the heat produced in the reactor due to reaction. On the other hand, calorimetry by itself does not give any information about polymer composition, which forces the use of associated techniques to calculate the conversion of each comonomer of the reaction. A methodology recently cited in the literature is based on high gain state observer that, using advanced mathematical tools, is able to infer the evolution of the polymeric composition. Nevertheless this technique, such as any other mechanistic model, is dependent on the assumptions made for its development.

Inspired in biological systems, Artificial Neural Networks (ANN) have been demonstrating to be powerful tools to model non linear systems, such as production of latexes by emulsion polymerisation. In order to propose technical and economically feasible alternatives to control polymeric structure, this work is aimed to develop a new methodology that uses mass and temperature measurements in the reactor to feed an artificial neural network which, in turn, predicts individual conversion of comonomers. In this study, the designed artificial neural network presented excellent results when tested with the variation on the proportion of the monomers methyl methacrylate (MMA) and vinyl acetate (VAc) in the latex formulation. It was possible to conclude that artificial neural networks, associated to calorimetry measurements, is to an efficient method to predict the polymer composition in emulsion copolymerization reactions.

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

Neste capítulo será apresentado uma breve introdução dos assuntos abordados nessa dissertação de mestrado assim como os objetivos propostos para a sua realização.

1.1. Introdução

A indústria química mundial tem apresentado uma crescente utilização da técnica de polimerização para a produção de látices com altos teores de sólidos com a utilização de surfatantes que, sem comprometer a estabilidade coloidal, melhorem as propriedades do filme polimérico formado após sua aplicação.

É comum, na formulação de látices, a utilização de mais de um monômero, para a produção de um copolímero, com características globais intermediárias às dos monômeros utilizados. O problema que surge nessas reações é a formação de cadeias poliméricas heterogêneas, com blocos dos monômeros utilizados, devido as suas diferentes reatividades, o que faz com que o monômero mais reativo entre preferencialmente na macromolécula. A esse fenômeno dá-se o nome de deriva de composição de cadeia, conforme DUBÉ e PENDILIS (1995).

As propriedades de um copolímero estão intimamente relacionadas à microestrutura da cadeia polimérica, tanto em função da quantidade de monômero presente como da forma com que estes comonômeros se encontram distribuídos ao longo da macromolécula. Desta forma, é imperativo que se desenvolvam técnicas de controle do crescimento da macromolécula para evitar que a deriva de composição prejudique as características finais do látex.

Muitos estudos têm sido apresentados na literatura específica da área a respeito de diversas técnicas de controle de composição de látices. Todas visam contornar o maior problema encontrado no controle "on-line" do

crescimento do polímero: a falta de sensores para detecção “in loco” de sua composição instantânea.

Uma técnica muito utilizada tem sido a da calorimetria que, pelo acompanhamento do calor formado no reator devido à reação, pode ser um instrumento de acompanhamento da evolução da reação. A calorimetria em si, apesar de ser instrumento poderoso, não fornece dados a respeito da composição do polímero, o que implica na utilização de técnicas associadas a ela para que se possa acompanhar a conversão individual de cada comonomero participante da reação.

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

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

1.2. Objetivos

Este projeto de mestrado tem como objetivo principal a criação e utilização de redes neurais artificiais, aliadas a um modelo mecanístico baseado em técnicas calorimétricas, para a predição "on-line" da composição de cadeias poliméricas em reações de copolimerização. O sistema de polimerização em emulsão a ser utilizado é o MMA / VAc (metacrilato de metila / acetato de vinila).

Mais especificamente, este projeto apresenta os seguintes objetivos:

I. Desenvolver uma primeira rede neural artificial que seja capaz de gerar estimativas dos valores do calor liberado pela reação, para que com esses dados se possa calcular a conversão global de reação;

II. Desenvolver uma segunda rede neural artificial que seja capaz de gerar estimativas das conversões individuais dos dois comonômeros presentes no meio reacional;

III. Avaliar a influência de alguns parâmetros, como arquitetura, funções de transferência e tipos de normalização dos dados, envolvidos na confecção das redes descritas acima.

CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentada uma abordagem mais detalhada dos assuntos relacionados a essa dissertação. Aqui será apresentada uma descrição do mecanismo de polimerização via radical livre, bem como do sistema de polimerização em emulsão, com suas principais características e a aplicação na síntese de látices com alto teor de sólidos. Também será relatada uma discussão sobre a importância e as dificuldades encontradas na implantação de sistemas de controle de processos de polimerização. E finalizando o capítulo serão apresentadas algumas noções básicas sobre o funcionamento das redes neurais artificiais, assim como algumas vantagens e desvantagens e algumas aplicações em engenharia química.

2.1. Polimerização Via Radical Livre

A descoberta de novos e melhores materiais é um eterno desafio para a ciência. Desde o começo do século XX, materiais poliméricos têm sido utilizados em um grande número de novas aplicações e aperfeiçoamentos de produtos. Nos dias de hoje, é impossível imaginar o mundo sem esses materiais. Polímeros são usados em uma grande variedade de aplicações, tais como em borracha sintética, tintas, adesivos, cosméticos, aditivos para papel e tecidos, os modificadores de impacto para matrizes plásticas, os aditivos para materiais de construção e os floculantes (ASUA, 1997; LOVEL; AL-AASSER, 1997). Eles também são usados em aplicações farmacêuticas e biomédicas tais como testes de diagnóstico e sistemas de liberação de droga (ASUA, 2002), além das próteses artificiais.

O número de aplicações dos materiais poliméricos não é de forma alguma limitado. Além do mais, novos produtos poliméricos para aplicações revolucionárias podem ser esperadas no futuro, devido às superiores e exclusivas propriedades obtidas como resultado de estruturas inteligentes a nível molecular (PEPERS, 2004). Entretanto, estruturas adequadas requerem elucidações claras das relações estruturas-propriedades, que são uma parte

desafiante da ciência. De qualquer forma, ferramentas e aproximações têm sido desenvolvidas e aperfeiçoadas para permitir um controle preciso das reações de polimerização para se obter as estruturas desejadas.

Uma das rotas mais adequadas para produzir materiais poliméricos em escala industrial é através da polimerização via radical livre, pois permite a síntese de uma ampla gama de homopolímeros, enquanto que ao mesmo tempo qualquer combinação de monômeros com insaturação pode ser empregada para a produção de copolímeros. Além disso, quando comparada com outros mecanismos, essa técnica é pouco sensível a diversos tipos de impurezas, o que permite a polimerização em diversos tipos de meio, e somente requer a ausência de oxigênio para que a reação ocorra (CHAMBARD, 2000). Hoje a maioria dos materiais poliméricos é produzida usando a técnica de polimerização via radical livre.

Em 1937 FLORY mostrou que o processo de polimerização via radical livre é constituído das etapas de iniciação, propagação, e terminação típicos de reação em cadeia em espécies de baixo peso molecular (BILLMEYER, 1984).

a) *Iniciação* – Geralmente na etapa de iniciação um radical livre primário (R^*) é formado a partir da decomposição do iniciador (I). Esse radical primário pode então reagir com os monômeros presentes (M_i), gerando deste modo um radical monomérico (M_i^*) conforme esquema mostrado na Figura 2.1.

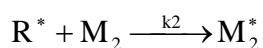
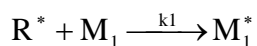
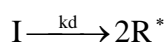


Figura 2.1 - Esquema representativo do mecanismo de iniciação.

Em que:

k_d é a coeficiente de velocidade de decomposição térmica do iniciador (s^{-1}).

k_i é a constante de formação do radical monomérico.

M_i^* é o radical monomérico com centro ativo localizado no monômero terminal do tipo i , M_i ($i = 1, 2$).

b) *Reações de propagação* - Os radicais monoméricos inicialmente formados sofrerão adição sucessiva de moléculas de monômero levando à formação de macro-radicais, de acordo com as seguintes equações (esquema da Figura 2.2):

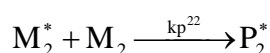
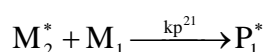
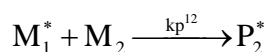
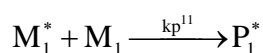


Figura 2.2 - Esquema representativo do mecanismo de propagação.

Em que:

P_i^* = polímero “vivo” com centro ativo localizado no monômero do tipo i (terminal).

M_i = monômero do tipo i .

K_{pij} é o coeficiente de velocidade de propagação do macroradical do tipo i ($i=1,2$) e monômero do tipo j ($j=1,2$)

c) *Reações de transferência de cadeia* – É comum nos sistemas de polimerização via radical livre a ocorrência de reações paralelas de transferência de cadeia (esquema apresentado na Figura 2.3) nas quais a propagação do radical polimérico (P_i^*) em crescimento é finalizada como resultado da transferência do sítio ativo do radical para uma outra

molécula, que pode ser de um dos monômeros presentes, do solvente, de um agente de transferência utilizado para esse fim (CTA), do próprio polímero ou de impurezas/inibidores.

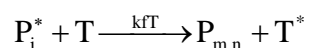


Figura 2.3 - Esquema representativo do mecanismo de transferência de cadeia.

Em que $k_f T$ é a constante de transferência de cadeia

e $P_{m,n}$ é o polímero “morto” com “m” meros do tipo M1 e “n” meros do tipo M2.

d) *Reações de terminação* – As etapas de terminação podem ocorrer por reações de combinação ou por desproporcionamento, e estão representadas esquematicamente na Figura 2.4 abaixo.

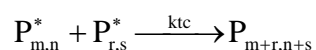
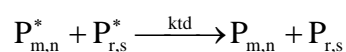


Figura 2.4 - Esquema representativo dos mecanismos de terminação.

Em que k_{td} é a constante de terminação por desproporcionamento com $i=1,2$ e $j=1,2$;

k_{tc} é a constante de terminação por combinação com $i=1,2$ e $j=1,2$;

$P_{m,n}^*$ é o polímero “vivo” com “m” meros do tipo M1 e “n” meros do tipo M2,

e $P_{r,s}^*$ é o polímero “vivo” com “r” meros do tipo M1 e “s” meros do tipo M2.

São duas as principais características do mecanismo de polimerização via radical livre. Primeiro, as cadeias crescem muito rapidamente e o tempo de vida da cadeia radical em crescimento é da ordem de apenas alguns segundos, ou menos. Segundo, a adição de monômeros ao radical polimérico ocorre frequentemente sem nenhuma seletividade.

Essas características impedem o controle da distribuição de pesos moleculares, taticidade e, no caso de copolímeros, a distribuição da composição química intramolecular. Isso ocorre porque dois monômeros participam da etapa de propagação e, como resultado, radicais poliméricos com diferentes terminações de cadeias podem existir. Em geral, esses radicais não apresentariam as mesmas afinidades que as respectivas espécies monoméricas. Além disso, interações entre monômero e solvente, monômero e copolímero, monômero e radicais poliméricos em crescimento e até mesmo entre monômeros podem existir. Essas interações afetam as reatividades intrínsecas dos radicais e têm uma forte influência na composição do copolímero resultante e nas suas propriedades macroscópicas.

Para descrever a reação de copolimerização e explicar a composição do copolímero, a seqüência de distribuição e o coeficiente médio de propagação, alguns modelos têm sido propostos. Deve ser levado em consideração que esses modelos são meras aproximações de processos complexos de polimerização. Um modelo simples é o modelo da unidade terminal (MAYO; LEWIS, 1944; ALFREY; GOLDFINGER, 1944) apud CHAMBARD (2000), que desconsidera qualquer interação física mencionada acima e, partindo de duas espécies monoméricas, somente leva em conta dois radicais em crescimento com diferentes unidades em sua terminação de cadeia. O modelo da unidade terminal (TUM) considera então as reações de propagação mostradas na Figura 2.2.

Como pode ser visto, duas reações de homopropagação e duas de propagação cruzada podem ocorrer simultaneamente. A relação da incorporação instantânea dos monômeros pode ser expressa como:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{kp^{11}[M_1^*][M_1] + kp^{21}[M_2^*][M_1]}{kp^{12}[M_1^*][M_2] + kp^{22}[M_2^*][M_2]} \quad \text{Equação 2.1}$$

Na Equação 2.1 a concentração de ambos radicais é desconhecida e não pode ser determinada experimentalmente. Felizmente, essa equação pode ser simplificada assumindo-se um estado estável de concentração de radicais, isto é, as concentrações de M_1^* e M_2^* são admitidas como constantes durante o crescimento da cadeia polimérica. Nota-se que isso não implica necessariamente que as concentrações não possam mudar ao longo da reação. Um balanço de massa para M_1^* e M_2^* resulta em:

$$kp^{12}[M_1^*] \cdot [M_2] = kp^{21}[M_2^*] \cdot [M_1] \quad \text{Equação 2.2}$$

Os coeficientes de velocidade de propagação cruzada da Equação 2.1, kp^{ij} podem ser expressos em termos de razões de reatividade:

$$r_1 = \frac{kp^{11}}{kp^{12}} \quad \text{e} \quad r_2 = \frac{kp^{22}}{kp^{21}}$$

As razões de reatividade são definidas como a relação dos coeficientes de velocidade de homopropagação e propagação cruzada e denotam tendência relativa do radical para homopropagar. Quando a suposição do estado estacionário e das razões de reatividade são usadas para eliminar as concentrações de radicais e os coeficientes de propagação cruzada, a equação da composição do copolímero, ou equação de Mayo – Lewis, pode ser derivada, conforme (MAYO; LEWIS, 1944; ALFREY; GOLDFINGER, 1944) apud CHAMBARD (2000).

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1(1-f_1)}{r_1 f_1^2 + 2f_1(1-f_1) + r_2(1-f_1)^2} \quad \text{Equação 2.3}$$

A Equação 2.3 reflete a relação entre a fração molar instantânea do monômero do tipo 1 na mistura de monômeros no local de polimerização (f_1) e sua fração molar instantânea no copolímero formado (F_1). A razão de reatividade pode ser determinada com essa relação através da realização de copolimerizações e análises da composição do copolímero. Evidentemente a conversão do monômero X_i tem que permanecer baixa nesses casos, visto que sua composição não deveria mudar. Pela combinação dos dados de F_1 vs. f_1 , um conjunto de razões de reatividade pode ser obtido. Uma vez que a razão de reatividade é conhecida para um sistema específico de copolimerização, a composição copolimérica instantânea resultante pode ser calculada para qualquer composição monomérica dada para a polimerização. Razões de reatividade têm sido determinadas para um grande número de sistemas (CHAMBARD, 2000) e geralmente a relação entre a composição copolimérica e a composição do monômero é bem descrita.

De forma similar, expressões podem ser derivadas para o coeficiente de velocidade médio de propagação e para a seqüência de distribuição vs. composição de monômero no local da polimerização. Entretanto, essas expressões derivadas do modelo terminal geram somente uma descrição qualitativa, e não quantitativa dos dados observados experimentalmente. Nesses casos modelos mais complicados, como o modelo da penúltima unidade, (MERZ *et al.*, 1946; HAM, 1954) apud CHAMBARD (2000), ou o modelo complexo de partição do monômero, conforme CAIS *et al.* (1979) apud CHAMBARD (2000), deveriam ser considerados para derivar as expressões correspondentes. É claro que uma melhor descrição do sistema é obtida, porém alguns parâmetros adicionais precisam ser introduzidos. Modelos de copolimerização têm sido extensamente discutidos em diversas publicações (TIRRELL, 1986; FUKUDA *et al.*, 1992; COOTE; DAVIS, 1999).

2.2. Polimerização em Emulsão

Uma fração considerável dos materiais poliméricos sintetizados pelo processo de polimerização via radical livre é obtida através da polimerização em emulsão (PEPERS, 2004), que é caracterizado por ser um sistema heterogêneo, no qual os monômeros encontram-se dispersos em uma fase contínua pela adição de um emulsificante e são polimerizados pelos radicais livres provenientes da decomposição de um iniciador hidrossolúvel.

Nos sistemas em emulsão, a polimerização ocorre nas partículas inchadas com monômero e o produto final é uma dispersão coloidal de polímeros chamada de látex. O látex é, portanto, uma dispersão estável de um polímero em um meio aquoso (GILBERT, 1995).

A polimerização em emulsão é constituída basicamente de água, monômeros, pequenas quantidades de surfatante e um iniciador solúvel em água. O surfatante está em parte dissolvido na água sob a forma de micelas, isto é, várias moléculas arranjadas em forma esférica com a parte apolar voltada para o centro, criando uma região hidrofóbica para onde ocorre a migração de moléculas de monômeros que se encontram na fase aquosa. A decomposição térmica do iniciador gera os radicais livres na fase aquosa, que são capturados pelas micelas, dando início à polimerização. Com o avanço da polimerização moléculas de monômeros provenientes das gotas difundem-se através da fase aquosa para as micelas, que crescem e formam as partículas de polímero inchadas com monômero. Com o aumento do tamanho das partículas de polímero, mais emulsificante é transferido da fase aquosa para que seja mantido o equilíbrio do sistema. As gotas de monômero desaparecem após 40% de conversão, deixando as partículas de polímero ainda inchadas com monômero (SANTOS, 1996; GILBERT, 1995).

Uma das grandes vantagens da polimerização em emulsão, e isto inclui a copolimerização, é a possibilidade de sintetizar tanto látices com diferentes propriedades coloidais (morfologia, distribuição de tamanho de partículas, concentração de partículas, propriedade de formação de filmes, etc) como polímeros com diferentes propriedades estruturais (composição, microestrutura, distribuição de peso molecular, grau de cristalinidade, entre

outras). Além disso, sob o ponto de vista industrial, a polimerização em emulsão é uma técnica extremamente importante para a obtenção de polímeros via radicais livres e, quando comparada com os outros métodos de polimerização, apresenta ainda as seguintes vantagens (SANTOS, 1996):

- O problema de transferência de calor durante a reação é mínimo devido à utilização de água como fase contínua;
- Fatores ambientais ligados à ausência de solventes orgânicos;
- O produto final da reação é um líquido;
- Permite obter polímeros de massa molecular elevada a uma velocidade relativamente baixa, quando comparada com as outras técnicas de polimerização.

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

2.2.1. Breve Histórico sobre a Polimerização em Emulsão

Os primeiros trabalhos sobre polimerização em emulsão surgiram durante a Primeira Guerra Mundial na tentativa de substituir a borracha natural pela borracha sintética. DINSMORE, em 1929 foi, historicamente, um dos primeiros a publicar trabalhos sobre a polimerização em emulsão. DINSMORE (1929) utilizou em seu trabalho ácido oléico e caseína como emulsificante na polimerização em emulsão do butadieno, cuja reação foi conduzida por um período de seis meses. Mais tarde, em 1932, LUTHER e HUECK foram os primeiros a descrever o uso de emulsificantes e iniciadores em processos de polimerização em emulsão.

Comercialmente o uso da polimerização em emulsão em larga escala teve início nos Estados Unidos durante a Segunda Guerra Mundial, com a produção de borracha sintética (estireno-butadieno). Em 1947 a teoria

qualitativa mais importante sobre o mecanismo de polimerização em emulsão de monômeros hidrofóbicos (estireno) foi proposta por HARKINS (1947). Em 1948, SMITH e EWART desenvolveram um dos primeiros trabalhos quantitativos relatando a polimerização de monômeros hidrofóbicos. Seqüentemente, HAWARD em 1949, GERRENS em 1956 e ROE *et al.* em 1957 propuseram algumas equações matemáticas sobre a polimerização em emulsão de monômeros hidrofóbicos. Uma solução geral da equação teórica proposta por SMITH e EWART foi obtida em 1957 por STOCKMAYER e O'TOOLE em 1965. Recentemente, UGELSTAD *et al.* em 1979, GARDON em 1973 e GILBERT *et al.* em 1974 contribuíram para o melhor entendimento da teoria proposta por SMITH; EWART (1948). Estes trabalhos permitiram melhorar os processos de polimerização em emulsão, e conseqüentemente a morfologia e estabilidade dos látices. Atualmente diversos trabalhos foram publicados relatando a evolução da polimerização em emulsão (LISSANT, 1974; GILBERT, 1995 ; LOVEL; EL-AASSER, 1997).

2.2.2. Mecanismo de Formação das Partículas

O mecanismo da polimerização em emulsão é bem conhecido para monômeros hidrofóbicos tal como o estireno. O estudo da polimerização em emulsão dos monômeros hidrofílicos, geralmente com solubilidade em água maior que 1% (LISSANT, 1974), como o acetato de vinila (VAc), metacrilato de metila e a acrilonitrila, mostra que, aparentemente esses monômeros possuem um comportamento diferente daquele proposto pela teoria clássica de SMITH e EWART (1948). Na presença destes monômeros hidrofílicos, três fases podem estar simultaneamente presentes durante a polimerização em emulsão: a fase aquosa (contendo iniciador, emulsificante, micelas e grande quantidade de monômero dissolvido nesta fase), gotas de monômero dispersas na fase aquosa e estabilizadas pelo emulsificante e partículas de látex (contendo polímero, pequenas quantidades de monômero que são estabilizados por um emulsificante) (GILBERT, 1995). Geralmente, neste caso, obtêm-se partículas menores e, por conseqüência, um número maior de partículas. Além disso, quase sempre não se observa uma conversão completa dos monômeros.

Os autores atribuem geralmente esse comportamento à preponderância do mecanismo de nucleação homogênea que está diretamente relacionado com a solubilidade dos monômeros em água (FITCH, 1981). Para monômeros muito solúveis em água e em certas condições de processo, observa-se ao longo das reações de polimerização a formação de partículas secundárias. Estas partículas seriam formadas pela polimerização do monômero na fase aquosa seguida da coagulação dos oligômeros formados até sua estabilização na forma de novas partículas poliméricas. Este mecanismo é chamado de mecanismo de nucleação coagulativa, que é uma extensão do mecanismo de nucleação homogênea (FITCH, 1981; PRIEST, 1974; GOODALL *et al.*, 1977).

2.2.2.1. Teoria da nucleação micelar

A teoria qualitativa mais importante sobre o mecanismo de polimerização em emulsão é baseada nas observações experimentais das reações do estireno e de outros monômeros muito pouco solúveis em água desenvolvida por HARKINS (1947). O desenvolvimento quantitativo desta teoria foi proposto por SMITH; EWART (1948) e reavaliada mais tarde por STOCKMAYER (1957), O'TOOLE (1965) e GARDON (1973).

Com base no número de partículas e na existência de uma fase descontínua, ou seja, as gotas de monômeros, três intervalos podem existir nos sistemas de polimerização em emulsão (GILBERT, 1995) conforme esquematizado na Figura 2.5 e descrito a seguir:

Intervalo I - A nucleação das partículas:

O intervalo I é uma fase transitória e rápida. Este intervalo corresponde ao início da polimerização em emulsão e é conhecido como etapa de nucleação. Nesta etapa, a conversão está em torno de 0 a 10 %, o sistema apresenta enormes mudanças, ocorre a nucleação das partículas e a velocidade de polimerização aumenta até que o número de partículas seja definido. O número de partículas aumenta nesta etapa e se mantém constante durante as etapas seguintes.

Intervalo II - O crescimento das partículas:

Nesta fase, a conversão está em torno de 10 a 40% e a velocidade de polimerização pode permanecer constante ou aumentar lentamente, devido ao efeito gel ou efeito Trommsdorff. O tamanho das partículas aumenta enquanto que as gotas de monômero diminuem. Esta etapa termina quando as gotas de monômero desaparecem. A transição entre o intervalo II e o intervalo III, depende da solubilidade do monômero na fase aquosa, isto é, quanto maior a solubilidade do monômero mais rápido ocorrerá a transição do intervalo II para o intervalo III.

Intervalo III - Etapa final de polimerização:

Uma vez que o sistema se constitui exclusivamente de partículas de polímero inchadas pelo monômero, a velocidade de polimerização diminui progressivamente devido ao consumo do monômero dentro das partículas. Durante essa etapa ainda pode ser observado o efeito gel. O efeito gel ocorre dentro das partículas de polímero a altas conversões através de uma redução significativa da mobilidade dos radicais livres, que é controlado por um mecanismo de difusão. Este evento causa um aumento do número médio de radicais por partícula, gerando uma aceleração na velocidade de polimerização.

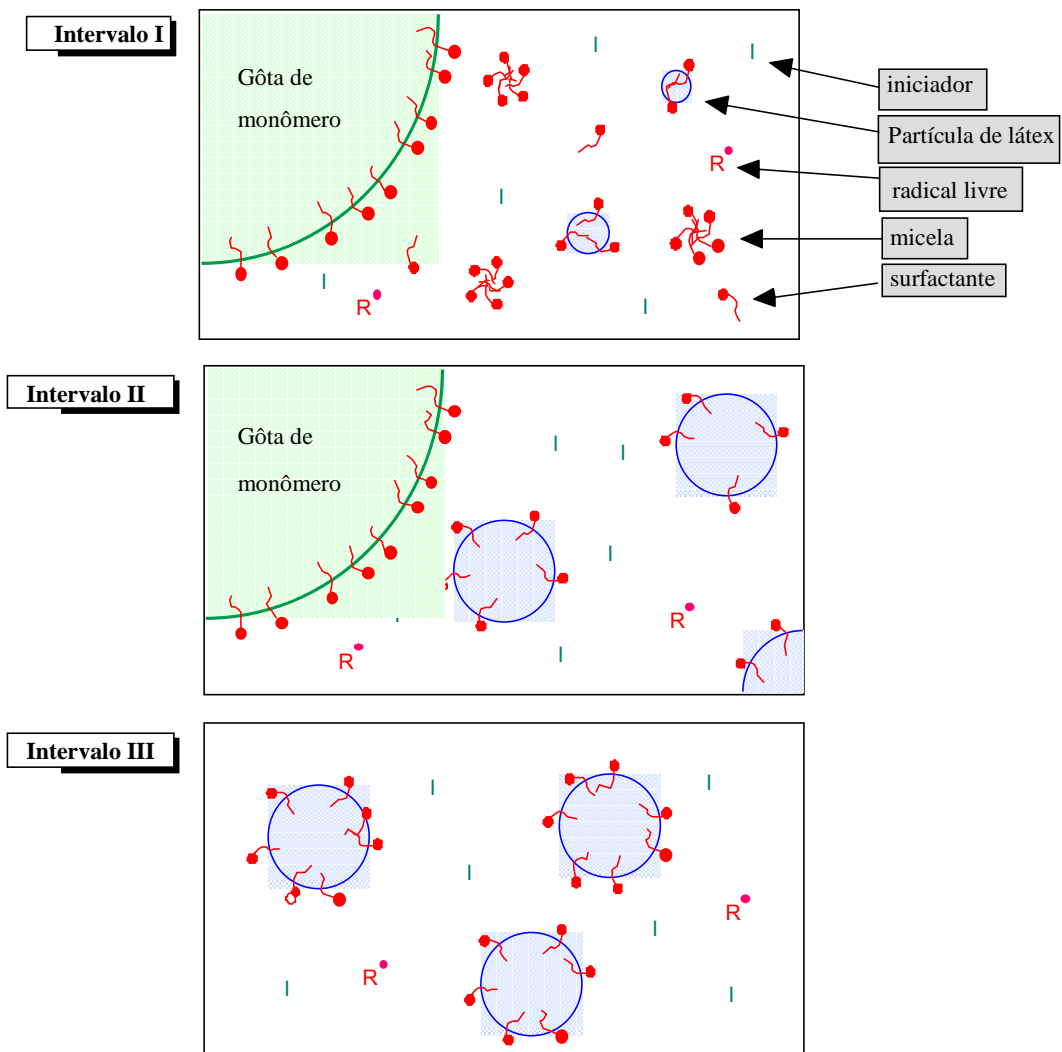


Figura 2.5 - Esquema representativo dos intervalos típicos da polimerização em emulsão.

2.2.2.2. Teoria da nucleação homogênea e coagulativa

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

apresentam um grau de polimerização crítico (J_{crit}) responsável pela sua precipitação (Figura 2.6).

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

A teoria da nucleação coagulativa é uma extensão direta da teoria da nucleação homogênea (FITCH; TSAI, 1971). A análise quantitativa dessa teoria foi proposta em 1987 por GILBERT *et al.*

Essa teoria também pode ser vista no esquema da Figura 2.6, na qual segundo seus autores, as espécies formadas inicialmente por precipitação ou por inclusão dentro das micelas, são partículas coloidais instáveis. Por essa razão essas partículas primárias coagulam até que seja atingida uma estabilidade coloidal. Essas partículas então estáveis são chamadas de partículas maduras e as espécies coloidais instáveis são chamadas de partículas precursoras.

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

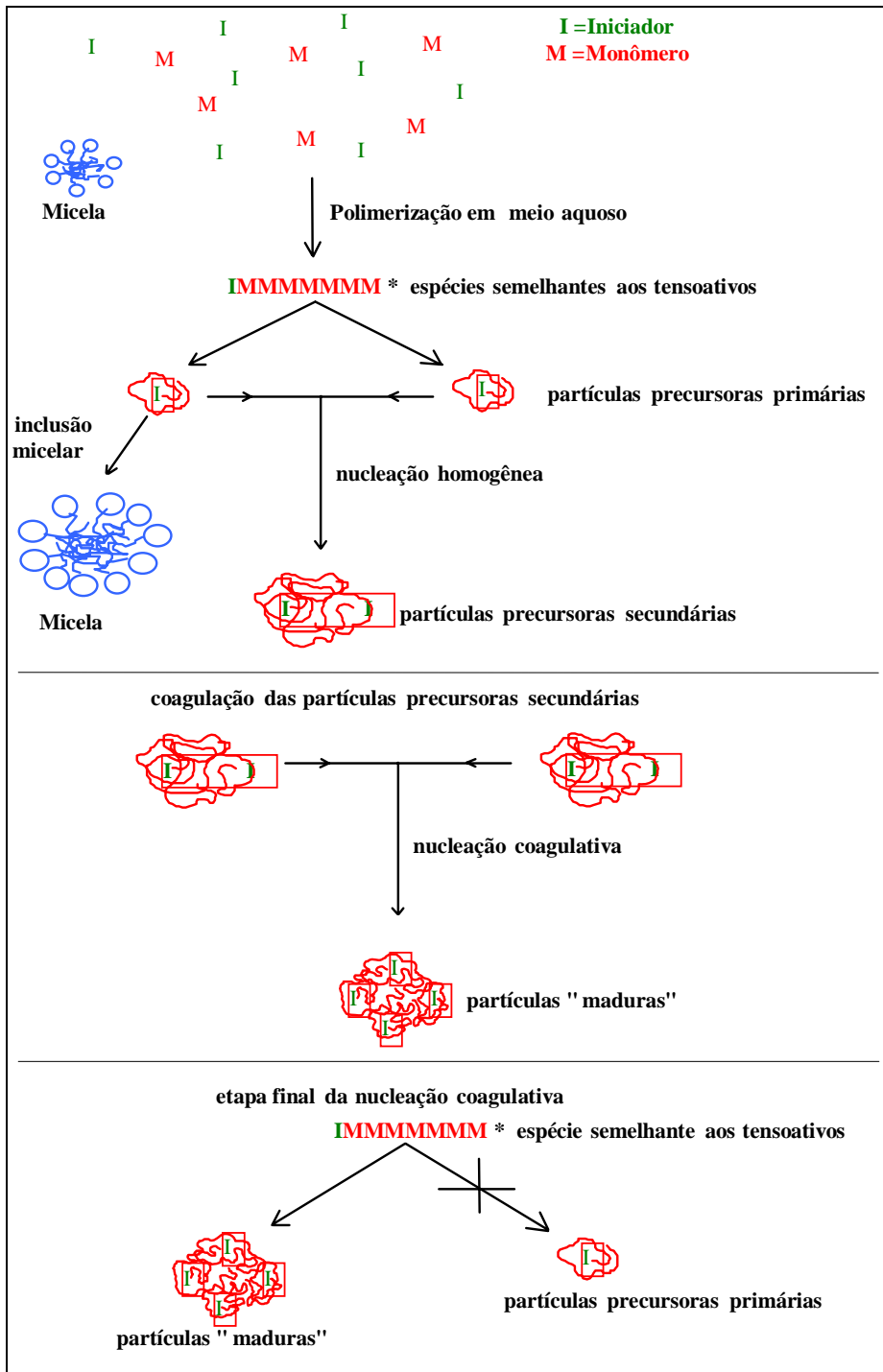


Figura 2.6 - Esquema representativo da teoria da nucleação homogênea e da coagulativa (GILBERT *et al.*, 1987).

A produção de partículas precursoras é um fator extremamente importante para o mecanismo da nucleação coagulativa. Como as partículas maduras são geradas por coagulação e crescimento das partículas precursoras formadas inicialmente, sua velocidade de formação, assim como a velocidade

de formação das partículas precursoras, aumenta progressivamente com o passar do tempo. Obviamente, se a concentração das partículas maduras aumenta, a possibilidade de absorção das espécies oligoméricas e das partículas precursoras cresce proporcionalmente.

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

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

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

2.3. Látices com Alto Teor de Sólidos

De acordo com GUYOT *et al.* (2002), quantidades enormes de látices poliméricos são produzidas a cada ano para uma grande variedade de utilização. A maioria dos elastômeros sintéticos tais como SBR, NBR, policloropreno, uma parte significativa de plásticos que inclui ABS e PVC, e todos os revestimentos suportados em água (tintas vinílicas e acrílicas, revestimentos de papel, fibras têxteis, adesivos vinílicos) são produzidos por polimerização em emulsão.

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

Um dos fatores que limitam a produção de LATS é a diminuição da estabilidade do sistema, devido ao fenômeno de coalescência das partículas que é acentuado pelo aumento da viscosidade do meio reacional. É bem conhecido que a viscosidade do látex depende fortemente do teor de polímero e da distribuição de tamanho de partículas (BOUTTI *et al.*, 2005). Evidências experimentais relatadas por diversos autores, incluindo SCHNEIDER *et al.* (2002), tem mostrado que a relação entre a viscosidade e a fração volumétrica de polímero é similar ao esquema apresentado na Figura 2.7.

A baixos teores de sólidos, as partículas têm interações relativamente fracas, então a viscosidade (η) permanece baixa. Com o aumento do teor de sólidos, η aumenta lentamente no início, e depois mais rapidamente conforme o teor de sólidos se aproxima de um valor máximo, isto é, quando as partículas começam a interagir fortemente, ou até mesmo se tocar ocasionando o fenômeno de coalescência. Nesse ponto, η aumenta de forma extremamente rápida. O comportamento apresentado na Figura 2.7 é apenas qualitativo e não leva em consideração a influência da distribuição do tamanho de partículas (BOUTTI *et al.*, 2005).

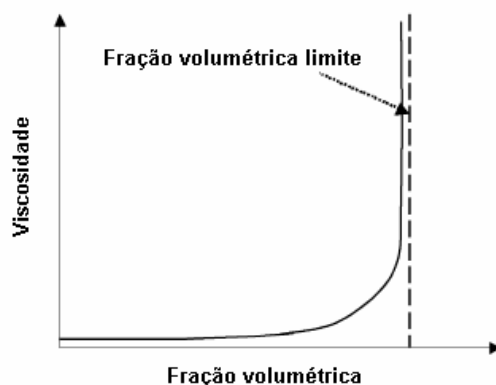


Figura 2.7 - Esquema representativo da viscosidade do látex em função da fração volumétrica de sólidos (BOUTTI *et al.*, 2005).

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

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

GUYOT *et al.* (1988) estudaram a copolimerização em emulsão do STY (estireno), BA e MAA, utilizando uma variação de processos (semicontínuo e batelada). Através da introdução de um excesso de surfatantes (7% em relação à massa de monômeros utilizada), analisaram os efeitos da geração secundária de partículas na distribuição de tamanhos de partículas, no número de partículas formadas, na temperatura de transição vítrea, T_g , dos copolímeros e na conversão global em diferentes etapas do processo. Os resultados mostraram que a geração secundária de partículas foi bastante influenciada pela natureza e pela quantidade do surfatante, bem como pelo instante em que este foi introduzido. Através desta nucleação secundária, os autores conseguiram uma maior polidispersão das partículas e, com isto,

uma redução da viscosidade quando a fração de partículas grandes era de 80 %, obtendo-se assim uma fração de empacotamento máxima e um teor de sólidos de 65 % para a emulsão final. Os autores concluíram que a introdução do surfatante adicional não teve efeito significativo no grau de polimerização, embora grande quantidade de partículas pequenas tenha sido formada, aumentando a polidispersão do sistema e com isto, diminuindo a viscosidade.

ARBINA; ASUA, em 1992, estudaram a possibilidade de obter um látex com alto teor de sólidos utilizando como monômeros o Sty, 2-HEA (acrilato de 2-hidroxietila) e MAA, através da terpolimerização em miniemulsão por processo batelada. Para isto, foi analisado o efeito do tipo e da quantidade de surfatante e da quantidade de cosurfatante, na formação de coágulos e no tamanho das partículas formadas. Os autores verificaram que no caso das miniemulsões, nas quais o período de nucleação das partículas é bem maior do que na emulsão convencional, foi possível obter um teor de sólidos de 60% sem a formação de coágulos, conseguindo uma viscosidade menor do que aquela obtida na emulsão convencional. Verificaram ainda que o tamanho das partículas e a quantidade de coágulo formado diminuíram com o aumento da concentração do iniciador. Observaram que todos os látices apresentaram boa estabilidade mecânica e boa tolerância a sais (NaCl e CaCl₂), mas que coagularam com o uso de uma solução 0,1 M de Al₂(SO₄)₃. Exceto para o látex com teor de sólidos de 35%, todos os outros apresentaram baixa estabilidade ao ciclo gelo/degelo.

UNZUÉ; ASUA (1993) estudaram o efeito da variação de alguns parâmetros de processo, tais como a concentração do iniciador, a taxa de alimentação dos comonômeros e a quantidade de surfatante na cinética das terpolimerizações em miniemulsão do sistema BA/MMA/VAc, realizadas em processo semicontínuo. O objetivo principal deste trabalho foi estudar a possibilidade de obtenção de látices com teor de sólidos de 65 % com boa estabilidade, ou seja, baixo teor de coágulos. Esta meta foi atingida utilizando-se uma blenda de surfatantes, constituída de um aniônico e de um não-iônico, na proporção de 1:1 em peso, o que aumentou significativamente a estabilidade química do sistema. Os autores observaram que todos os látices coagularam completamente depois do primeiro ciclo de gelo/degelo a que

foram submetidos. Observaram também que o aumento do tempo de alimentação de 6 para 9 h não teve efeito na quantidade de coágulos formados, mas esta quantidade aumentou quando foi usado apenas um surfatante aniônico (4%) ou quando o Alipal CO 436 (sal de amônio, de um álcool etoxilado sulfatado, com 4 moléculas de óxido de etileno) foi substituído pelo SLS (Lauril Sulfato de Sódio). Foi verificado que o número médio de radicais por partícula aumentou proporcionalmente com a quantidade de iniciador utilizada, sendo que as novas partículas de polímero foram continuamente nucleadas durante a polimerização, o que levou a uma significativa nucleação secundária.

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

melhor resistência ao ciclo gelo/degelo. O teor de sólidos máximo obtido foi de 55%, considerando-se todos os sistemas de surfatantes utilizados.

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

Um método para preparar látices de acrilato de n-butila com alto teor de sólidos (>55%), baseado em dois estágios de polimerização e na presença de uma semente de poli (acrilato de butila), foi proposto por EL-AASSER *et al.* (1997). No primeiro estágio, com o teor de sólidos variando de baixo a médio (aproximadamente de 24 - 45%), o látex foi preparado através da polimerização em miniemulsão, em processo semicontínuo a 60 °C, variando-se a concentração de surfatante (SLS) na alimentação, a taxa de alimentação e a qualidade dos monômeros (diferentes graus de pureza). No segundo estágio, os látices sintetizados anteriormente, foram utilizados como sementes a fim de proporcionar o aumento do teor de sólidos já obtido. Utilizaram ainda, diferentes processos de polimerização (batelada e semicontínuo), e

concentração de surfatante (SLS) relativamente baixa (0,5% em relação à massa de monômero utilizado). O teor de sólidos do látex preparado anteriormente aumentou, variando de 60-70%. Os autores verificaram que, quando a faixa de DTP dos látices era menor do que 550 nm, a viscosidade aumentava significativamente. Neste trabalho, os autores conseguiram obter látices com teor de sólidos de 61% sem a formação de coágulos, utilizando a concentração de SLS de 0,5% (em relação à massa total de monômeros), sem a adição de outros agentes estabilizantes, tais como o ácido acrílico (AA) ou surfatantes não-iônicos.

LEIZA *et al.* (1997) também realizaram uma polimerização em batelada de duas etapas, e tentaram usar quantidades reduzidas de surfatante (SLS). Na primeira etapa, látices de baixo a médio teor de sólidos (aproximadamente 24 à 45%) e com ampla distribuição de tamanho de partículas foram obtidos por polimerização em miniemulsão semi-contínua do acrilato de butila. O látex obtido nessa primeira etapa foi usado como carga inicial na segunda etapa, o teor de sólidos foi então aumentado até 60–70 % usando-se uma quantidade de surfatante (SLS) relativamente baixa (0.5% com relação a massa de monômero utilizado). Um número grande de parâmetros foi estudado, e foi observado que o uso de pequena quantidade de SLS resultou em uma pasta altamente viscosa como látex, com traços residuais significativos de monômero. Os autores tentaram aumentar a conversão aumentando a temperatura de 60 para 70 °C, aumentando a taxa de alimentação do iniciador e diminuindo a taxa de alimentação do monômero. Não obstante, o resultado final com teor de sólidos mais alto atingível foi um látex com 64% de sólidos. Em teor de sólido levemente mais baixo, a viscosidade do produto final permaneceu muito mais razoável: Em 61% de sólidos, a viscosidade estava na ordem de 6 Pa s. Deve ser ressaltado que estes resultados foram obtidos empregando concentração de surfatante menor que 1% em relação à quantidade total de monômero alimentado ao processo.

GUYOT *et al.* (2002) publicaram um artigo em que revisam o estado da arte da produção de látices de altos teores de sólidos. Nesse trabalho, fica claro que, para obter látices com teores mais altos que 55-60% a técnica mais adequada é a de forçar, de alguma forma, o aparecimento de uma distribuição

multimodal de tamanhos de partículas, mas a distribuição de tamanhos de partículas afeta sensivelmente a viscosidade do látex, sendo impossível saber de que forma a DTP pode afetar essa propriedade quando a quantidade de sólidos está próxima de seu limite superior.

GRAILLAT; GUYOT (2003) produziram látex de poli (acetato de vinila) com teor de sólidos de 50% por polimerização em miniemulsão usando o hexadecano (HD) como co-estabilizador e um sistema de surfatantes contendo dodecil sulfato de sódio (SDS) e o nonil fenol etoxilado com 40 unidades de óxido de etileno (Triton X 405). Os autores observaram que acima de 50% de sólidos o número final de partículas tende a ser menor que o número inicial de gotas de monômero, e que isto ocorreu provavelmente devido à colisão de partículas de polímero com gotas de monômero ainda não iniciadas.

AMARAL; ASUA (2004) estudaram a possibilidade de sintetizar látices monodispersos com teor de sólidos de 50 % por polimerização em miniemulsão em batelada. O sistema de monômeros utilizado nesse estudo foi composto pelo metacrilato de 2-etil-hexila (2-EHA), metacrilato de metila (MMA) e ácido acrílico (AA). Os autores sintetizaram látices com 50% de sólidos, com tamanhos de partículas grandes (230 – 700 nm) e com estreita distribuição de tamanho de partículas. O tamanho das partículas é principalmente controlado pelo tamanho de gotas de monômero da miniemulsão, que depende do tipo e concentração de surfatante. Gotas grandes são obtidas com a utilização de surfatantes não-iônicos, enquanto que gotas pequenas são obtidas com surfatantes aniônicos.

Em uma série de artigos, publicados em 2005, BOUTTI *et al.* estudaram uma metodologia constituída de várias etapas, esquematizada na Figura 2.8, que induz a obtenção de uma distribuição de tamanho de partículas bimodal sem a utilização de sementes intermediárias, com a finalidade de sintetizar látices com alto teor de sólidos e baixa viscosidade. Em um primeiro estágio a população inicial de partículas foi criada em um sistema de polimerização em batelada com teor de sólidos de 10 ou 20% (p/p). No segundo estágio, executado em processo semicontínuo, as partículas nucleadas na primeira etapa crescem e o teor de sólidos é concentrado para

60%. Através do controle do tipo e quantidade de surfatante e do sistema de iniciador durante os dois primeiros estágios os autores obtiveram, ao final da segunda etapa, um látex com número de partículas bem definido e distribuição de tamanho de partículas monomodal, com diâmetro em torno de 550 – 650 nm e com teor de sólidos de 60% (BOUTTI *et al.*, 2005a). Os terceiro e quarto estágios, realizados também em sistema semicontínuo, tratam da geração *in situ* da segunda população de partículas e do crescimento simultâneo das duas famílias presentes no meio reacional. De acordo com (BOUTTI *et al.*, 2005a), a passagem do segundo estágio para o terceiro é a mais complicada, seguido da quarta etapa, pois esse tipo de processo é muito difícil de ser controlado, e a maioria das dificuldades relacionadas a esse processo parece originar da desestabilização das partículas de látex devido à rápida geração de novas partículas. Para minimizar esses problemas, os autores realizaram um estudo a respeito da influência do sistema de iniciador utilizado, e encontraram que utilizando o persulfato de amônio (APS) e uma mistura de surfatantes adequados, foi possível favorecer o processo de renucleação homogênea e suave da segunda família de partículas (BOUTTI *et al.*, 2005b). Ao final do quarto estágio, os autores obtiveram látices estáveis com teor de sólidos de 74% e baixas viscosidades com distribuição de tamanhos de partículas bimodal. O tamanho das partículas maiores ficou em torno de 1200 nm e das menores em torno de 240 nm.

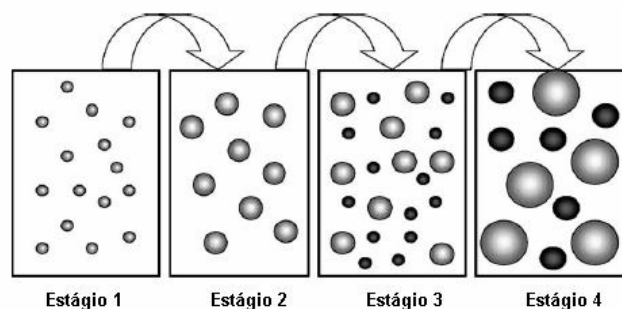


Figura 2.8 - Esquema do processo para produção de látices monomodal com alto teor de sólidos e baixa viscosidade (BOUTTI *et al.*, 2005b).

2.4. Controle de Processos de Polimerização

No caso da síntese de copolímeros, a partir da reação de dois ou mais comonômeros, observa-se normalmente o fenômeno de deriva de composição da cadeia polimérica. Em outras palavras, observa-se durante o processo, um desvio na composição da cadeia polimérica, com relação à composição inicial da carga de comonômeros no reator. Este fenômeno de desvio de composição ocorre devido à diferença de reatividade dos comonômeros envolvidos na síntese do copolímero (GILBERT, 1995; OTHMAN *et al.*, 2004).

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

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

O interesse pelo controle da composição, ou seja, da microestrutura de copolímeros já é muito antigo. HANNA (1957) obteve copolímeros de composição homogênea a partir de um processo semicontínuo, onde o comonômero mais reativo era adicionado ao reator com uma velocidade controlada, de tal forma a manter constante a composição dos comonômeros na macromolécula durante a reação. RAY; GALL (1969) desenvolveram um modelo matemático representativo do processo para controlar a composição do copolímero. Neste caso, os autores não utilizaram qualquer sensor ou sonda para a aquisição de dados experimentais em tempo real. CHIANG *et al.* (1977) e GUYOT *et al.* (1981) foram os pioneiros na aplicação da técnica de cromatografia em fase gasosa (CG) como sensor “on-line” para o controle da

composição do copolímero. Neste caso, a correção da composição da cadeia polimérica era feita a partir de análises “on-line” das conversões individuais de cada comonômero.

Nestes últimos anos, muito esforço tem sido feito no sentido de desenvolver um “processo inteligente” para a síntese de macromoléculas com propriedades intrínsecas previamente definidas. O emprego da calorimetria tem sido útil no controle de processos de polimerização, tendo sido utilizado com diferentes propósitos, como por exemplo:

➤ Controle de reações exotérmicas de polimerização em processos batelada e semicontínuos visando à segurança foi relatado por SCHMIDT; REICHERT (1988), DITTMAR *et al.* (1991), SOROUSH; KRAVARIS (1992 e 1993), LANDAU *et al.* (1994), BERBER (1996), DEBELAK *et al.* (1997), REGENASS (1997), UCHIDA *et al.* (1998) e OHSHIMA; TANIGAKI (2000).

➤ Pesquisa básica em processos químicos: Estimativas de parâmetros cinéticos de reações de polimerização via radical livre foram feitos em um calorímetro adiabático por MOSEBACH; REICHERT (1997). Muitos outros trabalhos utilizando a calorimetria para a estimativa de parâmetros em polimerizações em emulsão foram publicados, como por exemplo: BARANDIARAN *et al.* (1995), ROSA *et al.* (1996 e 1999a,b) e TAUER *et al.* (1999). FREIRE *et al.* (2004) estudaram a estimativa do calor gerado por uma reação (Q_r) e do coeficiente global de transferência de calor efetivo (UA) durante a terpolimerização do estireno (STY), acrilato de butila (BA) e metacrilato de metila (MMA) utilizando medidas de temperatura e balanço de energia no reator.

➤ Otimização de processos, pois se houver um bom conhecimento do sistema físico, a calorimetria pode ser utilizada para otimizar e controlar a operação de uma planta. Através do controle da taxa de reação a temperatura pode ser mantida em níveis seguros além de, simultaneamente, melhorar a produtividade e a qualidade do produto, o que leva a redução de custos. Muitas referências tratando de maximização de produtividade, estimativa de propriedades e controle de reações de polimerização via radical livre pela técnica de calorimetria podem ser encontradas na literatura, como por exemplo:

ARZAMENDI; ASUA (1991), GUGLIOTTA *et al.* (1995), BURUAGA *et al.* (1997a,b,c), ZEAITER, *et al.* (2002). OTHMAN *et al.* (2004) apresentaram algumas leis de controle que foram aplicadas de forma bem sucedida em processos de homopolimerização, copolimerização e terpolimerização, para controlar a concentração de monômeros nas partículas de polímeros e com isso garantir a obtenção de produtos com composição homogênea.

Recentemente, muita ênfase tem sido dada ao desenvolvimento de novas estratégias de controle para processos de polimerização em emulsão via radical livre. Isto se deve à grande importância industrial destes sistemas. Entretanto, a automatização de reatores de polimerização em emulsão é um problema extremamente complexo, devido aos seguintes fatores:

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

Neste sentido, torna-se imprescindível o desenvolvimento e a aplicação de novos sensores para a obtenção em tempo real dos dados experimentais necessários para o controle do processo.

FÉVOTTE *et al.* (1998b, 1998c) desenvolveram um método para o controle e a estimativa da temperatura de transição vítrea, T_g , de copolímeros obtidos pela técnica de polimerização em emulsão via radical livre. O processo de polimerização empregado é o semicontínuo. Uma lei de comando não linear garante aos seus autores o controle, em tempo real, da velocidade de adição do comonômero mais reativo durante o processo de polimerização. A variável necessária para o controle deste processo é a conversão global dos comonômeros. Esta variável é obtida a partir de medidas do calor desprendido na reação, efetuadas com o auxílio de um calorímetro piloto (esquema apresentado na Figura 2.9). A conversão individual para cada comonômero e o

número médio de radicais por partícula, \bar{n} , são estimados através de um observador de estado não linear. A lei de comando utilizada neste processo foi desenvolvida baseada em um modelo cinético simplificado de uma polimerização em emulsão para monômeros insolúveis na fase aquosa. Este modelo cinético foi validado através de várias reações de polimerização, antes de ser empregado no trabalho citado.

A instalação piloto de polimerização representada na Figura 2.9 também foi utilizada no estudo da copolimerização em emulsão do VAc com o MMA (McKENNA *et al.*, 1998; FÉVOTTE *et al.*, 1998a; SANTOS *et al.*, 2000) e do BA com o VAc (OTHMAN *et al.*, 1998). No caso do sistema binário MMA / VAc, a grande diferença existente na reatividade destes dois comonômeros provoca um fenômeno muito acentuado de deriva de composição das cadeias poliméricas (Figura 2.10).

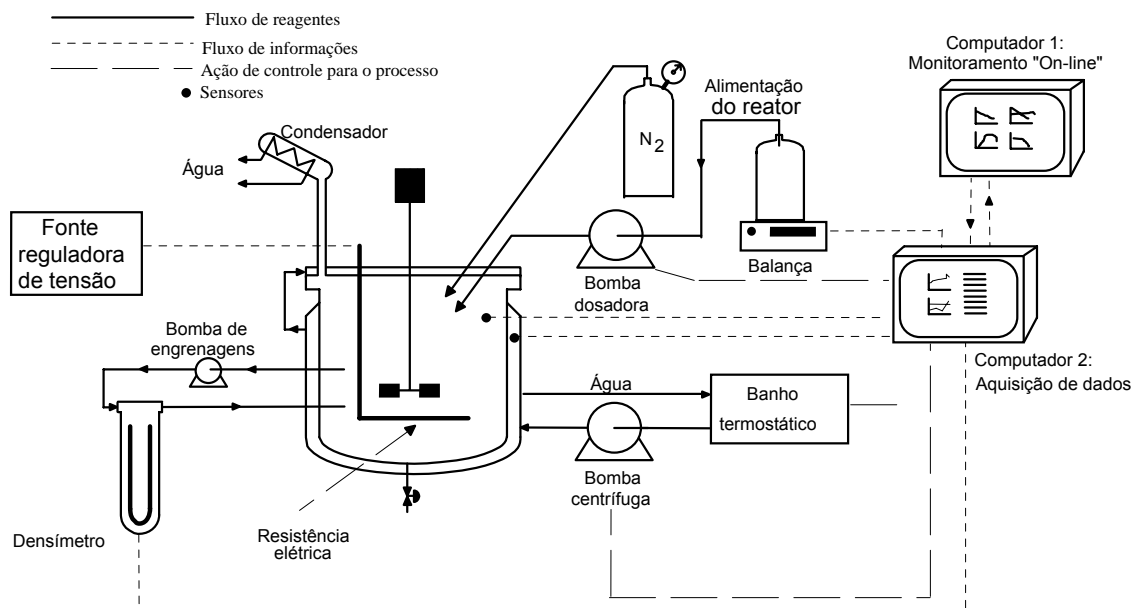


Figura 2.9 - Esquema da instalação piloto de polimerização desenvolvida para estudos de reações de copolimerização (FÉVOTTE *et al.*, 1996a, 1996b, 1998a).

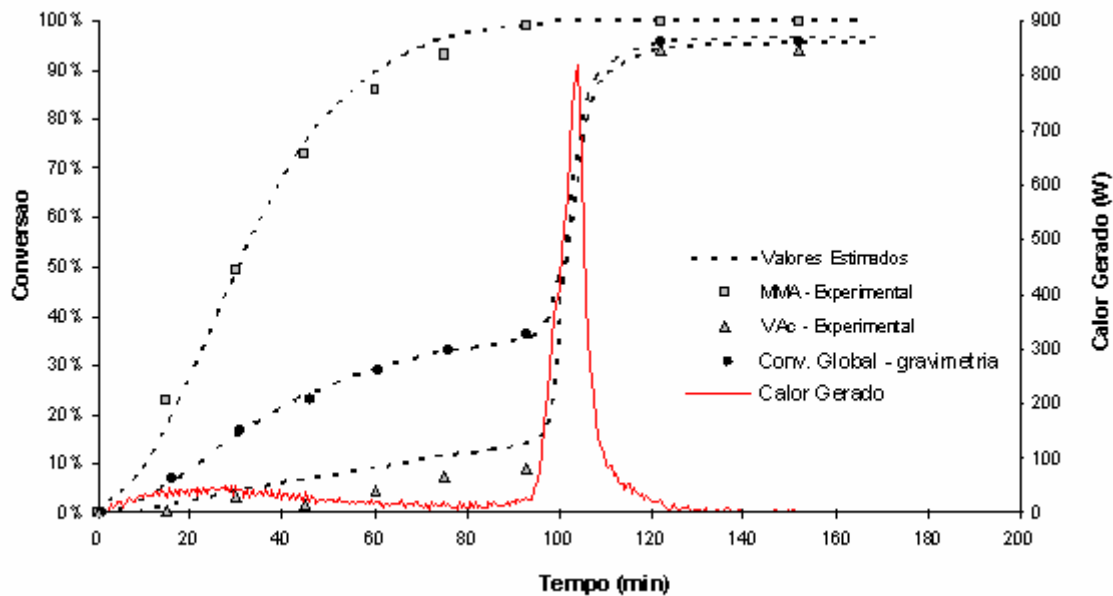


Figura 2.10 - Conversão global, individual e calor de reação (QR) em função do tempo para a copolimerização em emulsão do MMA com VAc (SANTOS *et al.*, 2000).

No início da reação, o MMA que apresenta maior razão de reatividade com relação ao VAc (Tabela 3.1 – página 52), reage preferencialmente levando à formação de macromoléculas ricas em unidades MMA. Somente após o consumo quase que total do MMA (tempo = 100 min) é que o segundo comonômero começa a ser incorporado às cadeias poliméricas. Com relação à energia liberada durante a copolimerização destas duas espécies, pode-se observar na Figura 2.10 que durante a reação do MMA o calor despreendido não é muito grande. Entretanto, com o início da reação do VAc observa-se a liberação de uma grande quantidade de calor. A grande diferença nos valores das constantes de velocidade de propagação dos comonômeros, k_p , seria a explicação para a diferença encontrada na exotermia desta copolimerização.

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

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

que necessitam ser medidas são as seguintes:

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

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

Como já foi citado, o controle efetivo de um processo requer informação suficiente do estado do processo (variáveis de entrada, de saída e de estado). Primeiramente, uma representação matemática do processo é necessária, depois, a medida ou estimativa das propriedades a serem controladas deve estar disponível em tempo real. Finalmente, para que haja controle efetivo, deve haver uma lei de controle adequada e robusta com relação às imperfeições do modelo e às perturbações nas medidas.

Uma descrição matemática da evolução das variáveis, chamadas de “estados” do processo, é necessária para identificar as variáveis de controle e correlacionar as variáveis de entrada e de saída do processo. As vantagens da modelagem não estão limitadas ao controle, bons modelos matemáticos aumentam o conhecimento do processo, e podem ser empregados para antecipar a evolução dos seus “estados”, além de serem necessários para sua

simulação, otimização e controle. Modelos de processos são geralmente baseados em leis físicas, regras estatísticas ou relações empíricas ou semi-empíricas. A expressão dessa informação toma a forma de equações diferenciais e/ou algébricas que descrevem o estado do modelo e suas relações com as variáveis de entrada e de saída. Muitas referências têm tratado deste assunto e da estimativa de parâmetros cinéticos em processos de polimerização, tais como: HAMIELEC *et al.* (1987); MEAD; POEHLEIN (1988); ARBINA *et al.* (1997); SALDIVAR *et al.* (1998) e BEUERMAN *et al.* (2002). A maioria destes modelos é não linear e a escolha do modelo adequado é fundamental para um bom controle.

É evidente que a simples medida das propriedades a serem controladas seria suficiente para tornar possível o controle. Porém, em um grande número de processos, somente poucas variáveis, tais como temperatura, pressão, fluxo, pH, etc, podem ser medidas “on-line”. As propriedades mais importantes, como composição, distribuição de pesos moleculares ou de tamanhos de partículas em reatores de polimerização são difíceis, algumas vezes impossíveis, de serem medidas diretamente até o presente momento. Estas propriedades não podem ser obtidas diretamente de um modelo matemático do processo porque processos químicos, e particularmente os de polimerização, são difíceis de serem modelados em detalhes. Os modelos propostos na literatura para descrever processos de polimerização envolvem muitos parâmetros incertos ou que variam com o tempo e os “estados” do modelo (velocidade de reação, peso molecular, tamanho e número de partículas) e são muito sensíveis a perturbações, resultantes da possível presença de traços de inibidores de polimerização ou outros componentes que podem estar presentes nos reagentes.

Problemas relacionados às imperfeições dos modelos e às condições iniciais desconhecidas podem ser contornados com a utilização de um parâmetro de otimização baseado em técnicas iterativas, pelo uso de observadores de estado baseados na minimização de um critério, ou por sistemas computacionais baseados em treinamentos prévios que os torne capazes de prever os estados do processo para condições dentro da faixa de parâmetros para as quais o sistema tenha sido treinado, esses sistemas são

conhecidos como Redes Neurais Artificiais.

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

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

Portanto, existem maneiras de contornar a grande barreira relacionada à falta de sensores "on-line" para a determinação de estados importantes para o controle das propriedades dos polímeros obtidos, a proposta desse trabalho é avaliar a utilização de redes neurais artificiais na estimativa das conversões global e individual em reações de polimerização em emulsão com altos teores de sólidos e com a utilização de surfatantes reativos.

2.5. Redes Neurais Artificiais

Redes Neurais Artificiais (RNA's) são programas de computadores, inspirados biologicamente, projetados para simular a maneira pela qual o cérebro humano processa informações. As RNA's congregam seu conhecimento através da detecção de padrões e das relações entre as informações dos dados com os quais elas são treinadas, portanto os resultados de saída de uma RNA são obtidos através da experiência e não via programação direta. Uma RNA é formada por centenas de unidades singulares, chamadas de neurônios artificiais ou de elementos processadores, organizados em camadas e conectados com coeficientes (os pesos), constituindo assim a estrutura neural. O poder da computação neural vem da conexão entre os neurônios na forma de uma rede.

As Redes Neurais Artificiais, também conhecidas como Modelos Conexionistas, têm sido largamente utilizadas em problemas práticos devido a algumas características provenientes de sua inspiração original, o cérebro humano (HAYKIN,1999). Entre estas características, as principais são:

I - Não linearidade: Um neurônio é um dispositivo não-linear, conseqüentemente, uma rede neural também é não-linear. Essa propriedade é muito importante principalmente se a relação entre dados de entrada e dados de saída for inerentemente não-linear;

II - Mapeamento de entradas e saídas: habilidade de mapeamento de um conjunto de entradas para um conjunto de saídas;

III - Adaptabilidade: uma RNA é treinada para atuar em um ambiente e pode ser facilmente adaptada para abranger mudanças ocorridas neste ambiente;

IV - Robustez: As redes neurais são muito robustas, ou seja, seu comportamento varia suavemente mesmo na presença de uma crescente quantidade de ruídos nos dados.

Apesar de o projeto das RNA's ter sido inspirado na estrutura de um neurônio real (Figura 2.11), os elementos processadores e a arquitetura usada

no projeto das redes evoluiu de forma muito diversa da sua inspiração biológica (McCULLOCH, 1943). A modelagem matemática de uma RNA depende basicamente de seus neurônios, sua arquitetura e seu algoritmo de aprendizagem.

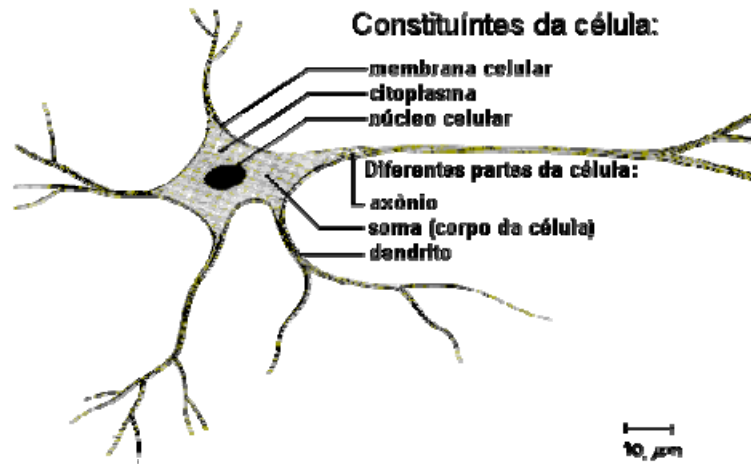


Figura 2.11 - Esquema representativo de um neurônio biológico.

Existe uma grande variedade de modelos de neurônios propostos e estudados. As diferenças básicas entre esses modelos concentram-se no tipo de entrada (binária ou contínua), tipo de saída e função de ativação (HAYKIN, 1999). A representação de um neurônio artificial é ilustrada na Figura 2.12.

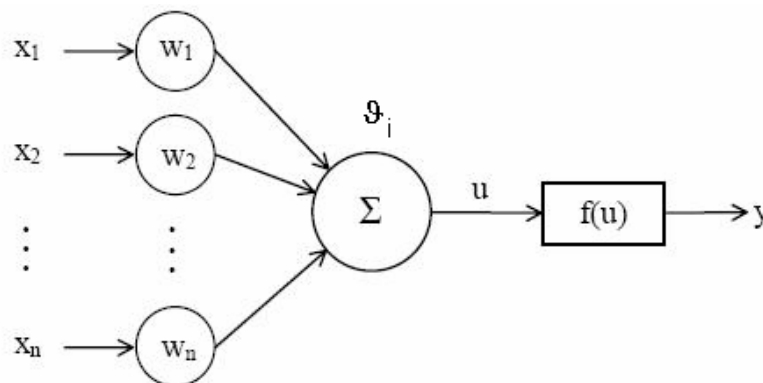


Figura 2.12 - Esquema representativo de um neurônio artificial.

Cada elemento processador possui uma entrada que por sua vez possui um peso, uma função de transferência e uma saída. O comportamento da rede é determinado pelas funções de transferência entre os neurônios, através da regra de aprendizagem e pela sua arquitetura.

O estado de ativação dos neurônios é definido através da função de ativação e representa a situação deste neurônio dentro da RNA. O estado de ativação de um neurônio pode assumir valores binários (0 para inativo e 1 para ativo), bipolares (-1 e 1) ou valores reais nos intervalos de 0 a 1 ou -1 a 1.

O somatório dos dados de entrada, multiplicado pelos pesos, constitui a função de ativação do neurônio, que é então transformado no sinal de saída do neurônio através da função de transferência. São as funções de transferência que introduzem a não linearidade característica das redes neurais artificiais.

Existem muitos tipos de RNA's, porém, em todas elas os princípios básicos são os mesmos. Cada neurônio em uma rede pode receber um sinal de entrada, processá-lo e então enviar adiante um sinal de saída. Cada neurônio está conectado a, pelo menos, um outro neurônio e cada conexão é ponderada por um número real, chamado coeficiente ou peso sináptico, que reflete o grau de importância daquela conexão para a rede neural. A arquitetura de uma RNA define a forma como seus neurônios estão organizados. Existem vários tipos de arquiteturas que se distinguem umas das outras em função do número de camadas e dos arranjos das conexões, como por exemplo, Perceptrons de Camada Única, Perceptrons de Múltiplas Camadas, Redes de Função de Base Radial, Redes Alimentadas Adiante com Camada Única e com Múltiplas Camadas, Redes Recorrentes, etc.

De uma maneira genérica, as RNAs possuem uma *camada de entrada*, zero ou mais *camadas intermediárias* ou *ocultas* e uma *camada de saída*. A camada de entrada é utilizada para captar estímulos externos e repassá-los para a camada intermediária. A camada de saída apenas retrata o resultado produzido pela RNA em resposta a uma determinada entrada. Entre as camadas de entrada e saída pode haver uma ou mais camadas intermediárias cujas saídas dos neurônios não são acessadas por procedimentos externos à

RNA.

A forma de conexão entre neurônios dentro de uma RNA com uma ou mais camadas intermediárias pode assumir as seguintes arquiteturas:

- *Completamente Conectadas*: todo neurônio de uma camada, a menos os da camada de saída, esta totalmente conectado com os neurônios da camada posterior;
- *Parcialmente Conectadas*: alguns neurônios de uma camada estão parcialmente conectados aos neurônios da camada posterior;
- *Localmente Conectadas*: é um tipo de conexão parcial orientada por algum tipo de funcionalidade.

Também pode haver conexões em forma de loops e conexões laterais entre neurônios. Com relação ao tipo de conexões presentes, as RNA's podem ser classificadas da seguinte maneira:

- *Redes Alimentadas Adiante*: RNAs sem loops de conexões, com o sinal fluindo em uma única direção;
- *Redes recorrentes*. RNAs que apresentam conexões com *loops*. São mais utilizadas em sistemas dinâmicos. Em uma rede recorrente, as entradas passadas podem ser lembradas e influenciar a próxima saída gerada;
- *Lattices*: RNAs em que neurônios estão dispostos em matrizes.

A Figura 2.13 ilustra um exemplo de uma rede Multicamadas Alimentada adiante com 1 camada intermediária. A Figura 2.14(a) ilustra um modelo de RNA parcialmente conectada e recorrente e a Figura 2.14(b) ilustra um modelo de RNA com uma camada bidimensional e conexões laterais.

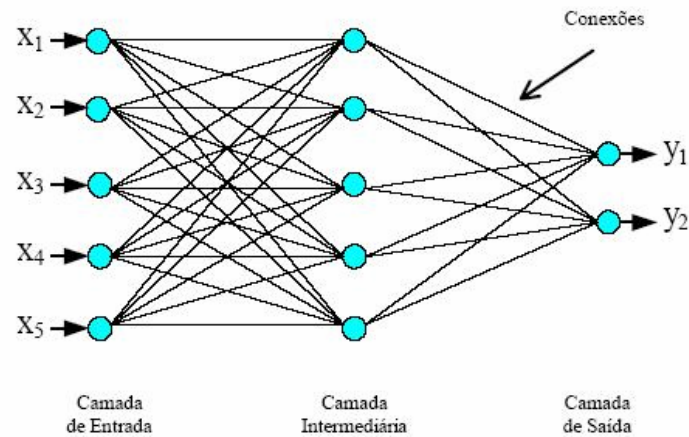


Figura 2.13 - Esquema representativo das conexões entre neurônios em uma RNA Multicamadas Alimentada Adiante.

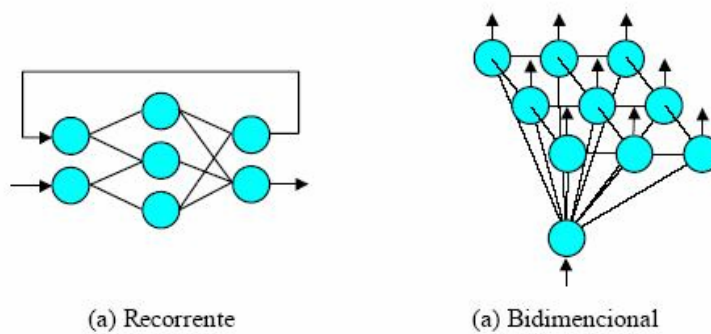


Figura 2.14 - Esquema representativo de conexões em RNA: (a) parcialmente conectada e recorrente e (b) uma camada bidimensional e conexões laterais.

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

Durante o processo de treinamento, as conexões interunidades são

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

Uma vez que a rede esteja treinada, ela pode ser alimentada com novos dados de entrada que resultarão em dados de saída coerentes com o fenômeno pertinente ao treinamento efetuado. A capacidade de trabalhar bem com fenômenos não-lineares torna as RNA's uma ferramenta promissora especialmente para a indústria de processos químicos, onde a não-linearidade é quase que uma constante.

2.5.1. Redes Neurais Multicamadas Alimentadas Adiante (RNMAA)

As Redes Neurais Multicamadas Alimentadas Adiante (RNMAA) treinadas com o algoritmo da retro-propagação, são o tipo mais popular de redes neurais (esquema representativo de arquitetura apresentado na Figura 2.13). Elas são aplicadas a uma grande variedade de problemas relacionados à Química (ZUPAN, 1993).

O aprendizado da rede se dá através de um processo chamado de treinamento (RUMELHART, 1986) no qual os erros resultantes da diferença entre os dados de saída desejados para um determinado conjunto de dados de entrada são retro-propagados pela rede, ou seja, fazem o caminho de volta através das conexões sinápticas ajustando seus pesos. O processo de retro-propagação é, sem dúvidas, o algoritmo mais utilizado no treinamento de redes, embora apresente problemas de demora na convergência e de cair

muitas vezes em soluções provenientes de mínimos locais. (HAYKIN, 2001).

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

O princípio da generalização pode ser observado na Figura 2.15 em que se observa um bom ajuste da relação entre dados de entrada e dados de saída em (a) e uma rede “sobretreinada” (com *overfitting*) em (b). Esse fenômeno acontece sempre que o treinamento tem muito mais iterações do que a quantidade necessária para o aprendizado da rede. Na realidade pode-se dizer que a rede “memoriza” os dados de treinamento e, embora apresente bons resultados quando se lhe apresentam os próprios dados de treinamento, quaisquer outros dados apresentados à rede têm como resposta uma saída que não corresponde à realidade, esse fato pode ser comparado à escolha incorreta do grau de um polinômio quando se faz uma regressão polinomial.

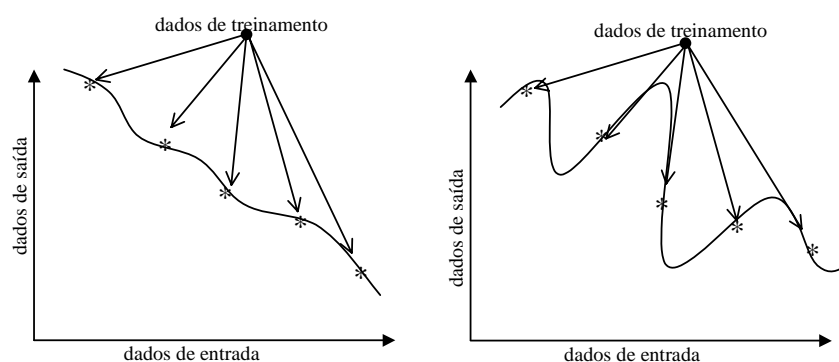


Figura 2.15 - Princípio da generalização e *overfitting*. (a) dados bem ajustados (boa generalização). (b) exemplo de ajuste com *overfitting* (generalização ruim).

Apesar das grandes vantagens do emprego de redes neurais artificiais, citadas anteriormente, há também alguns problemas e desvantagens em sua utilização. Para alguns problemas de aproximação via função de transferência sigmoidal a convergência das redes é lenta, o que é um reflexo da inexistência de uma visão física do processo na construção do modelo que irá mapear as respostas do sistema de acordo com suas entradas. O grande problema é o fato de as respostas das redes neurais não poderem ser explicadas, os processos que ocorrem durante o treinamento das redes não são completamente interpretáveis e essa área ainda se encontra em desenvolvimento (SHAVLIK, 1992). Um outro problema é que normalmente o número de pesos em uma rede neural artificial é alto, o que faz o tempo de treinamento ser igualmente alto.

GARSON publicou, em 1991, um estudo que busca interpretar a função dos pesos em uma RNA, porém, na realidade o trabalho propõe uma forma muito útil e funcional de avaliar estatisticamente a influência de cada variável de entrada na resposta final de uma rede.

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

2.5.2. Aplicações de Redes Neurais em Química e Engenharia Química

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

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

Em controle de processos quase todos os dados são oriundos de

equações ou de processos não-lineares o que os tornam muito complicados de modelar ou prever. O controle de processos foi uma das primeiras áreas da química em que se aplicaram as redes neurais. Os problemas básicos da aplicação de redes neurais em controle de processos químicos foram amplamente discutidos por BHAGAR (1990) e a partir de então, muitos estudos têm sido publicados nessa área. O principal objetivo desses estudos é projetar uma rede que seja capaz de prever uma falha potencial antes que ela venha a ocorrer. Outro objetivo da aplicação das redes neurais em controle de processos é o processo em si. McANANY (1993) mostrou que as redes neurais têm um grande potencial de aplicação na área de processos químicos, ele estudou em particular a otimização de parâmetros de ajuste de controle PID (Proporcional Integral Derivativo) e a predição do tamanho de partículas. Em ambos os casos o autor obteve bons resultados com redes neurais de apenas uma camada oculta. YE et al. (1994) usaram as redes neurais numa estratégia de controle do cultivo do fermento de padaria (*Saccharomyces cerevisiae*). Um sistema não-linear de entrada e saída únicas foi identificado pela rede neural, no qual a variável de entrada era a taxa de alimentação de glicose e a variável de saída era a concentração de etanol. O treinamento da rede foi realizado com dados de controle *on-off*. Os resultados mostraram que a rede neural foi efetivamente capaz de controlar a concentração de etanol dentro do *setpoint*.

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

ZHANG et al. utilizaram em 1998 um sistema em que uma série de

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

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

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

AGATANOVIC-KUSTRIN; BERESFORD (2000) publicaram um trabalho de revisão na área de redes neurais artificiais aplicadas às ciências

farmacêuticas. Nesse trabalho, além de uma excelente explicação do funcionamento das redes neurais, os autores apresentam uma série de aplicações dessa técnica, tais como: reconhecimento de padrões e modelagem de dados analíticos, modelagem de superfície de resposta para otimização de análises de HPLC, predição do comportamento cromatográfico de estruturas moleculares, desenvolvimento de produtos farmacêuticos, relacionamento quantitativo entre estrutura e propriedade de produtos, modelagem molecular, farmacocinética, entre outras.

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

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

ser utilizado como uma alternativa ao modelo fenomenológico para a previsão do comportamento dinâmico de circuitos de aquecimento e resfriamento.

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

TIAN *et al.* (2002) utilizaram-se de uma rede neural recorrente para otimizar um sistema de polimerização em emulsão em batelada, sabendo do extenso trabalho de modelagem mecanística que envolve a polimerização em emulsão. Os autores propuseram um modelo empírico para representar esse complexo sistema e, baseados nesse modelo de redes neurais, obtiveram o perfil ótimo de temperatura do meio reacional, o que os levou à produção do polímero com o peso molecular e com a composição copolimérica desejados. Ficou mostrado, em simulações, que a estratégia de controle desenvolvida pode levar a melhorias significantes na produção. TSAI *et al.* (2002) desenvolveram um modelo alternativo para controle preditivo aplicado a uma reação contínua de neutralização. A grande novidade por eles introduzida foi chamada de controle robusto, que envolvia uma técnica de treinar a rede a partir do conhecimento regionalizado dos dados. Isso, segundo os autores, aumentou a capacidade da rede em prever resultados ligeiramente fora da faixa de treinamento, ou seja, a sua capacidade de extrapolação, apresentando resultados excelentes para a tarefa proposta.

XIONG; JUTAN (2002) resolveram o problema da obtenção de boas respostas com redes neurais aplicadas apenas a uma pequena faixa de dados de processo através da aplicação de um modelo híbrido, chamado de modelo de "caixa-cinza", o nome deriva da forma com que as redes neurais são

freqüentemente chamadas – modelo de “caixa-preta”, pois na realidade não se sabe ao certo os processos pelos quais os resultados são gerados através de conexões sinápticas. Os autores conseguiram uma rápida convergência com uma menor quantidade de dados de treinamento em problemas simulados e processos reais.

Também se tratando dos modelos híbridos, ZORZETTO *et al.* (2000) utilizaram dados de uma planta de produção de cerveja para modelar a dinâmica do processo via modelo *black-box* e *grey-box*. Os resultados dessa comparação mostraram que no modelo que utilizou somente as RNA's apresentou bons resultados para a faixa de condições dentro das quais a rede foi treinada, porém, a introdução de elementos mecânicos ao modelo global aumentou sua capacidade de extrapolação, ratificando a eficiência do uso de modelos híbridos.

KURODA; KIM realizaram, em 2002, um trabalho no qual obtiveram os perfis de temperatura de polimerizações de emulsões acrílicas através de dados de temperatura do banho termostático que alimenta a camisa do reator e de sua respectiva vazão. Os dados de resfriamento, aquecimento e de vazão foram combinados para formar um conjunto de dados de entrada numa rede neural e treinados para gerarem o perfil de temperatura da reação. Os autores obtiveram bons resultados de predição mesmo em situações em que reações exotérmicas inesperadas foram induzidas no reator. Além disso concluíram que o número de variáveis de entrada na rede influencia sobremaneira o seu comportamento.

Em 2003, ZHANG e FRIEDRICH publicaram um review a respeito da utilização de redes neurais artificiais no campo dos compósitos poliméricos, uma área que vem crescendo muito nos últimos anos. Nesse trabalho foram abordados sistemas de previsão de tempo de fadiga, e desgaste e propriedades dinâmico-mecânicas. O tempo de fadiga de fibras poliméricas e seus mecanismos de falha ainda não são bem compreendidos, por esse motivo, as redes neurais oferecem uma excelente alternativa na predição dessas propriedades sem a utilização de argumentos mecânicos. Os autores também apresentaram as possibilidades de aplicação das RNAs na confecção

das estruturas adequadas dos materiais compósitos de acordo com as propriedades de aplicação desejadas, e também na otimização dos processos de produção desses materiais, como ferramenta de simulação e controle dos diversos parâmetros envolvidos no processo e que estão diretamente relacionados com as propriedades finais de aplicação dos compósitos poliméricos obtidos.

GIORDANI (2003) comparou duas metodologias de previsão da composição de cadeias poliméricas aplicadas a látices com alto teor de sólidos. Uma delas foi um observador de estado não linear de alto ganho proposto por OTHMAN (2000), e a outra foi a utilização de redes neurais artificiais, do tipo alimentadas adiante, associadas à calorimetria. Em seu trabalho foram estudados dois sistemas reacionais, o MMA / BA / MAA (metacrilato de metila, acrilato de butila e ácido metacrílico) e o sistema MMA / VAc (metacrilato de metila e acetato de vinila). Para ambos foi feita a comparação entre as modelagens das conversões individuais via observador de estado e via redes neurais artificiais, traçando um perfil da atuação de cada modelo e de suas limitações. Seus estudos demonstraram que o observador de estado testado apresenta, após a otimização dos seus parâmetros ajustáveis, boa concordância com os dados experimentais de conversão individual. Sendo que essa concordância foi menor para o sistema cujos monômeros eram mais solúveis em água. Além disso, para esse sistema, o observador revelou-se extremamente sensível a variações muito pequenas em seu parâmetro de ajuste, o que aumentou bastante o tempo computacional necessário para sua otimização. Por outro lado, as redes neurais artificiais mostraram bom desempenho na previsão de conversões individuais tanto quando testadas mediante condições diferentes de processo (temperatura de reação e vazão de adição de pré-emulsão) quanto mediante teste de variação da composição do polímero. As redes neurais artificiais desenvolvidas apresentaram desempenho igual ou superior ao do observador de estado para os dois sistemas reacionais, mostrando-se como uma ferramenta promissora para o controle da composição de cadeias poliméricas.

NG; HUSSAIN (2004) utilizaram redes neurais artificiais em um sistema híbrido (HNN – *Hybrid Neural Network*) na modelagem e controle de um

sistema de polimerização em emulsão em um reator semicontínuo. Nesse esquema híbrido, duas redes neurais foram utilizadas para estimar parâmetros internos que são difíceis de serem medidos, como o coeficiente global de transferência de calor (U) e a velocidade de polimerização (R_p). Os dados gerados por essas redes são então inseridos em um balanço de massa e energia, os quais são obtidos a partir de um modelo fundamental, para prever a quantidade de monômero residual no reator e a temperatura do reator para cada intervalo de tempo (0,5 min). Os autores compararam os dados gerados pelo sistema híbrido com os dados gerados por um sistema que utilizou um Filtro de Kalman Extendido (EKF) na estimativa dos parâmetros internos, U e R_p , e encontraram que o sistema HNN é tão ou mais eficiente em estimar essas variáveis de estado quanto o sistema EKF, além de serem implementados mais facilmente.

ARZAMENDI *et al.* (2005) também utilizaram redes neurais artificiais associadas a um balanço material, constituindo assim um sistema híbrido, para descrever a cinética e a evolução do peso molecular médio (\bar{M}_w) em um sistema de polimerização em emulsão semicontínuo utilizado na produção de polímeros com cadeias ramificadas. Nesse sistema duas redes neurais foram utilizadas para gerar as estimativas da velocidade de polimerização instantânea (R_p) e o peso molecular médio instantâneo ($\bar{M}_{w_{inst}}$). Os dados gerados pelas redes são utilizados, juntamente com os dados obtidos a partir de um balanço material, para gerar uma estimativa do peso molecular médio (\bar{M}_w) e da conversão de reação. Os autores estudaram a capacidade do sistema híbrido em estimar o \bar{M}_w sob diferentes concentrações do agente de transferência de cadeia (CTA), e observaram que na ausência de CTA o sistema híbrido apresenta desvios significativos nos dados do peso molecular médio. Entretanto, com pequenas quantidades de CTA, o desempenho do sistema é melhorado. De uma forma geral, os autores demonstraram que esse modelo híbrido pode ser utilizado com sucesso com algoritmo de otimização para se obter trajetória de temperaturas para a produção de polímeros com evolução do peso molecular médio (\bar{M}_w) bem definida.

CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos todos os procedimentos experimentais utilizados durante a execução dessa dissertação de mestrado, assim como as técnicas de caracterização das reações realizadas. Em seguida serão descritos os balanços de massa e energia e a metodologia desenvolvida por FÉVOTTE (1996b) para obtenção do calor gerado por uma reação, bem como sua conversão global. Finalizando o capítulo, serão mostrados alguns aspectos importantes que foram levados em consideração na criação e treinamento das redes neurais artificiais utilizadas nesse trabalho.

3.1. Materiais

3.1.1. Água

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

3.1.2. Iniciador

Os iniciadores utilizados neste trabalho foram o persulfato de amônio $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ e o persulfato de potássio $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ambos da marca Merck (com purezas mínimas de 99,9%) e foram empregados conforme adquiridos.

3.1.3. Monômeros

O monômero acetato de vinila (com grau de pureza de 99,5%) foi fornecido pela Rhodia do Brasil, unidade Paulínia. O metacrilato de metila (com grau de pureza de 99,97%) foi fornecido pela Tintas Kroma SA, unidade de Guaratinguetá.

Os monômeros foram utilizados como recebidos dos fornecedores com

objetivo de simular uma situação reacional mais próxima da realidade industrial, tendo em vista que em processos reais de fabricação, geralmente, não há prévia purificação de monômeros. A Tabela 3.1 apresenta algumas propriedades dos monômeros utilizados no presente trabalho.

Tabela 3.1 - Propriedades dos monômeros utilizados.

Monômeros	Metacrilato de Metila (MMA)	Acetato de Vinila (VAc)
Fórmulas	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{C} \\ // \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{OCH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{CH}_3-\text{C} \\ \backslash \\ \text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$
Massa Molar	100,12	86,09
Densidade 25 °C (g/cm ³)	0,944 ¹	1,118
Ponto de Fusão (°C)	-48 ²	-93 ³
Ponto de Ebulição (°C)	100 ³	72,7 ³
Solubilidade H ₂ O, 25°C (g /L)	11,6 ³	20 ³
Razão de Reatividade MMA/ VAc	24,025 ³	0,0261 ³

3.1.4. Surfatantes

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

- um aniônico - (Lauril Sulfato de Sódio-SLS);
- um não-iônico (Nonil Fenol Etoxilado, com 20 mols de Óxido de Etileno – IGEPAL CO-850/RHODIA) e

¹ EMILIE (1984)

² PERRY e CHILTON (1980)

³ McMANUS *et al.* (1999)

- um reativo aniônico (1-aliloxi-2-hidroxi-propil, sulfonato de sódio – SIPOMER COPS 1/RHODIA).

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

3.2. Polimerizações

Todas as reações de polimerização foram conduzidas em um calorímetro piloto, conforme esquema representado na Figura 3.1.

Esse sistema é constituído de um reator calorímetro de vidro encamisado de 4,2 L equipado com condensador de refluxo; termopares para aquisição dos dados de temperatura na entrada e saída da camisa do reator e em seu interior; um sistema de aquisição de dados, “Data Acquisition / Switch Unit” modelo Agilent 34970A; uma bomba dosadora de monômeros marca ProMinent[®], modelo Gamma G/4b; uma bomba dosadora de solução de iniciador marca Genie Kent, modelo YA-12; uma balança para aquisição da massa de pré-emulsão adicionada; um microcomputador para armazenamento e processamento dos dados coletados; e um banho termostático.

Por motivos de ordem técnica, dois banhos termostáticos diferentes foram usados ao longo desse trabalho. Um primeiro marca HAAKE modelo F08-C25, com vazão de entrada de 24,0 L/min, vazão de sucção de 22,0 L/min e provido de um sistema de controle da temperatura de entrada da camisa com base nos valores da temperatura de saída da camisa do reator. Um segundo banho também da marca HAAKE, modelo DC10-K10 com vazão máxima de entrada de 17,0 L/min, sem vazão de sucção e desprovido de sistema para um controle preciso da temperatura de entrada da camisa do reator. Em função do alto volume da camisa do reator, a vazão de circulação do banho DC10-K10 apresentou uma perda de eficiência, ficando em torno de 14,0 L/min.

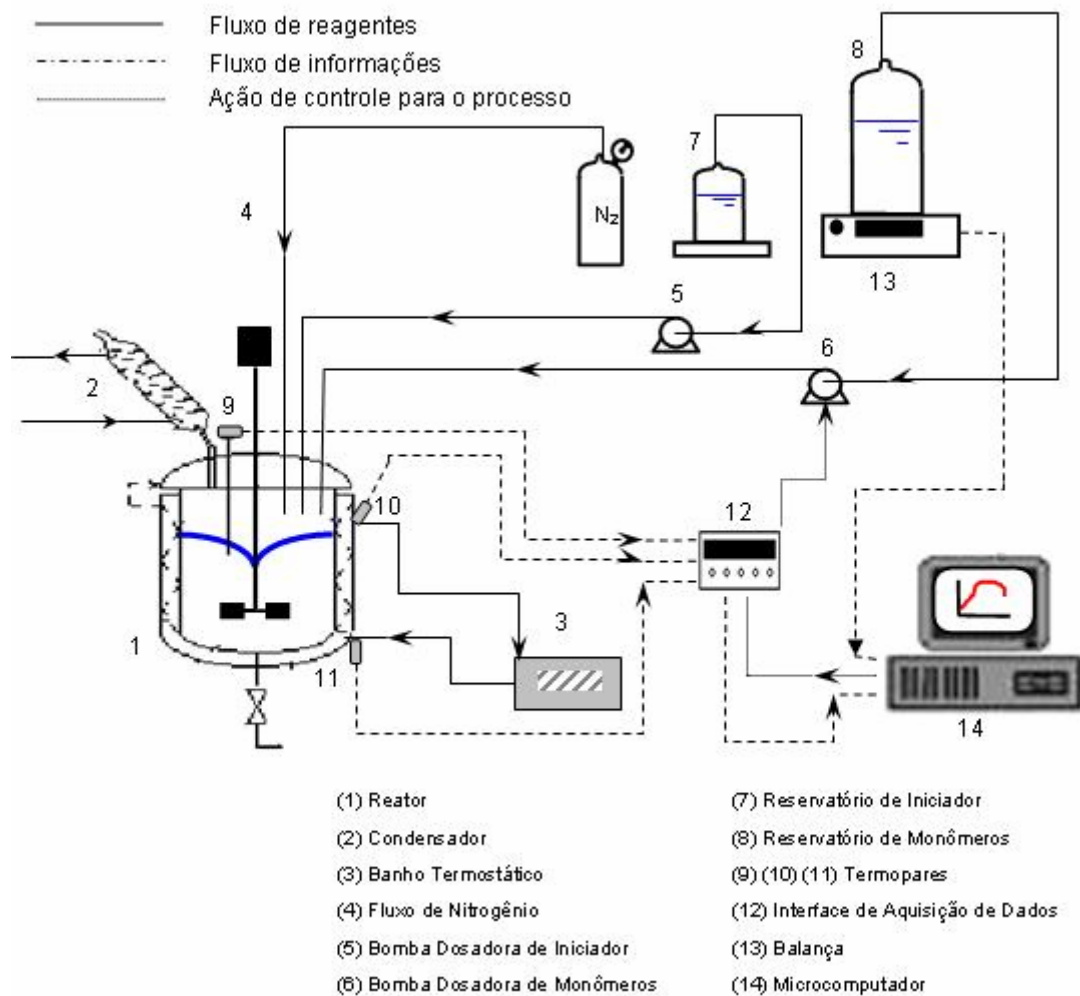


Figura 3.1 - Calorímetro piloto de polimerização utilizado na síntese dos látexes.

As reações foram realizadas de acordo com os seguintes procedimentos (GIORDANI, 2003):

3.2.1. Processo Batelada

Para as polimerizações em processo batelada, inicialmente o reator foi carregado com a água e os surfatantes e em seguida com os monômeros. Borbulhou-se Nitrogênio por 30 minutos para completa remoção do oxigênio dissolvido no meio reacional. Após esse tempo adicionou-se o iniciador, momento no qual foi retirada a primeira amostra, no $t=0$ de reação. Após o início da reação o borbulhamento de nitrogênio foi interrompido e deixado

acima do nível do líquido, apenas para garantir a atmosfera inerte durante a reação. Foram retiradas amostras em intervalos de tempos pertinentes a cada sistema até completar-se o tempo total previsto para a reação.

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

3.2.2. Processo Semicontínuo

Para as polimerizações em processo semicontínuo, as reações foram divididas em três etapas, denominadas de pré-batelada, alimentação em semicontínuo e batelada final. A pré-batelada é constituída de uma carga contendo 20 % do total de monômeros, 25 % do total de surfatantes, 0,5% de iniciador (em relação aos 10 % do total de monômeros utilizados) e água para completar 1200 mL. Esse volume foi fixado em função do comprimento do poço do termopar interno do reator / calorímetro, que precisava estar em contato com o líquido desde o início da reação.

Primeiramente foram adicionados ao reator água e surfatantes, sob agitação e com constante borbulhamento de nitrogênio, por 30 min. Em seguida, foram adicionados os monômeros e mantidos sob agitação e borbulhamento, por mais 10 min. O iniciador foi então adicionado, momento no qual foi retirada a primeira amostra ($t = 0$).

Após o término da reação na pré-batelada, tempo de 90 minutos, iniciou-se a alimentação em semicontínuo, que é constituída de duas cargas: uma solução aquosa composta pelo restante dos monômeros e surfatantes, que foi adicionada por meio da bomba dosadora marca ProMinent[®], modelo Gamma G/4b, com a vazão mássica calculada em função do tempo previsto para a adição; e a segunda carga, constituída por uma solução aquosa do restante de iniciador (0,4 M), adicionada pela bomba dosadora marca Genie Kent, modelo YA-12, com vazão volumétrica calculada também em função do

tempo de adição, que foi de 4,0 horas. Esse tempo foi definido levando-se em conta que se trabalhou com os monômeros não purificados (com inibidor), de forma que a reação acontece mais lentamente devido ao grande tempo de indução principalmente para o VAc. Ao final da segunda etapa, teve início a batelada final, na qual o sistema permaneceu por mais 30 minutos, para que a reação se completasse.

3.3. Caracterização dos Sistemas

3.3.1. Determinação do Teor de Sólidos e da Conversão Global

O teor de sólidos (TS) e a conversão global (X_g) foram determinados por gravimetria, com o auxílio de um analisador halógeno de umidade, marca Mettler Toledo, modelo HG53. As amostras, analisadas em duplicata, foram submetidas à temperatura de 115 °C, durante 10 min, para a obtenção de uma massa constante. Os resultados de TS foram obtidos diretamente do aparelho e a conversão global foi obtida a partir da Equação 3.1.

$$X_{g(i)} = \frac{(TS_i \times ME_i) - MS_i}{MM_i} \quad \text{Equação 3.1}$$

em que:

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

ME_i = Massa total de emulsão no instante i ;

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

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

3.3.2. Determinação da Conversão Individual dos Monômeros

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

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

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

$$x_i = \frac{m_{M_i,0} - m_{M_i,r}}{m_{M_i,0}} \quad \text{Equação 3.2}$$

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

$$x_i = \frac{m_{M_i}^{(t)} - m_{M_i,r}}{m_{M_i}^{(t)}} \quad \text{Equação 3.3}$$

em que:

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

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

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

3.4. Determinação da Conversão Global de Reação Através da Calorimetria

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

Considera-se um reator semicontínuo encamisado e bem agitado. O balanço de energia envolve: o calor produzido pela reação (Q_R), o fluxo de calor através da parede do reator (Q_{cam}), a energia acumulada no interior do reator (Q_{acu}), o efeito de calor sensível devido ao fluxo de alimentação de reagentes (Q_{alim}), o calor latente de vaporização ($Q_{condensador}$), o calor adicionado ao reator devido a agitação mecânica (Q_{agit}) e, possivelmente, um termo de perda de calor ($Q_{perdido}$). Portanto o balanço de energia toma a seguinte forma:

$$Q_{acu} = Q_R + Q_{alim} + Q_{cam} + Q_{agit} - Q_{perdido} - Q_{condensador} \quad \text{Equação 3.4}$$

A quantidade de energia que é acumulada no reator, Q_{acu} é função da

variação da temperatura e das capacidades caloríficas dos componentes do reator e dos reagentes. Ela pode ser escrita da seguinte forma:

$$Q_{acu} = \left(m_{re} Cp_{re} + \sum_i m_i Cp_i \right) \frac{dT_R}{dt} \quad \text{Equação 3.5}$$

$$m_r Cp_r = \sum_i m_i Cp_i \quad \text{Equação 3.6}$$

em que T_R é a temperatura no reator, $m_{re} Cp_{re}$ é a capacidade calorífica dos componentes do reator (parede, agitador, septos), $m_r Cp_r$ é a capacidade calorífica total dos componentes químicos no interior do reator, e $m_i Cp_i$ é a capacidade calorífica de cada componente i presente no reator. É importante ressaltar que, sob condições isotérmicas, a derivada da Equação 3.5 em relação à $m_{re} Cp_{re}$ é zero, o que torna possível cancelar o termo de capacidade térmica dos componentes do reator. Entretanto, sob condições em que não se consegue atingir um regime permanente este termo deve ser introduzido no balanço de energia, o que requer a divisão do reator em duas partes: a parte molhada pelos reagentes e a parte que se mantém seca dentro do reator, sendo feito o cálculo da capacidade calorífica para cada uma das partes. Tendo em vista principalmente que o reator é mantido sob condições isotérmicas e por causa da dificuldade de calcular com precisão as capacidades caloríficas das partes do reator, elas foram desprezadas nesse trabalho.

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

$$Q_R = \sum_{i=1}^{N_R} (-\Delta H_{P_i}) R_{P_i} \quad \text{Equação 3.7}$$

em que N_R é o número de monômeros.

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

$$Q_{alim} = \dot{m}_{alim} C_{p_{alim}} (T_{alim} - T_R) \quad \text{Equação 3.8}$$

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

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

$$Q_{cam} = UA(T_{cam} - T_R) \quad \text{Equação 3.9}$$

em que U ($W/m^2/K$) é o coeficiente global de transferência de calor entre os reagentes e a camisa do reator e A é a área molhada disponível para troca de calor, que devem ser calculados em função do volume da mistura reacional, propriedades físicas e do efeito da agitação. Neste trabalho, A não foi determinado separadamente, por conta da utilização da estimativa do coeficiente global de transferência de calor efetivo UA . A temperatura T_{cam} , na Equação 3.9 é a temperatura média na camisa. No calorímetro utilizado neste

trabalho, com o primeiro banho termostático, T_{cam} é praticamente constante devido à alta vazão do fluido no interior da camisa (condições isoperibólicas). Se a temperatura da camisa não for constante, caso do segundo banho termostático, ela deve ser corrigida como uma função das temperaturas de entrada e saída.

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

Em um calorímetro encamisado, praticamente toda a superfície do reator é coberta pela camisa. A maioria do calor perdido é devida ao condensador, $Q_{condensador}$ (normalmente reatores de polimerização são equipados com condensadores para prevenir a perda de monômeros por evaporação e para prevenir a dissipação do calor gerado, especialmente em reatores industriais). $Q_{condensador}$ é, assim, o número de watts trocados com os materiais condensados e, portanto, depende tanto da quantidade de vapor no condensador que, por sua vez, depende da quantidade de monômero no reator quanto da diferença de temperatura entre o vapor e o fluido circulante na serpentina do condensador. Por essas razões, $Q_{condensador}$ não é fácil de ser modelado e foi englobado na estimativa do calor perdido.

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

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

septos também foram desprezadas;

- Q_{perdido} englobou, implicitamente, os calores perdidos pelo condensador e pelas paredes do reator.

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

$$Q_{\text{acu}} = Q_{\text{R}} + Q_{\text{alim}} + Q_{\text{cam}} - Q_{\text{perdido}} \quad \text{Equação 3.10}$$

A troca de calor no reator Q_{acu} , da Equação 3.5, se reduz a:

$$Q_{\text{acu}} = m_r C_{p_r} \frac{dT_R}{dt} \quad \text{Equação 3.11}$$

com

$$m_r C_{p_r} = \sum_i m_i C_{p_i} \quad \text{Equação 3.12}$$

As Equações 3.7 a 3.9 permanecem as mesmas.

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

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

No caso da utilização de reatores laboratoriais, como o utilizado no

presente trabalho, foi determinado um valor inicial para UA segundo o seguinte procedimento (LANDAU, 1994): carregou-se o reator com todos os reagentes com exceção do iniciador e, com a temperatura do banho que alimenta a camisa do reator ajustada para a temperatura de trabalho de cada sistema, aguardou-se que as temperaturas se estabilizassem, mediu-se então a temperatura interna e as temperaturas de entrada e saída da camisa por 5 minutos, com leituras a cada 10 segundos. Aplicou-se uma potência constante de 23W através de uma sonda de calor (resistência ligada a uma fonte de tensão constante). Monitorou-se novamente a temperatura interna do reator até que ela ficasse constante e, atingido o estado estacionário, mediu-se a temperatura interna, de entrada e de saída da camisa por 5 minutos, com leituras a cada 10 segundos. Calculou-se, para cada leitura o valor de UA através da seguinte relação:

$$Q_{\text{sonda}} = UA(\Delta T_{EE} - \Delta T_{\text{sonda}}) \quad \text{Equação 3.13}$$

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

3.4.2. Estimativa da Conversão Global

O acompanhamento da evolução dos valores de Q_R , Q_{perdido} e UA durante a reação foi feito segundo a metodologia proposta por FÉVOTTE *et. al* (1996b) e utilizada por OTHMAN (2000) E GIORDANI (2005) que consiste no emprego de medidas ocasionais de conversão mássica X e uma técnica de otimização que fornece valores para Q_R , Q_{perdido} e UA. Para isso os autores propuseram as seguintes hipóteses para representar a variação de Q_{perdido} e UA com a conversão:

$$UA(t) = UA_{ini} + b_1 X_{cal}(t) + b_2 X_{cal}^2(t) \quad \text{Equação 3.14}$$

$$Q_{perdido}(t) = b_3 + b_4 X_{cal}(t) \quad \text{Equação 3.15}$$

Nesse trabalho admitiu-se que essa suposição seja válida para representar as variações de $Q_{perdido}$ e UA . Os parâmetros b_i são determinados pela otimização da conversão global que pode ser obtida através de medidas gravimétricas (feitas manualmente ao longo da reação no presente trabalho).

A função objetivo usada para essa otimização, $J(b_i)$, é a soma dos quadrados das diferenças entre as conversões preditas e calculadas, como se vê na Equação 3.16. É preciso ressaltar que os parâmetros b_i só são bons se forem identificáveis. Entretanto, como as Equações 3.14 e 3.15 não são fenomenológicas, a otimização sempre pode fornecer soluções locais para a função objetivo.

$$J(b_i) = \sum_{z=1}^k (X_{g,z} - k_{cal,z} X_{cal,z})^2 \quad \text{Equação 3.16}$$

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

$$k_{cal,z} = \frac{X_{g,z}}{X_{cal,z}} \quad \text{Equação 3.17}$$

Essas conversões são idênticas para homopolimerizações, porém, se

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

$$X_g(t) = \frac{\sum_j PM_j [N_j^T - N_j(t)]}{\sum_k PM_k N_k^T} \quad \text{Equação 3.18}$$

$$X_{cal} = \frac{\sum_j (-\Delta H_{Pj})(N_j^T - N_j)}{\sum_k (-\Delta H_{Pk})N_k^T} \quad \text{Equação 3.19}$$

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

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

$$X_{cal}(t) = \frac{\int_0^t Q_R(t) dt}{Q_{max}} \quad \text{Equação 3.20}$$

em que Q_{max} é o calor total que seria gerado se a reação tivesse 100% de conversão e é um produto linear do número total de mols de cada

monômero multiplicado pelo seu calor de reação:

$$Q_{\max} = \sum_i N_i^T (-\Delta H_{Pi}) \quad \text{Equação 3.21}$$

As hipóteses das Equações 3.14 e 3.15 possibilitam uma estimativa contínua de UA e Q_{perdido} . Todos os termos do balanço de energia são diretamente conhecidos com exceção do calor gerado pela reação que envolve a derivada da temperatura do reator, como descrito na seguinte equação:

$$\frac{dT_R}{dt} = \frac{UA}{m_r C_{p_r}} (T_j - T_R) - \frac{Q_{\text{perdido}}}{m_r C_{p_r}} + \frac{Q_R}{m_r C_{p_r}} + \frac{Q_{\text{alim}}}{m_r C_{p_r}} \quad \text{Equação 3.22}$$

Resumidamente, a otimização se dá da seguinte forma:

- Valores iniciais de UA e Q_{perdido} são obtidos da calibração do reator/calorímetro, quando $X=0$;
- Os parâmetros b_i são iniciados com valor zero, o que significa que $(UA; Q_{\text{perdido}}) = (UA_0; Q_{\text{perdido},0})$ até que a primeira iteração de otimização seja feita;
- O calor produzido pela reação é estimado a partir da Equação 3.22;
- Uma estimativa contínua da conversão é obtida pela Equação 3.20 através da integração do calor da reação;
- Entra-se com um valor experimental de conversão;
- Pela otimização do critério descrito na Equação 3.16 obtém-se os valores de b_i ;
- Calculam-se valores para UA e Q_{perdido} em função de X_{cal} .

3.5. Redes Neurais Artificiais

Tendo em vista o objetivo de avaliar estratégias de controle da composição polimérica, é de fundamental importância o desenvolvimento de técnicas para a estimativa da conversão individual dos monômeros em uma copolimerização. A proposta desse trabalho consiste em desenvolver redes neurais artificiais que possam ser utilizadas como estimadores de conversões globais e individuais de comonômeros.

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

Conforme foi mencionado no capítulo 2, as redes neurais artificiais são formadas por três partes básicas, a camada de entrada de dados, as camadas ocultas e a camada de saída. Em cada uma dessas camadas existem neurônios que são interconectados através de sinapses (coeficientes ou pesos).

Para se descrever os neurônios com o devido formalismo matemático, deve-se utilizar a chamada função de mapeamento Ω que designa para cada neurônio i um subconjunto $\Omega(i) \subseteq V$ que consiste de todos os antecessores de um neurônio i e um subconjunto $\Omega^{-1}(i) \subseteq V$ que consiste de todos os predecessores desse neurônio. Cada neurônio em uma camada particular está conectado com todos os neurônios da próxima camada, a conexão entre o neurônio i e o neurônio j é caracterizada pelo peso ω_{ij} e por um coeficiente de limiar, chamado de *bias*, ϑ_i (esquema representativo ilustrado na Figura 2.12 da página 37). O peso reflete o grau de importância de uma dada conexão para a rede neural.

O valor de saída do neurônio i , y_i , é determinado pelas Equações 3.23 e 3.24. Segundo as quais:

$$y_i = f(u_i) \quad \text{Equação 3.23}$$

$$u_i = \theta_i + \sum_{j \in \Gamma_i} \omega_{ij} \cdot x_j \quad \text{Equação 3.24}$$

em que y_i é o potencial do neurônio i e a função $f(u_i)$ é a chamada função de transferência (a somatória da Equação 3.24 é feita sobre todos os neurônios j transferindo seu sinal para o neurônio i). O coeficiente de limiar, ou *bias*, pode ser entendido como um peso que é formalmente adicionado ao neurônio j , quando $x_j=1$.

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

$$E = \sum_0 \frac{1}{2} (y_0 - \hat{y}_0)^2 \quad \text{Equação 3.25}$$

em que y_0 e \hat{y}_0 são vetores compostos dos valores requeridos para a função e dos valores calculados nos neurônios de saída, respectivamente.

A estratégia de cálculo que utiliza as redes neurais artificiais para inferência dos valores das conversões individuais de polimerização através de dados calorimétricos, proposta nesse trabalho, pode ser mais facilmente visualizada na Figura 3.2.

Duas redes neurais trabalhando em série serão utilizadas nessa metodologia, sendo que a primeira, denominada RNA1, foi treinada para fornecer uma estimativa do calor gerado pela reação, ou seja, a variável de saída. A intenção de se obter os dados de calor gerado através de uma rede neural surge em função das dificuldades do emprego da calorimetria quando se trata da geração desses dados *on-line*, uma vez que essa metodologia necessita de valores ocasionais de conversão mássica X , medidos experimentalmente, para a técnica de otimização que fornece valores para Q_R , Q_{perdido} e UA . As variáveis de entrada nessa primeira rede são: o tempo de reação, as temperaturas de entrada e saída da camisa do reator, a temperatura

do meio reacional, a massa total de monômeros presentes no reator, as proporções de cada monômero na formulação e o tipo de banho utilizado.

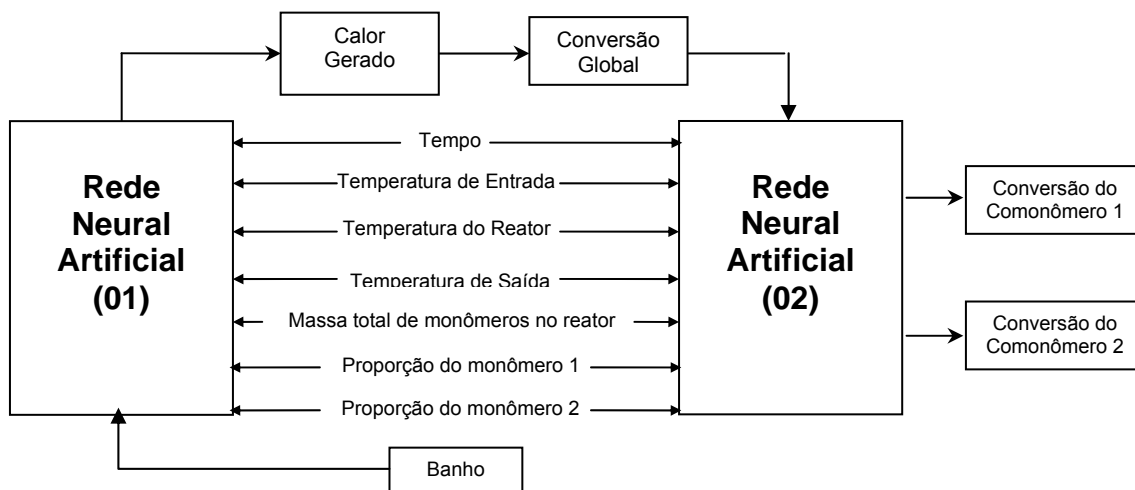


Figura 3.2 - Estratégia de cálculo proposta para determinação das conversões individuais via RNA.

Seguindo a estratégia de cálculo proposta para esse trabalho, a partir dos dados de calor de reação gerados pela RNA1 treinada para essa finalidade, calcula-se a conversão global das reações utilizando a Equação 3.20 da metodologia proposta por FÉVOTTE (1996b). Essa etapa se faz necessária porque a conversão global de reação é uma das variáveis de entrada na segunda rede neural.

A segunda rede, denominada RNA2, foi treinada para gerar uma estimativa das conversões individuais dos dois comonômeros presentes no sistema reacional. Como pode ser observado no esquema apresentado na Figura 3.2, no conjunto das variáveis de entrada não foi incluído o tipo de banho utilizado na reação, porém foi adicionado a conversão global de reação. GIORDANI (2005) relatou a utilização, de forma bem sucedida, de uma rede neural que utilizou essas variáveis de entrada na predição das conversões individuais desse sistema monomérico (MMA / VAc).

Os conjuntos de dados utilizados para o treinamento das redes, em todos os sistemas estudados, foram compostos pelos dados de tempo e

temperatura coletados ao longo das reações, as conversões experimentais correspondentes às amostras retiradas durante a reação em intervalos de tempo previamente determinados.

Tendo em vista que o número de dados experimentais formava sempre um conjunto de dados de entradas com poucos pontos, foi feita uma expansão da quantidade de pontos baseada na interpolação linear entre os dados existentes. Dessa forma, pode-se obter a quantidade necessária de dados para formação do conjunto de treinamento e do conjunto de validação. Esse recurso de expansão das quantidades de pontos do conjunto de treinamento também foi utilizado por GIORDANI em 2005.

3.5.1. Treinamento e generalização

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

No modo de treinamento, iniciam-se os pesos sinápticos com valores arbitrários, geralmente números aleatórios para dar início às iterações. Uma iteração completa do conjunto de dados recebe o nome de época. A cada época a rede ajusta os pesos na direção que minimiza o erro. Com a continuidade do processo de ajustes, os pesos vão gradualmente convergindo para um conjunto ótimo de valores. Normalmente há necessidade de muitas épocas até que se complete o processo de treinamento.

Para um dado conjunto de treinamento, o aprendizado via retro-propagação pode ser operado de duas maneiras: seqüencial ou por lote. No modo seqüencial, a atualização dos pesos sinápticos é feita após a apresentação de cada dado de treinamento. Essa forma de treinamento é útil quando se necessita treinar a rede simultaneamente a sua utilização. No aprendizado por lote, a atualização dos pesos sinápticos é feita somente depois que todo o conjunto de dados de treinamento é apresentado à rede, ou seja, depois de uma época completa. Nesse trabalho foi utilizado o

aprendizado por lote, por ser o mais adequado ao algoritmo de Levenberg-Marquardt (HAGAN, 1995).

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

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

O princípio da generalização, já tratado na seção 2.5.1, corresponde à capacidade da rede em responder bem a um determinado conjunto de dados de entrada sem que resulte em dados de saída absurdos, que só correspondam à realidade quando houver coincidência entre os dados de entrada e aqueles já utilizados no treinamento. Isso acontece sempre que o treinamento tem muito mais iterações do que a quantidade necessária para o aprendizado da rede, na realidade pode-se dizer que a rede “memoriza” os dados de treinamento e, embora apresente bons resultados quando se lhe apresentam os próprios dados de treinamento, quaisquer outros dados apresentados à rede têm como resposta uma saída que não corresponde à realidade.

A condição básica necessária para obter uma boa generalização da rede é trabalhar com um conjunto de treinamento suficientemente grande. A importância dessa condição reside na existência de dois tipos de generalização: a interpolação e a extrapolação. A interpolação se aplica aos casos nos quais os dados estejam dentro da faixa dos dados de treinamento, qualquer coisa fora disso é considerada extrapolação. A interpolação pode sempre ser feita com confiança, o que já não se aplica a qualquer extrapolação. Portanto deve-se trabalhar sempre com um conjunto de dados de

treinamento que abranja toda a faixa de operação da rede para evitar ao máximo a extrapolação (SMITH, 1993).

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

Seleção do modelo: A questão crucial na seleção do modelo é “quantos neurônios deve-se utilizar na camada oculta?”. Alguns livros e artigos trazem regras práticas para a escolha da topologia, porém a grande maioria delas é completamente desprovida de embasamento científico. Na prática devem-se tentar várias redes com diferentes tamanhos de camada oculta, estimar o erro de generalização de cada uma delas e escolher a que menor erro apresentar. Outro problema na seleção do modelo é a quantidade de camadas ocultas a utilizar. Em redes neurais multicamadas alimentadas adiante com qualquer função de ativação nas camadas ocultas, uma camada oculta, com um número arbitrariamente grande de neurônios, é suficiente para garantir que ela apresente as propriedades de um aproximador universal (HORNIK, 1993). De qualquer forma, não existe nenhuma razão teórica para a utilização de mais de duas camadas ocultas. Portanto é recomendado começar com uma arquitetura de uma camada oculta e, se o simples aumento do número de neurônios nessa camada não resolver o problema, pode ser justificável partir para uma arquitetura de duas camadas. Nesse trabalho testaram-se redes com uma e duas camadas ocultas, o número de neurônios foi determinado através do teste de várias redes até chegar às que melhores resultados apresentassem.

Critério de parada: esse é o método mais utilizado como forma de evitar o “*overfitting*”. O princípio da utilização do critério de parada é dividir o conjunto de treinamento em dois subconjuntos, o de treinamento propriamente dito e outro conhecido como conjunto de validação, que terá seus erros computados de tempos em tempos durante o treinamento, que é interrompido quando esse erro começa a aumentar. A desvantagem desse método é que a divisão do conjunto de treinamento em dois diminui a quantidade total de dados usada no processo de aprendizagem. Uma outra maneira de estimar a generalização de uma rede é a utilização da chamada validação cruzada

(DERKS et al., 1996). Essa técnica é um aperfeiçoamento da divisão do conjunto de dados de treinamento mencionada acima, mas que permite o uso de todo o conjunto de dados no treinamento. Nesse trabalho foi utilizada a técnica da validação cruzada com um conjunto de validação formado por 15% dos dados de treinamento, escolhidos aleatoriamente no conjunto de treinamento.

Visando a obtenção de uma arquitetura adequada e que respondesse bem às necessidades do presente trabalho, realizou-se uma série de testes a respeito dos diversos parâmetros que devem ser avaliados na construção de uma RNA, conforme apresentado na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Aspectos analisados na confecção da topologia das RNAs.

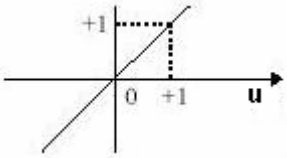

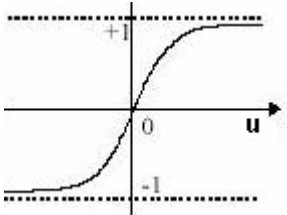
Função de Transferência		Número de camadas	Número de neurônios por camada oculta	Tipo de normalização dos dados de entrada e saída
Camada oculta	Camada de saída			
Tan-sig	Tan-sig	1 ou 2	1 – 15	-1,0 – +1,0
Log-sig	Log-sig			0,0 – 1,0
	Linear			0,1 – 0,9

Como são as funções de transferência que introduzem a não-linearidade característica das redes neurais, elas são um dos aspectos importantes na confecção de uma estrutura adequada de rede. Duas funções de transferências foram estudadas para integrarem os neurônios das camadas ocultas: a função logística sigmoidal e a função tangente sigmoidal (Tabela 3.3). Na camada de saída, além dessas duas funções, também foi avaliada a função de transferência linear.

Um outro parâmetro importante é o pré-tratamento dos dados de treinamento e simulação antes de inseri-los nas redes neurais. Nesse caso, os dados de saída da rede precisam ser recolocados em sua forma normal de

acordo com a normalização utilizada. Quando a função de transferência utilizada nas camadas ocultas e de saída foi a tangente sigmoidal, as variáveis de entrada e de saída da rede foram normalizadas entre o intervalo de -1,0 a +1,0. Para a função logística sigmoidal, a normalização dos dados foi realizada entre o intervalo 0,0 a 1,0. Também para essa função, realizou-se a normalização dos dados entre 0,1 e 0,9 para evitar a região de saturação da função de ativação utilizada, indicada no gráfico da função logística sigmoidal (Tabela 3.3). Esse recurso foi relatado por NOGUEIRA *et al.* (2004).

Tabela 3.3 - Funções de transferências utilizadas nas RNAs.

Função de Transferência Linear	$y = a \cdot u + b$	
Função de Transferência Logística Sigmoidal	$y = \frac{1}{1 + e^{-u}}$	
Função de Transferência Tangente Sigmoidal	$y = \frac{e^u - e^{-u}}{e^u + e^{-u}}$	

Uma outra arquitetura de rede testada foi com a utilização da função de transferência linear na camada de saída. Nesse caso, independente da função empregada nas camadas ocultas e de entrada, os dados de saída de treinamento da rede neural não foram normalizados, já que a rede fornece como resultados os valores em sua forma normal para a variável de saída.

A construção das redes neurais utilizadas nesse trabalho, bem como todo o processo de treinamento e simulação dos resultados a partir das redes treinadas, foi realizada utilizando-se o software MatLab® 6.0.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse capítulo serão apresentados os resultados obtidos durante a realização desta dissertação de mestrado. Primeiramente serão descritas as reações realizadas no que diz respeito às formulações e processos de execução. Em seguida serão apresentados os resultados de calor gerado pelas reações utilizando-se a metodologia proposta por FÉVOTTE (1996), bem como as possíveis influências de alguns parâmetros do processo na obtenção desses dados. Nesta seção também será relatada uma breve discussão a respeito do comportamento cinético de algumas reações. Nas duas últimas seções serão apresentados os resultados obtidos para o calor gerado pela reação e as conversões individuais dos dois comonômeros a partir das redes neurais RNA1 e RNA2, respectivamente. Também na seção que trata da obtenção do calor de reação a partir da RNA1 serão apresentados alguns resultados de conversão global calculados utilizando-se a metodologia proposta por FÉVOTTE (1996), com os valores de calor de reação fornecidos por esta rede.

4.1. O Sistema MMA / VAc

O sistema em estudo nesse trabalho é formado pelos monômeros metacrilato de metila (MMA) e acetato de vinila (VAc). Esse sistema foi escolhido por apresentar grande deriva de composição, causada pela enorme diferença de reatividade entre os monômeros (Tabela 3.1, DUBÉ e PENDILIS, 1995). Existem muitos estudos na literatura a respeito dessa copolimerização (GUYOT *et al.*, 1988; McKENNA *et al.*, 1998; FÉVOTTE *et al.*, 1998a; SANTOS *et al.*, 2000; DUBÉ e PENDILIS, 1995; entre outros), entretanto a maioria emprega monômeros destilados. Nesse trabalho optou-se por realizar as reações com os monômeros não purificados, ou seja, da forma como foram recebidos da indústria, para que os resultados fossem mais reais, seguindo as condições industriais de reação.

A Tabela 4.1 mostra o plano geral das reações realizadas nesse trabalho.

Tabela 4.1 - Plano geral de experimentos do sistema MMA / VAc

Reação	Processo	% MMA	% VAc	Tempo total de reação	Tempo de adição da pré-emulsão	Temperatura (°C)	Teor de Sólidos (%)	Banho utilizado
R01	Batelada	50	50	2,5 h	-	60	20	F08-C25
R02	Batelada	70	30	2,5 h	-	60	20	F08-C25
R03	Batelada	30	70	2,5 h	-	60	20	F08-C25
R04	Semi-contínuo	50	50	6 h	4 h	70	50	F08-C25
R05	Semi-contínuo	70	30	6 h	4 h	70	50	F08-C25
R06	Semi-contínuo	30	70	6 h	4 h	70	50	F08-C25
R07	Batelada	20	80	2,5 h	-	60	20	DC10-K10
R08	Batelada	80	20	2,5 h	-	60	20	DC10-K10
R09	Semi-contínuo	20	80	6 h	4 h	70	50	DC10-K10
R10	Semi-contínuo	80	20	6 h	4 h	70	50	DC10-K10
R11	Batelada	40	60	2,5 h	-	60	20	DC10-K10
R12	Semi-contínuo	40	60	6 h	4 h	70	50	DC10-K10
R13	Batelada	60	40	2,5 h	-	60	20	DC10-K10
R14	Semi-contínuo	60	40	6 h	4 h	70	50	DC10-K10

A Tabela 4.2 e a Tabela 4.3 mostram as formulações utilizadas na realização das reações.

Tabela 4.2 - Formulações das reações em processo batelada - MMA / VAc

Reação	Reagentes (g)							TOTAL
	MMA	VAc	APS	IGEPAL CO850	SLS	SIPOMER COPS-I	ÁGUA	
R01	200,11	199,85	2,01	12,06	6,01	2,01	1688,00	2110,05
R02	280,63	120,00	2,01	12,04	6,00	2,00	1688,00	2110,68
R03	120,33	280,36	2,01	12,05	6,01	2,00	1688,00	2110,76
R07	80,04	320,09	2,01	12,06	6,00	2,01	1689,20	2111,42
R08	326,23	81,67	2,04	7,34	3,67	1,50	1689,10	2111,56
R11	160,11	240,12	2,03	12,01	6,00	2,05	1688,10	2110,43
R13	240,40	161,18	2,02	12,01	6,00	2,03	1688,90	2112,54

Tabela 4.3 - Formulações das reações em processo semicontínuo – MMA / VAc

Reação	Etapa	Reagentes (g)							
		MMA	VAc	APS	IGEPAL CO850	SLS	SIPOMER COPS-I	ÁGUA	TOTAL
R04	Pré-batelada	112,36	112,65	1,1216	6,52	3,26	1,10	963,60	1200,62
	Pré-emulsão	629,90	627,90	6,13	20,02	10,02	3,35	550,05	1847,37
R05	Pré-batelada	157,77	67,50	1,1234	6,55	3,28	1,10	883,37	1200,69
	Pré-emulsão	879,50	375,50	6,12	20,03	10,05	3,35	534,05	1828,60
R06	Pré-batelada	67,50	157,60	1,12	6,55	3,26	1,09	883,40	1200,52
	Pré-emulsão	374,40	878,50	6,12	20,05	10,04	3,35	550,00	1842,46
R09	Pré-batelada	44,09	176,23	1,14	10,82	5,66	1,96	961,10	1201,01
	Pré-emulsão	246,29	985,67	6,00	32,86	16,47	5,50	503,50	1844,31
R10	Pré-batelada	179,84	46,31	1,12	6,55	3,26	1,11	964,00	1202,20
	Pré-emulsão	1004,50	251,10	6,12	20,14	10,03	3,35	500,80	1844,05
R12	Pré-batelada	89,89	135,80	1,14	6,53	3,26	1,12	964,30	1202,02
	Pré-emulsão	502,30	759,90	6,12	20,07	10,09	3,35	503,40	1853,45
R14	Pré-batelada	135,28	90,53	1,12	6,61	3,27	1,10	964,30	1202,91
	Pré-emulsão	753,50	502,10	6,13	20,10	10,04	3,38	501,20	1844,48

Uma característica importante desse sistema pode ser observado nas reações R06, R09, que serão apresentadas na Figura 4.6 e na Figura 4.7. Trata-se de grande acúmulo de VAc que fica sem reagir durante toda a reação, devido à ação inibidora do MMA, muito mais reativo. Ao final da adição da pré-emulsão, praticamente todo o VAc adicionado ainda está por reagir, algum tempo depois de terminada a reação do MMA, uma grande elevação na temperatura causada pela repentina reação do VAc (de 70°C para 95°C) fazendo com que o Látex perca a estabilidade coloidal, coagulando em forma de uma grande massa no fundo do reator. Tanto GUYOT *et al.* (1988) quanto URRETABIZKAIA e ASUA (1994a; 1994b) já haviam tratado desse sistema reacional, mostrando que existe uma tendência de acúmulo do VAc no reator enquanto houver MMA por reagir.

4.2. Conversão Global e Calor Gerado na Reação Determinados por Calorimetria

Conforme mencionado no capítulo anterior a RNA1 foi treinada para estimar o calor gerado nas reações e por isso esses dados precisaram compor o conjunto de treinamento como resultados de saída da rede. Diante da necessidade de se ter valores de calor de reação, eles foram determinados segundo a metodologia descrita nas seções 3.4.1 e 3.4.2 desenvolvida por FÉVOTTE *et al.* (1996) e utilizada por OTHMAN (2000) e por GIORDANI *et al.* (2005). Segundo essa metodologia, os parâmetros Coeficiente Global Efetivo de Troca Térmica, UA e Calor Perdido, Q_p , são obtidos através da otimização do balanço de energia e massa por meio da introdução de valores experimentais esporádicos de conversão global de reação. Nesse trabalho, os intervalos de tempo em que esses valores experimentais foram introduzidos na otimização variaram de 5 a 40 minutos, conforme o estágio em que se encontrava a reação.

Da Figura 4.1 à Figura 4.4 estão mostrados os dados experimentais de conversão global, determinados por gravimetria e as curvas de conversão global e de calor gerado, calculadas a partir do balanço de massa e energia, para as reações R02, R03, R07 e R08 respectivamente, realizadas em processo batelada. Pode ser observado que a geração de calor no interior do reator é devida exclusivamente à exotermia da reação, pois todos os picos de calor são acompanhados de aumentos na conversão global.

Pode-se observar através das curvas de calor gerado, o efeito da diferença de reatividade dos dois monômeros, citado por DUBÉ e PENDILIS (1995) e também relatado por GIORDANI *et al.* (2005), durante a reação de copolimerização. Nessas quatro figuras observam-se dois picos distintos de calor gerado durante a reação, de tamanhos proporcionais à composição de cada monômero (ver Tabela 4.1). O primeiro pico observado refere-se à reação do MMA, muito mais reativo, e o segundo refere-se à reação do VAc, embora para a reação R08, o segundo pico seja muito pouco acentuado (indicado na Figura 4.4) devido à proporção de VAc nessa reação (apenas 20%).

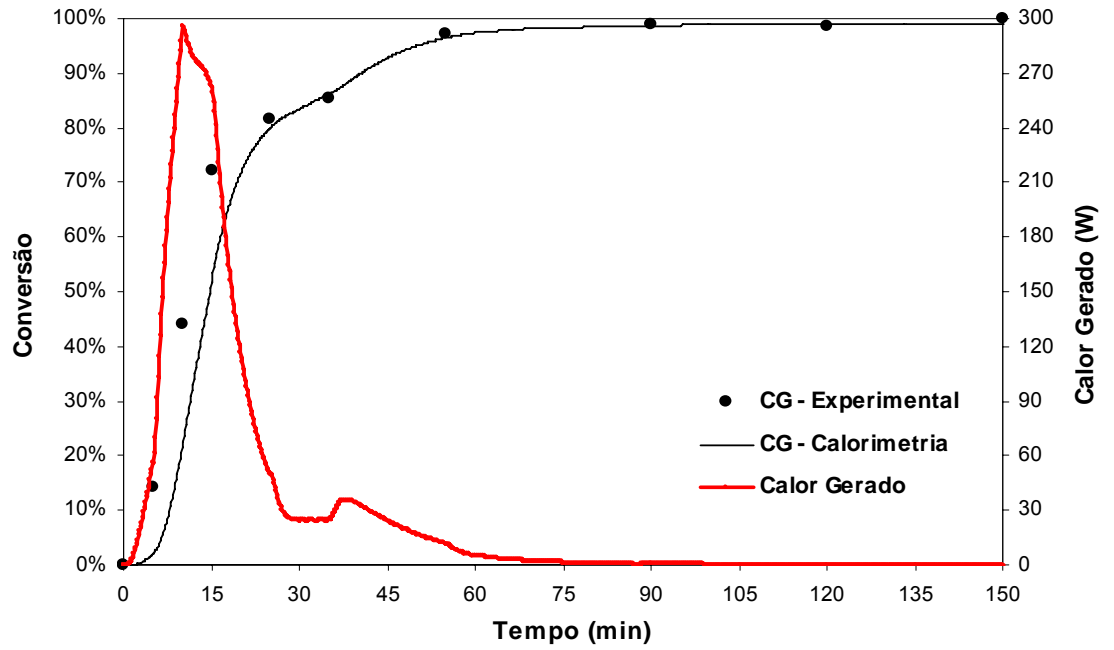


Figura 4.1 - Conversão global e calor gerado da reação R02 (processo batelada com 70% MMA / 30% VAc).

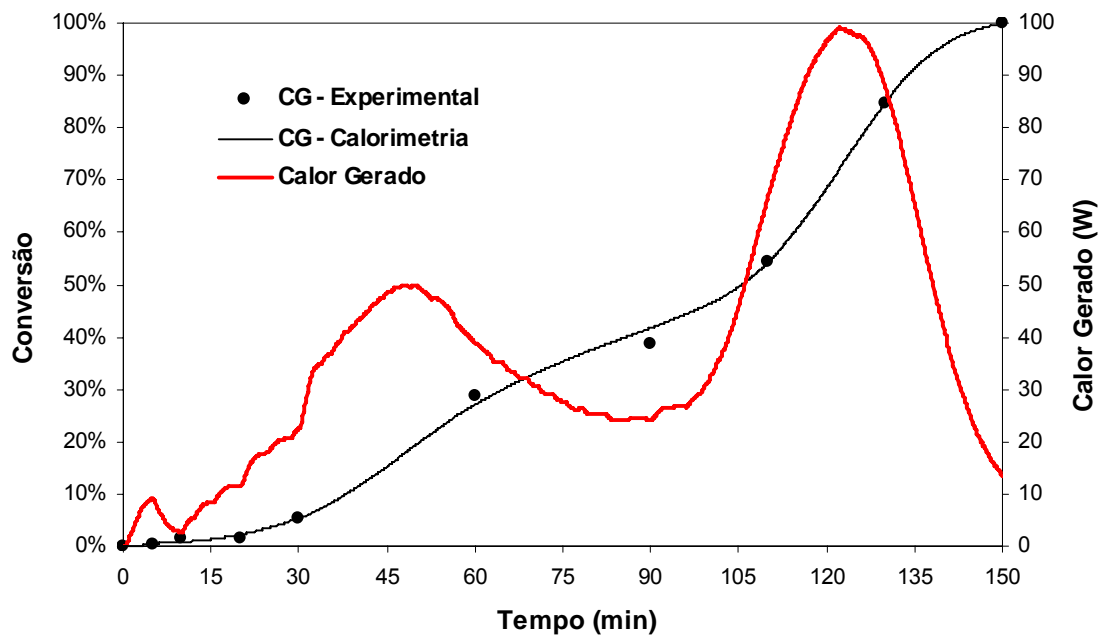


Figura 4.2 - Conversão global e calor gerado da reação R03 (processo batelada com 30% MMA / 70% VAc).

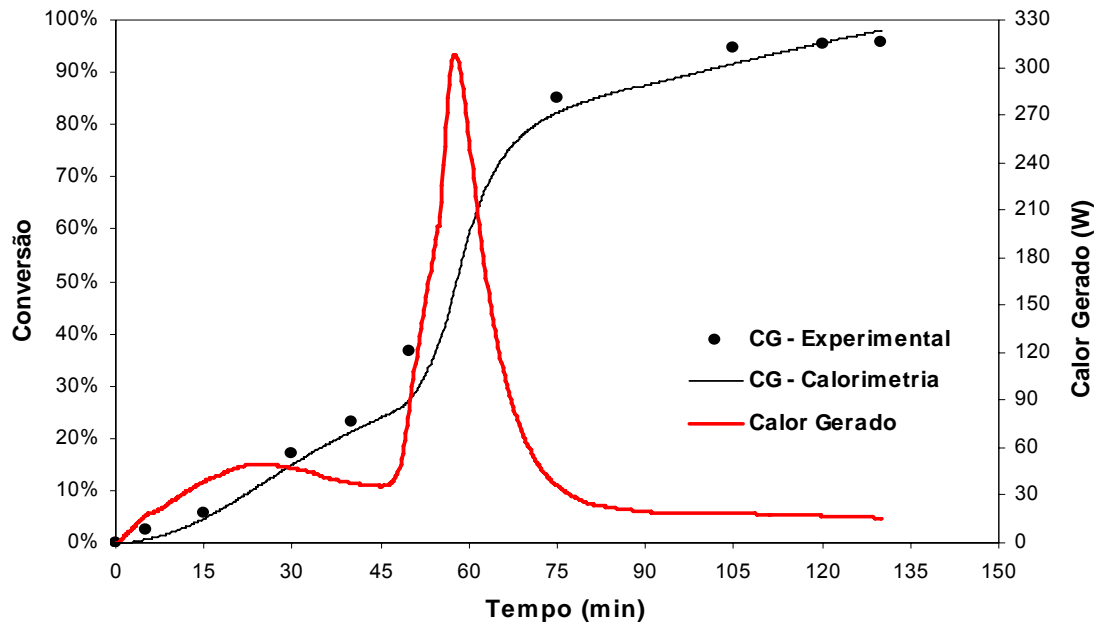


Figura 4.3 - Conversão global e calor gerado da reação R07 (processo batelada com 20% MMA / 80% VAc).

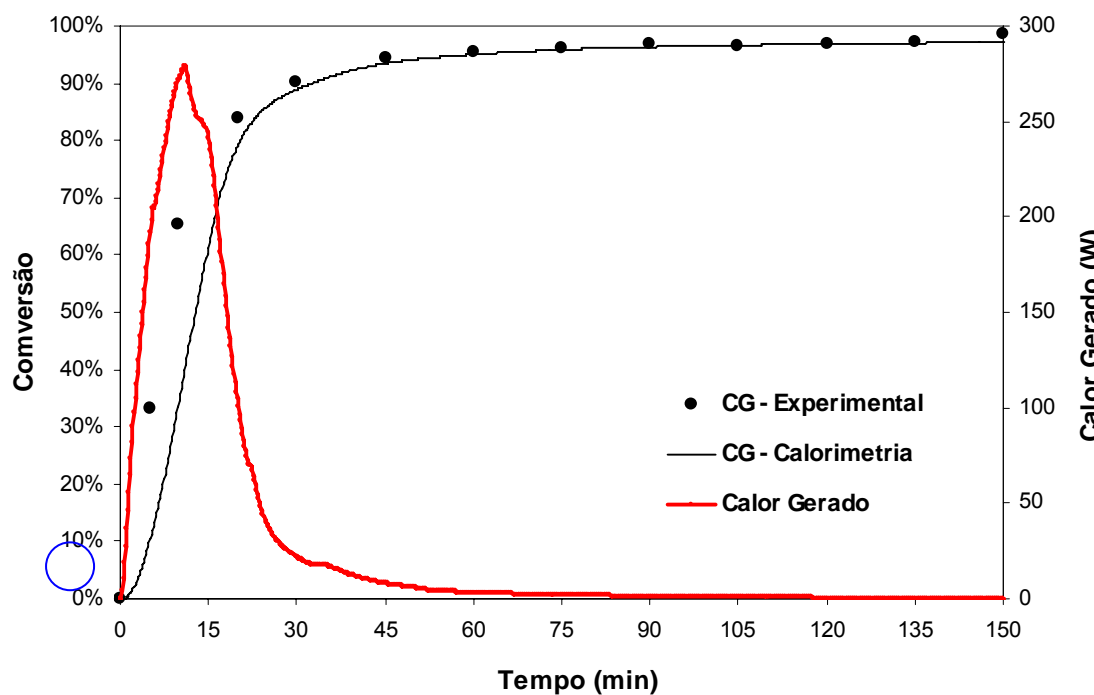


Figura 4.4 - Conversão global e calor gerado da reação R08 (processo batelada com 80% MMA / 20% VAc).

Na Figura 4.5 e na Figura 4.8 são mostradas a conversão global e o calor gerado nas reações R05 e R10, realizadas em processo semicontínuo, e ricas em MMA (ver Tabela 4.1). Pode-se observar que a conversão assume uma tendência crescente minutos depois do início da adição da pré-emulsão. Isto ocorre porque essas reações têm uma maior proporção do monômero mais reativo, que exerce um efeito de inibição da reação do VAc. Dessa forma, como o MMA reage quase que instantaneamente após entrar no reator, e sem o acúmulo de grande quantidade de VAc, devido a sua proporção na mistura, a conversão global cresce quase que linearmente.

O aumento de conversão ao final da adição da pré-emulsão é pouco acentuado, tendo em vista a proporção de VAc nessas reações, mesmo assim ainda é possível detectar na curva de calor que o VAc só apresenta seu pico de calor, ou seja, só reage totalmente, depois de terminada a reação do MMA, fato visível através da queda de calor produzido por volta de 330 minutos seguido de uma nova e última elevação.

Na Figura 4.6 e na Figura 4.7 são apresentadas a evolução da conversão e do calor gerado das reações R06 e R09, ricas em VAc. Conforme já foi mencionado anteriormente, essa composição é crítica sob o aspecto da estabilidade coloidal final. O acúmulo de VAc nessas condições é tão grande que faz com que a conversão global caia por volta de 50% durante a fase semicontínua do processo. É evidente que tanto monômero sem reagir por tanto tempo só poderia resultar na enorme quantidade de calor gerada no momento em que a inibição do MMA deixa de existir.

Na reação R09 com composição ainda mais crítica (80% de VAc) esse aumento rápido de temperatura ocorreu antes mesmo do término da adição da pré-emulsão, por volta de 285 minutos, impossibilitando o término da reação de acordo com a programação inicial, fato que só pode ser explicado pela grande quantidade de monômero reagindo em um curto intervalo de tempo.

Por apresentar o mesmo perfil cinético das reações apresentadas nesta seção, as demais reações não serão mencionadas nesse momento, entretanto, algumas ainda serão citadas nas seções seguintes.

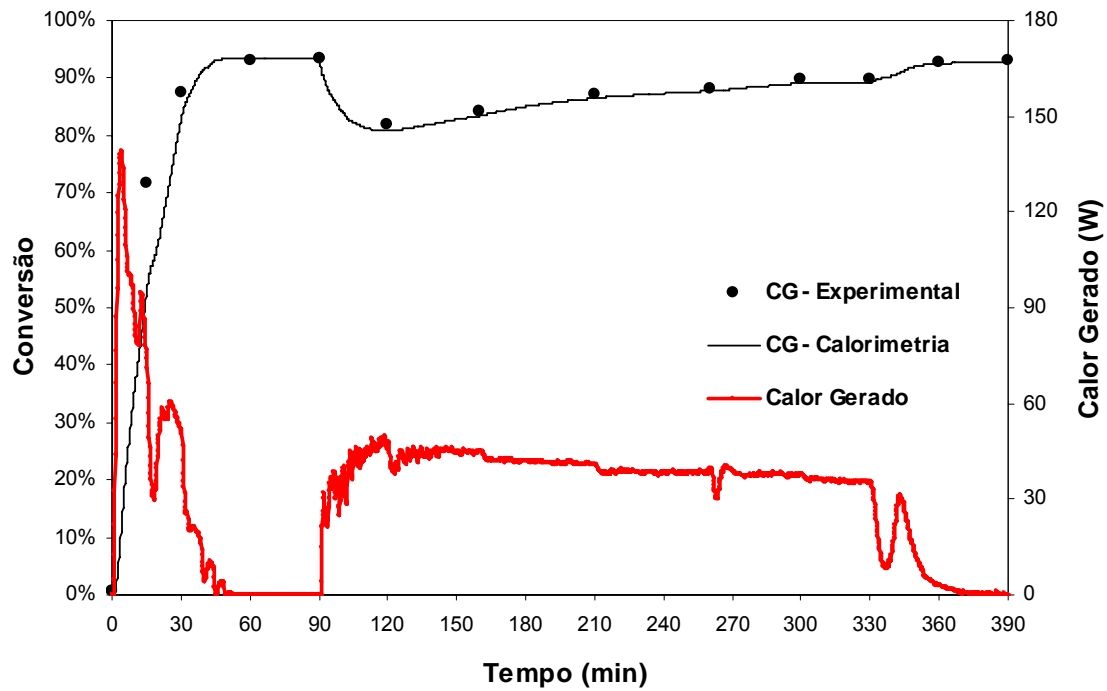


Figura 4.5 - Conversão global e calor gerado da reação R05 (processo semi-contínuo com 70% MMA / 30% VAc).

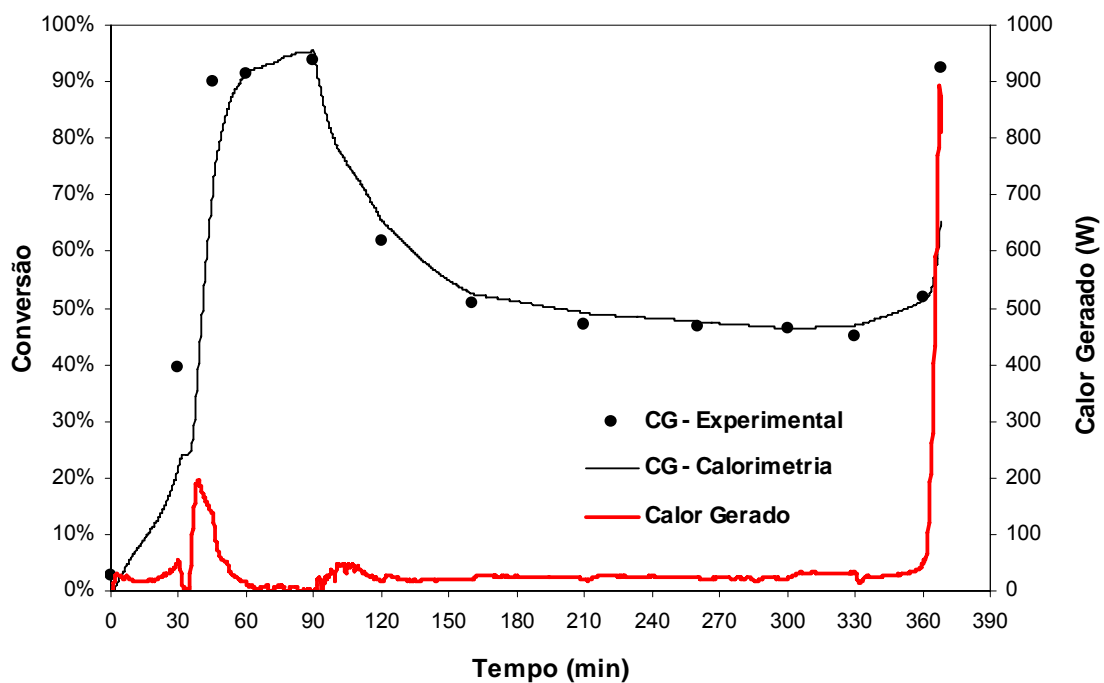


Figura 4.6 - Conversão global e calor gerado da reação R06 (processo semi-contínuo com 30% MMA / 70% VAc).

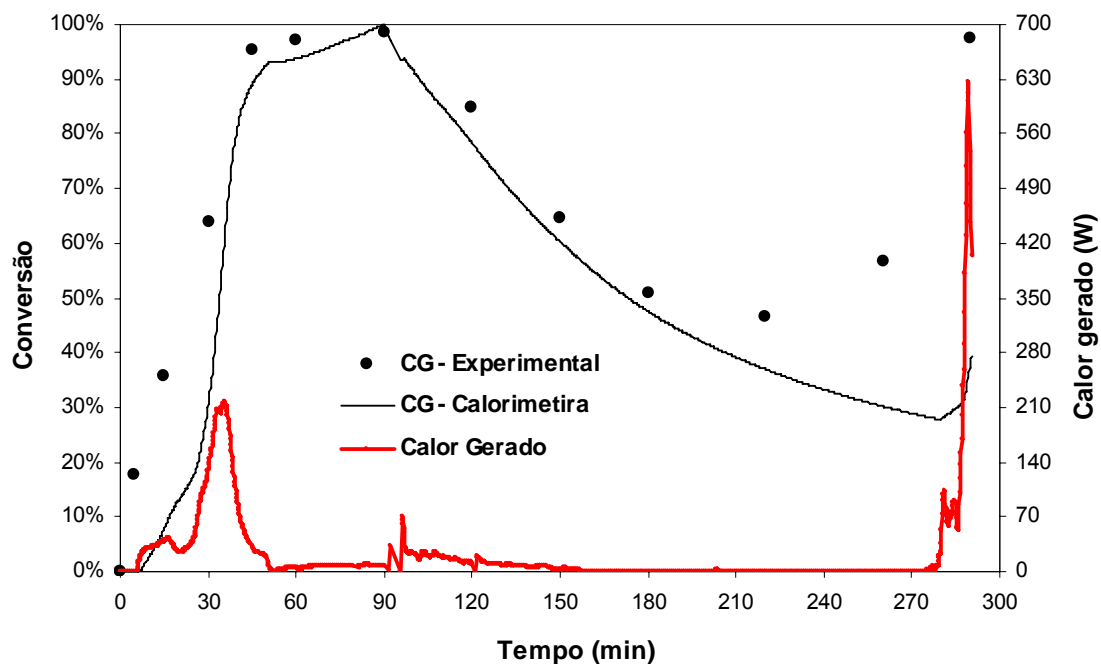


Figura 4.7 - Conversão global e calor gerado da reação R09 (processo semi-contínuo com 20% MMA / 80% VAc).

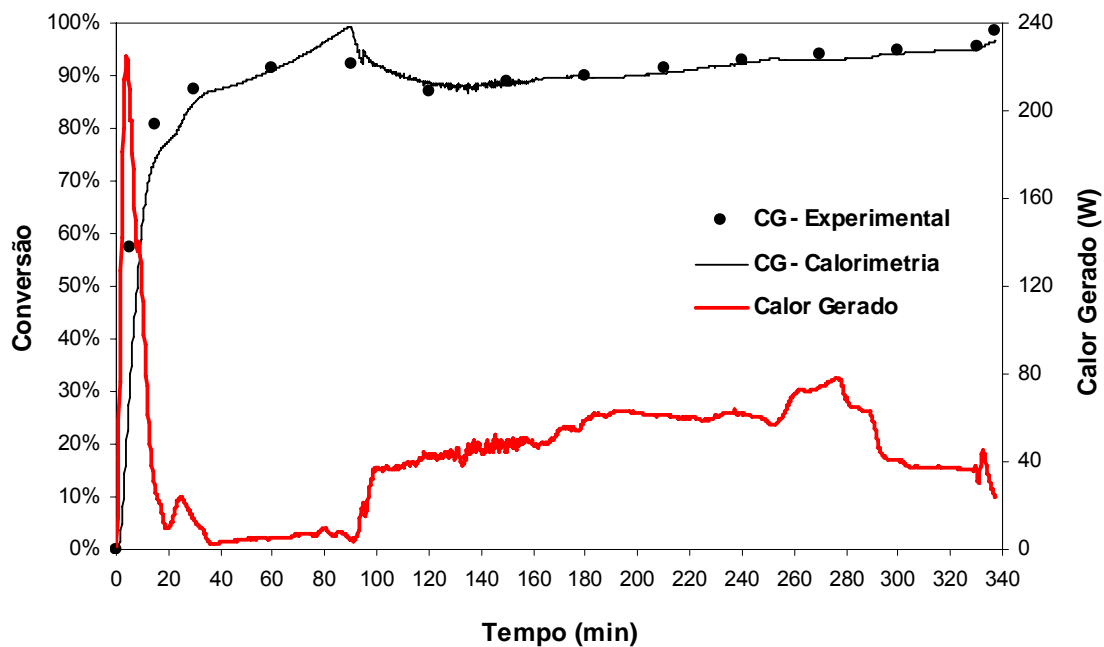


Figura 4.8 - Conversão global e calor gerado da reação R10 (processo semi-contínuo com 80% MMA / 20% VAc).

4.2.1. Influência das condições operacionais na obtenção de resultados através da calorimetria

Conforme pode ser observado nas figuras apresentadas anteriormente, algumas reações apresentam uma certa divergência entre os valores de conversão global determinados experimentalmente e aqueles calculados através do balanço de massa e energia descrito na seção 3.4. Isto ocorreu devido a utilização de dois banhos termostáticos com características técnicas diferentes, que foram descritas na seção 3.2.

Nas reações R02, R03, R05 e R06 (Figuras 4.1, 4.2, 4.5 e 4.6), que foram executadas utilizando o banho F08-C25 (alta vazão), percebe-se que os dados de conversão global calculados por calorimetria estão de acordo com os dados experimentais, enquanto que as reações R07, R08, R09 e R10 (Figuras 4.3, 4.4, 4.7 e 4.8), que foram realizadas com o banho DC10-K10 (baixa vazão), observa-se um desvio dos dados calculados por calorimetria em relação aos dados obtidos experimentalmente por gravimetria.

Para ilustrar de forma qualitativa a influência dos diferentes banhos utilizados no trabalho, a Figura 4.9 mostra uma comparação entre duas reações realizadas em processo batelada. Além das conversões globais calorimétricas e experimentais, esse gráfico também apresenta a relação Temperatura de entrada da camisa / Temperatura de saída da camisa (T_e / T_s) para cada reação.

Como pode ser notado, os dados de conversão global calorimétrica da reação R11, realizada com o banho DC10-K10, desviam-se dos dados experimentais, e esse desvio é mais acentuado quando a relação T_e / T_s afasta-se da unidade, o que não ocorre com a reação R01, realizada com o banho F08-C25. Fica claro, a partir dessa análise que quanto mais a relação T_e / T_s se afasta da unidade maior é a diferença de temperatura entre a entrada e a saída da camisa do reator, esse valor tem variação mais expressiva quando se trabalha com o banho de baixa vazão.

Esse fato compromete significativamente a obtenção dos dados de calor de reação e de conversão global calorimétrica, uma vez que a metodologia empregada nesses cálculos depende de várias hipóteses e

suposições, entre elas a de que a temperatura na camisa deve ser mantida constante (condições isoperibólicas).

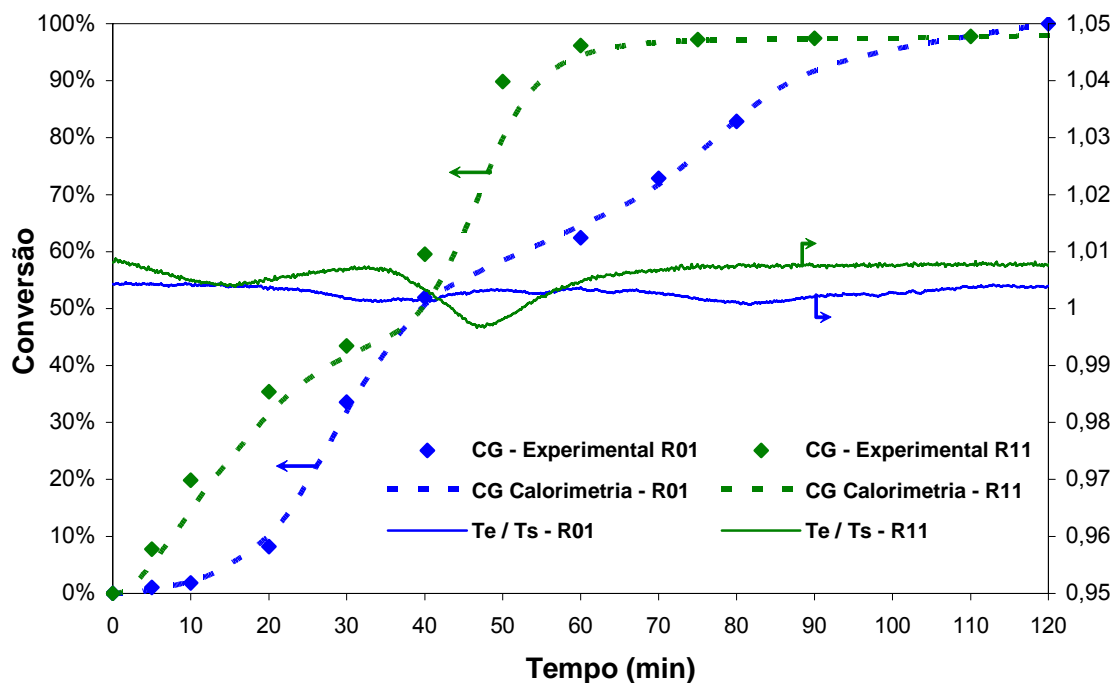


Figura 4.9 - Influência do banho termostático na conversão global calorimétrica das reações R01 (banho de alta vazão) e R11 (banho de baixa vazão).

A Figura 4.10 mostra essa mesma comparação para duas reações realizadas no processo semicontínuo. A reação R12 foi realizada com o banho DC10-K10, e apresenta cinética de reação característica dos sistemas ricos no monômero menos reativo (VAc) descrito anteriormente. A elevação acentuada na conversão global após o término da adição da pré-emulsão se deve à rápida reação do VAc acumulado no reator que, mesmo não sendo apresentado nesse gráfico, foi acompanhada de uma grande quantidade de calor liberado, ocasionando a perda da estabilidade coloidal do látex produzido.

Observa-se para essa reação o grande desvio existente entre os dados experimentais obtidos por gravimetria e os dados calculados utilizando-se a metodologia do balanço de massa e energia. A grande variação de temperatura existente na camisa do reator fica evidente observando-se a relação T_e / T_s

para essa reação.

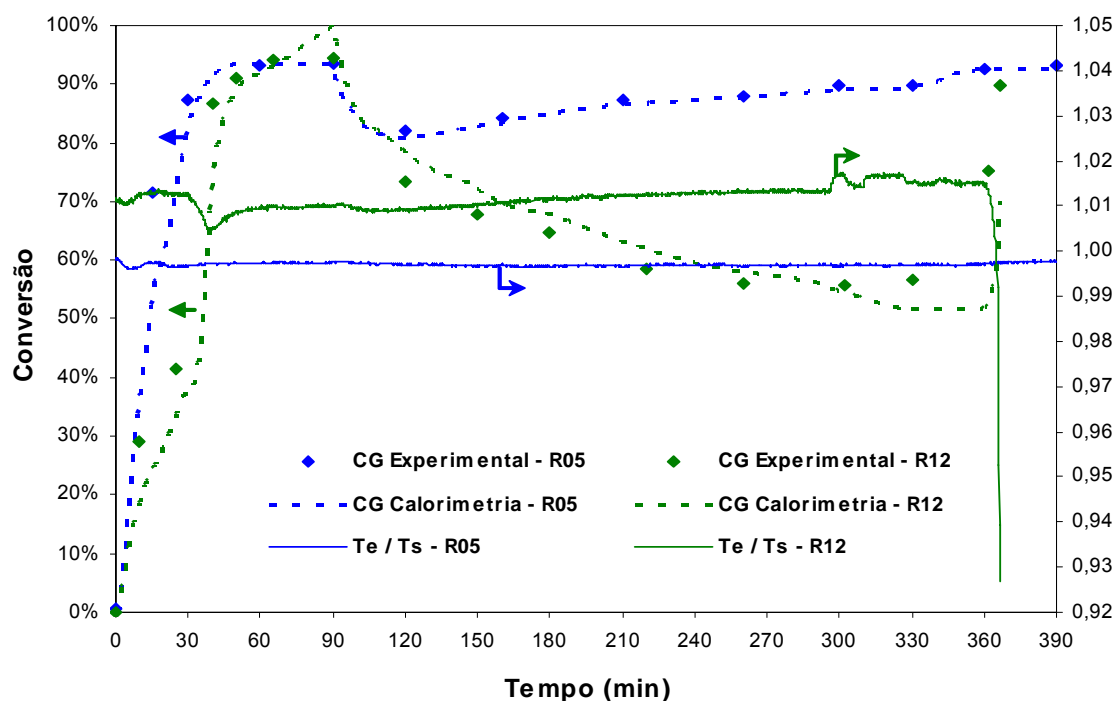


Figura 4.10 - Influência do banho termostático na conversão global calorimétrica das reações R05 (banho de alta vazão) e R12 (banho de baixa vazão).

A reação R05, cujo comportamento cinético foi discutido na seção anterior, foi realizada utilizando-se o banho F08-C25. Pode-se observar na Figura 4.10, que os dados de conversão calorimétrica estão de acordo com os dados experimentais. Pode ser comprovado, através da relação T_e / T_s dessa reação, que a variação de temperatura existente na camisa do reator é mínima, não afetando a obtenção dos resultados por calorimetria.

Fica claro que as hipóteses assumidas no balanço de massa e energia são de extrema importância na obtenção de resultados que correspondam à realidade do sistema estudado. Portanto, a utilização de um segundo banho, DC10-K10, que não tenha as características técnicas para atender às condições estabelecidas pela metodologia empregada compromete de forma significativa a qualidade das curvas de conversão global obtidas.

4.3. Obtenção do Calor de Reação e Conversão Global via RNA1

Em um primeiro momento foi realizada uma série de testes visando obter a topologia de rede que atendesse à necessidade de fornecer a estimativa do calor gerado pelas reações envolvendo esse sistema monomérico (MMA / VAc). Dentre as diversas arquiteturas possíveis para a construção da RNA1, a mais adequada, ou seja, a que apresentou melhores resultados para os conjuntos de teste, está representada na Tabela 4.4. Trabalhou-se com uma camada de entrada com oito variáveis independentes, duas camadas ocultas e uma camada de saída com uma variável dependente. Por ter sido utilizada a função de transferência linear na camada de saída, os dados de calor pertencentes ao conjunto de treinamento não foram normalizados, não sendo necessário também a recolocação dos dados gerados pela rede em sua forma normal.

Os dados das reações R04 e R14 foram escolhidos aleatoriamente para validar a capacidade de generalização e de previsão da rede treinada, isto é, para comporem o conjunto de teste. Os dados das demais reações compuseram o conjunto de treinamento e validação.

Tabela 4.4 - Topologia para a RNA1

Função de Transferência		Número de camadas ocultas	Número de neurônios na 1ª camada	Número de neurônios na 2ª camada	Tipo de normalização dos dados de entrada
Camadas ocultas	Camada de saída				
Log-sig	Linear	2	14	1	0,1 – 0,9

A Figura 4.11 e a Figura 4.12 apresentam as curvas de calor de reação obtidas pelas RNA1 para as reações R06 e R07, que fizeram parte do conjunto de treinamento. Como esperado, os resultados gerados por uma rede neural artificial, quando lhe são apresentados dados que fazem parte do conjunto de treinamento, estão de acordo com as respostas desejadas, apesar de alguns ruídos presentes.

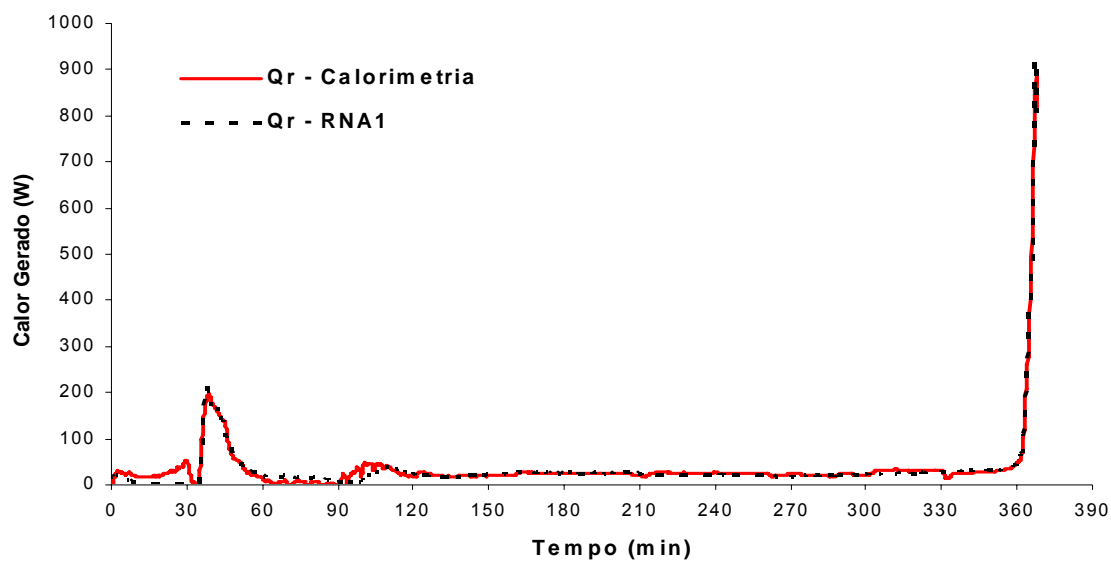


Figura 4.11 - Calor gerado pela reação R06 obtido pela RNA1.

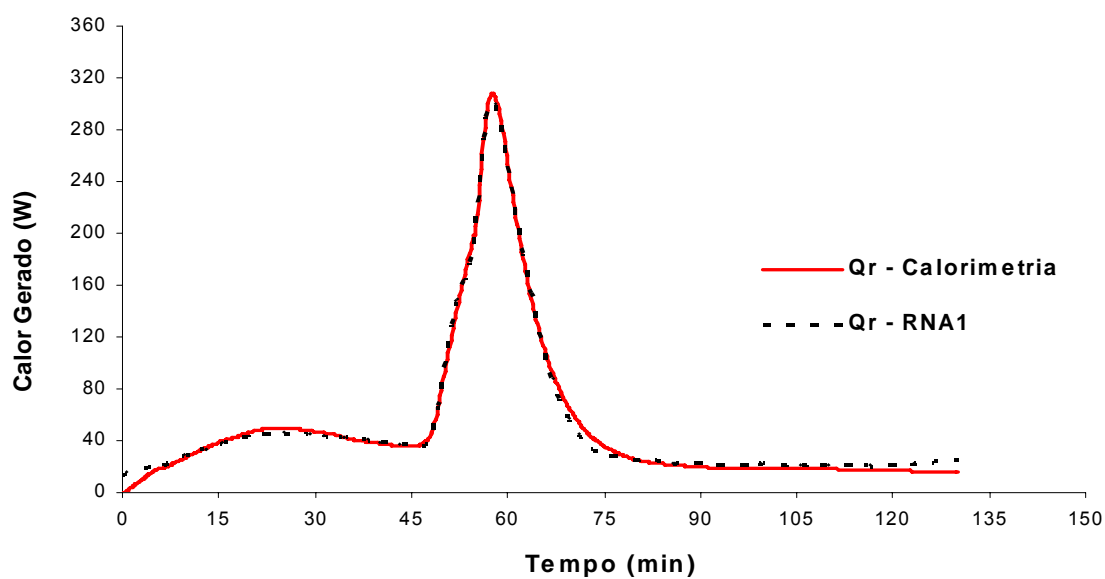


Figura 4.12 - Calor gerado pela reação R07 obtido pela RNA1.

Os dados de conversão global calculados utilizando-se a metodologia proposta por FÉVOTTE (1996), com os valores de calor de reação gerados pela RNA1, para as reações presentes no conjunto de treinamento estão de acordo com os resultados de conversão global experimental, como exemplificado na Figura 4.13 para a reação R03.

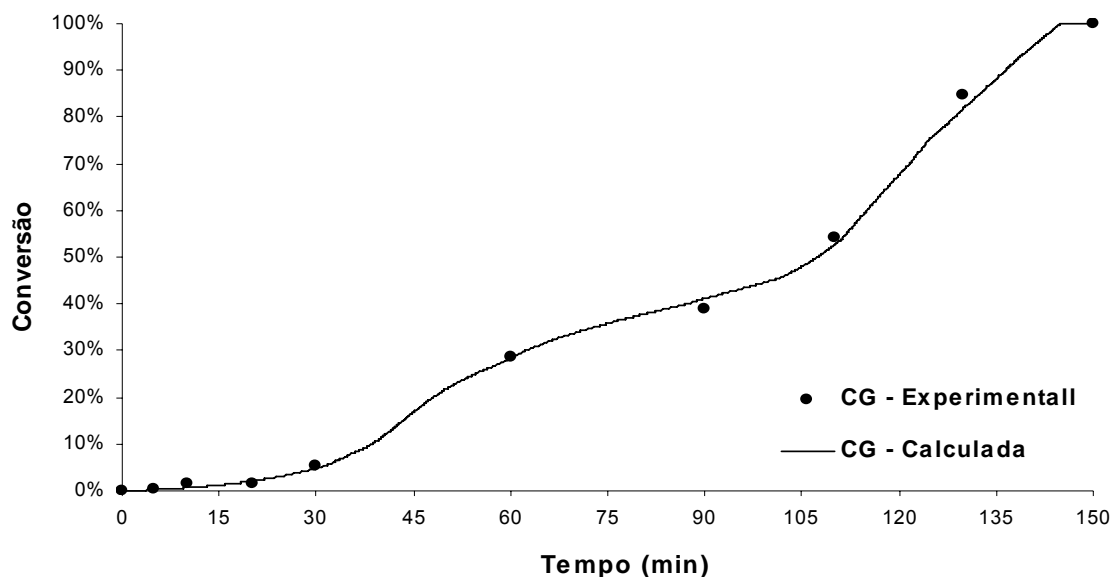


Figura 4.13 - Conversão global da reação R03 calculada a partir de dados de Qr gerados pela RNA1.

Todas as demais reações presentes no conjunto de treinamento apresentaram a mesma concordância entre os dados desejados e os dados obtidos, direta ou indiretamente, a partir da RNA1, ou seja, tanto o calor de reação quanto a conversão global calculada a partir dos dados de calor fornecidos pela rede. O fato de os dados dessas reações terem sido usados no treinamento das redes neurais artificiais utilizadas nesse trabalho, embora não permita que eles sejam usados como conjuntos de teste da rede, não prejudica a constatação da sua capacidade de generalização, pois como se sabe, durante o treinamento, não há memorização de dados, ao contrário, isso deve ser evitado para que não haja “*overfitting*”. O que na realidade acontece é que a rede treinada consegue extrair dos dados de treinamento relações que, à primeira vista, não são evidentes, o que a leva a produzir respostas coerentes com o fenômeno em questão (HAYKIN, 2001).

A Figura 4.14 apresenta os dados de calor gerado e conversão global para a reação R04, realizada em processo semicontínuo e de composição em massa com 50% de cada monômero. Como já mencionado, essa reação faz parte do conjunto de teste para validar a capacidade de generalização de rede, portanto não compõe o conjunto de treinamento. Pode-se observar que para

essa reação, a estimativa dos dados de calor gerado pela RNA1 apresenta algumas regiões de afastamento dos valores obtidos pelo método de Févotte (FÉVOTTE *et al.*, 1996b). Vale lembrar que os dados de calor para algumas reações pertencentes ao conjunto de treinamento tiveram sua determinação comprometida, por motivos já discutidos anteriormente, e mesmo assim a rede é capaz de reproduzir de maneira satisfatória o fenômeno observado. O erro de predição dos dados de calor se propaga para o cálculo da conversão global, como observado através da curva de conversão global calculada (Figura 4.14).

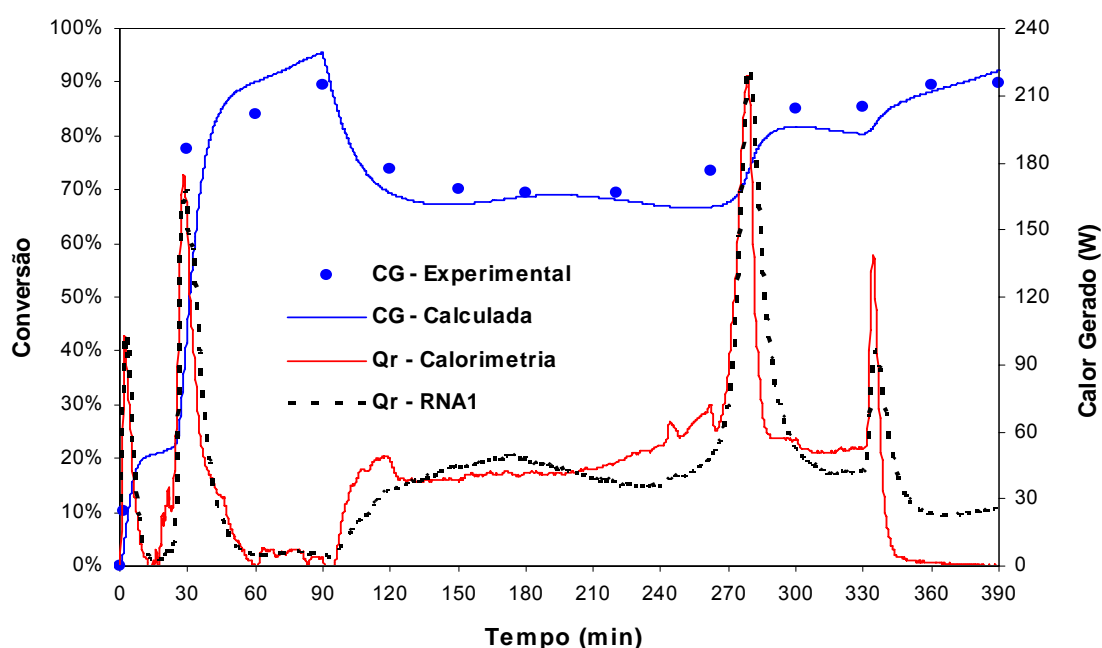


Figura 4.14 - Calor gerado e conversão global para a reação R04 (semi-contínuo com 50% MMA / 50% VAc).

Os dados de conversão global e calor gerado na reação R14, não pertencente ao conjunto de treinamento e realizada em processo semicontínuo com composição monomérica de 60% de MMA e 40% de VAc, são apresentados na Figura 4.15. Como na reação anterior, os dados de calor fornecidos pela RNA1 para essa reação também apresentam divergência, o mesmo acontecendo com a conversão global calculada.

Uma possibilidade para explicar o comportamento da RNA1, é o fato

dela ter sido treinada com dados de saída, ou seja o calor gerado, que não representam fielmente a realidade do fenômeno observado, devido à utilização do banho de baixa vazão, conforme já mencionado. NG e HUSSAIN (2004) já haviam relatado que uma exigência básica para a obtenção de uma rede com excelente capacidade de generalização são os dados experimentais que descrevem o fenômeno a ser mapeado. Em outras palavras, as redes neurais necessitam de uma grande quantidade de dados de boa qualidade para o seu treinamento.

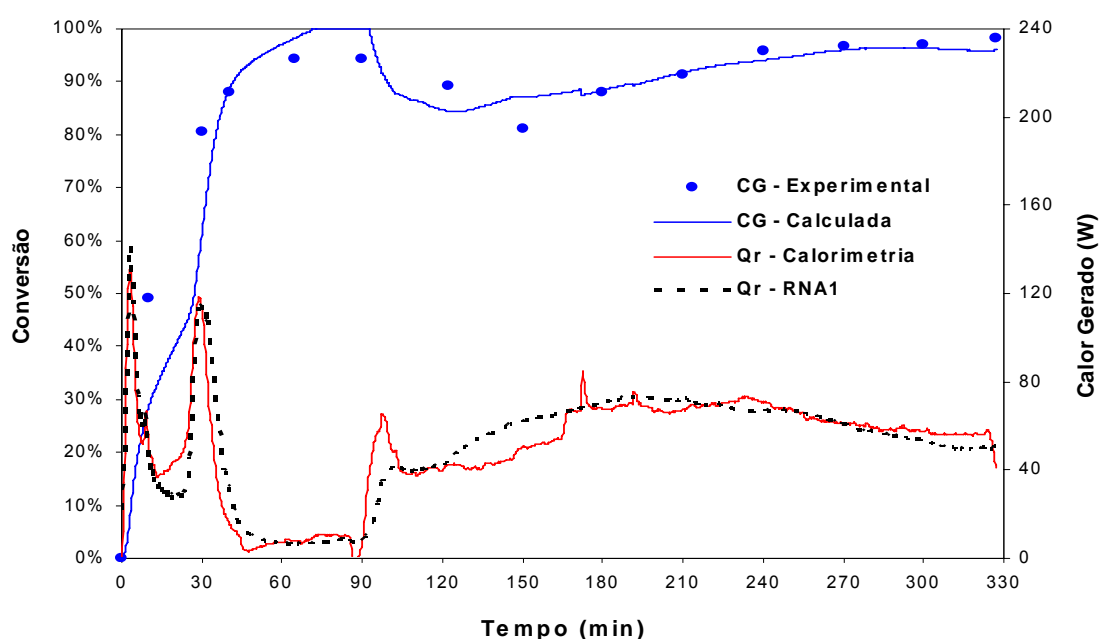


Figura 4.15 - Calor gerado e conversão global para a reação R14 (semi-contínuo com 60% MMA / 40% VAc).

Para uma comparação entre diferentes topologias de redes, a Figura 4.16 também apresenta os dados de calor gerado e conversão global para a reação R04, porém foi utilizada uma outra rede, denominada RNA1B, treinada utilizando a normalização dos dados entre 0,0 e 1,0. A topologia para esta rede está demonstrada na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Topologia para a RNA1B

Função de Transferência		Número de camadas ocultas	Número de neurônios na 1ª camada	Número de neurônios na 2ª camada	Tipo de normalização dos dados de entrada
Camadas ocultas	Camada de saída				
Log-sig	Linear	2	15	15	0,0 – 1,0

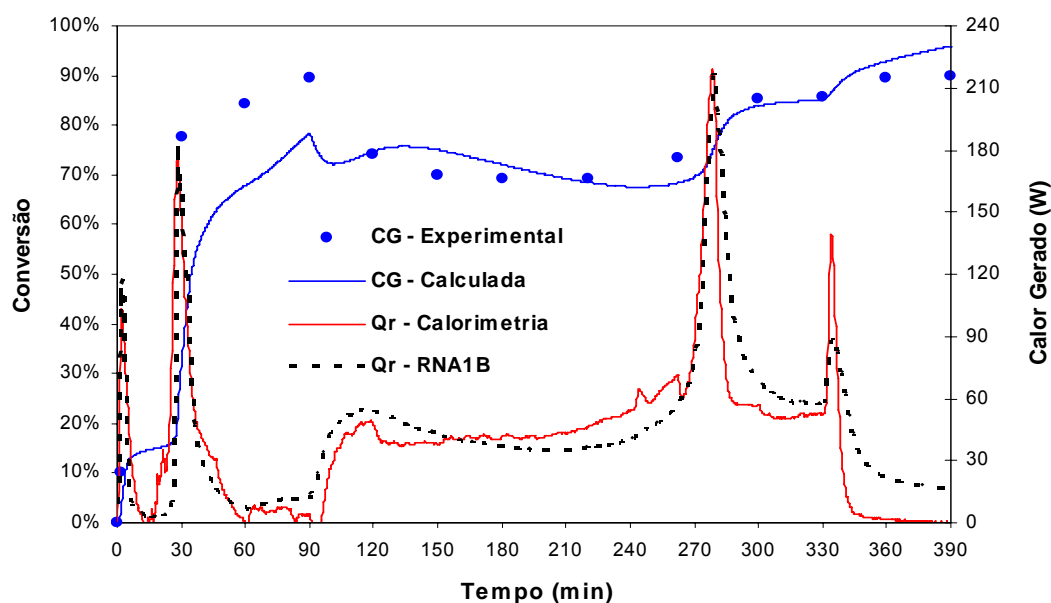


Figura 4.16 - Calor gerado e conversão global para a reação R04 obtidos pela RNA1B.

Pode ser observado que o número de neurônios existentes nas camadas ocultas não é um fator determinante na configuração de uma rede neural, entretanto, vale ressaltar que o número de neurônios em cada camada foi determinado empiricamente, ou seja, as redes contendo duas camadas ocultas foram treinadas variando-se o número de neurônios em cada camada de 1 a 15. Cada simulação com determinada arquitetura foi repetida 200 vezes com diferentes valores iniciais para os pesos (valores ajustáveis da rede).

Esse procedimento foi realizado com as diferentes funções de transferência e as diferentes possibilidades de normalização. Dentro dessa rotina padrão estabelecida para o treinamento das redes neurais, a normalização dos dados entre 0,1 e 0,9 com a função de transferência logística

sigmoidal apresentou, de uma forma geral, os melhores resultados. Esse recurso foi utilizado de forma bem sucedida por NOGUEIRA *et al.* (2004), pois pode-se evitar a região de saturação da função de ativação utilizada.

A Figura 4.17 também apresenta os resultados de calor de reação e conversão global para a reação R04. Neste caso utilizou-se uma rede, cuja topologia está descrita na Tabela 4.6, com uma camada oculta e função de transferência tangente sigmoidal. Outra característica dessa rede, denominada RNA1C, é o tamanho de seu conjunto de treinamento, que nesse caso foi constituído apenas com os dados das reações R01, R02, R03, R05 e R06, que foram realizadas utilizando-se o banho F08-C25 de alta vazão. Para o treinamento dessa rede, o número de neurônios da camada oculta foi variado de 1 a 15, e as redes que apresentaram melhores resultados foram selecionadas.

Tabela 4.6 - Topologia para a RNA1C

Função de Transferência		Número de camadas ocultas	Número de neurônios na camada oculta	Tipo de normalização dos dados de entrada
Camadas ocultas	Camada de saída			
Tan-sig	Tan-sig	1	12	-1,0 a +1,0

Tornou-se evidente, durante o desenvolvimento desse trabalho, a necessidade de ampliar o conjunto de treinamento de forma a conseguir um melhor mapeamento do sistema estudado e com isso uma rede neural com melhor capacidade de generalização.

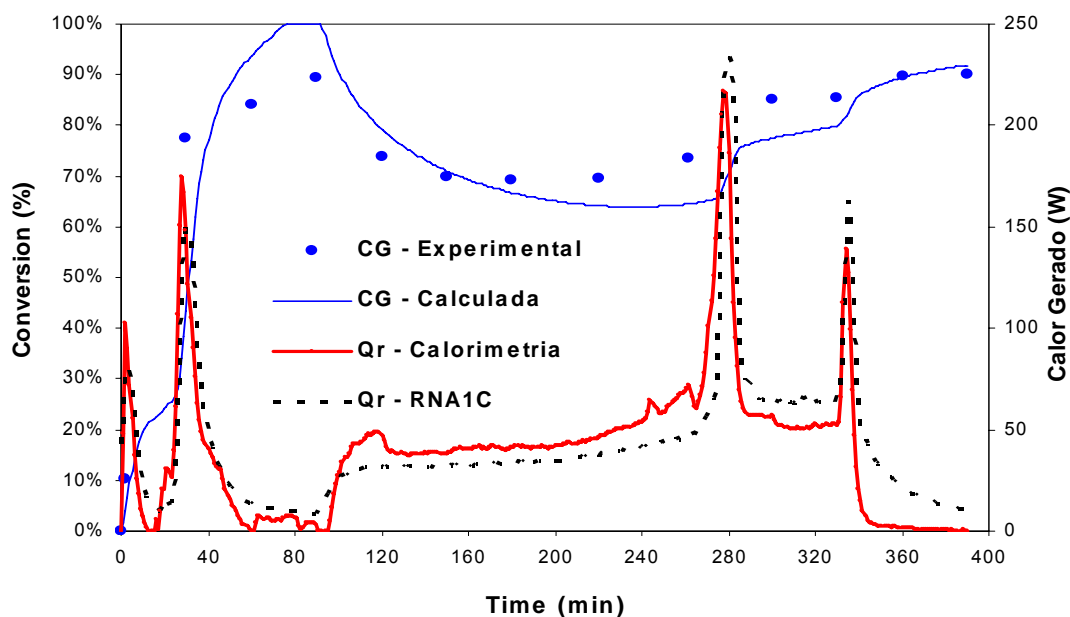


Figura 4.17 - Calor gerado e conversão global para a reação R04 obtidos pela RNA1C.

4.4. Obtenção das Conversões Individuais via RNA2

Nessa seção serão apresentados os resultados de conversão individual de polimerização obtidos através da RNA2. Dentre as arquiteturas avaliadas para a construção da RNA2, a que apresentou melhor capacidade de generalização está representada na Tabela 4.7. Trabalhou-se com uma camada de entrada com oito variáveis independentes, duas camadas ocultas e uma camada de saída com duas variáveis independentes, ou seja, as conversões individuais dos dois comonômeros. Também por ter sido utilizada a função de transferência linear na camada de saída, os dados de conversão individual (de saída) pertencentes ao conjunto de treinamento não foram normalizados, não sendo necessário também a recolocação dos dados gerados pela rede em sua forma normal.

Tabela 4.7 - Topologia para a RNA2

Função de Transferência		Número de camadas ocultas	Número de neurônios na 1ª camada	Número de neurônios na 2ª camada	Tipo de normalização dos dados de entrada
Camadas ocultas	Camada de saída				
Log-sig	Linear	2	15	8	0,1 – 0,9

As Figuras a seguir apresentam os dados de conversão individual, obtidos experimentalmente via cromatografia de fase gasosa, e os dados fornecidos pela RNA2 para algumas reações. Mesmo que o objetivo principal seja mostrar a capacidade da rede neural artificial em estimar os valores das conversões individuais, a curva de conversão global experimental será também apresentada com o propósito de demonstrar a deriva de composição existente para esse sistema monomérico, ou seja, o perfil de polimerização de cada monômero em relação ao perfil de polimerização global.

A Figura 4.18 e Figura 4.19 apresentam os resultados para as reações R08, realizada em processo batelada com composição monomérica de 80% MMA / 20% VAc, e R05, realizada em processo semicontínuo com composição de 70% MMA / 30% VAc. Como pode ser observado, nesse sistema a deriva de composição é muito acentuada, esse fato já foi amplamente discutido na literatura (GUYOT *et al.*, 1988; URRETABIZKAIA; ASUA, 1994; DUBÉ, 1995; McKENNA *et al.*, 1998; FÉVOTTE *et al.*, 1998a; SANTOS *et al.*, 2000) e está relacionado à já citada diferença de reatividade desses monômeros.

Essas duas reações, R08 e R05, pertencentes ao conjunto de treinamento, embora não podendo ser utilizadas como conjuntos de teste, evidenciam a capacidade de generalização da rede treinada, uma vez que os dados de treinamento não são “memorizados”, conforme já foi mencionado.

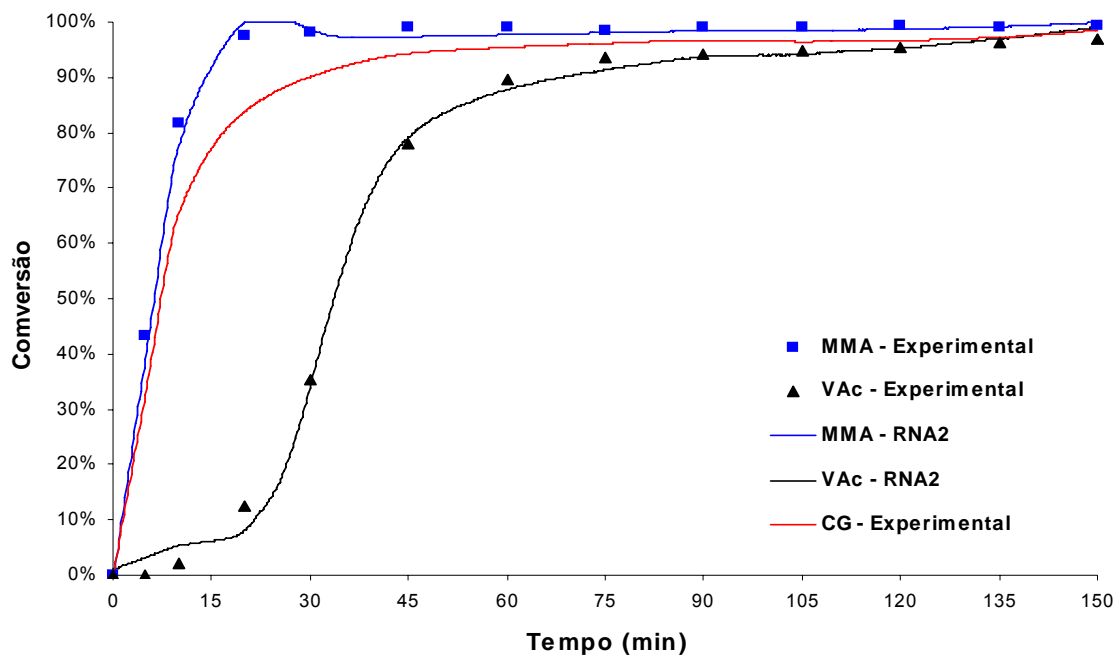


Figura 4.18 - Conversão individual para a reação R08 (batelada com 80% MMA / 20% VAc).

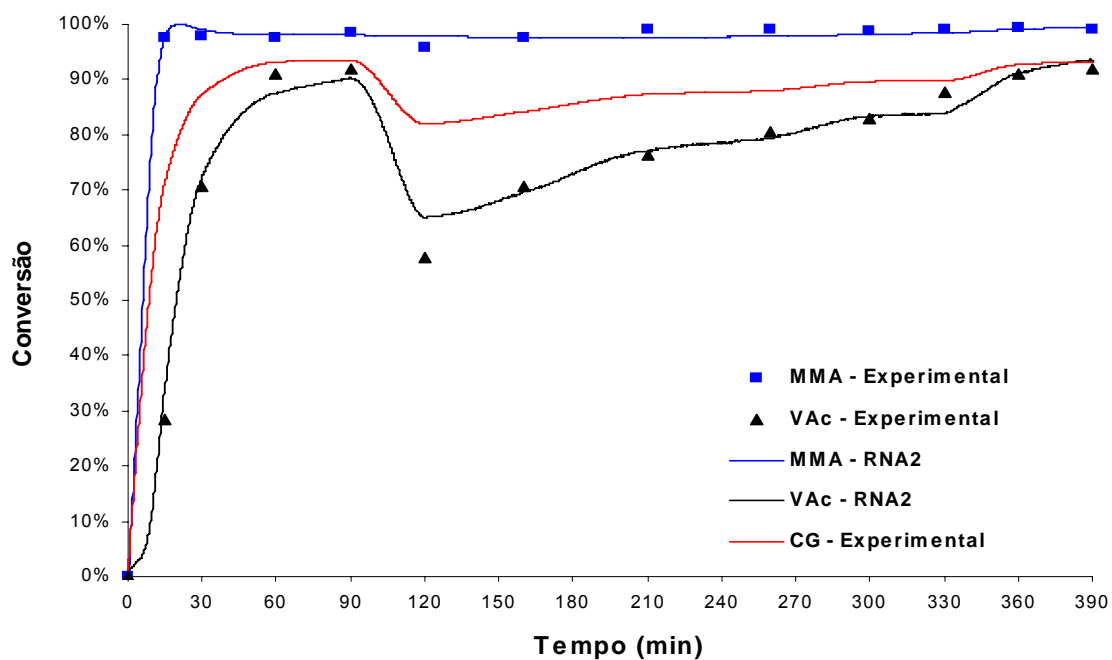


Figura 4.19 - Conversão individual para a reação R05 (semicontínuo com 70% MMA / 30% VAc).

A Figura 4.20 e Figura 4.21 apresentam os resultados de conversão individual para as reações R04 e R14 respectivamente gerados pela RNA2. Ambas foram realizadas em processo semicontínuo, porém com composição monomérica distintas; a R04 com 50% MMA / 50% VAc e a R14 com 60% MMA / 40% VAc.

Na Figura 4.20 pode ser observado o efeito de inibição do MMA causando o acúmulo do VAc no meio reacional. Esse efeito torna-se muito evidente durante a etapa de alimentação em semicontínuo, onde a conversão do VAc chega abaixo de 40%.

Nota-se que a rede prevê curvas de conversão individual muito coerentes com os dados experimentais e, nesse caso, já se pode falar em boa capacidade de generalização da rede, pois essas reações não participam do conjunto de treinamento. É importante ressaltar a capacidade da RNA2 em prever a conversão individual do VAc, que apresenta características de não linearidade mais acentuadas, principalmente quando se trata das reações realizadas em processo semicontínuo.

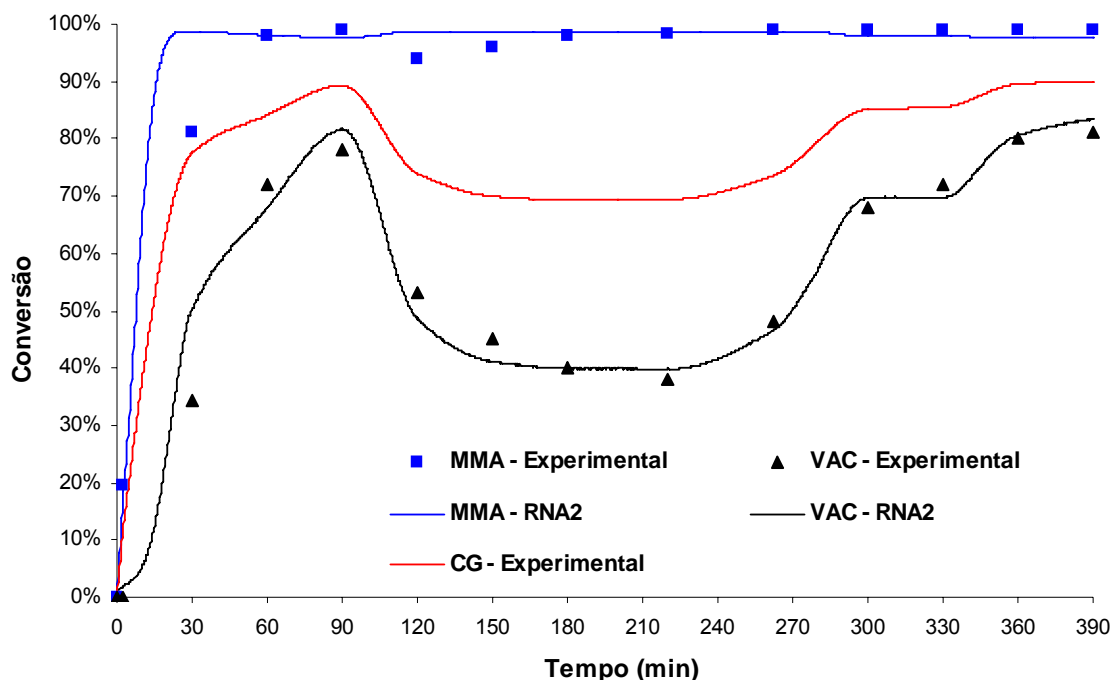


Figura 4.20 - Conversão individual para a reação R04 (semicontínuo com 50% MMA / 50% VAc).

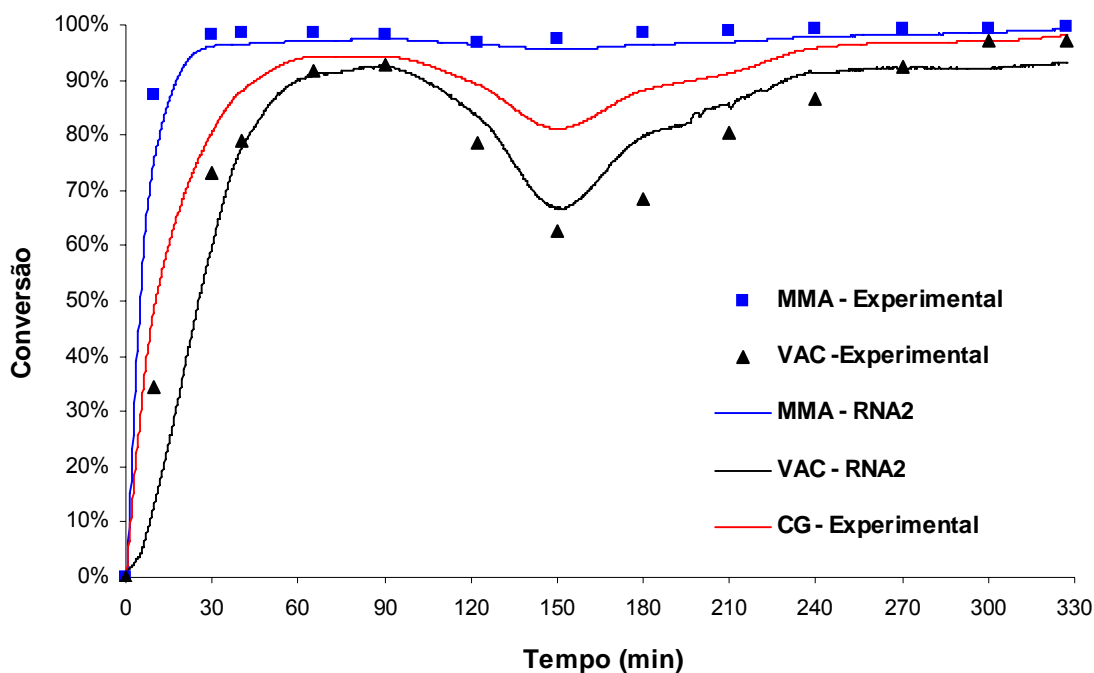


Figura 4.21 - Conversão individual para a reação R14 (semicontínuo com 60% MMA / 40% VAc).

Na Figura 4.21 nota-se que para a reação R14 de composição rica em MMA (60%), a deriva de composição, ou seja, a diferença entre a conversão dos monômeros ao longo da reação é menor, tendo em vista que o monômero mais reativo, o MMA, está em maior proporção fazendo que o acúmulo de VAc sem reagir seja menor, conforme já discutido anteriormente. Esse comportamento típico das reações com maior proporção de MMA também pode ser observado na Figura 4.19 para a reação R05 com 70% de MMA.

Todos os resultados de conversão individual fornecidos pela RNA2 até agora, foram obtidos utilizando-se a conversão global experimental das reações como variável de entrada na rede. Esse procedimento foi adotado para se avaliar a real capacidade da RNA2 em estimar as conversões individuais sem a influência de possíveis ruídos existentes nos dados de entrada.

A Figura 4.22 e a Figura 4.23 mostram as conversões individuais para as reações R04 e R14, respectivamente, fornecidos pela RNA2 utilizando como variável de entrada na rede os dados de conversão global calculados com os valores do calor de reação fornecidos pela RNA1. Como a discussão a respeito

do perfil de conversões individuais em relação à conversão global já foi apresentada anteriormente para essas reações, essa curva será suprimida dos gráficos.

Como já era esperado, os dados de conversões individuais fornecidos pela RNA2 nessas condições apresentam uma certa divergência em relação aos dados experimentais, principalmente para o VAc devido à sua característica de não linearidade ser mais acentuada.

Fica também evidente a grande influência da conversão global como variável de entrada no desempenho dessa rede, uma vez que divergências existentes nesses dados levaram a uma queda de qualidade nos dados estimados.

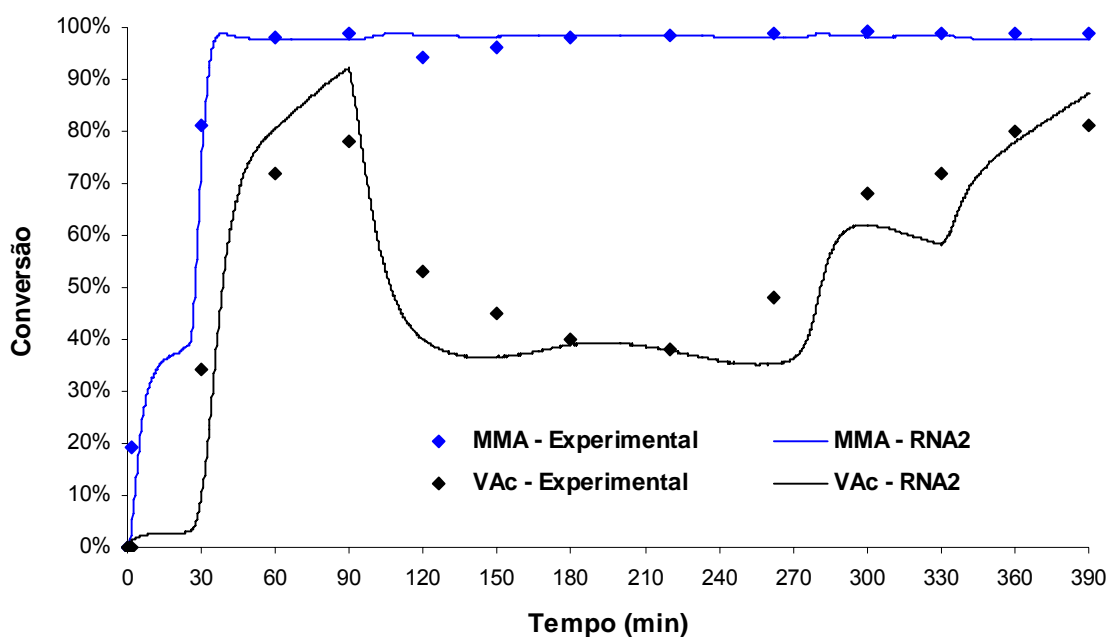


Figura 4.22 - Conversão individual fornecida pela RNA2 para a reação R04 utilizando a conversão global obtida a partir da RNA1.

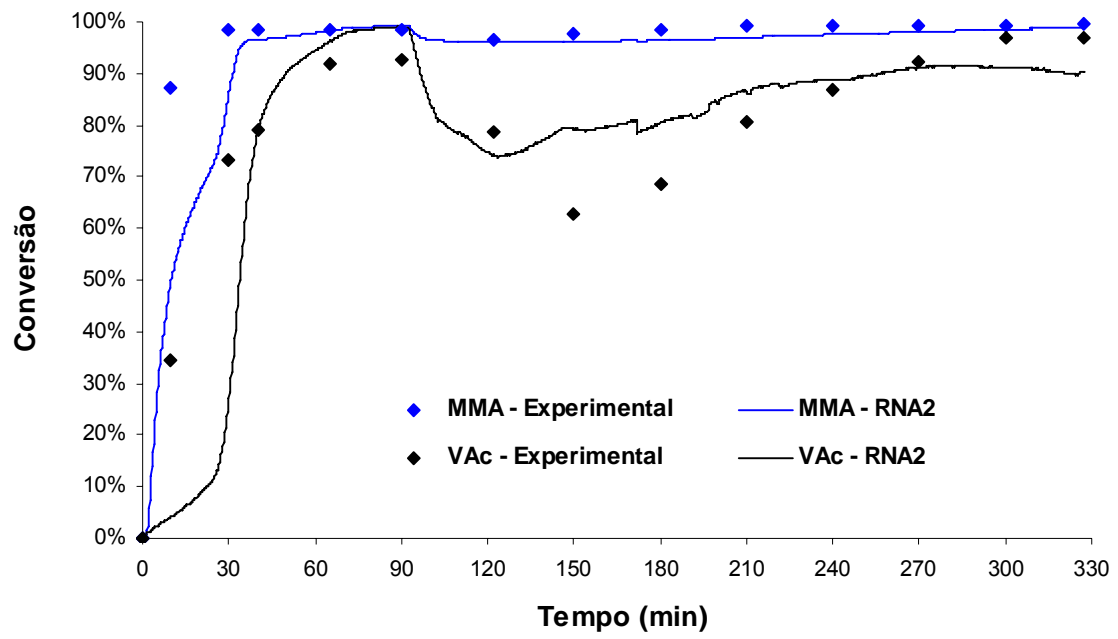


Figura 4.23 - Conversão individual fornecida pela RNA2 para a reação R14 utilizando a conversão global obtida a partir da RNA1.

CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES

Diante dos resultados demonstrados e discutidos no capítulo anterior, pode-se chegar às seguintes conclusões:

Para a obtenção das redes neurais artificiais que atendessem aos objetivos do trabalho alguns aspectos foram considerados importantes. Primeiramente, o aumento do conjunto de treinamento em relação um trabalho precursor, de cinco reações para doze reações, foi fundamental para que se pudesse conseguir um melhor mapeamento do sistema estudado. Dessa forma foi possível melhorar a performance de treinamento, e com isso gerar redes neurais com melhores capacidades de generalização.

A utilização da normalização dos dados entre 0,1 e 0,9 para a função logística sigmoide, com o objetivo de se evitar a região de saturação da função de ativação utilizada, apresentou os melhores resultados na rotina de treinamento utilizada.

A qualidade dos dados utilizados no conjunto de treinamento é, sem dúvida, um dos fatores mais importantes que influenciam, e de forma significativa, na obtenção de redes neurais com excelentes capacidades de generalização. Esse fato se tornou muito evidente principalmente na confecção da RNA1.

As hipóteses assumidas no balanço de massa e energia, entre elas a de que a temperatura na camisa deve ser mantida constante (condições isoperibólicas), são de extrema importância na obtenção de resultados que correspondam à realidade do sistema estudado. Portanto, a utilização de um segundo banho, DC10-K10, que não tenha as características técnicas para atender às condições estabelecidas pela metodologia empregada na obtenção dos valores de calor de reação compromete de forma significativa a qualidade dos dados pertencentes ao conjunto de treinamento.

Mesmo diante das divergências presentes no conjunto de treinamento, as redes neurais artificiais apresentaram desempenho satisfatório na predição dos valores de calor de reação, o que levou a uma curva de conversão global

bem razoável.

As curvas de conversão individual estimadas pela RNA2 são muito coerentes com os dados experimentais e, nesse caso, já se pode falar em boa capacidade de generalização da rede, principalmente para a predição da conversão individual do VAc, que apresenta características de não linearidade mais acentuadas, especialmente quando se trata das reações realizadas em processo semicontínuo. Para essa rede, ficou demonstrada sua enorme dependência quanto à qualidade dos dados de conversão global utilizados.

A partir do desenvolvimento desse trabalho, conclui-se que é possível a utilização de um sistema baseado em redes neurais artificiais no monitoramento “on-line” da composição do copolímero, assim como a implementação de um sistema para o controle, em tempo real, dessa propriedade.

CAPÍTULO 6: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGATONOVIC-KUSTRIN, S.; BERESFORD, R. Basic concepts of artificial neural network (ANN) modelling and its application in pharmaceutical research. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 22, p. 717–727, 2000.

ALFREY, J. T.; GOLDFINGER, G. **J. Chem. Phys.**, v.12, p. 205. 1944.

ALVAREZ, E.; RIVEROL, C.; NAVAZA, J. M.; Control of chemical processes using neural networks: implementation in a plant for Xylose production. **ISA Transactions**, v. 38, p. 375-382, 1999.

AMARAL, M. and ASUA, J. M. Synthesis of large, high-solid-content latexes by miniemulsion polymerization. **Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry**, v. 42, n. 17, p. 4222-4227. 2004.

ARBINA, L. L.; ASUA, J. M. High-solids-content batch miniemulsion polymerization. **Polymer**, v. 33, p. 4832–4837. 1992.

ARBINA, L. L.; BARANDIARAN, M. J.; GUGLIOTTA, L. M.; ASUA, J. M. **Aiche Journal**, v. 38, n. 1, p. 143-148, 1997.

ASSIS, A. J., **Tese de Doutorado**, Unicamp, Campinas, Brasil, 2001.

ASUA, J.M.; MASA, J. A.; FORCADA, J. **Polymer**, v. 34, p. 2853 - 2859, 1993.

ASUA, J.M.; MASA, J.A.; LOPEZ DE ARBINA, L. **Journal of Appl. Polym. Sci.**, v. 48, p. 205 - 213, 1993.

ASUA, J. M. Miniemulsion polymerization. **Prog. Polym. Sci.** v. 27, p. 1283 – 1346. 2002.

ASUA, J. M. editor. Polymeric dispersions. Principles and Applications. Dordrecht: Kluwer, 1997.

ARZAMENDI, G.; ASUA, J.M. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 30, p.1342-1350, 1991.

ARZAMENDI, G.; d'ANJOU, A.; GRAÑA, M.; LEIZA, J. R.; ASUA, J. M. Model Reduction in Emulsion Polymerization Using Hybrid First Principles / Artificial Neural Networks Models, 2a. **Macromolecular Theory and Simulations**, v. 14, p. 125 - 132. 2005.

BARANDIARAN, M. J.; ARBINAL, L. L. de; CAL, J. C. de la; GUGLIOTTA, L. M.; ASUA, J. M. **J. Appl. Pol. Sci.**, v. 55, p. 1231-1239, 1995.

BERBER, R. **Chem. Eng. Res. Des.**, v. 74(A1), p. 3-20, 1996.

BEUERMANN, S.; BUBACK M. Rate coefficients of free-radical polymerization deduced from pulsed laser experiments. **Progress in Polymer Science**, v. 27, p. 191-254, 2002.

BHAGAR, P. An introduction to neural nets. **Chem. Eng. Prog.**, v. 86, n.55, 1990.

BILLMEYER, F. W. **Textbook of Polymer Science**. 3^a ed. New York, Wiley-Interscience Publication, 1984. p. 49 - 125.

BONARDI, C. **Thèse de Doctorat en Matériaux Polymères et Composites**, 215p, Université Claude Bernard - LYON I, France, 1987.

BOUTTI, S.; CRAILLAT, C.; MCKENNA, T. F. High solids content emulsion polymerisation without intermediate seeds. Part I. Concentrated monomodal látices. **Polymer**, v. 46, p. 1189 – 1210, 2005a.

BOUTTI, S.; CRAILLAT, C.; MCKENNA, T. F.; High solids content emulsion polymerisation without intermediate seeds. Part II. In situ Generation of bimodal látices. **Polymer**, v. 46, p. 1211 – 1222, 2005b.

BOUTTI, S.; CRAILLAT, C.; MCKENNA, T. F.; High solids content emulsion polymerisation without intermediate seeds. Part III. Reproducibility and influence of process conditions. **Polymer**, v. 46, p. 1223 – 1234, 2005c.

BURUAGA, I. S.; ECHEVARRÍA, A.; ARMITAGE, P. D.; CAL, J. C. de la; LEIZA, J. R., ASUA, J. M. **AIChE Journal**, v.43, n. 4, p. 1069-1081, 1997a.

BURUAGA, I. S.; ARMITAGE, P. D.; LEIZA, J. R.; ASUA, J. M. **Aiche Journal**, v. 43, n. 4, 1997b.

- BURUAGA, I. S.; ARMITAGE, P. D.; LEIZA, J. R.; ASUA, J. M. **Ind. Eng. Res.**, v. 36, p. 4243-4254, 1997c.
- CAIS, R. E.; FARMER, R. G.; HILL, D. J. T.; O.DONNELL, J. H. **Macromolecules**, v. 12, p. 835. 1979.
- CHANBARD, G. **Control of monomer sequence distribution: strategic approaches based on novel insights in atom transfer radical copolymerisation**. Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven, 2000. p. 12 – 37.
- CHIANG, T.C.; GRAILLAT, C.; GUILLOT, J.; PHAM, Y.T.; GUYOT, A. J. **Polym. Sci. Polym. Chem.**, v. 15, p. 2961-2970, 1977.
- COOTE, M. L.; DAVIS, T. P. **Prog. Polym. Sci.**, v. 24, p. 1217. 1999.
- CYBENKO, G. **Mathematics of Control Signals and Systems**, v. 2, p. 303, 1989.
- DEBELAK, H.; NI, k.; HUNKELER. D. **J. Appl. Polym. Sci.**, v.63, p. 761-772, 1997.
- DERKS, E. P. P. A; BECKERS, M. L. M.; MELSSSEN, W. J.; BUYDENS, L. M. C. Parallel processing of chemical information in a local area network—II. A parallel cross-validation procedure for artificial neural networks. **Computers & Chemistry**, v. 20, n. 4, p. 439-448, 1996.
- DINSMORE, R. P. **The Goodyer & Rubber Co.** U.S. Pat. 1,732,795, 1929.
- DITTMAR, R.; OGONOWSKI, Z.; DAMERT, K. **Chem. Eng. Sci.**, v. 46, n. 10, p. 2679-2689, 1991.
- DUBÉ, M.A.; PENLIDIS, A. A systematic-approach to the study of multicomponent polymerization kinetics - butyl acrylate methyl-methacrylate vinyl-acetate .3. emulsion homopolymerization and copolymerization in a pilot-plant reactor. **Polymer International**, v. 37, n. 4, p. 235-248, 1995.
- DUBÉ, M.A.; PENLIDIS, A. **Polym. Int.**, 37, 235, 1995a.
- EL-AASSER, M.S.; LEIZA, J.R.; SUDOL, E.D. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 64, p. 1797 - 1809, 1997.

EMILIE, B. **Ph.D. Dissertation**, Université Claude Bernard, Lyon, France 1984.

FERNANDES, F. A. N.; LONA, L. M. F. Development of Polymer Resins using Neural Networks. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, n. 3, p. 164-170, 2002.

FÉVOTTE, G.; BARUDIO, I.; McKENNA, T. F. **Computers Chem. Engng.**, v. 20, Suppl., p. S581-S586, 1996a.

FÉVOTTE, G.; BARUDIO, I.; GUILLOT, J. An adaptive inferential measurement strategy for on-line monitoring of conversion in polymerization processes. **Thermochimica Acta**, v. 289, p. 223-242, 1996b.

FÉVOTTE, G.; McKENNA, T. F.; OTHMAN, S.; SANTOS, A. M. **Computers Chem. Engng.**, v. 22, Suppl., p. S443-S449, 1998a.

FÉVOTTE, G.; McKENNA, T.-F.; SANTOS, A.M. **Chemical Engineering Science**, v. 53, n. 12, p. 2241-2256, 1998b.

FÉVOTTE, G.; McKENNA, T.-F.; OTHMAN, S.; HAMMOURI, H. **Chem. Engng. Sci.**, v. 53, n. 4, p. 773, 1998c.

FITCH, R.M. **Emulsion Polymers and Emulsion Polymerization**, Ed. D.R. Basset e A.E. Harnielec, ACS Symposium Series, v. 165, n. 105, 1981.

FITCH, R.M.; TSAI, C.H. **Polymer Colloids**, Ed. R.M. Fitch, New York, Plenum Press, 1971.

FLORY, P. J. Mechanism of Vinyl Polymerizations. **J. Am. Chem. Soc.** v. 59, p. 241-253. 1937.

FREIRE, F. B., McKENNA T. F., OTHMAN, S., GIUDICI, R. A new approach to the joined estimation of the heat generation by a semicontinuous emulsion polymerization Q_r and the overall heat exchange parameter UA . **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 21, n. 02, pp. 293-305, 2004.

FUKUDA, T.; KUBO, K.; MA, Y.D. **Prog Polym. Sci.**, v. 17, p. 875. 1992.

GALVÁN, I.M.; ISASI, P.; ZALDÝVAR, J.M. PNNARMA model: an alternative to phenomenological models in chemical reactors. **Engineering Applications of Artificial Intelligence**, v. 14, p. 139-154, 2001.

- GARDON, J. L. Evidence for and against concentration gradients in polymerizing latex particles. **Journal of Polymer Sci. Part A : Polymer Chem.** v. 11, p. 241 - 251, 1973.
- GARSON, G. D. Interpreting neural network connection weights, **Artificial Intelligence Expert**, v. 6, p. 47-51, 1991.
- GERRENS, H. Uber den geleffekt bei der emulsions polymerization von styrol. **Z. Elektrochem**, v. 60, p. 400 - 404, 1956.
- GILBERT, R.G. **Emulsion Polymerization: A Mechanistic Approach**, p.190, Academic Press, London, 1995.
- GILBERT, R.G.; FEENEY, P.J.; NAPPER, D.H. Surfactante-free emulsion polymerization: predictions of the coagulative nucleation theory. **Macromolecules**, v. 20, p. 2922,1987.
- GILBERT, R. G., NAPPER, D. H., Theoretical analysis of rates of emulsion polymerization. **Journal Chem. Soc. Faraday Transactions I**, v. 70, p. 391 - 399, 1974.
- GIORDANI, D. S. **Estudo comparativo entre observador de estado não-linear de alto ganho e calorimetria associada a redes neurais artificiais para previsão de composição de copolímeros produzidos em emulsão com altos teores de sólidos.** Tese (Doutorado em Engenharia Química), Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2003.
- GIORDANI, D. S.; LONA, L. M. F.; McKENNA, T. F.; KRÄHENBÜHL, M. A.; SANTOS, A. M. Artificial Neural Networks Associated to Calorimetric Measurements Used as Method to Predict Polymer Composition os High Solid Content Emulsion copolymerization. **Macromolecular Materials Engineering**, v. 290, p. 485 - 494. 2005.
- GOODALL, A. R.; WILKINSON, M. C.; HEARN, J. Mechanism of emulsion polymerization of styrene in soap-free systems. **Journal of Applied Polymer Sci.** v. 15, p. 2193, 1977.
- GRAILLAT, C.; GUYOT, A. High Solids Vinyl Acetate Polymers from Miniemulsion Polymerization. **Macrom.**, v. 36, n. 17, p. 6371–6377. 2003.

GUGLIOTTA, L. M.; LEIZA, J. R.; AROTÇARENA, M.; ARMITAGE, P. D.; ASUA, J. M. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 34, p. 3899-3906, 1995.

GUYOT, A.; CHU, F.; GRAILLAT, C. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 70, p. 2667 - 2677, 1988.

GUYOT, A.; CHU, F.; SCHNEIDER, M.; GRAILLAT, C.; McKENNA, T. F. High solid content latexes. **Progress in Polymer Science**, v. 27, n. 8, p. 1573-1615. 2002.

GUYOT, A.; GUILLOT, J.; PICHOT, C.; RIOS-GUERRERO, L. **ACS Symposium Series**, v. 165, p. 415-436, 1981.

HAGAN, M. T.; MENHAJ, M. B. Training Feed-forward Networks with Marquardt algorithm, **IEEE Trans. Neural Networks**, v. 5, n. 6, p. 989-993, 1995.

HAM, G.E. **J. Polym. Sci.**,v. 14, p. 87, 1954.

HAMIELEC, A. E.; MacGREGOR, J. F.; PENDILIS, A. **Makromol. Chem., Macromol. Symp.**, v. 10, n. 11, p. 521, 1987.

HANNA, R.J. **Ind. Eng. Chem.**, v. 49, p. 208-209, 1957.

HARKINS, W.D., A General Theory of the Mechanism of Emulsion Polymerization. **J.Am.Chem.Soc.**, v. 69, p. 1428, 1947.

HAWARD, R. N. Polymerization in a system of discrete particles. **Journal of Polymer Sci.** v. 4, P. 273-238, 1949.

HAYKIN, S. **Neural Networks – A Comprehensive Foundation**. Second edition, London: Prentice Hall, 1999.

HAYKIN, S. **Redes Neurais Princípios e Práticas**, 2^a. Edição, Porto Alegre : Editora Bookman, 2001.

HORNIK, K. Some new results on neural network approximation. **Neural Networks**, v. 6, p. 1069-1072, 1993.

HUSSAIN, M. A. Review of the applications of neural networks in chemical process control – simulation and online implementation. **Artificial Intelligence in Engineering**, v. 13, p. 55-68, 1999.

INGLEZ DE SOUZA, A. M. F. **Simulação do Processo de Polimerização em Emulsão Usando Modelo com Distribuição de Tamanho de Partículas.** Dissertação de Mestrado, EPUSP, São Paulo, 1999.

KOHONEN, T. **Self-Organisation and Associative Memory.** Berlin: Springer Verlag, 1988.

KURODA C.; KIM, J. Neural network modeling of temperature behavior in an exothermic polymerization process. **Neurocomputing**, v. 43, p. 77–89, 2002.

LANDAU, R. N., **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 33, n. 4, p. 814-820, 1994.

LEIZA, J.R.; SUDOL, E.D. and EL-AASSER, M.S. Preparation of high solids content poly(n-butyl acrylate) latexes through miniemulsion polymerization. **J. Appl Polym Sci**, v.64, p. 1797–1809. 1997.

LISSANT, K. J. **Emulsions and Emulsion Technology : Part II.** New York : Marcel Dekker, 1974. Vol. 6

LOVEL P. A., EL-AASSER M. S. **Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers.** New York: John Wiley Sons, 1997.

LUTHER, M.; HUECK, C. **I.G. Farbenindustrie A. G. U. S. Pat. 1,860,681,** 1932.

LUTHER, M.; HUECK, C. **I.G. Farbenindustrie A. G. U. S. Pat. 1,846,07,8,** 1932

MAYO, F. R.; LEWIS, F. M. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 66, p. 1594. 1944. apud CHANBARD, G. **Control of monomer sequence distribution: strategic approaches based on novel insights in atom transfer radical copolymerisation.** Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven, 2000. p. 12 – 37.

McANANY, D.E. Practical applications of artificial neural networks in chemical process development. **ISA Transactions**, v. 32, p. 333-337, 1993.

McCULOCH, W.S.; PITTS, W. **A logical of ideas immanent in nervous activity.** Bull. Math. Biophys. v. 5, p. 115-133, 1943.

McKENNA, T. F.; OTHMAN, S.; FÉVOTTE, G.; SANTOS, A. M.; HAMMOURI, H. Berlin: Wiley-VCH, 1998. p. 567-576. **DECHEMA Monographien**, v. 134.

- McMANUS, N. T.; DUBÉ M. A.; PENDILIS, A. **Polym. React. Engng**, v. 7, p. 602-609, 1999.
- MEAD, R. N.; POEHLEIN, G. W. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 27, p. 2283-2293, 1988.
- MEERT, K.; RIJCKAERT, M. Intelligent Modelling in the Chemical Process Industry with Neural Networks: a Case Study. **Computer Chem. Engng.**, v. 22 Suppl., p. S587-S593, 1998.
- MERZ, E.; ALFREY, J. T.; GOLDFINGER, G. **J. Polym. Sci.**, v. 1, p. 75. 1946.
- MOSEBATCH M., REICHERT K. H. Adiabatic reaction calorimetry for data acquisition of free-radical polymerizations. **Journal of Applied Polymer Science.**, v. 66, n. 4, p. 673-681, 1997.
- NASCIMENTO, C. A. O.; GIUDICI, R.; GUARDANI, R. Neural network based approach for optimization of industrial chemical processes. **Computers and Chemical Engineering**, v. 24, p. 2303–2314, 2000.
- NG, C. W.; HUSSAIN, M. A. Hybrid neural network – prior knowledge model in temperature control of a semi-batch polymerizations process. **Chemical Engineering and Processing**, v. 43, p. 559 - 570. 2004.
- NOGUEIRA, A. L.; LONA, L. M. F.; MACHADO, R. A. F. Continuous Polymerization in Tubular Reactors with Prepolymerization: Analysis Using Two-Dimensional Phenomenological Model and Hybrid Model with Neural Networks. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 91, p. 871 - 882. 2004.
- OHSHIMA, M.; TANIGAKI, M. Quality Control Of Polymer Production Processes. **Journal Of Process Control**, v. 10, p. 135-148, 2000.
- OTHMAN, N. S.; FÉVOTTE, G.; MCKENNA, T. F. Biobjective control of emulsion polymerizations: control of the polymer composition and the concentration of monomer in the polymer particles. **Chemical Engineering Journal**, v. 98, p. 69-79, 2004.
- OTHMAN, N.; SANTOS, A.M.; FEVOTTE, G.; MCKENNA, T. F. **Macromol. Symp.**, 150, p. 109-114, 2000.

OTHMAN, S.; BARUDIO, I.; FÉVOTTE, G.; McKENNA, T. F.; **Polymer Reaction Engng.**, 1998.

O'TOOLE, J. T. Kinetics of emulsion polymerization. **Journal of Applied Polymer Sci.** v. 9, p. 1291-1297, 1965.

PEPERS, M. L. H. **On-line monitoring and control of copolymerizations : a road map for the use of non-invasive on-line Raman spectroscopy.** Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven, 2004. p. 1 – 22.

PERRY, R.H.; CHILTON, C.H. **Manual de Eng. Química**, 5^a ed. 1980.

PRIEST, W. J. **Journal Physics Chem.**, v. 56, p. 1077, 1974.

PSICHOGIOS, D. C.; UNGAR, L. H. **Aiche Journal**, v. 38, n. 10, 1992.

RAMIREZ-BELTRAN, N. D.; JACKSON, H. Application of neural networks to chemical process control. **Computers & Industrial Engineering**, v. 37, p. 387-390, 1999.

RAY, W.H.; GALL, C.E. **Macromolecules**, v. 2, p. 425-428, 1969.

REGENASS, W. **Chimia**, v. 51, p. 189-200, 1997.

ROE, C. P.; BRASS, P. D. The rate of particle growth in persulfate initiated emulsion polymerization. **Journal of Polymer Sci.** v. 24, P. 401 - 416, 1957.

ROSA; L.V. de la; SUDOL; E. D.; EL-AASER, M. S.; KLEIN, A. **J. Polym. Sci.: Part A: Polymer Chem.**, v. 34, p. 461-473, 1996.

ROSA, L.V. de la; SUDOL, E. D.; EL-AASER, M. S.; KLEIN, A. **J. Polym. Sci.** v. 37, p. 4073-4089, 1999a.

ROSA, L.V. de la; SUDOL, E. D.; EL-AASER, M. S.; KLEIN, A. **J. Polym. Sci.: Part A: Polymer Chem.**, v. 37, p. 4066-4072, 1999b.

RUMELHARDT, D.E.; HINTON, G.; WILLIAMS, R.W., **Parallel Distributed Processing: Explorations in the Microstructures of Cognition**, Cambridge, EUA: MIT Press, 1986. V. 1.

SALDIVAR, E.; DAFNIOTIS, P.; RAY, W. H. **Macromol. Chem. Phys.**, v. 38, n. 2, p. 207-225, 1998.

SANTOS, A. M., **Etude de la Copolymerisation en Emulsion du Styrene avec L'Acrylate de n-Butyle en Presence des Acides Acrylique et Methacrylique: Effet du pH sur le Mecanisme de Polymerisation et sur les Proprietes des Copolymeres.** Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard, Lyon, France, 150 f., 1996.

SANTOS, A. M.; FÉVOTTE, G.; OTHMAN, N.; OTHMAN, S.; McKENNA, T. F. On-line monitoring of methyl methacrylate-vinyl acetate emulsion copolymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 75, n. 13, p. 1667 – 1683. 2000.

SCHMIDT, C. U.; REICHERT, K. H. **Chem. Eng. Sci.**, v. 48, n. 8, p. 2133-2137, 1988.

SCHNEIDER, M.; CLAVERIE, J.; GUYOT, A.; McKENNA, T. F. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 84, n. 10, p. 1878–1896. 2002.

SCORAH, M. J.; HUA, H.; DUBÉ, M. Bulk and solution copolymerization of methyl methacrylate and vinyl acetate. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 82, n. 5, p. 1238-1255, 2001.

SHAVLIK, J. W. **A Framework for combining symbolic and neural learning.** CSTR-92-1123, University of Wisconsin, 1992. Disponível em <http://www.cs.wisc.edu/trs.html>.

SMITH, M. **Neural Networks for Statistical Modeling**, New York: Van Nostrand Reinhold, 1993.

SMITH, W.V.; EWART, R.H. **Journal of Chemistry and Physics**, v. 16, p. 592, 1948.

SOROUSH, M.; KRAVARIS, C. **Aiche Journal**, v. 38, n. 9, p. 1429-1447, 1992.

SOROUSH, M.; KRAVARIS, C. **Aiche Journal**, v. 39, n. 12, p. 1920-1937, 1993.

STOCKMAYER, W. H. Note on the kinetics of emulsion polymerization. **Journal of Polymer Sci.** v. 24, p. 314-317, 1957.

TAUER, K.; MULLER, H.; SCHELLENBERG, C.; ROSENGARTEN, L.; **Colloid and Surface A.**, v. 153, p. 143-151, 1999.

TIAN, Y.; ZHANG, J.; MORRIS, J. Optimal control of a batch emulsion copolymerisation reactor based on recurrent neural networks models. **Chemical Engineering and Processing**, v. 41, p. 531-538, 2002.

TIRRELL, D. A. In **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**, : New York: Wiley, 1986. Vol. 4, p. 192.

TSAI, P.F.; CHU, J. Z.; JANG. S.S.; SHIEH, S.S. Developing a robust model predictive control architecture through regional knowledge analysis of artificial neural networks. **Journal of Process Control**, v. 13, p. 423–435, 2002.

UCHIDA, T.; SURIANARAYMANAN, M.; WAKAKURA, M.; TOKIOKA, H. **J. Chem. Eng. Japan**, v. 31, n. 6, p. 960-968, 1998.

UGELSTAD, J.; HANSEN, F. K. Particle nucleation in emulsion polymerization II. Nucleation in emulsifier-free systems investigated by seeded polymerization. **Journal Polymer Sci. : Polymer Chem.**, v. 17, p. 3033 - 3045, 1979.

UNZUÉ, M.J. and ASUA, J.M. Semicontinuous miniemulsion terpolymerization: Effect of the operation conditions. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 49, p. 81 - 90, 1993.

URRETABIZKAIA A.; ASUA J. M. High solids content emulsion terpolymerisation of vinylacetate, methylmethacrylate, and butylacrylate. I. Kinetics. **J Polym Sci. Polym Chem.**, v. 32. p. 1761-1788, 1994a.

URRETABIZKAIA A.; ASUA J. M. High solids content emulsion terpolymerisation of vinylacetate, methylmethacrylate, and butylacrylate II. Open loop composition control. **Journal of Polymer Science**, v. 32, p.1779-1788, 1994b.

YE, K.; FUJIOKA, K.; SHIMIZU, K. Efficient control of fed-batch bakers' yeast cultivation based on neural networks. **Proc. Control Qual.**, v. 5, p. 245-250, 1994.

YU, D.L.; GOMM, J.B. Implementation of neural network predictive control to a multivariable chemical reactor. **Control Engineering Practice**, v. 11, n. 11, p. 1315-1323, 2003.

WANG, H.; OH, Y.; YOON, E.S. Strategies for modelling and control of nonlinear chemical processes using neural networks. **Computers Chem. Engng.**, v. 22 Suppl., p. S823-826, 1998.

WIELAND, R.; LEIGHTON, R. Geometric analysis of neural networks capabilities. **1st IEEE Int. Conf. on Neural Networks**, v. 3, p. 385, San Diego, 1987.

XIONG, Q.; JUTAN, A. Grey-box modelling and control of chemical processes. **Chemical Engineering Science**, v. 57, p. 1027-1039, 2002.

ZEAITER, J.; GOMES V. G.; ROMAGNOLI J. A.; BARTON G.W. Inferential conversion monitoring and control in emulsion polymerisation through calorimetric measurements. **Chemical Engineering Journal**, v. 89, p. 37-45, 2002.

ZHANG, J.; MORRIS, A.J.; MARTIN, E.B.; KIPARISSIDES, C. Prediction of polymer quality in batch polymerisation using robust neural networks. **Chemical Engineering Journal**, v. 69, p. 135 -143, 1998.

ZHANG, Z. and FRIEDRICH, K. Artificial neural networks applied to polymer composites: a review. **Composites Science and Technology**, v. 63, p. 2029 - 2044. 2003.

ZORZETTO, L. F. M.; MACIEL FILHO, R.; WOLF-MACIEL, M. R. Process modelling development through artificial neural networks and hybrid models. **Computers and Chemical Engineering**, v. 24, p. 1355-1360, 2000.

ZURPAN, J.; GASTEIGER, J. **Neural Networks for Chemists**, New York: VHC, 1993.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)