



COMPORTAMENTO CAÓTICO EM REATORES CONTÍNUOS DE POLIMERIZAÇÃO EM SOLUÇÃO VIA RADICAIS LIVRES

Keila Klem Rodrigues

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador(es): José Carlos Costa da Silva Pinto
Príamo Albuquerque Melo Jr.

Rio de Janeiro
Março de 2011

COMPORTAMENTO CAÓTICO EM REATORES CONTÍNUOS DE POLIMERIZAÇÃO
EM SOLUÇÃO VIA RADICAIS LIVRES

Keila Klem Rodrigues

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE)
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. José Carlos Costa da Silva Pinto, D.Sc.

Prof. Príamo Albuquerque Melo Jr., D.Sc.

Prof.^a Cláudia Ossanai Ourique, D.Sc.

Prof. Maurício Bezerra de Souza Jr., D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2011

Rodrigues, Keila Klem

Comportamento caótico em reatores contínuos de polimerização em solução via radicais livres / Keila Klem Rodrigues. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2011.

XIII, 325 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Príamo Albuquerque Melo Jr.

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2011.

Referências Bibliográficas: p. 292-296.

1. Polimerização via radicais livres. 2. Modelagem do reator de polimerização. 3. Análise de bifurcações. I. Pinto, José Carlos da Silva *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

A Deus, pela
graça alcançada.

A André, que sempre me
apoiou e me compreendeu.

À minha família,
pelo amor e incentivo.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar minha sincera gratidão aos meus dois orientadores, José Carlos Pinto e Príamo Melo Jr., pela oportunidade concedida, por tudo que me ensinaram, marcando minha vida profissional e pessoal, pela confiança e amizade.

Eu gostaria de agradecer ao pessoal do LMSCP, especialmente a galera da G130, que sempre me tratou com muito carinho e respeito, me auxiliando nos momentos de dúvidas e me encorajando nos momentos de nervosismo.

Agradeço especialmente aos meus amigos e colegas de laboratório Cauê Costa, Pedro Falcão, Isaias Rosa, João Severo, Kese Freitas, André Alberton e Fabrício Thiengo, pela ajuda e amizade durante todo o tempo que passei no laboratório, compartilhando conhecimento com essa galera muito fera.

Muito obrigada à CAPES e ao CNPq pelo suporte financeiro durante todo o desenvolvimento deste trabalho.

Quero agradecer a André França, por todo o apoio e estímulo de cada dia. Obrigada pela paciência, compreensão e carinho. Que Deus permita estarmos sempre unidos, meu amor.

Agradeço à minha família, em especial aos meus pais, Daura e Manoel, e minha irmã, Sheila, por todo o apoio e incentivo nos momentos em que mais precisei.

Agradeço pela atenção e boa vontade dos funcionários da secretaria do PEQ, sempre prontos a nos ajudar.

Agradeço a todos os professores do Programa de Engenharia Química da COPPE, pelo aprendizado e oportunidade.

Agradeço também aos meus queridos e inesquecíveis professores da Escola de Química, pelos quais tenho muito carinho, admiração e gratidão.

A todos os meus amigos, da Igreja e do GEAL, muito obrigada pelo imenso carinho e ânimo.

Enfim, não tenho nem palavras para agradecer ao criador de tudo e Nosso Pai, Deus, e a Jesus Cristo por todas as lutas e conquistas, alegrias e vitórias de minha vida. Obrigada pela paz e amor, que vem de ti e de meus irmãos.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

COMPORTAMENTO CAÓTICO EM REATORES CONTÍNUOS DE POLIMERIZAÇÃO EM SOLUÇÃO VIA RADICAIS LIVRES

Keila Klem Rodrigues

Março/2011

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto
Príamo Albuquerque Melo Jr.

Programa: Engenharia Química

Apresenta-se um estudo detalhado sobre a dinâmica e estabilidade de reatores contínuos de polimerização do tipo tanque agitado, aplicados em processos em solução via mecanismo cinético de radicais livres. Nesta dissertação de mestrado, observou-se, numericamente, que esta classe de reatores pode apresentar comportamento não linear complexo. Para uma grande variedade de monômeros e iniciadores utilizados em sistemas reais de polimerização, foram encontrados múltiplos estados estacionários, oscilações periódicas e caos. Os resultados obtidos, a partir das simulações do reator, utilizando-se um modelo matemático genérico para representar esses sistemas, possibilitaram a realização de uma análise geral dos fenômenos dinâmicos encontrados nessa classe de reatores. A partir desses resultados, foi possível concluir que dinâmica complexa é um comportamento intrínseco dos reatores contínuos de polimerização em solução via radicais livres, uma vez que eles podem ocorrer independentemente do tipo de iniciador e monômero utilizados, para uma faixa considerável dos parâmetros de operação.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

CHAOTIC BEHAVIOR IN CONTINUOUS STIRRED TANK FREE-RADICAL
SOLUTION POLYMERIZATION REACTORS

Keila Klem Rodrigues

March/2011

Advisors: José Carlos Costa da Silva Pinto
Príamo Albuquerque Melo Jr.

Department: Chemical Engineering

A detailed study about the dynamics and stability of continuous stirred tank polymerization reactors (CSTR) is presented, applied in solution processes via free-radical kinetic mechanism. In this dissertation, it was found numerically that this class of reactors can show highly complex nonlinear behavior. For a large variety of monomers and initiators, used in real polymerization systems, multiple steady states, periodic oscillations and chaos were observed. Results obtained from reactor simulations using a generic mathematical model for this particular polymerization system made it possible to carry out a general analysis of the reactor dynamics. Obtained results showed that complex dynamics constitutes an intrinsic behavior for polymerization reactions performed in CSTRs via free-radical mechanism, since they can occur independently of the initiator and monomer used and within a wide range of the operating parameters.

ÍNDICE

CAPÍTULO I	1
1. INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II	4
2. MOTIVAÇÃO E FUNDAMENTOS TEÓRICOS	4
2.1. MOTIVAÇÃO	4
2.2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS SOBRE DINÂMICA DE SISTEMAS NÃO LINEARES E TEORIA DE BIFURCAÇÕES	8
2.2.1. SOLUÇÃO ESTACIONÁRIA OU PONTO DE EQUILÍBRIO.....	12
2.2.2. SOLUÇÃO PERIÓDICA OU CILO LIMITE	15
2.2.3. SOLUÇÃO CAÓTICA OU ATRATOR ESTRANHO.....	24
CAPÍTULO III	27
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
3.1. INTRODUÇÃO.....	27
3.2. ESTADO DA ARTE.....	27
3.3. CONCLUSÃO	39
CAPÍTULO IV	41
4. MODELAGEM MATEMÁTICA E METODOLOGIA	41
4.1. CINÉTICA DE POLIMERIZAÇÃO VIA RADICAIS LIVRES	41
4.2. MODELAGEM MATEMÁTICA DO REATOR	42
4.3. METODOLOGIA	47
4.3.1. PARTE 1.....	47
4.3.2. PARTE 2.....	55
4.3.3. PARTE 3.....	60
4.3.4. PARTE 4.....	65
4.3.5. PARTE 5.....	67
4.3.6. PARTE 6.....	68
CAPÍTULO V	69
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
5.1. INTRODUÇÃO.....	69
5.2. INVESTIGANDO O COMPORTAMENTO DINÂMICO DO REATOR	69
5.2.1. CASO 18.....	69
5.2.2. CASO 72.....	78
5.2.3. CASO 109.....	85
5.2.4. CASO 12.....	91
5.2.5. CASO 50.....	103
5.2.6. CASO 78.....	114
5.2.7. CASO 84.....	124
5.2.8. CASO 91.....	133
5.2.9. CASO 100.....	143
5.2.10. CASO 22.....	152
5.2.11. CASO 49.....	166
5.2.12. CASO 4.....	176
5.2.13. CASO 16.....	185
5.2.14. CASO 83.....	194
5.2.15. CASO 32.....	210
5.2.16. CASO 34.....	220

5.2.17. CASO 56.....	226
5.2.18. CASO 77.....	240
5.2.19. CASO 95.....	252
5.2.20. CONSTANTE DE FEIGENBAUM.....	266
5.2.21. RESUMO.....	267
5.3. INVESTIGANDO O COMPORTAMENTO DOS PARÂMETROS.....	268
CAPÍTULO VI.....	288
6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	288
6.1. CONCLUSÕES.....	288
6.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	290
CAPÍTULO VII.....	292
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	292
APÊNDICE A.....	297
APÊNDICE B.....	322

NOMENCLATURA

A	Parâmetro relativo à concentração de iniciador na alimentação	-
A_T	Área de troca térmica do reator	cm ²
B_1	Parâmetro relativo à capacidade de troca térmica	-
C_p	Capacidade calorífica da mistura	cal/g/K
D	Parâmetro relativo ao tempo de residência	-
f	Fator de eficiência do iniciador	-
G	Parâmetro relativo à medida da exotermicidade da reação	K
I	Molécula de iniciador	-
K_1	Velocidade específica da etapa de iniciação	1/s
K_d	Velocidade específica da etapa de decomposição do iniciador	1/s
K_{d0}	Fator pré-exponencial na Equação de Arrhenius para a velocidade específica da etapa de decomposição do iniciador	1/s
K_p	Velocidade específica da etapa de propagação	L/gmol/s
K_t	Velocidade específica total da etapa de terminação com o efeito gel	L/gmol/s
K_t'	Velocidade específica total da etapa de terminação sem o efeito gel	L/gmol/s
K_{tc}	Velocidade específica da etapa de terminação de cadeia por combinação	L/gmol/s

K_{td}	Velocidade específica da etapa de terminação de cadeia por desproporcionamento	L/gmol/s
m	Concentração adimensional de monômero	-
M	Molécula de monômero	-
P	Molécula de polímero vivo	-
PM	Massa molar	g/gmol
q	Vazão volumétrica	L/s
R	Constante universal dos gases	J/mol/K
R^*	Fragmento de iniciador	-
t	Tempo	s
T	Temperatura do reator	K
T_o	Temperatura da alimentação	K
U	Coefficiente de transferência de calor	cal/K/s
V	Volume do reator	L
x	Conversão de monômero	-
y	Concentração adimensional de iniciador	-

Caracteres gregos

α	Fração volumétrica de monômero na alimentação	-
Γ	Molécula de polímero morto	-
ΔE_1	Parâmetro relativo à energia de ativação de polimerização	K
ΔE_2	Parâmetro relativo à energia de ativação de composição do iniciador	K
ΔE_d	Energia de ativação da etapa de decomposição de iniciador	J/mol
ΔE_p	Energia de ativação da etapa de propagação de cadeias	J/mol
ΔE_t	Energia de ativação da etapa de terminação de cadeias	J/mol
ΔH	Calor de reação	cal/gmol
ε	Coefficiente de contração volumétrica	-
θ	Tempo de residência	s
Λ	Parâmetro do efeito gel	-
ρ	Massa específica da mistura	g/L
τ	Tempo adimensional	-

Subscritos

i,j	Unidades de monômero no polímero	-
-----	----------------------------------	---

m	Monômero	-
o	Alimentação	-
p	Polímero	-
r	Referência	-
w	Parede	-

Símbolos especiais

[]	Concentração molar	gmol/L
-----	--------------------	--------

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO

Resumo: Neste capítulo são descritos o conteúdo e a disposição dos capítulos que constituem este trabalho de dissertação de mestrado.

A Engenharia de Reações Poliméricas agrega estudos sobre uma enorme diversidade de reatores, cada um deles podendo levar a cabo reações de polimerização que seguem diversos tipos de mecanismos cinéticos. Dentre esses reatores estão os reatores contínuos de polimerização do tipo tanque agitado, também conhecidos como CSTR (do Inglês *Continuous Stirred Tank Reactor*). O comportamento não linear intrínseco apresentado por esses reatores de polimerização, que resultam em multiplicidade de estados estacionários e instabilidade dinâmica, desperta grande interesse industrial. Por isso, os CSTRs têm sido objeto frequente de estudos dinâmicos, visando a uma melhor operação e ao controle do processo de polimerização, ao mesmo tempo em que se mantém a qualidade e volume de produção dos materiais.

Este trabalho de dissertação de mestrado tem por objetivo estudar os comportamentos periódicos e aperiódicos em reatores contínuos de polimerização em solução do tipo tanque agitado via radicais livres, com foco no comportamento caótico apresentado por esses sistemas. O estudo a respeito do caos e das dinâmicas complexas foi realizado de forma numérica, através de simulações e estudos de estabilidade desses reatores.

No Capítulo II apresentam-se a motivação para a realização deste trabalho de dissertação de mestrado e os fundamentos teóricos que auxiliaram a sua execução. Na primeira parte do capítulo é feita uma breve discussão acerca do processo de fabricação de plásticos, envolvendo aspectos econômicos, de segurança e qualidade do produto. Na segunda parte do capítulo apresentam-se os fundamentos teóricos, de forma sucinta, de forma a possibilitar a compreensão da metodologia e dos resultados obtidos.

No Capítulo III apresenta-se uma breve revisão da literatura no campo de reatores de polimerização, com ênfase no estudo de comportamentos periódicos e aperiódicos, observando a estabilidade e complexidade da dinâmica desses reatores.

O Capítulo IV está dividido em duas partes. A primeira parte apresenta o desenvolvimento de um modelo matemático genérico para descrever o reator contínuo de polimerização em solução via radicais livres. O modelo permite investigar, qualitativa e quantitativamente, o comportamento dinâmico e estacionário do reator. A segunda parte mostra de forma detalhada a metodologia adotada para a execução do presente trabalho, que se apresenta dividida em seis partes, de modo a facilitar a realização e proporcionar melhor compreensão do estudo.

Os resultados obtidos com o auxílio da metodologia abordada no Capítulo IV encontram-se dispostos no Capítulo V, organizados em duas partes. Primeiramente são discutidos os resultados referentes às *PARTES 1, 2, 3, 4 e 5* da metodologia, e depois, é tratado o comportamento dos parâmetros referente à *PARTE 6* da metodologia proposta.

No Capítulo VI apresentam-se as conclusões do trabalho, com uma análise mais global dos resultados obtidos. Além disso, também são apresentadas sugestões para trabalhos futuros.

As referências bibliográficas utilizadas durante a realização desta pesquisa estão dispostas para consulta no Capítulo VII.

No Apêndice A encontram-se as discussões dos resultados das simulações que não foram dispostas no Capítulo V, por se assemelharem a outros resultados apresentados no corpo da dissertação.

No Apêndice B estão dispostas duas tabelas. A primeira tabela mostra as condições paramétricas dos 23 casos especiais selecionados no estudo e que tiveram suas dinâmicas estudadas de forma minuciosa durante o trabalho. A segunda tabela exhibe as condições dos parâmetros do modelo dos 110 casos obtidos após a simulação.

A confecção dos diversos gráficos apresentados nesta tese utilizou programas computacionais que não possuem versão em Português. Dessa forma, o uso da vírgula para separar a parte decimal de números reais foi substituído pelo ponto. Contudo, as tabelas de dados estão apresentadas no padrão da língua portuguesa.

Por fim, deve-se registrar que as atividades referentes ao desenvolvimento desta dissertação de mestrado foram desenvolvidas no Laboratório de Modelagem e Simulação e Controle de Processos (LMSCP) do Programa de Engenharia Química do Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia (PEQ/COPPE), pertencente à Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), sob orientação dos Professores José Carlos Costa da Silva Pinto e Príamo Albuquerque Melo Jr. Este trabalho foi inicialmente financiado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e posteriormente pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

CAPÍTULO II

2. MOTIVAÇÃO E FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Resumo: Neste capítulo, apresentam-se a motivação para a realização deste trabalho de dissertação de mestrado e os fundamentos teóricos que auxiliaram a sua execução. Na primeira parte do capítulo são apresentados alguns aspectos relacionados aos processos de fabricação de plásticos, discutindo-se questões relativas à segurança do processo e qualidade do produto, o comportamento não linear de sistemas de polimerização e sua estabilidade. Na segunda parte, apresentam-se os fundamentos da teoria de sistemas dinâmicos não lineares e da teoria de bifurcações, necessários para a realização do estudo sobre estabilidade de reatores de polimerização. Esta teoria é apresentada de forma simplificada, todavia suficiente para o pleno entendimento da metodologia e resultados obtidos.

2.1. MOTIVAÇÃO

Plástico é uma palavra originária do grego “*plastikos*”, que significa “capaz de ser moldado”. Esses materiais podem ter origem sintética ou natural, geralmente orgânica, obtido na maioria das vezes a partir dos derivados de petróleo (FERREIRA, 2004).

Diversas áreas industriais utilizam os materiais plásticos em grande escala, principalmente para a substituição de outros materiais, como o metal, vidro e madeira. A expansão do uso do plástico foi possível graças a algumas características apresentadas por este produto, como o baixo custo, o peso reduzido, a elevada resistência, a grande variação de formas e cores, repercutindo, dessa forma, em melhor desempenho em relação a materiais convencionalmente utilizados em muitas aplicações práticas (INSTITUTO DE EMBALAGENS, 2011).

Os plásticos pertencem à família dos polímeros e são constituídos por moléculas grandes, denominadas macromoléculas, constituídas a partir de moléculas menores chamadas monômeros. O fato de esses materiais serem desenvolvidos a partir da síntese de macromoléculas é um dos grandes diferenciais dos processos de fabricação. Moléculas de tamanhos variados são formadas por intermédio das reações poliméricas, sendo que a distribuição de massas molares do polímero formado está

diretamente relacionada com as propriedades finais do produto como, por exemplo, propriedades químicas, mecânicas e ópticas (MELO, 2000).

Polímeros sintéticos são usualmente chamados de materiais do século XX e apresentam um aumento continuado do volume de produção desde a Segunda Guerra Mundial. Segundo MEYER e KEURENTJES (2005), o consumo per capita tem também aumentado ao longo dos anos, atingindo no ano 2000 uma média mundial de aproximadamente 20 kg por ano, com um volume de produção maior que a de ferro e aço. O crescimento acelerado dos polímeros sintéticos deve-se ao fato de os plásticos serem materiais leves, podendo atuar como isolantes para eletricidade e calor, apresentarem uma ampla faixa de propriedades e permitirem um processamento relativamente fácil. Além disso, plásticos são moldáveis, possibilitando a construção de objetos com formas complexas a baixo custo e com alta velocidade (MEYER e KEURENTJES, 2005).

Os tipos de polímeros mais consumidos atualmente são os polietilenos, polipropilenos, poliestirenos, poliésteres e poliuretanos, que, devido ao grande volume de produção e utilização, são chamados de polímeros *commodities*. Outras classes de polímeros também têm tido uso crescente, como os poliacrilatos, policarbonatos e fluorpolímeros. Por terem aplicações muito específicas ou maiores custos de produção, vários outros polímeros são produzidos em menor escala e, por esse motivo, são chamados de plásticos de engenharia ou especialidades (INSTITUTO DE EMBALAGENS, 2011).

O setor de plásticos, com seu grande volume de produção, causa impactos significativos na economia nacional. A indústria brasileira de plásticos fechou o ano de 2009 com faturamento bruto total de R\$ 35,9 bilhões. O volume de produção total de transformados de plástico em 2009 foi de 5,19 milhões de toneladas, enquanto o consumo aparente de transformados plásticos foi de 5,38 milhões de toneladas. Em 2009, as exportações de transformados plásticos totalizaram US\$ 1,18 bilhões, já as importações totalizaram US\$ 2,10 bilhões (JORNAL DO BRASIL *ONLINE*, 2010).

PINTO (1994) mostrou a possibilidade de operar um reator contínuo do tipo tanque agitado sob regime caótico e condições oscilatórias e ainda assim obter um polímero especial, com propriedades diferentes dos polímeros obtidos através dos processos convencionais. Ainda que os resultados obtidos por PINTO (1994) tenham sido de natureza totalmente teórica, eles serviram para demonstrar que tais comportamentos podem contribuir para o desenvolvimento de novos produtos.

Comportamentos oscilatórios permanentes de caráter periódico e aperiódico têm sido encontrados em sistemas de polimerização, tanto teórica quanto experimentalmente. Daí a importância de compreender os fenômenos responsáveis pela origem desses comportamentos dinâmicos ainda pouco convencionais nas indústrias de processo.

PINTO (1994) observou que os fenômenos mais importantes que ocorrem durante o processo de polimerização e induzem o aparecimento de comportamento oscilatório são o acoplamento termo-cinético, a redução de volume e o efeito gel.

O acoplamento termo-cinético pode ser explicado pelo fato de que as velocidades de reação aumentam com a temperatura de forma exponencial. Como as reações de polimerização são exotérmicas, o aumento da taxa de reação implica no aumento da temperatura do sistema. Esse aumento da temperatura, por sua vez, provoca um novo aumento da taxa de reação. Esse efeito é chamado de realimentação positiva, só sendo contido quando todo o monômero for consumido, o que provoca uma diminuição das taxas de reação e a consequente diminuição da temperatura do sistema. Porém, em um processo com adição contínua de reagentes, a realimentação positiva segue seu ciclo. Eventualmente, a disponibilidade de reagente torna-se tão grande, que a reação sofre nova aceleração, com repetição desses ciclos indefinidamente (PINTO, 1994).

Outro mecanismo semelhante ocorre com o volume e a quantidade de polímero produzida. Como geralmente o polímero é mais denso que o monômero, a produção de polímero resulta necessariamente na diminuição do volume do sistema. Essa diminuição do volume permite um aumento relativo das concentrações das espécies reagentes, o que contribui com o aumento das taxas de reação. O aumento das taxas resulta em maior produção de polímeros, acelerando a taxa de contração de volume em novo mecanismo de realimentação positiva. Essa realimentação é diminuída quando a concentração de monômero tende a zero, reduzindo a taxa de produção de polímero (PINTO, 1994).

O efeito gel pode ser definido como um aumento das taxas de reação observadas quando a concentração de polímero é elevada, mesmo a temperaturas baixas. A alta concentração de polímero no meio reacional impede a livre movimentação e, conseqüentemente, reduz a frequência com que as cadeias vivas se encontram, diminuindo as taxas de terminação e aumentando o número de espécies vivas dentro do sistema. A elevação da quantidade de espécies vivas provoca

aumento das taxas de produção de polímero, acentuando o efeito gel em novo mecanismo de realimentação positiva (PINTO, 1994).

Outro aspecto que deve ser analisado com muita cautela no projeto de um processo de polimerização é a estabilidade da operação do reator, principalmente se o mecanismo de reação utilizado for o de poliadição, que apresenta calores de reação muito elevados e exibe frequentemente comportamento não linear. Muitos acidentes resultantes da polimerização descontrolada já foram reportados na produção de polímeros e copolímeros. GUSTIN *et al.* (1998) mostraram que o acetato de vinila (VAM) é um monômero reativo que pode polimerizar num mecanismo via radicais livres sob condições de temperatura constante. Para prover estabilidade térmica suficiente, alguns inibidores de polimerização são adicionados ao produto comercial. GUSTIN e colaboradores relataram a ocorrência de acidentes decorrentes da polimerização em vasos de estocagem de VAM. O acetato de vinila não reagido era separado do polímero e reciclado, sendo enviado para nova etapa de polimerização. O acetato de vinila recuperado era livre de inibidores de polimerização, mas provavelmente continha alguns traços de iniciador de polimerização. Durante as férias de verão, um estoque de 35m³ de VAM recuperado reagiu à temperatura ambiente e polimerizou, mostrando-se necessária uma quantidade ínfima de iniciador de polimerização para iniciar a reação. GUSTIN *et al.* (1998) relataram também acidentes em processos de polimerização, envolvendo reações fora de controle. Eles mostraram que o acúmulo de monômero reativo no reator de polimerização pode gerar uma posterior polimerização descontrolada da parte não reagida, sendo que este acúmulo de monômero no reator pode ter causas muito variadas.

O estudo do comportamento não linear de reatores de polimerização está diretamente relacionado com a segurança do processo e com a qualidade do produto. Em reatores industriais, dinâmicas complexas, como multiplicidade de estados estacionários são usualmente indesejáveis, uma vez que este comportamento pode levar à ocorrência inesperada de fenômenos de extinção ou ignição da reação. No caso da extinção, pode ocorrer perda de produtividade; No caso de ignição, pode ocorrer perda de controle da temperatura do reator, comprometendo a segurança do processo. Outras dinâmicas, como oscilações amortecidas e periódicas, alteram continuamente a qualidade do produto e, por isso, são quase sempre indesejáveis em processos industriais (MELO, 2000).

Sabe-se que a operação de reatores com comportamento oscilatório e caótico pode apresentar aspectos positivos, como, possibilitar a formação de um polímero

com características especiais. Todavia, na prática, deve-se sempre garantir a segurança do processo e a qualidade do produto. Esta é a justificativa mais forte para o estudo do comportamento não linear dos reatores de polimerização.

2.2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS SOBRE DINÂMICA DE SISTEMAS NÃO LINEARES E TEORIA DE BIFURCAÇÕES

Revisões detalhadas sobre o comportamento dinâmico de sistemas de interesse da Engenharia Química e sobre a Teoria de Sistemas Não Lineares podem ser encontradas na literatura, por exemplo, SEYDEL (2010). Quando se deseja investigar o comportamento não linear de um determinado sistema, a primeira etapa a ser realizada é desenvolver um modelo matemático que seja capaz de descrever o sistema real. É conveniente que a formulação do modelo leve em conta as leis físicas, ou princípios de conservação, através de uma linguagem matemática apropriada. A qualidade do modelo depende de dois fatores: da sofisticação empregada na modelagem do sistema e da estimação dos seus parâmetros.

No âmbito da Engenharia Química, de uma forma geral, os modelos matemáticos são descritos na forma de:

- Equações algébricas: balanços de massa e energia no estado estacionário e expressões de equilíbrios termodinâmicos;
- Equações diferenciais ordinárias: balanços transientes de massa e energia de sistemas concentrados (onde as variáveis de estado não apresentam variação espacial);
- Equações diferenciais parciais: sistemas distribuídos (onde as variáveis de estado dependem de pelo menos uma coordenada espacial).

Como a estrutura do modelo matemático utilizado no presente estudo trabalha apenas com sistemas concentrados, neste capítulo não é abordada a Teoria de Sistemas Distribuídos. Os sistemas concentrados são aqueles em que as variáveis de estado não sofrem variações espaciais. Estes sistemas são descritos com auxílio de equações diferenciais ordinárias (EDO). Essas EDOs podem ser representadas por:

$$\text{E (2.1)} \quad \dot{\mathbf{x}} = \frac{d\mathbf{x}}{dt} = \mathbf{f}(\mathbf{x}, \lambda)$$

onde $\dot{\mathbf{x}}$ é o vetor das variáveis de estado, λ é o vetor dos parâmetros, \mathbf{f} é o vetor das funções não lineares e t é a variável tempo:

$$E (2.2) \quad \mathbf{x} = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{bmatrix}, \quad \lambda = \begin{bmatrix} \lambda_1 \\ \lambda_2 \\ \vdots \\ \lambda_n \end{bmatrix}.$$

Alguns conceitos importantes relacionados à Teoria de Sistemas Não Lineares são apresentados nos parágrafos seguintes.

Estabilidade Estrutural

Um sistema dinâmico é estruturalmente estável se sistemas vizinhos, obtidos a partir de perturbações sofridas pelo sistema original, têm uma estrutura dinâmica similar. De uma forma simplificada, pode-se dizer que um sistema é estruturalmente estável se, ao perturbá-lo, com mudanças nos seus parâmetros, o número e a estabilidade dos atratores não mudam (SAVI, 2006).

Estabilidade Assintótica

Uma solução estacionária é dita assintoticamente estável se o sistema dinâmico, ao sofrer uma pequena perturbação, apresenta uma resposta cujo desvio em relação à resposta original tende a zero à medida que o tempo tende ao infinito. Pontos de equilíbrio assintoticamente estáveis são exemplos de atratores. O conjunto de todas as condições iniciais a partir dos quais as trajetórias convergem para o atrator considerado é chamado de *domínio (ou base) de atração* do atrator (MELO e PINTO, 2008).

Teoria de Bifurcações

Um conceito que será extensamente utilizado neste estudo é o de bifurcação. O termo bifurcação é utilizado para descrever mudanças qualitativas que ocorrem num sistema dinâmico, quando perturbações nos parâmetros, dos quais o sistema é

dependente, alteram a estrutura das soluções estacionárias e periódicas. Dessa forma, um sistema dinâmico estruturalmente instável, que ao ser perturbado leva a comportamentos dinâmicos distintos, pode ser definido como um ponto de bifurcação. Logo, a Teoria de Bifurcações trata da identificação dos sistemas dinâmicos estruturalmente instáveis e também das estruturas estáveis para as quais eles evoluem (SAVI, 2006).

O fenômeno da bifurcação está estreitamente relacionado com a existência do caos, no sentido de que um sistema dinâmico que não apresenta algum tipo de bifurcação não pode apresentar uma resposta caótica. Porém a recíproca não é verdadeira; ou seja, um sistema que contém bifurcações não necessariamente apresenta uma resposta caótica (SAVI, 2006).

A Teoria de Bifurcações pode ser dividida em dois grupos distintos de resultados. A Teoria Local de Bifurcações, também chamada de Bifurcações Locais, trata das mudanças nas trajetórias do espaço que ocorrem nas vizinhanças das soluções do sistema dinâmico. A Teoria Global de Bifurcações ou Bifurcações Globais trata de mudanças ocorridas com as trajetórias numa faixa extensa do espaço (SAVI, 2006).

A Teoria de Bifurcações utiliza com frequência um método conhecido como Método da Continuação. Neste método, certo parâmetro, chamado de parâmetro de continuação, é variado continuamente a partir de uma solução conhecida, analisando-se a dependência da solução em relação aos parâmetros. Caso seja encontrado um ponto singular com derivadas nulas ou matriz Jacobiana singular, a natureza da singularidade e a estrutura dos sistemas dinâmicos que se organizam em torno deste ponto são analisadas (FREITAS FILHO, 1993). Contudo, esse método apresenta duas desvantagens. Primeiramente, para dar início ao estudo é necessário conhecer pelo menos uma solução do sistema dinâmico. Em segundo lugar, não se pode garantir formalmente que outros padrões dinâmicos distintos dos identificados inexistam no espaço analisado, mas apenas afirmar que estes padrões não foram detectados. Isto ocorre porque somente podem ser analisadas as singularidades encontradas. Certas singularidades ocorrem em regiões paramétricas muito pequenas e acabam, mesmo após um estudo exaustivo, passando despercebidas. Dessa forma, seja qual for o sistema dinâmico, a Teoria de Bifurcações não pode encontrar o conjunto total de estruturas dinâmicas distintas existentes, embora o conjunto de estruturas obtidas possa ser bastante extenso na maioria das vezes (PINTO, 1991).

Continuação Paramétrica

A análise da estabilidade de sistemas não lineares pode também ser conduzida com a técnica de continuação paramétrica de ramos de soluções estacionárias. O espectro da matriz Jacobiana do sistema deve ser monitorado durante o cômputo das soluções estacionárias, para que assim se possa verificar a estabilidade do ponto de equilíbrio. *Pontos limites* e *pontos de bifurcação de Hopf* são singularidades importantes que podem ser encontradas durante o processo de continuação (MELO, 2001).

Pontos Limites

Quando um valor característico real da matriz Jacobiana cruza o eixo imaginário do plano complexo, a matriz Jacobiana se torna singular, sendo originados dois ramos de solução. Estes pontos são chamados de *pontos limites* (LPs). Fisicamente, pontos limites estão associados com fenômenos de ignição-extinção, identificados através da multiplicidade de estados estacionários (MELO, 2001).

Bifurcação de Hopf

A Bifurcação de Hopf é um tipo de bifurcação no ramo de soluções estacionárias, a partir do qual podem surgir ramos de soluções periódicas, levando o sistema a apresentar comportamento oscilatório.

A identificação dos pontos de bifurcação de Hopf deve ser realizada com auxílio dos valores característicos da matriz Jacobiana ao longo dos ramos de soluções estacionárias. Uma bifurcação de Hopf ocorre quando um par de valores característicos complexos conjugados cruza o eixo imaginário no plano complexo. No ponto de bifurcação de Hopf o par de valores característicos é puramente imaginário. Fisicamente, os pontos de bifurcação de Hopf apontam o surgimento de oscilações periódicas no sistema (PINTO, 1991). Os pontos de bifurcação de Hopf podem ser continuados em 2 parâmetros, o que permite determinar uma região no espaço de parâmetros onde soluções oscilatórias estão presentes (FREITAS FILHO, 1993).

Chama-se espaço ou plano de fases um gráfico que apresenta em seus eixos as variáveis de estado do modelo matemático. Analisando-se um caso bidimensional,

para um ponto estacionário, o plano de fases é constituído simplesmente de um ponto. Se este ponto for estável, trajetórias iniciadas em suas vizinhanças são atraídas para ele. Dessa forma, a vizinhança de um ponto estacionário estável é chamada de base de atração. Se as trajetórias em sua vizinhança convergem para o ponto sem oscilações, então o ponto estacionário estável é conhecido como nó estável. Se ocorrerem oscilações nas trajetórias, o ponto é dito foco estável. O comportamento inverso também é observado. Se o ponto estacionário for instável, pode-se ter um nó ou foco instável, a depender da presença ou ausência de oscilações nas trajetórias que se afastam do ponto estacionário instável (MELO, 2001).

Quando a matriz Jacobiana do sistema possui valores característicos reais com sinais opostos, esses pontos estacionários instáveis são chamados de pontos de sela. Neste caso, devido à existência do valor característico positivo, existem trajetórias que sempre se afastam do ponto de equilíbrio (MELO, 2001).

Soluções oscilatórias periódicas apresentam planos de fases na forma de ciclos limites, que podem ser estáveis ou instáveis, definindo assim uma região de atração ou repulsão no espaço das fases (MELO, 2001).

2.2.1. SOLUÇÃO ESTACIONÁRIA OU PONTO DE EQUILÍBRIO

Um sistema tem um ponto de equilíbrio ou estacionário, para um determinado conjunto de parâmetros, se:

$$E (2.3) \quad \mathbf{0} = \mathbf{f}(\mathbf{x}_e, \lambda),$$

onde \mathbf{x}_e é o ponto estacionário.

A determinação da estabilidade local de um ponto de equilíbrio resulta em um problema de valor característico. Linearizando-se a Equação E (2.1) em torno de um ponto estacionário \mathbf{x}_e :

$$E (2.4) \quad \frac{d(\mathbf{x} - \mathbf{x}_e)}{dt} = \mathbf{J}_e \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{x}_e),$$

onde \mathbf{J}_e representa a matriz Jacobiana do sistema. A matriz Jacobiana deve ser definida como:

$$E (2.5) \quad \mathbf{J}_e = (a_{ij})$$

onde

$$E (2.6) \quad a_{ij} = \frac{\partial f_i(\mathbf{x}_e, \lambda)}{\partial x_j}.$$

Dessa forma, a Equação E (2.4) pode ser escrita na forma

$$E (2.7) \quad \frac{d\boldsymbol{\varepsilon}}{dt} = \mathbf{D}^T \Lambda \mathbf{D} \boldsymbol{\varepsilon}$$

onde \mathbf{D} contém os vetores característicos de \mathbf{J}_e e Λ contém os valores característicos de \mathbf{J}_e , definidos como:

$$E (2.8) \quad \mu \mathbf{v} = \mathbf{J}_e \mathbf{v}$$

onde μ é um valor característico da matriz Jacobiana calculada no estado estacionário e \mathbf{v} é o vetor característico associado. Como \mathbf{J}_e tem dimensão n , o sistema apresenta n valores e vetores característicos. Se todos os valores característicos (μ) da matriz Jacobiana do sistema possuem parte real negativa, tem-se que o ponto de equilíbrio é chamado de localmente estável. Porém, apenas um valor característico com parte real positiva é suficiente para tornar este ponto instável.

Como pode ser observado nas Equações E (2.4) e E (2.8), tanto o ponto de equilíbrio quanto a matriz Jacobiana dependem dos parâmetros do modelo; ou seja, $\mu = \mu(\lambda)$. Dependendo do sistema, pequenas perturbações nos parâmetros do modelo podem levar a mudanças na posição do ponto de equilíbrio e ao surgimento de bifurcações. Essas bifurcações podem mudar a estabilidade deste ponto ou resultarem no aparecimento de soluções que antes não existiam.

A fim de analisar as alterações na estabilidade dos pontos de equilíbrio e o aparecimento de múltiplas soluções, à medida que os parâmetros da Equação E (2.1) sofrem perturbações, podem ser utilizadas técnicas de *continuação paramétrica*. Abaixo é apresentada uma ilustração do procedimento de continuação apresentada por SEYDEL (2010), considerando-se um sistema uni-paramétrico. A partir de uma solução da Equação E (2.3), $(\mathbf{x}^1, \lambda^1)$, a técnica de continuação paramétrica calcula as

soluções seguintes até que seja atingido o limite superior do parâmetro de continuação:

$$E (2.9) \quad (\mathbf{x}^2, \lambda^2), (\mathbf{x}^3, \lambda^3), \dots .$$

O j-ésimo passo do procedimento de continuação se inicia com o cálculo aproximado de $(\mathbf{x}^j, \lambda^j)$ e com o cálculo da solução posterior $(\mathbf{x}^{j+1}, \lambda^{j+1})$:

$$E (2.10) \quad (\mathbf{x}^j, \lambda^j) \rightarrow (\mathbf{x}^{j+1}, \lambda^{j+1}).$$

Um método do tipo *predição-correção* é utilizado, onde o passo é dividido em dois estágios sequenciais, como mostra a Equação E (2.11). O primeiro estágio estima uma aproximação de $(\mathbf{x}^{j+1}, \lambda^{j+1})$ e o segundo refina a estimativa feita anteriormente. O procedimento do método está ilustrado na Figura 2.1.

$$E (2.11) \quad (\mathbf{x}^j, \lambda^j) \xrightarrow{\text{predição}} (\bar{\mathbf{x}}^{j+1}, \bar{\lambda}^{j+1}) \xrightarrow{\text{correção}} (\mathbf{x}^{j+1}, \lambda^{j+1})$$

A etapa de predição pode ser feita a partir da Equação E (2.3) na forma:

$$E (2.12) \quad J \frac{dx}{d\lambda} + \frac{\partial f}{\partial \lambda} = 0 \Rightarrow \frac{dx}{d\lambda} = -J^{-1} \frac{\partial f}{\partial \lambda} \Rightarrow \frac{\mathbf{x}^{j+1} - \mathbf{x}^j}{\lambda^{j+1} - \lambda^j} = -J^{-1} \frac{\partial f}{\partial \lambda}.$$

Na etapa de correção resolve-se $f(\mathbf{x}^{j+1}, \lambda^{j+1}) = 0$ usando-se \mathbf{x}^{j+1} como estimativa inicial.

O método proposto tem convergência facilmente alcançada se forem utilizados passos suficientemente pequenos. Contudo, em pontos singulares, como pontos limites, este procedimento pode apresentar problemas de convergência. Em 1997, H. B. Keller desenvolveu uma técnica com a finalidade de eliminar este problema. A técnica utiliza o comprimento do arco como parâmetro de continuação, e, dessa forma, mesmo na presença de pontos singulares, torna possível traçar ramos de soluções estacionárias e periódicas (*apud* MELO, 2000). PINTO (1991) faz uma apresentação detalhada desta técnica de continuação paramétrica pelo comprimento do arco.

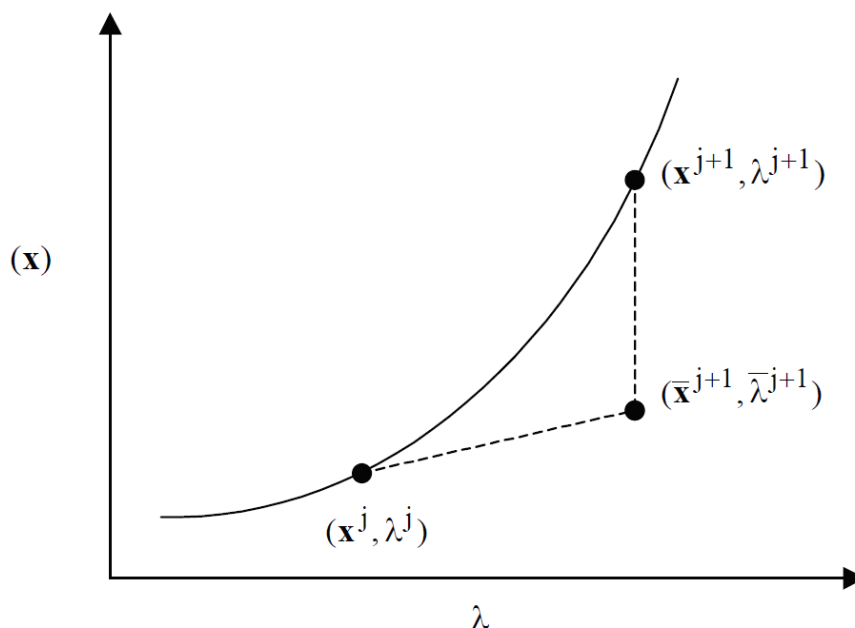


Figura 2.1 – Ilustração do método de predição-correção (MELO, 2000).

Um diagrama típico do sistema estudado nessa dissertação, mostrando os ramos de soluções estacionárias, é apresentado na Figura 2.2. Os ramos estáveis e instáveis são representados, respectivamente, por (—) e (---). Pontos de bifurcação de Hopf são indicados pelo símbolo (■).

2.2.2. SOLUÇÃO PERIÓDICA OU CICLO LIMITE

Um outro diagrama de bifurcações típico do sistema estudado encontra-se na Figura 2.3, que mostra os ramos de soluções oscilatórias presentes na dinâmica do reator. Os ramos de soluções periódicas estáveis e instáveis são respectivamente descritos por (●) e (○). Ramos de soluções periódicas originam-se a partir dos pontos de bifurcação de Hopf (HB). Tais ramos indicam as amplitudes das oscilações. Dessa forma, considerando-se o parâmetro D igual a 40,75, tem-se um estado estacionário instável. Conforme pode ser observado na Figura 2.4, a resposta dinâmica do reator é oscilatória nessa dinâmica, e possui valores máximo e mínimo de oscilação aproximadamente iguais a 510K e 300K, respectivamente.

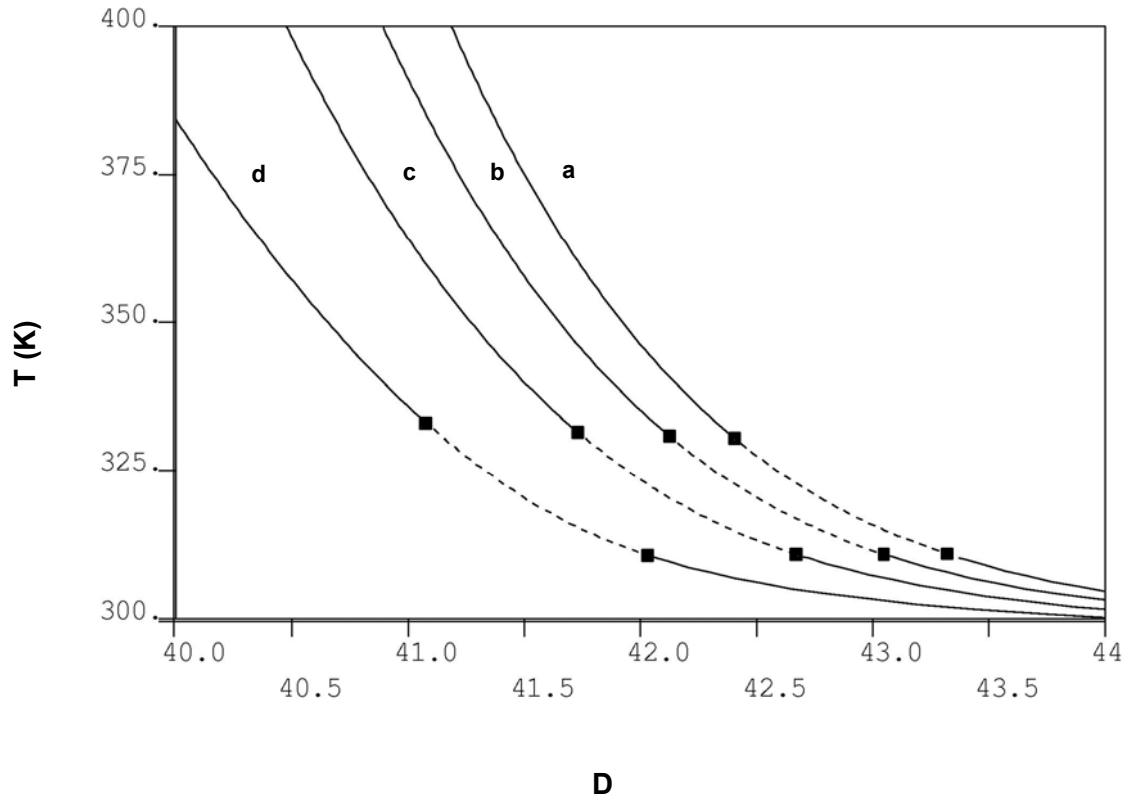


Figura 2.2 – Ramos de soluções estacionárias (condições paramétricas a serem discutidas no Capítulo IV).

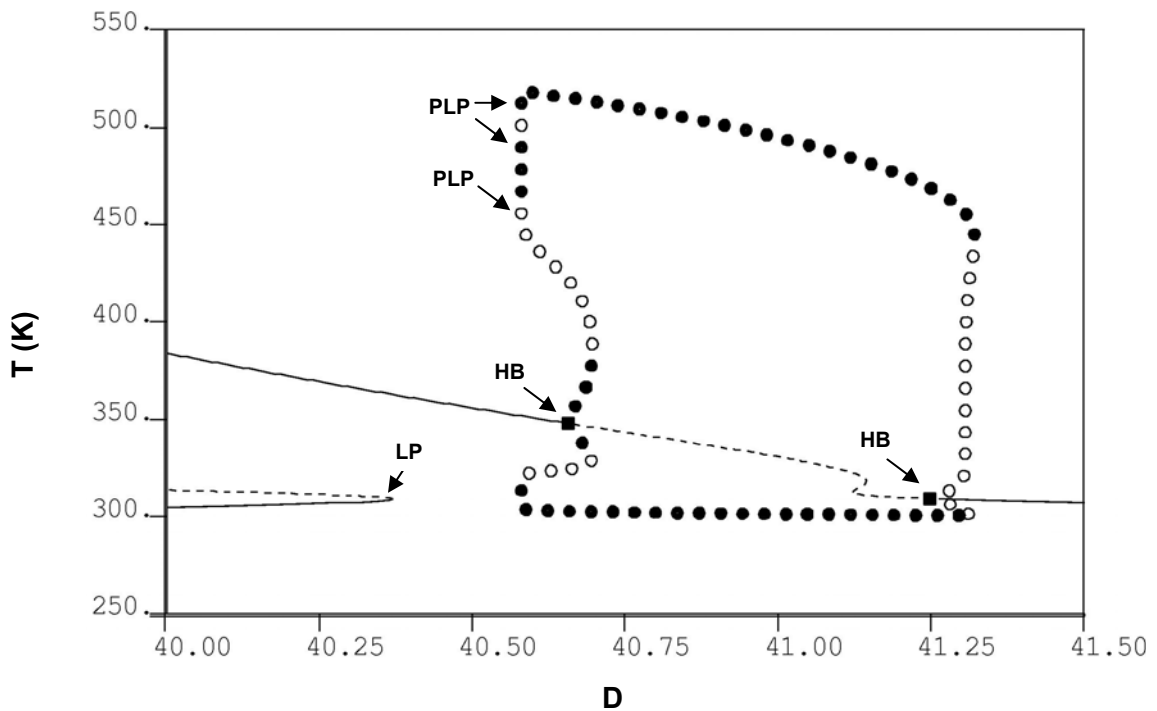


Figura 2.3 – Diagrama de bifurcação típico para o reator contínuo do tipo tanque agitado.

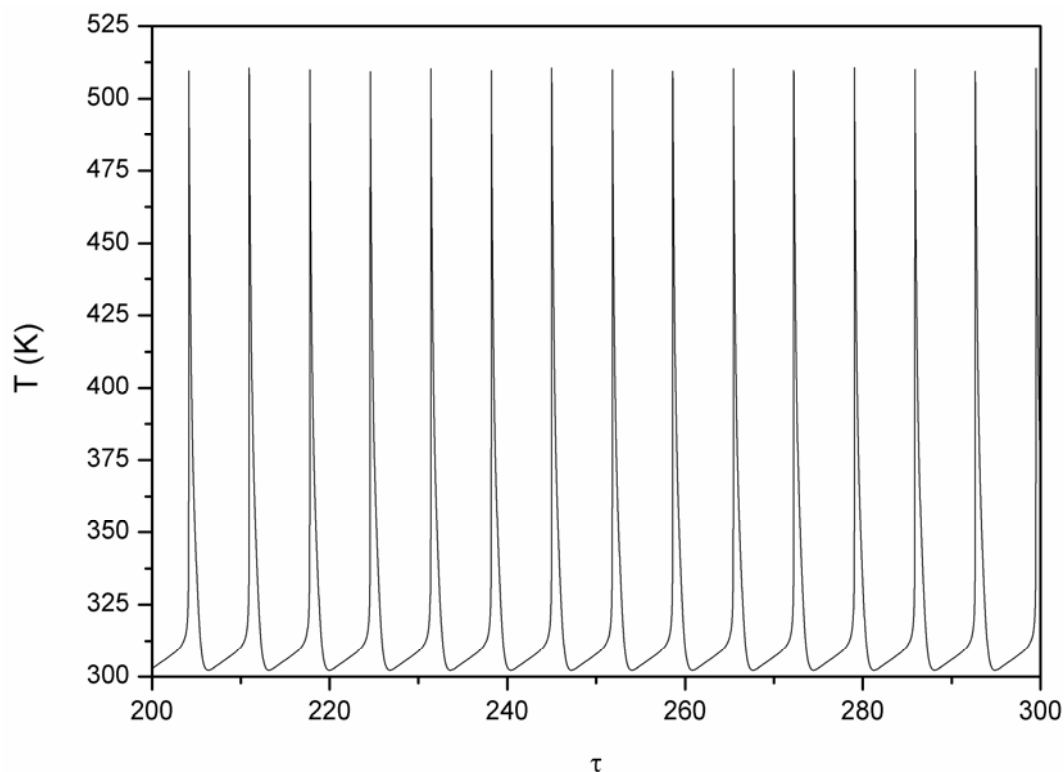


Figura 2.4 – Simulação dinâmica do reator contínuo do tipo tanque agitado para um valor do parâmetro $D = 40,75$.

Bifurcação do Tipo Ponto Limite Periódico (PLP)

Os pontos limites periódicos (PLP) são pontos em que ocorre o aparecimento de duas órbitas periódicas distintas, como mostrado na Figura 2.3. Os PLPs indicam o aparecimento da multiplicidade de soluções periódicas e de ciclos limites. O aparecimento de ciclos limites a partir de pontos de bifurcação de Hopf pode se processar de maneira suave, como apresentado na Figura 2.5, onde as amplitudes dos ciclos aumentam suavemente, à medida que o parâmetro é variado. Como os ciclos limites têm pequenas amplitudes nas vizinhanças do ponto de bifurcação de Hopf, ocorre uma perda suave da estabilidade do estado estacionário. Todavia, ciclos limites também podem aparecer de forma abrupta, como mostra a Figura 2.3, já que oscilações de elevadas amplitudes aparecem nas vizinhanças do PLP.

Bifurcação do Tipo Duplicação de Período (PD)

Além de bifurcações do tipo PLP, podem ocorrer outras bifurcações em ramos de órbitas periódicas. Uma delas é a bifurcação do tipo duplicação de período (PD),

como mostra a Figura 2.6. Numa duplicação de período, o número de máximos e mínimos da órbita periódica dobra, como ilustrado na Figura 2.7, que exibe a simulação dinâmica após o sistema sofrer um duplicação periódica em $D=40,1308$, podendo ser observados dois valores máximos e dois valores mínimos de temperatura do reator. Na Figura 2.8, pode ser observado o fenômeno chamado de cascata de duplicação de períodos, em que ramos de soluções periódicas sofrem sucessivas duplicações, tornando a dinâmica do sistema cada vez mais complexa. Quando ocorre a duplicação de período, a órbita que era estável antes da bifurcação passa a ser instável. Isto prossegue acontecendo em toda a cascata de duplicação de períodos, resultando em acúmulo de órbitas instáveis em uma região paramétrica estreita.

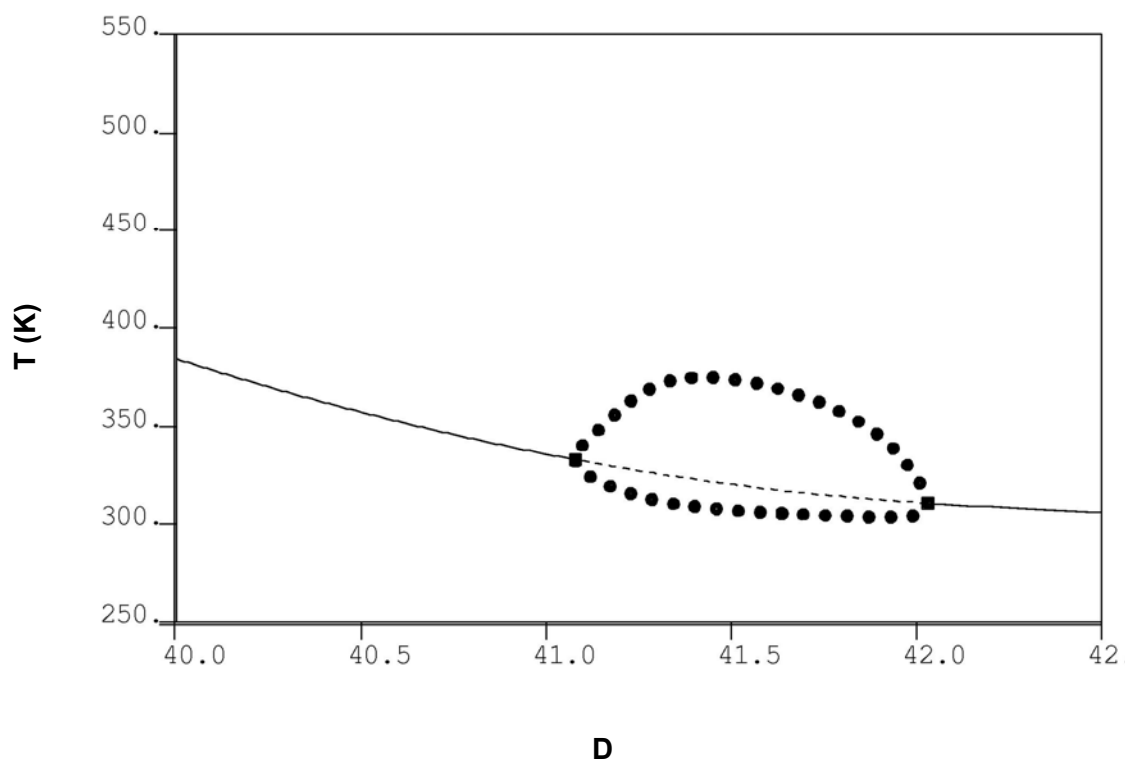


Figura 2.5 – Soluções de órbitas periódicas do reator contínuo do tipo tanque agitado.

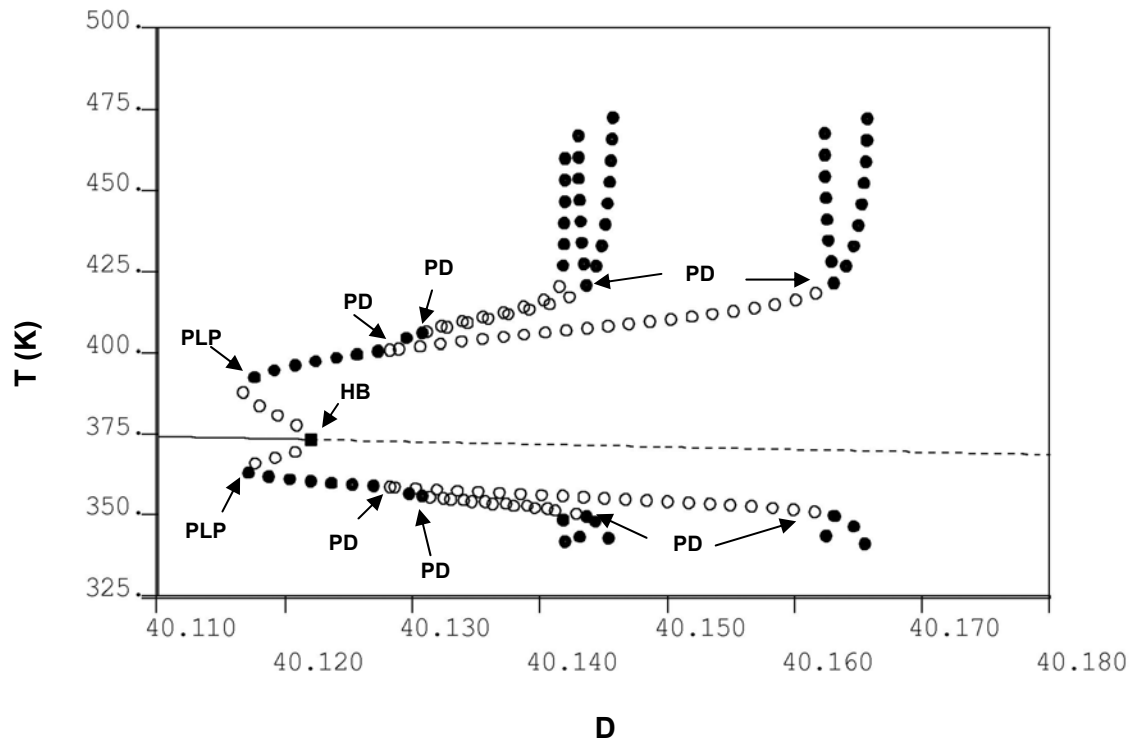


Figura 2.6 – Diagrama de bifurcação do tipo duplicação de período.

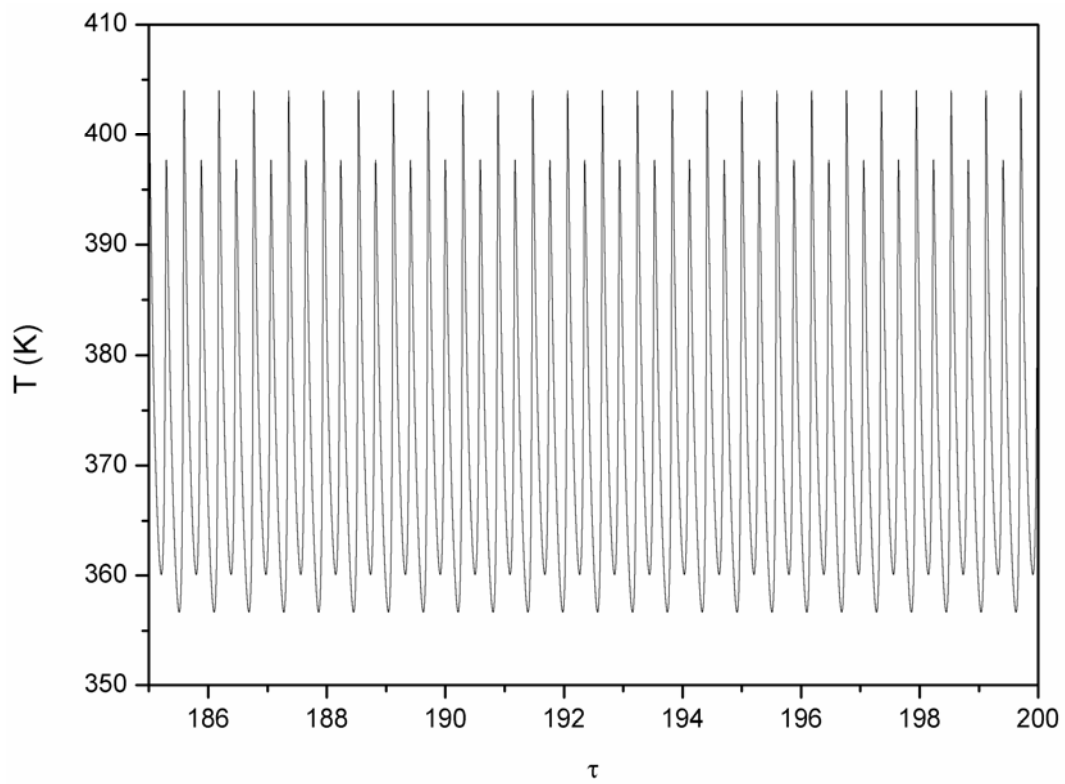
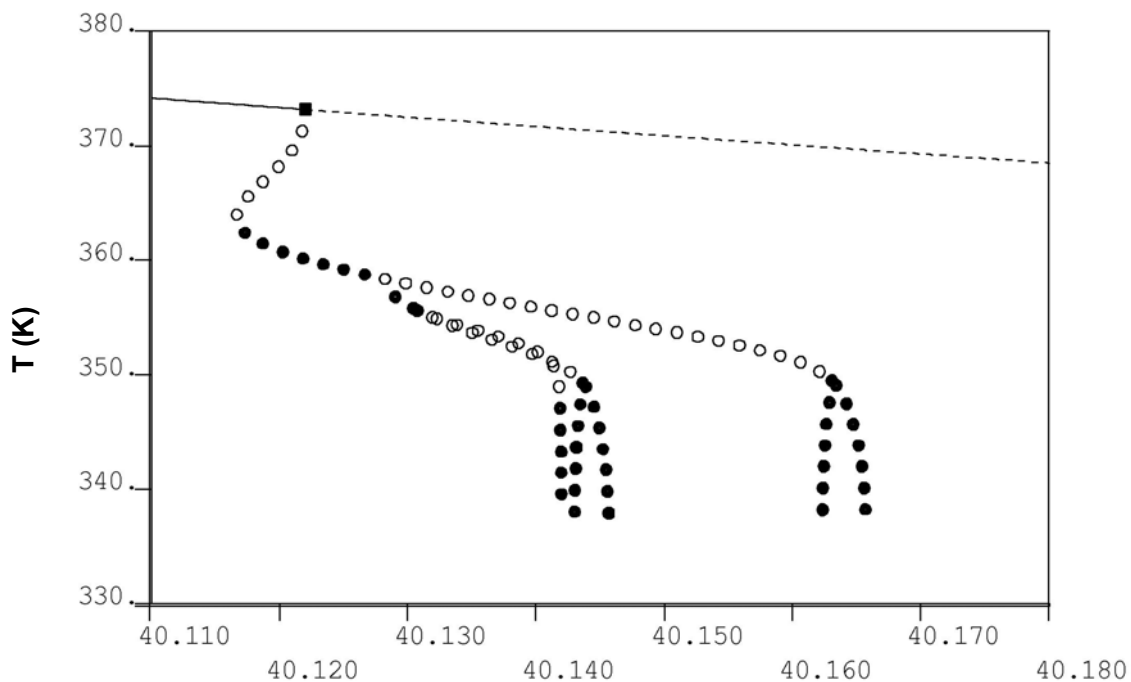


Figura 2.7 – Simulação dinâmica ilustrando a duplicação de período ($D=40,1320$).



D

Figura 2.8 – Ilustração da cascata de duplicação de período.

Ramos Isolados de Órbitas Periódicas

A formação de ramos isolados de soluções é um fenômeno frequente em ramos de órbitas periódicas. Quando um segundo parâmetro do sistema dinâmico é variado, ramos de soluções periódicas podem se desprender dos ramos principais de soluções.

Na Figura 2.9a, observa-se um diagrama de soluções que apresenta ramos de soluções periódicas conectando dois pontos de bifurcação de Hopf. Quando se manipula um segundo parâmetro do sistema, observa-se que os pontos limites se aproximam, como mostra a Figura 2.9b. Por fim, variando-se ainda mais este parâmetro, observa-se na Figura 2.9c o surgimento de um ramo isolado de órbitas periódicas, também chamado de *isola periódica*.

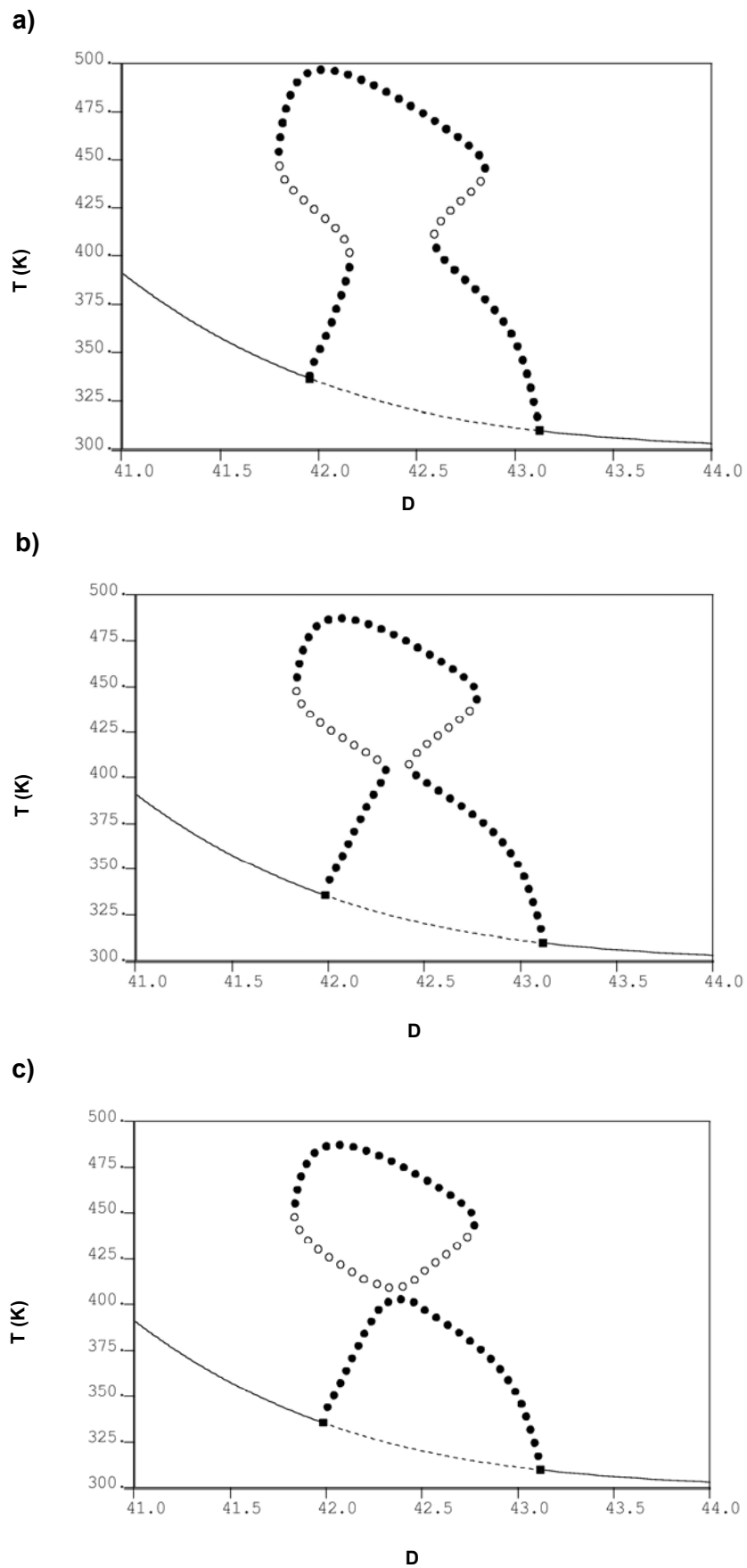


Figura 2.9 – Diagramas de bifurcação ilustrando o aparecimento de isola de soluções periódicas.

Continuação a Dois Parâmetros dos Pontos de Bifurcação do Tipo Hopf (HB)

A continuação a dois parâmetros dos pontos de bifurcação de Hopf pode determinar uma região no espaço dos parâmetros onde soluções oscilatórias estão presentes. A Figura 2.10 mostra que, numa região bem definida no espaço dos parâmetros D e A , existe par de pontos de bifurcação de Hopf.

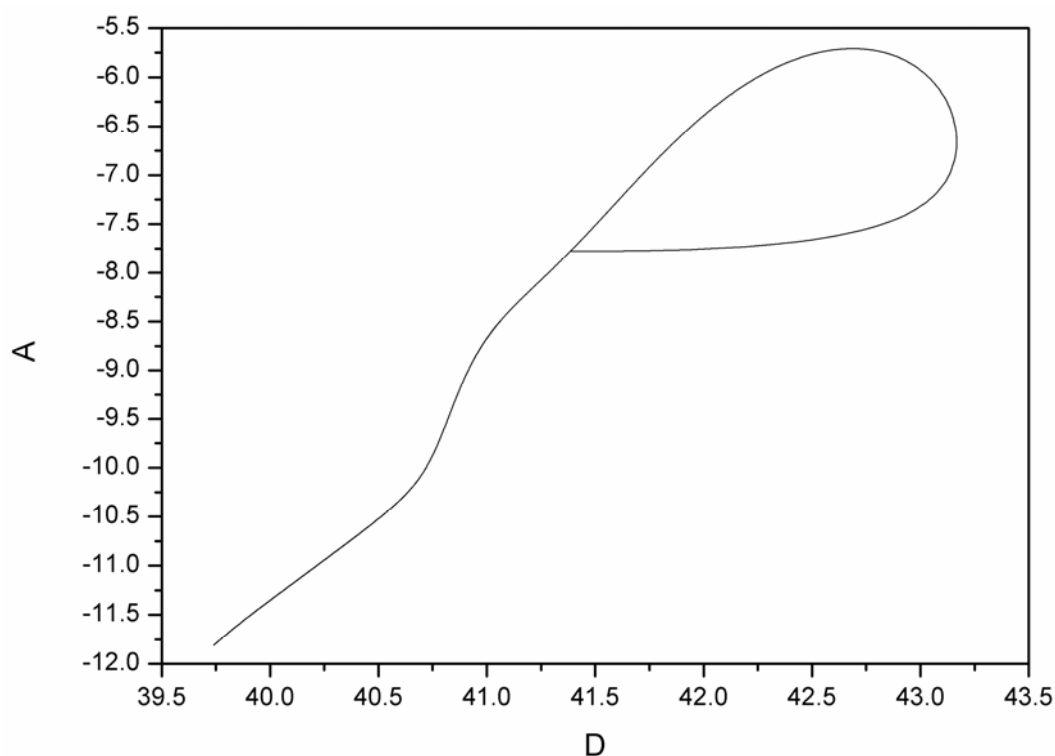


Figura 2.10 – Ilustração de uma continuação a dois parâmetros dos pontos de bifurcação de Hopf.

Continuação a Dois Parâmetros dos Pontos de Duplicação de Período (PD)

Também é possível fazer a continuação a dois parâmetros dos pontos de duplicação de período. Essa técnica de continuação pode determinar uma região no espaço dos parâmetros onde soluções oscilatórias com múltiplos máximos e mínimos estão presentes. A Figura 2.11 mostra uma região bem definida no espaço dos parâmetros D e A onde existem pontos de duplicação de período. Dentro desta região, podem ser encontradas oscilações com período dois, período quatro e até mesmo o caos. Na Figura 2.12, encontram-se sobrepostas a continuação a dois parâmetros dos pontos Hopf e dos pontos de duplicação de período. Pode-se observar que a região dos parâmetros em que ocorrem duplicações de período é muito menor que a região onde existem os pontos Hopf, mostrando que, quanto mais complexo for o

comportamento dinâmico investigado, mais difícil é encontrar a região dos parâmetros onde este fenômeno ocorre.

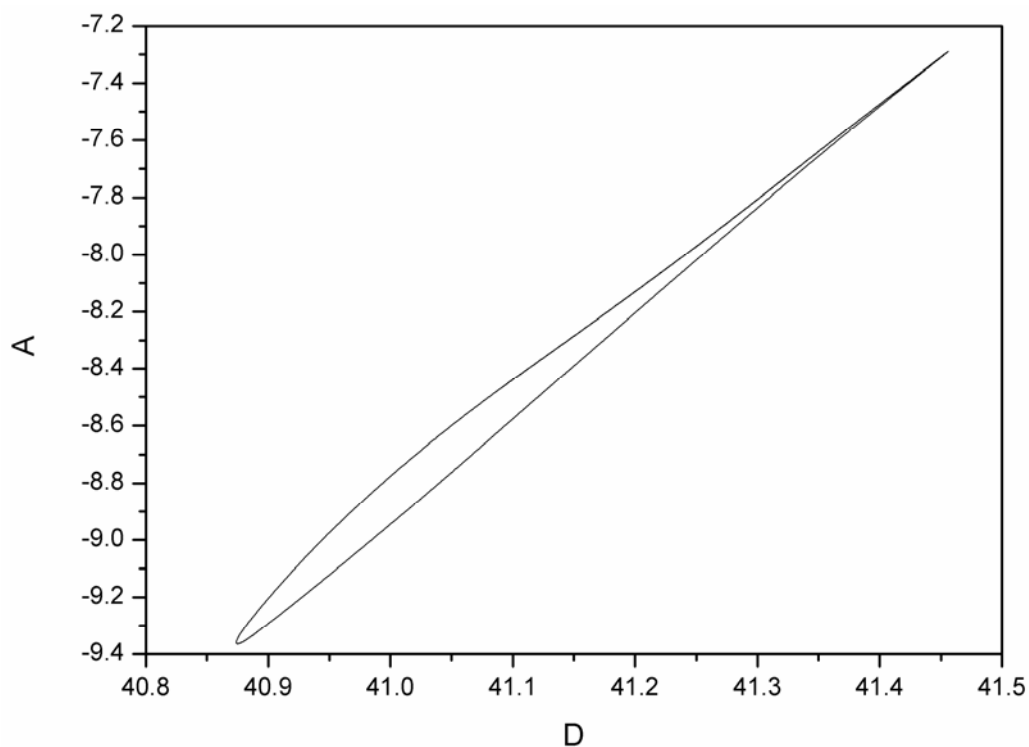


Figura 2.11 – Ilustração de uma continuação a dois parâmetros dos pontos de duplicação de período.

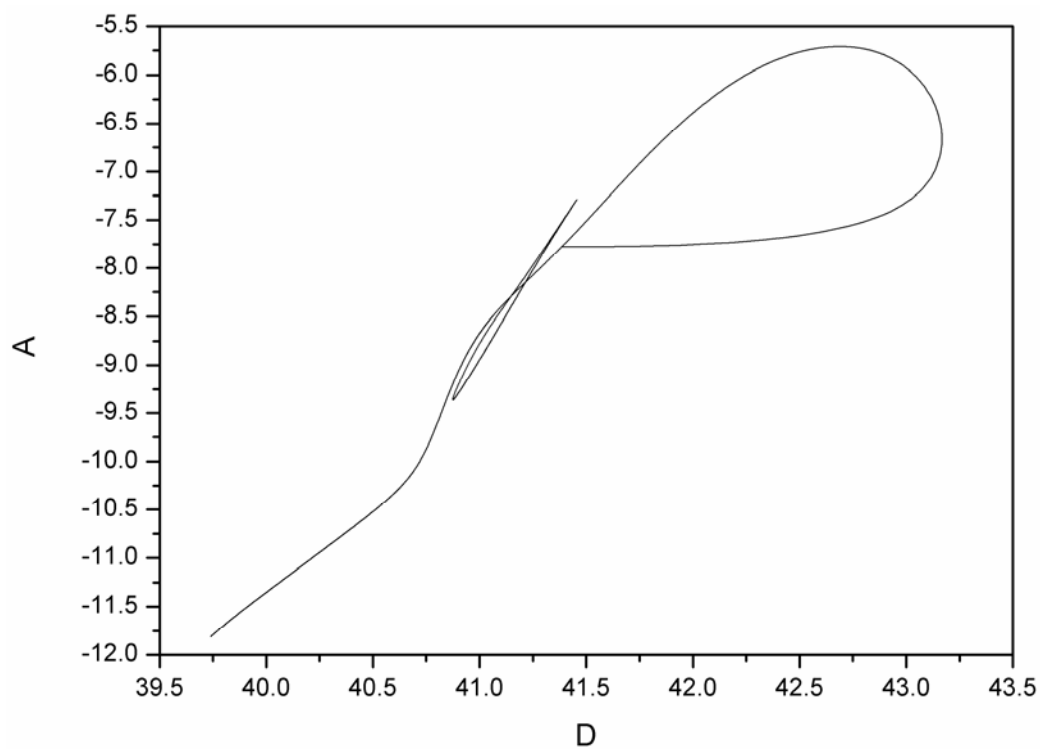


Figura 2.12 – Continuação a dois parâmetros dos pontos de bifurcação de Hopf e dos pontos de duplicação de período.

2.2.3. SOLUÇÃO CAÓTICA OU ATRATOR ESTRANHO

Pode-se dizer que um sistema dinâmico apresenta solução caótica se a solução apresenta as seguintes características (PINTO, 1991):

- i) a solução é não estacionária e não periódica;
- ii) nas proximidades da solução, a evolução das variáveis de estado apresenta uma sensibilidade muito grande às condições iniciais, de forma que trajetórias que se iniciam numa mesma vizinhança se afastam no tempo de forma exponencial;
- iii) no espaço das variáveis de estado, a solução tem a forma de um *atrator estranho*; ou seja, a solução tem dimensão não inteira e pode ser normalmente representada como um produto de um espaço vetorial por um conjunto de Cantor.

Um conjunto de Cantor pode ser construído em um intervalo fechado $[a, b]$, onde a e b podem ser iguais a 0 e 1, respectivamente. Fazendo-se a remoção do terço intermediário do intervalo original e removendo-se os terços intermediários dos intervalos remanescentes infinitas vezes, obtém-se um conjunto de números chamado de conjunto de Cantor. Este conjunto de pontos tem dimensão fracionária maior que 0 e menor que 1, significando que é mais denso que os números naturais e menos denso que os números racionais e irracionais (PINTO, 1991).

Fractal

Um fractal é qualquer figura geométrica com dimensão não inteira. Dessa forma, um conjunto de Cantor é um fractal em \mathbb{R} e o atrator estranho é um fractal no espaço dos parâmetros. Geralmente, essas duas Figuras fractais têm estruturas similares, com infinitos níveis de repetição interna, onde regiões com alta e baixa densidade de pontos são alternadas (SAVI, 2006).

Soluções Caóticas

Existem três rotas dinâmicas principais que resultam no aparecimento de soluções caóticas (FREITAS FILHO, 1993):

- i) sucessivas duplicações de período de um ciclo limite (período 2, duplica-se para 4, duplica-se para 8, e assim sucessivamente);
- ii) um estado estacionário estável e outro instável podem coalescer e desaparecer, gerando uma janela de comportamento quase estacionário. Este

comportamento intermitente desaparece aos poucos, resultando num comportamento oscilatório não periódico;

iii) o aparecimento de um toro e a conseqüente destruição do movimento toroidal. Um toro é um movimento oscilatório com duas ou mais frequências de oscilação; como ilustrado na Figura 2.13.

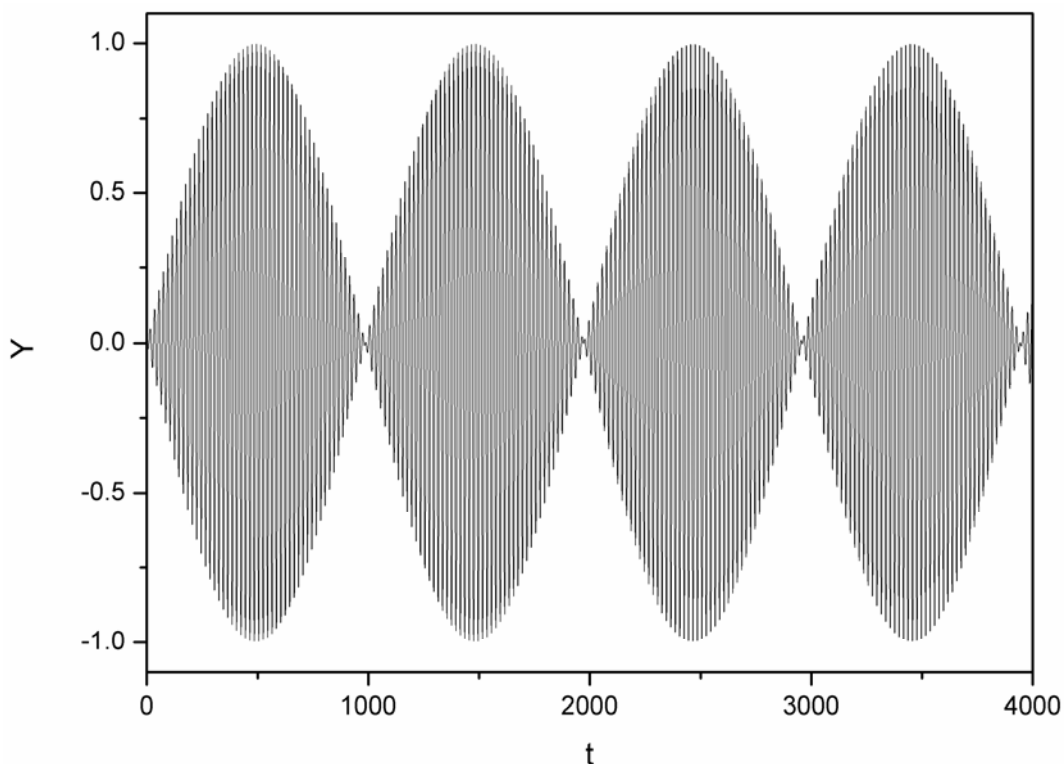


Figura 2.13 – Ilustração de oscilação toroidal.

Mapeamento de Poincaré

O atrator estranho pode ser caracterizado por seu *mapeamento de Poincaré*. De uma forma simplificada, o mapeamento de Poincaré é definido um mapeamento na forma $x_{n+1} = f(x_n)$, que permita uma visualização do movimento contínuo de uma forma discreta (FREITAS FILHO, 1993). Os mapeamentos de Poincaré permitem a identificação de rotas que levam o movimento periódico a se tornar caótico, como também torna possível a análise da estrutura de atratores estranhos (PINTO, 1991).

A Figura 2.14 exibe um diagrama de bifurcação típico do reator estudado. O sistema dinâmico apresenta uma seqüência de bifurcações, caracterizando uma cascata de duplicação de períodos que culmina com o surgimento do caos, caracterizado por uma nuvem de pontos no diagrama. Dentro da região caótica,

existem janelas periódicas, que podem ser visualizadas a partir de uma ampliação da região. Uma vez que a rota para o caos desse sistema está associada à duplicação de períodos (1, 2, 4, 8, 16, 32, ...), vê-se que uma resposta de período ímpar só pode ocorrer em uma janela periódica. Portanto, uma resposta de período ímpar, implica que o sistema apresenta caos (LI *et al.*, 1975).

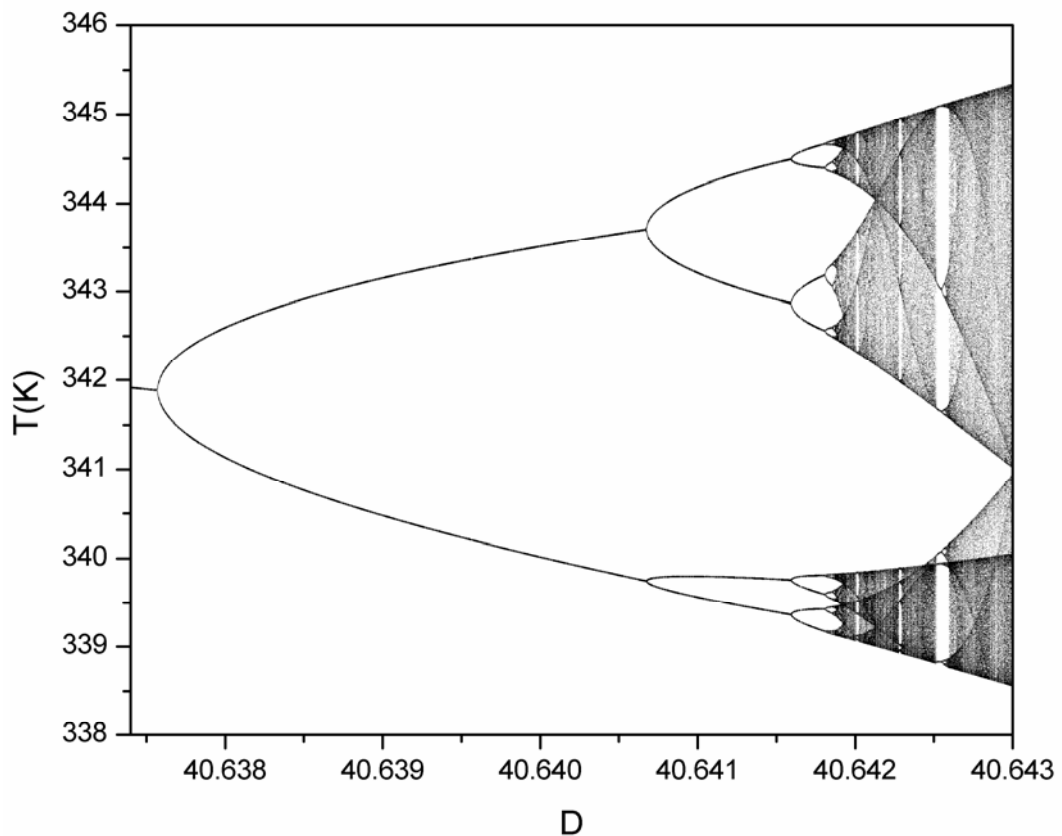


Figura 2.14 – Diagrama de bifurcação típico do reator estudado.

Crise

O fenômeno dinâmico chamado crise é definido como a colisão entre um atrator caótico e um ponto fixo instável ou uma órbita instável. Assim, a partir de uma mudança de parâmetros, o comportamento caótico pode surgir ou desaparecer. Alterações bruscas e drásticas no atrator podem surgir a partir de uma pequena variação nos parâmetros do sistema. O surgimento ou desaparecimento do atrator, ou uma alteração descontínua no seu tamanho ou forma, são fenômenos associados à crise (SAVI, 2006).

CAPÍTULO III

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Resumo: Neste capítulo, apresenta-se uma breve revisão da literatura no âmbito da área de reatores de polimerização, dando enfoque ao comportamento dinâmico não linear presente nesse tipo de reator, com a discussão dos principais resultados obtidos.

3.1. INTRODUÇÃO

Estudos acerca da dinâmica e comportamento estacionário de reatores contínuos de polimerização via radicais livres têm atraído pesquisadores por mais de quatro décadas, o que se deve principalmente ao fato de as reações de polimerização via radicais livres serem processos altamente exotérmicos que apresentam forte comportamento não linear. Nestes sistemas, com o aumento da taxa de polimerização, a temperatura do reator aumenta, resultando num aumento da taxa de reação e uma subsequente diminuição da concentração de monômero. Esta, por sua vez, afeta negativamente a taxa de polimerização, que consiste no produto de dois termos, se movendo em direções opostas, levando a uma máxima conversão de monômero. Este conflito resulta no aparecimento de múltiplos estados estacionários e oscilações do tipo ciclo limite (PAPAVASILIOU e TEYMOUR, 2005).

3.2. ESTADO DA ARTE

Os primeiros a reportar multiplicidade e instabilidade em sistemas contínuos de polimerização foram Hoftyzer e Zwietering em 1961. Esses autores fizeram um estudo teórico sobre a polimerização Ziegler-Natta (ZN) de etileno a alta pressão e, através da análise do modelo desenvolvido, encontraram cinco diferentes estados estacionários, sendo dois instáveis (*apud* PINTO, 1991).

No campo da engenharia de reações poliméricas, o pioneiro na utilização de técnicas de análise de bifurcação foi W. Harmon Ray na Universidade de Wisconsin

(EUA). Ele e seus colaboradores foram os primeiros a utilizarem técnicas matemáticas de bifurcação no campo da engenharia de reações químicas de forma sistemática. Ao longo de quatro décadas, os trabalhos de Ray tiveram mais impacto sobre a modelagem matemática do que os de qualquer outro pesquisador no campo. Seja em relação à validação da hipótese do estado quasi-estacionário ou à análise do comportamento dinâmico e estacionário de reatores de polimerização via radicais livres, suas publicações contribuíram significativamente para o apreço e compreensão dos fenômenos e mecanismos dos sistemas de polimerização (PAPAVASILIOU e TEYMOUR, 2005).

Em 1977, Jaisinghani e Ray foram os primeiros a fazer uma apresentação metódica para o tema. Eles estudaram as polimerizações de metacrilato de metila (MMA) e estireno e verificaram a possível existência de múltiplas soluções estacionárias e bifurcações para soluções periódicas instáveis. Contudo, em 1984, foram Schmidt e Ray os primeiros a encontrar uma evidência experimental do fenômeno de multiplicidade em reatores contínuos de polimerização em solução, utilizando como monômero o metacrilato de metila. Seus dados experimentais e modelos indicaram a ocorrência de ciclos limites no sistema estudado (*apud* PAPAVASILIOU e TEYMOUR, 2005).

Em 1972, Keane mostrou por simulação que a operação de um reator contínuo de copolimerização de MMA e MVA poderia ser intrinsecamente instável, oferecendo riscos de segurança devido à existência de soluções oscilatórias. Na verdade, as simulações de Keane buscavam esclarecer um grave acidente ocorrido em uma planta da *DuPont* nos EUA. Segundo seus estudos, Keane concluiu que pequenas mudanças nas condições operacionais do reator foram capazes de levá-lo para uma região de comportamento oscilatório, na qual o ponto de temperatura máxima levou a um valor de pressão excessivo no vaso de reação, causando o acidente (*apud* PINTO, 1991).

Adebekun e colaboradores desenvolveram em 1989 um trabalho teórico detalhado sobre a homopolimerização em solução de metacrilato de metila, e mostraram a existência de cinco diferentes estados estacionários. Nos experimentos sobre a polimerização de MMA foram encontrados ramos isolados de soluções estacionárias, também chamados de isola estacionária, que podem existir para certas condições operacionais do sistema estudado. É importante ressaltar que este trabalho foi o primeiro a analisar o impacto de respostas não lineares sobre a distribuição de massas molares do polímero produzido (*apud* MELO, 2001).

Em 1991, Kim e colaboradores estudaram a homopolimerização de estireno em dois reatores em série, utilizando uma mistura de dois iniciadores monofuncionais com diferentes estabilidades químicas. Por intermédio de simulações foram observadas oscilações caóticas e cinco diferentes estados estacionários neste sistema, mostrando que o comportamento dinâmico de reatores contínuos de polimerização em solução pode ser muito complexo (*apud* MELO, 2001).

TEYMOUR e RAY (1992a) estudaram a polimerização em solução de acetato de vinila. Os autores mostraram a presença de oscilações auto-sustentadas e confirmaram o comportamento dinâmico por meio de estudos experimentais. Ainda no mesmo ano, TEYMOUR e RAY (1992b) publicaram um outro trabalho e mostraram que os reatores em escala industrial podem apresentar comportamentos dinâmicos ainda mais complexos, como isolas periódicas e caos.

FREITAS FILHO *et al.* (1994) fizeram um estudo em que o reator de polimerização foi descrito genericamente, sem definir um sistema específico de reações. O objetivo principal deste trabalho foi expor a generalidade da presença de multiplicidade de estados estacionários, mostrando que pelo menos cinco estados estacionários podem ser sempre obtidos em sistemas contínuos iniciados por radicais livres em reatores de polimerização em massa.

FREITAS FILHO *et al.* (1994) mostraram que, embora cinco estados estacionários não devessem ser esperados para todos os sistemas de polimerização, esse fenômeno de multiplicidade de estados estacionários pode provavelmente ocorrer para a maior parte dos reatores contínuos de polimerização em massa via radicais livres. Eles verificaram também que a faixa de condições operacionais em que podem ser encontradas cinco soluções estacionárias pode ser extremamente pequena. Os autores concluíram que a correlação do efeito gel não desempenha um papel relevante na existência dos cinco estados estacionários e que, de fato, uma forte correlação do efeito gel pode igualmente inibir o desenvolvimento de cinco estados estacionários. Como consequência da análise cumprida, foram exibidas cinco soluções de estados estacionários na polimerização de metacrilato de metila (MMA), acetato de vinila (VA) e estireno (S).

PINTO e RAY (1995a,b) desenvolveram um modelo matemático para descrever o comportamento dinâmico de reatores contínuos de copolimerização em solução e mostraram resultados teóricos e experimentais acerca da existência de

multiplicidades de estados estacionários, oscilações auto-sustentadas e caos em certas condições operacionais.

PINTO e RAY (1995a) estudaram o comportamento dinâmico de reatores contínuos de polimerização em solução via radicais livres, usando acetato de vinila (VA) e metacrilato de metila (MMA) como comonômeros. A estabilidade de copolimerizações em solução via radicais livres mostrou-se extremamente sensível a mudanças de composição na alimentação do sistema. Eles utilizaram o sistema VA/MMA como exemplo e mostraram que mudanças na concentração de alimentação do comonômero MMA na faixa de 0,0 a 0,5%, em volume, poderiam mudar a estabilidade da homopolimerização de VA, verificando principalmente a presença de fenômenos como oscilações auto sustentadas e de ignição-extinção. PINTO e RAY (1995a) desenvolveram ainda um modelo matemático com o objetivo de descrever o comportamento dinâmico de reatores contínuos de copolimerização em solução via radicais livres e fazer uma avaliação preliminar de alguns parâmetros cinéticos, realizando um estudo dos diagramas de bifurcação. Esse modelo foi capaz de prever mudanças na estabilidade da homopolimerização de VA, mesmo quando quantidades muito pequenas de MMA foram adicionadas ao sistema. Os resultados teóricos encontrados pelos autores foram confirmados experimentalmente.

PINTO e RAY (1995b) utilizaram o modelo desenvolvido anteriormente (PINTO e RAY, 1995a) para realizar uma análise de bifurcação mais ampla, analisando uma faixa do espaço dos parâmetros compatível com a operação industrial. PINTO e RAY (1995b) mostraram que as regiões onde oscilações estão presentes são reduzidas continuamente, quando se aumenta a composição na alimentação do comonômero MMA, levando as oscilações para regiões de alta concentração de iniciador e amplas faixas de tempo de residência. Contudo, os autores verificaram que instabilidades praticamente desapareceram, quando a concentração na alimentação do comonômero MMA alcançou 5% em volume. Novas estruturas de bifurcação foram apresentadas e uma atenção especial foi dada ao papel da restrição de ebulição. Além disso, foi mostrado que restrições de ebulição induzem o aparecimento de diferentes tipos de órbitas homoclínicas, em que ciclos limites começam e terminam em soluções estacionárias.

PINTO (1995) mostrou depois que um reator industrial pode apresentar um comportamento dinâmico muito mais complexo que o reator experimental. Diferentes tipos de soluções dinâmicas e comportamento oscilatório foram detectados em regiões distintas do espaço de parâmetros, dentre eles oscilações toroidais, caos e ciclos de

Silnikov. O autor afirmou que, do ponto de vista prático, a nova estrutura dinâmica apresentada tem somente importância teórica para o reator analisado, uma vez que as oscilações instáveis estão confinadas em faixas muito estreitas de condições operacionais. Contudo, foi verificado que, ao aumentar a concentração do comonômero MMA na alimentação, induziu-se o aparecimento de estruturas dinâmicas mais complexas e reduziu-se a região onde soluções oscilatórias ocorrem, o que contribuiu para a estabilização do sistema global. Dessa forma, pôde-se constatar que o sistema é estável globalmente nas condições analisadas, quando concentrações do comonômero MMA alcançaram 5% em volume na alimentação do sistema.

PINTO e RAY (1996) deram continuidade aos trabalhos anteriores, validando o modelo com resultados experimentais obtidos para a copolimerização de VA e MMA. PINTO e RAY (1996) estenderam o modelo a fim de permitir a análise dos efeitos dinâmicos induzidos pela presença de inibidores no ambiente reacional. As análises teóricas e experimentais conduzidas neste trabalho mostraram que a estabilidade de reatores contínuos de polimerização em solução pode ser extremamente sensível à presença de pequenas quantidades de inibidores na corrente de alimentação, podendo induzir o desenvolvimento de operações instáveis, em particular, comportamento oscilatório e condições de multiplicidade de estados estacionários. Os autores verificaram que a presença de inibidores pode mudar o número de estados estacionários do sistema, causando uma modificação das bacias de atração da condição estacionária desejada, que eventualmente pode levar a mudanças na operação do reator.

SOUZA *et al.* (1996) estudaram o controle da reação de homopolimerização de acetato de vinila, e encontraram problemas típicos como a estabilização de condições estacionárias instáveis e a redução da sensibilidade do processo às perturbações externas. Os autores mostraram que o tradicional controlador PID (*proportional-integral-derivative controller*) não foi capaz de controlar o processo em todos os casos analisados e, que em um dos casos estudados foi encontrado comportamento caótico transiente. SOUZA *et al.* (1996) mostraram que o uso de controladores PID para controlar o comportamento oscilatório natural dos reatores de polimerização não é aconselhável. Os autores mostraram também que quando uma ANN (*artificial neural network*) foi utilizada como um modelo interno do processo no NLPC (*nonlinear model predictive controller*) foi possível realizar a predição da resposta do processo de outros experimentos e das multiplicidades de estados estacionários do processo com um erro

menor. SOUZA *et al.* (1996) mostraram que o NLPC foi capaz de controlar o processo em todas as condições analisadas. Os autores concluem o trabalho afirmando que o NLPC pode constituir um esquema de controle útil para eliminação do comportamento oscilatório intrínseco de um reator de polimerização instável em malha aberta.

EPSTEIN e POJMAN (1999) mostraram que novos materiais poliméricos podem resultar de aplicação prática de dinâmicas não lineares. EPSTEIN e POJMAN (1999) relataram que uma razão para a falta de interesse industrial em dinâmicas não lineares de sistemas poliméricos pode estar associado à grande parte dos reatores. Na maioria dos processos industriais, não linearidades não são vistas como uma vantagem, mas sim como algo a ser evitado. Grandes reatores industriais são propensos a instabilidades por causa da baixa taxa de troca de calor. O fato de um reator instável poder levar a consequências desastrosas faz com que plantas industriais sejam geralmente operadas sob condições distantes da condição ótima, para minimizar a chance de comportamentos instáveis.

Um conjunto de fenômenos não lineares interessantes e que pode ser encontrado em sistemas poliméricos foi mostrado no trabalho de EPSTEIN e POJMAN (1999). Eles constataram que todos os autores empregaram uma de duas estratégias básicas: i) utilizando o mecanismo *feedback* intrínseco e não linearidades dos sistemas de reações poliméricas; ii) acoplando um sistema não linear a um sistema polimérico. Os autores acreditavam que os desafios para o futuro eram identificar mecanismos *feedback* adicionais em reações poliméricas e examinar o acoplamento existente entre os mecanismos de reações não lineares e as propriedades dos polímeros, para assim poder explorar o enorme potencial desses sistemas fascinantes.

GAMBOA-TORRES e FLORES-TLACUAHUAC (2000) estudaram o comportamento não linear de um CSTR em que duas reações exotérmicas irreversíveis de primeira ordem são conduzidas em série, analisando o efeito causado quando o balanço de energia da camisa é incorporado ao modelo matemático do CSTR. A Teoria da Catástrofe foi usada para estudar os parâmetros operacionais que podem gerar multiplicidades na saída, multiplicidades na entrada, formação de isolas e bifurcações. O objetivo principal deste trabalho foi tratar o efeito da inclusão do balanço de energia da camisa sobre o comportamento não linear do CSTR.

GAMBOA-TORRES e FLORES-TLACUAHUAC (2000) demonstraram que, quando o balanço de energia da camisa de resfriamento é adicionado ao modelo dos reatores químicos, pode-se ter um grande impacto sobre o comportamento de

multiplicidades. Os resultados mostraram que o comportamento não linear, estacionário, em malha aberta, modelado sem e com o balanço de energia da camisa, era muito diferenciado. O modelo simplificado, sem adição do balanço de energia da camisa, não resultou em qualquer multiplicidade ou isola em relação à temperatura do reator. Porém, com a inclusão do balanço de energia da camisa do reator, foi verificado que o modelo completo poderia ser instável em malha aberta, devido à presença de multiplicidades na saída.

GAMBOA-TORRES e FLORES-TLACUAHUAC (2000) verificaram ainda que o modelo completo pode ser instável em malha aberta, devido à presença de multiplicidades na saída, enquanto o modelo mais simples poderia ser estável em malha aberta, devido ao fato de que nenhuma multiplicidade na saída foi predita. Os autores afirmaram que os resultados reportados poderiam ser interessantes para a operação de reatores em série, onde efeitos não lineares não tenham influência sobre a operação do sistema. Do ponto de vista de controle, os autores afirmaram que os resultados poderiam fornecer ideias específicas sobre problemas potenciais em malha fechada, na forma de multiplicidades na entrada e saída do sistema e bifurcações.

VERAZALUCE-GARCIA e FLORES-TLACUAHUAC (2000) realizaram a análise não linear em malha aberta de um reator contínuo tipo tanque agitado, onde ocorreu a polimerização de poliestireno de alto impacto (HIPS). As análises mostraram que pode ser difícil remover multiplicidades na entrada e saída do sistema, mas que uma forma potencial de remoção pode ser aumentar a razão das vazões volumétricas de solvente/monômero. Todavia, essa ação provoca redução da produtividade do polímero. VERAZALUCE-GARCIA e FLORES-TLACUAHUAC (2000) identificaram algumas das fontes de multiplicidades e suas implicações para a operabilidade, além de algumas formas de remoção de não linearidades indesejáveis com o auxílio de mapas de bifurcação. Os autores acreditaram que o problema correspondente em malha fechada pode ser difícil de ser adicionado, uma vez que o reator exhibe multiplicidades na entrada e na saída.

RAY e VILLA (2000) discutiram os parâmetros de reação mais relevantes para uma grande variedade de processos de polimerização, além dos fenômenos de múltiplos estados estacionários, oscilações sustentadas e dinâmicas não lineares que surgem rotineiramente na prática industrial. RAY e VILLA (2000) afirmaram que os comportamentos não lineares encontrados dependem do polímero produzido, do tipo de cinética de polimerização, do tipo de reator, do número e natureza das fases, do sistema de remoção de calor e até do *design* do agitador utilizado. Dessa forma, os

autores mostraram que entender esses fenômenos constitui uma importante e desafiante tarefa para os engenheiros de reações poliméricas.

Muitos estudos a respeito do comportamento de bifurcações de reatores de polimerização do tipo CSTR têm mostrado um grande número de respostas não lineares. Essas respostas não lineares são, na maioria das vezes, múltiplos estados estacionários e comportamento oscilatório auto-sustentado, que também têm sido confirmados experimentalmente. MELO *et al.* (2001) deu continuidade ao trabalho de FREITAS FILHO *et al.* (1994) com o objetivo de investigar se respostas oscilatórias auto-sustentadas podem também ser consideradas como uma resposta genérica do reator, indiferente ao sistema químico analisado. MELO *et al.* (2001) analisaram o comportamento oscilatório de reatores contínuos de polimerização em solução via radicais livres por intermédio do cálculo de ramos de pontos de bifurcação de Hopf para o modelo genérico estudado. Eles confirmaram que a existência de comportamento oscilatório auto-sustentado não depende do sistema de reações específicas e que respostas oscilatórias auto-sustentadas podem ser também consideradas como uma característica dinâmica genérica desta classe de reatores de polimerização. Os autores chamaram a atenção para o fato de que as respostas oscilatórias ocorrem em amplas faixas de tempo de residência e temperatura de reação, onde há grande interesse comercial.

MELO *et al.* (2001) mostraram também que em certos intervalos de condições operacionais podem ser esperados ramos isolados de soluções periódicas para todos os sistemas típicos de polimerização. Eles verificaram que os ramos de órbitas periódicas apresentam alta sensibilidade às mudanças na concentração de iniciador na alimentação e que oscilações não foram encontradas quando a energia de ativação de decomposição do iniciador foi suficientemente alta, embora a maioria dos iniciadores comerciais apresentem energias de ativação abaixo deste limite máximo. Os autores investigaram também o efeito gel e constataram que as oscilações foram suavizadas com o aumento do efeito gel, diminuindo a probabilidade de se observar respostas oscilatórias sustentadas.

OURIQUE *et al.* (2002) realizaram um estudo de otimização, via enxame de partículas, para avaliar as regiões de parâmetros onde diferentes fenômenos dinâmicos, tais como oscilações periódicas, oscilações com período duplo e caos, podem ser esperados nos modelos dinâmicos. O algoritmo proposto foi composto por duas etapas fundamentais: a avaliação aproximada das regiões onde as soluções desejadas podem ser encontradas e o refino das soluções encontradas. Na primeira

etapa, o procedimento numérico buscou por soluções que minimizem uma função objetivo, que media a distância entre o padrão das soluções calculadas e o padrão das soluções desejadas. Na segunda etapa foi realizado um procedimento de refino, e que também permitiu a busca por soluções instáveis, que podem coexistir com os demais atratores estáveis. Os autores afirmaram que não é necessária uma análise de bifurcação preliminar para identificar soluções dinâmicas complexas. O algoritmo proposto por OURIQUE *et al.* (2002) foi utilizado para revelar as regiões do espaço de parâmetros, em diferentes sistemas químicos dinâmicos, onde podem ser encontradas soluções oscilatórias complexas, partindo-se do pressuposto de que nenhuma informação preliminar estava disponível. A realização de simulações a partir de modelos dinâmicos distintos mostrou que o algoritmo proposto por OURIQUE *et al.* (2002) foi capaz de localizar fenômenos dinâmicos diferentes no espaço de parâmetros e que o mesmo pode ser útil para pesquisadores interessados em aumentar a velocidade da mais tradicional análise dinâmica de bifurcação. Os autores relataram que, num problema envolvendo três parâmetros, a procura normalmente não necessitou de mais de 4 h de CPU em computadores pessoais comuns para realizar o cômputo de boas condições iniciais em regiões onde oscilações periódicas e caóticas puderam ser encontradas. Os autores afirmaram que este fato pode contribuir de forma significativa para a redução do tempo necessário para a realização de análises de bifurcação de sistemas dinâmicos complexos.

PÉREZ *et al.* (2002) estudaram a produção de propileno glicol em um reator CSTR, analisando dinâmicas regular, auto-oscilatória e caótica que podem ocorrer sob condições específicas de operação. Um reator possui comportamento regular quando atinge um estado estacionário com valores de temperatura e concentração constantes. Eles mostraram que, em certos intervalos de temperatura e concentração na corrente de entrada do reator, existe uma pequena região onde o reator tem um estado auto-oscilatório, sem que tenha ocorrido nenhuma perturbação periódica externa. Eles mostraram também que uma variação periódica na vazão de fluido refrigerante na camisa do reator, a depender dos valores da amplitude e frequência, pode conduzir o reator a ciclos limites e caos. Os autores mostraram também que um CSTR com uma reação exotérmica irreversível de primeira ordem pode ser operado com uma estratégia que permite dinâmicas regulares, auto-oscilatórias e caóticas.

As condições que produzem dinâmica caótica também foram investigadas por PÉREZ *et al.* (2002), quando o reator estava em regime auto-oscilatório, mostrando que uma variação periódica na vazão de fluido refrigerante pode produzir

comportamento caótico. Por meio da determinação de mapas caóticos e diagramas de bifurcação, a existência de um novo conjunto de atratores estranhos, foi investigada, mostrando que o mecanismo de geração do caos envolvia uma transição a partir de uma solução quase-periódica. Os autores citaram alguns trabalhos que mostraram a existência de ciclos limites e comportamentos auto-oscilatórios e que demonstraram a complexidade e diversidade de estruturas existentes num reator CSTR e num reator semi-batelada. Segundo estes trabalhos, a análise de bifurcações para os reatores semi-batelada e CSTR revelaram um alto grau de complexidade, observando-se a possibilidade de comportamentos regular e caótico. Alguns trabalhos citados mostraram que um CSTR pode ser conduzido ao caos por meio de uma perturbação na temperatura do fluido refrigerante, sendo que comportamentos periódicos, quase-periódico e caótico podem aparecer, dependendo dos valores das amplitudes e frequências das perturbações periódicas impostas.

KISS *et al.* (2002) investigaram o comportamento de multiplicidades em um sistema de seis reações de complexidade crescente, a partir de um único reagente. Os autores afirmaram que, para um sistema de reações, um estado estacionário estável pode nascer de uma bifurcação transcítica. Para sistemas de reações consecutivas, incluindo polimerização, uma bifurcação pode levar a dois estados estacionários possíveis. Além disso, a bifurcação transcítica é destruída quando dois reagentes são envolvidos. Os autores mencionaram ainda que, quando o efeito gel era incluído, um máximo de quatro estados estacionários eram visualizados. Quando existiram múltiplos estados estacionários, a conversão atingida era restrita pela instabilidade do ramo de baixa conversão. Os autores mostraram que esse resultado pode ter importância prática em sistemas de polimerização, quando a hipótese do estado quase-estacionário para radicais livres não é válida ou quando o efeito gel é significativo.

KISS *et al.* (2002) mostraram que reatores químicos que interagem com o sistema de separação por meio da corrente de reciclo se comportaram diferentemente, quando comparados com reatores isolados. Mesmo no caso de um esquema de reação simples e operação isotérmica, foi possível encontrar múltiplos estados estacionários. A instabilidade do ramo de baixa conversão determinou um baixo limite para a conversão possível. Os autores afirmaram que as novas pesquisas devem considerar os efeitos térmicos, a separação imperfeita e a distribuição de massas molares. Dentro de uma análise dinâmica rigorosa, deve-se incluir um modelo dinâmico de separação em malha fechada e atrasos no tempo, devido ao reciclo.

Respostas não lineares também foram encontradas em outros tipos de reatores de polimerização. MELO *et al.* (2003) investigaram o comportamento de bifurcações do reator *loop* de polimerização, para o qual foi desenvolvido um modelo matemático que contabilizava a participação da bomba de reciclo e as partes externas do reator. Foram observadas, para várias combinações dos parâmetros operacionais do reator, respostas não lineares típicas, tais como múltiplos estados estacionários e oscilações periódicas auto-sustentadas. Dinâmicas complexas, incluindo caos, foram observadas a baixas taxas de recirculação. Sob certas condições operacionais, os autores verificaram que sete estados estacionários foram preditos pelo modelo do reator. Esse trabalho mostrou ainda que esses fenômenos complexos podem também ser encontrados em outros tipos de sistemas de polimerização.

Uma análise de bifurcação para polimerizações contínuas não lineares via radicais livres, sujeitas à formação de gel, foi apresentada por PAPAVALIIOU e TEYMOUR (2005). Eles mostraram que existem muitas formas interessantes de bifurcações, exibindo curvas em S e na forma de cogumelo e múltiplas estruturas de isolas. Até três transições críticas de gel sob condições não-isotérmicas foram localizadas em todos os três ramos de estados estacionários. Esta descoberta indicou que a transição para a gelificação pode ser encontrada por meio do aumento ou diminuição do tempo de residência, sob os mesmos parâmetros e condições operacionais. Além disso, a análise de bifurcações indicou que existem múltiplas condições em que as frações de gel são iguais, porém as propriedades dos materiais são muito diferentes. A relevância prática desta descoberta é que podem existir grandes diferenças no comportamento do inchamento e fluidez encontrados sob diferentes condições do reator. Os estudos realizados neste trabalho não conseguiram encontrar nenhum ciclo limite que levasse ao desaparecimento do gel.

FRADKOV e EVANS (2005) desenvolveram uma pesquisa sobre controle do caos e mostraram o potencial dos métodos de controle não linear e adaptativo. Nessa área, FRADKOV e EVANS (2005) mostraram ainda que a área de controle de caos é tão ampla e dinâmica que é muito difícil, se não impossível, prover um bom mapeamento do mesmo.

LEMOINE-NAVA *et al.* (2006) estudaram o comportamento não linear da polimerização radicalar de estireno mediada por nitróxido (NMRP) conduzida em um CSTR. Foram escolhidos, como parâmetros de bifurcação, a vazão de água de resfriamento, temperatura da corrente de alimentação, temperatura da água de resfriamento, concentração de monômero na corrente de alimentação e tempo de

residência. Os autores analisaram os diagramas estacionários de bifurcação, nos quais potenciais variáveis manipuladas e distúrbios foram sorteados, e a conversão de monômero, massa molecular média, polidispersão, temperatura do reator e da camisa refrigerante foram analisados como variáveis de principal interesse. Na maioria dos casos, os autores encontraram comportamento de histerese, multiplicidades na entrada e saída e isolas. LEMOINE-NAVA *et al.* (2006) verificaram que a operação do reator é muito restrita, devido à estreita faixa de temperaturas em que a reação pode ser conduzida e também ao limite máximo de conversão de monômero, necessário para evitar problemas produzidos pela presença do efeito gel. Eles mostraram ainda que é necessário um esquema de controle em malha fechada, devido à alta probabilidade de operação sob condições instáveis. Os autores não conseguiram alcançar um controle eficiente da polidispersão ao utilizar um único CSTR e apresentaram duas alternativas como potenciais soluções para o mau desempenho no controle do sistema. A primeira é o *re-design* do processo, a fim de ampliar as regiões de operação viáveis e encontrar um conjunto de parâmetros do processo que permitam o alcance de valores satisfatórios, tanto para a massa molar média quanto para polidispersão. A segunda foi o uso de uma série de CSTRs.

A análise não linear de bifurcações em malha aberta de um CSTR conduzindo reações de polimerização de poliuretano foi realizada por ZAVALA-TEJEDA *et al.* (2006). Neste trabalho, foi abordado o efeito do potencial de manipulação de perturbação e das variáveis de projeto sobre o comportamento não linear do reator. Além disso, foi discutido o impacto do controle *feedback* em cascata sobre o padrão de multiplicidade de estados estacionários. Foi também mostrado que controle em cascata introduz novos padrões de não linearidades, aumentando a sensibilidade da malha fechada. O estado estacionário foi validado experimentalmente e verificou-se que o ponto de operação nominal em malha aberta era instável, em consequência das limitações impostas pela necessidade de se operar em uma conversão intermediária de monômero. Os autores acreditaram que o comportamento não linear complexo exibido pelo CSTR pode ser justificado pelas relações cinéticas de alta complexidade, interações de transferência de massa e calor, ocorrência do ponto de gelificação e consequentes limitações de transferência de calor. Os autores mostraram ainda que simples controladores PID não resultaram em uma resposta em malha fechada aceitável, de maneira que técnicas de controle avançado devem ser exploradas para este tipo de sistema de polimerização altamente não linear.

ZAVALA-TEJEDA *et al.* (2006) salientaram que os benefícios práticos de estudos de não linearidades não têm sido totalmente realizados pela indústria. Eles afirmaram que isto se deve parcialmente ao fato de que, apesar de diagramas de bifurcação serem facilmente computados para sistemas em pequena escala, eles tendem a requerer grande tempo computacional quando as dimensões dos sistemas tornam-se maiores. Além disso, sistemas de média e grande escala requerem *softwares* especializados, uma vez que os *softwares* gratuitos são mais adequados para sistemas de pequena escala. Do ponto de vista de controle do processo, os autores disseram que diagramas de bifurcação podem ser usados para aprender como não linearidades podem piorar o desempenho de controladores PID em malha fechada, justificando o uso de técnicas de controle avançado.

ELNASHAIE e GRACE (2007) discutiram a importância dos fenômenos de bifurcações estáticas e dinâmicas e caos em sistemas naturais e feitos pelo homem. Em casos, técnicas especiais podem ser necessárias para evitá-los, como técnicas de controle do caos. Em outros casos, esses fenômenos podem ser benéficos e podem ser explorados. Em outros casos ainda, eles não são nem prejudiciais nem benéficos, mas devem ser analisados para que seja possível compreender o comportamento complexo, especialmente em sistemas biológicos. Os autores mostraram que a complexidade está fortemente ligada a fenômenos não lineares, tais como bifurcações e caos, e que a origem desses fenômenos são principalmente as não linearidades e acoplamento sinérgico não linear. ELNASHAIE e GRACE (2007) constataram que *feedback* de informação, como a gerada em operação em contra-corrente, reciclo ou circulação contínua, também pode provocar fenômenos como bifurcação e caos. Os autores mostraram que estes argumentos intuitivos se aplicam em particular aos sistemas de engenharia de reações químicas e biológicas.

3.3. CONCLUSÃO

A revisão aqui apresentada mostrou um grande número de trabalhos publicados, envolvendo estudos acerca da dinâmica não linear de reatores de polimerização. Foram encontrados vários estudos envolvendo multiplicidade de estados estacionários, ciclos limite, isolas estacionárias e periódicas e órbitas periódicas. Todavia, poucos trabalhos publicados envolvem um estudo mais detalhado sobre o comportamento caótico exibido por esses reatores. Esta dissertação mostra a seguir o comportamento caótico também pode ser considerado um fenômeno

dinâmico intrínseco da reação de polimerização em solução via radicais livres, uma vez que o caos se mostrou presente em reações simuladas com uma grande variedade de iniciadores e monômeros.

CAPÍTULO IV

4. MODELAGEM MATEMÁTICA E METODOLOGIA

Resumo: Neste capítulo, apresenta-se o desenvolvimento de um modelo matemático genérico para o reator contínuo de polimerização em solução via radicais livres, que consiste nas equações matemáticas que representam os balanços de massa e energia, além das expressões que representam as taxas de reação. Esse modelo deve ser capaz de prever de forma qualitativa e quantitativa o comportamento dinâmico e estacionário do reator. A seguir, é descrita a metodologia de estudo que foi adotada para a realização deste trabalho.

4.1. CINÉTICA DE POLIMERIZAÇÃO VIA RADICAIS LIVRES

Conforme discutido por FREITAS FILHO *et al.* (1994), neste estudo são consideradas as reações de polimerização conduzidas em um reator contínuo tipo tanque agitado, descritas por um mecanismo cinético clássico via radicais livres. Segue a descrição do mecanismo cinético de polimerização via radicais livres, que é composto pelas etapas de iniciação, propagação e terminação.

Na etapa de iniciação, o iniciador (I) é decomposto, dando origem a um centro ativo, que neste caso é um radical livre (R^*). Este radical reage com uma molécula de monômero (M), dando origem a uma espécie altamente reativa (P_1).

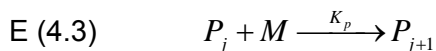
A etapa de iniciação pode ser representada pelas seguintes reações químicas:



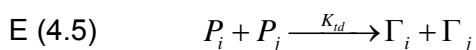
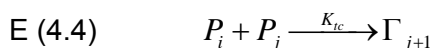
Na etapa de propagação ocorre o crescimento da molécula polimérica. Esse crescimento se dá através da reação entre um macrorradical (P_j), de tamanho j , e uma molécula de monômero (M), gerando uma molécula (macro radical) de tamanho $j+1$. Neste modelo, considera-se que a reatividade do macrorradical P_1 independe de seu tamanho j , dependendo somente da última unidade adicionada à cadeia. Dessa forma,

a constante de propagação é a mesma para qualquer tamanho de cadeia j (FREITAS FILHO, 1993).

A etapa de propagação pode ser representada pela seguinte reação química:



Na etapa de terminação, dois macrorradicais interagem, destruindo os centros ativos. Essa etapa pode ocorrer de duas formas distintas, conforme as reações químicas apresentadas a seguir:



A Equação E (4.4) mostra a etapa de terminação por combinação, formando uma molécula de polímero morto, e a Equação E (4.5) mostra a etapa de terminação por desproporcionamento, que forma duas moléculas de polímero morto.

4.2. MODELAGEM MATEMÁTICA DO REATOR

A reação de polimerização aqui investigada é conduzida em um reator contínuo do tipo tanque de mistura perfeita (CSTR ideal), esquematicamente representado na Figura 4.1.

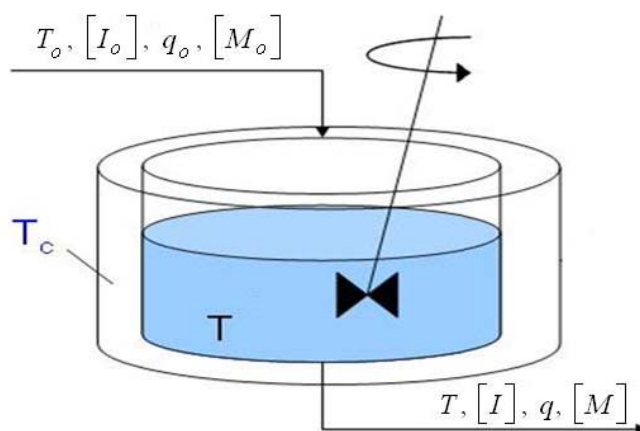


Figura 4.1 – Esquema do reator CSTR.

Como hipótese simplificadora, admitiu-se que as condições da corrente de saída são as mesmas do interior do reator; ou seja, as propriedades no reator não sofrem variações, pois considera-se mistura perfeita. Considerando-se que a mistura reacional ocupa um volume constante, seguem descritas as Equações do modelo do reator, onde os balanços podem ser escritos como:

$$\begin{bmatrix} \text{Taxa de} \\ \text{acúmulo da} \\ \text{"propriedade"} \\ \text{no sistema} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{Taxa de} \\ \text{entrada da} \\ \text{"propriedade"} \\ \text{no sistema} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \text{Taxa de} \\ \text{saída da} \\ \text{"propriedade"} \\ \text{no sistema} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \text{Taxa de} \\ \text{produção da} \\ \text{"propriedade"} \\ \text{no sistema} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \text{Taxa de} \\ \text{consumo da} \\ \text{"propriedade"} \\ \text{no sistema} \end{bmatrix},$$

podendo esta "propriedade" do sistema ser massa ou energia. Os termos de produção e consumo são originários de reações químicas. A hipótese de volume constante é compatível com a prática usual da operação de reatores industriais.

Balanço de massa global:

$$\text{E (4.6)} \quad V \frac{d\rho}{dt} = q_o \rho_o - q\rho.$$

Sabe-se que em reações de polimerização podem ser observadas mudanças pronunciadas na densidade da mistura no reator. Porém em trabalho anterior do grupo, MELO *et al.* (2001) mostraram que a dinâmica induzida pela Equação E (4.6) é desprezível, não dependendo dos tipos de correlações usadas para as densidades individuais e da faixa de parâmetros específicos usadas para as mesmas. Por isso, a dinâmica induzida pela Equação E (4.6) foi desprezada e escrita na forma:

$$\text{E (4.7)} \quad \frac{q}{q_o} = \frac{\rho_o}{\rho} = (1 - \varepsilon x),$$

onde x é a conversão de monômero e ε é o fator de contração volumétrica.

Balanço de massa de iniciador:

$$\text{E (4.8)} \quad V \frac{d[I]}{dt} = q_o [I]_o - q[I] - K_d [I] V.$$

Balanço de massa de monômero:

$$E (4.9) \quad V \frac{d[M]}{dt} = q_o [M]_o - q[M] - K_p [P][M]V .$$

Balanço de energia:

$$E (4.10) \quad \rho C_p V \frac{d(T - T_r)}{dt} = \rho_o q_o C_{p_o} (T_o - T_r) - \rho q C_p (T - T_r) + \\ \alpha K_p [P][M]V (-\Delta H_r) - UA_r (T - T_w)$$

Nas equações acima, ρ é a densidade da mistura reacional, α é a fração volumétrica de monômero na alimentação, $[I]$ é a concentração de iniciador, $[M]$ é a concentração de monômero, T é a temperatura do reator, e $[P]$ é a concentração total de radicais livres no reator.

Como a população de radicais livres responde muito rapidamente a mudanças no meio reacional, a hipótese de estado quase estacionário é usada. Desta forma, a concentração total de radicais livres pode ser escrita em termos de $[I]$, como (MELO, 2000):

$$E (4.11) \quad [P] = \left(\frac{2f K_d [I]}{K_t} \right)^{1/2} .$$

Neste estudo, a seguinte adimensionalização e parametrização é adotada:

$$E (4.12) \quad y = \frac{[I]}{[I]_o} ,$$

$$E (4.13) \quad m = \frac{[M]}{[M]_o} ,$$

$$E (4.14) \quad \theta = \frac{V}{q_o} ,$$

$$E (4.15) \quad \tau = \frac{t}{\theta} ,$$

$$E (4.16) \quad \beta = \frac{UA_T}{\rho C_p V}.$$

As constantes da taxa de terminação podem ser expressas em termos de uma constante global:

$$E (4.17) \quad K_t = K_{tc} + K_{td},$$

onde K_{tc} e K_{td} são respectivamente a constante da taxa de terminação por combinação e por desproporcionamento.

MELO *et al.* (2001) também mostraram que o papel que a capacidade térmica observada no sistema desempenha não tem relevância sobre a dinâmica do reator. Dessa forma, neste estudo, a capacidade térmica do sistema foi mantida constante. Considerando-se as capacidades caloríficas similares, as temperaturas da alimentação e da camisa iguais, e $T_r = 0$, as equações do modelo podem ser simplificadas e descritas como apresentado abaixo.

Balanço de massa de iniciador:

$$E (4.18) \quad \frac{dy}{d\tau} = 1 - (1 - \varepsilon x) y - y \exp\left(\frac{-\Delta E_2}{T} + D\right),$$

Balanço de massa de monômero:

$$E (4.19) \quad \frac{dm}{d\tau} = 1 - (1 - \varepsilon x) m - m y^{0.5} \exp\left(\frac{-\Delta E_1}{T} + D + A\right) g^{-0.5},$$

Balanço de energia:

$$E (4.20) \quad \frac{dT}{d\tau} = \left\{ (1 + \beta\theta)(T_o - T) - \alpha G m y^{0.5} \exp\left(\frac{-\Delta E_1}{T} + D + A\right) g^{-0.5} \right\} (1 - \varepsilon x).$$

Os novos parâmetros de operação são dados por:

$$E (4.21) \quad D = \ln(K_{d0}\theta),$$

$$E (4.22) \quad A = \ln\left(K_{p0}\sqrt{\frac{2f[I]_o}{K_{d0}K_{t0}}}\right),$$

$$E (4.23) \quad B1 = \frac{\beta}{-GK_{d0}}.$$

As propriedades físico-químicas são dadas por:

$$E (4.24) \quad G = \frac{-\Delta H_r}{C_p},$$

$$E (4.25) \quad -\Delta E_1 = \frac{0.5\Delta E_t - 0.5\Delta E_d - \Delta E_p}{R},$$

$$E (4.26) \quad -\Delta E_2 = \frac{-\Delta E_d}{R}.$$

Conforme mostrado nas Equações E (4.21) a E (4.26), o parâmetro D é uma medida do tempo de residência, o parâmetro A representa a concentração de iniciador na alimentação, o parâmetro B1 representa a capacidade de troca térmica, o parâmetro G é uma medida da exotermicidade da reação, $-\Delta E_1$ representa a cinética de polimerização e $-\Delta E_2$ representa a energia de ativação de decomposição do iniciador. As faixas dos parâmetros termo-cinéticos G , ΔE_1 e ΔE_2 foram retiradas da literatura (BRANDRUP *et al.*, 1999) e estão listadas na Tabela 4.1.

Em relação ao efeito gel, este é um fenômeno em que a taxa de terminação é reduzida em relação à taxa de propagação. Desta forma, ocorre formação de radicais livres que se propagam e não terminam. A reação é então acelerada, levando a um aumento das massas molares médias e da conversão num pequeno intervalo de tempo. É bem estabelecido pela literatura que constantes cinéticas de polimerizações via radicais livres dependem da concentração de polímero. No início da reação, o meio reacional é composto essencialmente do líquido alimentado. À medida que a polimerização ocorre, a concentração de polímero aumenta, aumentando a

viscosidade do meio reacional até que um determinado nível de conversão seja alcançado. A partir deste momento, as taxas de reação tornam-se limitadas pela difusão, já que a mobilidade das moléculas de polímero fica limitada pela alta viscosidade do meio reacional. Este fenômeno caracteriza o aparecimento do efeito gel. Estes efeitos somados levam a uma auto-aceleração da reação e a um comportamento mais complexo do reator, pois as moléculas têm seus movimentos translacionais diminuídos, tornando menor a frequência de colisões entre as moléculas, o que deixa a etapa de terminação da reação limitada. Para levar em conta o efeito gel, FREITAS FILHO *et al.* (1994) mostraram que a Equação E (4.17) pode ser rescrita como:

$$E (4.27) \quad K_t = K_t' g \quad ,$$

onde

$$E (4.28) \quad g = (1 - \alpha x)^\Lambda$$

e K_t' representa a constante da taxa de terminação na ausência do efeito gel.

Na Equação E (4.28), o efeito gel é descrito através do parâmetro Λ , que pode depender da temperatura e composição da mistura no reator. Contudo, seus valores são usualmente confinados dentro de uma faixa de valores bem definidos. Sabendo-se da faixa paramétrica de Λ , a investigação de comportamentos dinâmicos não lineares complexos depende dos quatro parâmetros de operação (D , A , B_1 e α) e dos quatro grupamentos termo-cinéticos (G , ΔE_1 , ΔE_2 e Λ).

4.3. METODOLOGIA

A metodologia de estudos empregada neste trabalho, com o objetivo de caracterizar detalhadamente o comportamento dinâmico do reator contínuo de polimerização, foi dividida em seis partes, detalhadas a seguir.

4.3.1. PARTE 1

A *PARTE 1* do estudo diz respeito à implementação do modelo dinâmico e sua posterior validação, através de comparações com os resultados obtidos anteriormente

por MELO *et al.* (2001). As equações dos balanços de massa e de energia foram implementadas em Fortran[®] e resolvidas utilizando o pacote de integração de equações diferenciais DASSL (PETZOLD, 1989). Os valores dos parâmetros termo-cinéticos encontram-se dentro de uma faixa de valores de sistemas reais, que foram obtidos da literatura (BRANDRUP *et al.*, 1999), como listado na Tabela 4.1.

O modelo foi também avaliado com auxílio de uma malha multidimensional no espaço dos parâmetros, a fim de que toda região paramétrica fosse percorrida pelas simulações dinâmicas. A Tabela 4.2 exibe a malha de variação dos oito parâmetros do modelo, onde rand é um número aleatório entre 0 e 1. O objetivo foi mapear o espaço dos parâmetros, para identificar regiões de comportamento oscilatório do reator. Por simplicidade, as simulações dinâmicas foram avaliadas apenas em termo dos perfis de temperatura obtidos.

Tabela 4.1 – Faixas dos parâmetros físico-químicos $-G$, ΔE_1 e ΔE_2 e do parâmetro do efeito gel (Λ) para sistemas reais.

Parâmetro	Unidade	Valor
ΔE_1	K	8.493,0 – 11.141,0
ΔE_2	K	14.120,0 – 17.727,0
$-G$	K	176,0 – 1.636,0
Λ	adimensional	0,0 – 5,35

Tabela 4.2 – Malha multidimensional no espaço dos parâmetros.

Parâmetro	Valor
D	40 + 3*rand 40 – 43
A	-11 + 3*rand -8 – -11
B1	1,0E-20 + 3,0E-20*rand 1,0E-20 – 4,0E-20
ΔE_1	10.000+ 4.000*(rand-0,5) 8.000 – 12.000
ΔE_2	16.000+4.000*(rand-0,5) 14.000 – 18.000
G	-900+ 1.800*(rand-0,5) 0 – -1.800
Λ	3 + 6*(rand-0,5) 0 – 6
α	1,0*rand 0 – 1

A Caixa 4.1 apresenta o algoritmo básico usado nas simulações. O programa gera um determinado conjunto de parâmetros a partir de perturbações provocadas por números aleatórios e, em seguida, realiza a simulação dinâmica do reator utilizando esses parâmetros no modelo. Este procedimento foi realizado um milhão de vezes, a fim de garantir que o espaço paramétrico tivesse sido bem explorado. Contudo, apenas os conjuntos de parâmetros que levam a comportamento oscilatório com período maior ou igual a dois foram armazenados, já que o objetivo central dessa dissertação foi investigar dinâmicas complexas no reator de polimerização. Essa estratégia é similar à proposta por OURIQUE *et al.*(2002), embora uma função objetivo não tenha sido usada para tornar mais provável a obtenção de soluções mais complexas.

```
┌ Faça de 1 até 106  
  
  Passo A: Geração de um conjunto de parâmetros dentro  
  da faixa paramétrica para simular o reator.  
  
  Passo B: Simulação dinâmica do reator na condição do  
  Passo A; apenas conjuntos de parâmetros que levam a  
  comportamento oscilatório com pelo menos período  
  duplo são armazenados.  
  
└ Fim
```

Caixa 4.1 – Investigando o comportamento dinâmico do reator em Fortran®.

Vale ressaltar que os vinte primeiros valores de temperatura calculados no Passo B do programa foram desprezados, a fim de que a dinâmica inicial do sistema não interferisse nos resultados das simulações.

No início do estudo, a exploração dos perfis de temperatura do sistema foi realizada por intermédio da comparação entre os valores máximos de temperatura do reator, sendo armazenados na saída do programa somente os valores de parâmetros que levaram a um comportamento oscilatório, no qual existia uma diferença de, pelo menos, 5 °C entre as temperaturas máximas. Todavia, através de um estudo mais apurado da dinâmica do reator, verificou-se que os cálculos dos valores máximos de temperatura exibem grandes erros de amostragem. Isso ocorre devido à forma muito abrupta com que as temperaturas se aproximam de seus valores máximos durante a

reação. Na Figura 4.2 pode-se observar a presença dos erros de amostragem nas temperaturas máximas do reator, porém os mesmos erros não ocorrem com as temperaturas mínimas. Os valores dos parâmetros utilizados nesta simulação foram $A=-9,12435$, $B_1= 3,53328 \times 10^{-20}$, $D=40,8308$, $\Delta E_1=10.082,8K$, $\Delta E_2=15.427,2K$, $\varepsilon=0,36$, $\Lambda=0,897267$, $\alpha=0,660441$ e $G=-1.589,2K$. Ao analisar essa figura, percebe-se que as temperaturas máximas de reação são muito sensíveis à quantidade de pontos que se usa durante a integração. Quanto maior o número de pontos utilizado durante o processo de integração, menor o erro de amostragem resultante e mais precisos os valores das temperaturas máximas do sistema.

O programa foi então adaptado para que a comparação entre as temperaturas se desse pelos valores mínimos, os quais exibem uma forma abaulada, o que reduz os erros de amostragem. Desta forma, foram armazenados na saída do programa somente os valores de parâmetros que levaram a um comportamento oscilatório, no qual existisse uma diferença de, pelo menos 1, °C entre as temperaturas mínimas de reação. Além disso, as simulações foram realizadas utilizando-se cerca de 5 milhões de pontos, para que os resultados não fossem influenciados pelos erros de amostragem. A diferença de temperatura passou de 5 °C para 1 °C devido à maior precisão nos cálculos dos mínimos das temperaturas do reator.

A eficiência da metodologia de estudo adotada na *PARTE 1* foi corroborada com auxílio de um estudo de caso clássico da literatura, o modelo de Lorenz (LORENZ, 1963), que exhibe comportamentos oscilatórios e caos. Se o programa proposto na Caixa 4.1 for capaz de encontrar condições paramétricas onde o caos está presente, então o mesmo pode ocorrer com o modelo do reator contínuo de polimerização em solução via radicais livres.

O modelo de Lorenz é formado pelo sistema de equações:

$$E (4.29) \quad \frac{dx}{dt} = \sigma(y - x),$$

$$E (4.30) \quad \frac{dy}{dt} = x(\rho - z) - y,$$

$$E (4.31) \quad \frac{dz}{dt} = xy - \beta z.$$

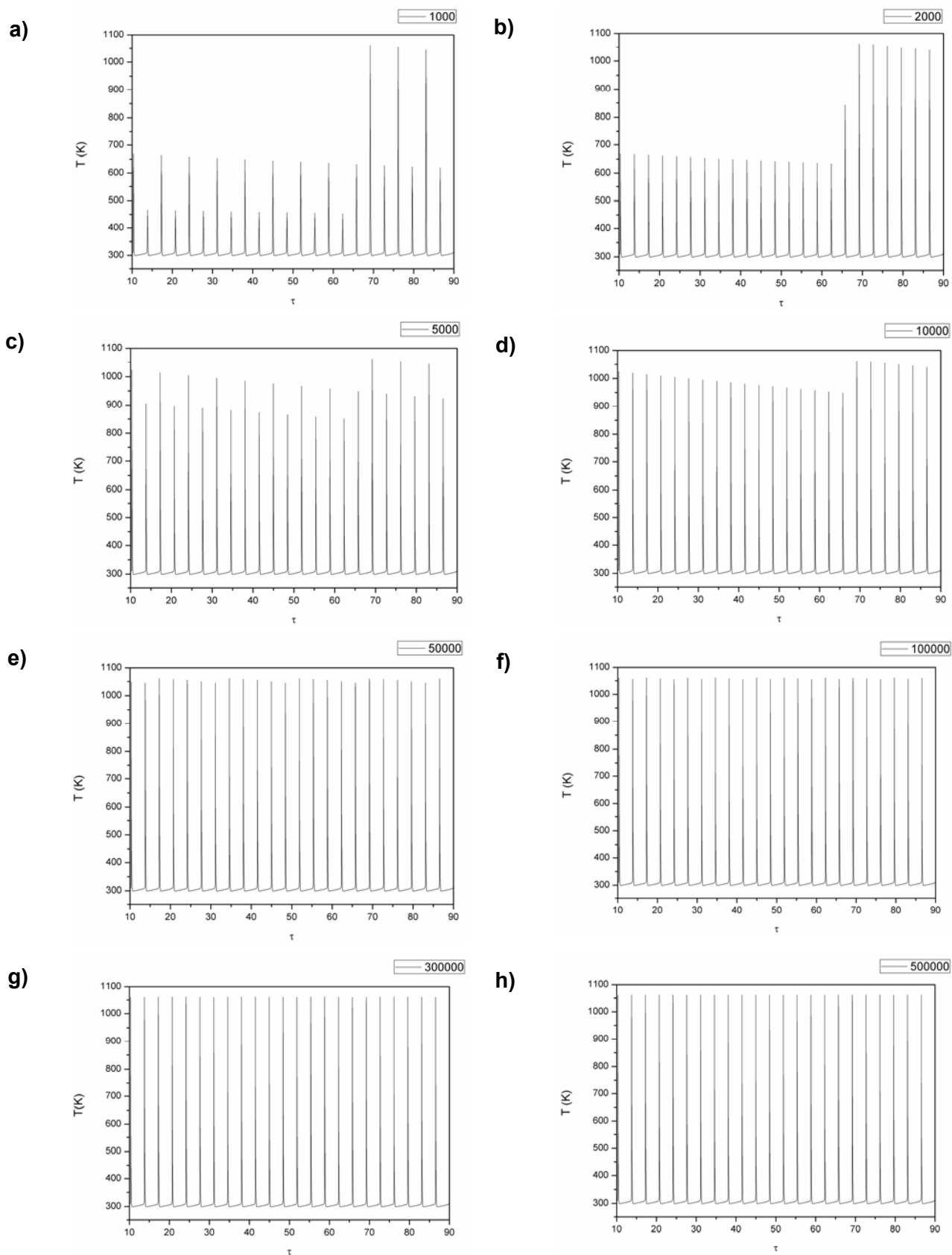


Figura 4.2 – Evidência de erros de amostragem nos valores máximos da temperatura do reator: a) 1.000 pontos, b) 2.000 pontos, c) 5.000 pontos, d) 10.000 pontos, e) 50.000 pontos, f) 100.000 pontos, g) 300.000 pontos, h) 500.000 pontos.

As equações do modelo de Lorenz foram inseridas no programa de cálculo de mínimos, com o objetivo de comprovar se o programa era capaz de capturar conjuntos de parâmetros que levassem a um comportamento dinâmico oscilatório com período maior ou igual a dois. As faixas dos parâmetros do modelo foram variadas como mostra a Tabela 4.3. Dentro de um grupo de parâmetros armazenados na saída do programa após a simulação, foi escolhida aleatoriamente uma condição e realizada a simulação dinâmica com os parâmetros $\sigma=10,3352$, $\rho=32,9979$ e $\beta=2,44011$, com o objetivo de verificar se tal conjunto de parâmetros realmente levava a um comportamento dinâmico oscilatório complexo. A Figura 4.3 exibe o resultado desta simulação dinâmica, sendo confirmado que o programa foi capaz de capturar conjuntos paramétricos que levavam ao comportamento oscilatório e caos. Comportamentos similares foram observados em todas as demais condições paramétricas.

Tabela 4.3 – Malha multidimensional dos parâmetros a serem simulados no modelo de Lorenz.

<i>Parâmetro</i>	<i>Valor</i>	
σ	$9,5 + 1,0*\text{rand}$	9,5 – 10,5
ρ	$1,0\text{E}+02*\text{rand}$	0 – 100
β	$2,0+1,0*\text{rand}$	2 – 3

Após a validação da metodologia de estudo adotada na *PARTE 1* com o modelo de Lorenz (LORENZ, 1963), prosseguiu-se com uma etapa de validação do modelo a ser explorado no estudo, a fim de garantir que o modelo utilizado neste trabalho fosse comparável ao estudado por MELO *et al.* (2001). As Figura 2.3, Figura 2.5, Figura 2.9, Figura 4.4 e Figura 2.2 são respectivamente idênticas às Figuras 3c, 3a, 4, 1 e 2 do artigo de referência de MELO *et al.* (2001). Essas simulações confirmaram que o modelo atualmente trabalhado é exatamente o mesmo publicado no artigo mencionado.

A Figura 4.4 exibe diferentes ramos de soluções estacionárias para variados níveis de concentração de monômero na alimentação (α). Ela mostra, ainda, que até três estados estacionários podem coexistir nas condições em que a simulação do reator foi realizada, sendo o estado estacionário intermediário instável. A Figura 2.2 exibe um zoom da Figura 4.4, onde uma faixa mais estreita do parâmetro D é analisada, possibilitando uma melhor observação da disposição dos pontos de bifurcação de Hopf.

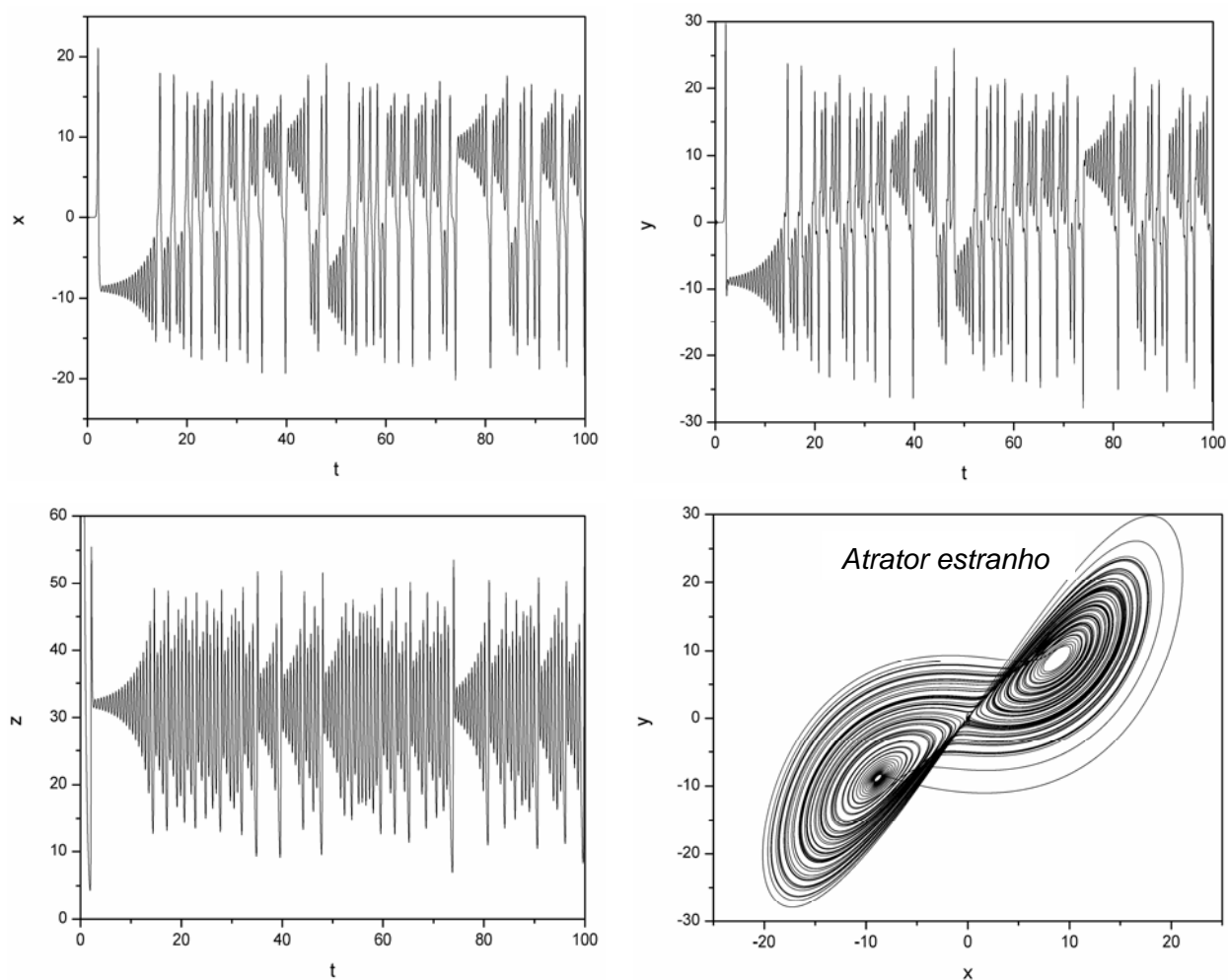
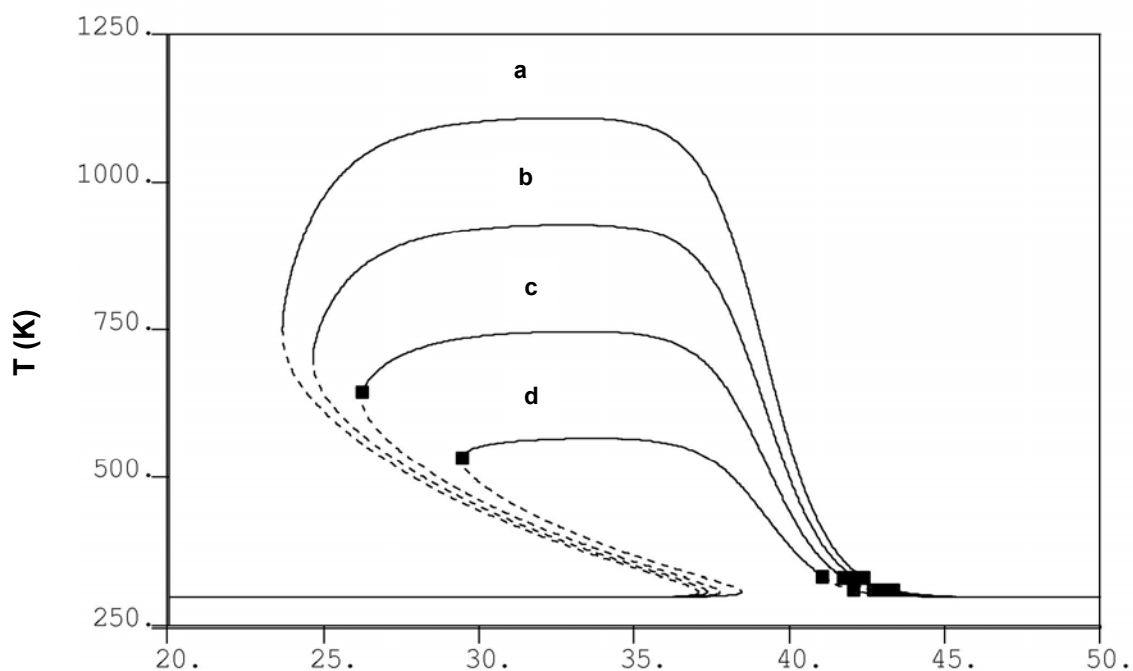


Figura 4.3 – Simulação dinâmica do modelo de Lorenz com os parâmetros $\sigma=10,3352$, $\rho=32,9979$ e $\beta=2,44011$.

Finalmente, após essas etapas de validação, foi realizada a simulação do reator contínuo de polimerização em solução via radicais livres, com auxílio do procedimento explicado na Caixa 4.1. Os dados obtidos na saída do programa para 1

milhão de casos simulados resultou em 110 casos em que o sistema apresenta uma dinâmica de oscilações com pelo menos período dois.

A Figura 4.5 exibe o espaço paramétrico que foi explorado durante a simulação realizada na *PARTE 1* deste estudo. Os gráficos dos parâmetros do modelo mostram que a exploração em busca de dinâmicas não lineares ocorreu de forma uniforme, dando uma maior confiabilidade aos resultados encontrados na simulação preliminar realizada no início do presente trabalho.



D

Figura 4.4 – Ramos de soluções estacionárias do reator contínuo do tipo tanque agitado ($A=-9,5$, $B_1= 1,0 \times 10^{-20}$, $D=40,8308$, $\Delta E_1=9.818K$, $\Delta E_2=16.263K$, $\varepsilon=0,36$, $\Lambda=0,0$, $G=-906K$, a: $\alpha=0,9$, b: $\alpha=0,7$, c: $\alpha=0,5$ e d: $\alpha=0,3$).

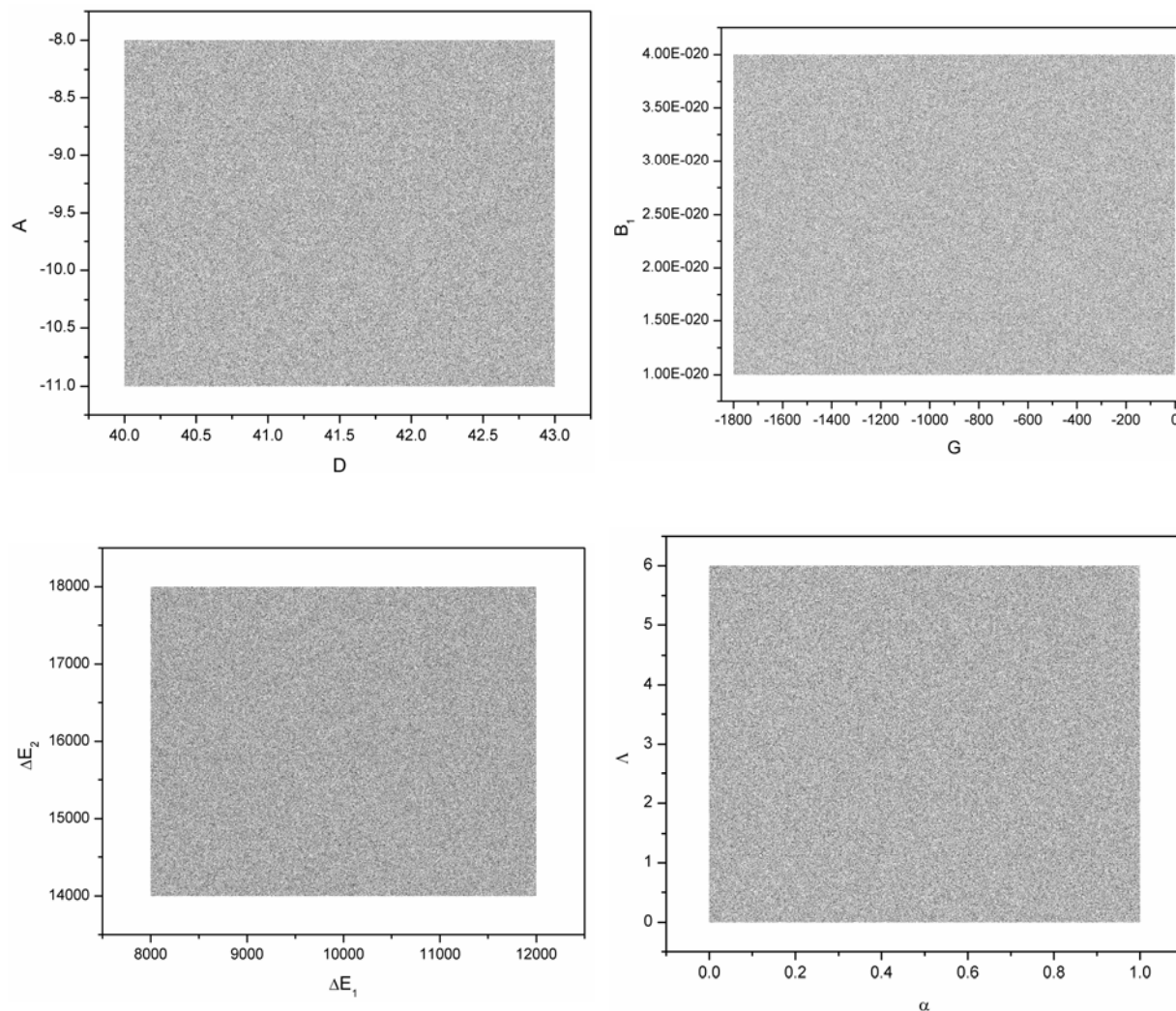


Figura 4.5 – Faixa dos parâmetros explorados na simulação da *PARTE 1* do estudo com 10^6 iterações. Cada ponto representa uma condição simulada.

4.3.2. *PARTE 2*

Na *PARTE 2* do estudo investigaram-se os resultados obtidos na *PARTE 1*, com auxílio de simulações dinâmicas das condições anteriormente encontradas. A partir destas simulações, foi possível definir uma região do espaço dos parâmetros onde o reator apresenta comportamento dinâmico complexo.

A partir do estudo realizado na *PARTE 1* foi obtido um conjunto de 110 casos a serem analisados. Todos os 110 casos foram simulados; entretanto, somente 23 casos realmente possuíam respostas dinâmicas oscilatórias apresentando pelo menos período dois. Esse fato pode ser justificado pela existência de uma dinâmica inicial do

reator em cada um dos casos analisados, já que o tempo desprezado na simulação da *PARTE 1* se mostrou insuficiente. Em cada um dos 110 casos, o tempo que o reator leva para vencer a dinâmica inicial e entrar em regime plenamente estabelecido possui valores diferenciados. As Figura 4.6 e Figura 4.7 mostram a dinâmica do reator na condição do Caso 21 ($A=-8,90044$, $B1= 2,62335 \times 10^{-20}$, $D=41,9214$, $\Delta E_1=9.902,52K$, $\Delta E_2=14.995,8K$, $\varepsilon=0,36$, $\Lambda=2,55032$, $G=-1.491,15K$, $\alpha=0,771989$), em que fica clara a influência da dinâmica inicial do sistema. Depois de vencida esta dinâmica, o reator trabalha à temperatura constante, não apresentando nenhuma oscilação. Outro exemplo pode ser observado nas Figura 4.8 e Figura 4.9, que são relativas à condição do Caso 20 ($A=-8,85976$, $B1= 1,69181 \times 10^{-20}$, $D=42,4004$, $\Delta E_1=9.939,89K$, $\Delta E_2=15.914,2K$, $\varepsilon=0,36$, $\Lambda=1,81373$, $G=-1.617,42K$, $\alpha=0,785909$).

Verifica-se que, após vencer a dinâmica inicial do sistema, a temperatura do reator passa a oscilar com período simples. Deste modo, as Figura 4.6, Figura 4.7, Figura 4.8 e Figura 4.9 exemplificam os fenômenos dinâmicos encontrados nos 87 casos que foram desprezados nos estudos que se sucederam à *PARTE 1*, justamente por se tratarem de dinâmicas simples, em que o reator opera à temperatura constante ou com oscilações periódicas simples.

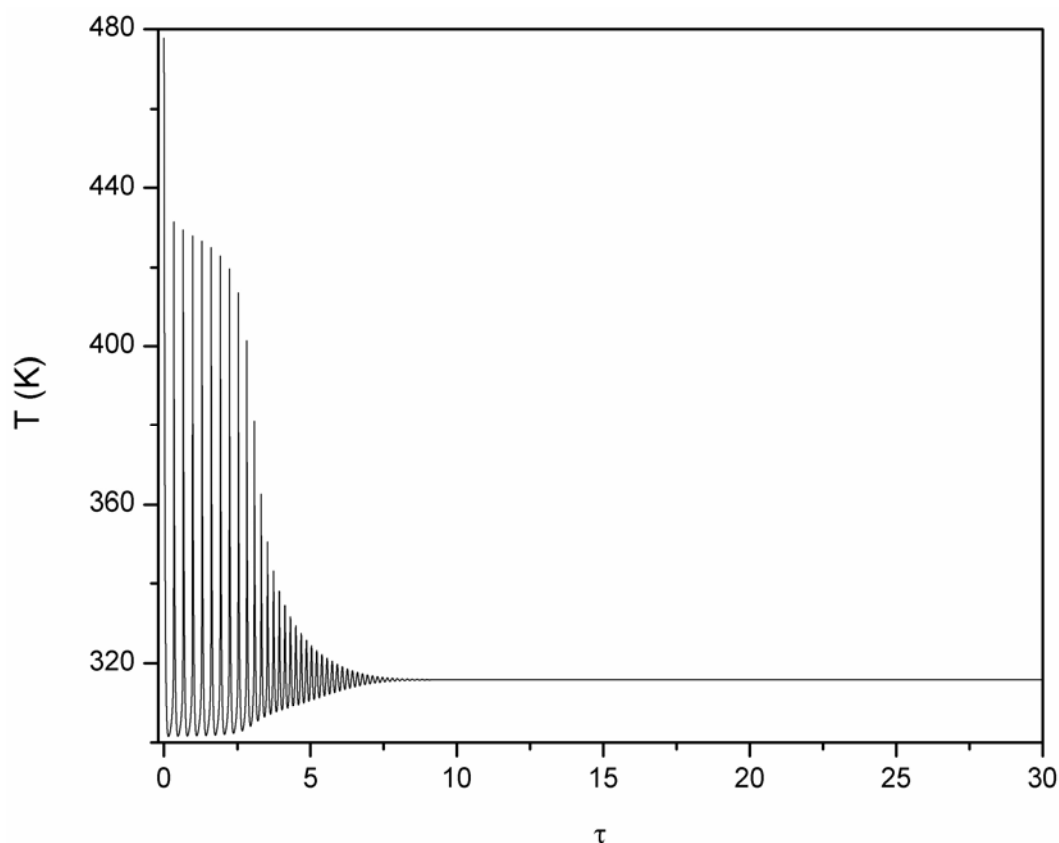


Figura 4.6 – Perfil de temperatura do reator (Caso 21).

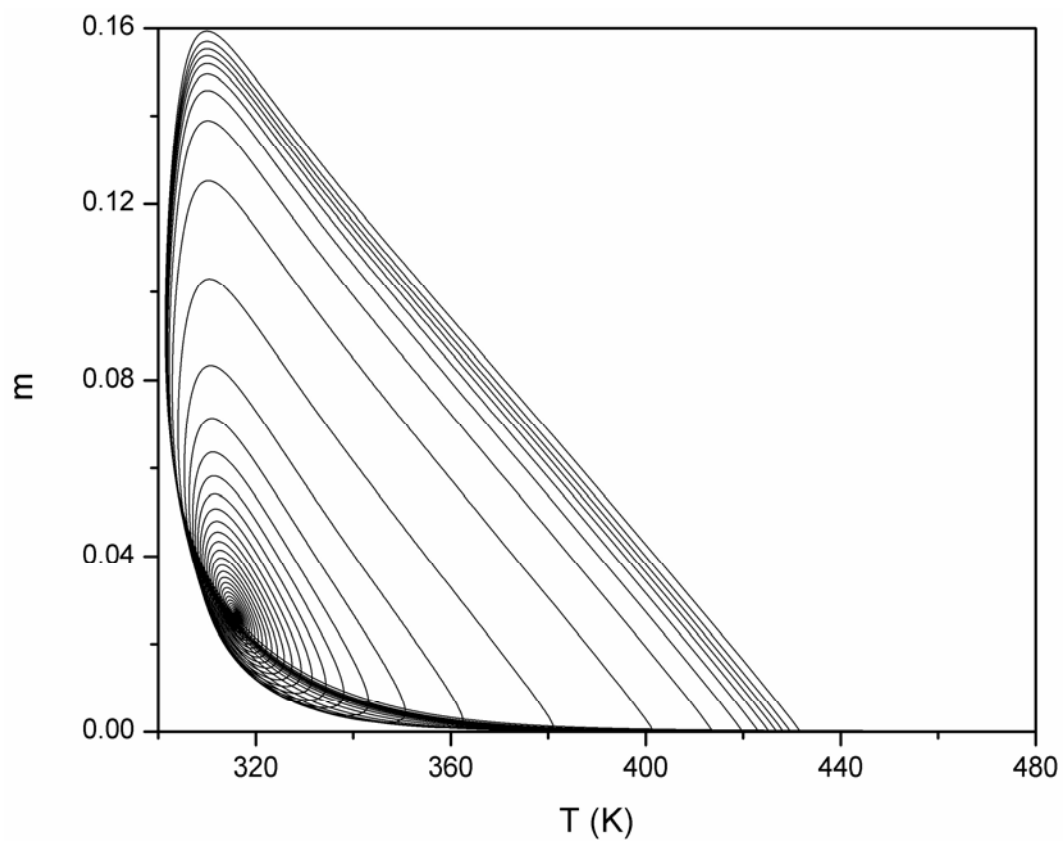


Figura 4.7 – Diagrama de fases: oscilações na temperatura do reator (Caso 21).

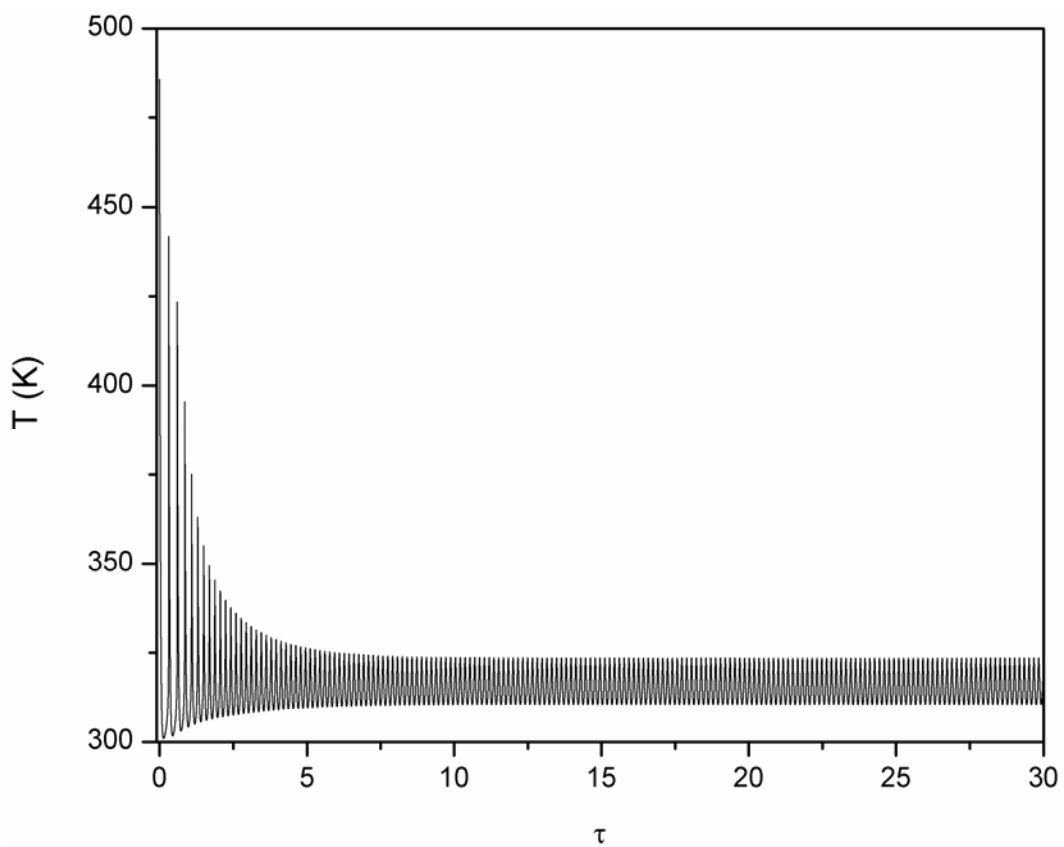


Figura 4.8 – Perfil de temperatura do reator (Caso 20).

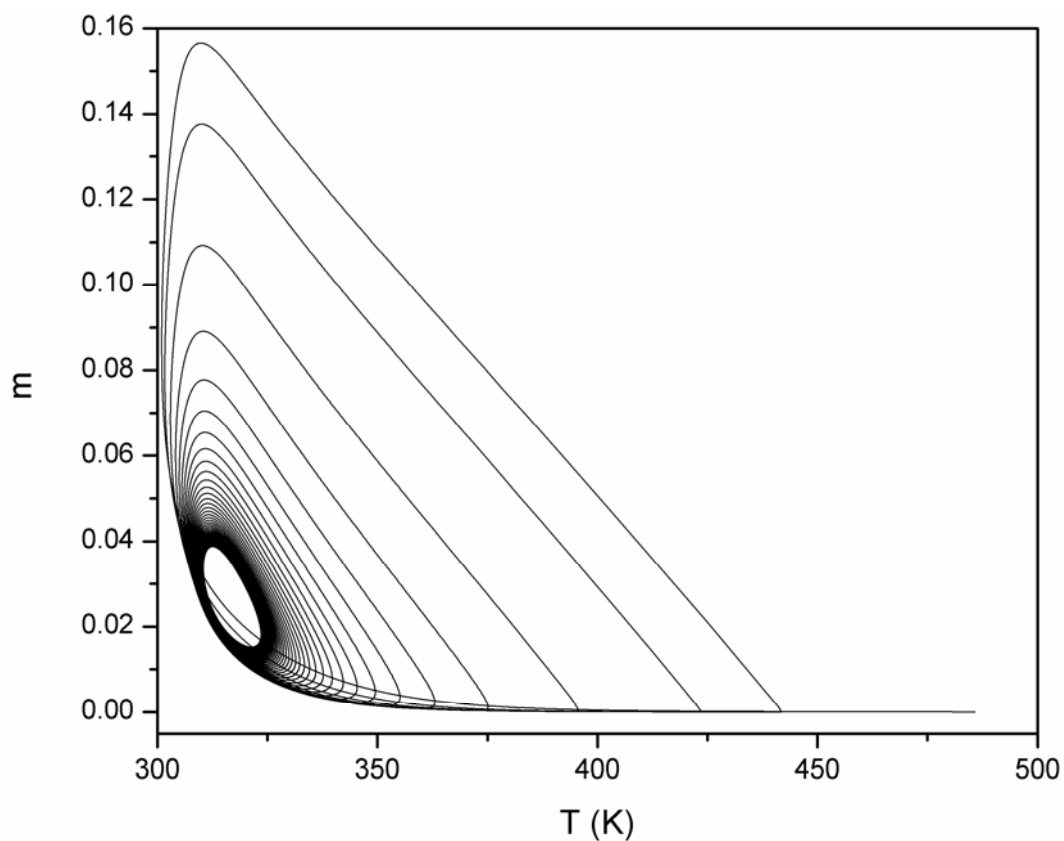


Figura 4.9 – Diagrama de fases: oscilações na temperatura do reator (Caso 20).

Findo o mapeamento preliminar das respostas dinâmicas do reator para cada um dos 110 casos obtidos na *PARTE 1* do estudo, prosseguiu-se com novas investigações acerca dos diferentes fenômenos dinâmicos possíveis de serem encontrados nos 23 casos selecionados anteriormente. A Tabela 4.4 apresenta as condições paramétricas encontradas nos 23 casos selecionados neste estudo e, a Tabela 4.5 exibe as faixas de variação dos oito parâmetros dentro dos casos selecionados.

Tabela 4.4 – Valores dos parâmetros dos 23 casos selecionados na *PARTE 2*.

CASO	D	A	B ₁	ΔE ₁	ΔE ₂	G	Λ	α
4	40,0591	-10,07570	2,96373E-20	9694,12	14003,5	-1390,32	2,5648300	0,519287
6	41,1966	-9,18486	1,43505E-20	10211,00	14178,1	-569,03	1,8478900	0,606954
12	40,7287	-8,10942	2,22932E-20	10536,50	14569,3	-1582,34	0,2330500	0,922990
16	40,3436	-10,81070	2,00278E-20	9527,51	14275,5	-806,50	0,0992537	0,512830
18	41,1643	-10,34720	1,09726E-20	9826,00	14035,6	-543,04	0,3554370	0,551916
22	40,2686	-8,46902	1,71267E-20	10699,00	14321,6	-1302,84	2,5714200	0,475955
32	40,4691	-10,80660	2,01757E-20	9661,66	14294,3	-1012,48	0,6863290	0,628893
34	40,1924	-9,74728	2,92818E-20	10228,00	14440,1	-1423,93	0,6534150	0,835997
41	40,7014	-9,81071	1,09242E-20	9752,70	14319,5	-1557,54	1,3404700	0,313289
45	40,6822	-9,52239	1,87245E-20	10336,90	14098,4	-843,59	1,4666800	0,725052
49	40,1216	-10,13930	2,70687E-20	9801,94	14598,8	-1201,80	0,1018790	0,637189
50	40,7706	-10,31390	1,37153E-20	9804,07	14461,4	-1620,60	0,1781920	0,581416
56	40,2943	-10,50030	2,94707E-20	9807,22	14316,7	-1634,42	1,8024200	0,761687
62	41,1368	-10,87150	1,11709E-20	9745,16	14122,8	-1492,01	2,0002800	0,596854
72	40,7922	-10,22230	1,63616E-20	9660,06	14035,1	-1463,72	0,6845880	0,622531
77	40,3614	-8,16889	2,72937E-20	10320,20	14311,9	-1272,02	0,4721710	0,692895
78	40,6621	-9,25253	2,16803E-20	9989,11	14008,3	-1569,87	2,4221500	0,607014
83	40,1484	-8,49572	3,28821E-20	10052,50	14322,6	-1690,03	0,0069250	0,712419
84	41,0869	-8,48252	1,19311E-20	10886,20	14836,9	-907,51	0,7867760	0,741442
91	40,9257	-9,79306	1,28353E-20	10059,30	14256,7	-896,88	0,8246640	0,561496
95	40,2424	-8,81046	2,22745E-20	10583,30	14263,6	-1659,24	4,2146500	0,539615
100	40,4882	-10,47790	1,86258E-20	9606,63	14527,3	-1097,58	0,1553130	0,516432
109	41,4089	-10,07670	1,02312E-20	10006,50	14297,9	-887,86	0,1081070	0,740239

Tabela 4.5 – Faixa de variação dos parâmetros nos 23 casos selecionados.

<i>Parâmetro</i>	<i>Valor mínimo</i>	<i>Valor máximo</i>
D	40,0591	41,4089
A	-10,87150	-8,10942
B₁	1,02312E-20	3,28821E-20
ΔE₁	9527,51	10886,20
ΔE₂	14003,5	14836,9
G	-1690,03	-543,04
Λ	0,0069250	4,2146500
α	0,313289	0,922990

4.3.3. PARTE 3

Nesta parte do estudo, deu-se prosseguimento ao estudo da dinâmica não linear do reator, através de investigação de oscilações complexas obtidas nos casos anteriores, com identificação de PDs e cascatas de duplicação de período. Estão disponíveis na literatura alguns programas computacionais para análise de bifurcações em sistemas dinâmicos e, boa parte desses, é de acesso livre. O programa escolhido para a construção dos diagramas de continuação paramétrica foi o pacote AUTO (DOEDEL e OLDMAN, 2009), um dos mais populares desta classe de *software*.

O AUTO realiza continuação paramétrica em problemas de bifurcação de equações diferenciais ordinárias ou equações algébricas. É amplamente utilizado pela comunidade de estudo de sistemas dinâmicos não lineares, por ser um pacote computacional de código livre e eficiente. Este *software* utiliza, de modo extremamente robusto, a continuação ao longo do pseudo-comprimento de arco do ramo de soluções, o que o capacita a realizar a continuação paramétrica de praticamente todos os tipos de soluções, dentre elas pontos estacionários e órbitas periódicas. Dentro das variadas habilidades do AUTO (DOEDEL e OLDMAN, 2009), pode-se citar algumas:

- Cômputo de ramos de soluções estacionárias;
- Localização de pontos e cômputo automático de ramos de bifurcação;
- Localização de pontos de bifurcação de Hopf e continuação a dois parâmetros dos mesmos;
- Localização de pontos limites e continuação a dois parâmetros dos mesmos;
- Cômputo de ramos de soluções periódicas estáveis e instáveis;
- Localização de pontos especiais, bifurcações com período duplo e bifurcação tipo toro ao longo de ramos de soluções periódicas;
- Continuação a dois parâmetros de bifurcações com períodos duplos.

O AUTO é capaz de realizar a continuação de curvas estacionárias com auxílio de uma técnica clássica de predição-correção de passo variável, cabendo ao usuário fornecer um estado estacionário inicial e escolher um ou mais parâmetros de continuação do modelo matemático do sistema a ser investigado. O programa é capaz de traçar ramos estacionários, detectando o aparecimento de pontos especiais, como pontos limite (LPs) e pontos de bifurcação de Hopf (HBs). Além disso, ele ainda realiza a continuação de órbitas periódicas e traça a localização de LPs e HBs, utilizando uma técnica de continuação em dois parâmetros. Todavia, o AUTO possui algumas

limitações; por exemplo, em sistemas algébrico-diferenciais (EADs) não é possível realizar a continuação paramétrica e, só é possível simular sistemas de pequeno porte.

Para implementar um sistema de equações no AUTO, há dois arquivos importantes. Um deles é o xxx.f (no caso estudado, sol.f), em que o sistema de equações a ser estudado é descrito em linguagem Fortran[®]. O outro é o arquivo c.xxx (no caso estudado, c.sol), que armazena todos os parâmetros do procedimento de continuação.

As Figura 4.10-Figura 4.15 ilustram as simulações realizadas para obtenção dos ramos de soluções periódicas. A Tabela 4.6 exhibe as relações equivalentes entre os parâmetros e as variáveis trabalhadas no AUTO (DOEDEL e OLDMAN, 2009) e o modelo matemático do reator contínuo de polimerização em solução via radicais livres.

Na Figura 4.10 pode-se observar o primeiro passo para a obtenção do diagrama de bifurcação, que é traçar o ramo de soluções estacionárias, onde foram localizados dois pontos de bifurcação de Hopf. Uma vez identificados os pontos de bifurcação de Hopf, o passo seguinte diz respeito à obtenção das soluções que se desenvolvem a partir deles; ou seja, as soluções periódicas. A Figura 4.11 exhibe a formação do primeiro ramo de soluções periódicas, onde o parâmetro de continuação é o período. Nesta simulação foram encontrados dois PDs, o que indica que o ramo de soluções periódicas sofre bifurcações ao passar por esses pontos de duplicação. Essas bifurcações podem ser visualizadas na Figura 4.13. Realizando sucessivas simulações, pode-se explorar os ramos de soluções periódicas em busca de cascatas de duplicação periódica, o que pode ser visto na Figura 4.14 para as temperaturas máximas do reator e, na Figura 4.15, para as temperaturas máximas e mínimas do reator. Para cada um dos 23 casos selecionados (Tabela 4.4), foi realizado este estudo das órbitas periódicas para um maior entendimento dos fenômenos dinâmicos encontrados no reator de polimerização.

Tabela 4.6 – Equivalência entre os parâmetros e variáveis no AUTO e no modelo matemático do reator.

No Modelo	D	A	B_1	y	m	T
No AUTO	PAR(1)	PAR(2)	PAR(3)	U(1)	U(2)	U(3)

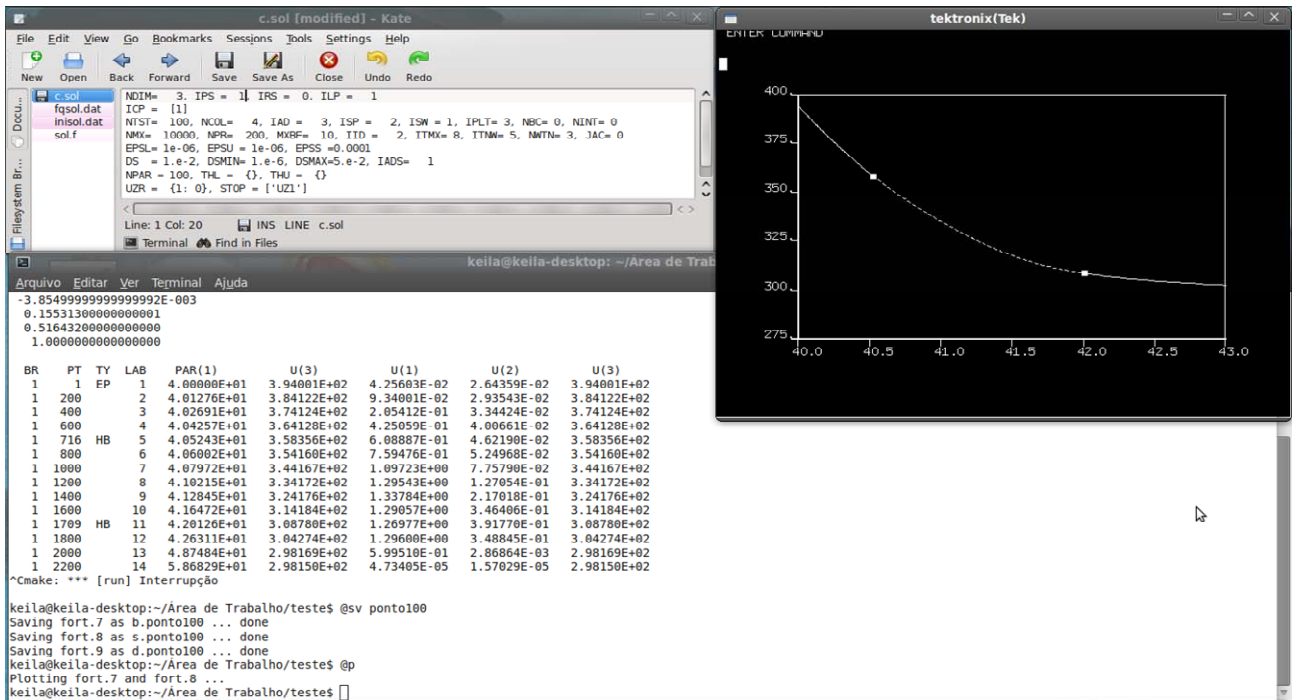


Figura 4.10 – Construção do ramo de soluções estacionárias no AUTO.

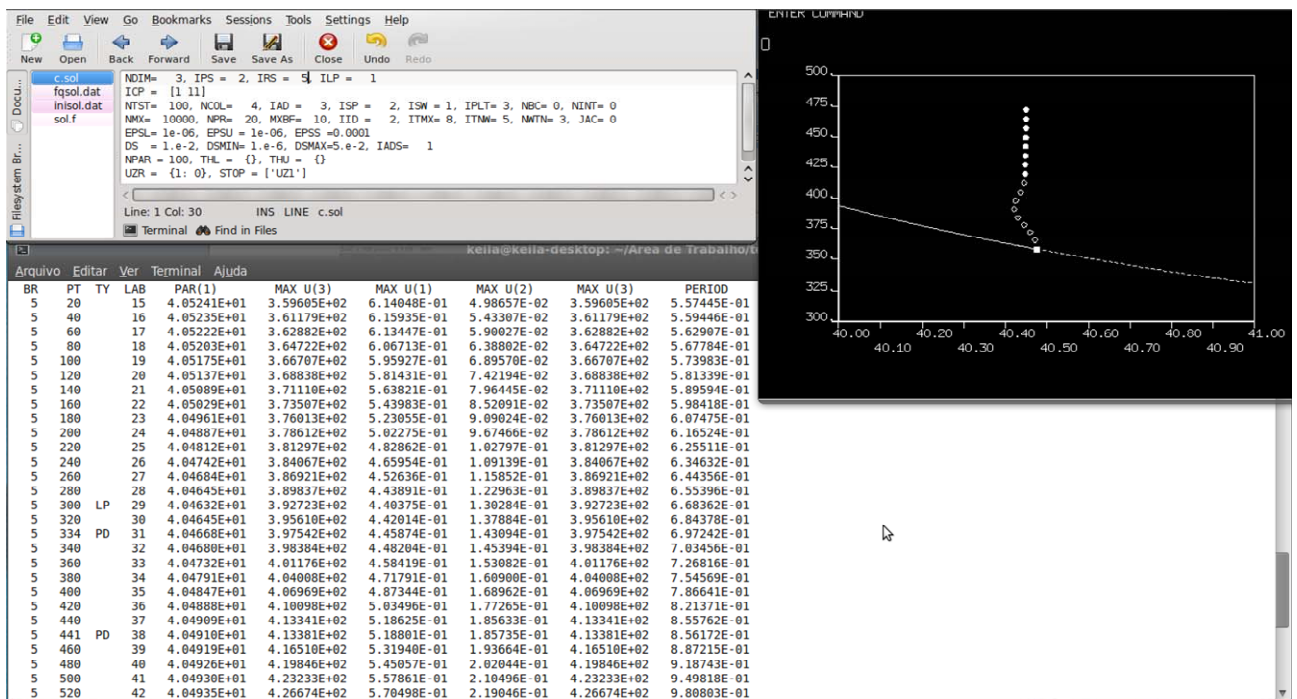


Figura 4.11 – Construção do ramo de soluções periódicas no AUTO.

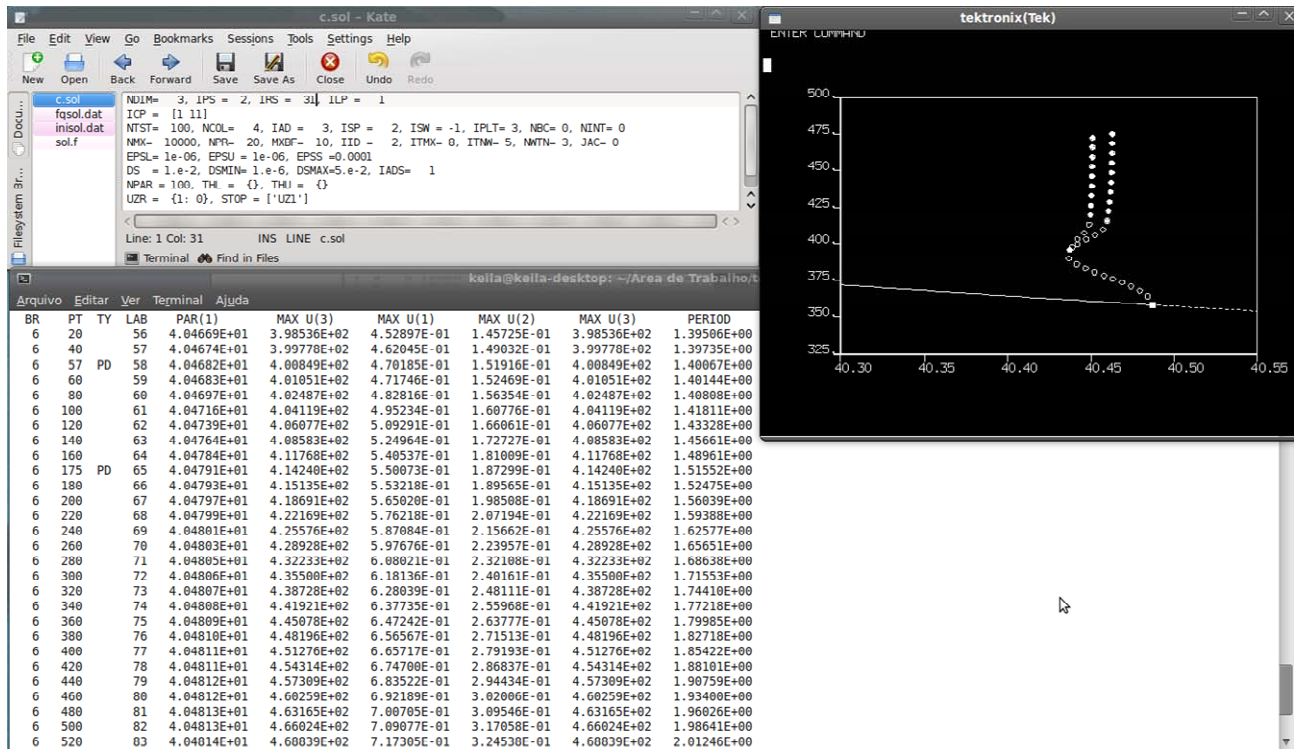


Figura 4.12 – Verificação da primeira duplicação de período no AUTO.

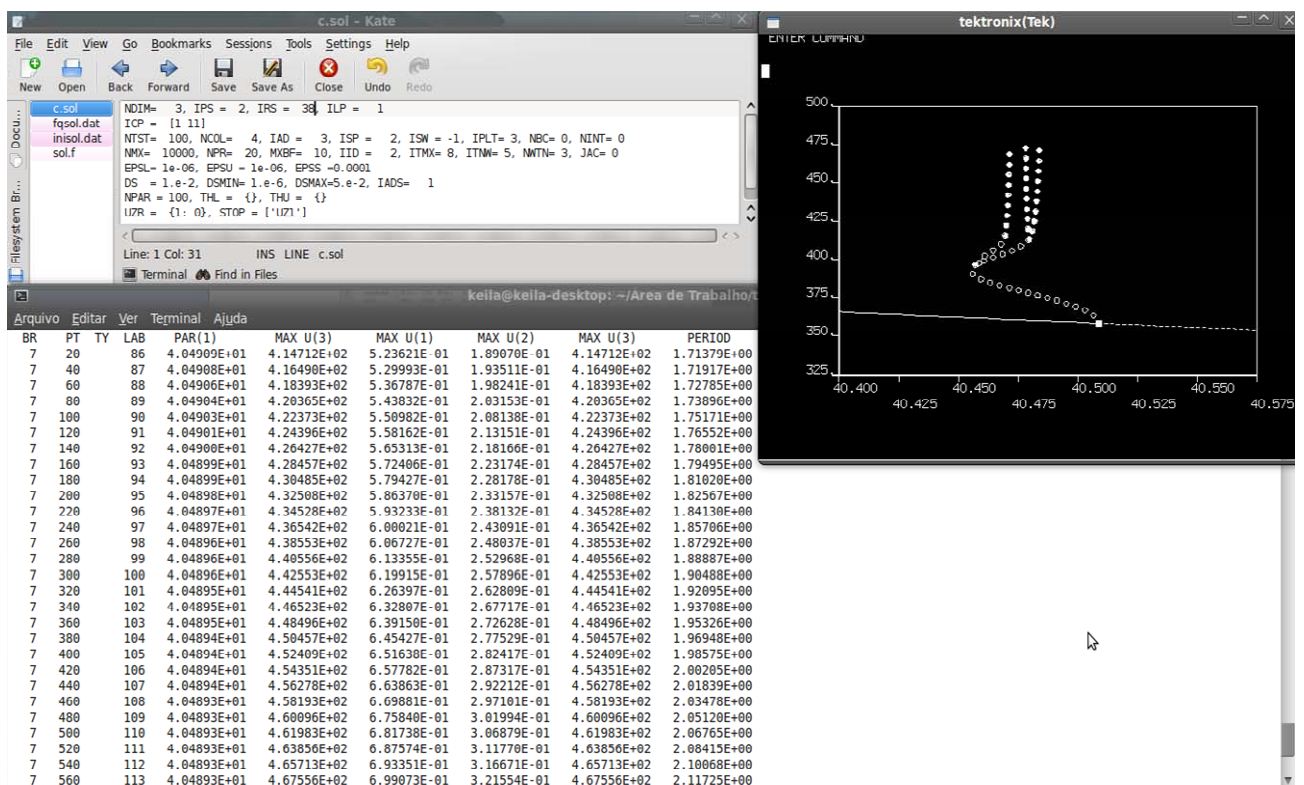


Figura 4.13 – Construção da cascata de duplicação periódica no AUTO.

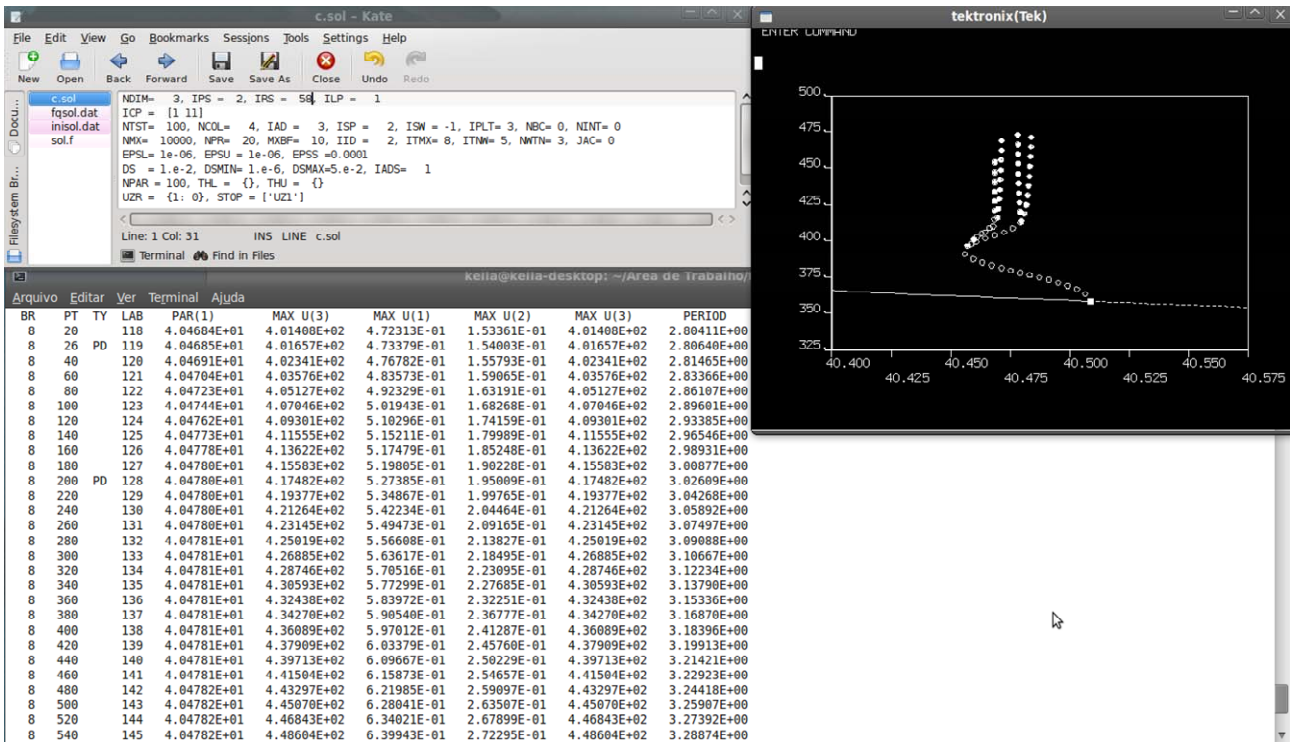


Figura 4.14 – Visualização da cascata de duplicação periódica para os máximos de temperatura do sistema no AUTO.

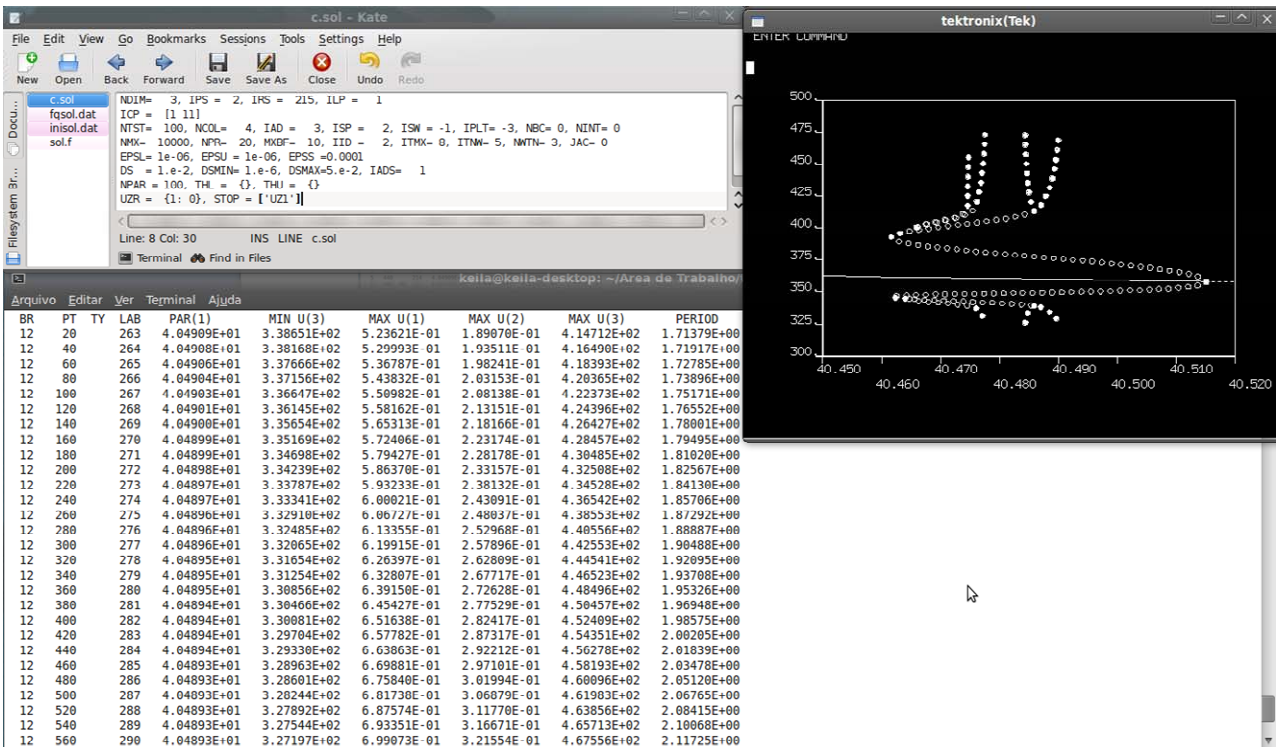


Figura 4.15 – Verificação da cascata de duplicação periódica, com os máximos e mínimos de temperatura do sistema no AUTO.

4.3.4. PARTE 4

Após o cálculo de órbitas periódicas e aperiódicas por simulação dinâmica e análise de bifurcações no AUTO, prosseguiu-se com a investigação dos diagramas de bifurcação dos 23 casos selecionados, em busca do caos. Os diagramas de bifurcação foram construídos a partir de um programa em Fortran[®], em que foram consideradas faixas específicas do parâmetro D nos cálculos dos valores mínimos de temperatura do reator contínuo de polimerização em solução via radicais livres.

Esses diagramas exibem uma sequência de bifurcações dinâmicas que ocorrem no sistema. Neles estão apresentados os valores mínimos de temperatura de oscilação, à medida que se varia o parâmetro D e, conseqüentemente, o tempo de residência do reator. Dessa forma, foi possível visualizar uma bifurcação na temperatura, que é caracterizada pelo aparecimento de dois mínimos, seguida de sucessivas duplicações de período que, ao serem repetidas em cascata, levam ao surgimento do caos (SAVI, 2006). Esse típico processo de duplicação periódica tendendo ao caos pode ser observado na Figura 4.16.

Nesse estudo, podem ser encontradas sequências mais complexas de fenômenos dinâmicos. O encadeamento de bifurcações prossegue, caracterizando uma cascata de duplicação de períodos que culmina com o surgimento do caos, caracterizado por uma nuvem de pontos no diagrama. Dentro da região caótica, existem as chamadas janelas periódicas ou janelas de estabilidade, um dos tipos de fenômenos mais característico do comportamento caótico (SAVI, 2006), que podem ser visualizadas na Figura 4.17, onde podem ser observadas janelas de período até 7.

A Figura 4.18 mostra a presença das sucessivas duplicações periódicas e janelas de estabilidade. Ela exhibe também duas simulações dinâmicas realizadas em condições diferenciadas, com o objetivo de verificar a confiabilidade dos diagramas de bifurcação. A primeira simulação foi feita com o valor do parâmetro $D=40,133$, em que a temperatura oscilou com período 2. A segunda simulação, com o valor do parâmetro $D=40,1355$, indicou que a oscilação na temperatura ocorreu de forma caótica. Essas simulações dinâmicas confirmaram as informações preditas pelo diagrama de bifurcação, o que mostrou a confiabilidade e importância dessa ferramenta em estudos de dinâmica.

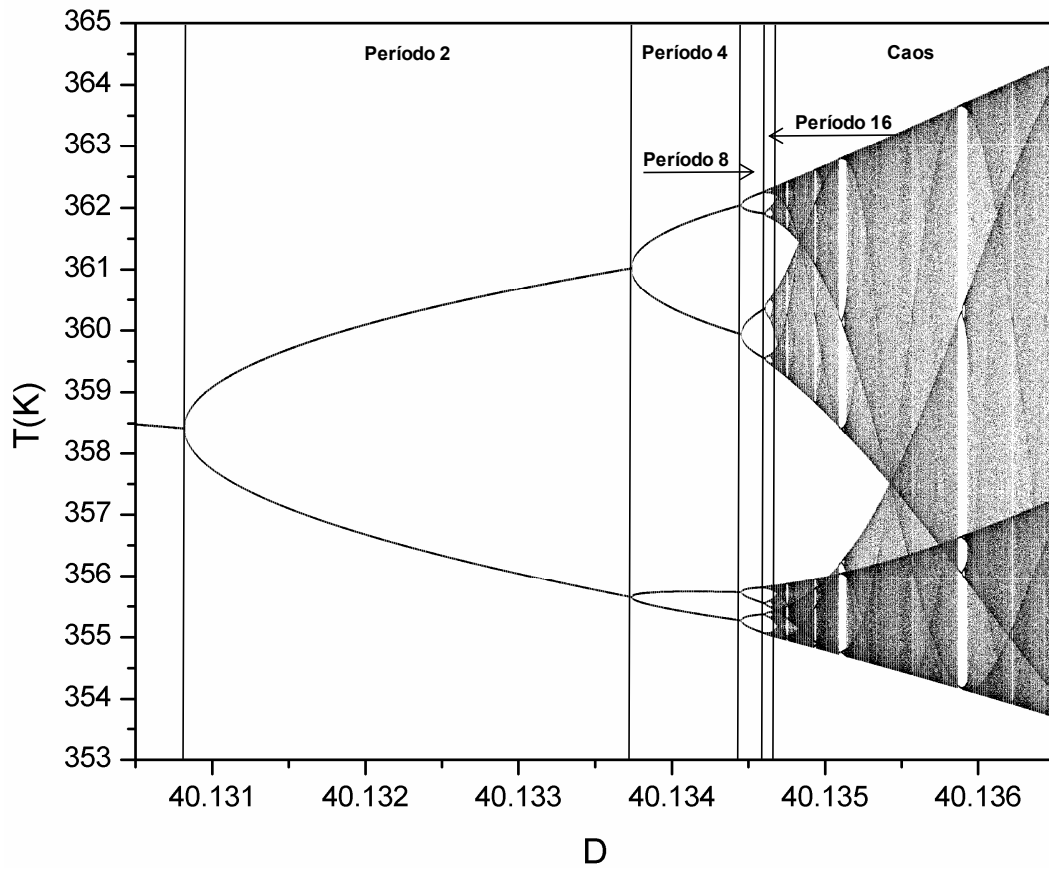


Figura 4.16 – Diagrama de bifurcação (Caso 83).

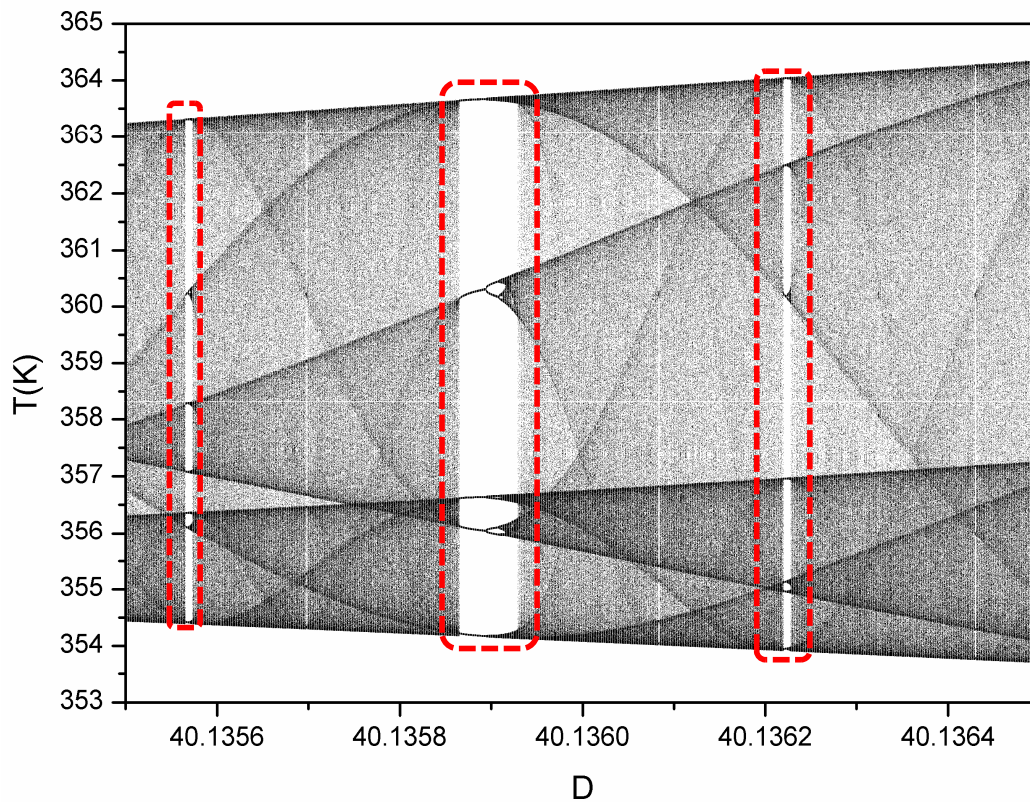


Figura 4.17 – Janelas de periodicidade ou estabilidade (Caso 83).

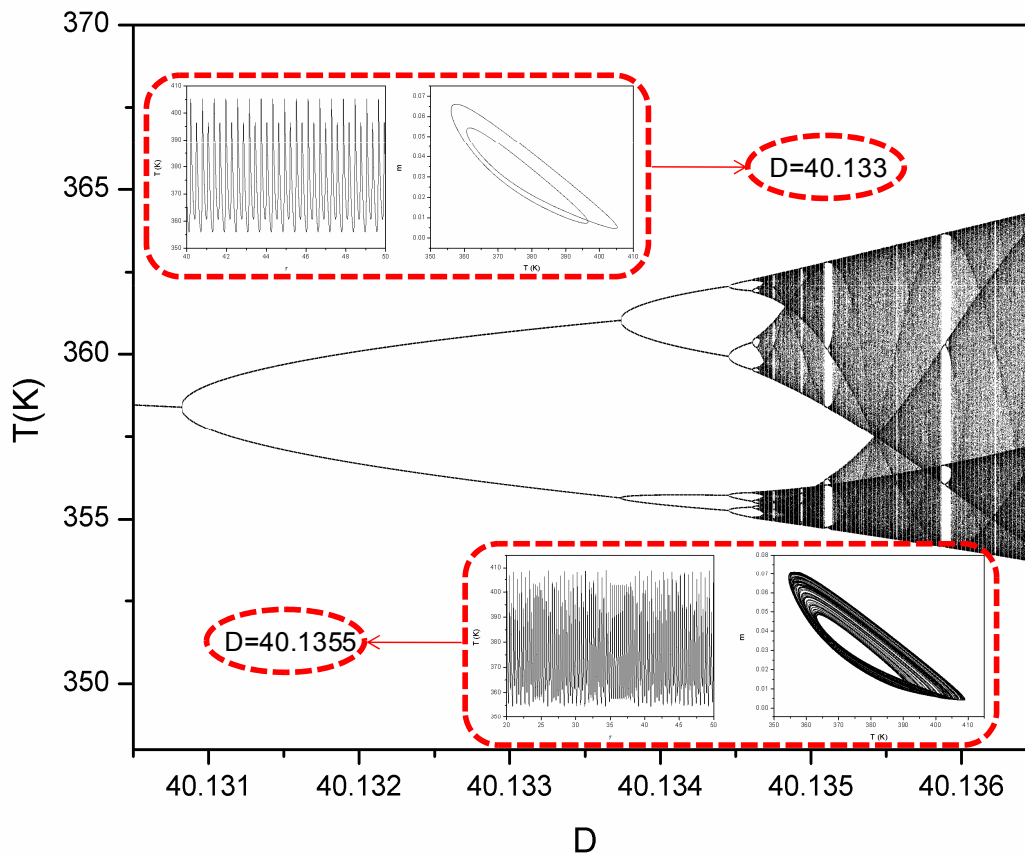


Figura 4.18 – Comportamento dinâmico do reator (Caso 83).

4.3.5. PARTE 5

Uma vez construídos os diagramas de bifurcação para os 23 casos selecionados, o passo seguinte é a realização da continuação a dois parâmetros dos pontos de bifurcação de Hopf (HBs) e pontos de duplicação de período (PDs). Este estudo teve por finalidade buscar a região dos parâmetros onde comportamentos dinâmicos complexos e o caos estão presentes. Uma explicação mais detalhada sobre a continuação a dois parâmetros foi apresentada na seção 2.2.2 desta dissertação.

Os diagramas de continuação a dois parâmetros foram construídos com o auxílio do AUTO (DOEDEL E OLDEMAN, 2009), mantendo o parâmetro A como o segundo parâmetro de continuação. As Figura 2.10 e Figura 2.11 ilustram respectivamente a continuação a dois parâmetros dos pontos Hopfs e dos PDs, enquanto a sobreposição das duas simulações pode ser vista na Figura 2.12.

Uma melhor idéia da região paramétrica onde fenômenos dinâmicos como oscilações periódicas e duplicações de período ocorrem pode ser observada na Figura 4.19, respectivamente, na região de existência de pontos HBs e PDs. Essa simulação tornou mais evidente a verdadeira importância desses diagramas de continuação a

dois parâmetros: a real localização da região paramétrica onde o comportamento caótico está confinado. Com esses diagramas obtêm-se informações valiosas a respeito dos fenômenos dinâmicos que o sistema pode apresentar e em que condições paramétricas tais fenômenos podem ocorrer, auxiliando o entendimento e viabilização de estudos mais apurados de sistemas que apresentam dinâmicas complexas.

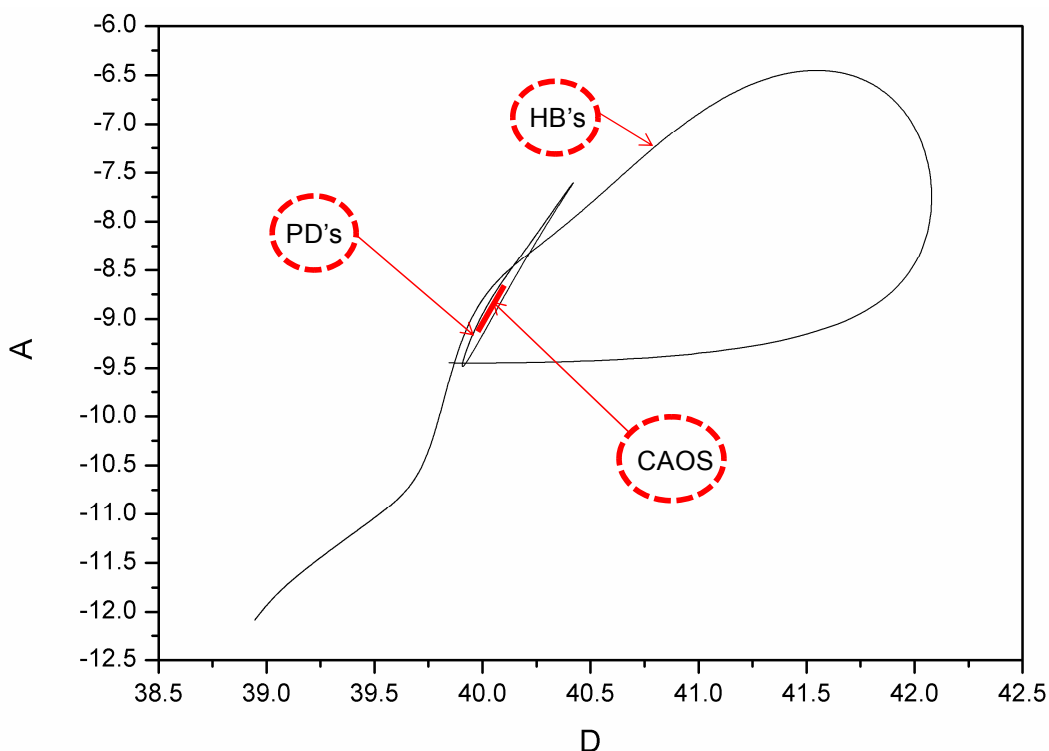


Figura 4.19 – Região paramétrica de confinamento do caos (Caso 83).

4.3.6. PARTE 6

A parte final do estudo é composta pela análise dos parâmetros dos 23 casos selecionados e posterior identificação de sistemas físico-químicos reais cujos parâmetros resultam em comportamento dinâmico complexo. Essa investigação foi realizada utilizando-se o *Handbook* de Polímeros (BRANDRUP *et al.*, 1999), a fim de catalogar possíveis monômeros e iniciadores, de sistemas reais de polimerização em solução via radicais livres, que se encontram dentro da faixa paramétrica relativa aos fenômenos complexos analisados.

CAPÍTULO V

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Resumo: Neste capítulo, apresentam-se os resultados obtidos com o auxílio da metodologia de estudo adotada, que foi dividida nas *PARTES 1* a *6* apresentadas no capítulo anterior. As simulações e discussões acerca do comportamento dinâmico do reator contínuo de polimerização em solução via radicais livres são tratadas de forma minuciosa e com base na teoria disposta no Capítulo II desta dissertação. Os resultados adicionais das simulações são apresentados no Apêndice A.

5.1. INTRODUÇÃO

No presente capítulo são apresentados os resultados das simulações do modelo genérico do reator contínuo de polimerização em solução via radicais livres. Na primeira seção estão dispostos os resultados das simulações referentes às *PARTES 1* a *5*. Estes estudos do comportamento do reator compreendem as simulações dinâmicas, com a análise dos planos de fases, construção dos diagramas de órbitas periódicas e aperiódicas, diagramas de bifurcação e, por último, as continuações a dois parâmetros dos pontos de bifurcação de Hopf e dos pontos de duplicação de período. Na segunda seção, estão dispostos os resultados da *PARTE 6* do estudo, em que foram analisados os comportamentos dos parâmetros obtidos nos 23 casos simulados.

5.2. INVESTIGANDO O COMPORTAMENTO DINÂMICO DO REATOR

Nesta seção será discutido o comportamento dinâmico do reator para cada um dos casos simulados (Tabela 4.4). Os casos que exibiram comportamentos dinâmicos similares foram colocados no Apêndice A, com uma discussão mais sucinta e objetiva.

5.2.1. CASO 18

A Figura 5.1 exhibe a evolução da resposta obtida no tempo. As Figura 5.2 e

Figura 5.3 mostram as respostas no plano de fases, respectivamente, em relação às concentrações de monômero e iniciador e a temperatura. Observando-se estas Figuras, pode-se perceber um comportamento periódico bem comportado, que se repete com o tempo.

Na Figura 5.1 observa-se um comportamento característico desses reatores, onde a dinâmica pode ser representada por um sistema típico chamado LIGA-DESLIGA. A temperaturas elevadas, a reação prossegue até que o monômero seja totalmente consumido. Numa primeira fase, a reação se inicia e prossegue até seu esgotamento, seguindo-se uma segunda fase, em que a temperatura decresce rapidamente, causando a virtual cessação da reação na ausência de monômero e iniciador. O sistema fica “desligado” até que certas concentrações críticas de monômero e iniciador sejam novamente atingidas.

Para os valores paramétricos do Caso 18, o reator apresentou comportamento oscilatório com período dois. Pode ser observado na Figura 5.1 que a temperatura do reator oscila periodicamente entre dois valores mínimos e dois valores máximos. As Figura 5.2 e Figura 5.3 mostram essa dinâmica no plano de fases, onde também é possível a identificação do período dois.

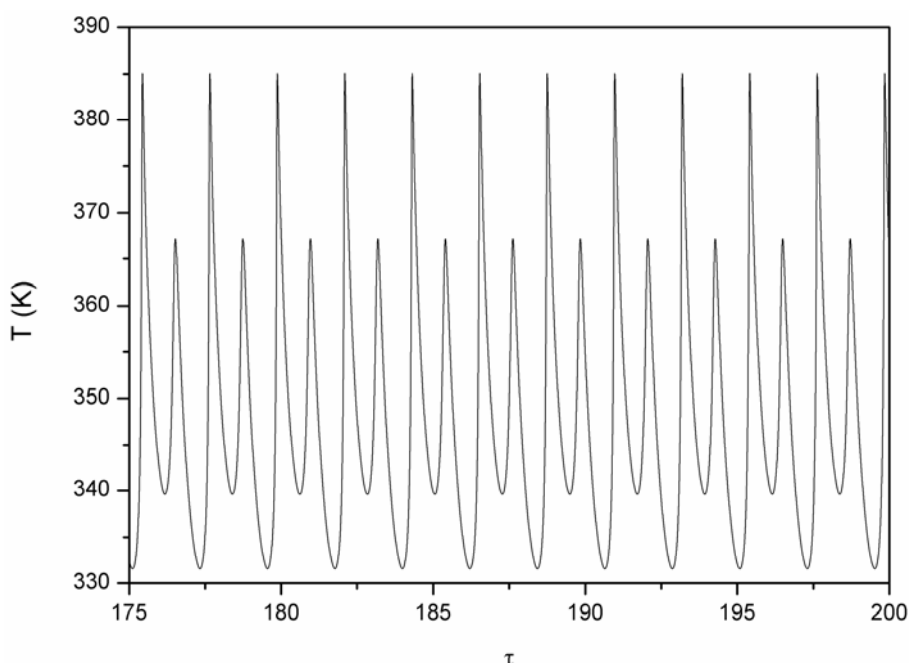


Figura 5.1 – Simulação dinâmica do reator (Caso 18).

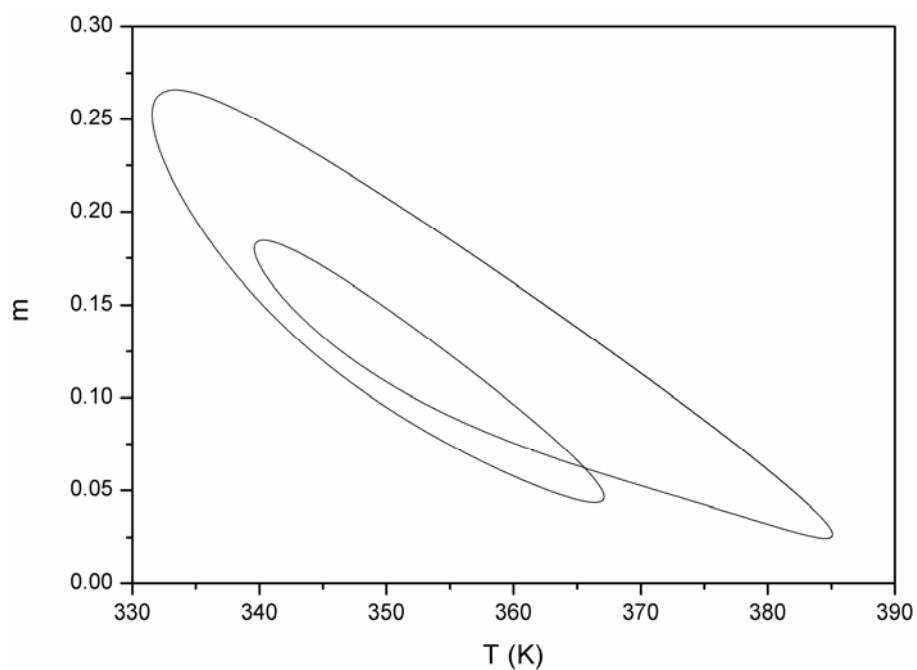


Figura 5.2 – Plano de fases em relação à concentração de monômero e à temperatura (Caso 18).

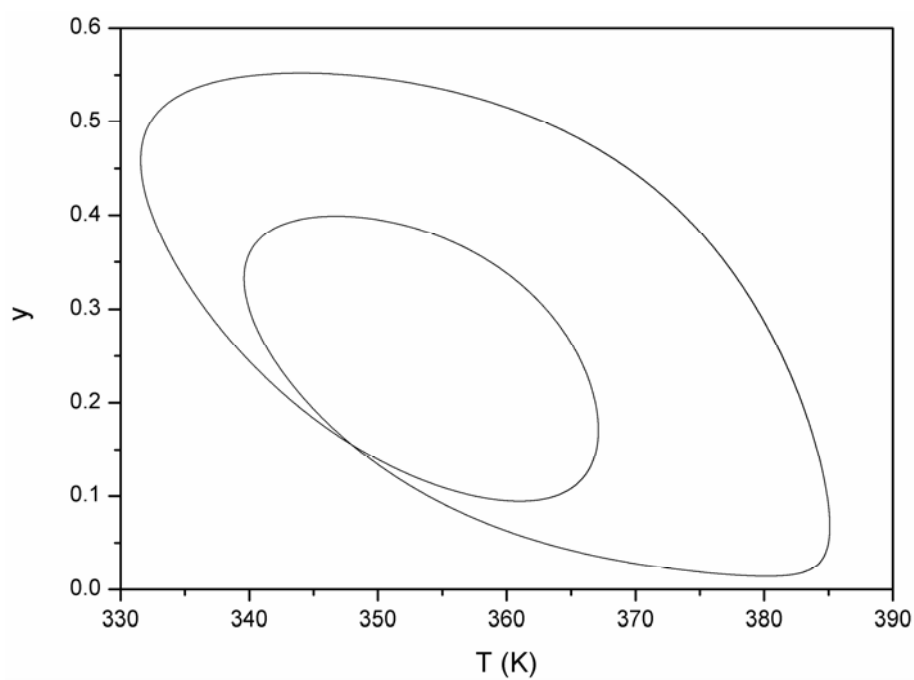


Figura 5.3 – Plano de fases em relação à concentração de iniciador e à temperatura (Caso 18).

Na Figura 5.4 pode ser observado um ramo de soluções estacionárias estáveis nas vizinhanças do Caso 18. Para valores maiores do parâmetro D , o ramo estável perde a sua estabilidade. Nesta figura, observa-se também a presença da bifurcação do tipo Hopf, de onde são originadas as soluções periódicas. É importante notar que o ponto de bifurcação de Hopf é observado em valor de temperatura típico da operação desses sistemas, ao redor de 80°C . Isso mostra a possibilidade de comportamentos oscilatórios serem observados experimentalmente, mesmo quando pequenos reatores de escala de laboratório são utilizados. As Figura 5.5 e Figura 5.6 mostram as temperaturas máximas e mínimas de oscilação do reator de polimerização. Pode-se verificar que as oscilações periódicas obtidas na simulação são esperadas em escalas de temperatura de relevância industrial, o que mostra a importância do conhecimento do comportamento dinâmico desses sistemas. Os diagramas de bifurcação para o Caso 18 estão ilustrados nas Figura 5.7 e Figura 5.8. Na Figura 5.7 estão representados os pontos máximos de temperatura do reator e na Figura 5.8 os valores mínimos da temperatura do reator.

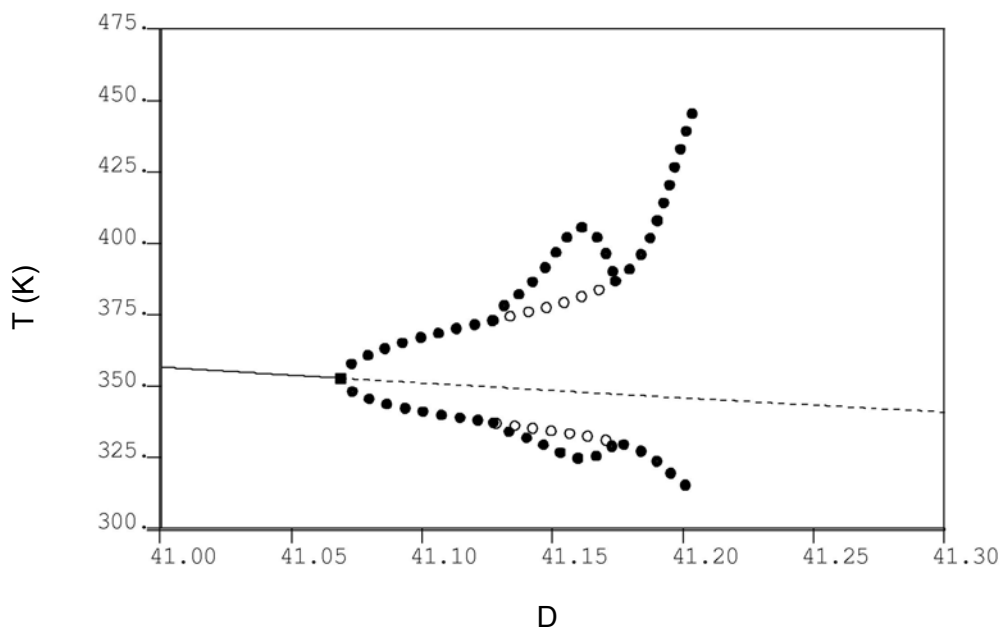


Figura 5.4 – Diagrama de bifurcação com as soluções periódicas (Caso 18).

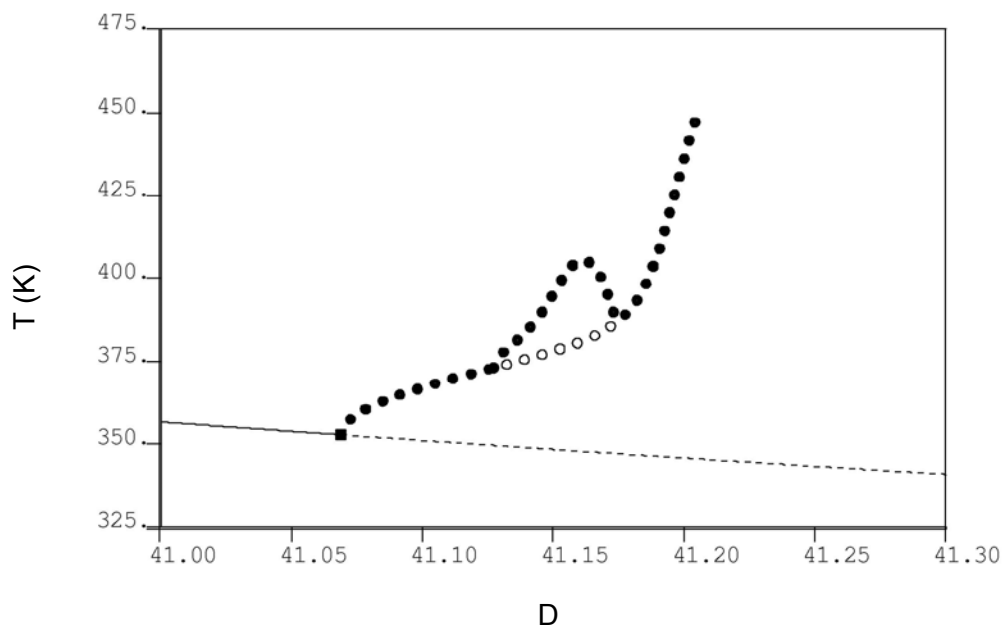


Figura 5.5 – Diagrama de bifurcação com as soluções periódicas referentes aos valores máximos de temperatura do reator (Caso 18).

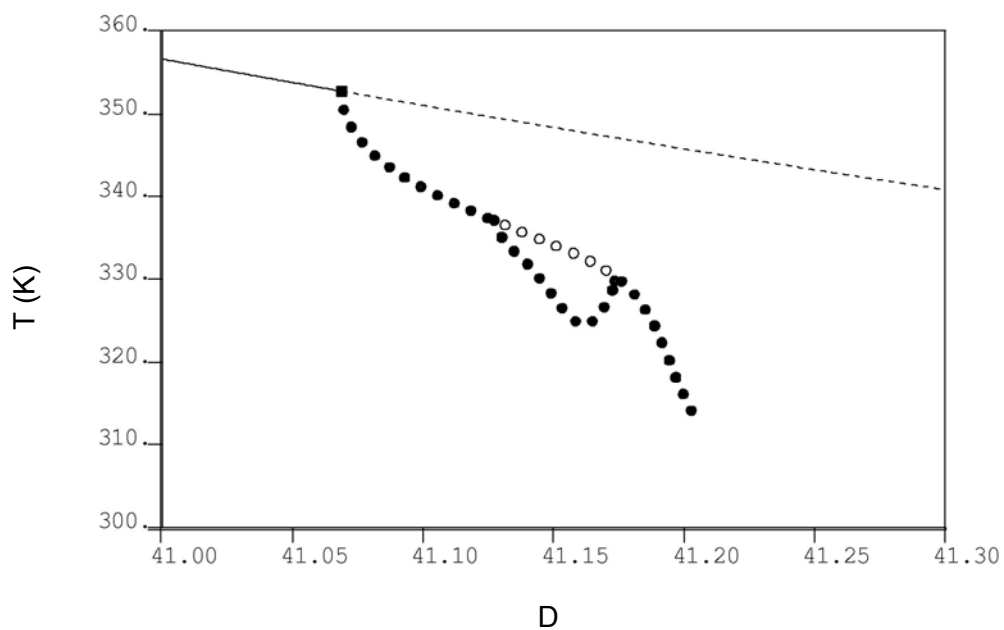


Figura 5.6 – Diagrama de bifurcação com as soluções periódicas referentes aos valores mínimos de temperatura do reator (Caso 18).

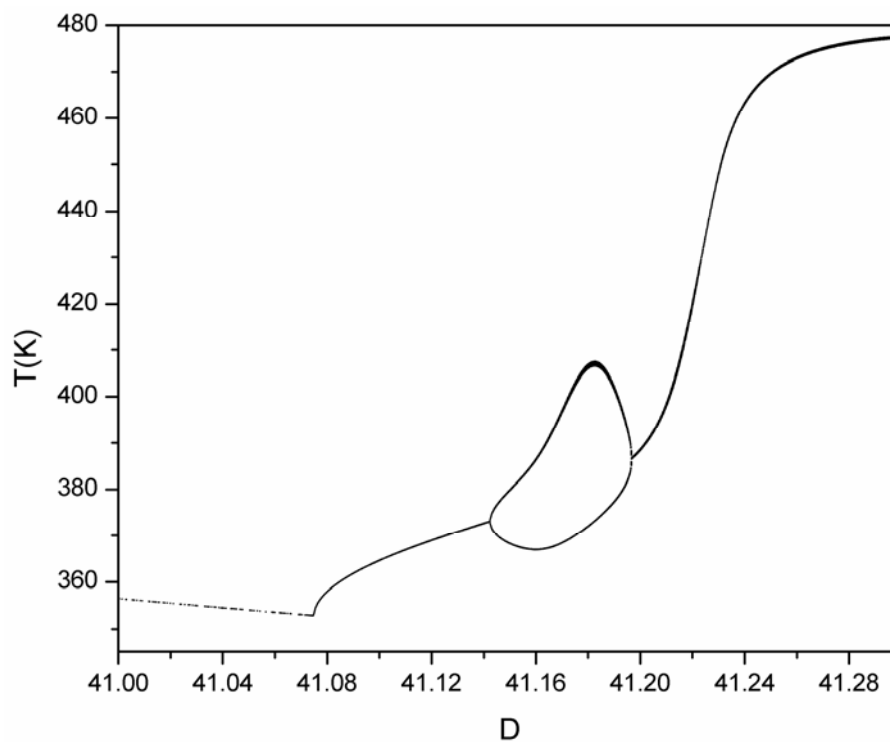


Figura 5.7 – Diagrama de bifurcação referente aos valores máximos de T (Caso 18).

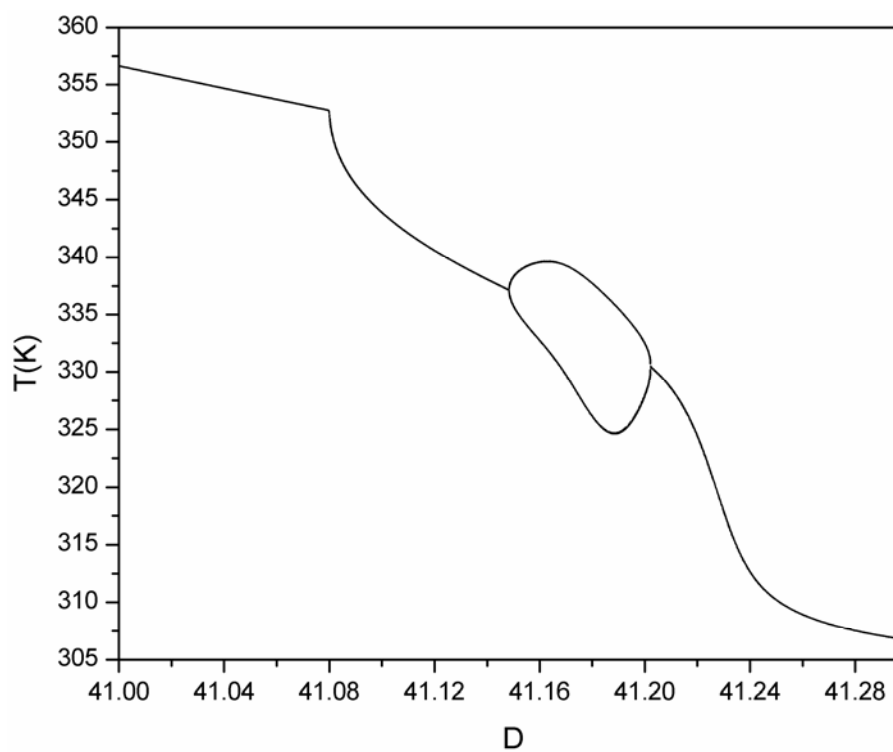


Figura 5.8 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 18).

Observando as Figura 5.4 – Figura 5.8 , pode-se verificar que os valores máximos e mínimos de temperatura do reator apresentados nos diagramas de bifurcação alcançam, respectivamente, valores mais altos e mais baixos da temperatura do reator de polimerização para tempos de residência maiores, quando comparadas com os valores de temperatura encontrados no diagrama de órbitas periódicas. Este fato ocorre por causa de limitações numéricas do pacote computacional utilizado no cálculo dessas soluções periódicas, o AUTO[®]. Como as órbitas periódicas calculadas com o AUTO usam aproximações polinomiais de baixa ordem, o método tem dificuldades de representar de forma acurada órbitas com picos de temperatura muito acentuados. Todavia, os diagramas de bifurcação construídos com auxílio de um integrador numérico escrito em Fortran[®] complementam as informações sobre a dinâmica do reator, pois através deles é possível realizar o cômputo das temperaturas de oscilação do reator de forma mais completa e eficiente. Quando o AUTO converge, as soluções são sempre comparáveis as obtidas com o integrador dinâmico.

A Figura 5.4 mostra as bifurcações sofridas pelo reator. Na faixa paramétrica $41,00 \leq D \leq 41,0801$, o reator opera em estado estacionário. Em $D=41,0802$, o reator sofre uma bifurcação do tipo Hopf e passa a oscilar com período simples. Em $D=41,1485$, a sistema sofre uma bifurcação ao passar por um ponto de duplicação de período (PD) e passa a oscilar com período dois. Em $D=41,2024$, o sistema sofre uma bifurcação do tipo duplicação de período reversa, passando a oscilar novamente com período um.

A Figura 5.9 apresenta a continuação a dois parâmetros dos pontos de bifurcação de Hopf. Dessa forma, é possível saber para quais valores dos parâmetros A e D existem pontos de bifurcação de Hopf. Este diagrama contém informações preciosas a respeito do comportamento dinâmico do reator, pois é possível determinar uma região bem definida no espaço dos parâmetros onde soluções periódicas, caso existam, devem estar presentes. Esse é um meio de direcionar os estudos que visam a encontrar comportamentos oscilatórios, diminuindo o esforço computacional e tempo para execução das simulações.

A Figura 5.10 exhibe o resultado da continuação a dois parâmetros dos pontos de duplicação de período (PDs). Assim, é possível verificar para quais valores dos parâmetros A e D existem pontos de duplicação periódica, em torno das condições dos demais parâmetros do Caso 18. A figura mostra uma região no espaço paramétrico definida por uma curva, que tem sua área formada por pontos cujas

coordenadas são os parâmetros A e D. Dentro desse espaço podem ser encontradas condições paramétricas que levam a oscilações com período dois, quatro, oito ou mais, e até mesmo o caos, como será visto adiante.

Na Figura 5.11 encontra-se um gráfico que sobrepõe as continuações a dois parâmetros dos pontos de bifurcação de Hopf e dos pontos de duplicação de período. Pode-se observar claramente que a região paramétrica em que ocorrem duplicações periódicas é muito menor que a região onde existem os pontos de bifurcação de Hopf. Isso evidencia o fato de que, quanto mais complexo é o comportamento dinâmico investigado, mais difícil é encontrar a região dos parâmetros onde tais fenômenos ocorrem. Por isso, pode ser tão difícil estabelecer e confinar uma região paramétrica onde o comportamento caótico está presente.

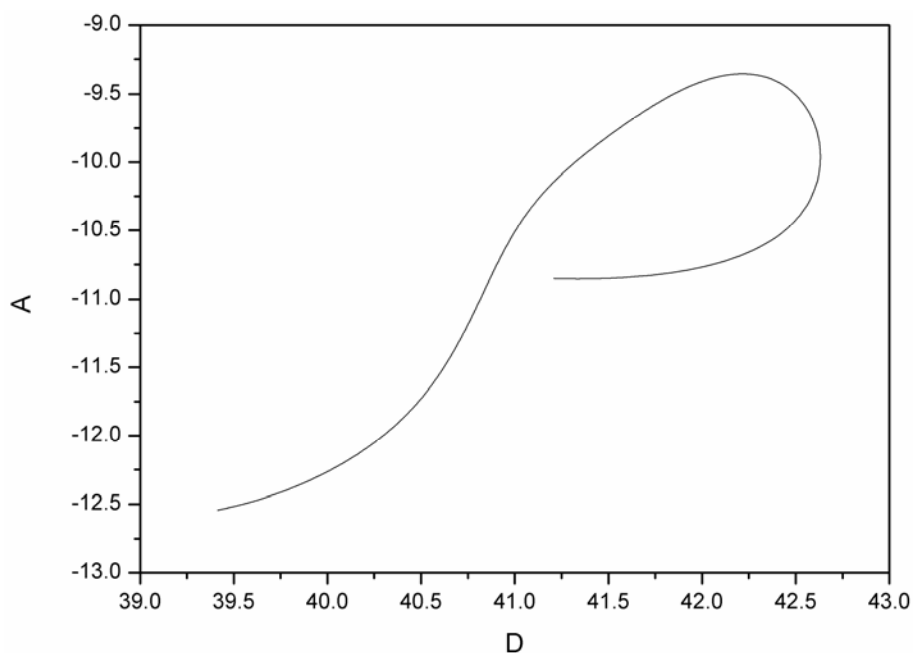


Figura 5.9 – Continuação a dois parâmetros dos pontos HBs (Caso 18).

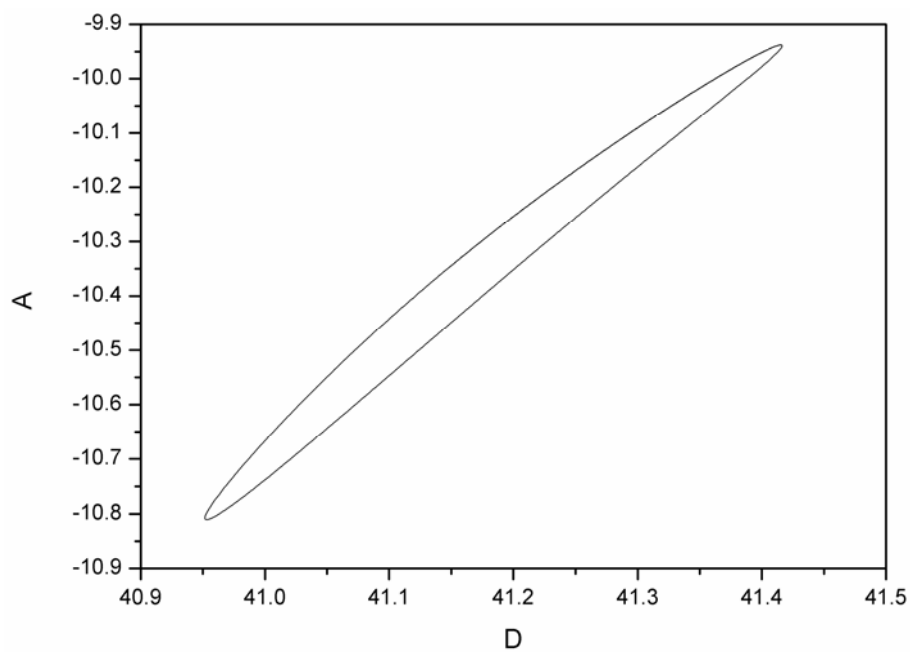


Figura 5.10 – Continuação a dois parâmetros dos PDs (Caso 18).

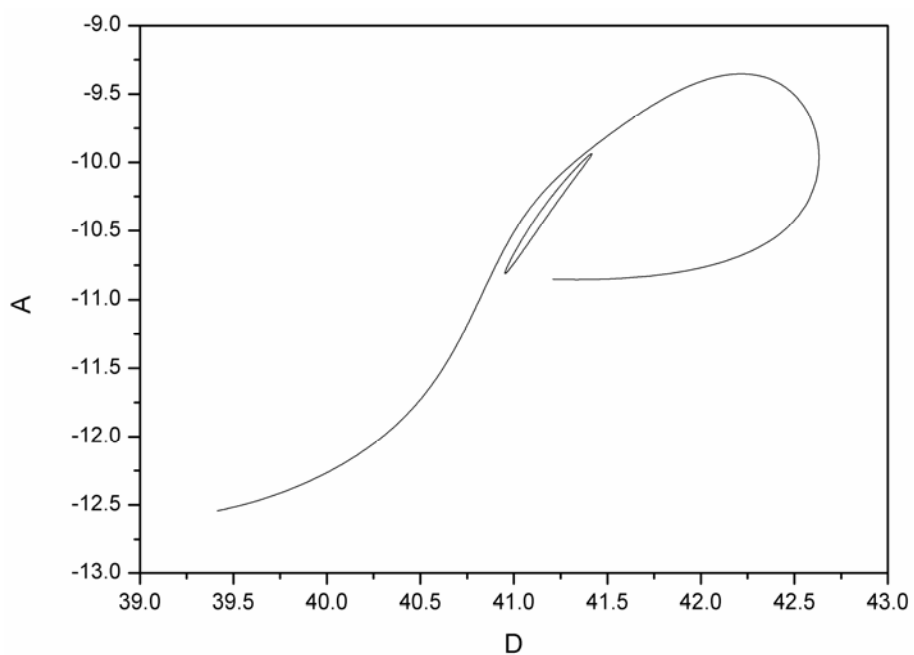


Figura 5.11 – Continuação a dois parâmetros dos HBs e PDs (Caso 18).

5.2.2. CASO 72

O reator contínuo de polimerização em solução via radicais livres foi simulado nas condições do Caso 72. A Figura 5.12 exibe a evolução da resposta dinâmica no tempo, enquanto as Figura 5.13 e Figura 5.14 mostram as respostas no plano de fases, tendo a temperatura do reator como variável de referência. Observando-se estas figuras, pode-se perceber que o reator apresenta um comportamento oscilatório com período dois. Na Figura 5.12 observa-se que a frequência das oscilações é maior que no caso apresentado anteriormente e que as temperaturas mínimas e máximas de oscilação são mais próximas entre si, o que também pode ser visto nas Figura 5.13 e Figura 5.14.

Nas Figura 5.15 a Figura 5.19 estão dispostos os diagramas com as soluções periódicas e os diagramas de bifurcação. Nelas pode ser observado como a temperatura do reator se comporta nas proximidades das condições paramétricas do Caso 72. Analisando-se essas figuras, verifica-se a presença de um ramo de soluções estacionárias estáveis, que no valor do parâmetro $D=40,7343$ sofre uma bifurcação de Hopf e perde a sua estabilidade, passando a apresentar comportamento oscilatório com período um. Esse comportamento persiste até surgir uma bifurcação do tipo duplicação de período em $D=40,7920$. A partir deste valor do parâmetro D , o reator começa a oscilar com período dois, com picos máximos de temperatura que chegam a atingir valores acima de 600K. Em $D=40,8478$, o sistema experimenta uma bifurcação do tipo duplicação de período reversa, retornando a oscilar com período simples.

Na Figura 5.18 pode ser observada uma curva mais larga que descreve os valores máximos de temperatura do reator. Isso se deve ao fato de que existem erros de amostragem nos cálculos dos máximos de T , devido à existência de um pico pronunciado de temperatura nessas curvas, o que não ocorre com os cálculos dos mínimos de T , conforme explicado no Capítulo IV. Esse tipo de erro aparece com frequência nos casos discutidos ao longo dessa dissertação, e todos eles sob essa mesma justificativa.

O resultado da continuação a dois parâmetros dos pontos de bifurcação de Hopf está apresentado na Figura 5.20. Respeitando as condições dos demais parâmetros do Caso 72, esses ramos de continuação mostram para quais valores dos parâmetros A e D existem pontos de bifurcação do tipo Hopf. Através desta simulação, determina-se uma região bem definida no espaço paramétrico onde pode existir comportamento periódico.

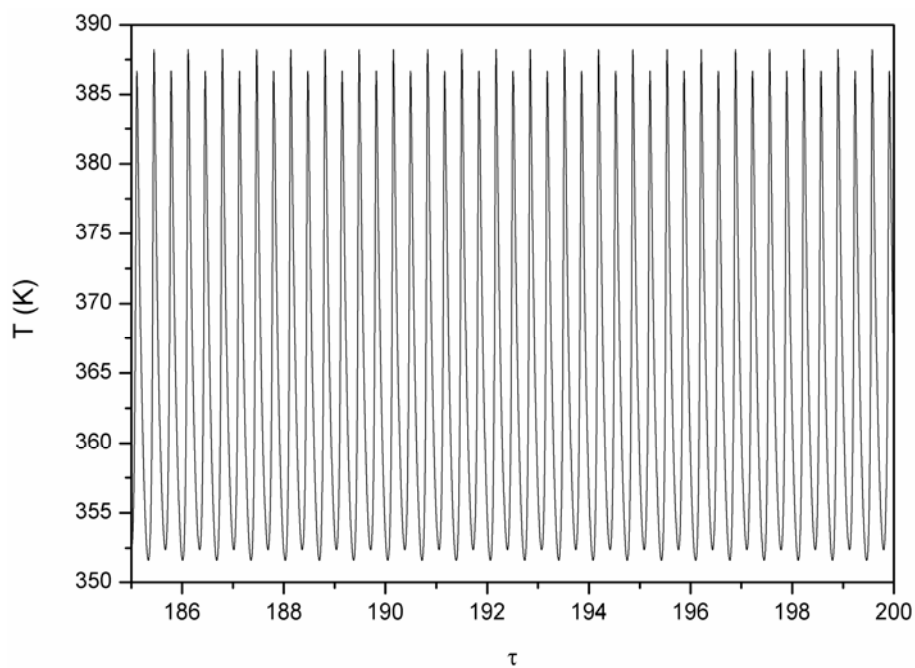


Figura 5.12 – Simulação dinâmica do reator (Caso 72).

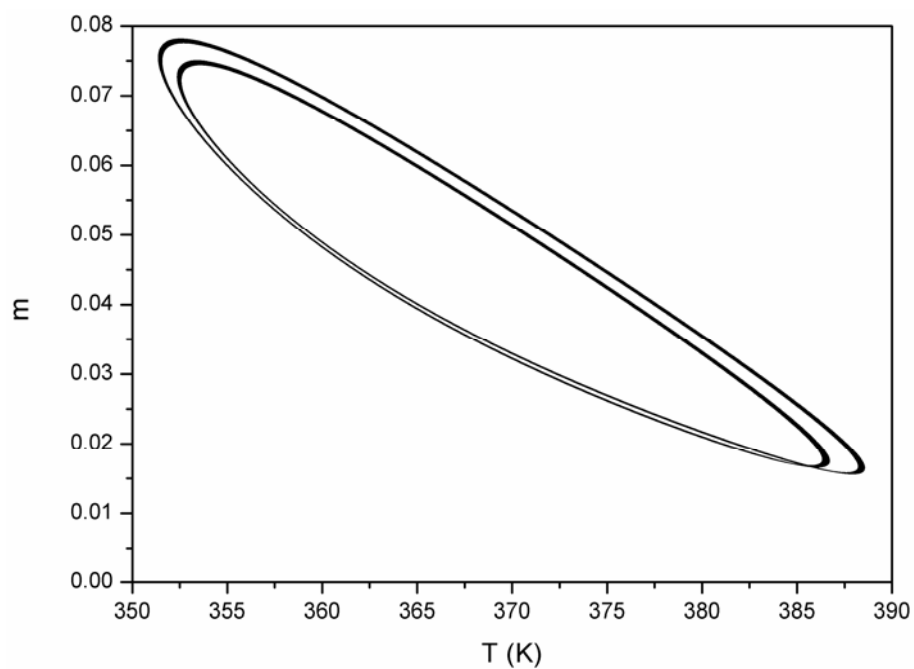


Figura 5.13 – Plano de fases em relação à concentração de monômero e à temperatura (Caso 72).

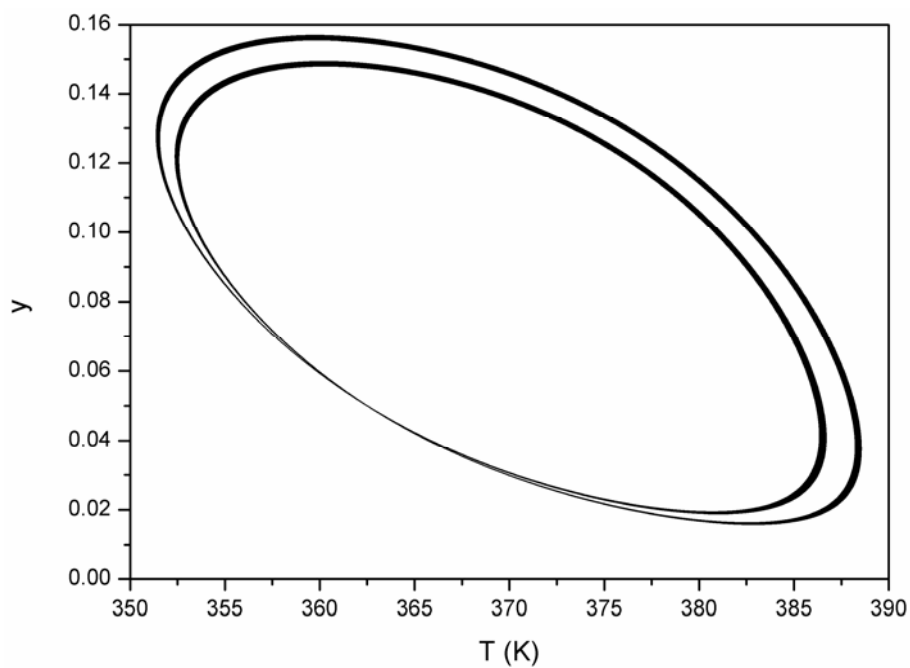


Figura 5.14 – Plano de fase em relação à concentração de iniciador e à temperatura (Caso 72).

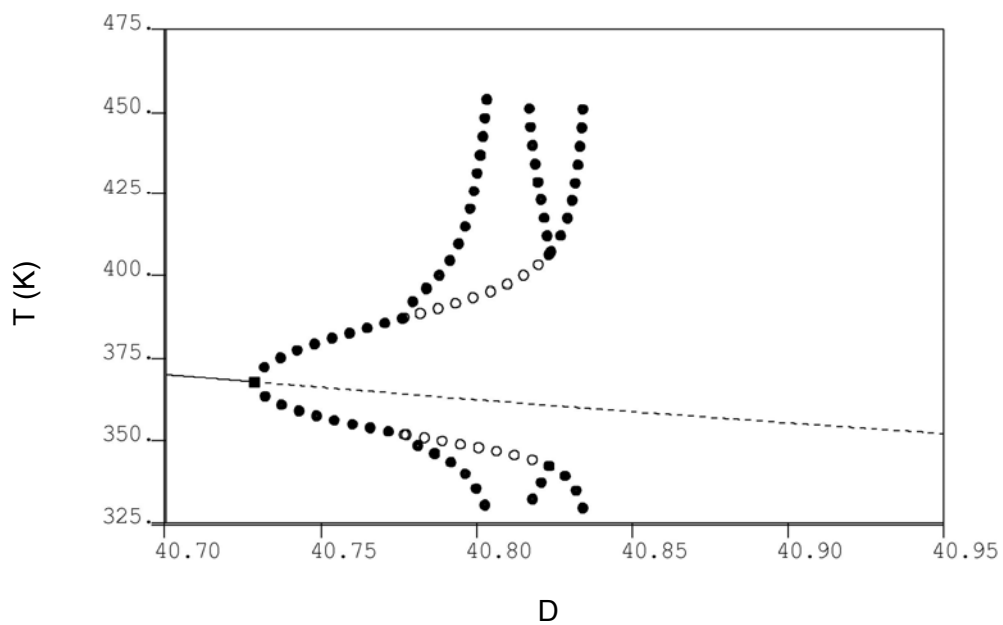


Figura 5.15 – Diagrama de bifurcação com as soluções periódicas (Caso 72).

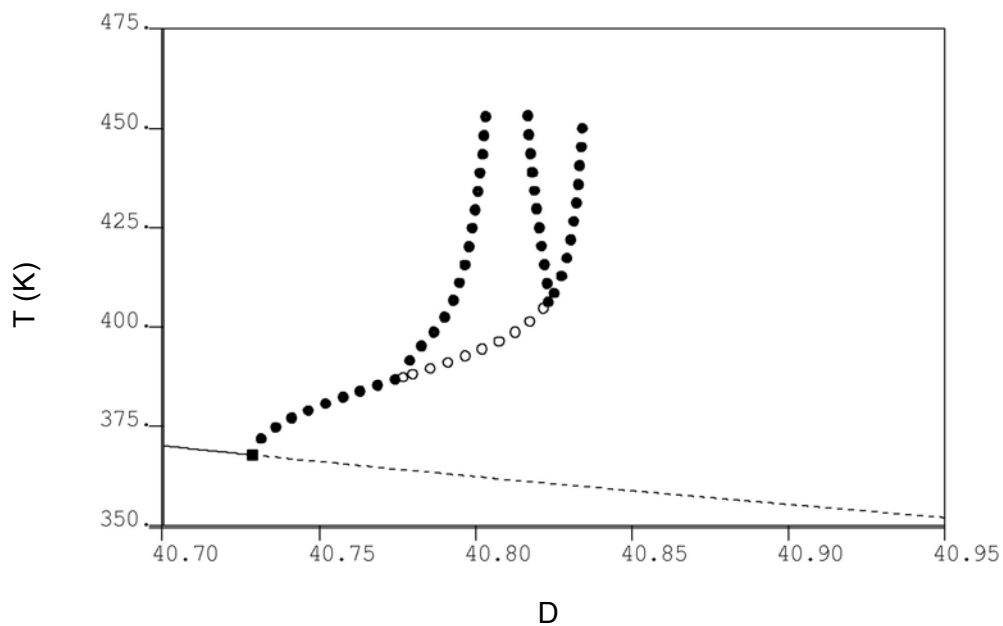


Figura 5.16 – Diagrama de bifurcação com as soluções periódicas referentes aos valores máximos de temperatura do reator (Caso 72).

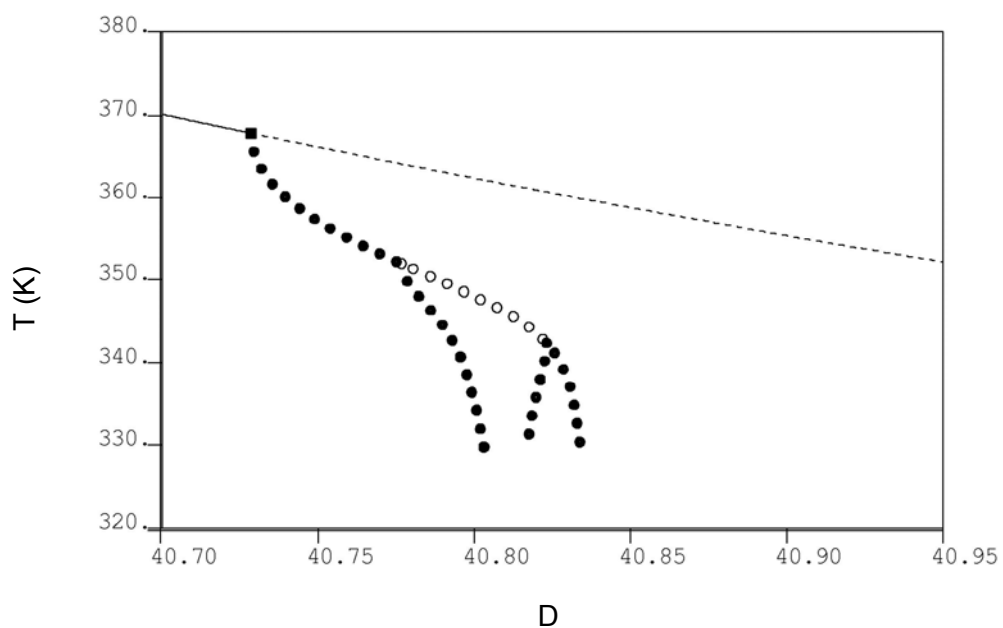


Figura 5.17 – Diagrama de bifurcação com as soluções periódicas referentes aos valores mínimos de temperatura do reator (Caso 72).

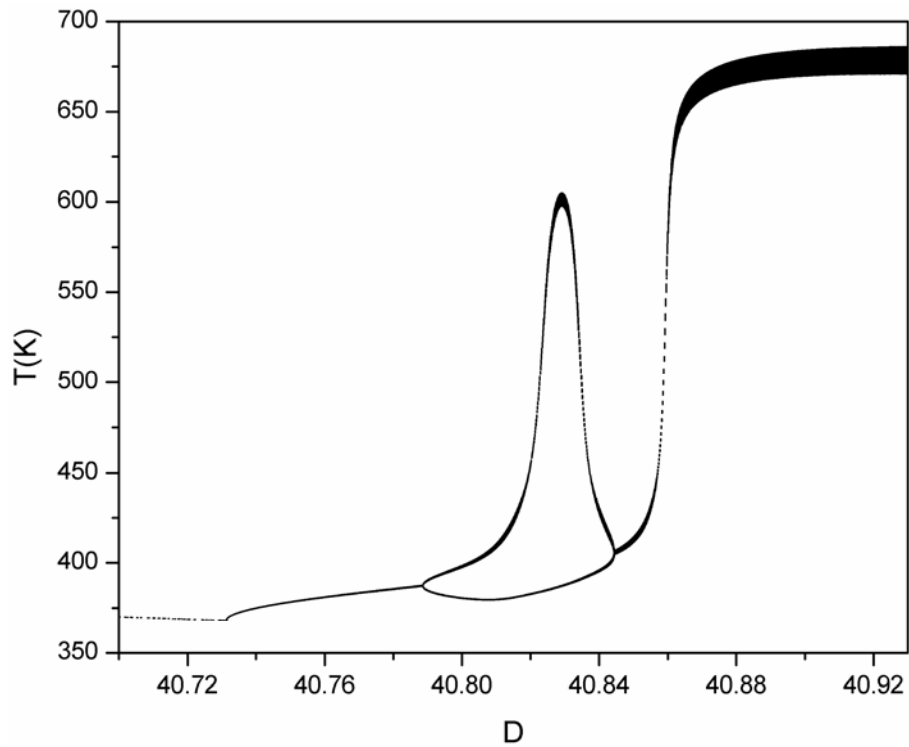


Figura 5.18 – Diagrama de bifurcação referente aos valores máximos de T (Caso 72).

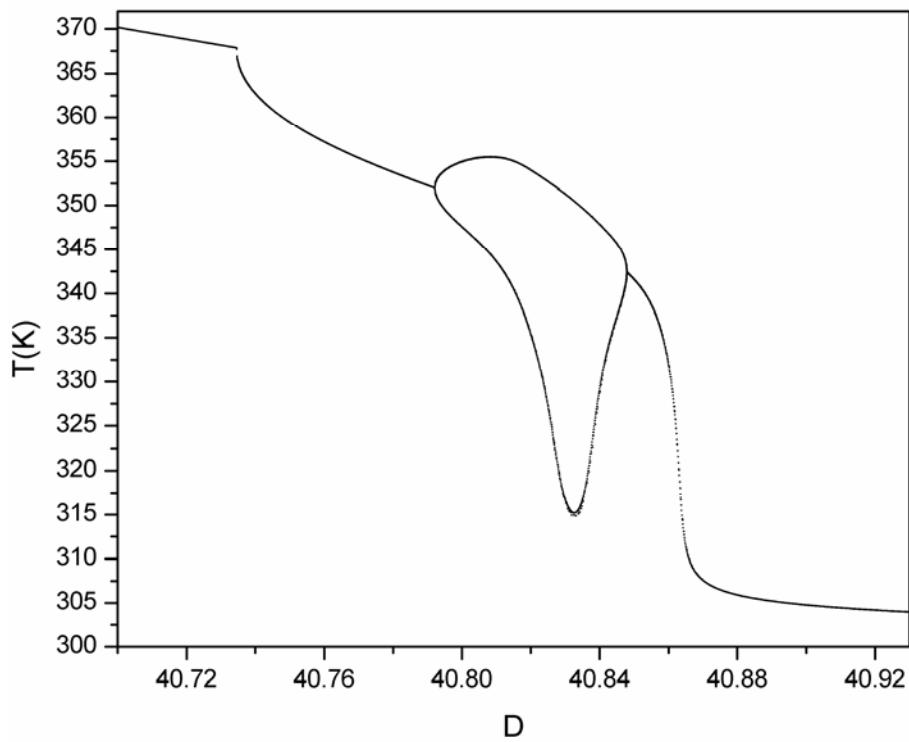


Figura 5.19 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 72).

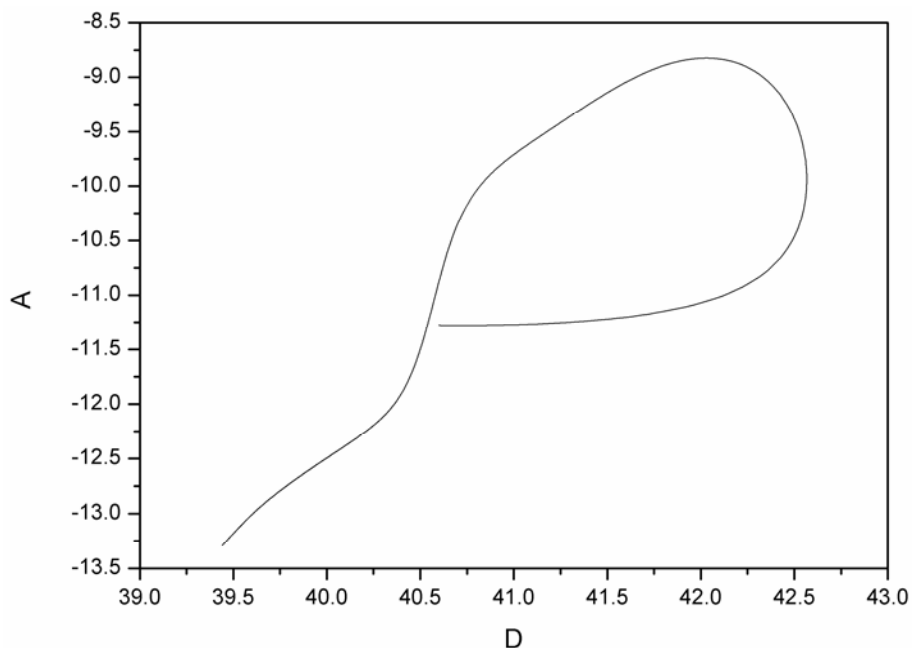


Figura 5.20 – Continuação a dois parâmetros dos pontos HBs (Caso 72).

A continuação a dois parâmetros dos pontos de duplicação periódica (PDs) é mostrada na Figura 5.21, exibindo uma região no espaço paramétrico onde existem pontos de duplicação de período para determinados valores dos parâmetros A e D. Assim, é possível limitar uma faixa paramétrica onde, possivelmente, comportamento dinâmico complexo está presente.

A Figura 5.22 sobrepõe as continuações a dois parâmetros dos pontos de bifurcação de Hopf e dos pontos de duplicação de período. Essa figura revela quão menor é a região paramétrica onde fenômenos mais complexos, como oscilações periódicas com sucessivas duplicações de período e comportamento caótico, podem ocorrer.

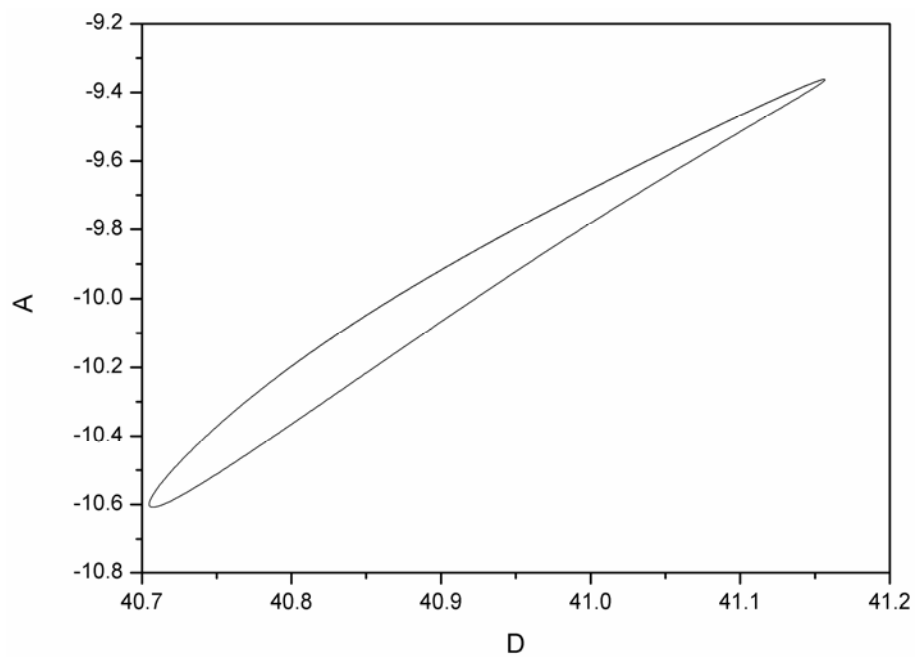


Figura 5.21 – Continuação a dois parâmetros dos PDs (Caso 72).

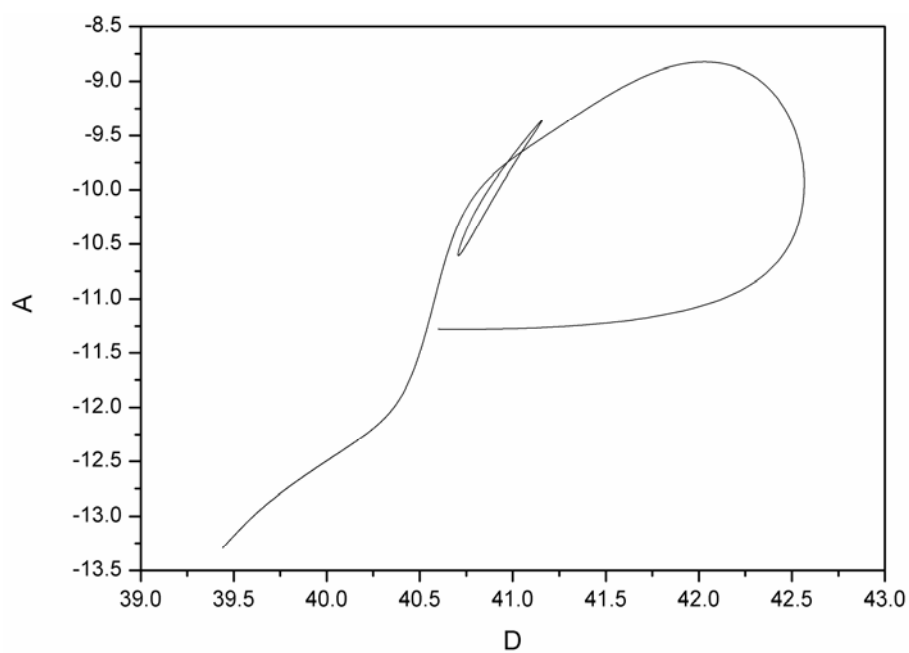


Figura 5.22 – Continuação a dois parâmetros dos HBs e PDs (Caso 72).

5.2.3. CASO 109

A Figura 5.23 exibe a evolução dinâmica da resposta no tempo e as Figura 5.24 e Figura 5.25, respectivamente, exibem as respostas no plano de fases, como já anteriormente mencionado. Essas figuras mostram um comportamento dinâmico do reator com oscilações de período dois. As soluções periódicas e os diagramas de bifurcação para o Caso 109 estão dispostos nas Figura 5.26 – Figura 5.30. Analisando-se essas simulações, verifica-se que no valor do parâmetro $D=41,3285$ o ramo de soluções estacionárias perde a sua estabilidade e surge uma bifurcação do tipo Hopf. A partir desse valor do parâmetro D , o reator passa a oscilar com período simples. Em $D=41,3827$ o reator sofre uma duplicação periódica, passando a oscilar com período dois, até que o sistema apresenta uma bifurcação periódica reversa em $D=41,4312$, retornando a apresentar oscilações com período um.

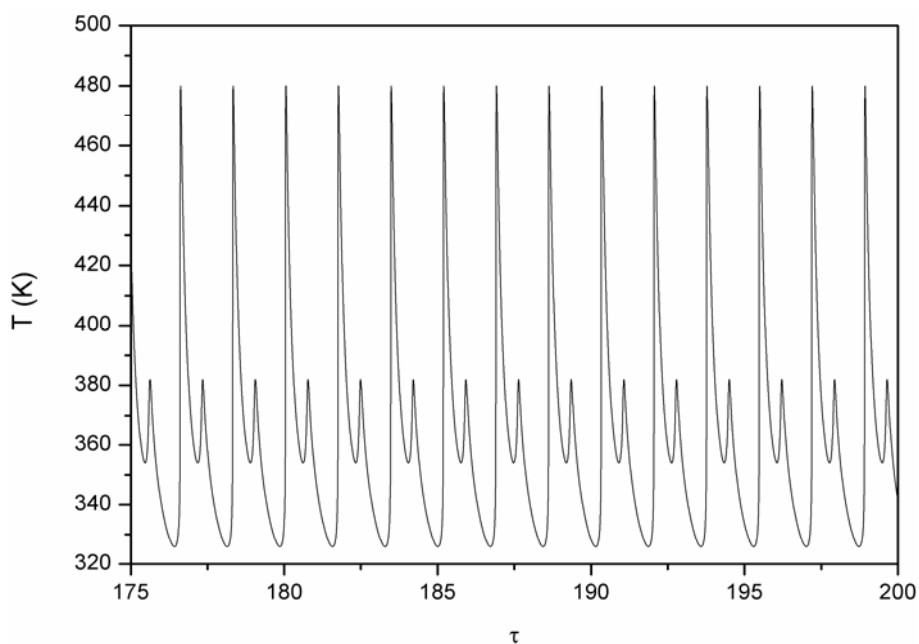


Figura 5.23 – Simulação dinâmica do reator (Caso 109).

O resultado da continuação a dois parâmetros dos pontos de bifurcação de Hopf está apresentado na Figura 5.31. A continuação a dois parâmetros dos pontos de duplicação periódica (PDs) é mostrada na Figura 5.32. A sobreposição das continuações a dois parâmetros dos pontos de bifurcação de Hopf e dos pontos de duplicação de período encontra-se na Figura 5.33. Ela mostra a grande diferença entre as áreas no espaço dos parâmetros, a depender do grau de complexidade do

fenômeno investigado; ou seja, quanto mais complexo é o fenômeno, menor é a região dos parâmetros onde ele ocorre.

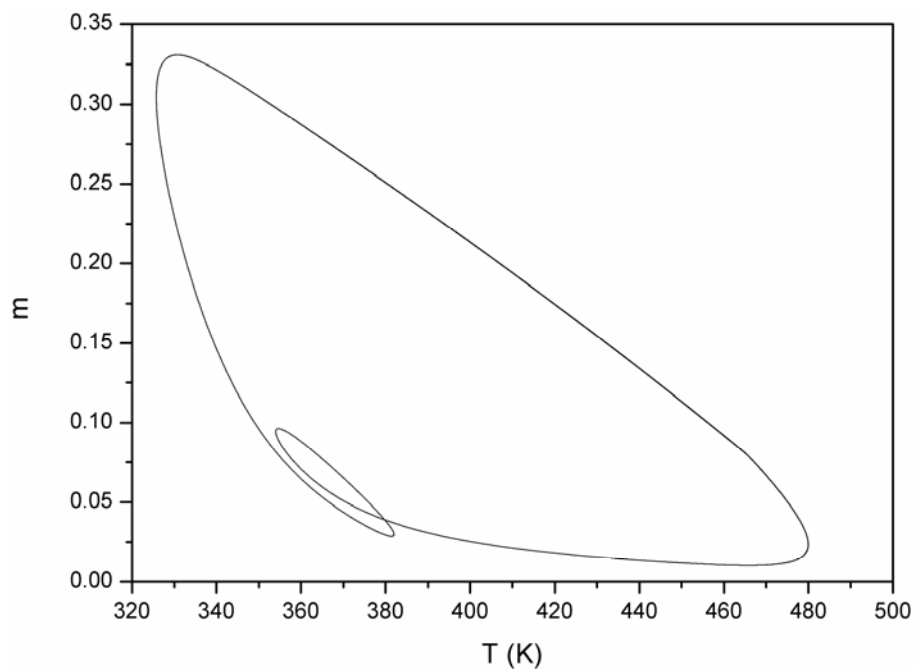


Figura 5.24 – Plano de fases em relação à concentração de monômero e à temperatura (Caso 109).

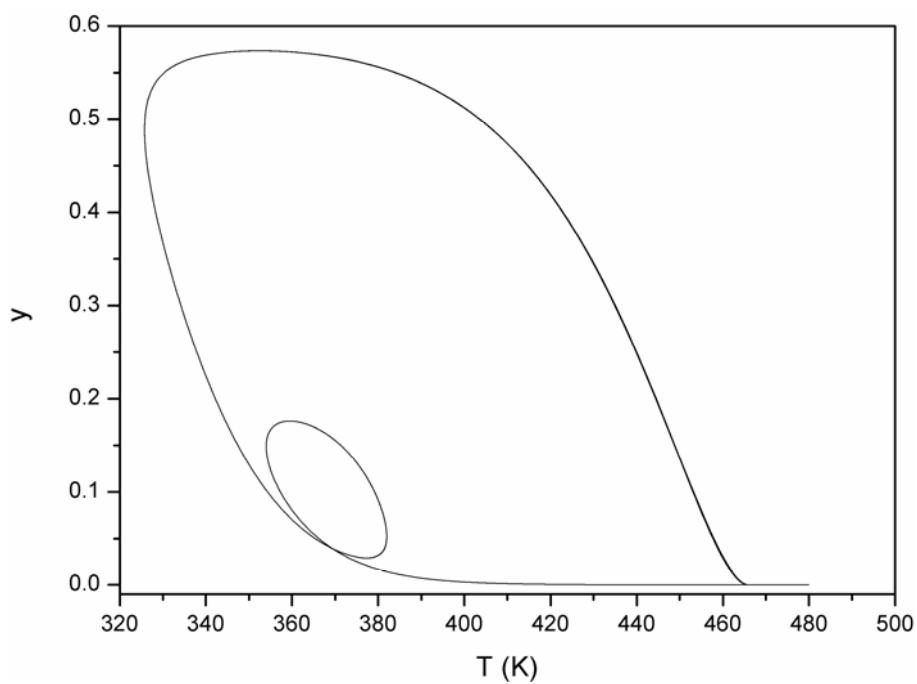


Figura 5.25 – Plano de fases em relação à concentração de iniciador e à temperatura (Caso 109).

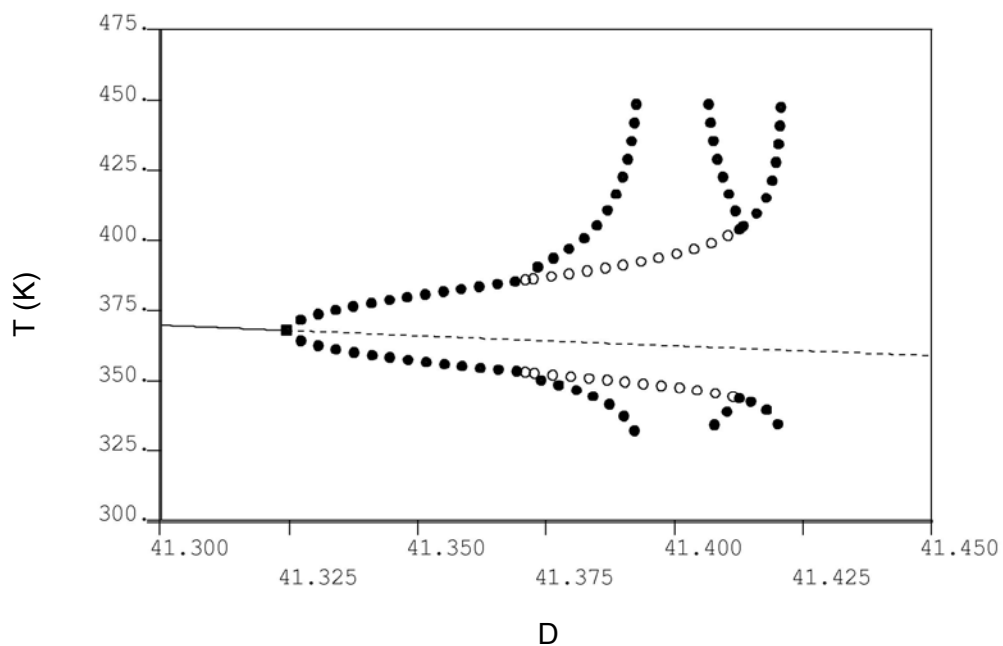


Figura 5.26 – Diagrama de bifurcação com as soluções periódicas (Caso 109).

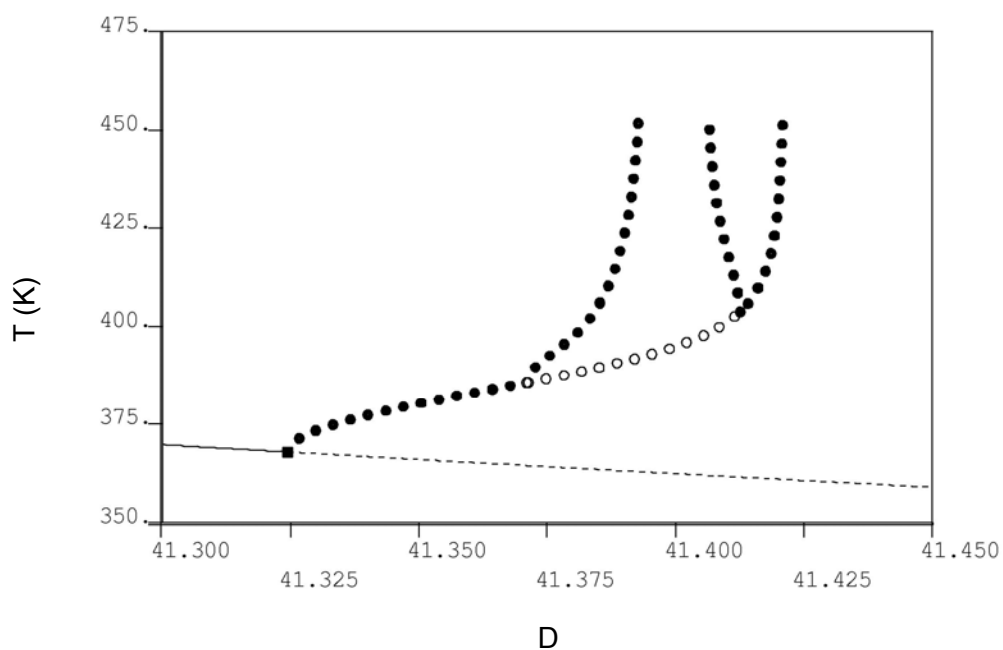


Figura 5.27 – Diagrama de bifurcação com as soluções periódicas referentes aos valores máximos de temperatura do reator (Caso 109).

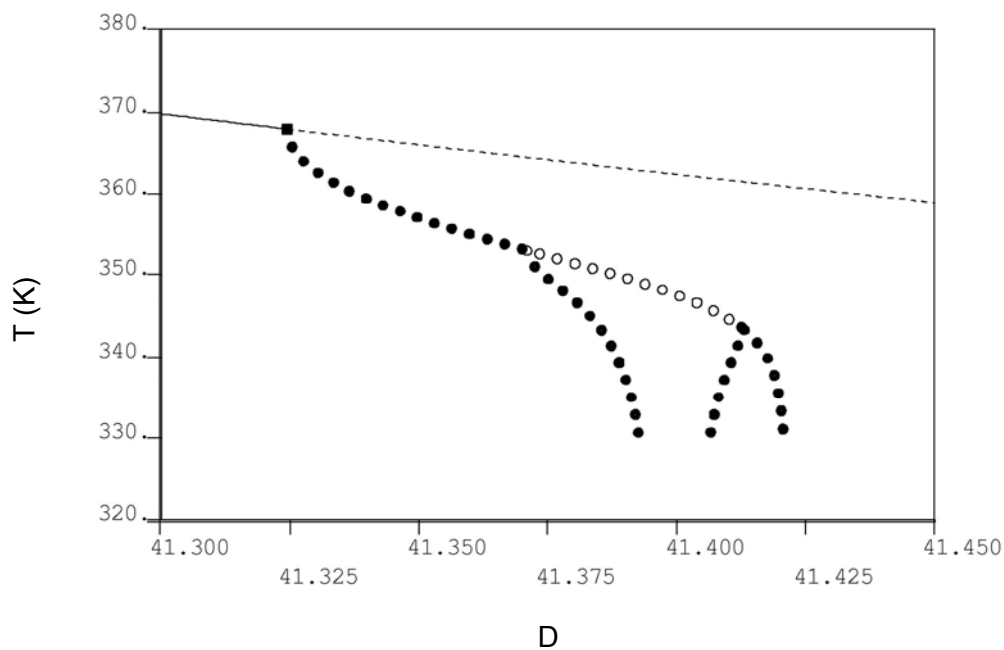


Figura 5.28 – Diagrama de bifurcação com as soluções periódicas referentes aos valores mínimos de temperatura do reator (Caso 109).

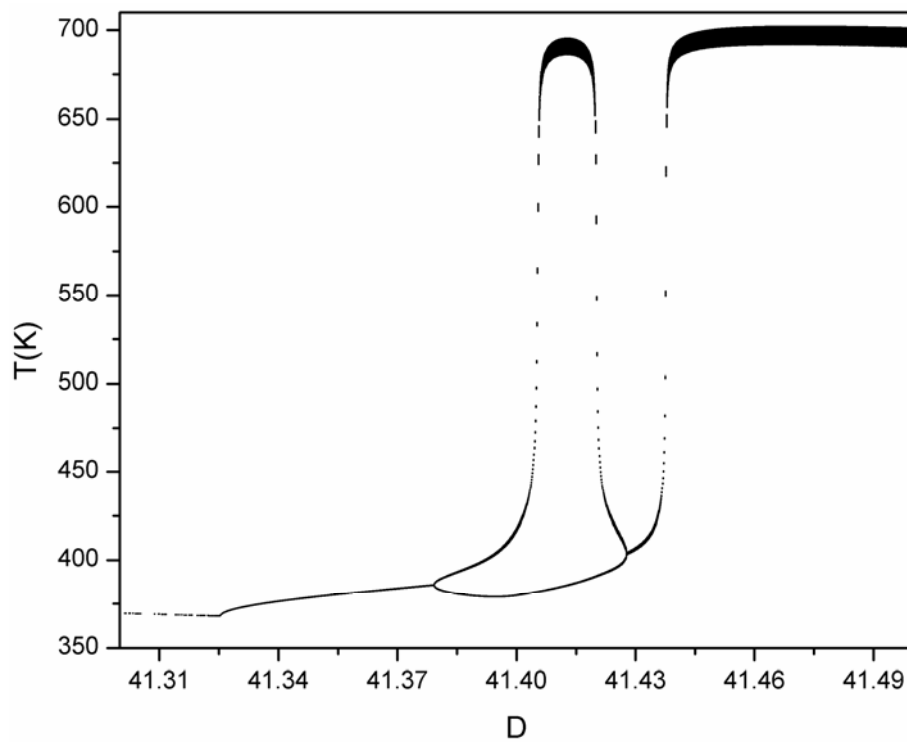


Figura 5.29 – Diagrama de bifurcação referente aos valores máximos de T (Caso 109).

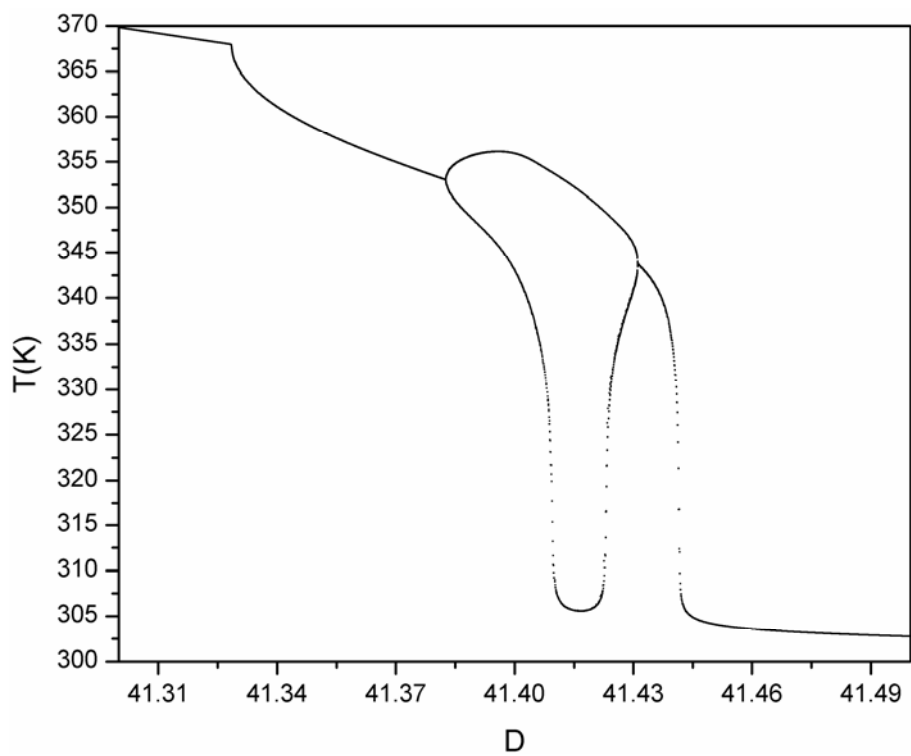


Figura 5.30 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 109).

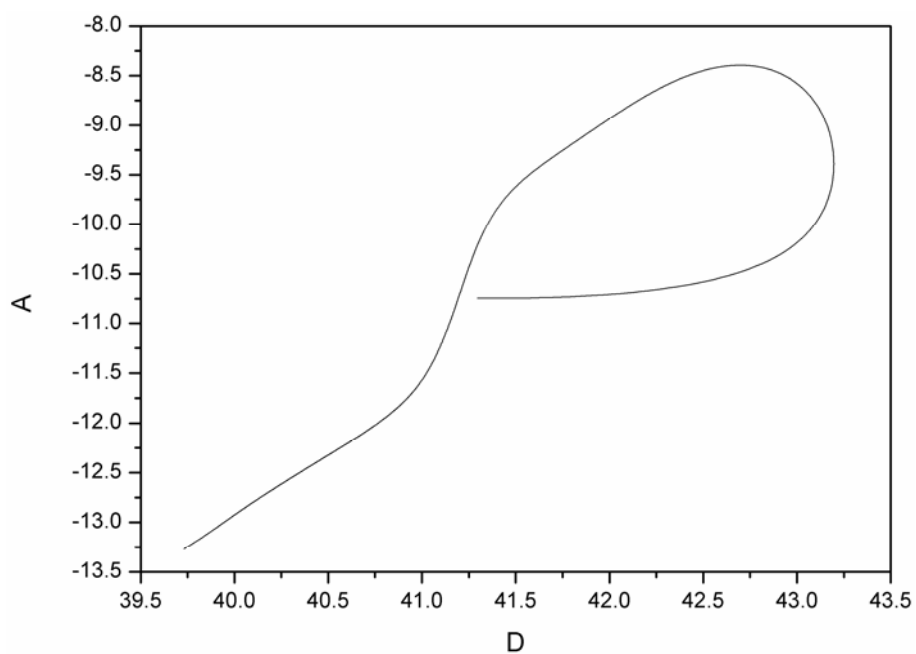


Figura 5.31 – Continuação a dois parâmetros dos HBs (Caso 109).

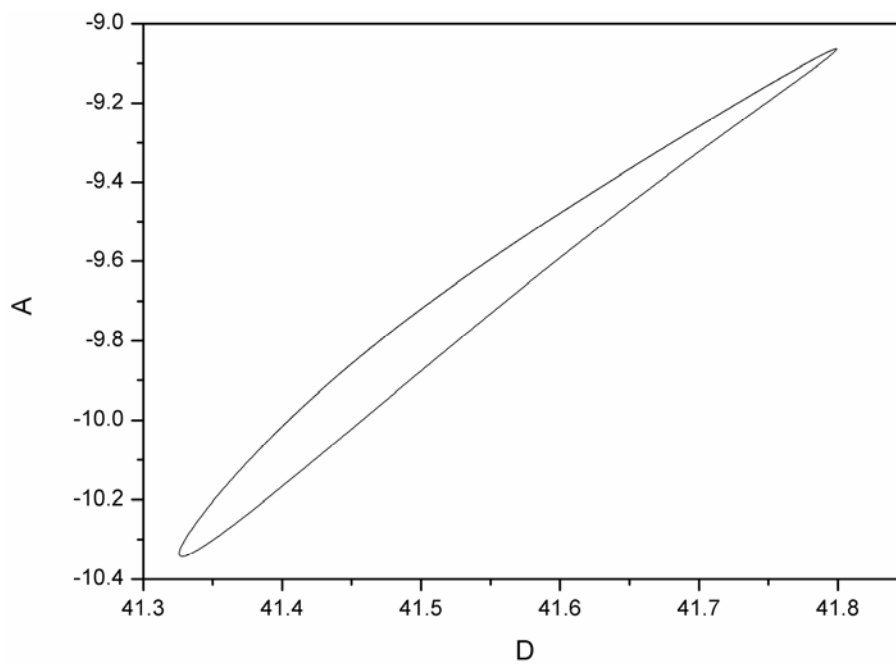


Figura 5.32 – Continuação a dois parâmetros dos PDs (Caso 109).

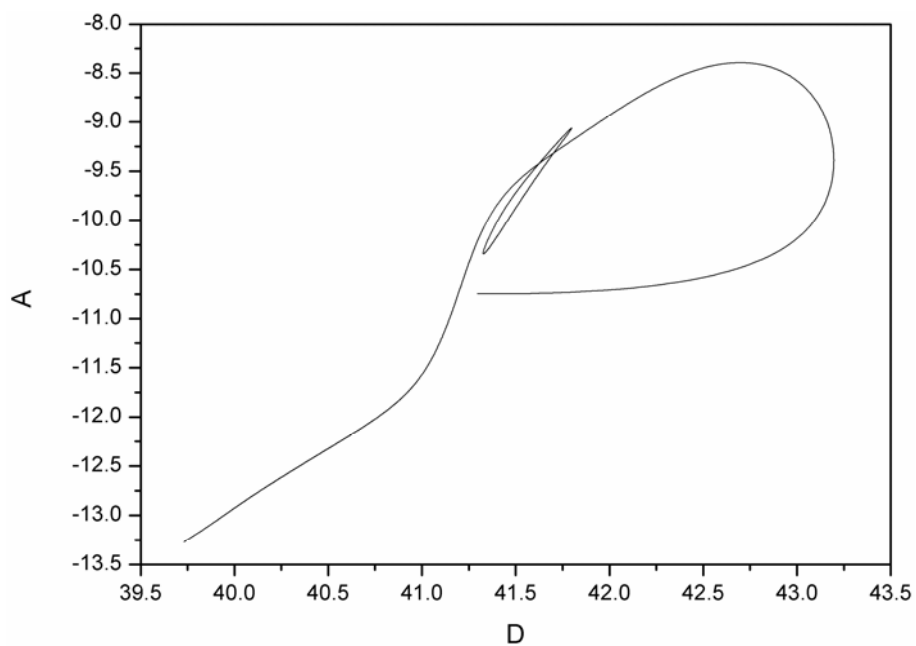


Figura 5.33 – Continuação a dois parâmetros dos HBs e PDs (Caso 109).

5.2.4. CASO 12

A evolução da resposta dinâmica do sistema encontra-se na Figura 5.34, enquanto as respostas no plano de fases estão apresentadas nas Figura 5.35, Figura 5.36 e Figura 5.37. Estas figuras revelam, nas condições paramétricas do Caso 12, um comportamento oscilatório com período dois no reator de polimerização. Os diagramas de soluções periódicas e os diagramas de bifurcação referentes ao Caso 12 podem ser observados, respectivamente, nas Figura 5.38 – Figura 5.40 e nas Figura 5.41– Figura 5.50.

As sequências de duplicações periódicas com seus respectivos valores dos PDs foram fornecidas pelas simulações utilizadas na construção dos diagramas de soluções periódicas realizadas no AUTO[®]. É muito dificultosa a observação de todas essas duplicações nos diagramas de soluções periódicas, devido à proximidade entre esses pontos; todavia, é possível visualizar com maior precisão essas duplicações através do diagrama de bifurcação mostrado na Figura 5.42, que possibilita um estudo mais detalhado acerca da dinâmica complexa desse sistema.

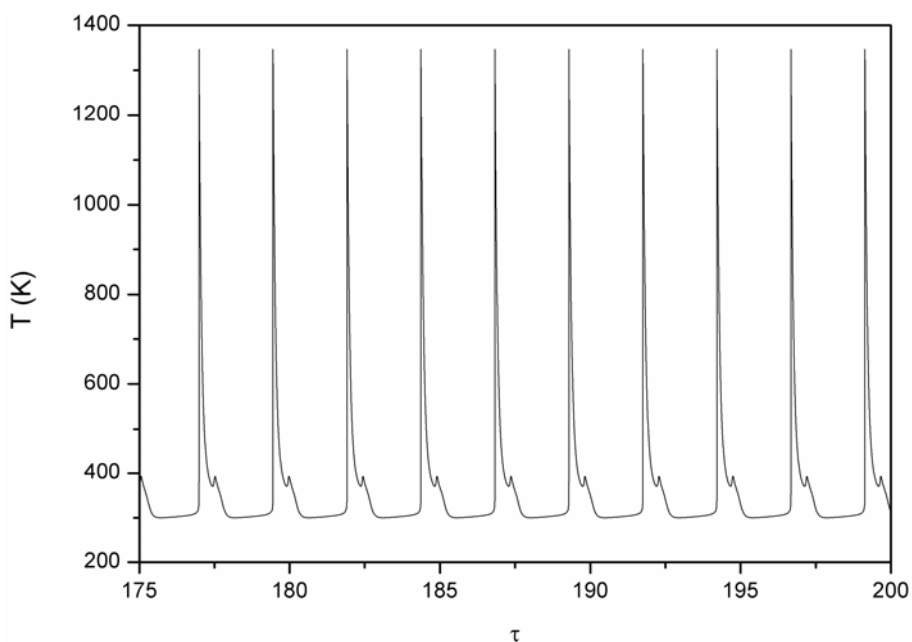


Figura 5.34 – Simulação dinâmica do reator (Caso 12).

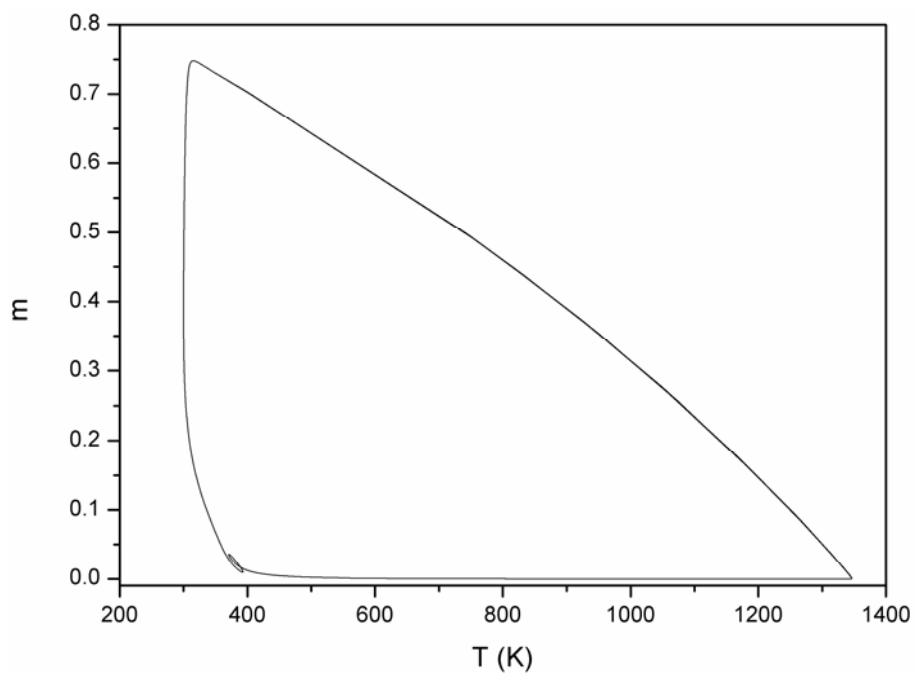


Figura 5.35 – Plano de fases em relação à concentração de monômero e à temperatura (Caso 12).

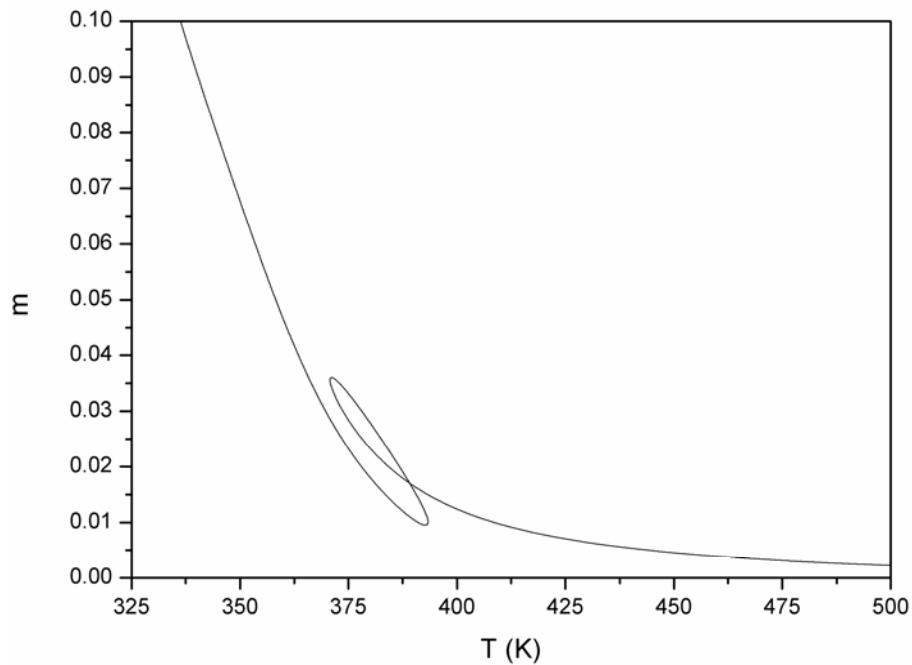


Figura 5.36 – Plano de fases em relação à concentração de monômero e à temperatura (zum) (Caso 12).

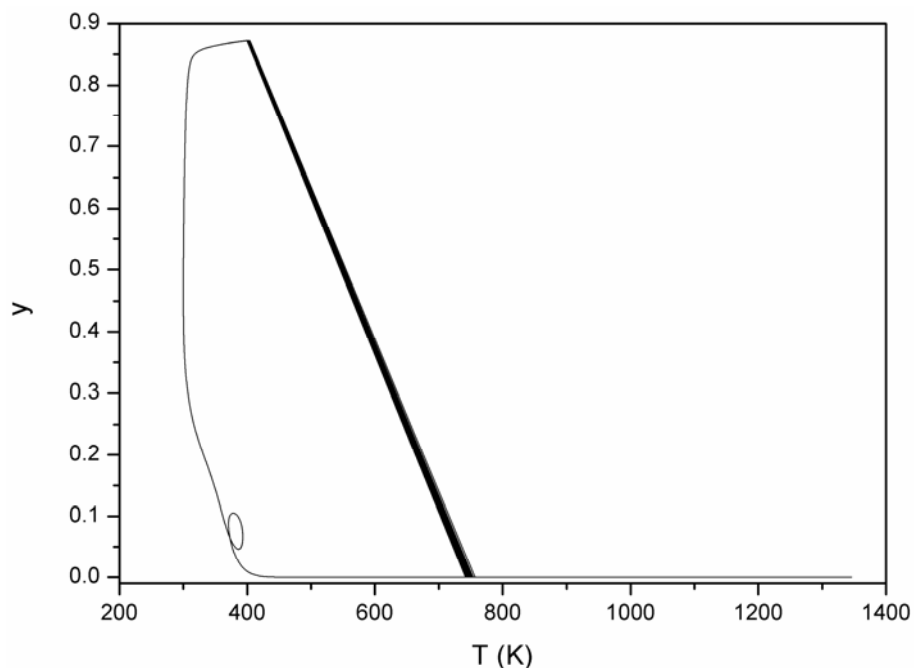
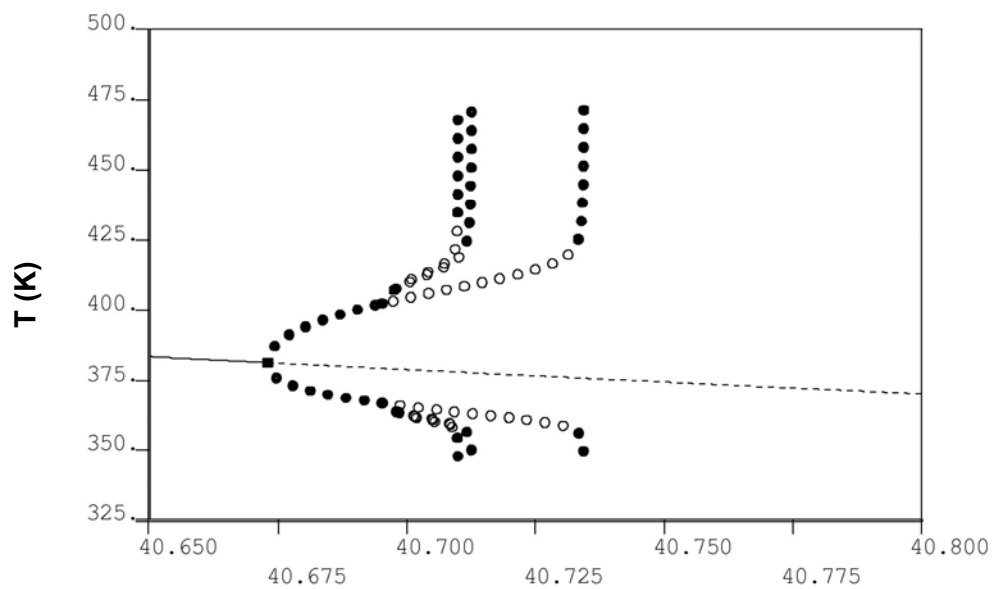


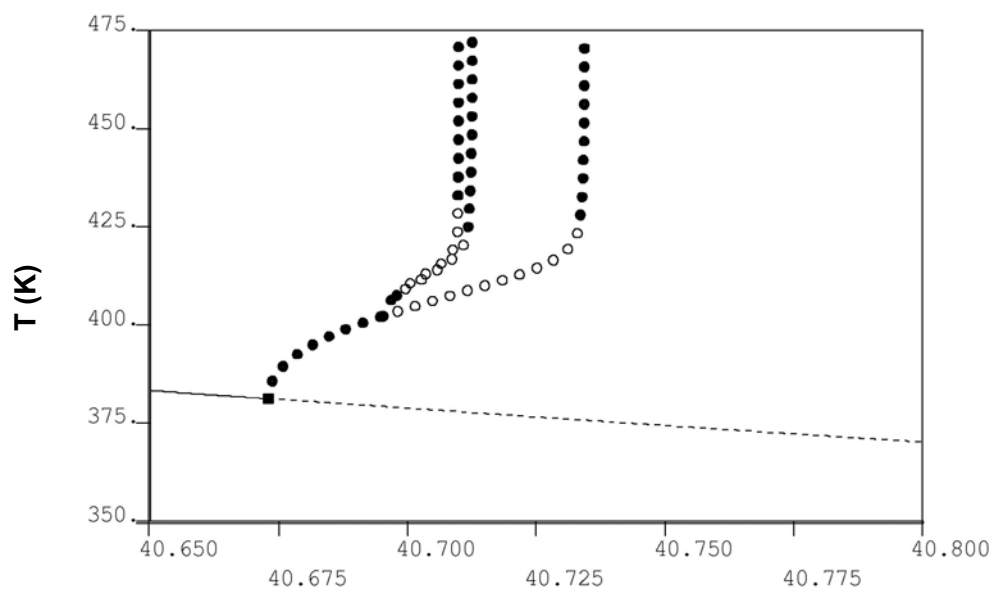
Figura 5.37 – Plano de fases em relação à concentração de iniciador e à temperatura (Caso 12).

Analisando-se essas simulações, verifica-se que o ramo de soluções estacionárias perde a sua estabilidade e que surge uma bifurcação do tipo Hopf para o valor do parâmetro $D=40,6767$, levando o sistema a oscilar com período simples. Este ramo principal de soluções periódicas sofre uma duplicação de período em $D=40,7027$ (oscilação com período dois) e uma duplicação periódica reversa em $D=40,7471$. Analisando-se o ramo de soluções periódicas referente à primeira duplicação do ramo original ($D=40,7027$), constata-se que o mesmo sofre também duas duplicações periódicas, sendo uma duplicação periódica em $D=40,7058$ (oscilação com período quatro) e outra duplicação periódica reversa em $D=40,7217$. O ramo de soluções periódicas que surge através do PD em $D=40,7058$ duplica-se em $D=40,7065$ e, posteriormente, em $D=40,7197$. Outra informação que a simulação fornece é que o ramo de soluções periódicas que surge através do PD em $D=40,7065$ duplica-se em $D=40,7067$. Nota-se que quando ocorre uma duplicação de período, a órbita que era estável antes da bifurcação passa a ser instável. Essas sucessivas duplicações nos ramos de soluções periódicas pode formar uma cascata de duplicação e este fenômeno de mudança de estabilidade prossegue por toda a cascata. Portanto, a região caótica sempre apresenta uma grande quantidade de órbitas periódicas instáveis.



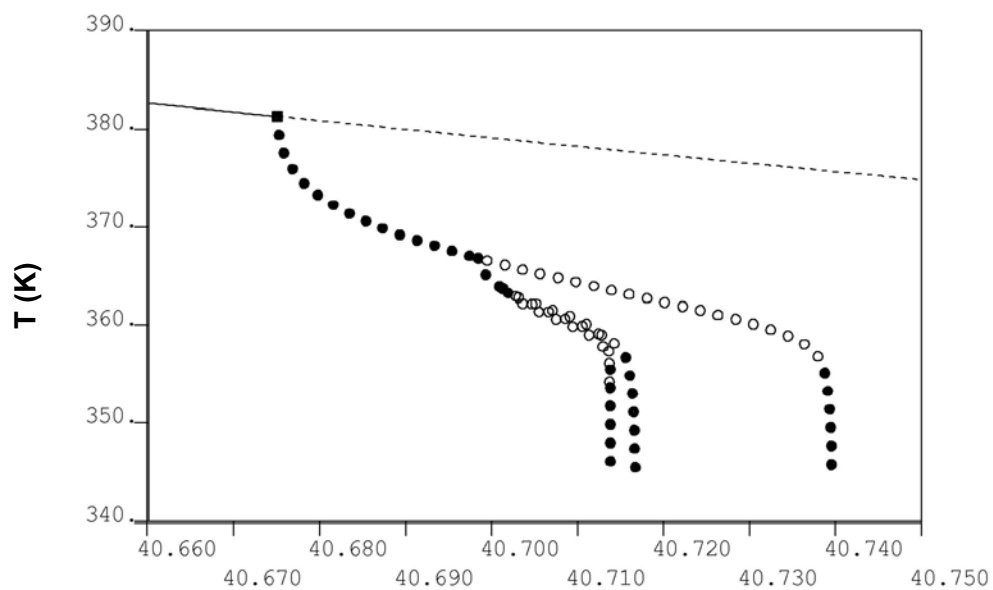
D

Figura 5.38 – Diagrama de bifurcação com as soluções periódicas (Caso 12).



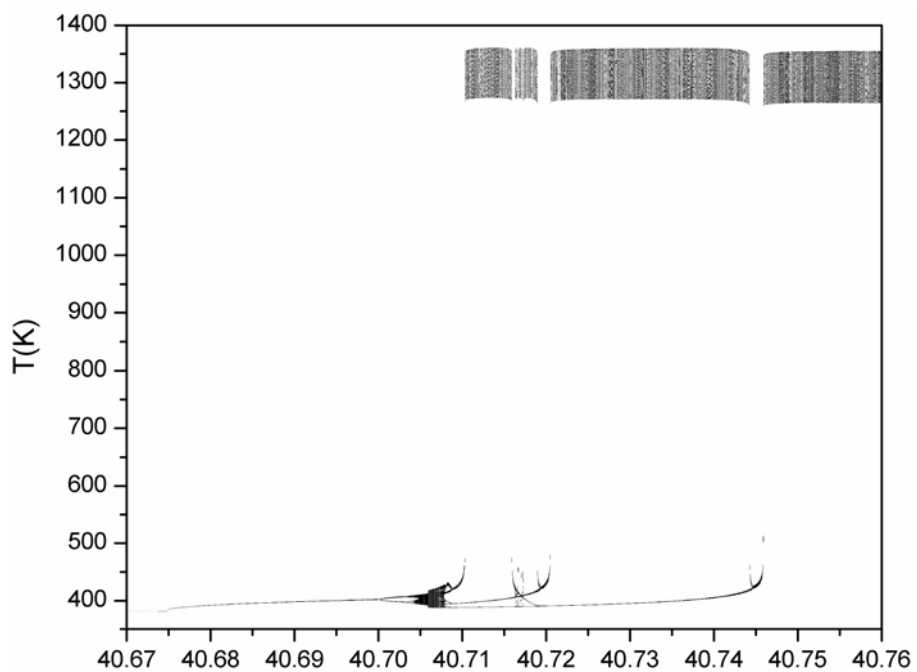
D

Figura 5.39 – Diagrama de bifurcação com as soluções periódicas referentes aos valores máximos de temperatura do reator (Caso 12).



D

Figura 5.40 – Diagrama de bifurcação com as soluções periódicas referentes aos valores mínimos de temperatura do reator (Caso 12).



D

Figura 5.41 – Diagrama de bifurcação referente aos valores máximos de T (Caso 12).

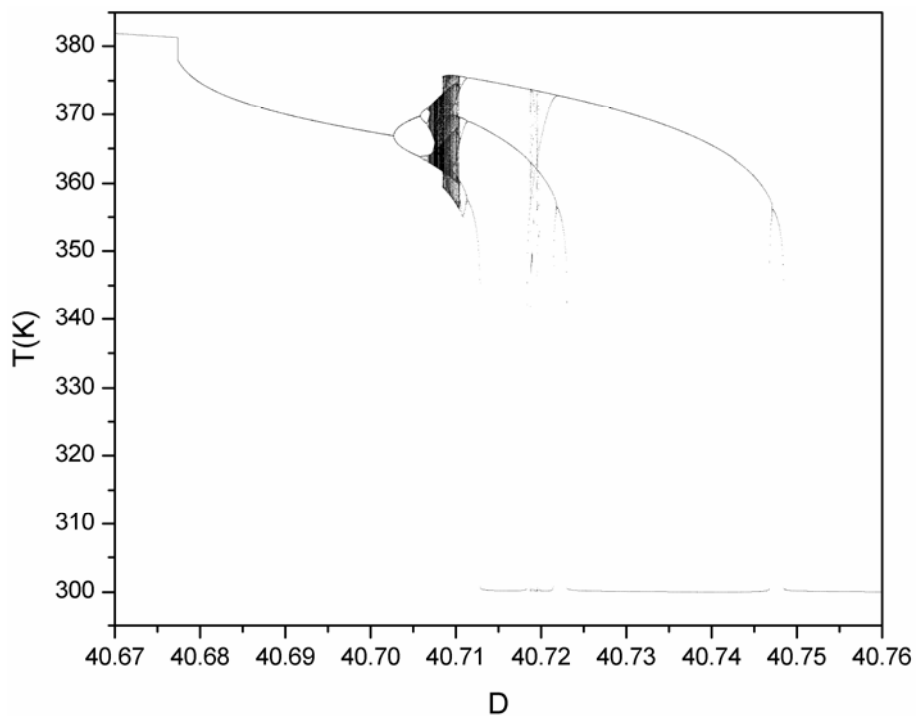


Figura 5.42 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 12).

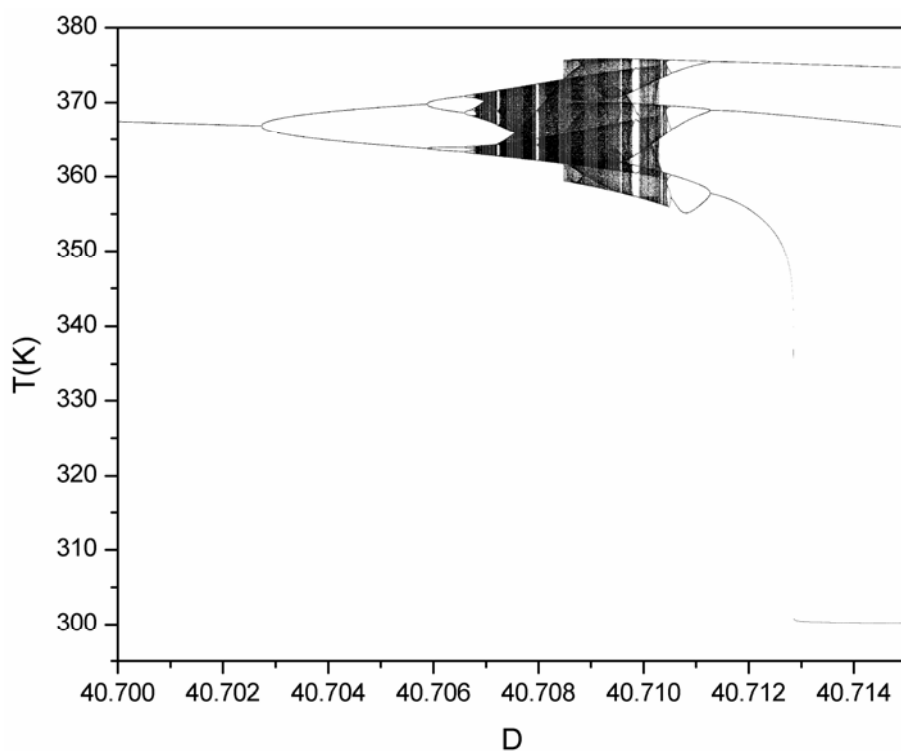


Figura 5.43 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 12).

Pode-se observar na Figura 5.41 as simulações com os valores dos máximos de temperatura do reator. Assim como apresentado pelas Figura 5.38 e Figura 5.39, esses gráficos mostram que a dinâmica dos máximos de temperatura é semelhante à dos mínimos; porém, os mínimos foram escolhidos na realização do estudo através dos diagramas de bifurcação, uma vez que o cálculo dos máximos de temperatura está sujeito a erros de amostragem que comprometem a interpretação dos resultados. Embora as simulações com os máximos de temperatura sejam mostradas em todos os casos, foi através das simulações com os mínimos de temperatura que a dinâmica do sistema pode ser minuciosamente estudada.

Os diagramas de bifurcação mostram uma sequência típica de bifurcações dinâmicas que ocorre neste sistema. Nestes gráficos são apresentados os valores mínimos de temperatura de oscilação, sendo o parâmetro D analisado no intervalo $40,67 \leq D \leq 40,76$ com as demais condições paramétricas do Caso 12.

Uma representação geométrica do movimento discretizado no diagrama de bifurcação, como mostram as simulações obtidas nos diagramas de bifurcação, é também chamada de atrator. Se o comportamento retratado for caótico, o atrator chamar-se-á atrator caótico.

Uma grande variedade de respostas pode ser identificada. A Figura 5.43 mostra que, para os valores do parâmetro $40,7027 \leq D < 40,7059$, o sistema apresenta uma resposta oscilatória com período simples (período um). Posteriormente pode-se observar na Figura 5.44 um comportamento oscilatório com período dois para a faixa de $40,7059 \leq D < 40,7066$. Após sofrer outra bifurcação, a resposta na temperatura do reator passa a oscilar com período quatro quando $40,70660 \leq D < 40,70675$, como mostrado na Figura 5.46. Daí em diante, o sistema passa por sucessivas bifurcações do tipo duplicação periódica, que ao serem repetidas em cascata, levam ao surgimento do caos.

Nas Figura 5.47 – Figura 5.49, encontra-se a sequência mais complexa de fenômenos observada. O aparecimento de janelas de periodicidade no meio da região caótica é um dos fenômenos mais característicos do comportamento caótico. Verifica-se, nesta sequência, a ocorrência de janelas com múltiplos períodos no meio do caos. Na Figura 5.47 é observada a presença de janelas com períodos de oscilação iguais a 5 e 7. A Figura 5.48 exhibe janelas com período 10 e 11 e a Figura 5.49, com período 11.

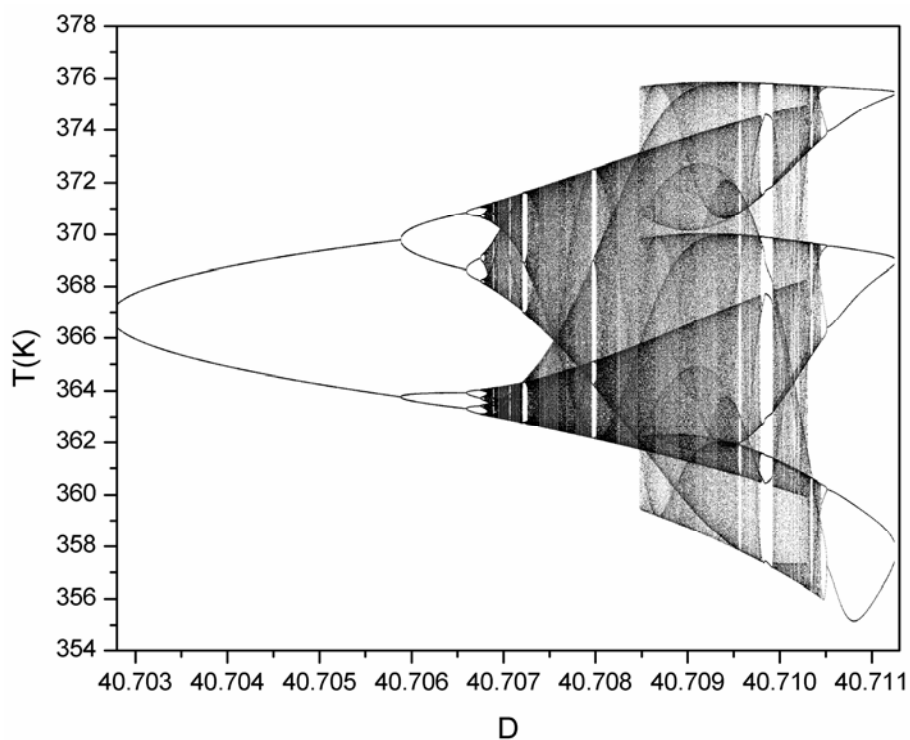


Figura 5.44 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 12).

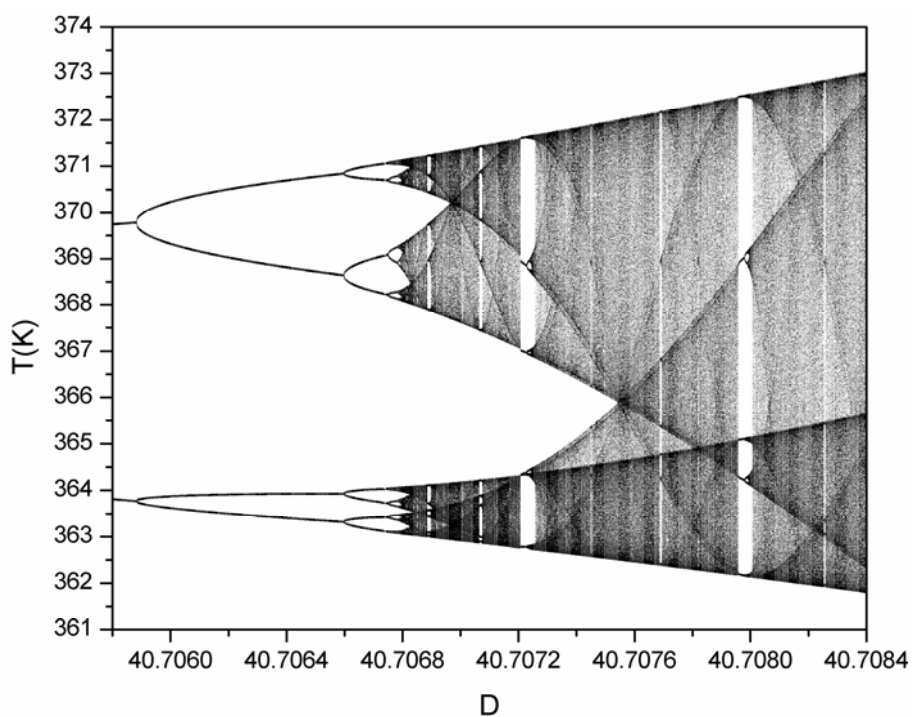


Figura 5.45 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 12).

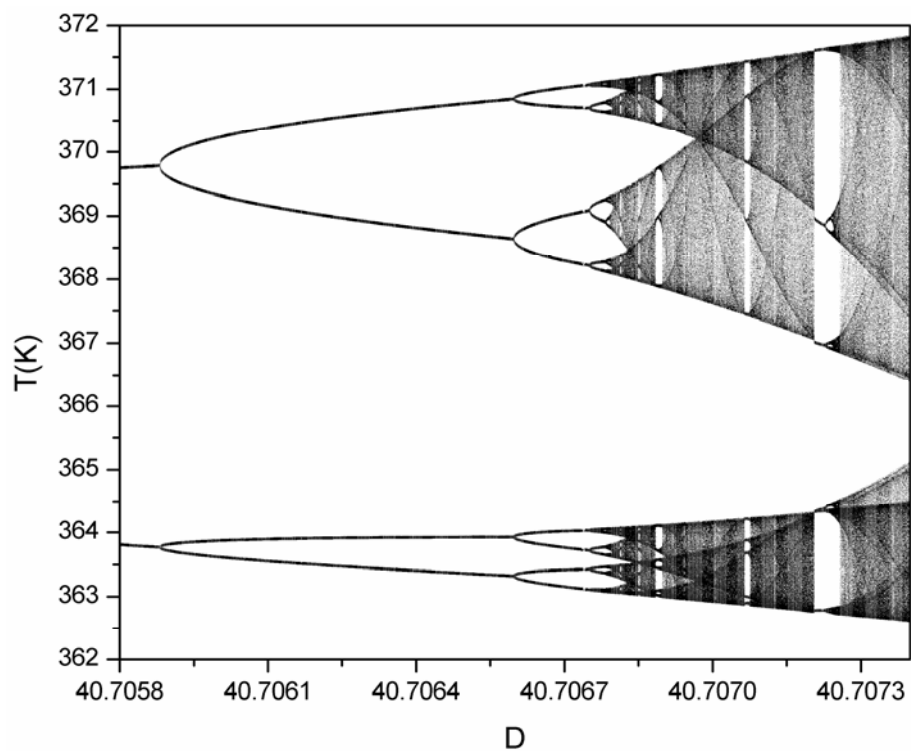


Figura 5.46 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 12).

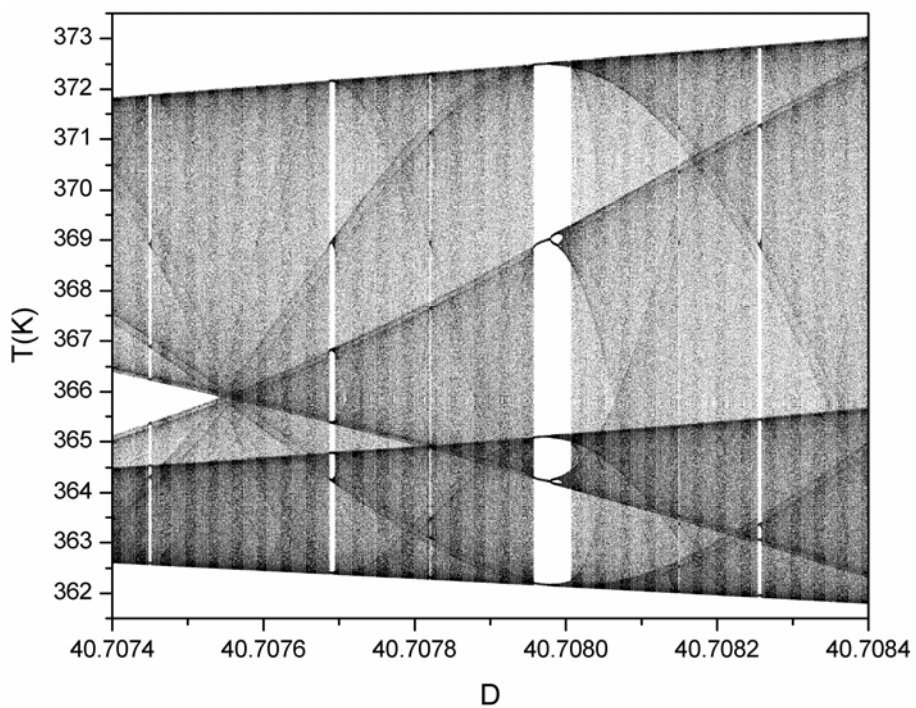


Figura 5.47 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 12).

As Figura 5.42, Figura 5.48 e Figura 5.50 mostram a existência de sucessivas bifurcações do tipo duplicação de período reversa na faixa paramétrica $40,71045 \leq D < 40,74800$, que levam os mínimos de temperatura reacional do comportamento caótico a uma dinâmica simplificada.

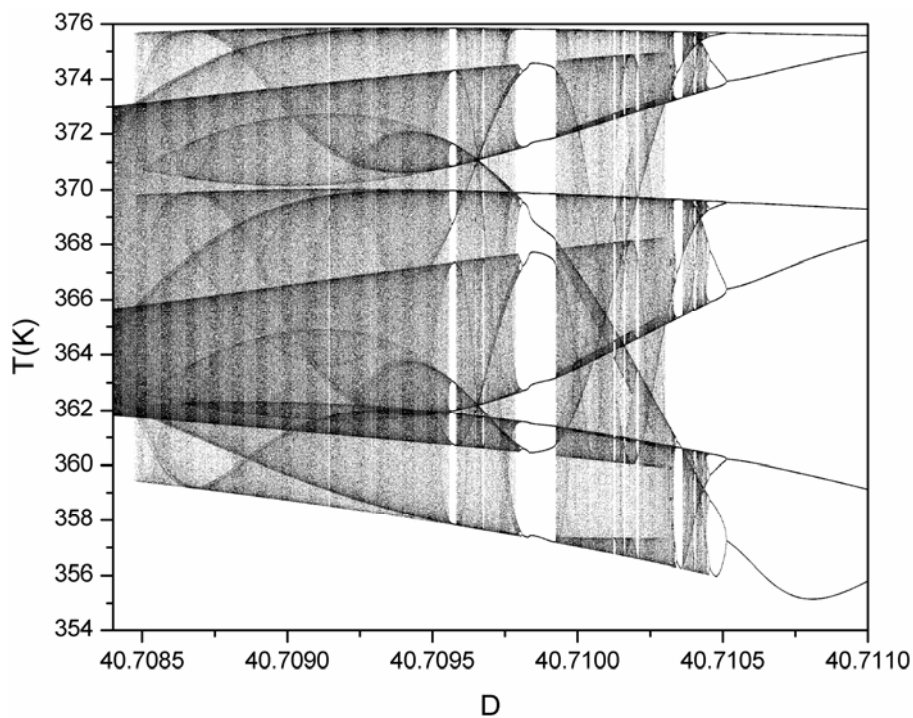


Figura 5.48 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 12).

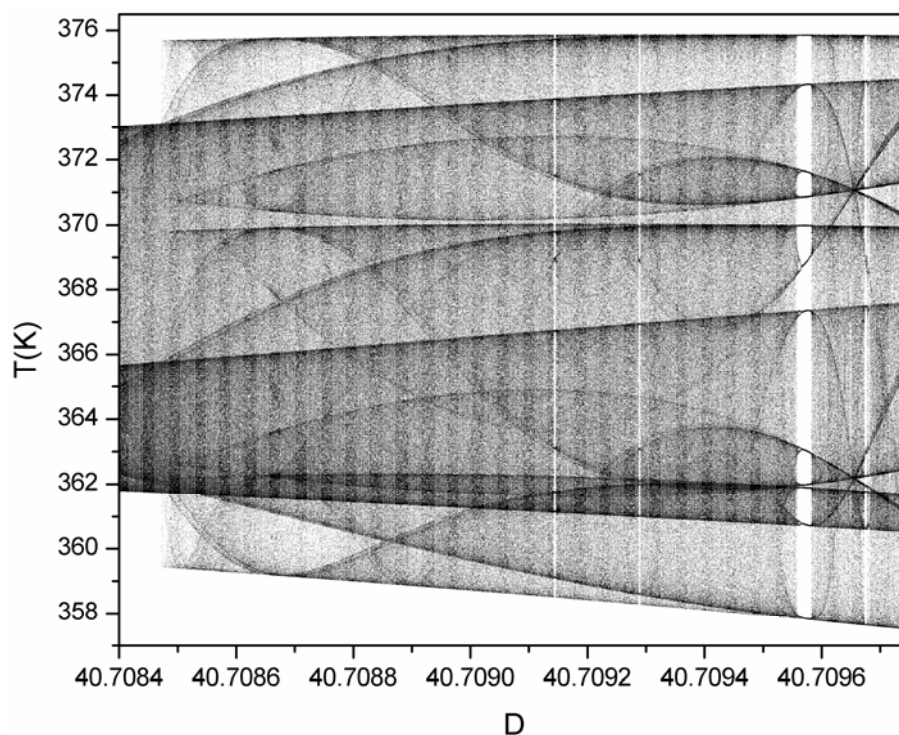


Figura 5.49 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 12).

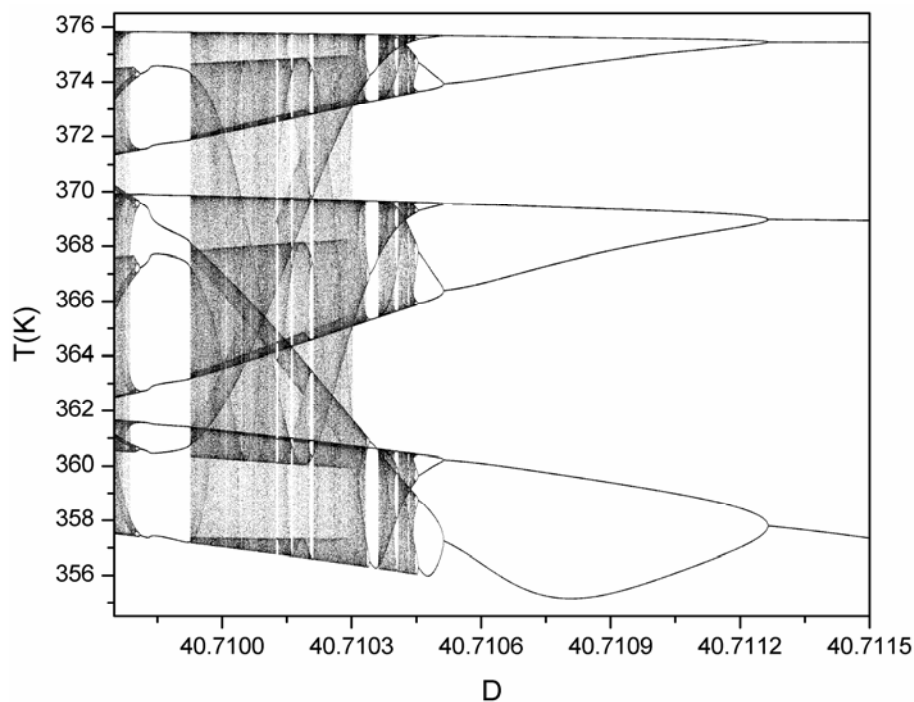


Figura 5.50 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 12).

A continuação a dois parâmetros dos pontos de bifurcação do tipo Hopf pode ser visualizada na Figura 5.51, enquanto a Figura 5.52 mostra a continuação a dois parâmetros dos pontos de duplicação periódica. Essas duas continuações foram sobrepostas na Figura 5.53, na qual se pode confirmar o fato de que, quanto mais complexo é o fenômeno investigado, menor é a região dos parâmetros onde ele ocorre.

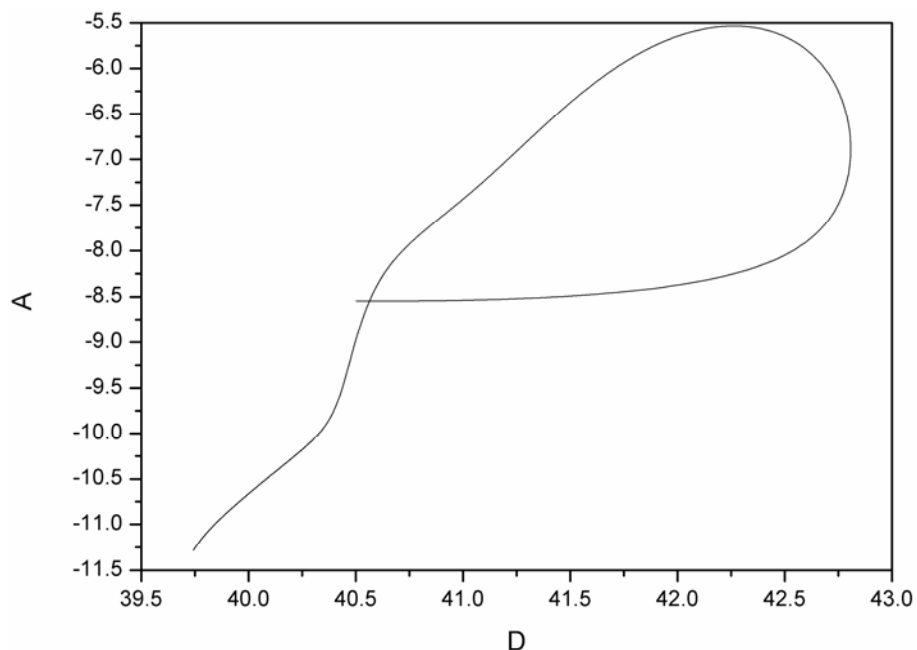


Figura 5.51 – Continuação a dois parâmetros dos HBs (Caso 12).

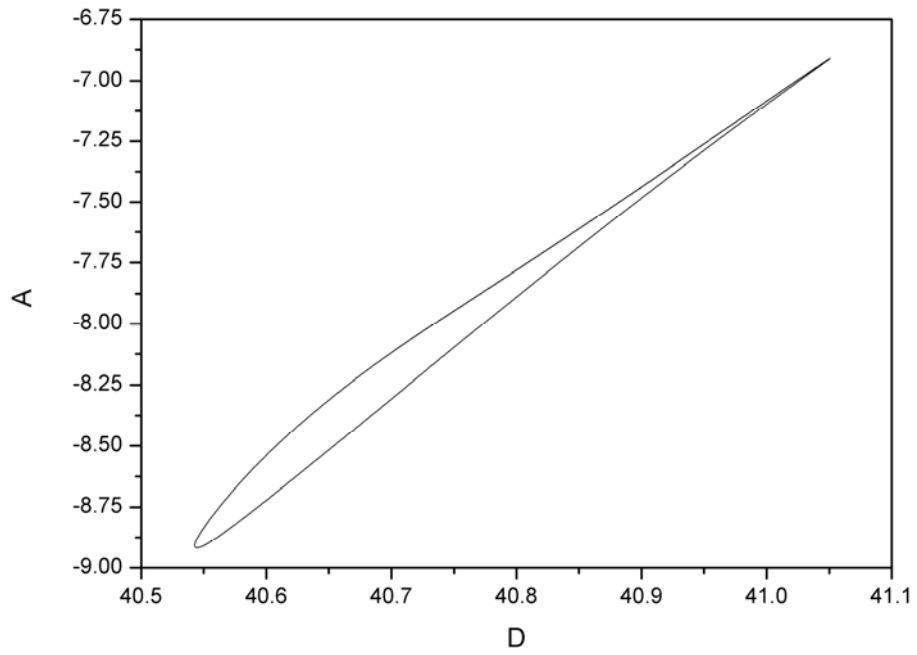


Figura 5.52 – Continuação a dois parâmetros dos PDs (Caso 12).

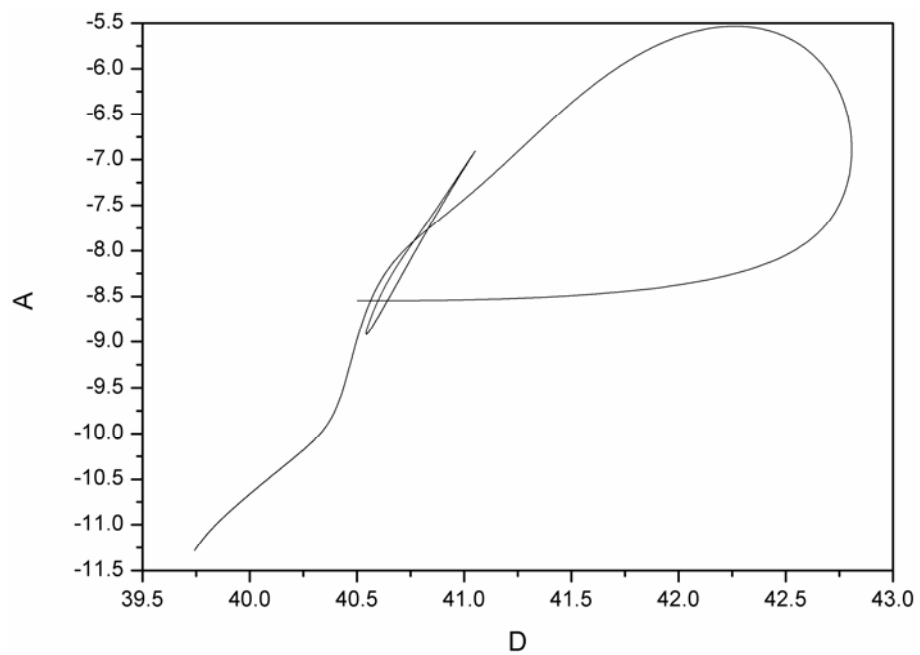


Figura 5.53 – Continuação a dois parâmetros dos HBs e PDs (Caso 12).

5.2.5. CASO 50

A Figura 5.54 mostra a evolução dinâmica da resposta do sistema enquanto as Figura 5.55, Figura 5.56 e Figura 5.57 mostram as respostas nos planos de fases. Nas condições paramétricas do Caso 50, o sistema apresenta um comportamento oscilatório com período dois no reator de polimerização. A Figura 5.57 exibe uma faixa formada pela disposição de várias linhas. Essa faixa é originária dos erros de amostragem dos valores máximos de temperatura do reator.

Os diagramas de soluções periódicas e os diagramas de bifurcação referentes ao Caso 50 são encontrados, respectivamente, nas Figura 5.58 – Figura 5.60 e nas Figura 5.61 **Erro! Fonte de referência não encontrada.** – Figura 5.70. Observa-se mais uma vez que, quando ocorre uma duplicação de período, a órbita periódica perde a sua estabilidade. Com as sequentes duplicações de período, as cascatas passam a apresentar uma grande quantidade de soluções periódicas instáveis, até atingir o comportamento caótico.

Analisando essas simulações com o auxílio das Figura 5.62 e Figura 5.63, verifica-se a perda da estabilidade do ramo de soluções estacionárias e o surgimento de uma bifurcação do tipo Hopf quando o parâmetro $D=40,6912$, levando o sistema a oscilar. Este ramo principal de soluções periódicas sofre uma duplicação de período em $D=40,7368$ (oscilação com período dois) e uma duplicação periódica reversa em $D=40,7952$. Investigando-se o ramo de soluções periódicas referente à primeira duplicação do ramo original ($D=40,7368$), identifica-se que o mesmo sofre duas duplicações periódicas, sendo uma duplicação periódica em $D=40,7437$ (oscilação com período quatro) e outra duplicação periódica reversa em $D=40,7584$. O ramo de soluções periódicas, que surge através do PD em $D=40,7437$, duplica em $D=40,7458$ e, posteriormente, em $D=40,7549$ ocorre uma duplicação reversa. Sequências típicas de bifurcações dinâmicas do sistema são encontradas nos diagramas de bifurcação, que mostram o comportamento dos mínimos de temperatura do reator, respeitando as condições paramétricas do Caso 50 e considerando uma faixa do parâmetro D igual a $40,65 \leq D \leq 40,85$.

Nesses diagramas, pode-se identificar uma grande diversidade de respostas dinâmicas do sistema. Conforme mostrado na Figura 5.62, o sistema apresenta uma resposta oscilatória com período simples na faixa do parâmetro $40,6912 \leq D < 40,7368$. Como mostra a Figura 5.63, com o aumento do parâmetro D , ocorre uma bifurcação e o reator passa a oscilar com período dois para os valores do parâmetro

$40,7437 \leq D < 40,7458$, bifurcando novamente em $D=40,7458$ e passando a oscilar com período quatro. Para maiores valores do parâmetro D , o sistema sofre sucessivas bifurcações do tipo duplicação periódica, formando uma cascata de duplicação que leva ao caos.

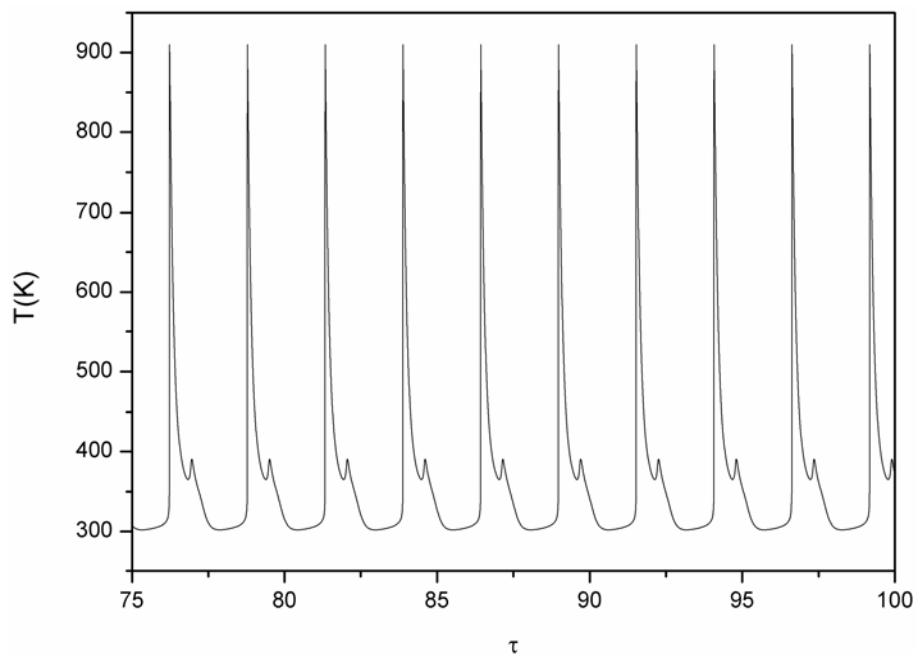


Figura 5.54 – Simulação dinâmica do reator (Caso 50).

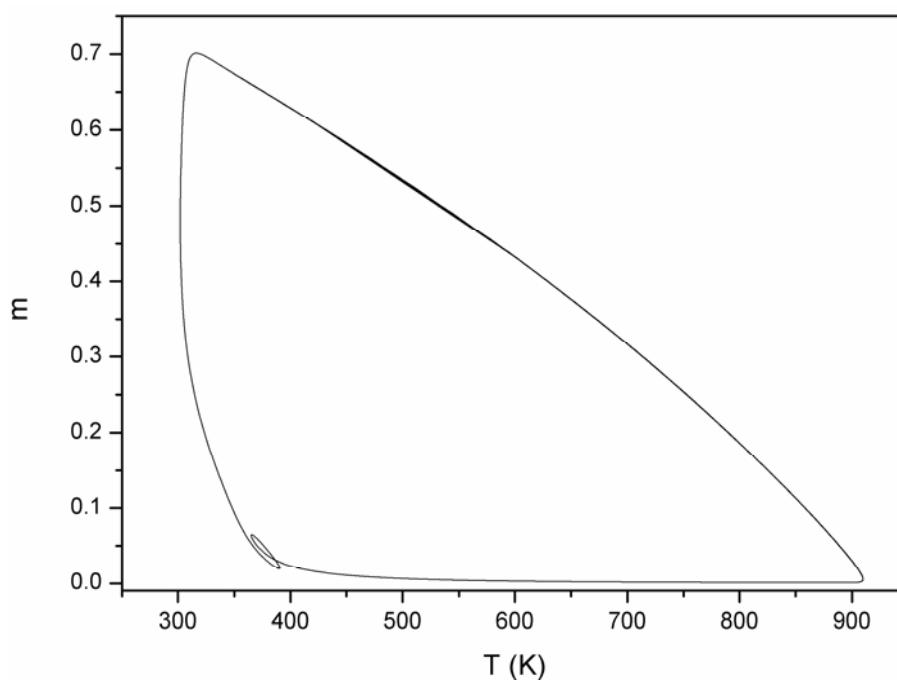


Figura 5.55 – Plano de fases em relação à concentração de monômero e à temperatura (Caso 50).

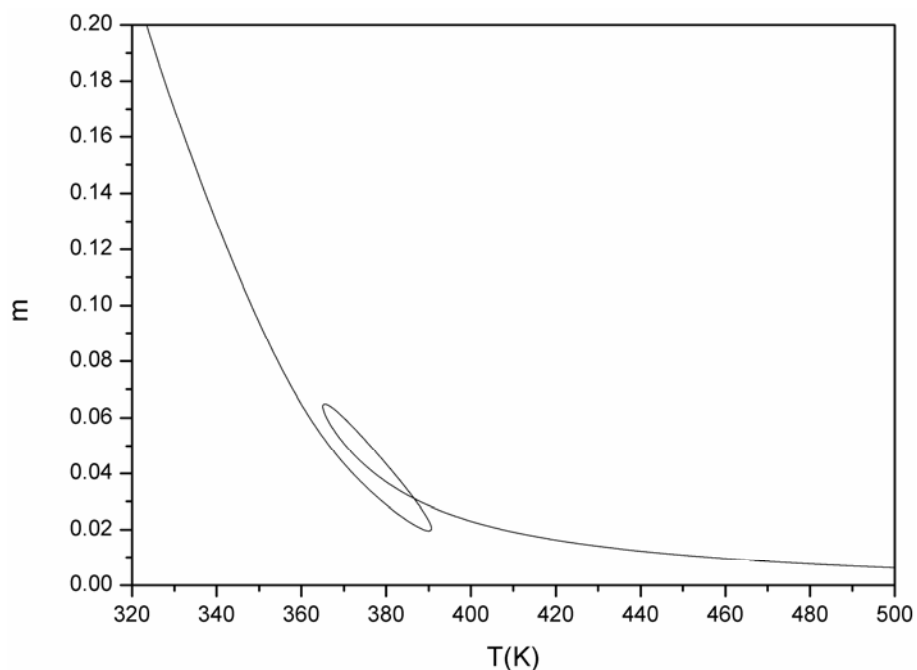


Figura 5.56 – Plano de fases em relação à concentração de monômero e à temperatura (zum) (Caso 50).

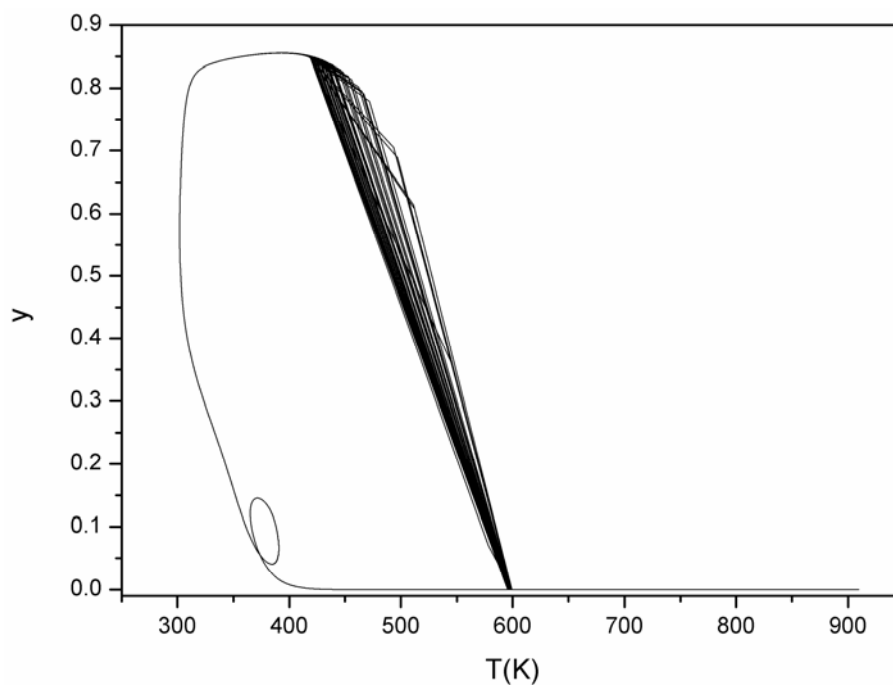
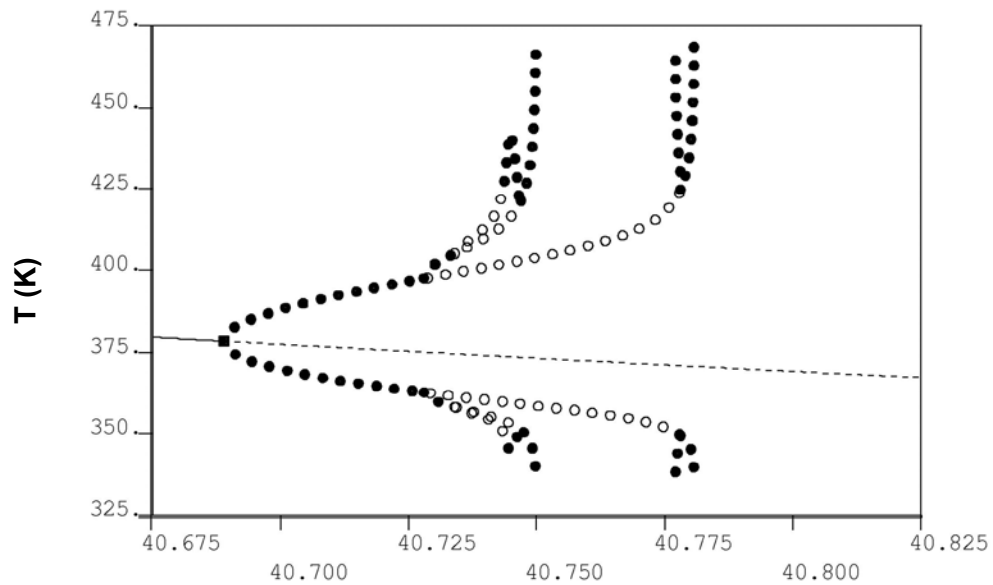
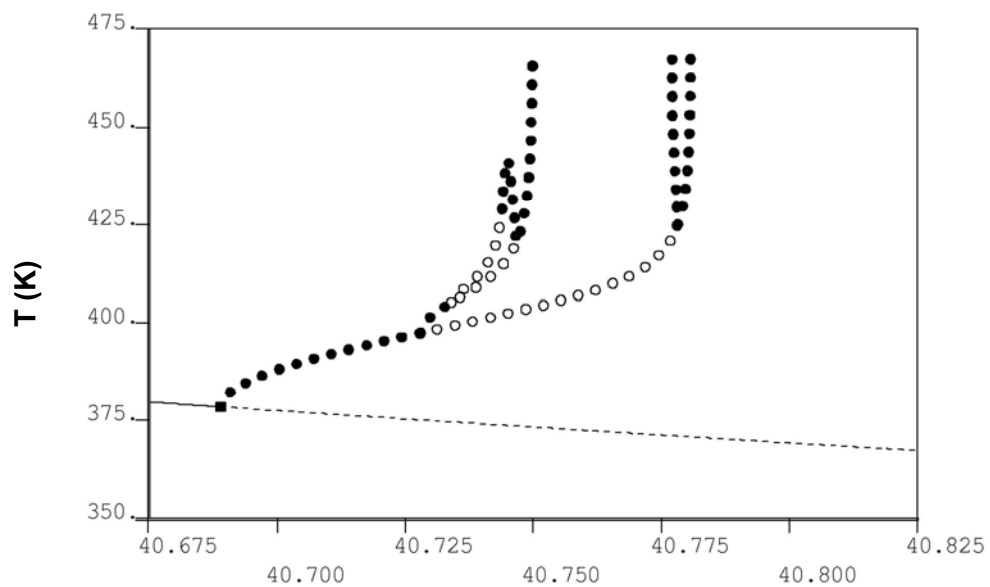


Figura 5.57 – Plano de fases em relação à concentração de iniciador e à temperatura (Caso 50).



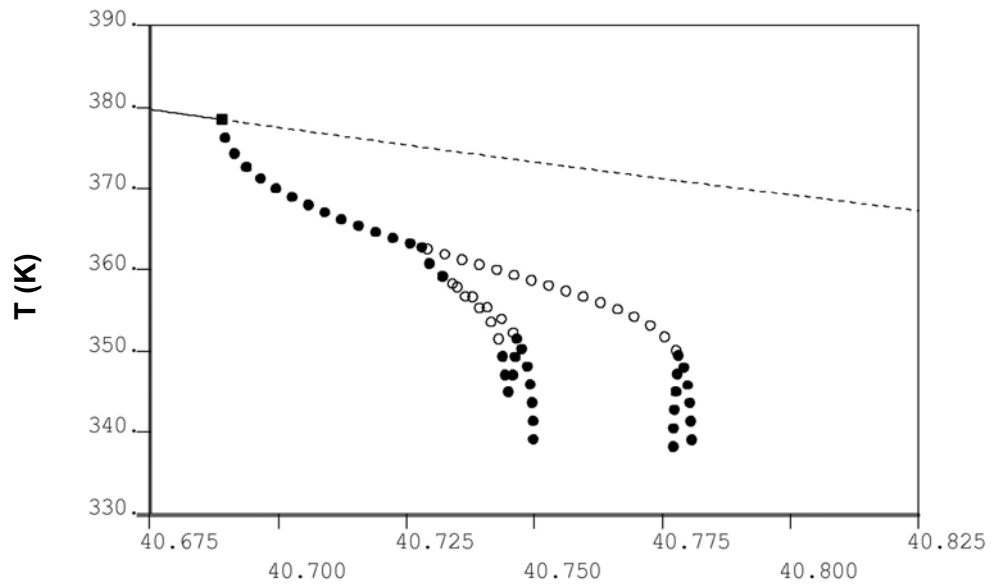
D

Figura 5.58 – Diagrama de bifurcação com as soluções periódicas (Caso 50).



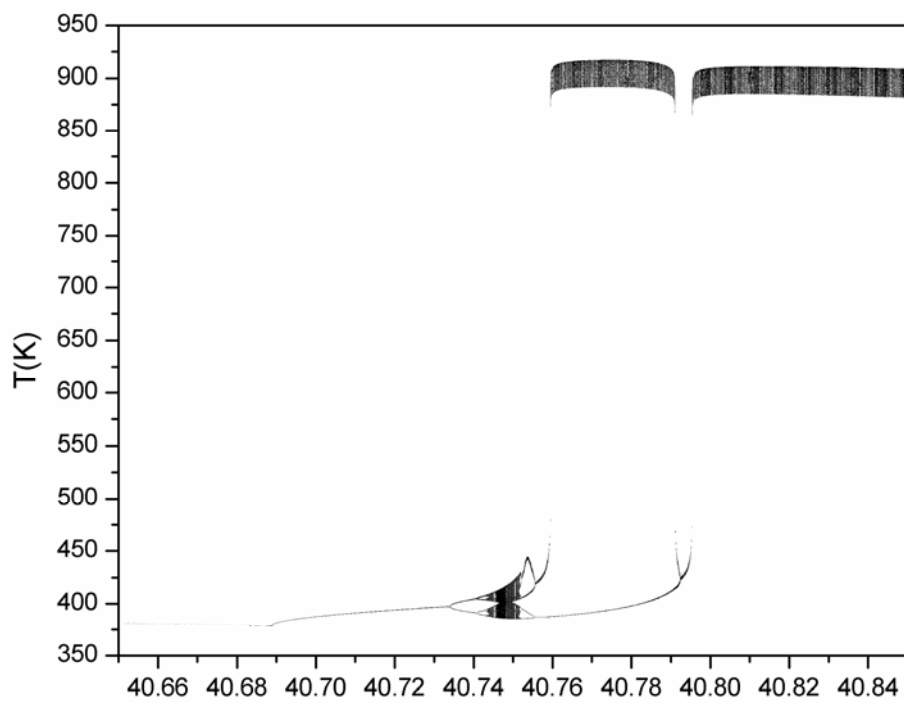
D

Figura 5.59 – Diagrama de bifurcação com as soluções periódicas referentes aos valores máximos de temperatura do reator (Caso 50).



D

Figura 5.60 – Diagrama de bifurcação com as soluções periódicas referentes aos valores mínimos de temperatura do reator (Caso 50).



D

Figura 5.61 – Diagrama de bifurcação referente aos valores máximos de T (Caso 50).

As Figura 5.62, Figura 5.68 e Figura 5.69 mostram a existência de sucessivas bifurcações do tipo duplicação de período reversa, na faixa paramétrica $40,7544 \leq D < 40,7952$, que acabam com o comportamento caótico do reator.

Nos diagramas de bifurcação, pode-se observar o aparecimento de janelas de periodicidade no meio da região caótica. Na Figura 5.66 aparecem janelas de estabilidade com períodos de oscilação iguais a 12 e 19. A Figura 5.67 exhibe janelas com período 6, 8 e 10. A Figura 5.69 apresenta períodos 6 e 10 e a Figura 5.70 apresenta períodos iguais a 12, 19 e 21.

A continuação a dois parâmetros dos pontos de bifurcação do tipo Hopf pode ser vista na Figura 5.71. A Figura 5.72 mostra a continuação a dois parâmetros dos pontos de duplicação periódica. Essas duas continuações encontram-se sobrepostas na Figura 5.73, que destaca a diferença existente entre os espaços dos parâmetros, evidenciando o quão menor é a região paramétrica onde comportamentos complexos ocorrem.

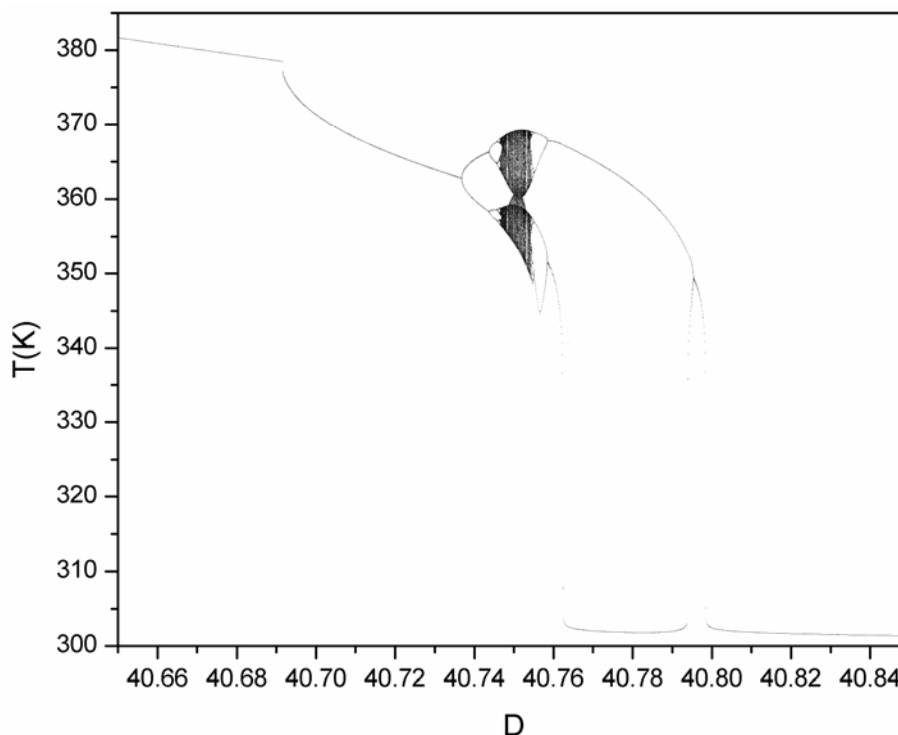


Figura 5.62 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 50).

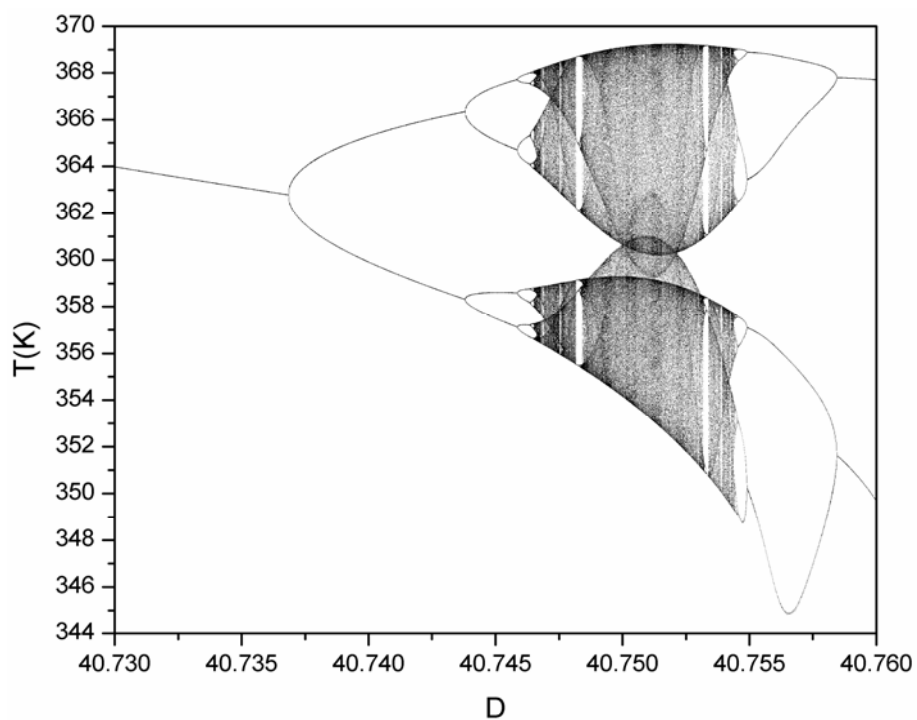


Figura 5.63 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 50).

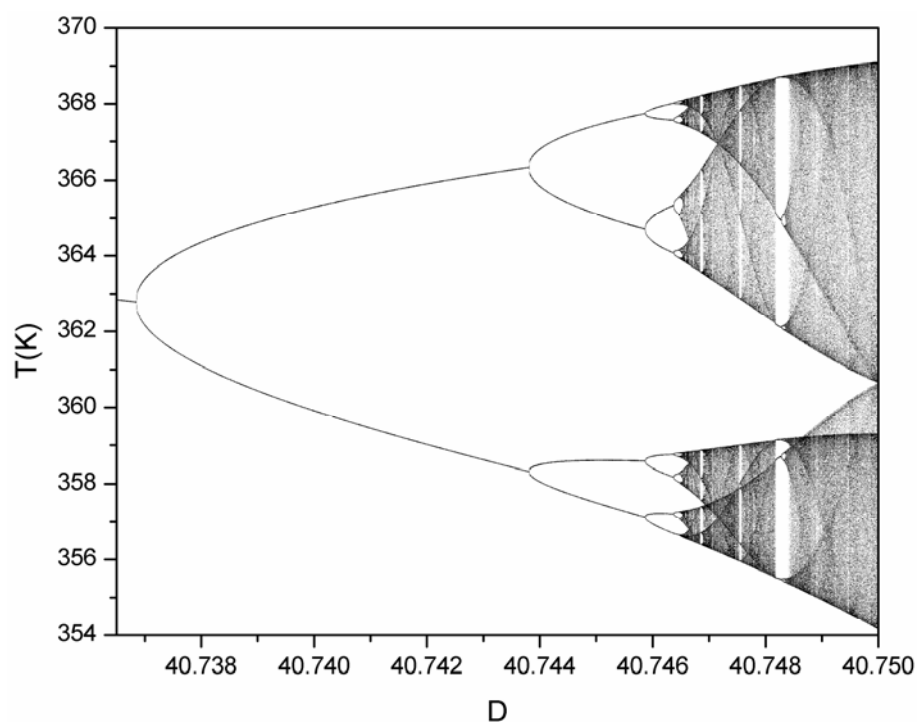


Figura 5.64 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 50).

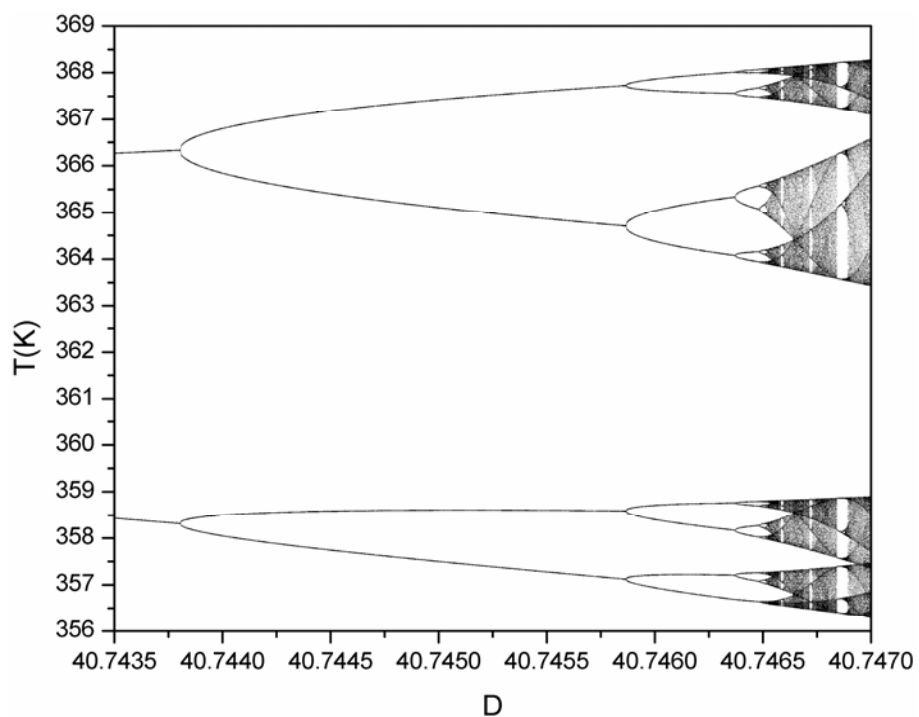


Figura 5.65 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 50).

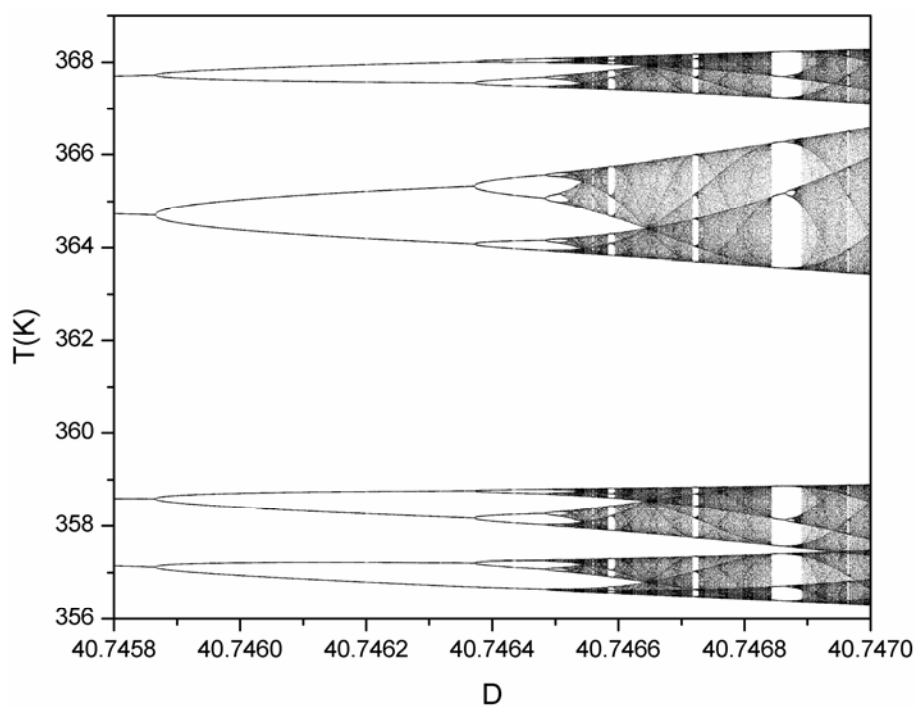


Figura 5.66 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 50).

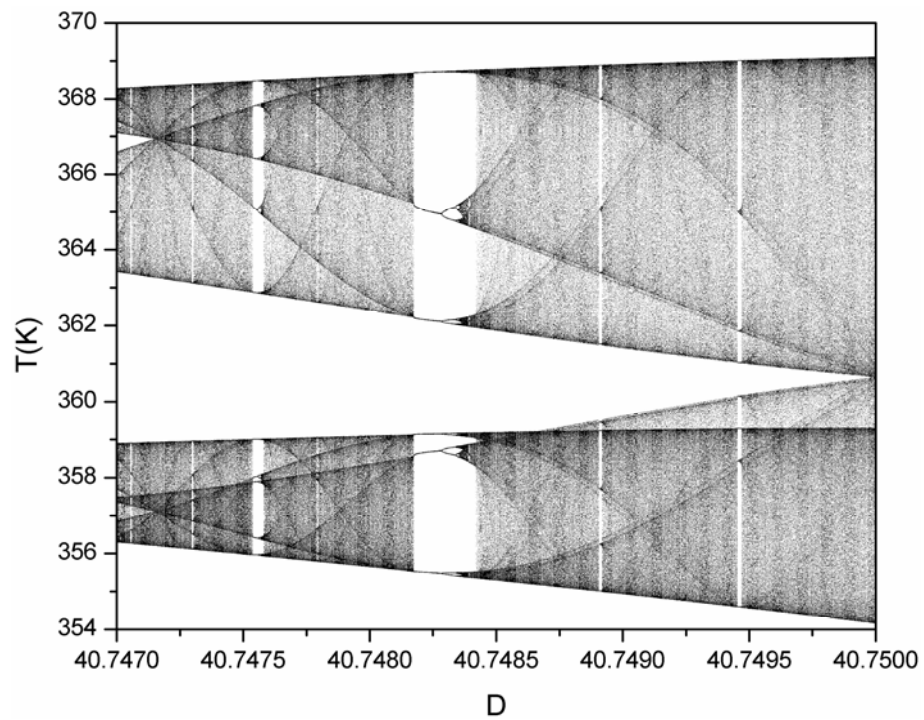


Figura 5.67 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 50).

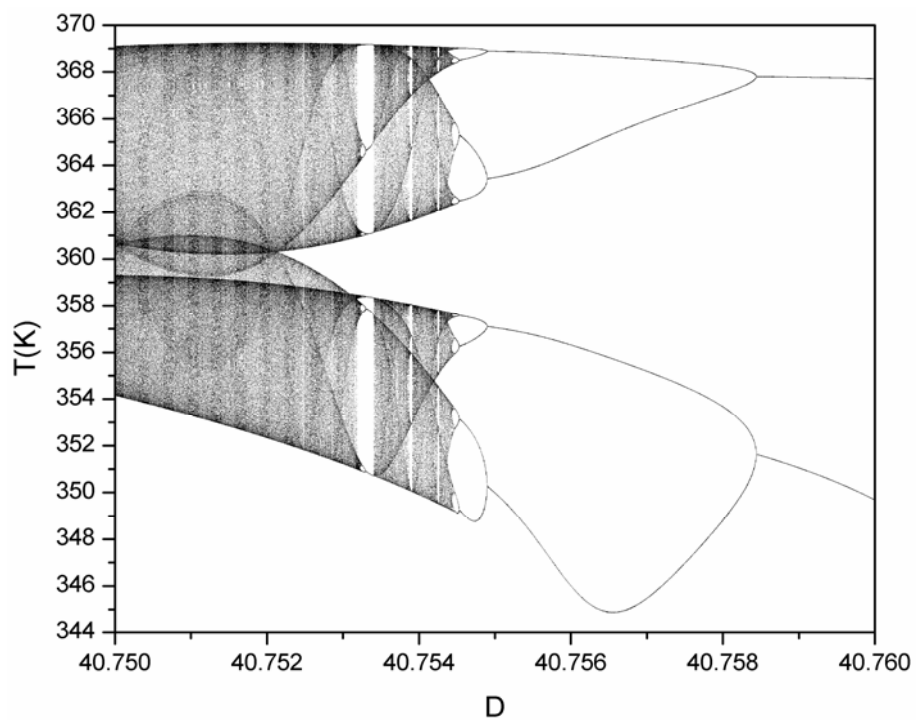


Figura 5.68 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 50).

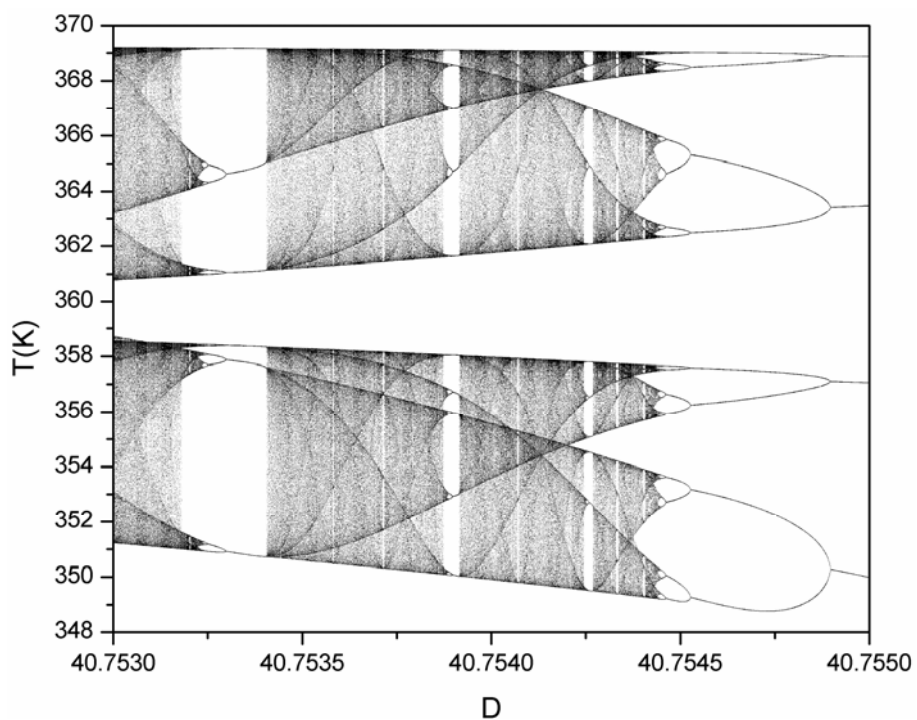


Figura 5.69 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 50).

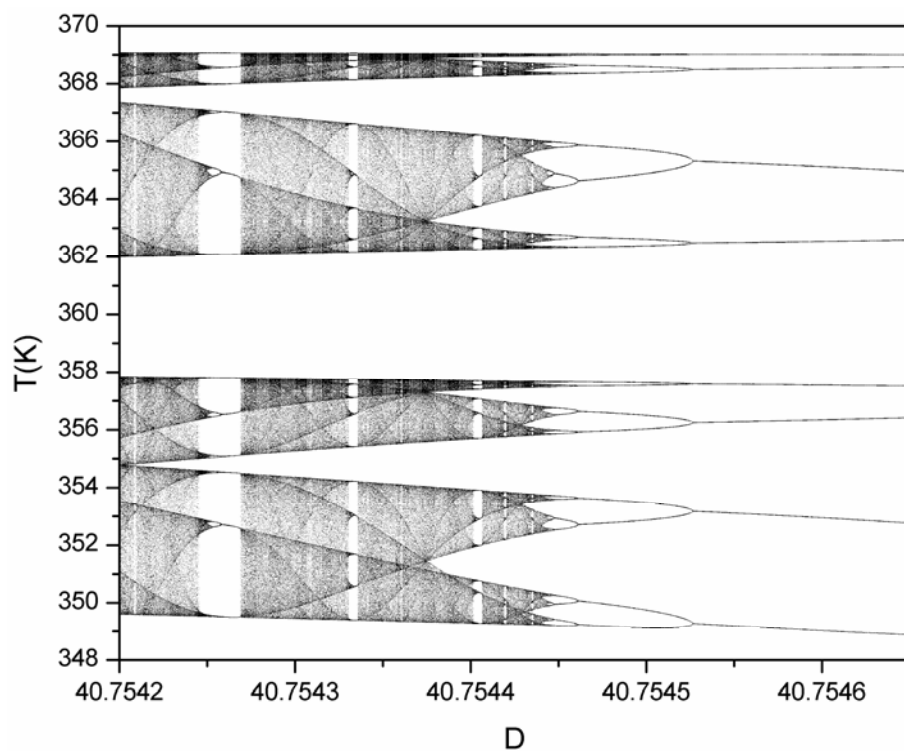


Figura 5.70 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 50).

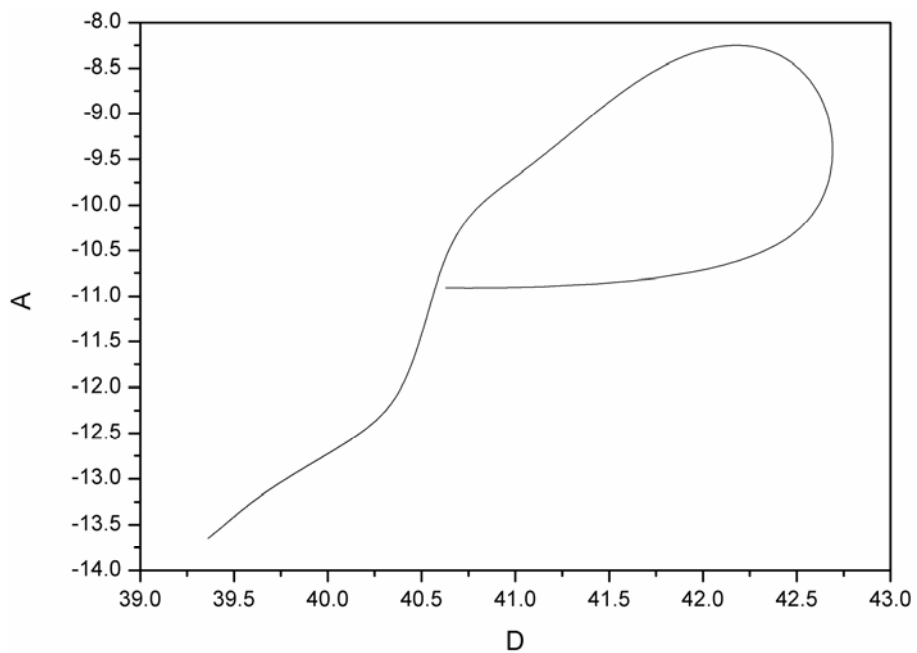


Figura 5.71 – Continuação a dois parâmetros dos HBs (Caso 50).

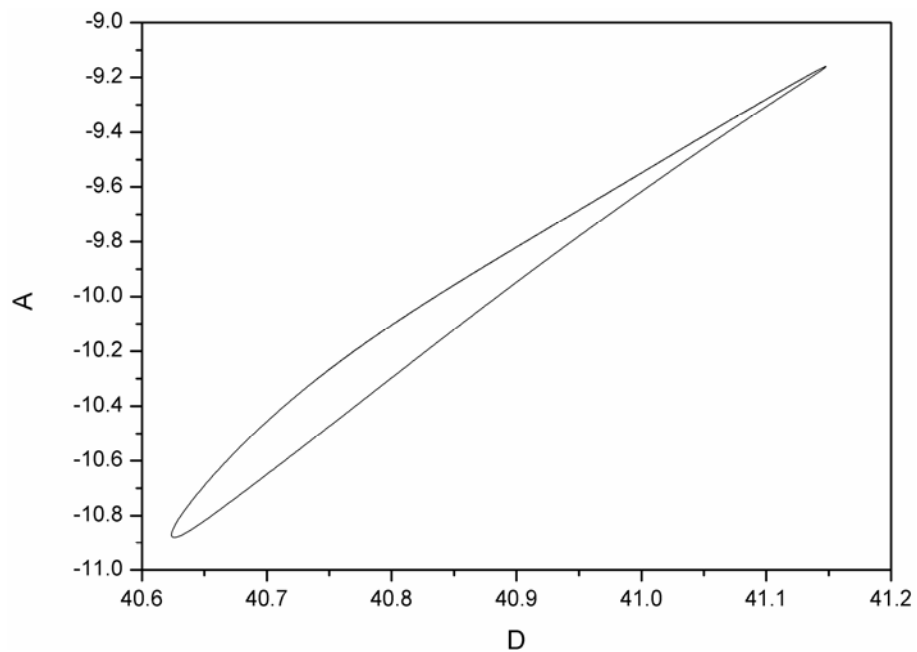


Figura 5.72 – Continuação a dois parâmetros dos PDs (Caso 50).

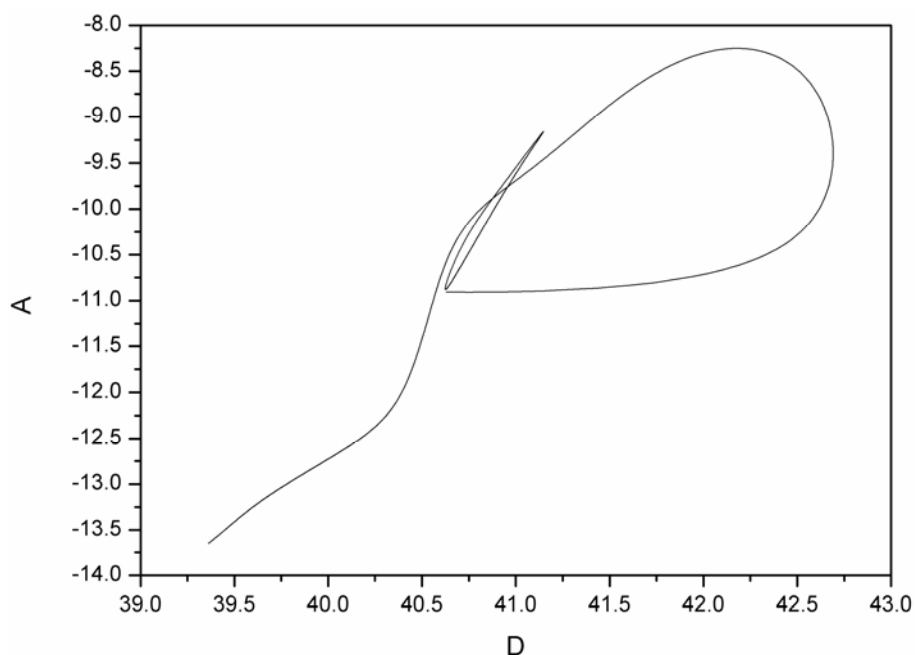


Figura 5.73 – Continuação a dois parâmetros dos HBs e PDs (Caso 50).

5.2.6. CASO 78

A Figura 5.74 exibe a evolução da resposta dinâmica do sistema, enquanto as Figura 5.75 e Figura 5.76 mostram as respostas no plano de fases. Essas figuras relatam um comportamento dinâmico do reator com oscilações de período duplo.

Os diagramas de soluções periódicas e os diagramas de bifurcação referentes ao Caso 78 estão dispostos, respectivamente, nas Figura 5.77 – Figura 5.79 e nas Figura 5.80 – Figura 5.86. É possível observar o comportamento dinâmico dos máximos de temperatura nas Figura 5.77, Figura 5.78 e Figura 5.80. Porém, um estudo mais detalhado do sistema foi realizado com os mínimos de temperatura, devido aos erros de amostragem presentes nos cálculos dos valores máximos da temperatura do reator de polimerização.

Nos diagramas de órbitas periódicas, verifica-se a presença de cascatas de duplicação, formadas por ramos de soluções periódicas estáveis e instáveis. Esse grande número de soluções instáveis colabora para formação de comportamentos dinâmicos mais complexos, chegando a condições caóticas.

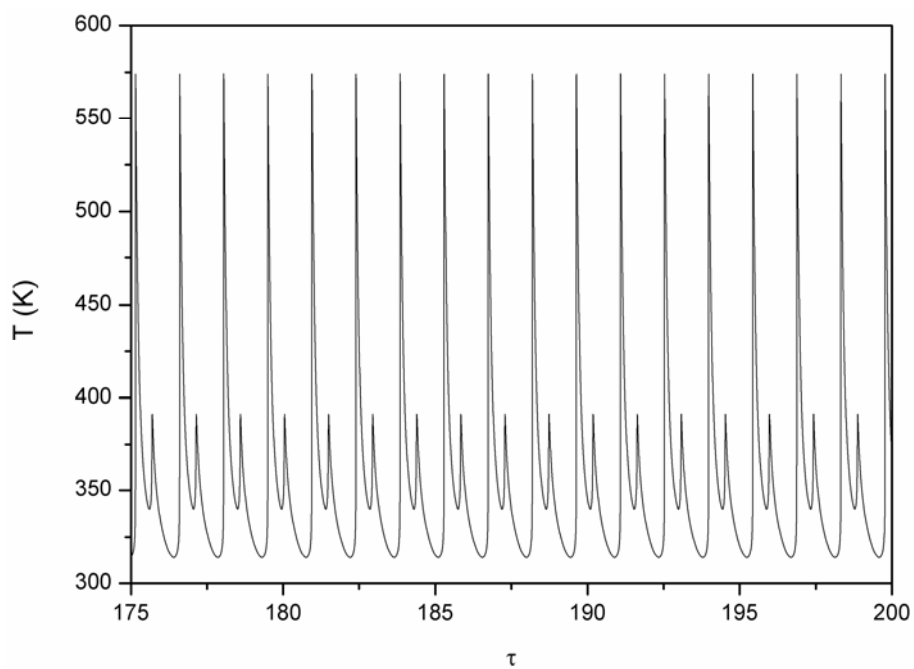


Figura 5.74 – Simulação dinâmica do reator (Caso 78).

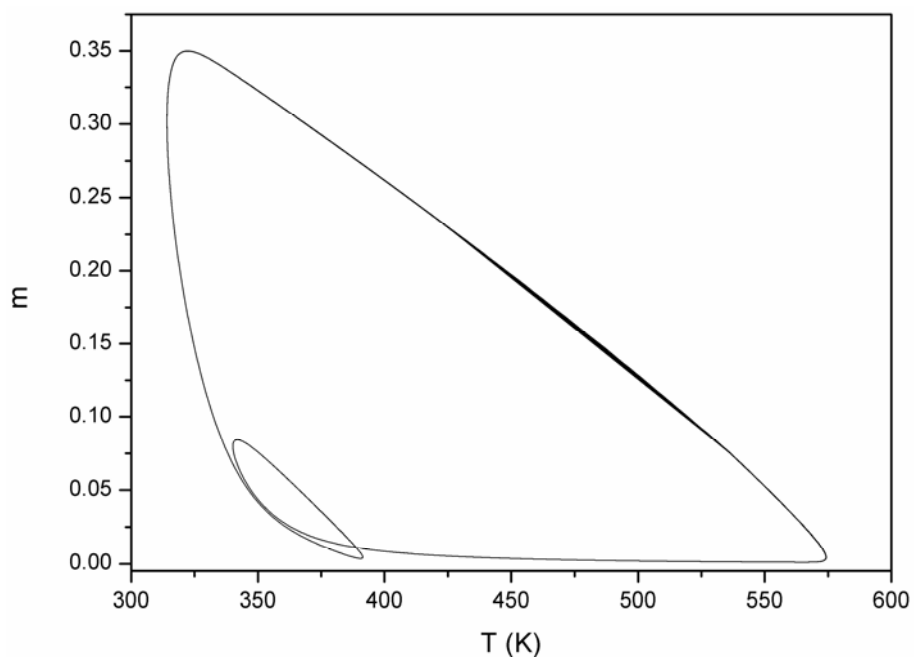


Figura 5.75 – Plano de fases em relação à concentração de monômero e à temperatura (Caso 78).

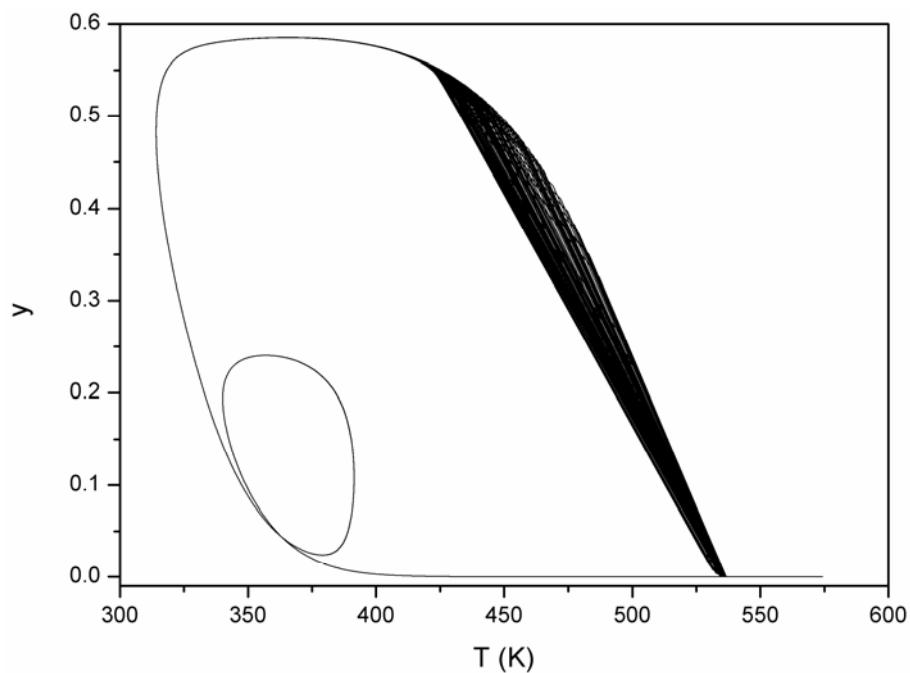


Figura 5.76 – Plano de fases em relação à concentração de iniciador e à temperatura (Caso 78).

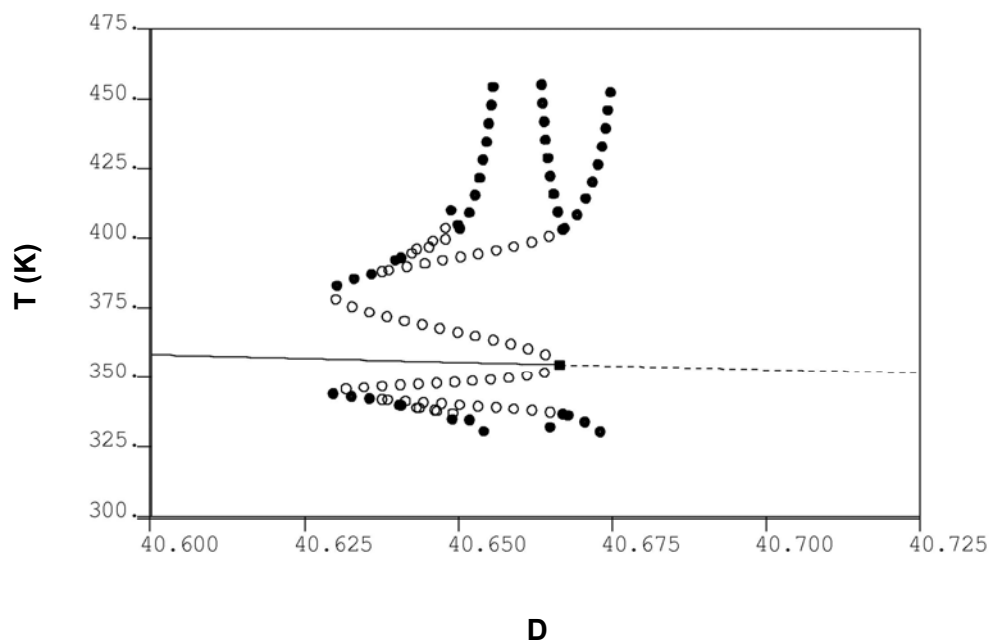
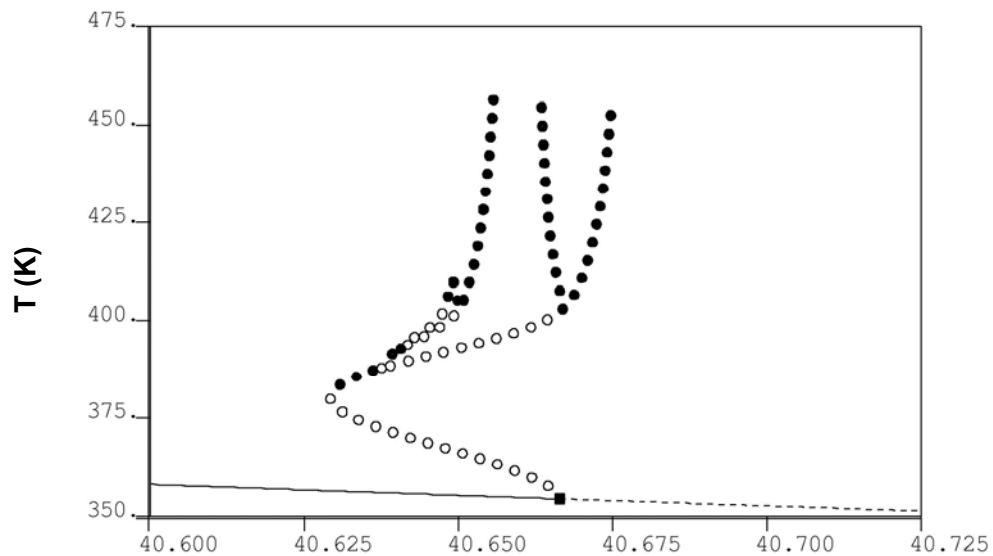
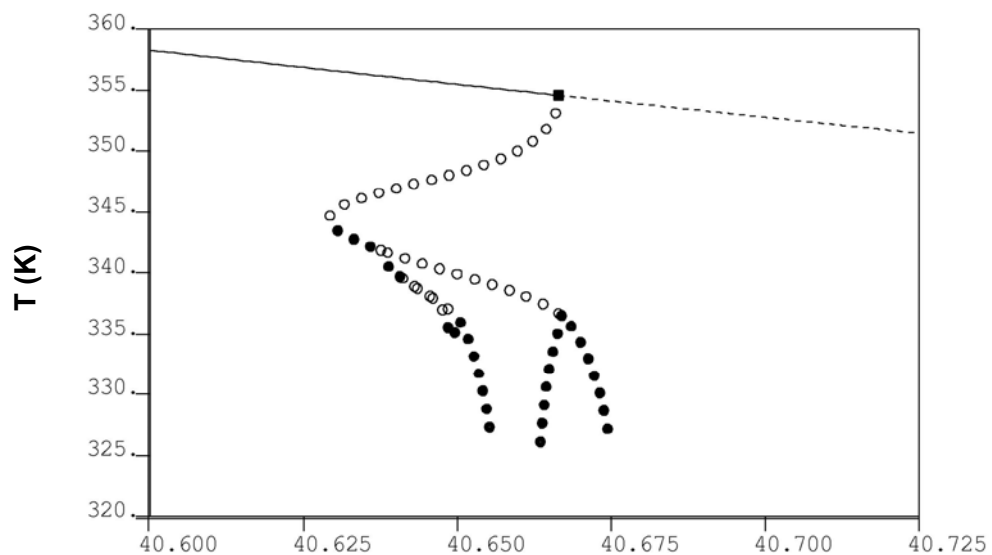


Figura 5.77 – Diagrama de bifurcação com as soluções periódicas (Caso 78).



D

Figura 5.78 – Diagrama de bifurcação com as soluções periódicas referentes aos valores máximos de temperatura do reator (Caso 78).



D

Figura 5.79 – Diagrama de bifurcação com as soluções periódicas referentes aos valores mínimos de temperatura do reator (Caso 78).

Os diagramas de bifurcação exibem sequências típicas de bifurcações dinâmicas do sistema, mostrando o comportamento dos mínimos de temperatura do reator, respeitando as condições paramétricas do Caso 78 e considerando uma faixa do parâmetro D igual a $40,5800 \leq D \leq 40,6850$.

A investigação das simulações, com o auxílio das Figura 5.79, Figura 5.81 e Figura 5.82, mostra uma perda da estabilidade do ramo de soluções estacionárias e o surgimento de uma bifurcação do tipo Hopf, quando o parâmetro $D=40,6664$. Surge uma duplicação de período em $D=40,6375$, fazendo o reator oscilar com período dois e mais tarde ocorre uma duplicação periódica reversa em $D=40,6669$. Analisando-se o ramo de soluções periódicas referente à primeira duplicação do ramo original ($D=40,6375$), identifica-se que o mesmo sofre duas bifurcações, sendo uma duplicação periódica em $D=40,6406$ (oscilação com período quatro) e outra duplicação periódica reversa em $D=40,6500$. O ramo de soluções periódicas que surge através do PD em $D=40,6406$ duplica em $D=40,6415$ e, posteriormente, ocorre uma nova duplicação reversa em $D=40,6482$.

A Figura 5.83 mostra que o sistema apresenta uma resposta oscilatória com período dois na faixa paramétrica $40,6375 \leq D < 40,6406$. Após sofrer outra duplicação periódica, o sistema passa a oscilar com período quatro, quando o parâmetro D está dentro da faixa $40,6406 \leq D < 40,6416$ (Figura 5.84). Sucessivas bifurcações acontecem no sistema, levando ao comportamento oscilatório com períodos muito altos, até atingir regime caótico. As Figura 5.81 e Figura 5.86 mostram o aparecimento de sucessivas bifurcações do tipo duplicação de período reversa, na faixa paramétrica $40,6482 \leq D < 40,6669$, fazendo com que a o reator afaste-se do comportamento caótico e passe a oscilar novamente com período simples.

O aparecimento de janelas de periodicidade no meio da região caótica pode ser visto através dos diagramas de bifurcação. Na Figura 5.82, surgem janelas de estabilidade com períodos de oscilação iguais a 5 e 6. Na Figura 5.85, é possível visualizar janelas com período 5 e 9 e, na Figura 5.86, com períodos 5 e 8.

Na Figura 5.87, pode-se visualizar a continuação a dois parâmetros dos pontos de bifurcação do tipo Hopf. A continuação a dois parâmetros dos pontos de duplicação periódica está disposta na Figura 5.88. A Figura 5.89 sobrepõe as duas continuações, destacando a grande diferença que existe no espaço dos parâmetros, mostrando que fenômenos dinâmicos complexos acontecem em faixas paramétricas muito menores que fenômenos mais simples.

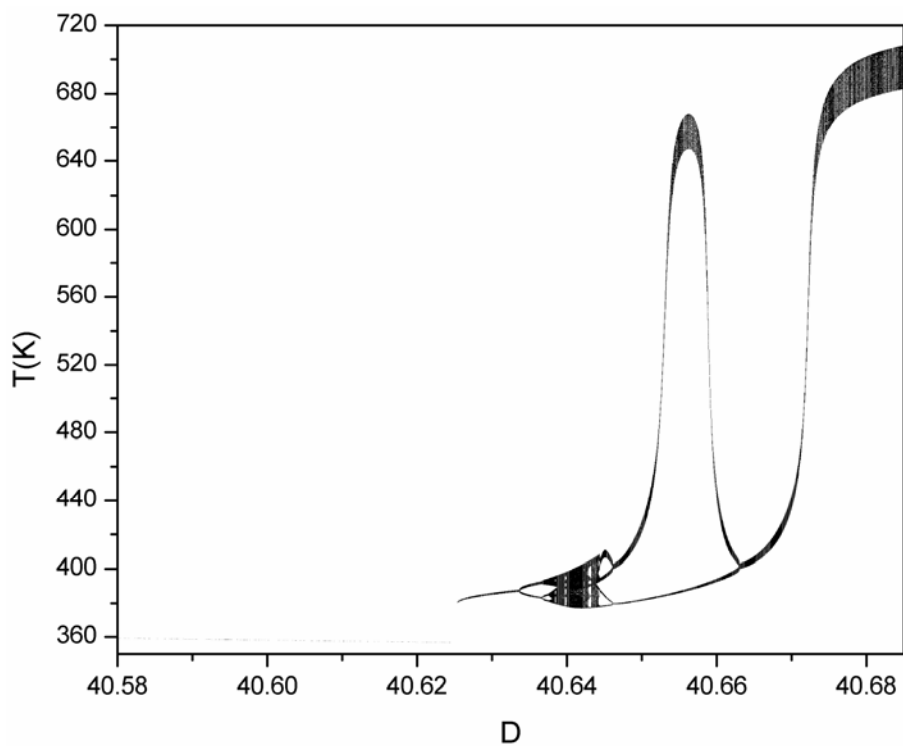


Figura 5.80 – Diagrama de bifurcação referente aos valores máximos de T (Caso 78).

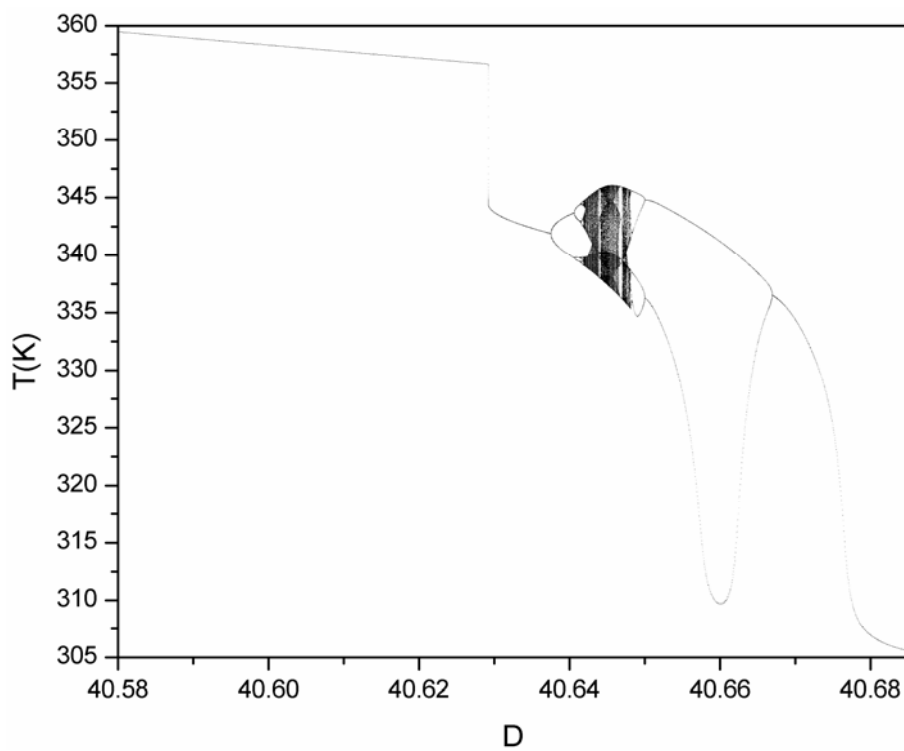


Figura 5.81 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 78).

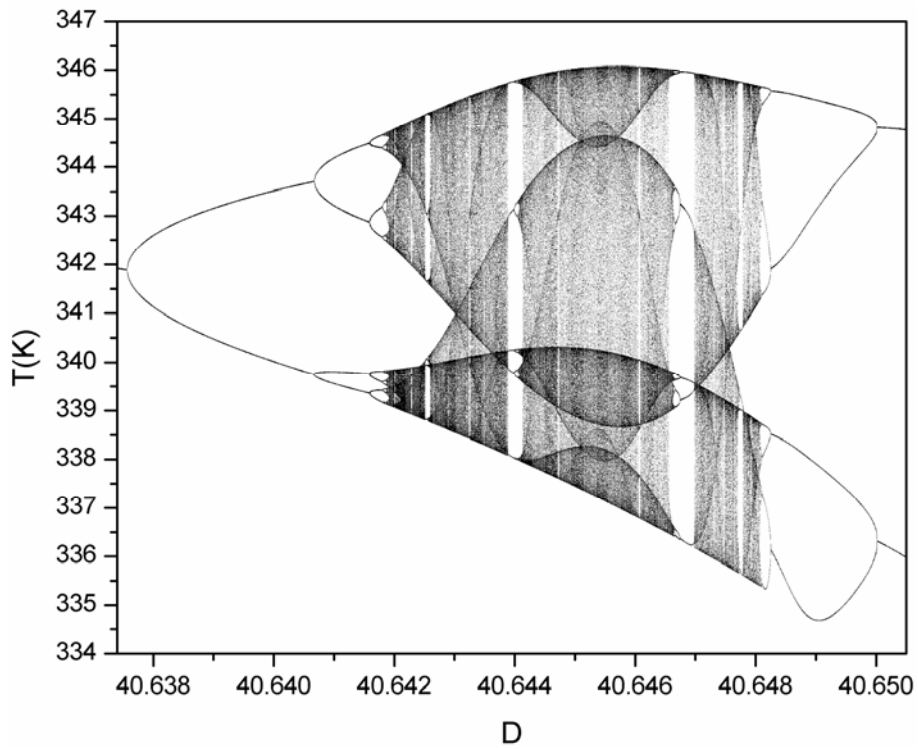


Figura 5.82 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 78).

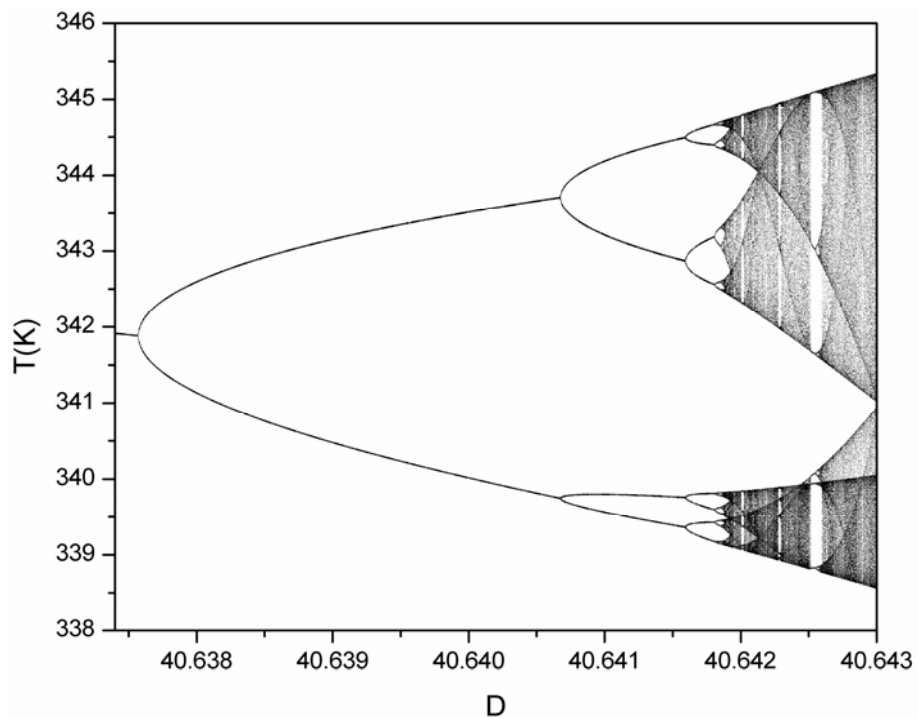


Figura 5.83 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 78).

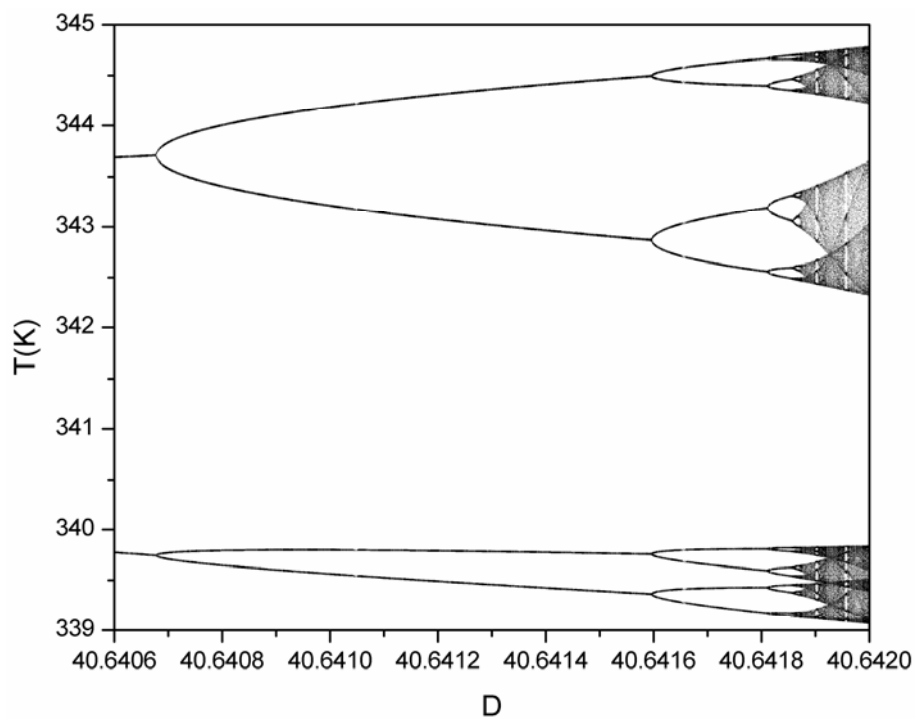


Figura 5.84 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 78).

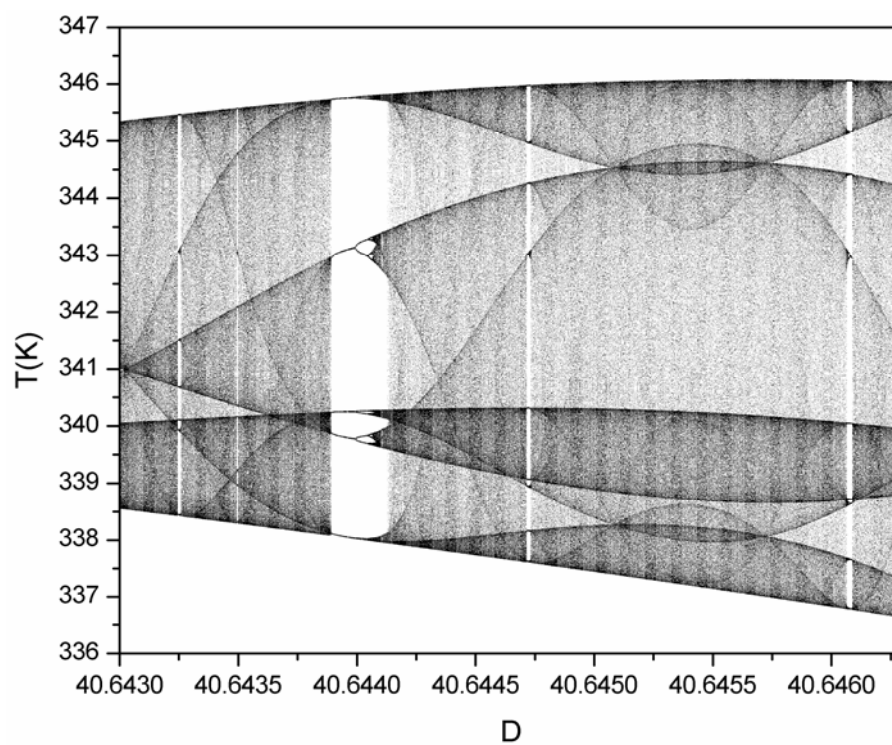


Figura 5.85 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 78).

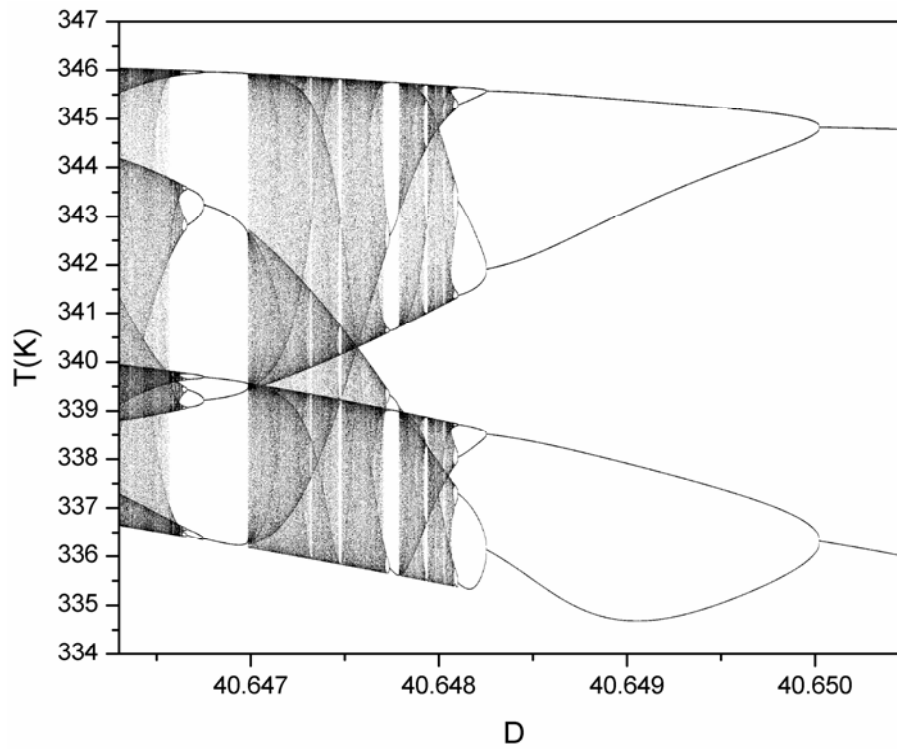


Figura 5.86 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 78).

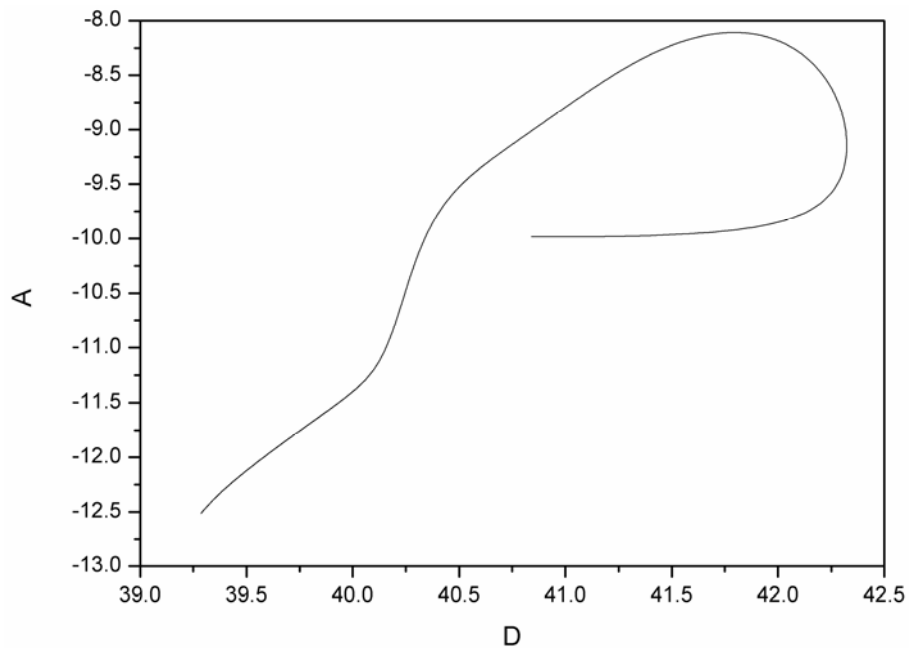


Figura 5.87 – Continuação a dois parâmetros dos HBs (Caso 78).

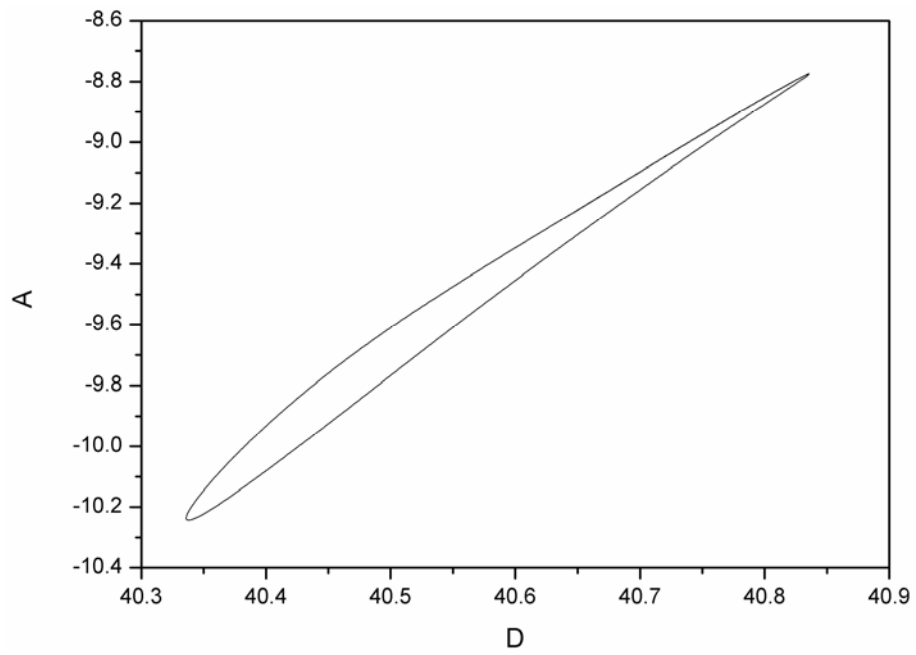


Figura 5.88 – Continuação a dois parâmetros dos PDs (Caso 78).

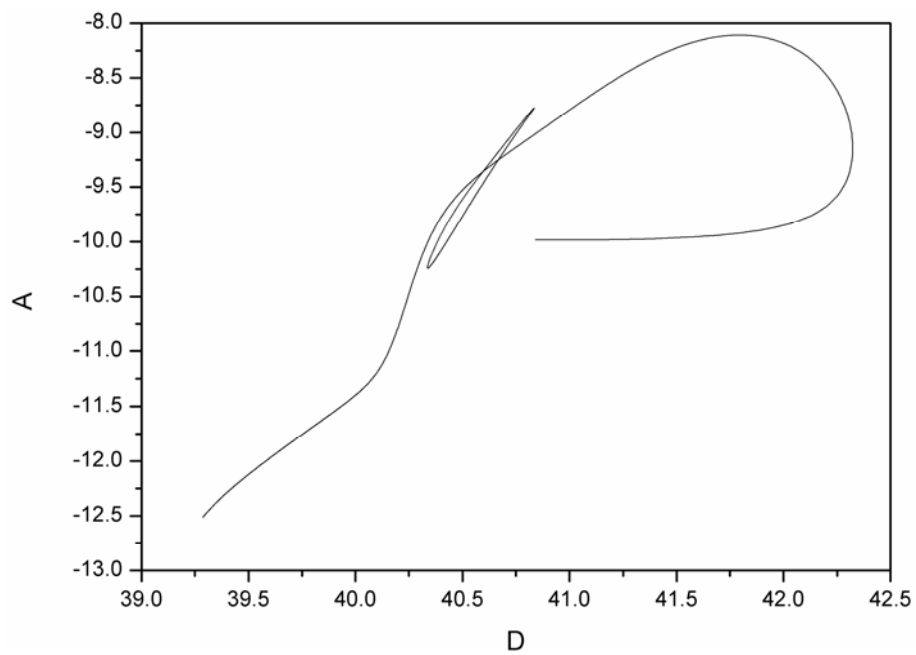


Figura 5.89 – Continuação a dois parâmetros dos HBs e PDs (Caso 78).

5.2.7. CASO 84

A evolução da resposta dinâmica do sistema é mostrada na Figura 5.90, enquanto as respostas nos planos de fases estão dispostas nas Figura 5.91 e Figura 5.92. Nas condições paramétricas, o sistema apresenta um comportamento oscilatório com período dois. Os diagramas de soluções periódicas e os diagramas de bifurcação encontram-se, respectivamente, nas Figura 5.93 – Figura 5.95 e nas Figura 5.96 – Figura 5.103. Nota-se que o AUTO[®] não foi capaz de encontrar muitas bifurcações nos ramos de soluções periódicas nas condições do Caso 84; todavia, os diagramas de bifurcação fornecem um estudo detalhado da dinâmica do sistema. Esses gráficos mostram o comportamento dos mínimos de temperatura do reator para uma faixa do parâmetro D igual a $41,00 \leq D \leq 41,15$.

Analisando-se essas simulações com o auxílio das Figura 5.93, Figura 5.97 e Figura 5.99, verifica-se a perda da estabilidade do ramo de soluções estacionárias e o surgimento de uma bifurcação do tipo Hopf para o parâmetro $D=41,0670$, levando o reator a oscilar. Este ramo principal de soluções periódicas sofre uma duplicação de período em $D=41,0861$ e o sistema passa a oscilar com período dois. Investigando-se o ramo de soluções periódicas referente à primeira duplicação do ramo original ($D=41,0861$), identifica-se que o mesmo também bifurca em $D=41,0883$, resultando em comportamento oscilatório com período quatro.

Conforme mostra a Figura 5.97, o sistema apresenta uma resposta oscilatória com período simples na faixa do parâmetro $41,0670 \leq D < 41,0861$. A Figura 5.99 mostra que o reator sofre uma bifurcação e passa a exibir um comportamento oscilatório com período dois. O sistema sofre novas bifurcações, resultando em períodos de oscilação iguais a 4, 8, 16, até atingir o regime caótico. Uma sequência de bifurcações, formando uma cascata de duplicação periódica, pode ser vista na Figura 5.101, onde fica clara a relação entre as sucessivas duplicações e o caos.

Nota-se o aparecimento de uma descontinuidade no diagrama de bifurcação, apresentado na Figura 5.98. Estas transformações descontínuas são chamadas de crises e são causadas pela interação com atratores periódicos e não periódicos instáveis. No caso analisado, o atrator caótico se choca com o estado estacionário instável intermediário.

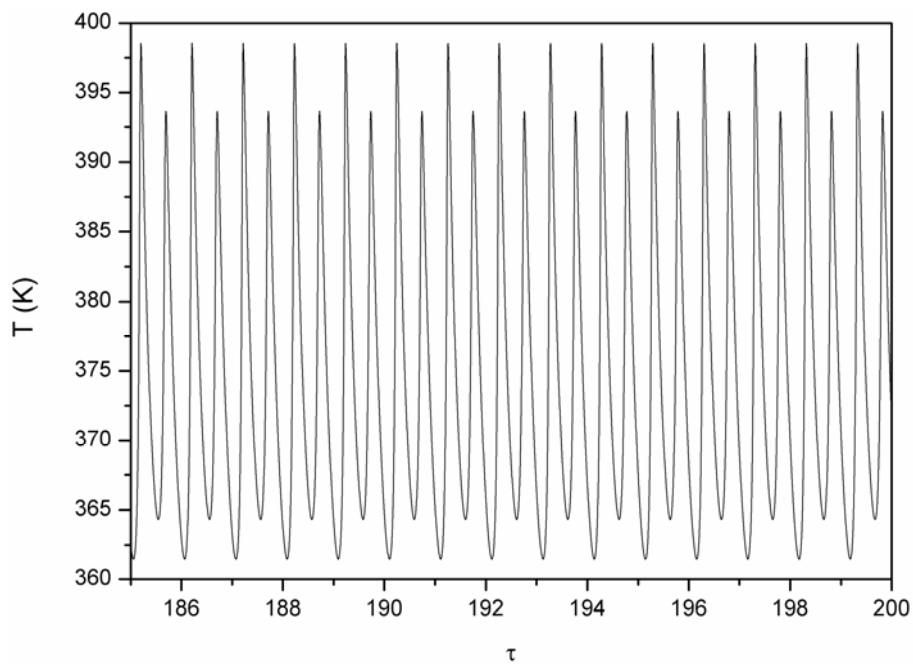


Figura 5.90 – Simulação dinâmica do reator (Caso 84).

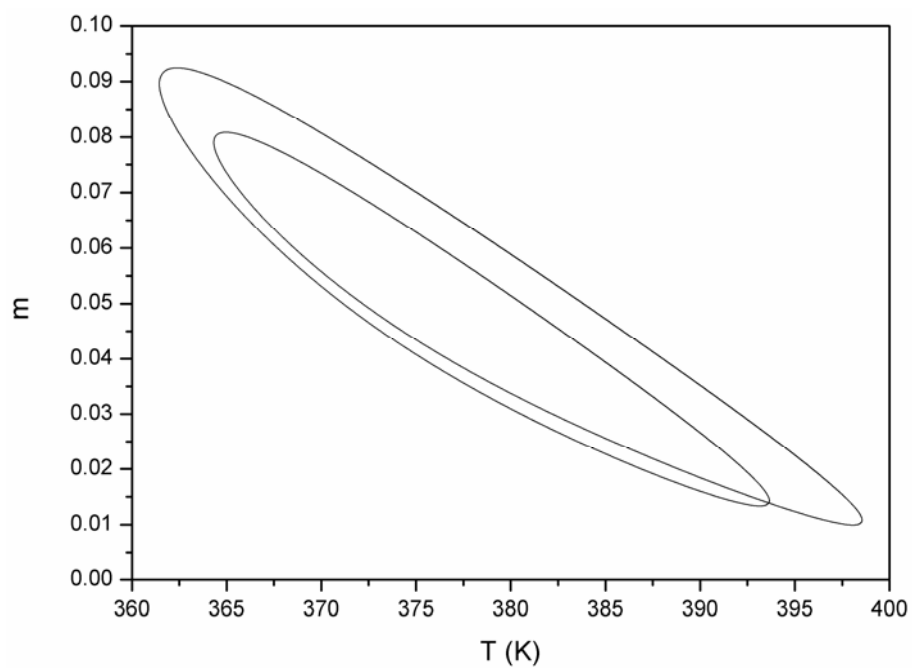


Figura 5.91 – Plano de fases em relação à concentração de monômero e à temperatura (Caso 84).

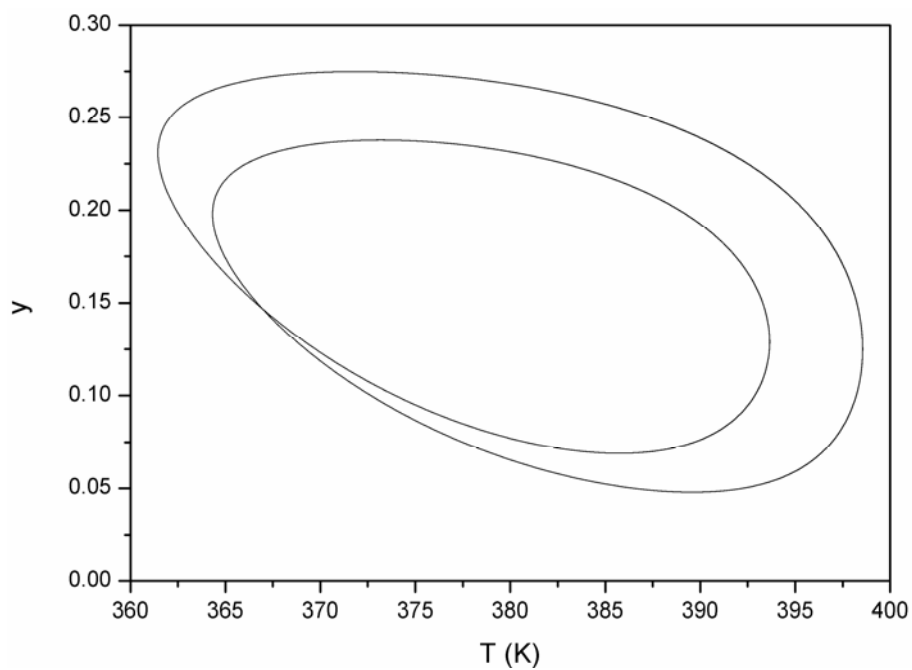


Figura 5.92 – Plano de fases em relação à concentração de iniciador e à temperatura (Caso 84).

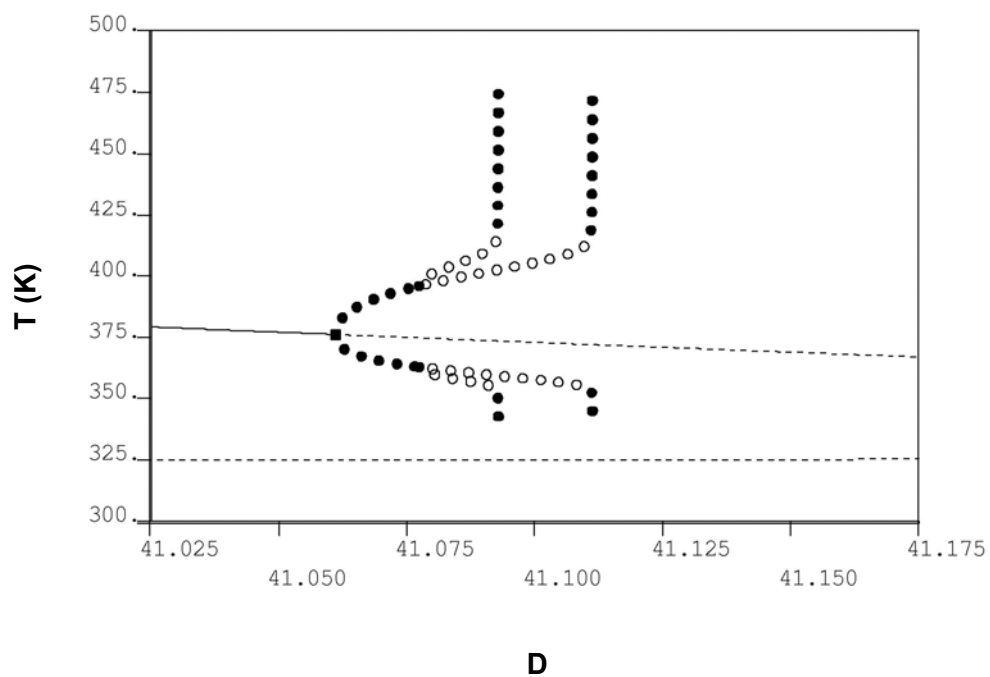
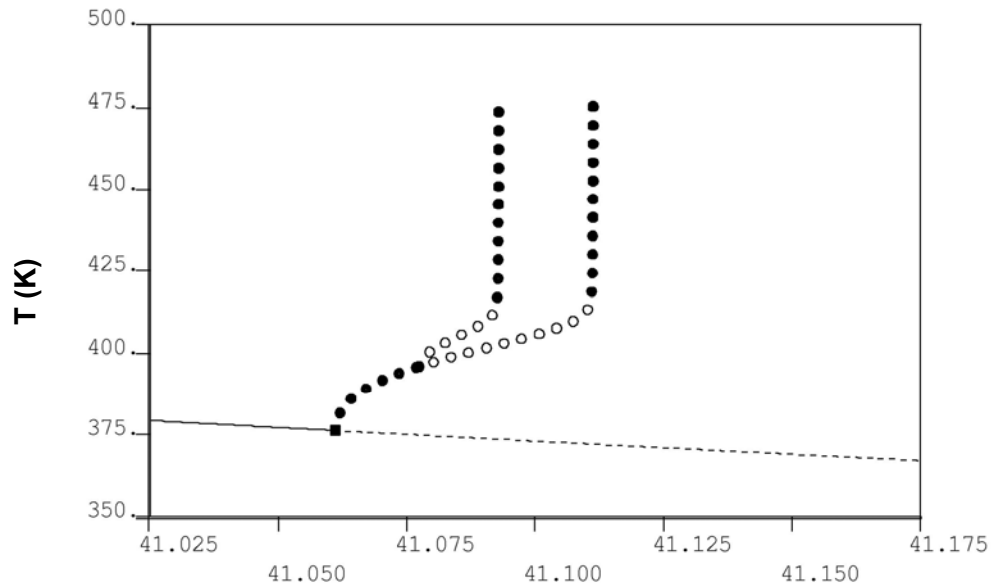
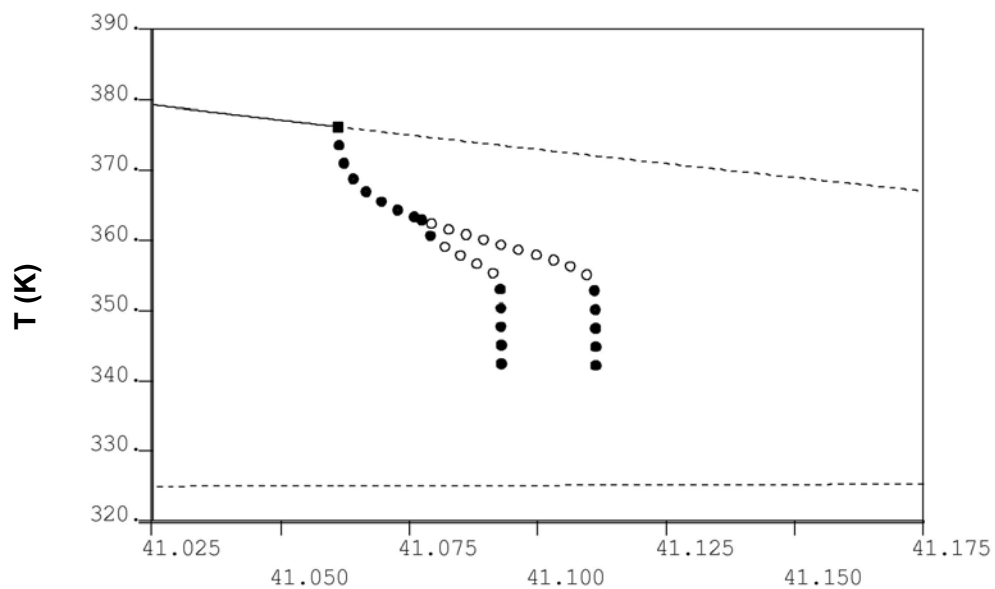


Figura 5.93 – Diagrama de bifurcação com as soluções periódicas (Caso 84).



D

Figura 5.94 – Diagrama de bifurcação com as soluções periódicas referentes aos valores máximos de temperatura do reator (Caso 84).



D

Figura 5.95 – Diagrama de bifurcação com as soluções periódicas referentes aos valores mínimos de temperatura do reator (Caso 84).

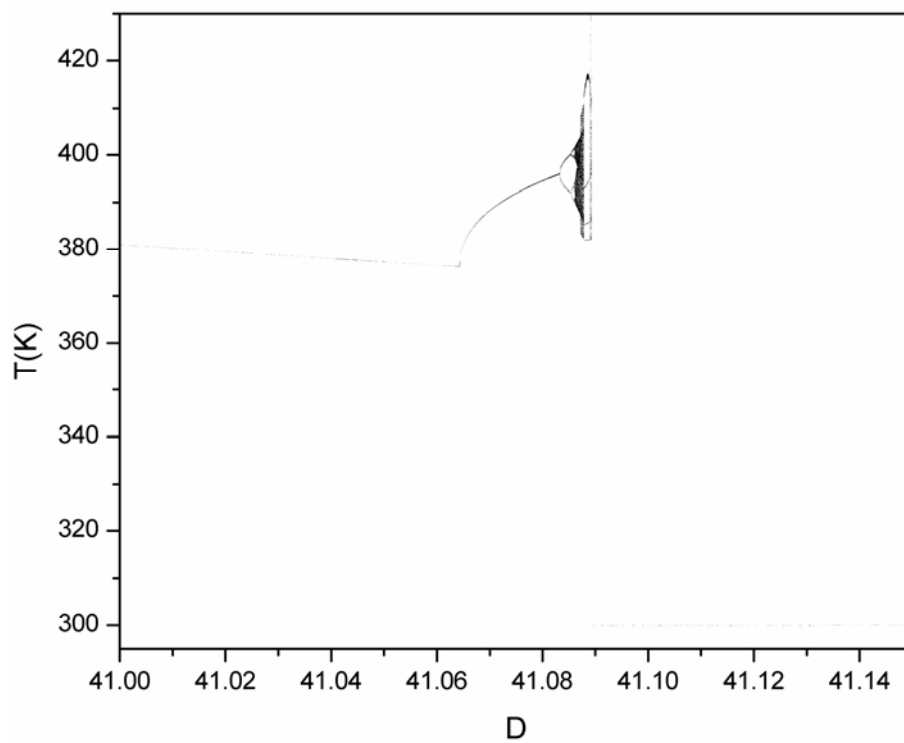


Figura 5.96 – Diagrama de bifurcação referente aos valores máximos de T (Caso 84).

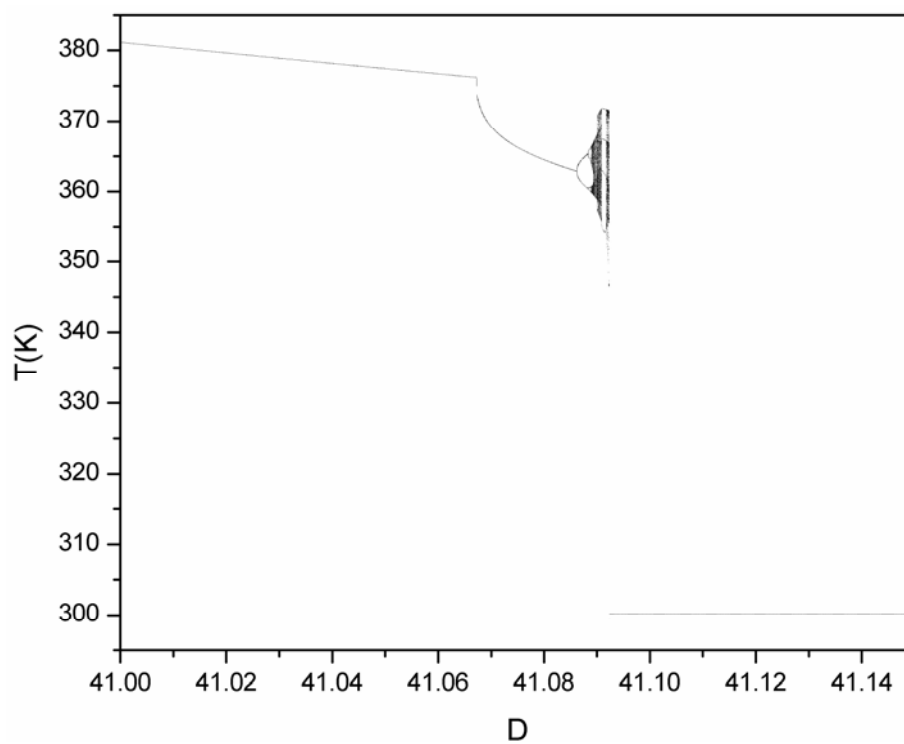


Figura 5.97 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 84).

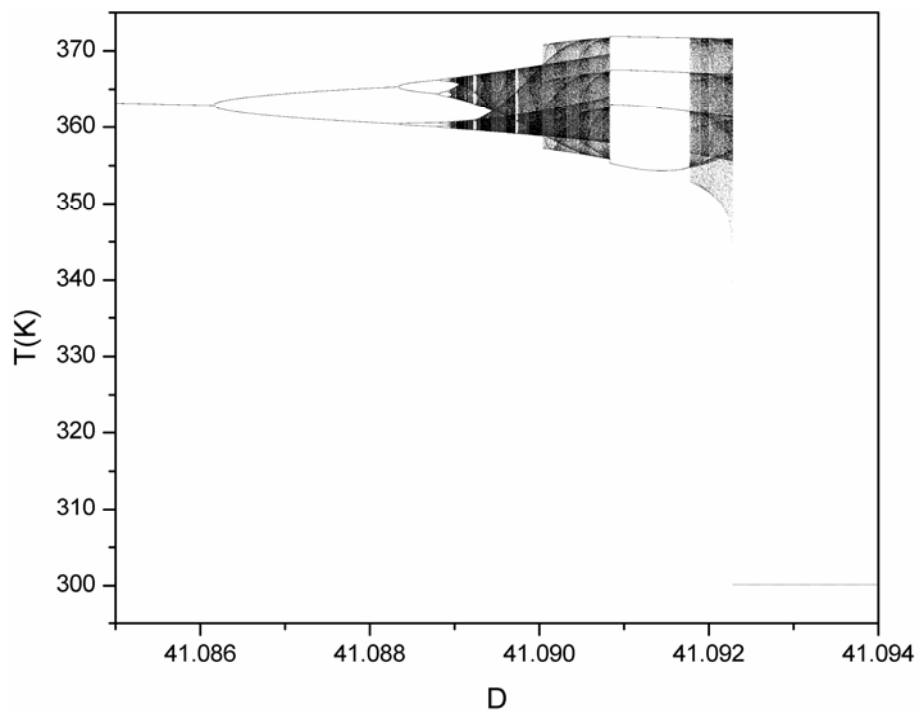


Figura 5.98 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 84).

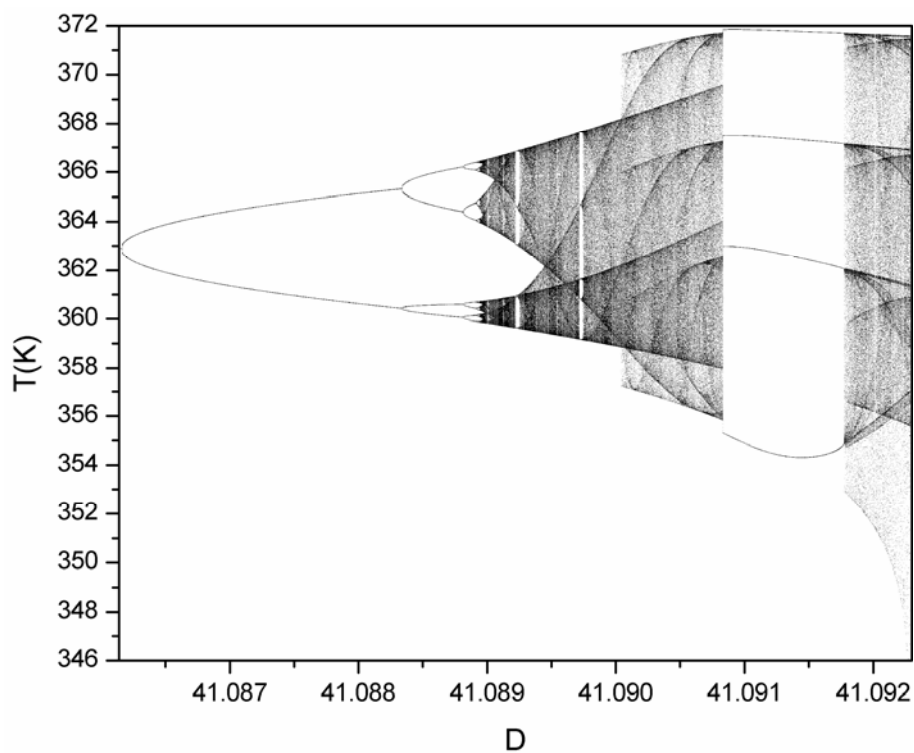


Figura 5.99 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 84).

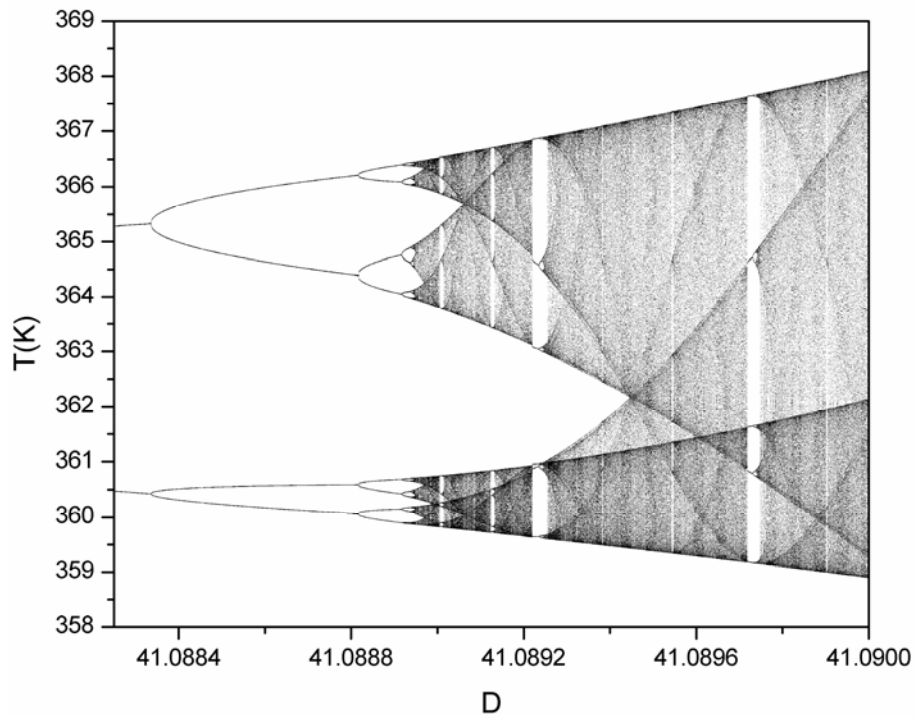


Figura 5.100 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 84).

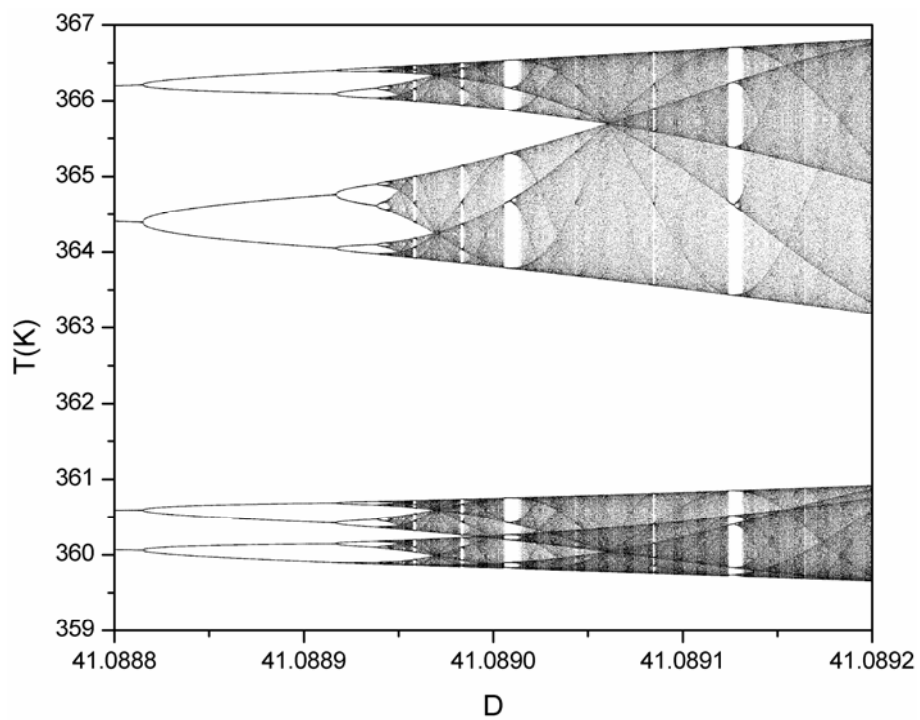


Figura 5.101 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 84).

O aparecimento de janelas periódicas é uma forte característica de sistemas dinâmicos onde existe caos. Na Figura 5.102, aparecem janelas de estabilidade com períodos de oscilação iguais a 5 e 7 e na Figura 5.103, com período igual a 4.

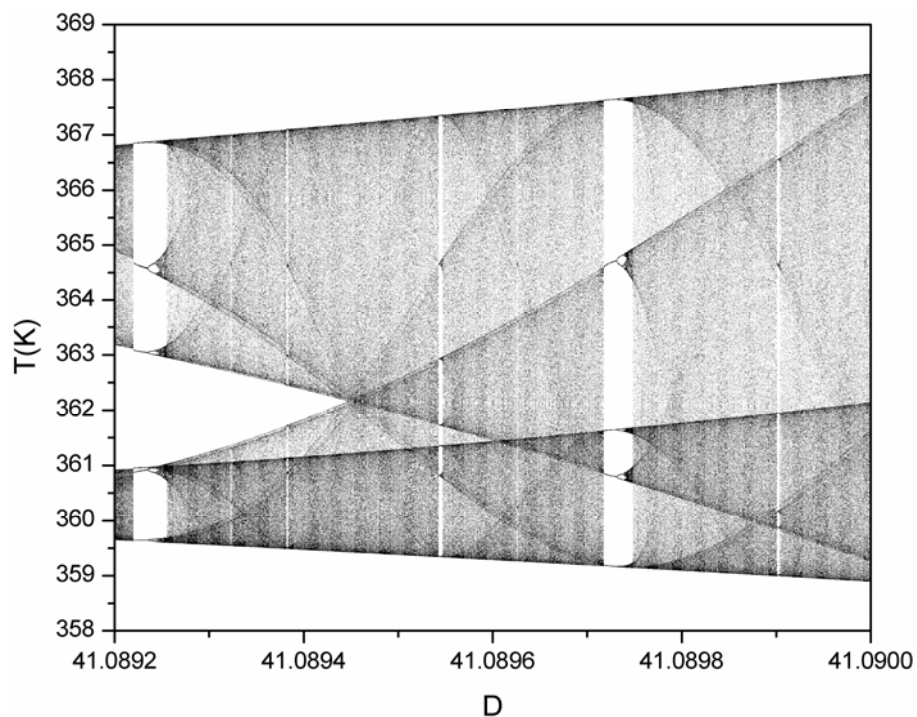


Figura 5.102 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 84).

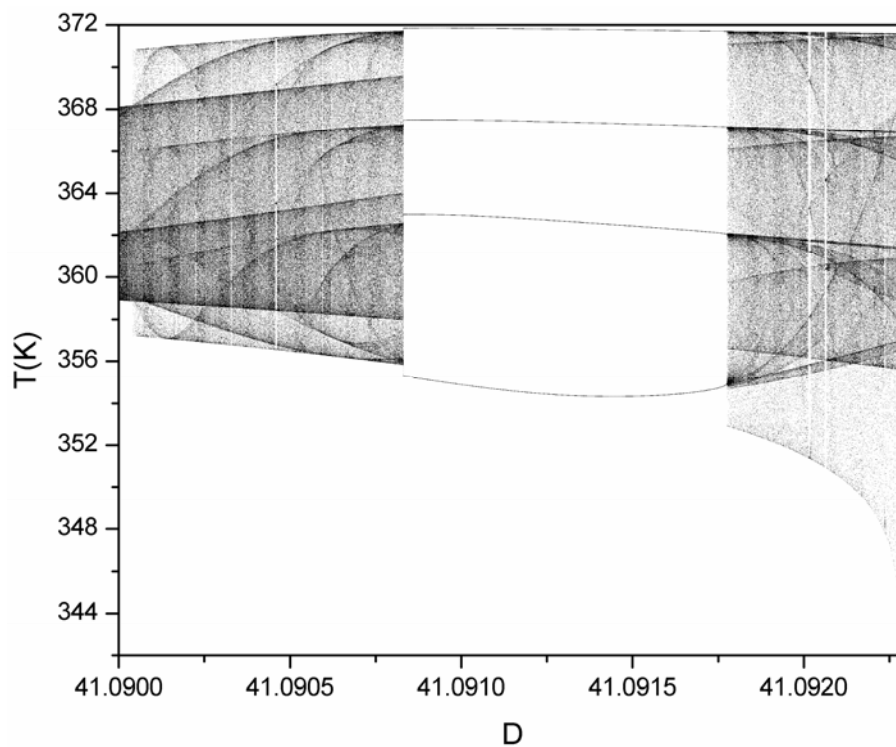


Figura 5.103 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 84).

A Figura 5.104 exibe a continuação a dois parâmetros dos pontos de bifurcação do tipo Hopf. A continuação a dois parâmetros dos pontos de duplicação periódica pode ser vista na Figura 5.105. Essas duas continuações encontram-se sobrepostas na Figura 5.106, que destaca a diferença existente no espaço dos parâmetros em relação ao grau de complexidade do fenômeno investigado.

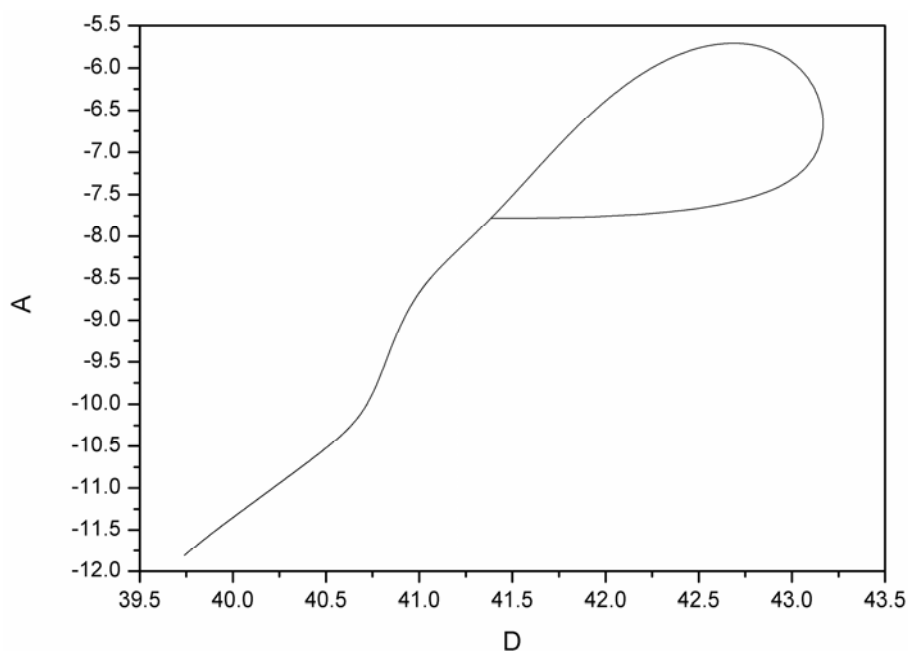


Figura 5.104 – Continuação a dois parâmetros dos HBs (Caso 84).

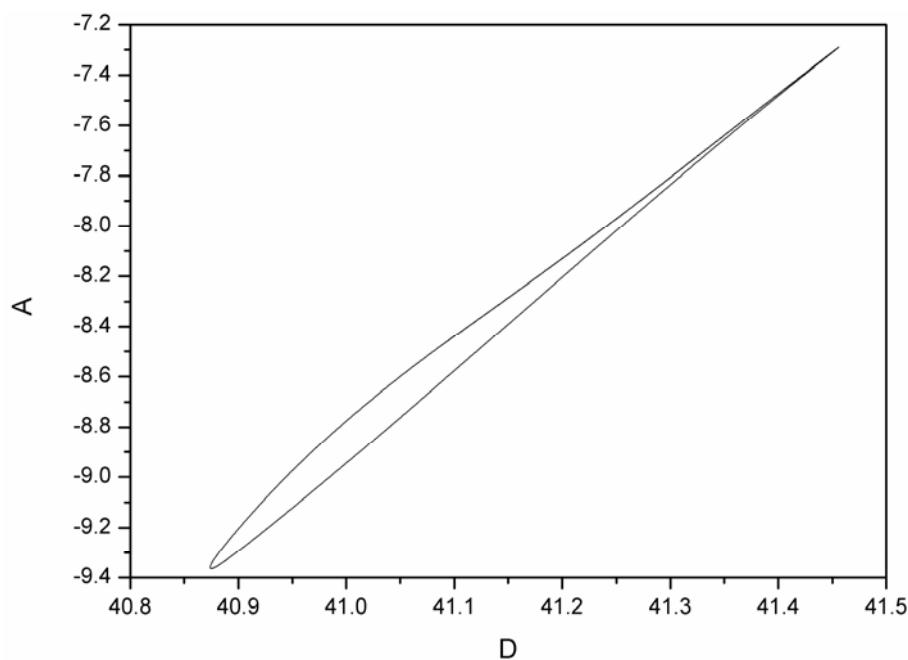


Figura 5.105 – Continuação a dois parâmetros dos PDs (Caso 84).

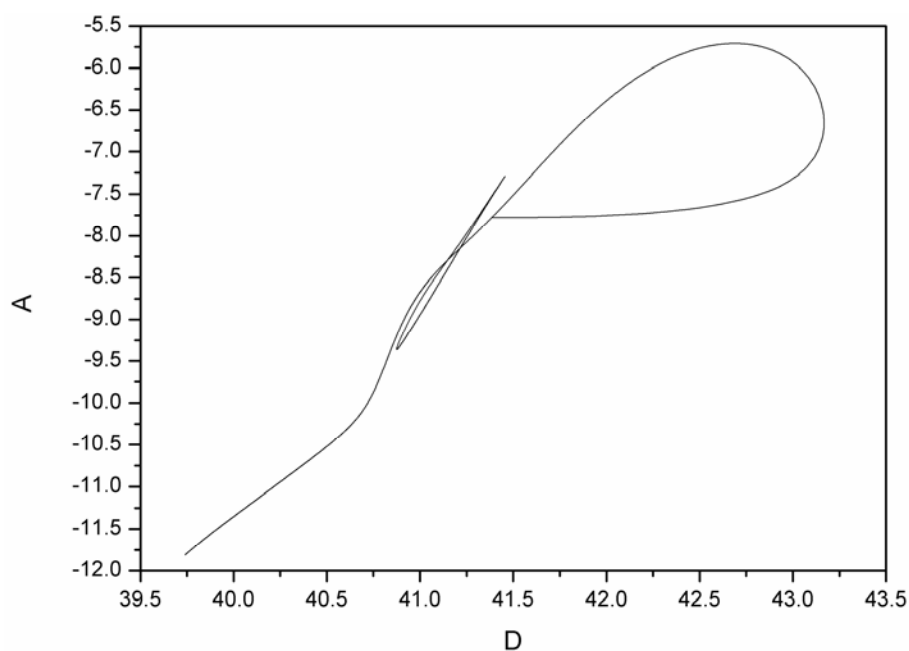


Figura 5.106 – Continuação a dois parâmetros dos HBs e PDs (Caso 84).

5.2.8. CASO 91

A Figura 5.107 mostra a evolução da resposta do sistema no tempo, enquanto as Figura 5.108 e Figura 5.109 exibem as respostas nos planos de fases. A Figura 5.109 apresenta uma faixa originária dos erros de amostragem dos valores máximos de temperatura do reator.

As simulações dos diagramas de soluções periódicas e dos diagramas de bifurcação, referentes ao caso atual, estão, respectivamente, dispostas nas Figura 5.110 – Figura 5.112 e nas Figura 5.113 – Figura 5.121. Pode-se observar nas cascatas de duplicação que, ao sofrer uma bifurcação, o ramo de soluções periódicas muda de estabilidade, ou seja, se o ramo é estável ele passa a ser instável e vice e versa.

Os diagramas de bifurcação exibem uma sequência típica de bifurcações dinâmicas do sistema, mostrando o comportamento dos mínimos de temperatura do reator, respeitando as condições paramétricas do Caso 91 e considerando uma faixa do parâmetro D igual a $40,80 \leq D \leq 41,00$.

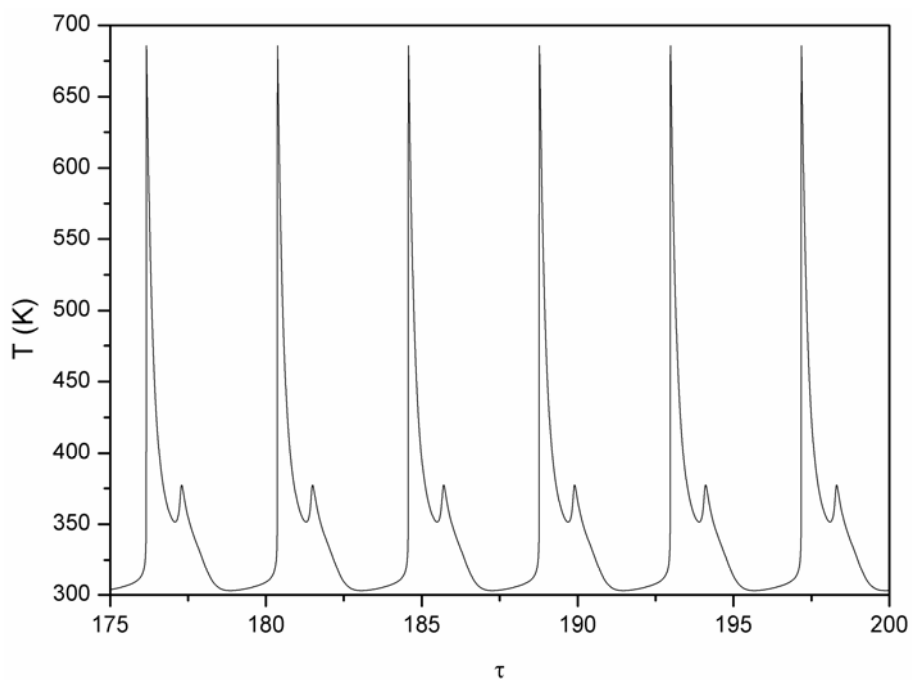


Figura 5.107 – Simulação dinâmica do reator (Caso 91).

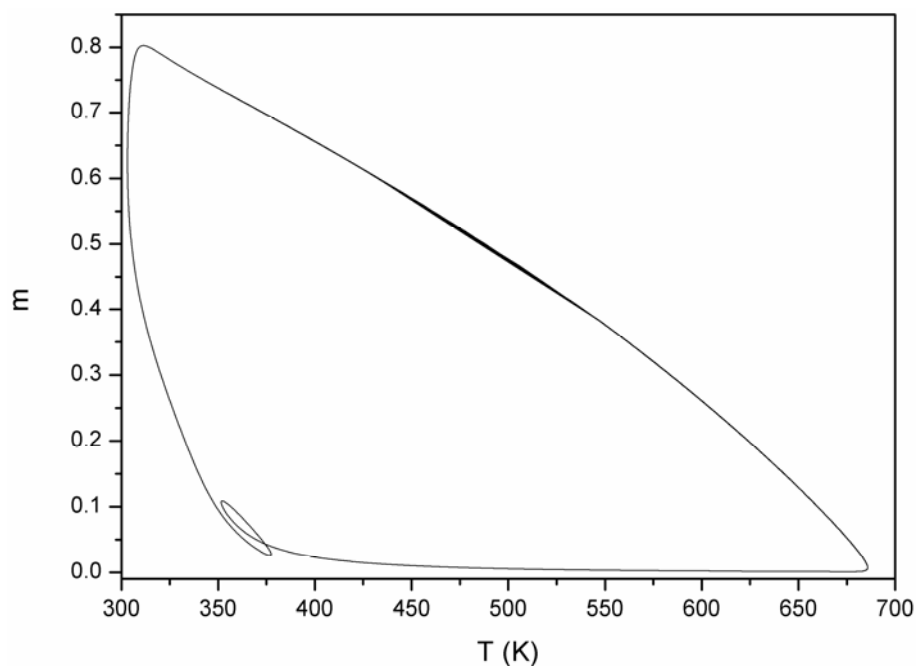


Figura 5.108 – Plano de fases em relação à concentração de monômero e à temperatura (Caso 91).

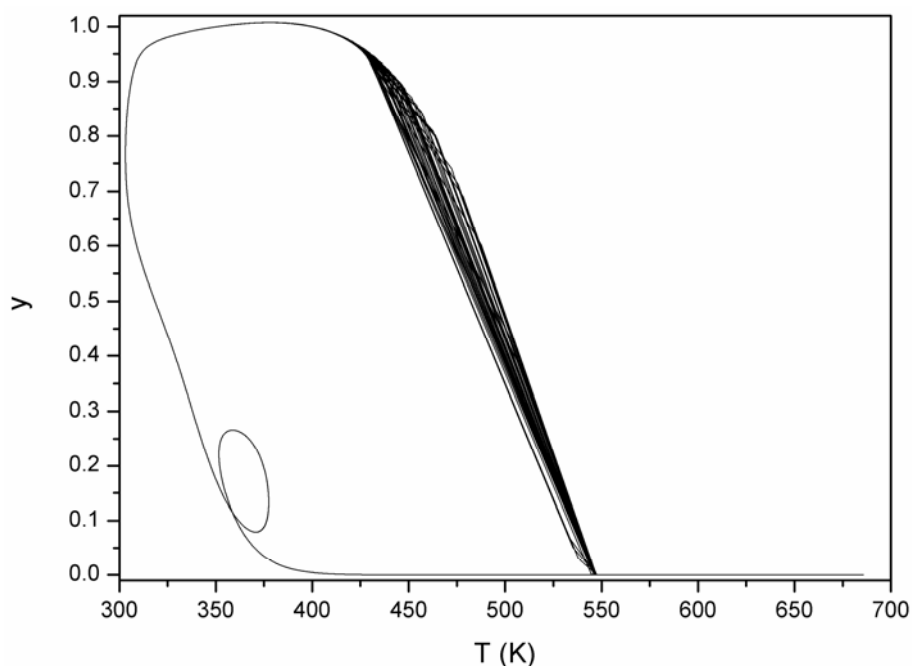
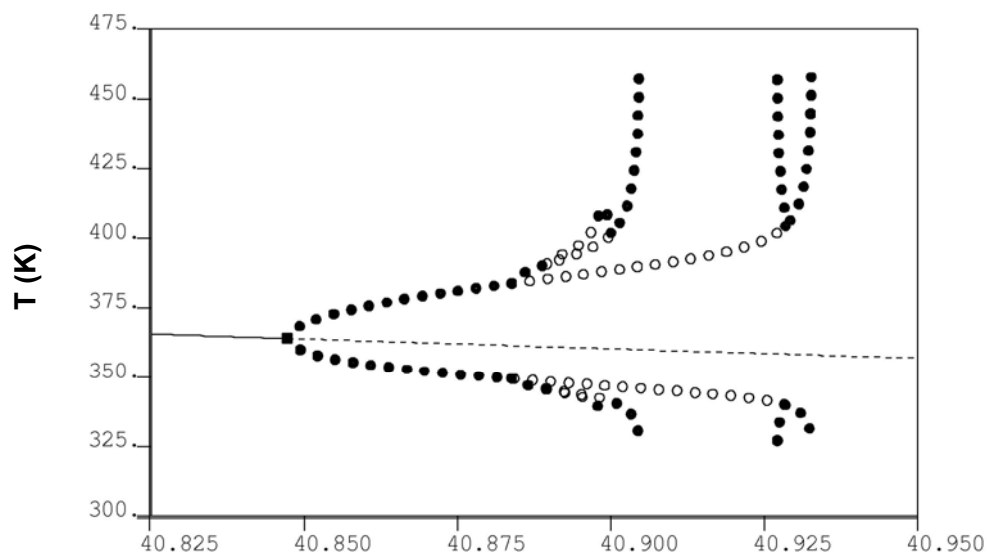


Figura 5.109 – Plano de fases em relação à concentração de iniciador e à temperatura (Caso 91).

Pode-se observar na Figura 5.110 que o ramo de soluções estacionárias perde a sua estabilidade e apresenta uma bifurcação do tipo Hopf em $D=40,8517$, levando o sistema a oscilar. Na Figura 5.114 vê-se que o ramo principal de soluções periódicas duplica em $D=40,8956$, levando o reator a oscilar com período dois, e em $D=40,9492$ sofre uma nova duplicação periódica reversa. Partindo-se do ramo de soluções periódicas, referente à primeira duplicação do ramo original ($D=40,8956$), verifica-se na Figura 5.115 que o mesmo sofre duas duplicações periódicas, sendo uma duplicação periódica em $D=40,9026$ (oscilação com período quatro) e outra duplicação periódica reversa em $D=40,9150$. Na Figura 5.116 o ramo de soluções periódicas que surge através do PD em $D=40,9026$ duplica em $D=40,9047$, levando o sistema a oscilar com período oito. Em $D=40,9116$ ocorre uma outra duplicação reversa (Figura 5.115).

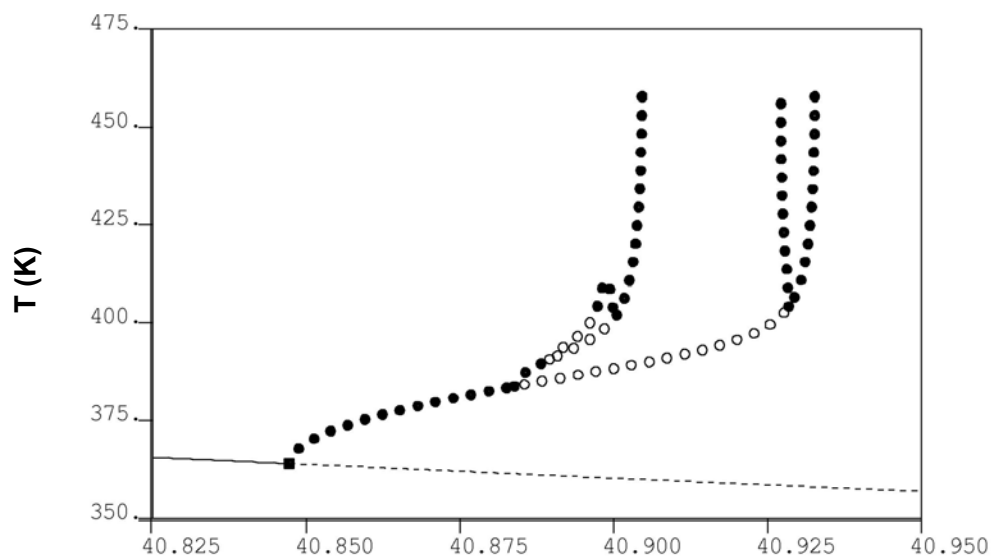
Esses diagramas de bifurcação contêm uma grande quantidade de informação acerca da dinâmica do sistema estudado. Segundo a Figura 5.114, o sistema apresenta uma resposta oscilatória com período simples na faixa do parâmetro $40,8517 \leq D < 40,8956$. Como mostra a Figura 5.115, aumentando-se o valor do parâmetro D , ocorre uma bifurcação e o reator passa a oscilar com período 2 para os valores do parâmetro $40,8956 \leq D < 40,9026$. Após nova bifurcação, o reator passa a oscilar com período 4 em $40,9026 \leq D < 40,9047$. Como mostrado na Figura 5.116, o

sistema sofre sucessivas bifurcações do tipo duplicação periódica, passando a oscilar com período 8, 16, e formando uma cascata de duplicação que leva ao caos.



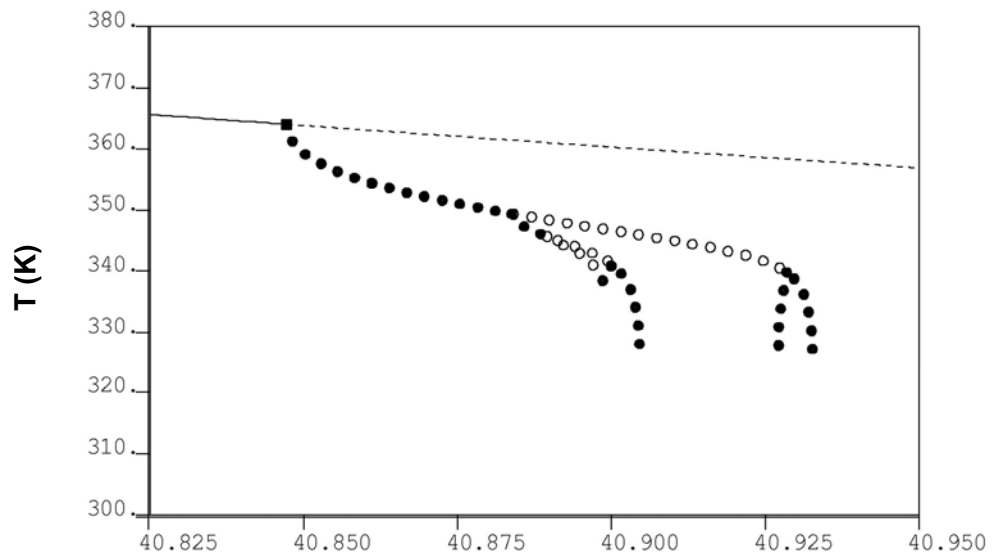
D

Figura 5.110 – Diagrama de bifurcação com as soluções periódicas (Caso 91).



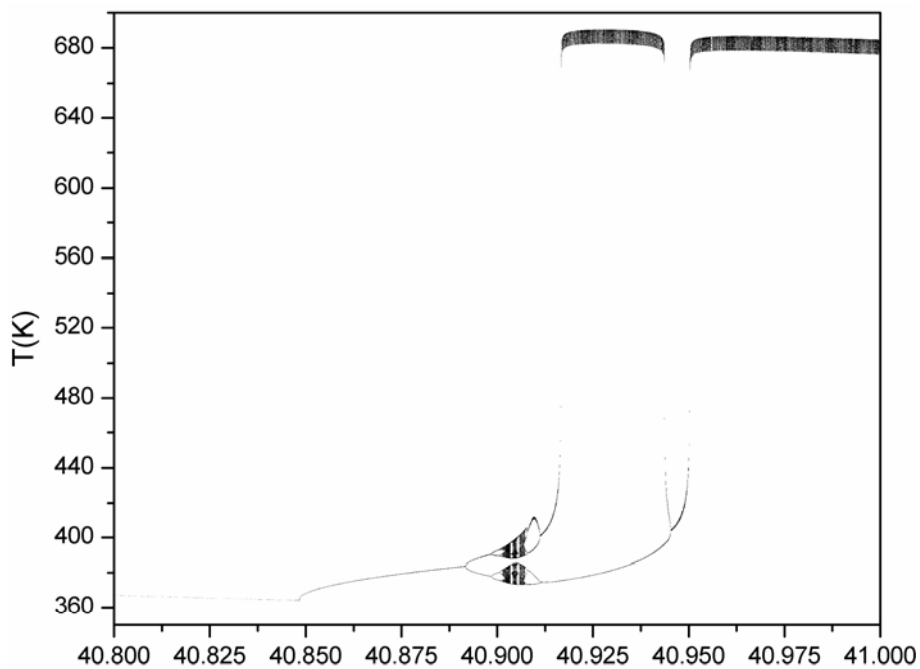
D

Figura 5.111 – Diagrama de bifurcação com as soluções periódicas referentes aos valores máximos de temperatura do reator (Caso 91).



D

Figura 5.112 – Diagrama de bifurcação com as soluções periódicas referentes aos valores mínimos de temperatura do reator (Caso 91).



D

Figura 5.113 – Diagrama de bifurcação referente aos valores máximos de T (Caso 91).

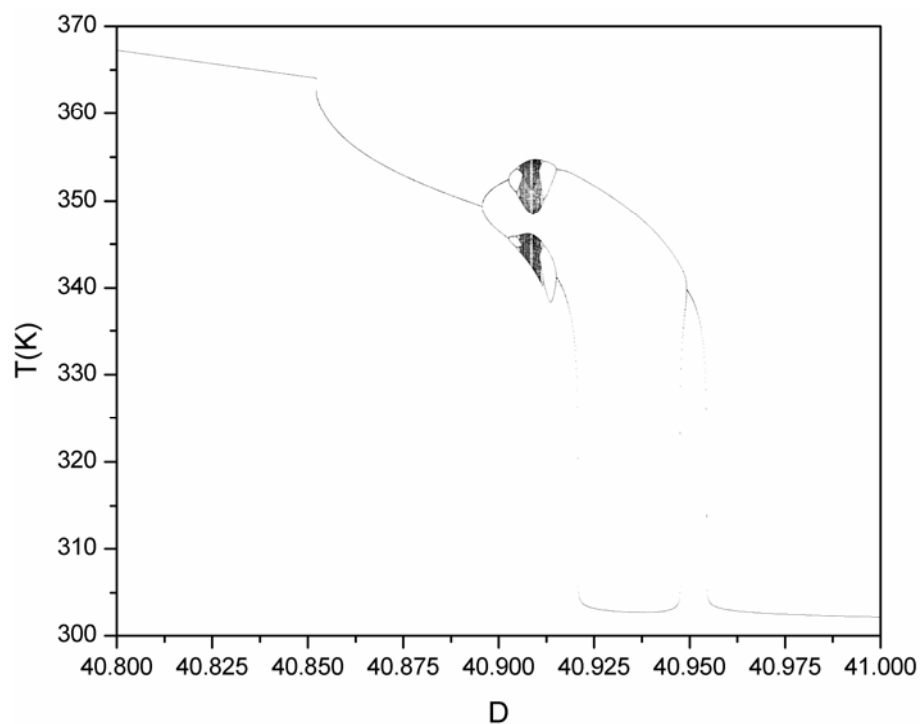


Figura 5.114 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 91).

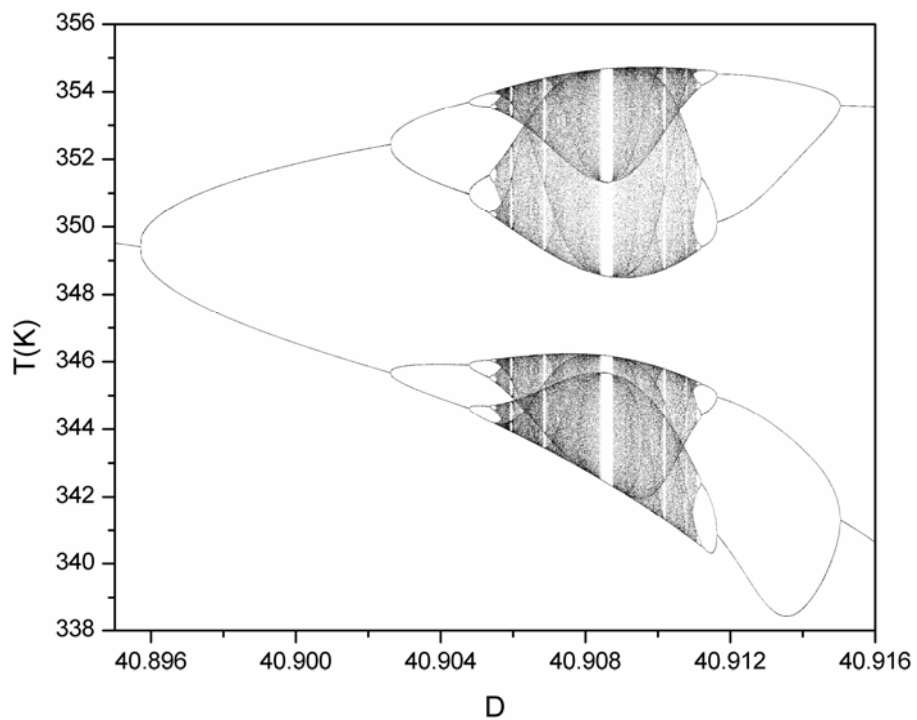


Figura 5.115 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 91).

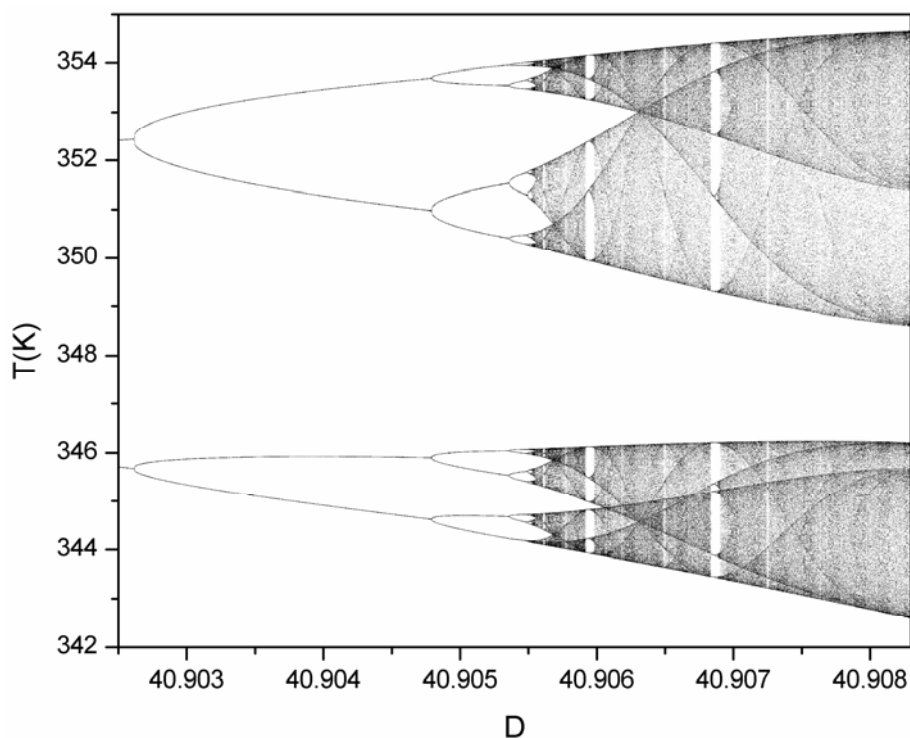


Figura 5.116 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 91).

Nota-se a presença de várias janelas de periodicidade na região caótica. Na Figura 5.117 aparece uma janela de estabilidade com período igual a 12, enquanto na Figura 5.118 existem soluções periódicas com período igual a 10 e 14. A Figura 5.120 exibe períodos iguais a 6 e 10 e a Figura 5.121 exibe período igual a 12.

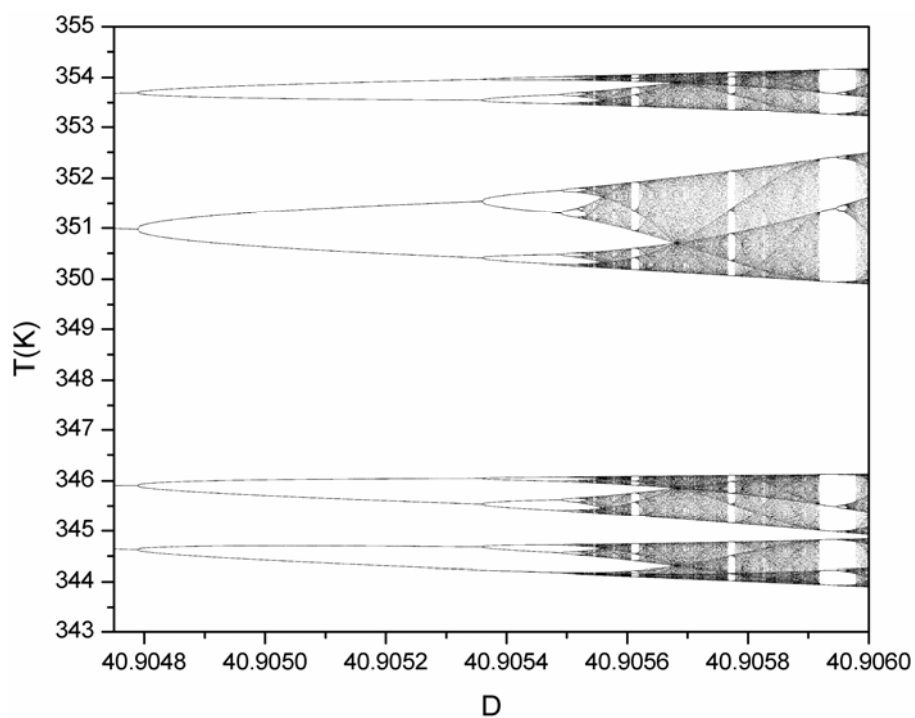


Figura 5.117 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 91).

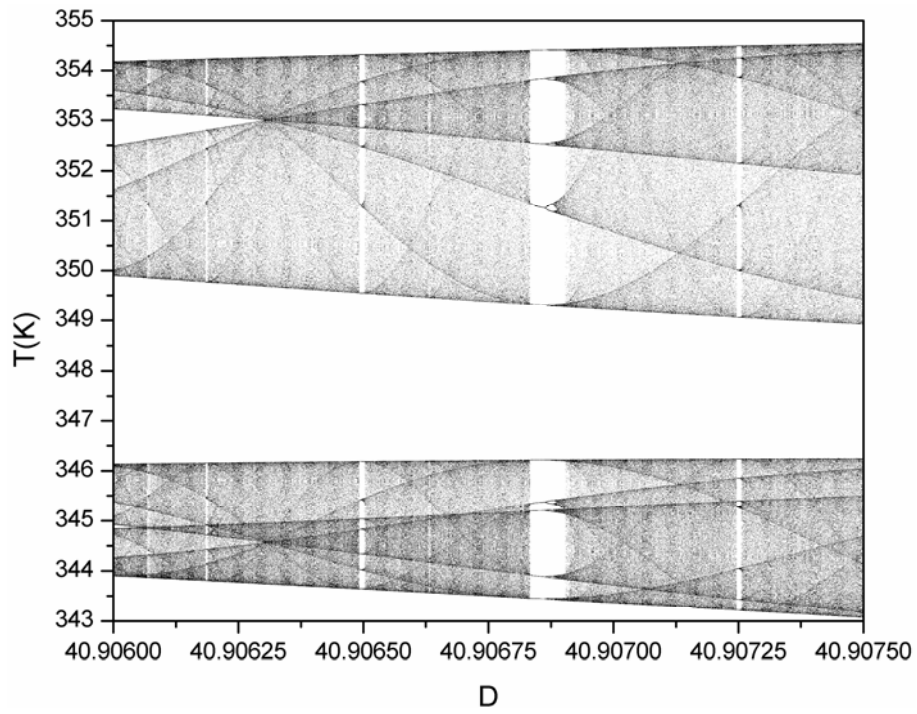


Figura 5.118 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 91).

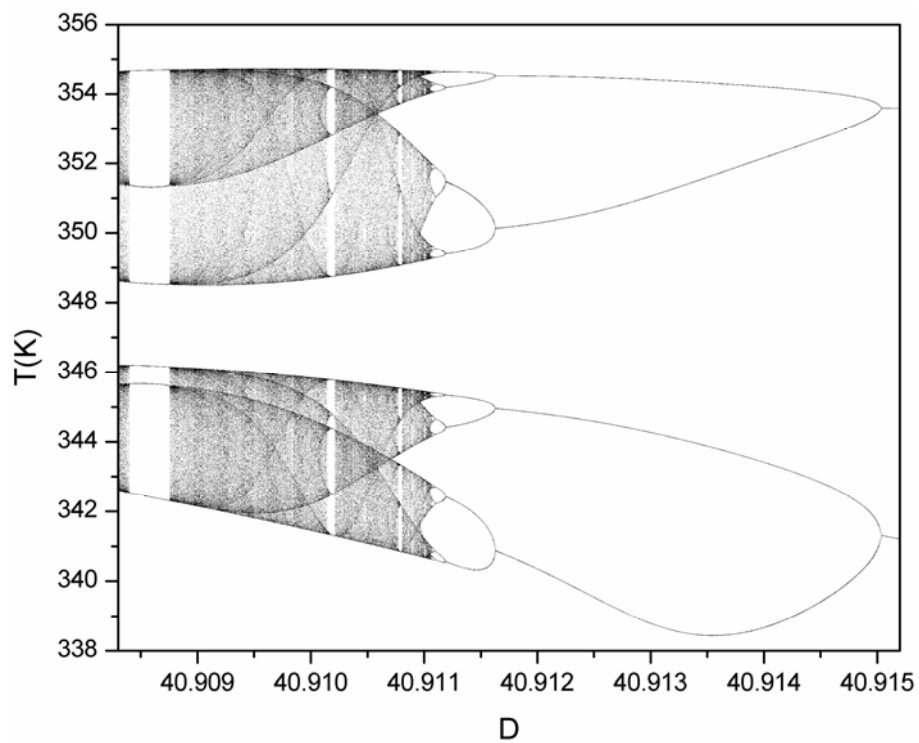


Figura 5.119 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 91).

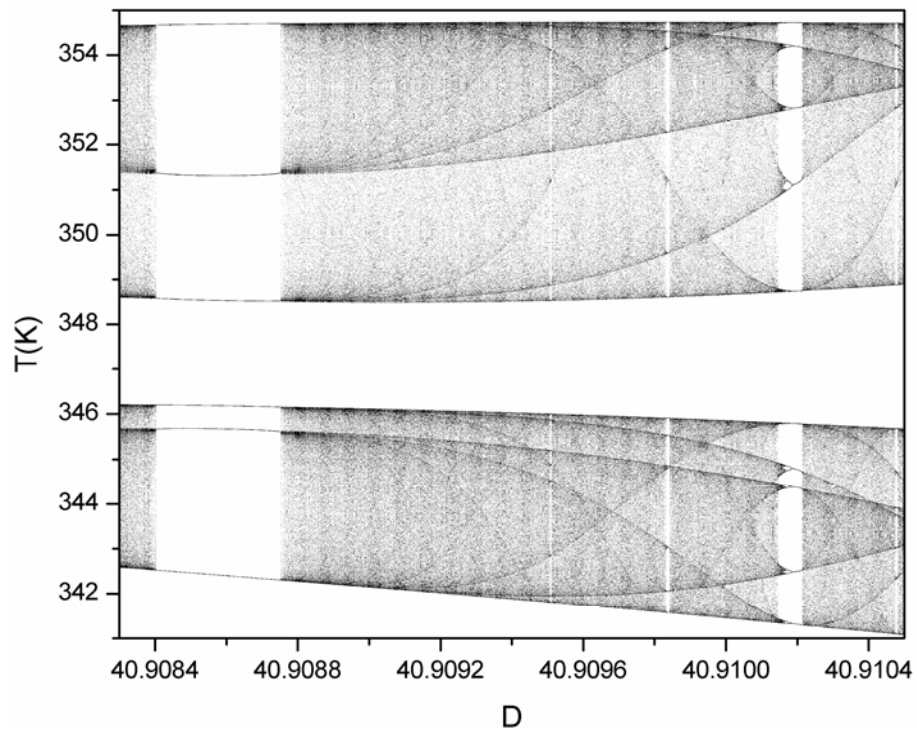


Figura 5.120 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 91).

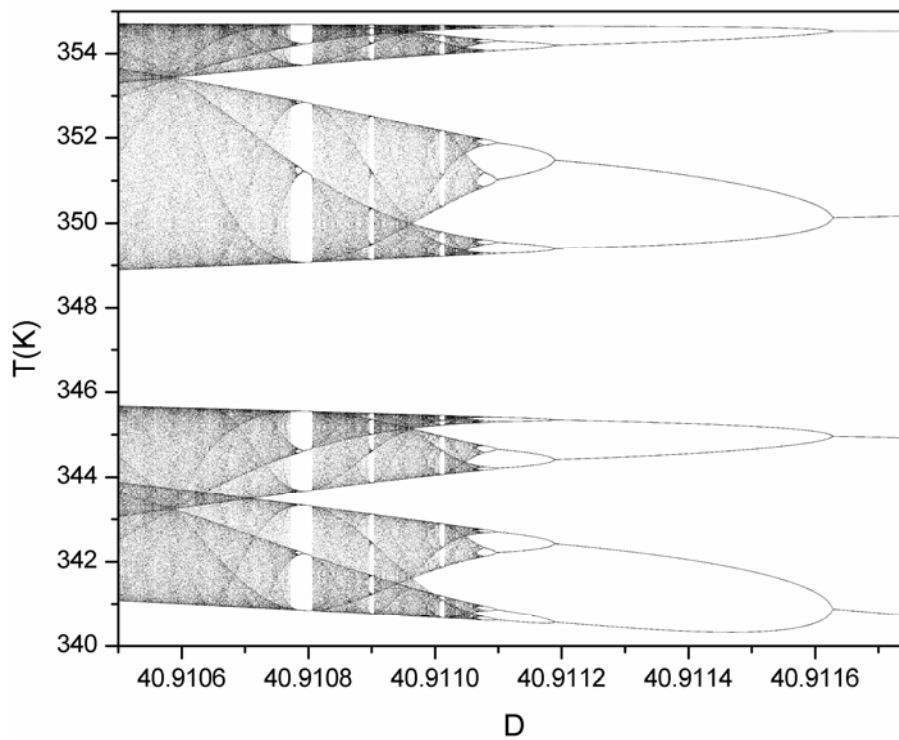


Figura 5.121 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 91).

A continuação a dois parâmetros dos pontos de bifurcação do tipo Hopf pode ser vista na Figura 5.122. A Figura 5.123 mostra a continuação a dois parâmetros dos pontos de duplicação periódica. Sobrepondo-se essas duas continuações na Figura 5.124, evidencia-se que, quanto maior o grau de complexidade do fenômeno, menor é a faixa paramétrica onde ele ocorre.

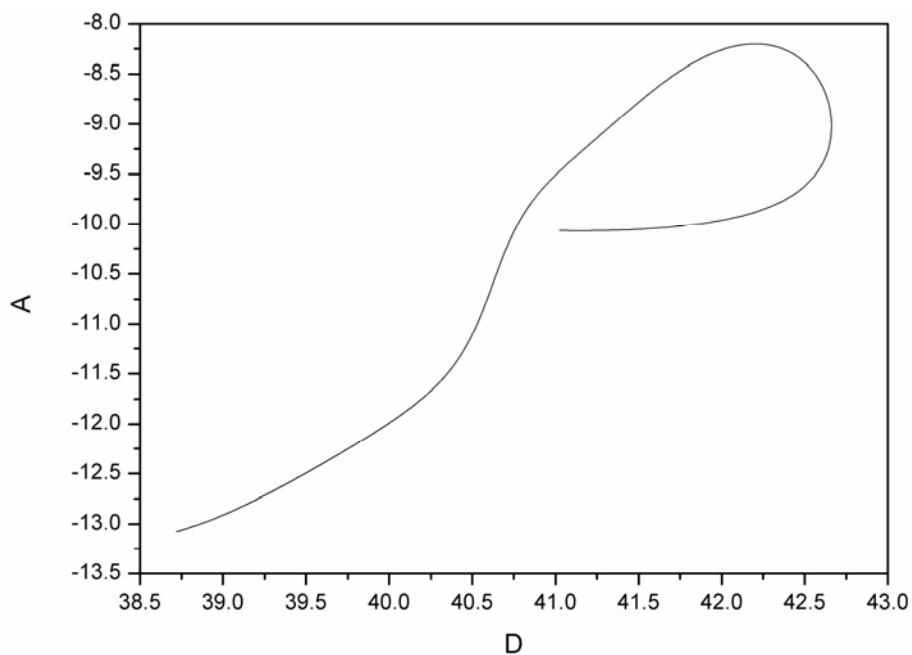


Figura 5.122 – Continuação a dois parâmetros dos HBs (Caso 91).

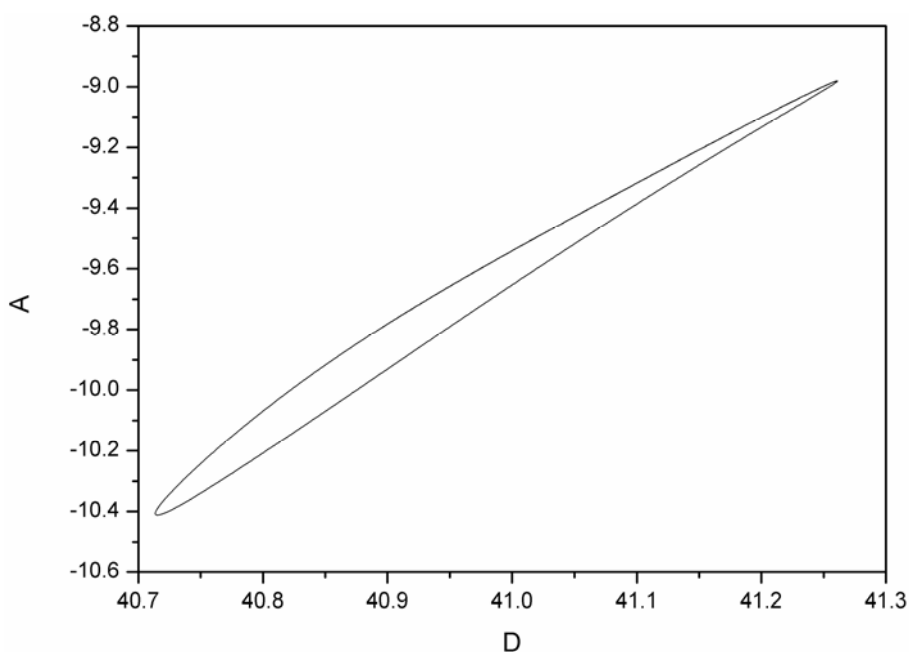


Figura 5.123 – Continuação a dois parâmetros dos PDs (Caso 91).

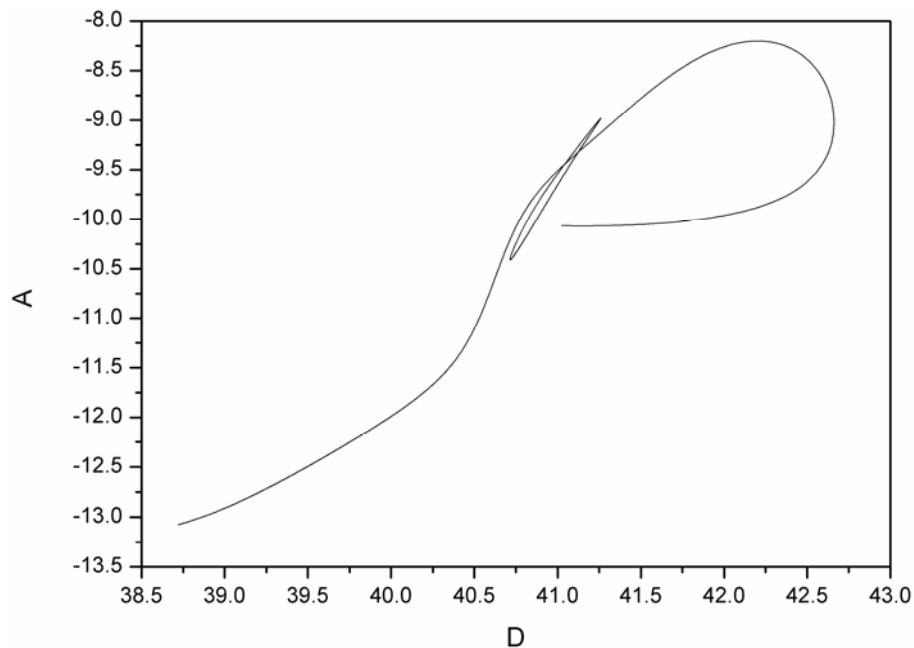


Figura 5.124 – Continuação a dois parâmetros dos HBs e PDs (Caso 91).

5.2.9. CASO 100

Nas condições paramétricas do Caso 100, a evolução dinâmica da resposta do sistema é mostrada na Figura 5.125, enquanto as respostas nos planos de fases são exibidas nas Figura 5.126 e Figura 5.127. Uma faixa, formada pela disposição de várias linhas, originárias dos erros de amostragem dos valores máximos de temperatura do reator, é mostrada pela Figura 5.127.

Os diagramas de soluções periódicas e os diagramas de bifurcação são, respectivamente, encontrados nas Figura 5.128 – Figura 5.130 e nas Figura 5.131 – Figura 5.135. Observa-se a presença de cascatas de duplicação de período nos diagramas de órbitas periódicas e constata-se que um ramo de soluções periódicas, ao sofrer uma bifurcação, tem a sua estabilidade alterada. Esse fato contribui para o aumento do número de órbitas instáveis e comportamento caótico.

Sequências típicas de bifurcações dinâmicas do sistema são encontradas nos diagramas de bifurcação, ilustrando o comportamento dos mínimos de temperatura do reator, considerando-se uma faixa do parâmetro D igual a $40,42 \leq D \leq 40,50$.

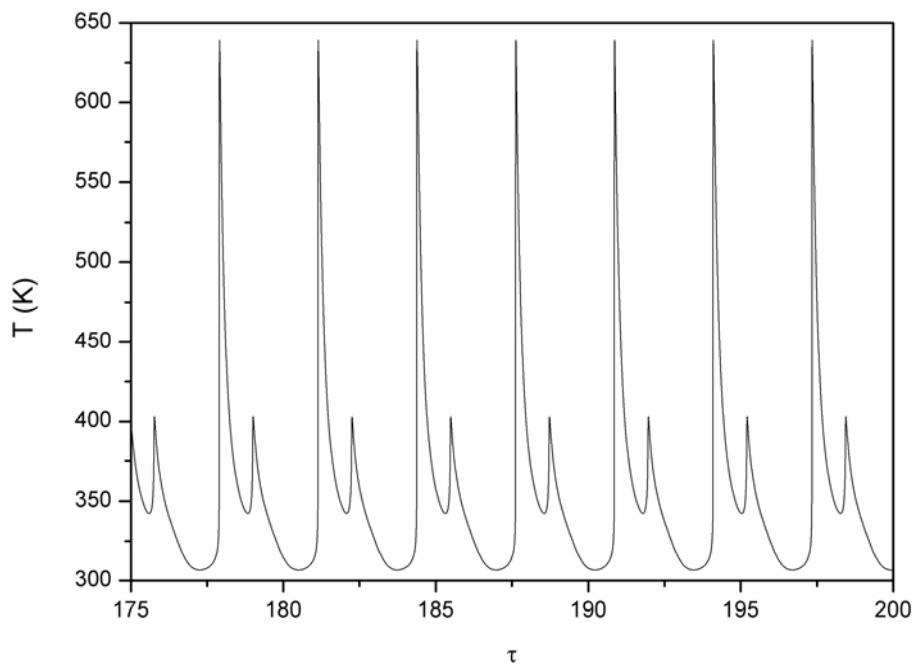


Figura 5.125 – Simulação dinâmica do reator (Caso 100).

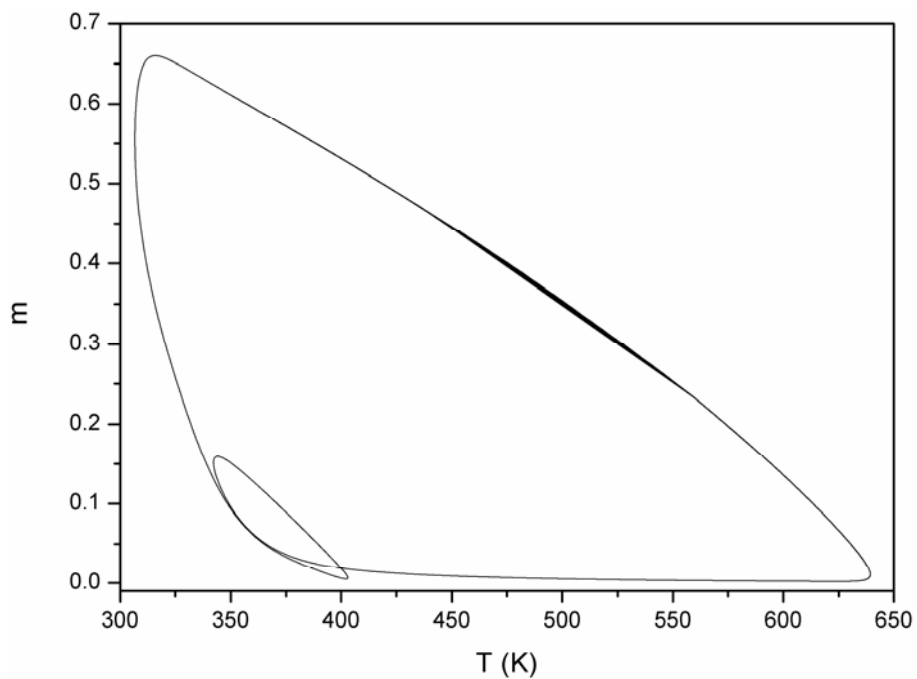


Figura 5.126 – Plano de fases em relação à concentração de monômero e à temperatura (Caso 100).

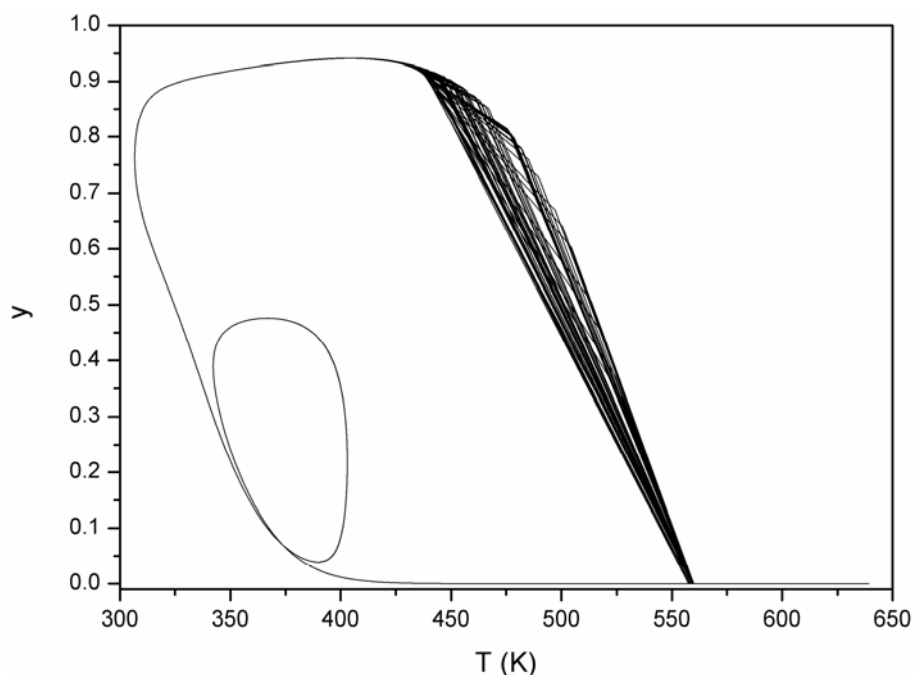
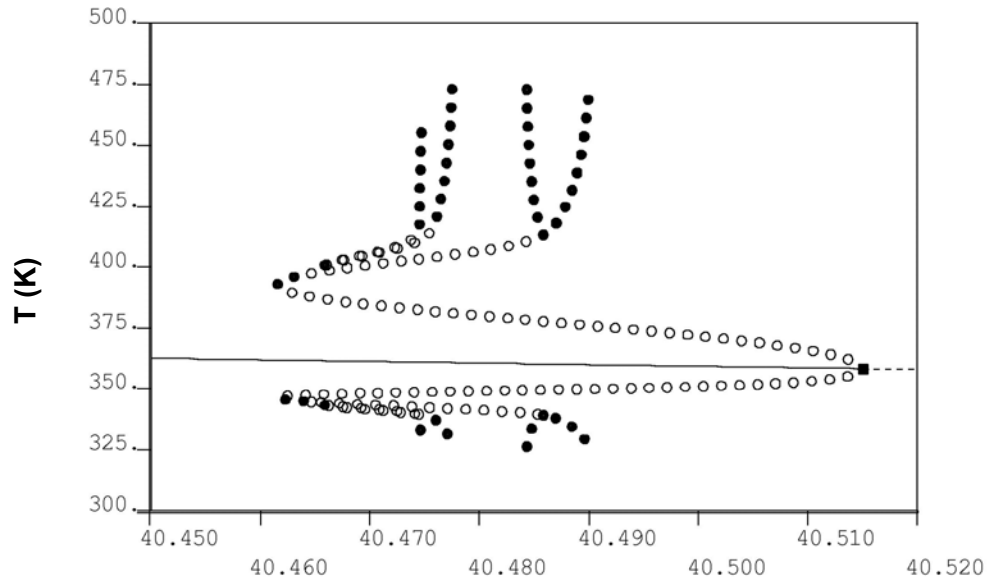


Figura 5.127 – Plano de fases em relação à concentração de iniciador e à temperatura (Caso 100).

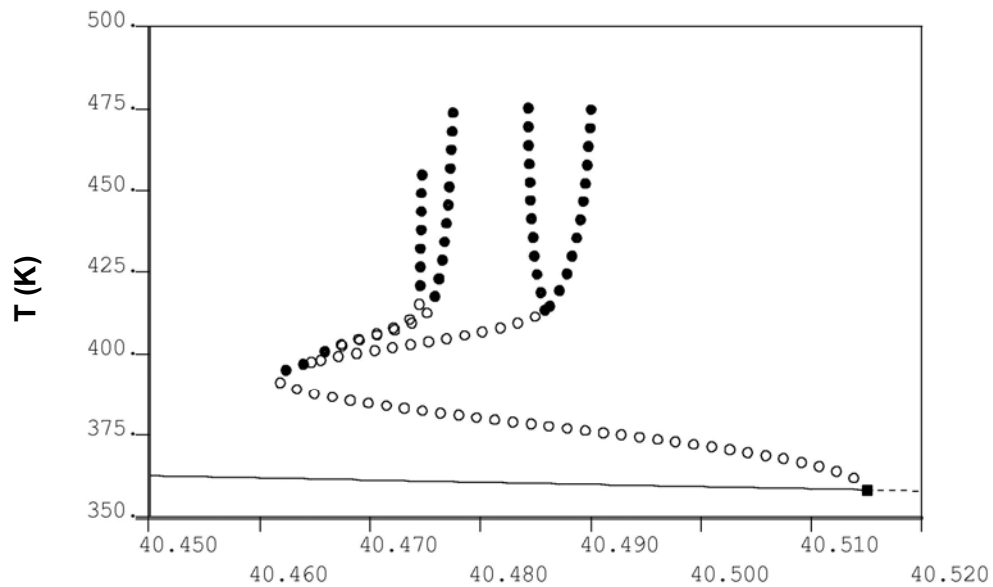
Verifica-se na Figura 5.128 a perda da estabilidade do ramo de soluções estacionárias e o surgimento de uma bifurcação do tipo Hopf, para o parâmetro $D=40,5243$. Observa-se que o ramo principal de soluções periódicas na Figura 5.132 duplica em $D=40,4667$, fazendo com que o sistema passe a oscilar com período 2. Em $D=40,4909$ ocorre uma duplicação periódica reversa. Partindo-se do ramo de soluções periódicas, referente à primeira duplicação do ramo original ($D=40,4667$), verifica-se na Figura 5.133 que o mesmo sofre duas duplicações periódicas, sendo uma duplicação periódica em $D=40,4681$ (oscilação com período 4) e outra duplicação periódica reversa em $D=40,4791$. Na Figura 5.116 o ramo de soluções periódicas que surge através do PD em $D=40,4681$ duplica em $D=40,4685$, levando o reator a oscilar com período oito. Em $D=40,4780$ ocorre uma outra duplicação reversa (Figura 5.134 e Figura 5.135).

Esses diagramas fornecem informações preciosas sobre o comportamento dinâmico do sistema. Como mostra a Figura 5.134, o reator passa a oscilar com período 2 após sofrer uma bifurcação, mantendo este comportamento para os valores do parâmetro $40,4667 \leq D < 40,4681$. O ramo bifurca novamente em $D=40,4681$ e passa a oscilar com período quatro até $D=40,4685$, quando tem seu período duplicado, exibindo uma oscilação de período 8. O sistema sofre sucessivas bifurcações do tipo duplicação periódica, formando uma cascata de duplicação que leva ao caos.



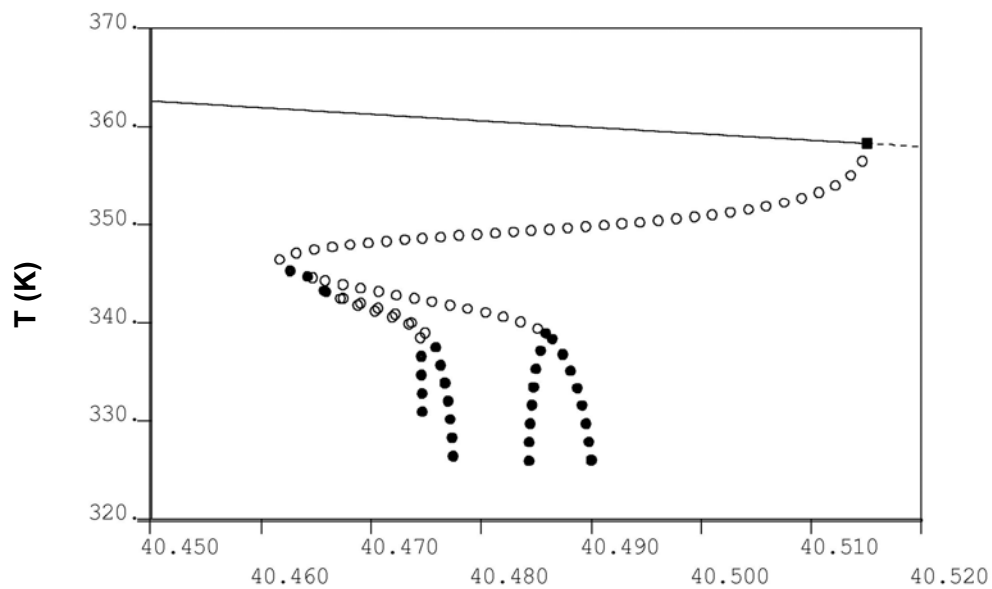
D

Figura 5.128 – Diagrama de bifurcação com as soluções periódicas (Caso 100).



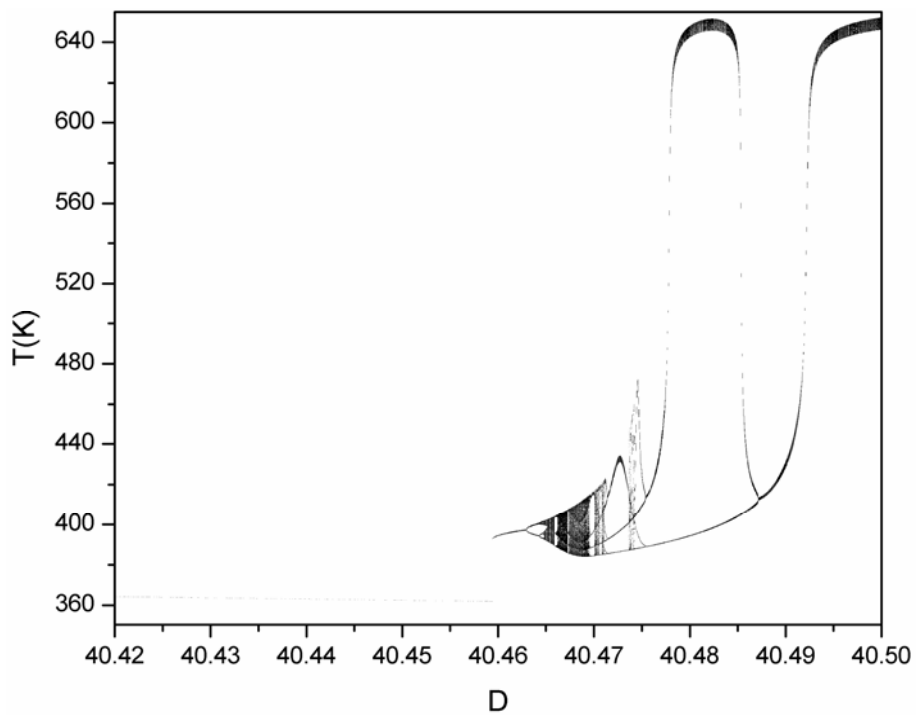
D

Figura 5.129 – Diagrama de bifurcação com as soluções periódicas referentes aos valores máximos de temperatura do reator (Caso 100).



D

Figura 5.130 – Diagrama de bifurcação com as soluções periódicas referentes aos valores mínimos de temperatura do reator (Caso 100).



D

Figura 5.131 – Diagrama de bifurcação referente aos valores máximos de T (Caso 100).

Sucessivas bifurcações do tipo duplicação de período, que resultam em comportamento caótico do reator, podem ser visualizadas nas Figura 5.132, Figura 5.133 e Figura 5.135, na faixa paramétrica $40,4752 \leq D < 40,4909$.

Nos diagramas de bifurcação, pode-se observar o aparecimento de janelas de periodicidade na região caótica. Na Figura 5.134 aparecem janelas de estabilidade com períodos de oscilação iguais a 3, 4 e 5. Na Figura 5.135 há uma janela com período igual a 4. Essas janelas de estabilidade são fenômenos característicos de sistemas que apresentam comportamento caótico.

A Figura 5.136 exhibe a continuação a dois parâmetros dos pontos de bifurcação do tipo Hopf. A continuação a dois parâmetros dos pontos de duplicação periódica está disposta na Figura 5.137. Com as duas continuações sobrepostas na Figura 5.138, fica claro que, quanto mais complexo é o fenômeno investigado, menor é a região paramétrica onde ele ocorre.

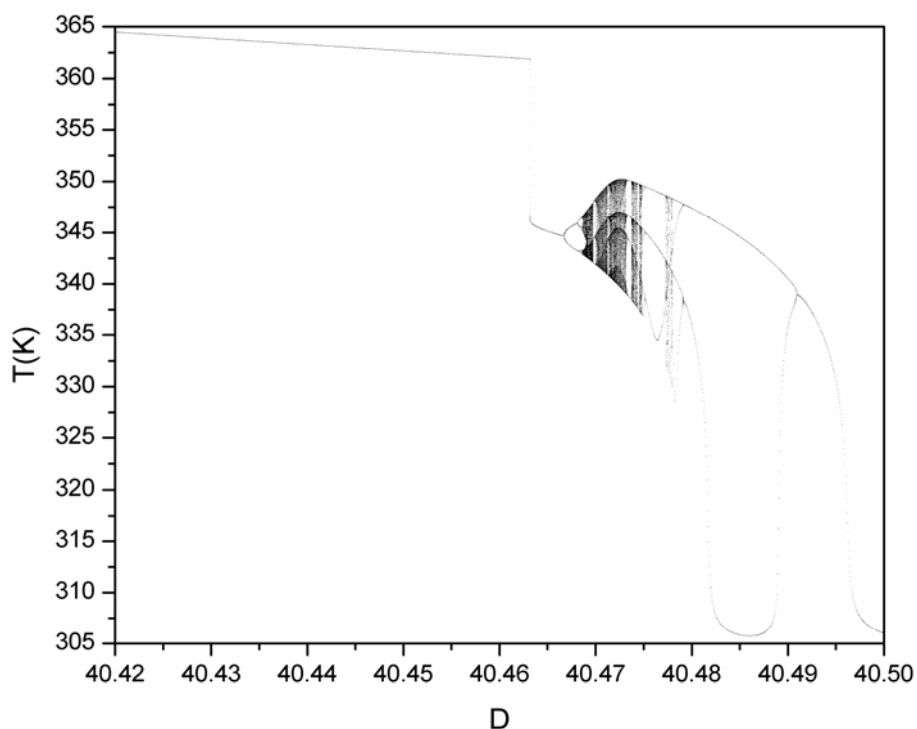


Figura 5.132 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 100).

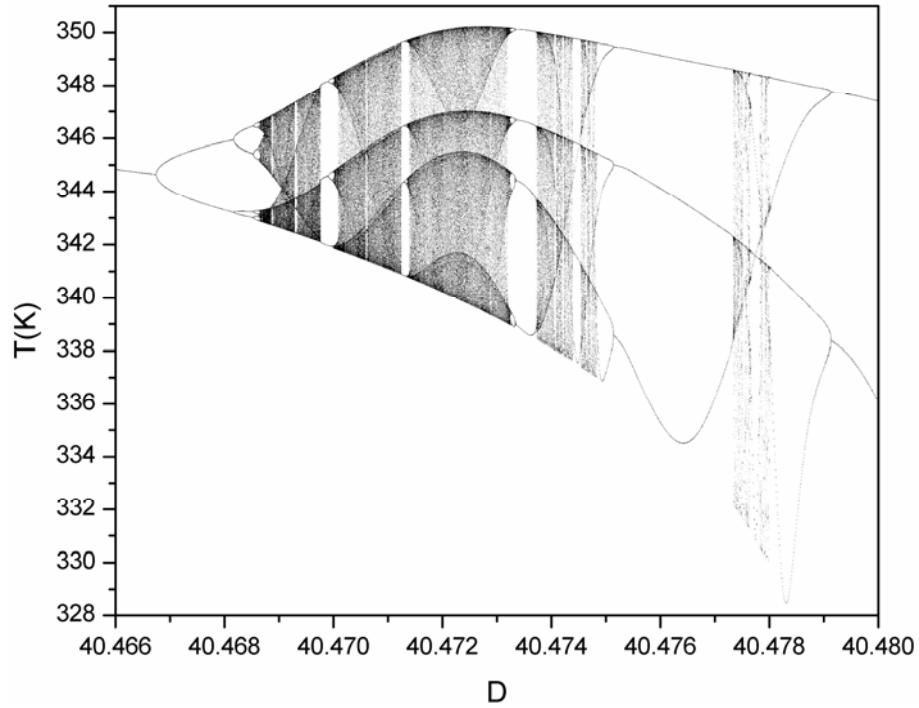


Figura 5.133 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 100).

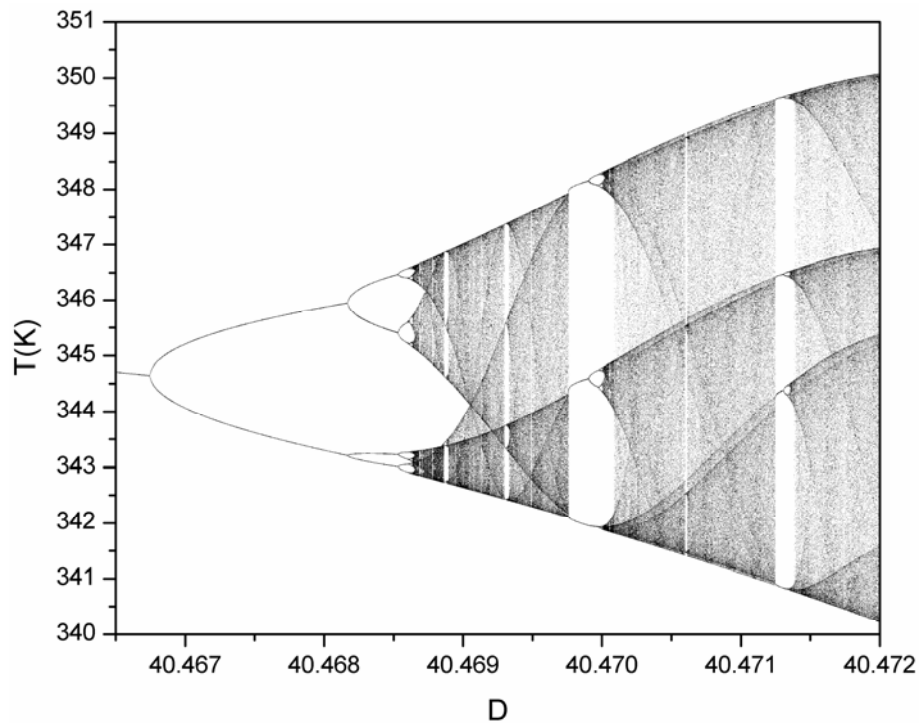


Figura 5.134 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 100).

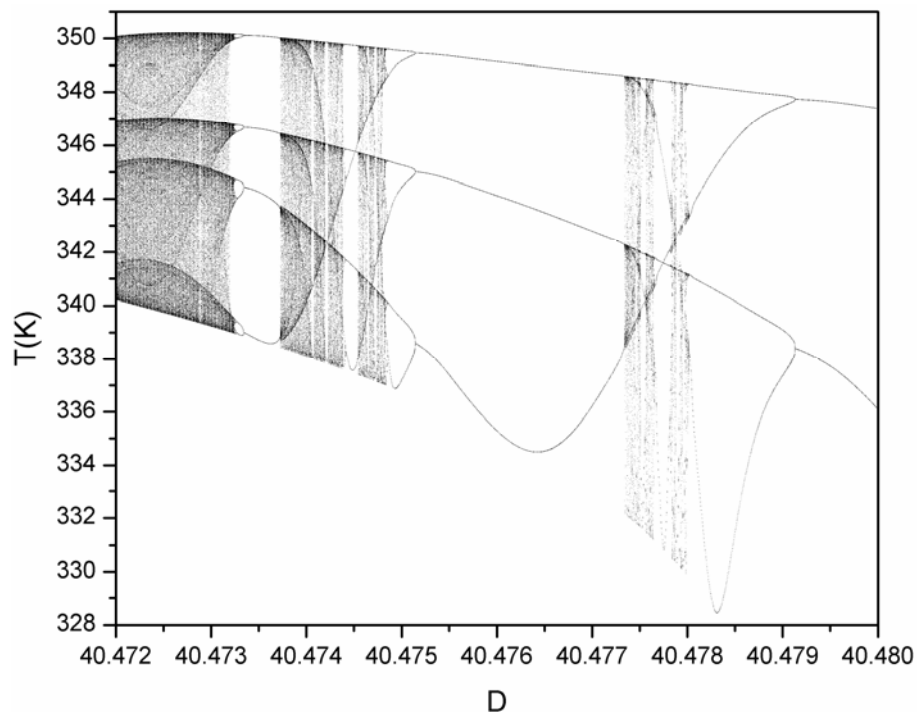


Figura 5.135 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 100).

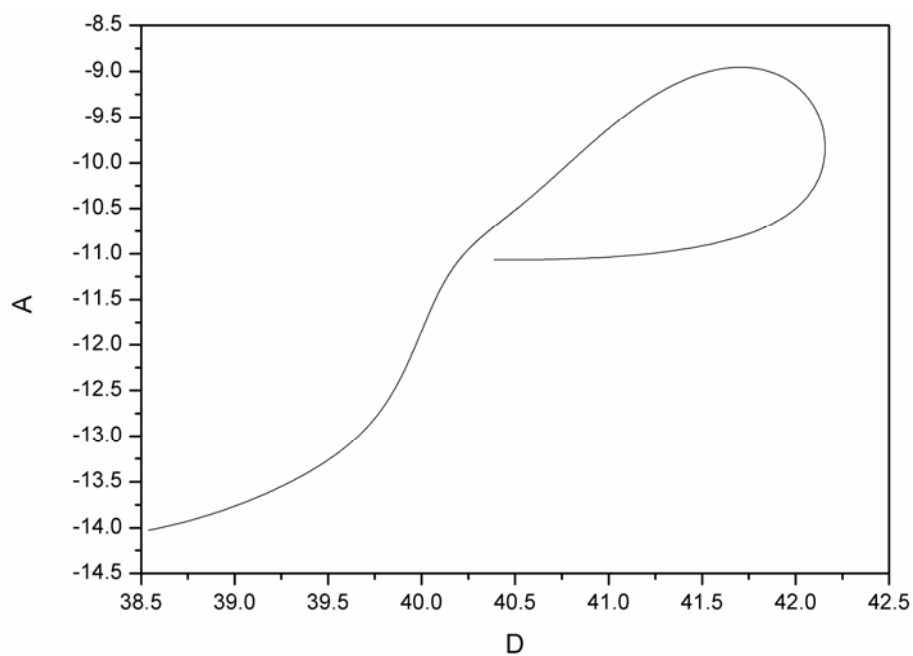


Figura 5.136 – Continuação a dois parâmetros dos HBs (Caso 100).

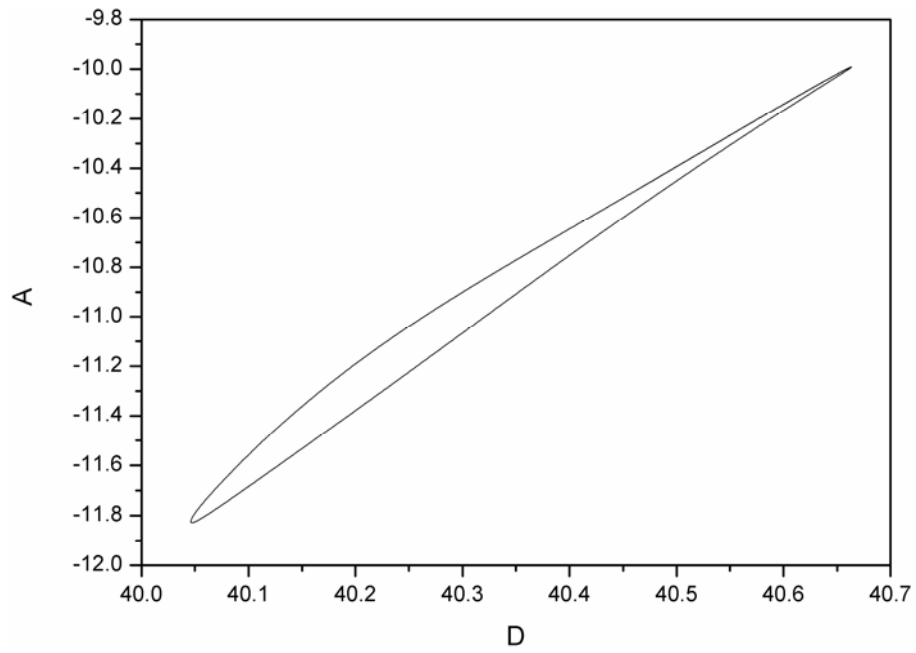


Figura 5.137 – Continuação a dois parâmetros dos PDs (Caso 100).

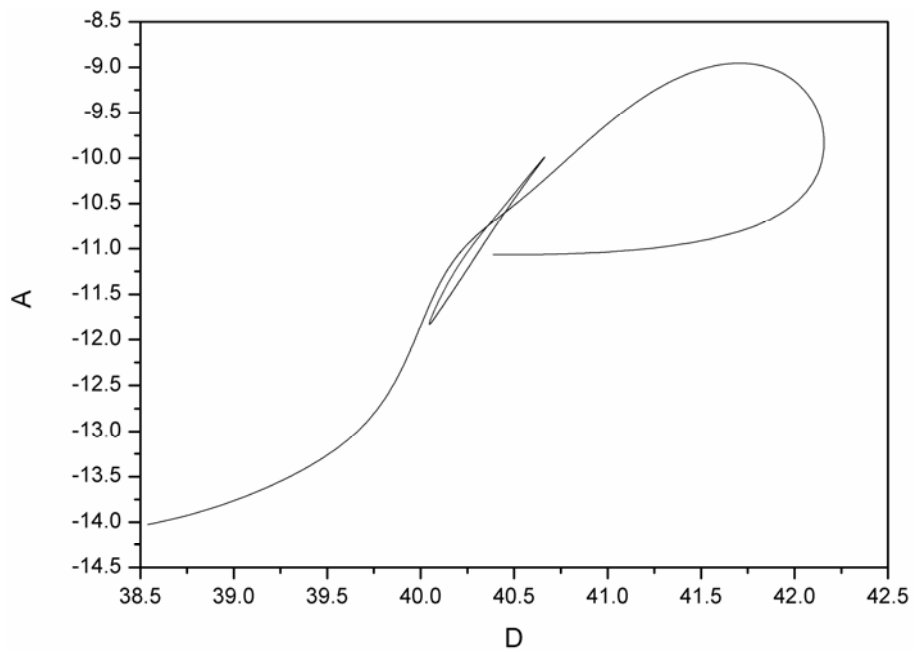


Figura 5.138 – Continuação a dois parâmetros dos HBs e PDs (Caso 100).

5.2.10. CASO 22

A evolução dinâmica da resposta do sistema pode ser encontrada na Figura 5.139, enquanto as respostas nos planos de fases estão dispostas nas Figura 5.140 e Figura 5.141. Estas Figuras revelam nas condições paramétricas do Caso 22 um comportamento oscilatório com período dois no reator de polimerização.

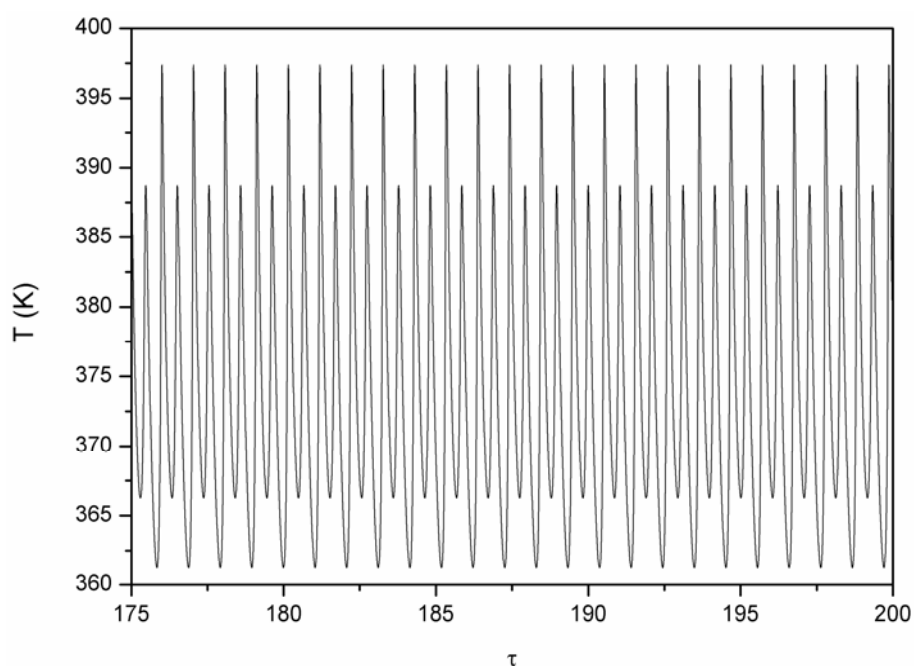


Figura 5.139 – Simulação dinâmica do reator (Caso 22).

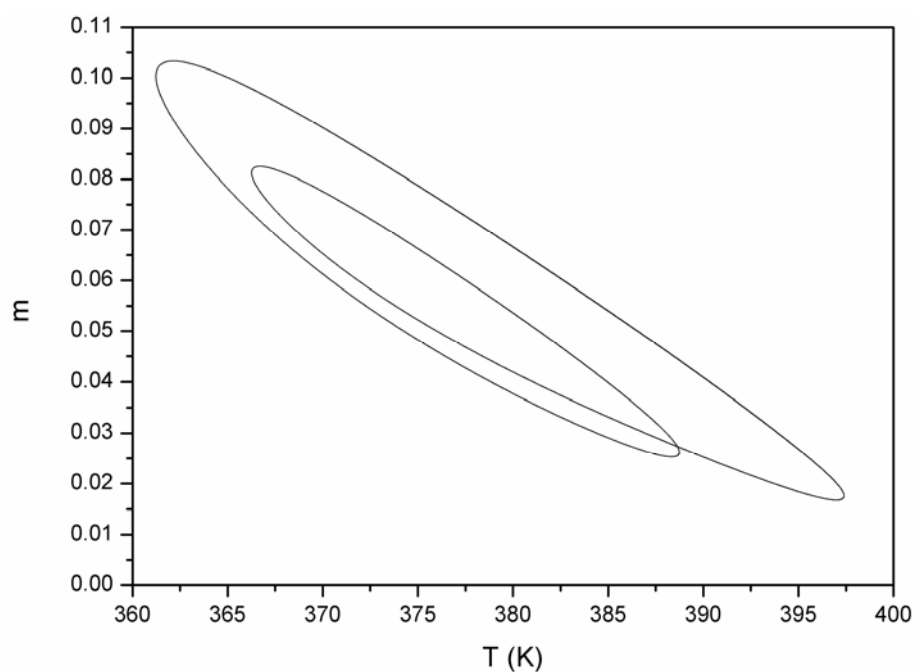


Figura 5.140 – Plano de fases em relação à concentração de monômero e à temperatura (Caso 22).

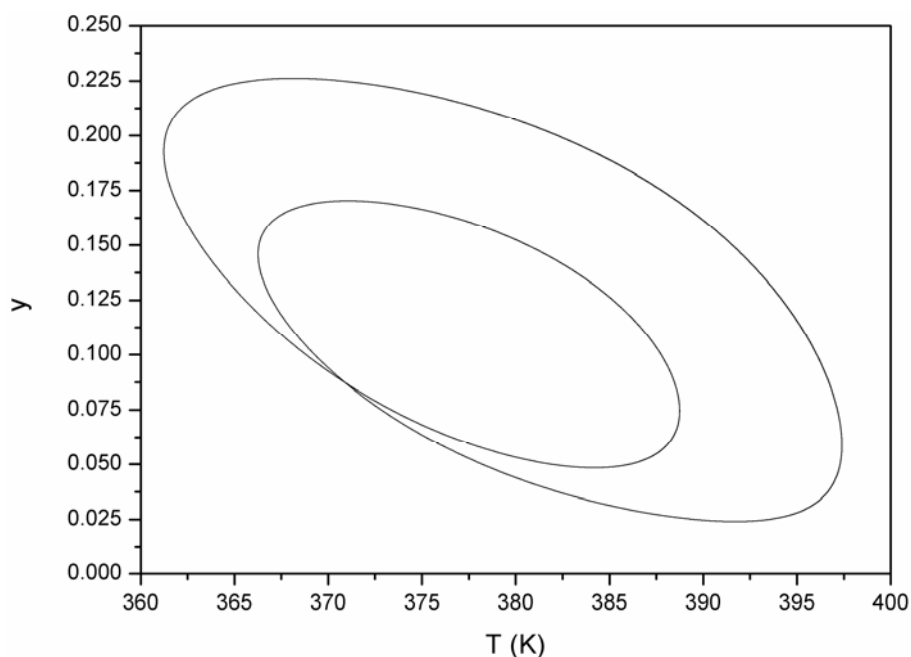
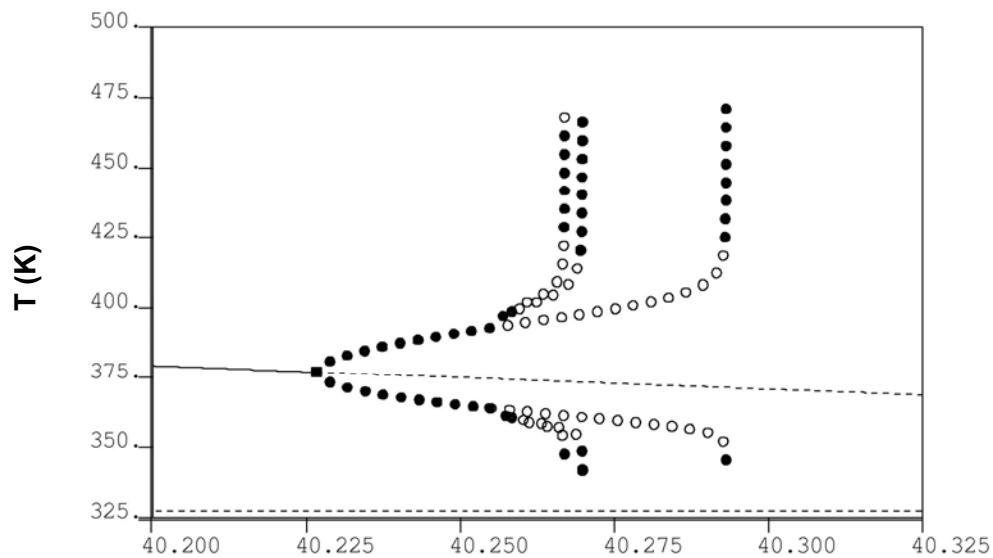


Figura 5.141 – Plano de fases em relação à concentração de iniciador e à temperatura (Caso 22).

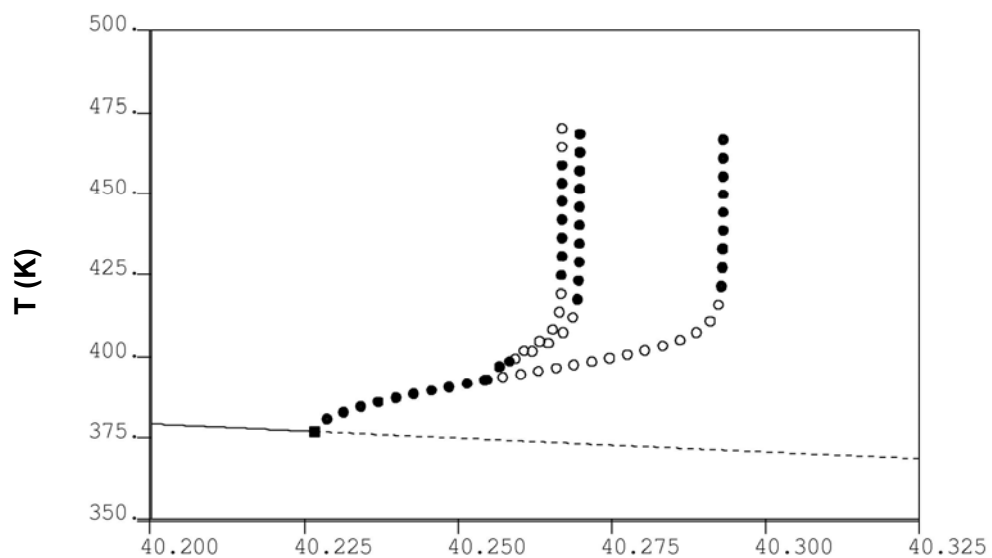
Os diagramas de soluções periódicas e os diagramas de bifurcação podem ser observados, respectivamente, nas Figura 5.142 – Figura 5.144 e Figura 5.145 – Figura 5.149. Observa-se nas cascatas de duplicação, mostradas pelos diagramas de órbitas periódicas, que toda vez que um ramo periódico sofre uma bifurcação, ele muda de estabilidade, contribuindo para o aumento do número de órbitas instáveis e desenvolvimento do caos. O comportamento dos mínimos de temperatura do reator pode ser explorado nas sequências típicas de bifurcações dinâmicas exibidas pelos diagramas de bifurcação, considerando a faixa do parâmetro D igual a $40,15 \leq D \leq 40,35$.

Nas Figura 5.142 e Figura 5.146, verifica-se a perda da estabilidade do ramo de soluções estacionárias e o surgimento de uma bifurcação do tipo Hopf quando o parâmetro $D=40,2319$, levando o reator a oscilar com período 1. Este ramo principal de soluções periódicas sofre uma duplicação de período em $D=40,26579$ (oscilação com período 2) e, uma duplicação periódica reversa em $D=40,31130$. Investigando-se o ramo de soluções periódicas, referente à primeira duplicação do ramo original ($D=40,26579$), identifica-se, nas Figura 5.148 e Figura 5.146, que o mesmo sofre duas duplicações periódicas, sendo uma duplicação periódica em $D=40,27008$ (oscilação com período 4) e outra duplicação periódica reversa em $D=40,28291$. O ramo de soluções periódicas que surge através do PD em $D=40,27008$ duplica em $D=40,27108$ (Figura 5.150) e, posteriormente, em $D=40,28022$, ocorre uma outra duplicação reversa.



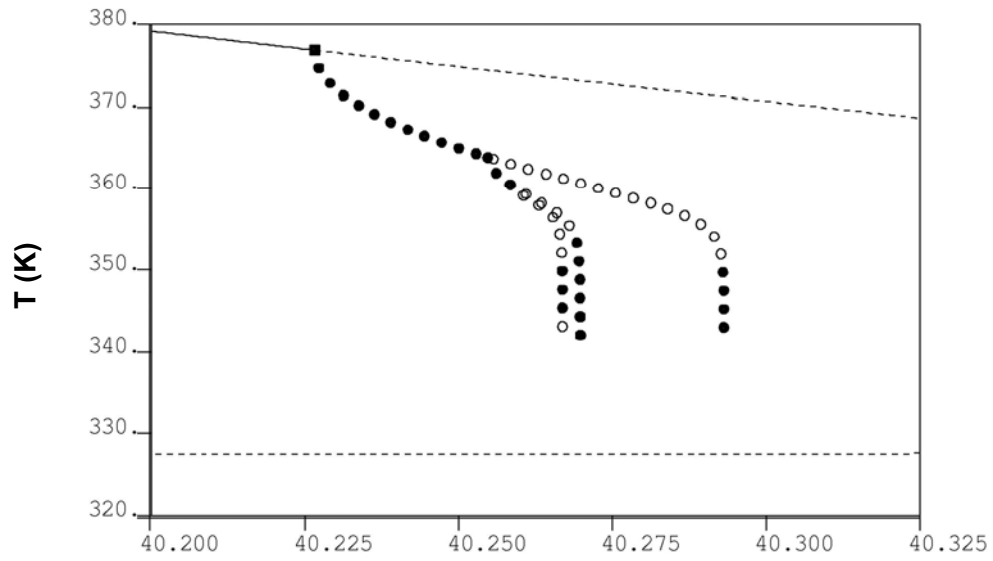
D

Figura 5.142 – Diagrama de bifurcação com as soluções periódicas (Caso 22).



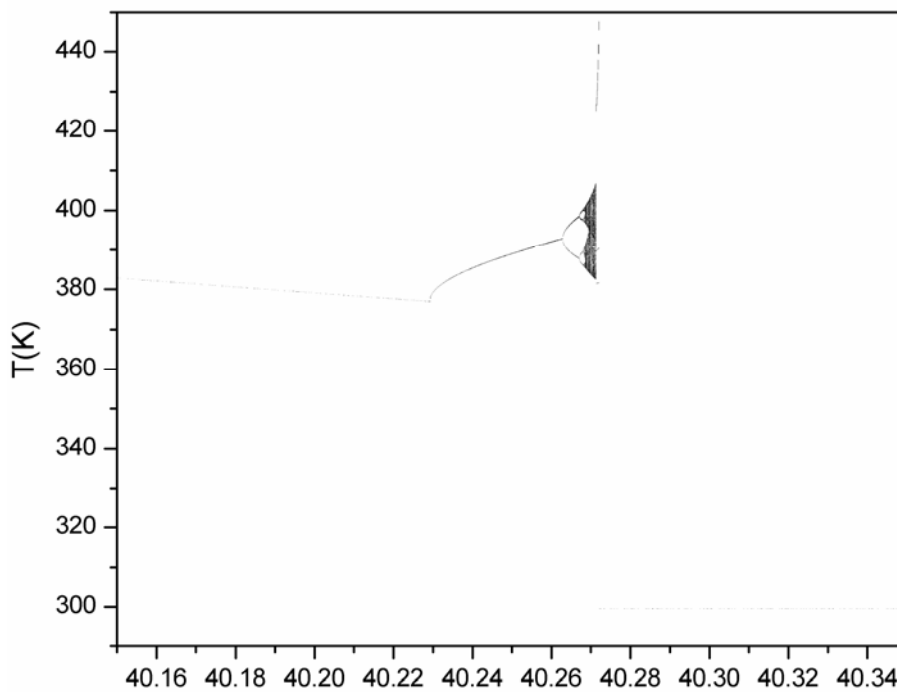
D

Figura 5.143 – Diagrama de bifurcação com as soluções periódicas referentes aos valores máximos de temperatura do reator (Caso 22).



D

Figura 5.144 – Diagrama de bifurcação com as soluções periódicas referentes aos valores mínimos de temperatura do reator (Caso 22).



D

Figura 5.145 – Diagrama de bifurcação referente aos valores máximos de T (Caso 22).

Por meio dessas simulações, pode-se identificar na Figura 5.146 que o sistema apresenta uma resposta oscilatória com período simples na faixa do parâmetro $40,2319 \leq D < 40,26579$. Como mostra a Figura 5.147, ocorre uma bifurcação e o reator passa a oscilar com período 2, para os valores do parâmetro $40,26579 \leq D < 40,27008$. A Figura 5.150 mostra que o sistema bifurca novamente em $D=40,27008$ e passa a oscilar com período 4 até $D=40,27108$. Sucessivas bifurcações do tipo duplicação periódica ocorrem no sistema, formando uma cascata de duplicação que leva ao caos.

Nota-se o aparecimento de uma descontinuidade no diagrama de bifurcação, exibido pela Figura 5.147. Estas transformações descontínuas são, geralmente, causadas pela interação com atratores periódicos e não periódicos instáveis. Na Figura 5.149 podem ser vistas janelas de estabilidade com períodos de oscilação iguais a 6, 10 e 12. A Figura 5.151 exibe uma simulação que, embora obtida na mesma faixa paramétrica da Figura 5.149, apresenta comportamentos dinâmicos diferenciados. Essa diferença na dinâmica do sistema foi detectada através de uma simulação, variando-se o parâmetro D no sentido crescente. Nela, observa-se a presença de uma solução periódica de período 3, que não aparece na simulação referente à Figura 5.149, para uma mesma faixa paramétrica de D . As duas simulações, relativas às Figura 5.149 e Figura 5.151, estão sobrepostas na Figura 5.152. A órbita de período 3 pode ser vista separadamente na Figura 5.153.

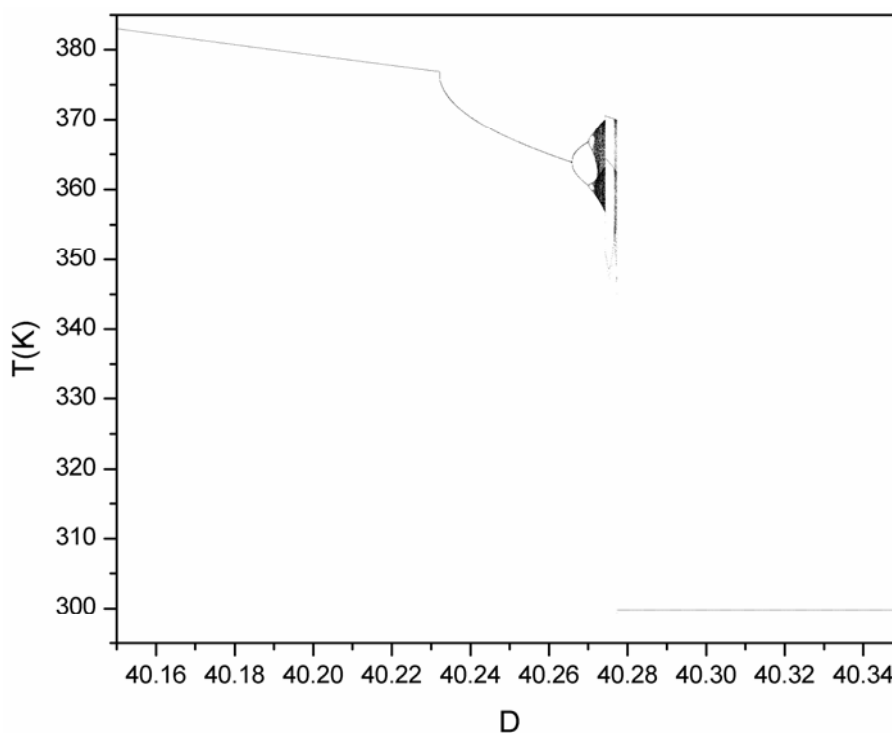


Figura 5.146 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 22).

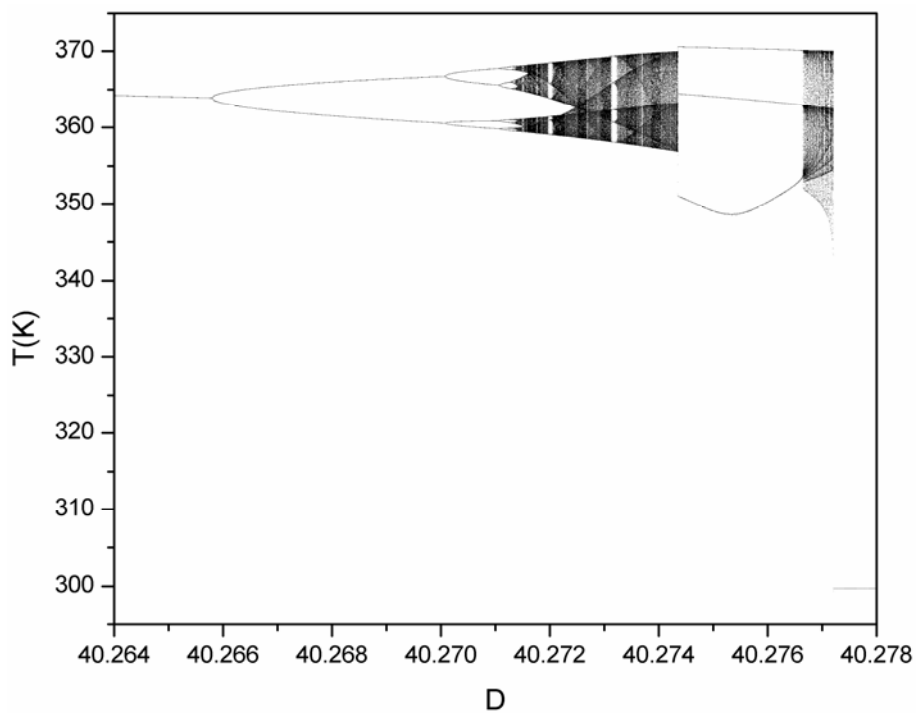


Figura 5.147 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 22).

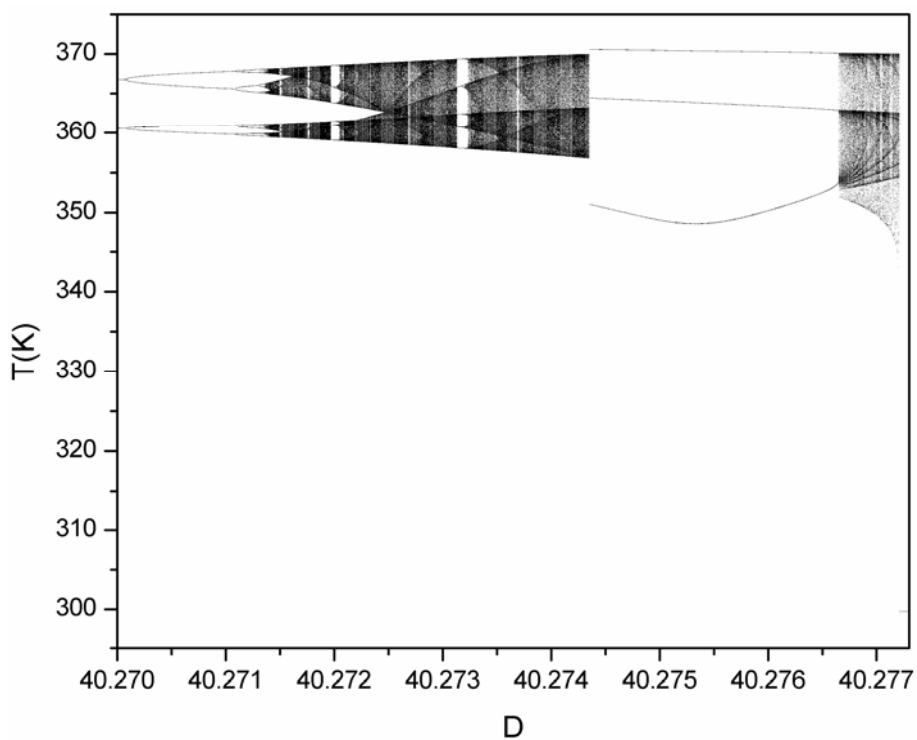


Figura 5.148 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 22).

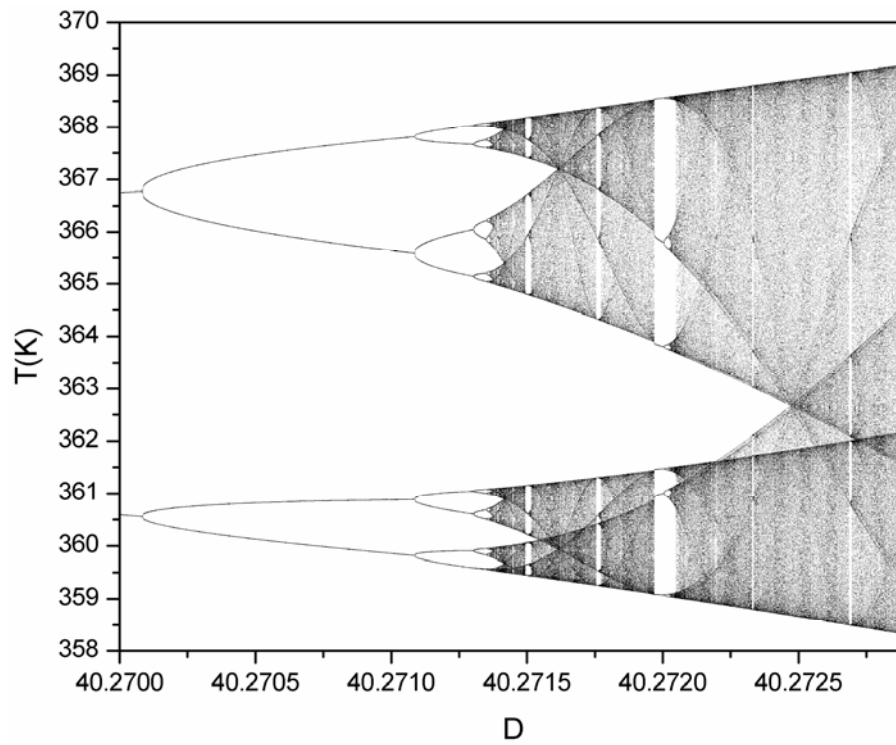


Figura 5.149 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 22).

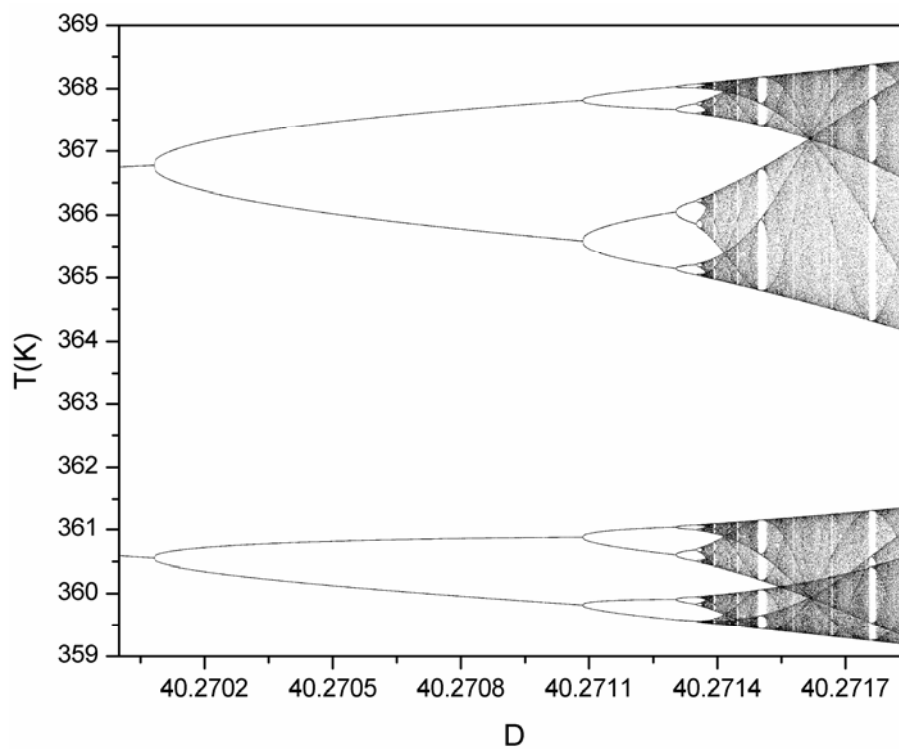


Figura 5.150 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 22).

É muito importante ressaltar que os diagramas de bifurcação mostram somente as soluções estáveis. Porém, sabe-se que existem infinitas órbitas instáveis na região dos atratores caóticos. Este fato pode ser explorado em situações diversas, principalmente quando se trata de controle de caos. De fato, as órbitas periódicas instáveis constituem um invariante dinâmico fundamental, exercendo um papel essencial em diversos tipos de respostas dinâmicas e influenciando a estrutura básica do caos.

A Figura 5.152 mostra que, próximo ao valor do parâmetro $D=40,2717$, a órbita de período 3 desaparece, permanecendo somente o comportamento caótico. Esse fenômeno é chamado de crise e pode acontecer por motivos diferenciados. Uma das possíveis causas é a aproximação da órbita periódica a uma distância infinitesimal do atrator caótico, fazendo com que as soluções periódicas colidam com as soluções caóticas, o que resulta no desaparecimento da órbita de período 3. Todavia, para se ter certeza de que a crise ocorreu por este motivo, seriam necessários estudos mais aprofundados que fogem do objetivo do presente trabalho.

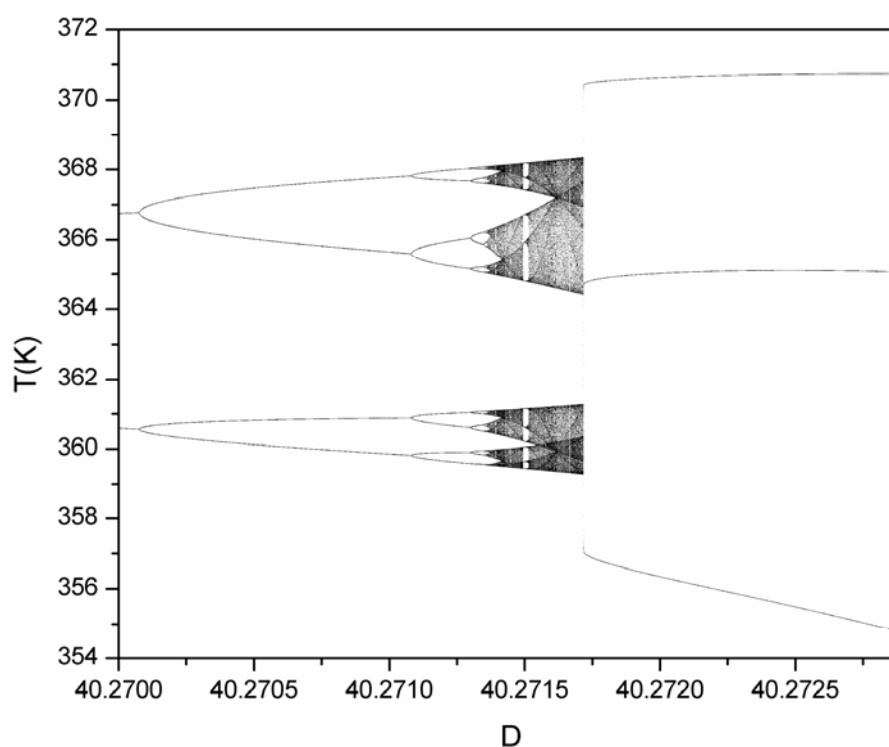


Figura 5.151 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 22).

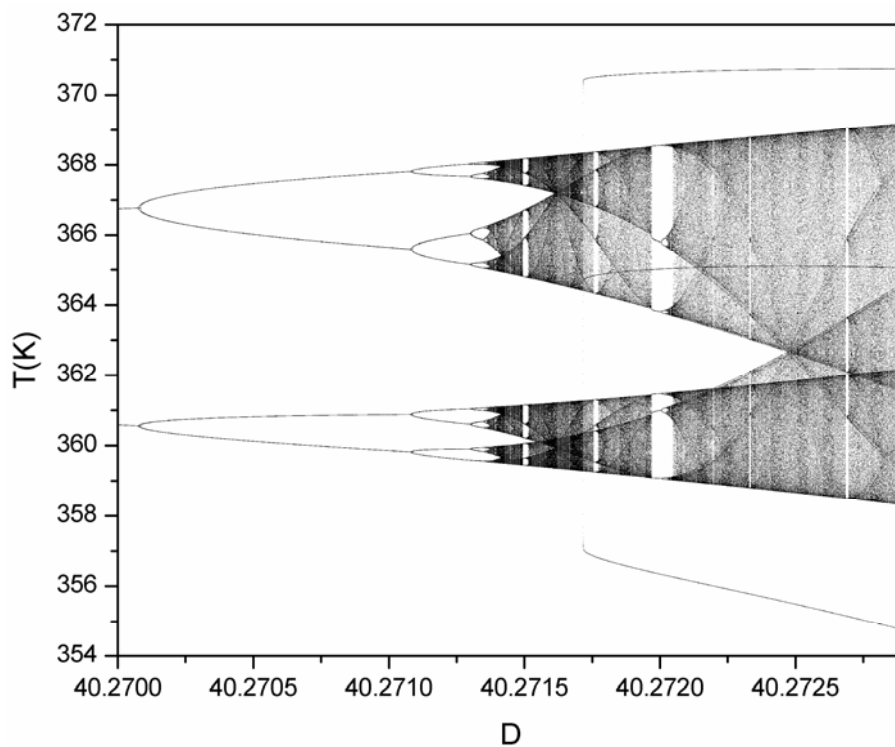


Figura 5.152 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T : sobreposição da Figura 5.149 e Figura 5.151 (Caso 22).

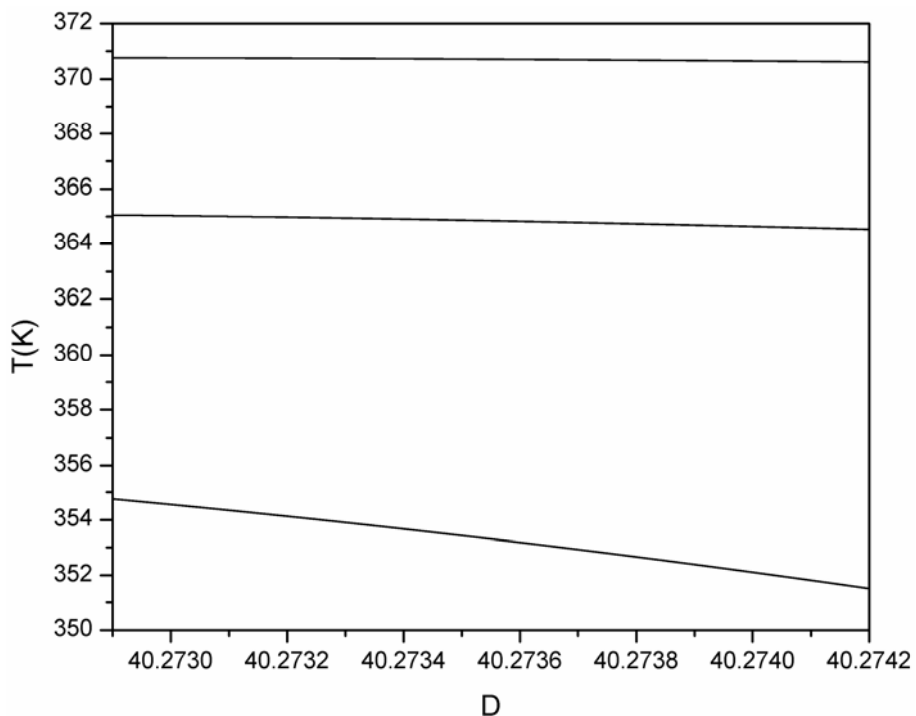


Figura 5.153 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T : órbita periódica de período 3 (Caso 22).

Nas Figura 5.154 – Figura 5.158, mostram-se simulações dinâmicas do reator realizada com o valor do parâmetro $D=40,2725$, mantendo-se as condições paramétricas do Caso 22, com o objetivo de se investigar melhor os fenômenos dinâmicos presentes neste caso. As Figura 5.154a e Figura 5.154d mostram a evolução da resposta do sistema no tempo para a solução caótica e a solução periódica. As Figura 5.154b e Figura 5.154e exibem as respostas nos planos de fases em relação à concentração de monômero para a solução caótica e periódica. As Figura 5.154c e Figura 5.154f apresentam as respostas nos planos de fase, em relação à concentração de iniciador, para o caos e a órbita periódica. As simulações apresentadas nessas figuras confirmam a existência da órbita periódica e da solução caótica, caracterizando uma multiplicidade de soluções dinâmicas no problema estudado. Pode-se observar na Figura 5.154d que os valores dos 3 mínimos de temperatura da solução periódica conferem com as temperaturas encontradas na Figura 5.151 para o parâmetro $D=40,2725$. As Figura 5.154a, Figura 5.154b e Figura 5.154c confirmam a presença do caos e as Figura 5.154d, Figura 5.154e e Figura 5.154f ratificam a existência do comportamento oscilatório com período 3.

As Figura 5.155 e Figura 5.156 mostram a sobreposição das simulações dinâmicas do reator, onde a curva em preto representa o caos e a curva em vermelho refere-se ao comportamento periódico, para uma simulação que retrata a evolução da temperatura no tempo com o parâmetro $D=40,2725$. A Figura 5.156 ilustra a mesma simulação que a Figura 5.155, porém com uma variação de tempo menor, propiciando uma melhor visualização dos picos de temperatura, tanto para as oscilações periódicas quanto para o caos. Nas Figura 5.157 e Figura 5.158 encontram-se sobreposições das simulações dinâmicas do reator para o parâmetro $D=40,2725$. Nelas são visualizados, respectivamente, os planos de fases em relação à concentração de monômero e de iniciador. Pode-se observar nessas figuras a presença simultânea da órbita de período 3 em meio à solução caótica. Essas simulações comprovam o comportamento complexo verificado na Figura 5.152, acrescentando informações preciosas acerca do grau de complexidade da dinâmica do reator contínuo de polimerização em solução via radicais livres, estudado neste presente trabalho.

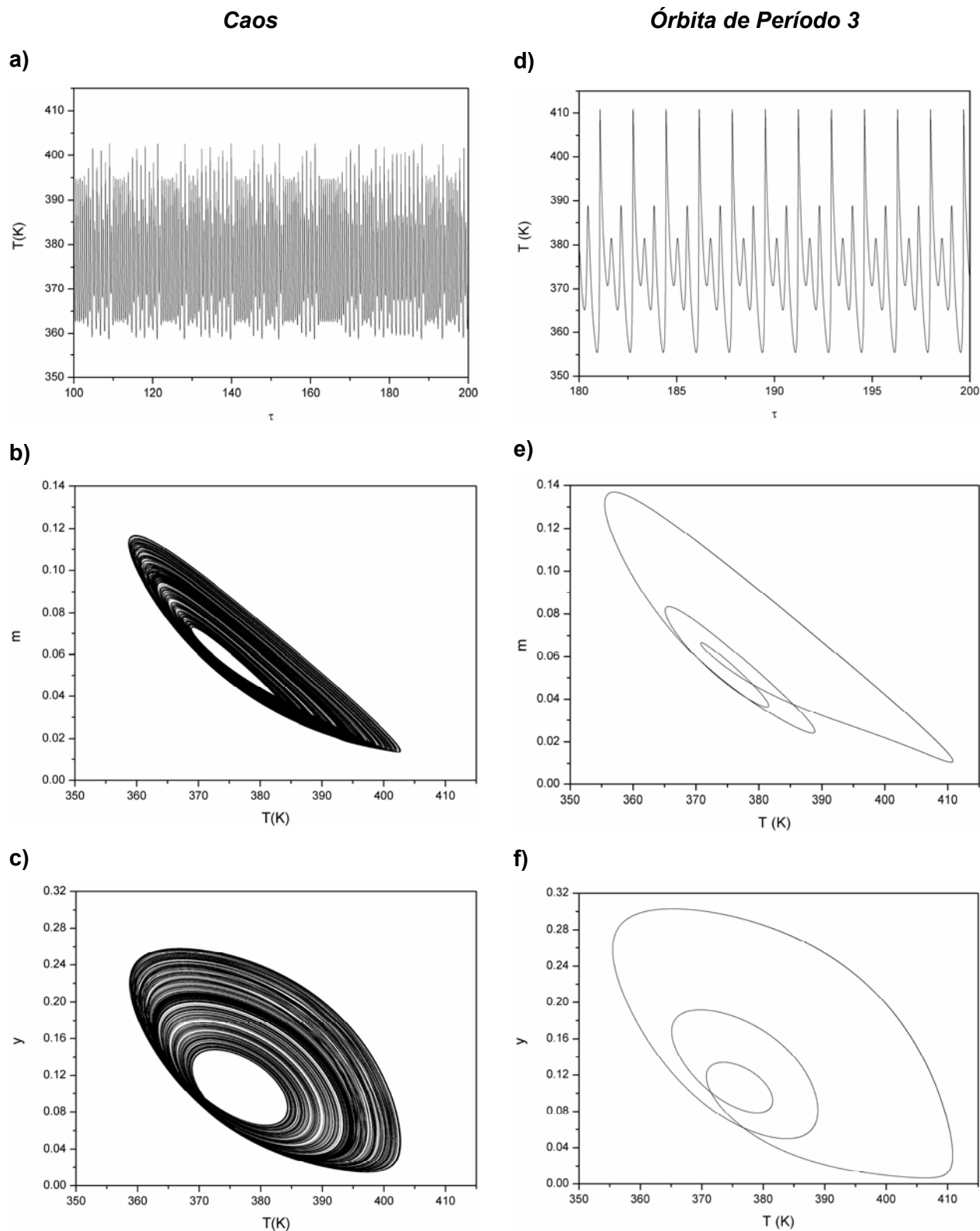


Figura 5.154 – Simulação dinâmica do reator com parâmetro $D=40,2725$: evolução no tempo (a,d), planos de fases em relação à concentração de monômero e à temperatura (b,e) e à concentração de iniciador e à temperatura (c,f) (Caso 22).

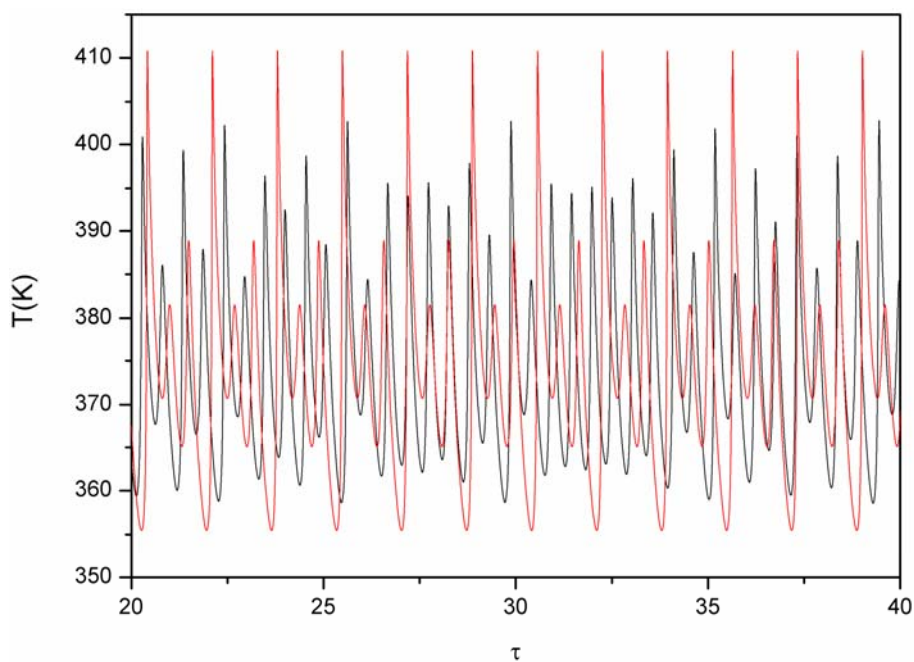


Figura 5.155 – Sobreposição das simulações dinâmicas do reator contendo o caos e órbita de período 3 para parâmetro $D=40,2725$ (– caos, – órbita periódica) (Caso 22).

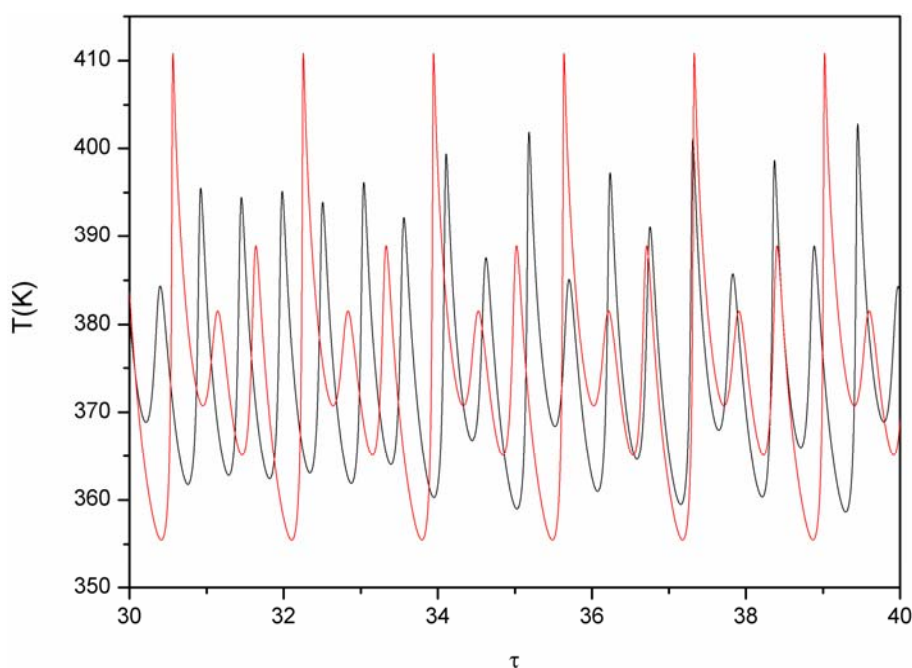


Figura 5.156 – Zum da sobreposição das simulações dinâmicas do reator contendo o caos e órbita de período 3 para parâmetro $D=40,2725$ (– caos, – órbita periódica) (Caso 22).

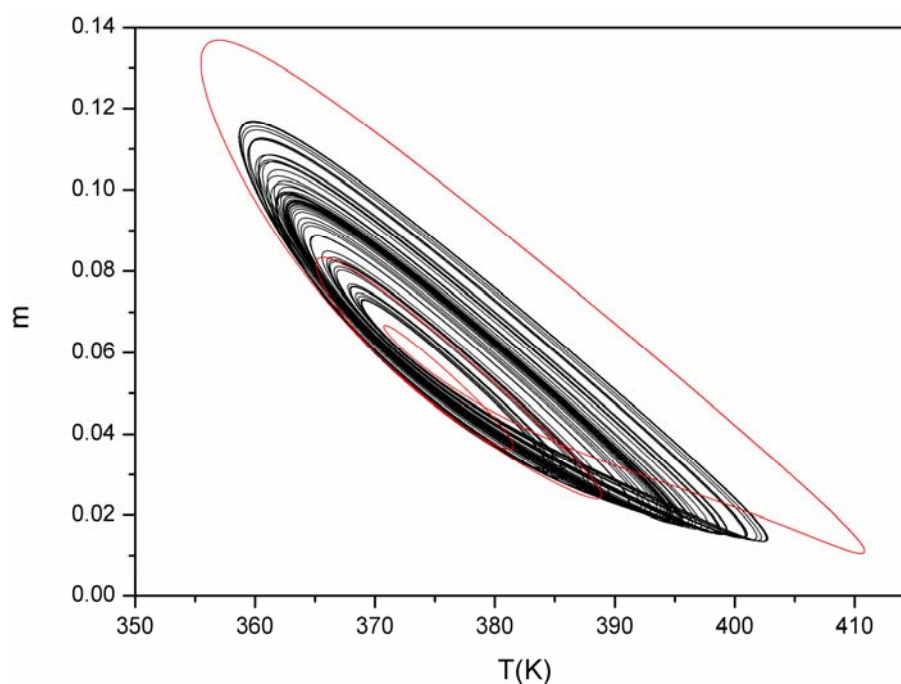


Figura 5.157 – Sobreposição das simulações dinâmicas do reator contendo o caos e órbita de período 3 para parâmetro $D=40,2725$: plano de fases em relação à concentração de monômero e à temperatura (– caos, – órbita periódica) (Caso 22).

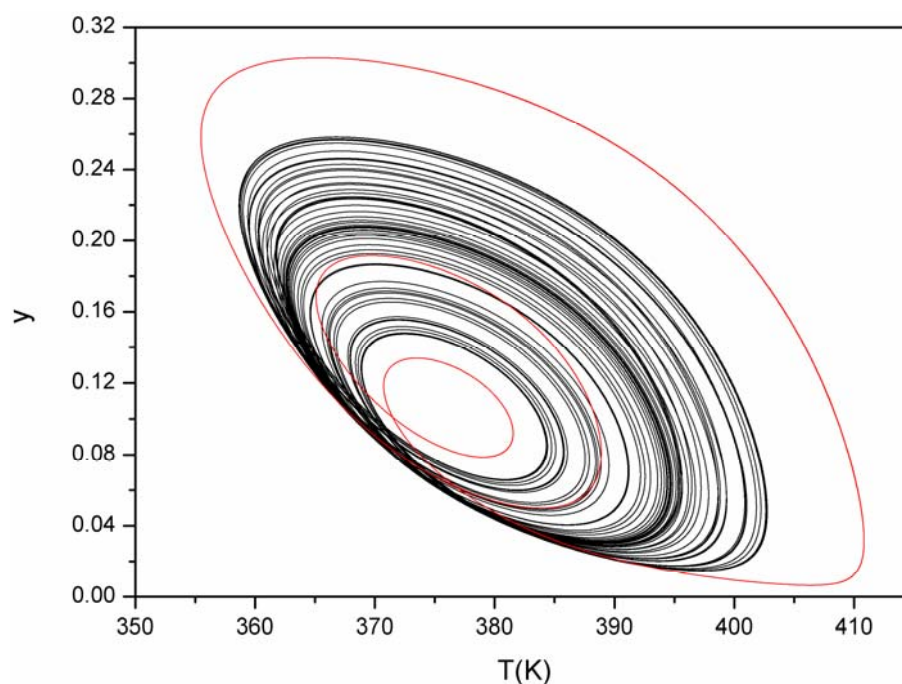


Figura 5.158 – Sobreposição das simulações dinâmicas do reator contendo o caos e órbita de período 3 para parâmetro $D=40,2725$: plano de fases em relação à concentração de iniciador e à temperatura (– caos, – órbita periódica) (Caso 22).

A continuação a dois parâmetros dos pontos de bifurcação do tipo Hopf pode ser vista na Figura 5.159, enquanto a continuação a dois parâmetros dos pontos de duplicação periódica encontra-se na Figura 5.160. Essas duas continuações estão sobrepostas na Figura 5.161, que destaca a diferença existente entre os espaços dos parâmetros, evidenciando o quão menor é a região paramétrica onde comportamentos complexos ocorrem.

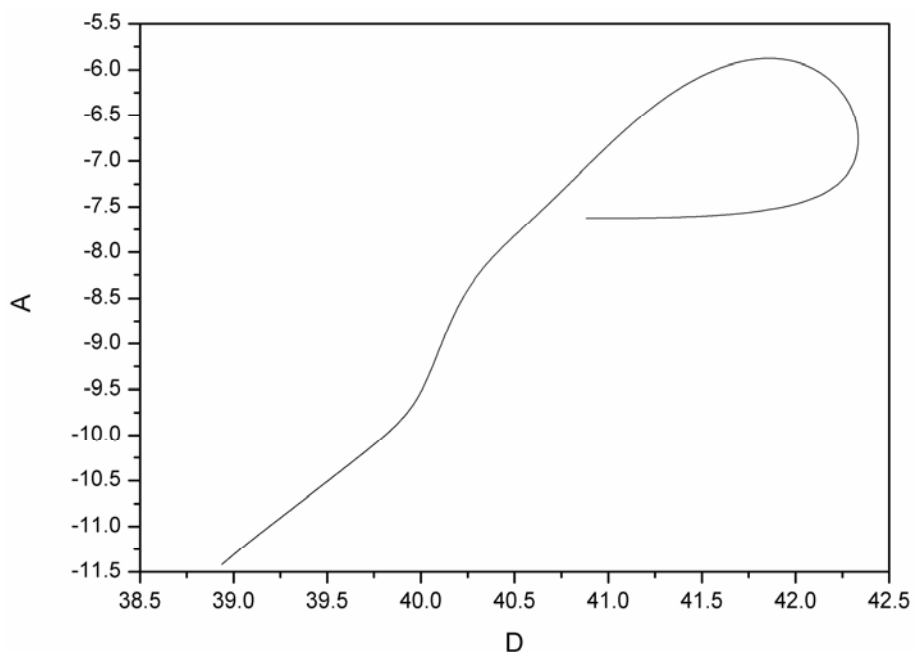


Figura 5.159 – Continuação a dois parâmetros dos HBs (Caso 22).

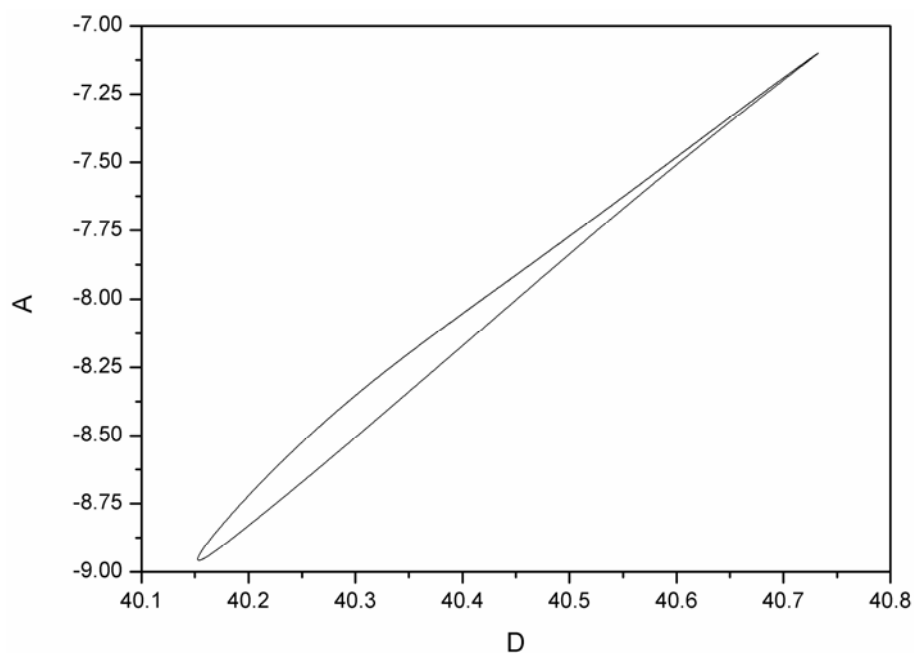


Figura 5.160 – Continuação a dois parâmetros dos PDs (Caso 22).

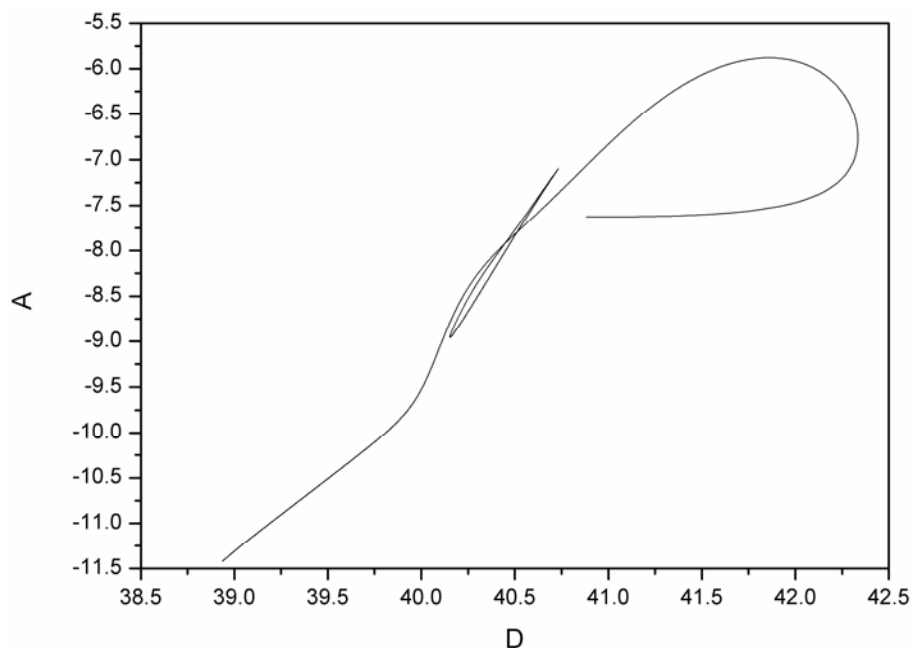


Figura 5.161 – Continuação a dois parâmetros dos HBs e PDs (Caso 22).

5.2.11. CASO 49

A evolução dinâmica da resposta da temperatura do sistema encontra-se na Figura 5.162. Mantendo a temperatura do reator como parâmetro de referência, as Figura 5.163 e Figura 5.164 exibem as respostas no plano de fases em relação à concentração de monômero, enquanto a Figura 5.165 mostra o plano de fases em relação à concentração de iniciador. Essas figuras mostram com muita clareza que nas condições paramétricas do Caso 49 o reator apresenta um comportamento oscilatório com oscilações de período 3, o que é um forte indicativo da presença de fenômenos dinâmicos mais complexos (LI e YORKE, 1975).

Os resultados das simulações dos diagramas de soluções periódicas e dos diagramas de bifurcação para o presente caso estão apresentados, respectivamente, nas Figura 5.166 – Figura 5.168 e Figura 5.169 – Figura 5.174. Os diagramas de soluções periódicas mostram que, quando ocorrem múltiplas duplicações de período, surge um grande número de soluções periódicas instáveis. Dessa forma, as cascatas de duplicação passam a apresentar muitas soluções instáveis, que podem levar ao comportamento caótico do sistema. É possível visualizar o comportamento dinâmico dos máximos de temperatura do reator nas Figura 5.166, Figura 5.167 e Figura 5.169; porém, devido à presença de erros de amostragem no cálculo dos máximos, o estudo dinâmico do reator baseou-se na dinâmica dos mínimos de temperatura do reator.

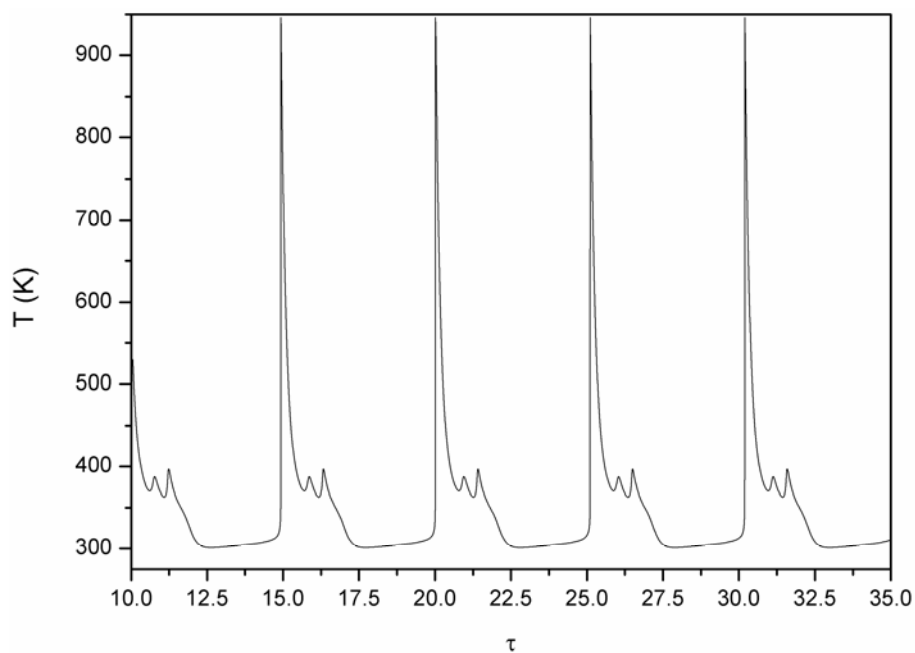


Figura 5.162 – Simulação dinâmica do reator (Caso 49).

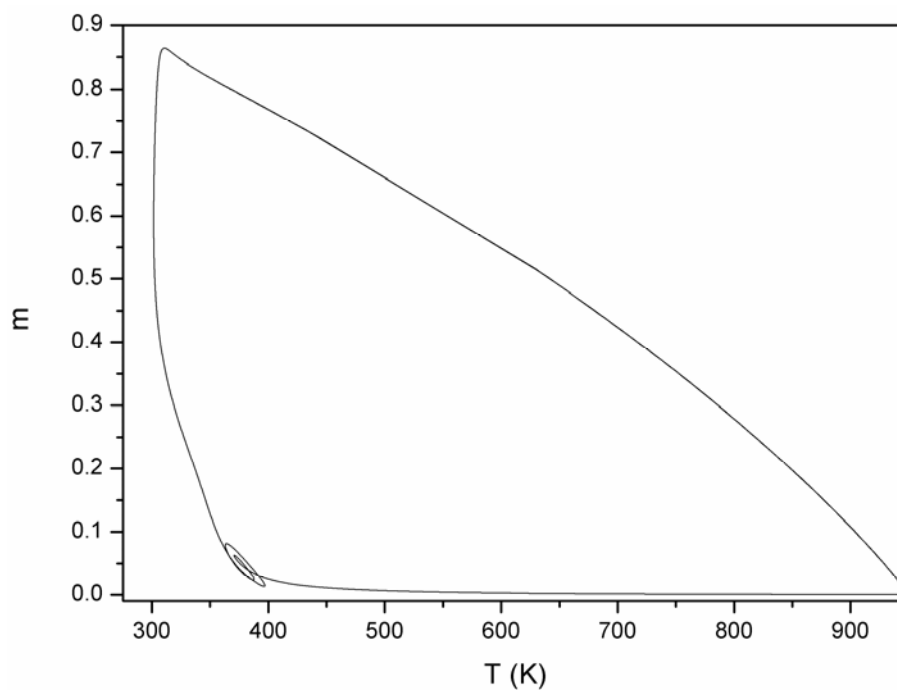


Figura 5.163 – Plano de fases em relação à concentração de monômero e à temperatura (Caso 49).

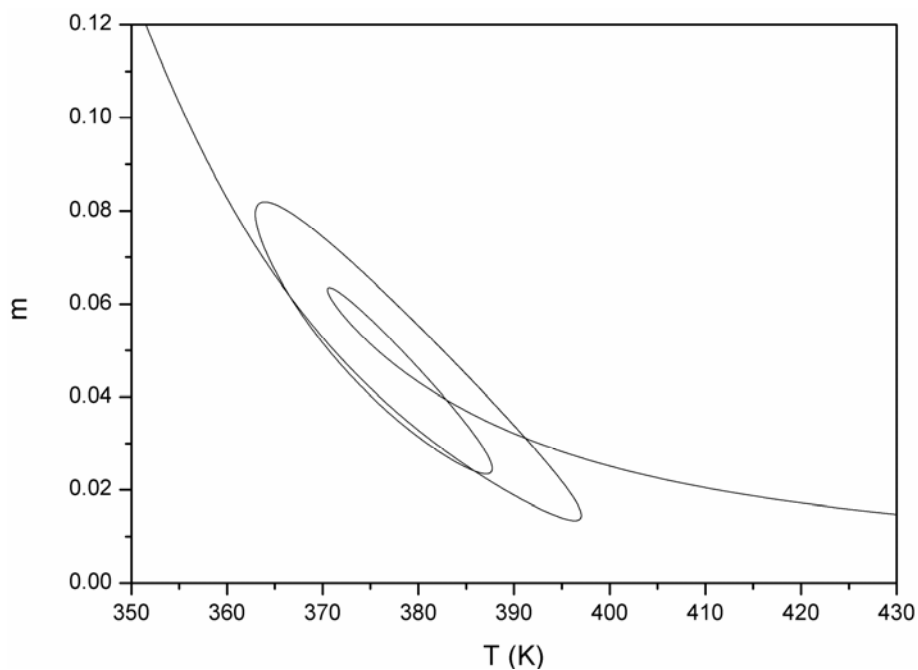


Figura 5.164 – Plano de fases em relação à concentração de monômero e à temperatura (zum) (Caso 49).

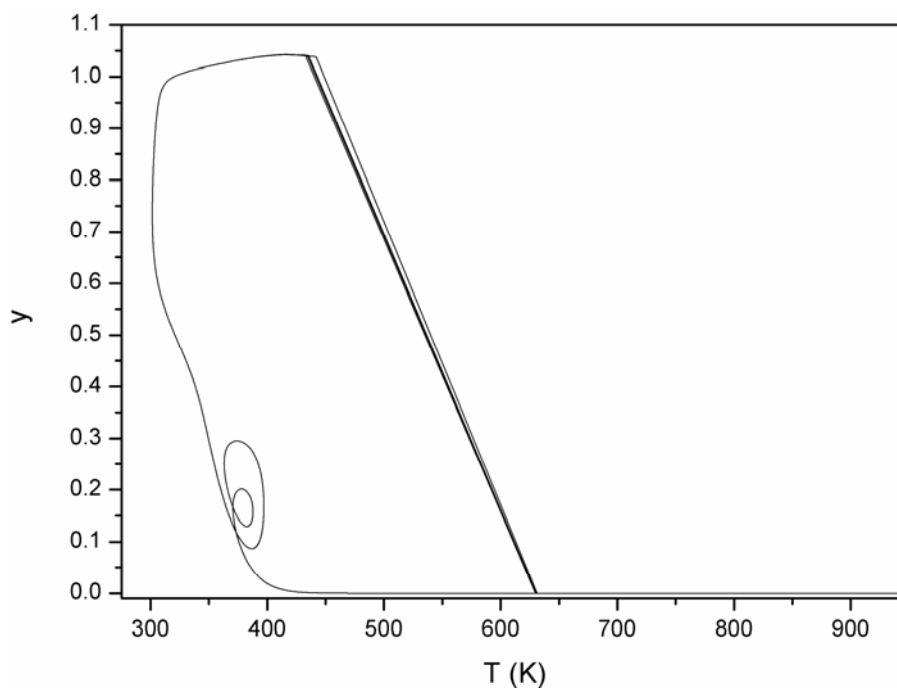
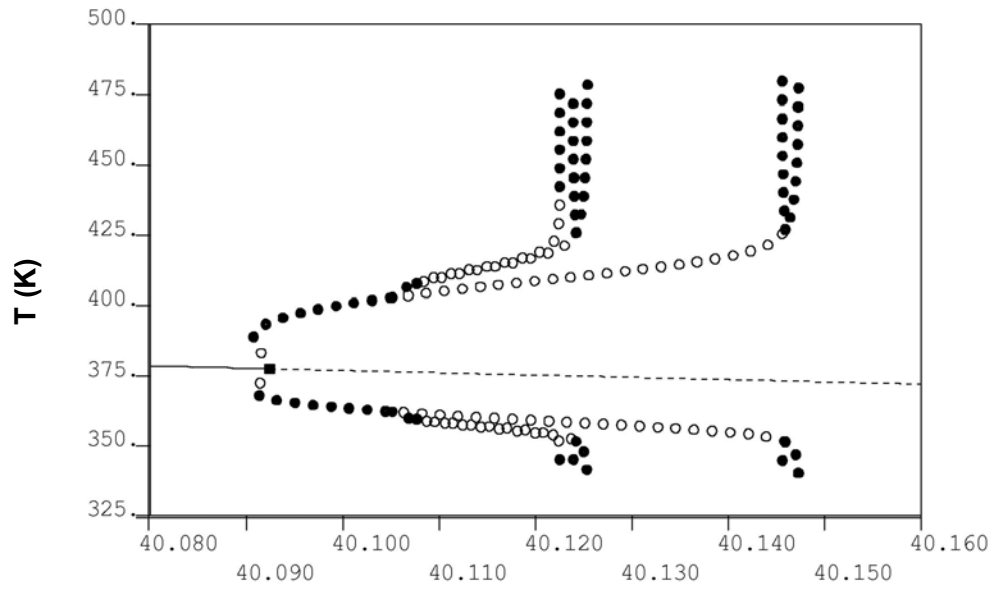
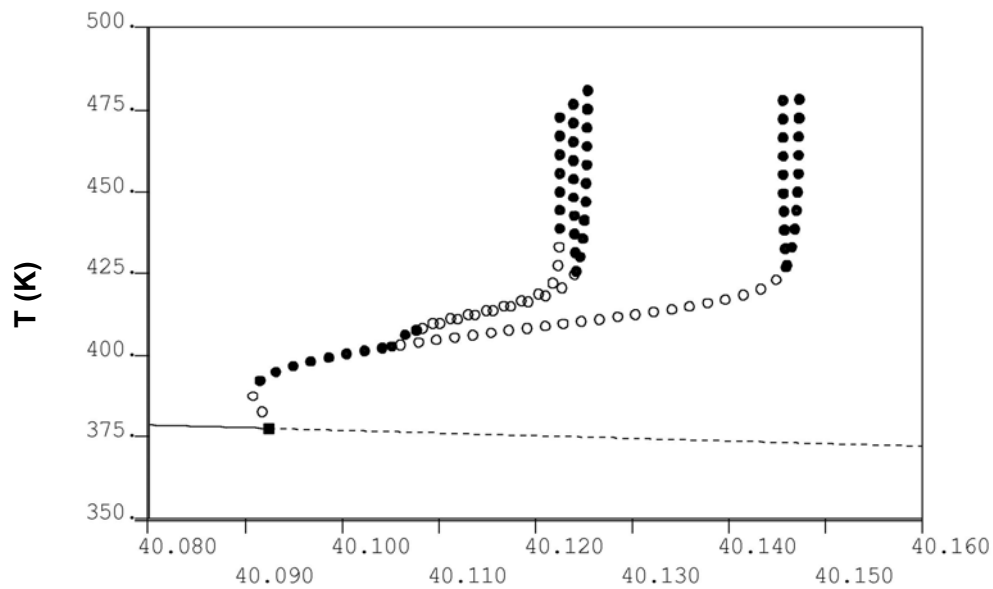


Figura 5.165 – Plano de fases em relação à concentração de iniciador e à temperatura (Caso 49).



D

Figura 5.166 – Diagrama de bifurcação com as soluções periódicas (Caso 49).



D

Figura 5.167 – Diagrama de bifurcação com as soluções periódicas referentes aos valores máximos de temperatura do reator (Caso 49).

Sequências típicas de bifurcações dinâmicas do sistema são encontradas nos diagramas de bifurcação, que mostram o comportamento dos mínimos de temperatura do reator, respeitando-se as condições paramétricas do Caso 49 na faixa do parâmetro D igual a $40,08 \leq D \leq 40,17$. Ao analisar as simulações ilustradas nas Figura 5.168 e Figura 5.172, verifica-se a perda da estabilidade do ramo de soluções estacionárias e o surgimento de uma bifurcação do tipo Hopf quando o parâmetro $D=40,0940$, levando o sistema a oscilar. Conforme mostram as Figura 5.172 e Figura 5.170, este ramo principal de soluções periódicas sofre uma duplicação de período em $D=40,1083$ (oscilação com período dois) e uma duplicação periódica reversa em $D=40,1542$. Investigando-se o ramo de soluções periódicas, referente à primeira duplicação do ramo original ($D=40,1083$), identifica-se que o mesmo sofre uma duplicação periódica em $D=40,1112$, passando a oscilar com período 4, e outra duplicação periódica reversa em $D=40,1297$. Pode-se observar na Figura 5.173 que o ramo de soluções periódicas que surge através do PD em $D=40,1112$ duplica em $D=40,1118$, passando a oscilar com período 8, e em $D=40,1278$ ocorre uma duplicação reversa. Uma sequência de bifurcações ocorre no reator, levando o sistema a oscilar com períodos cada vez maiores, atingindo o comportamento caótico.

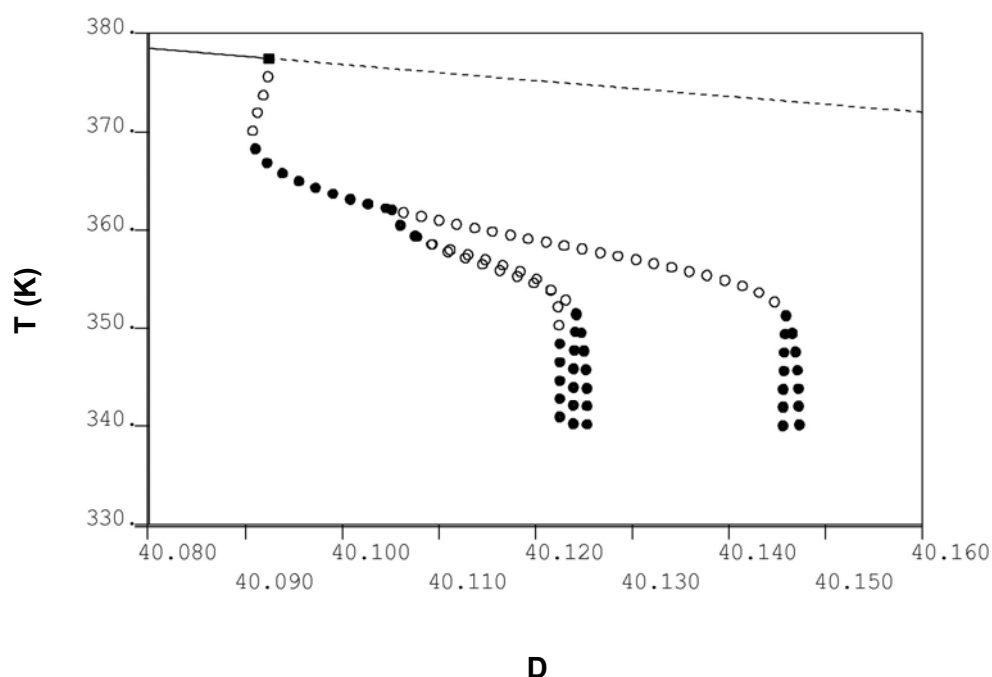


Figura 5.168 – Diagrama de bifurcação com as soluções periódicas referentes aos valores mínimos de temperatura do reator (Caso 49).

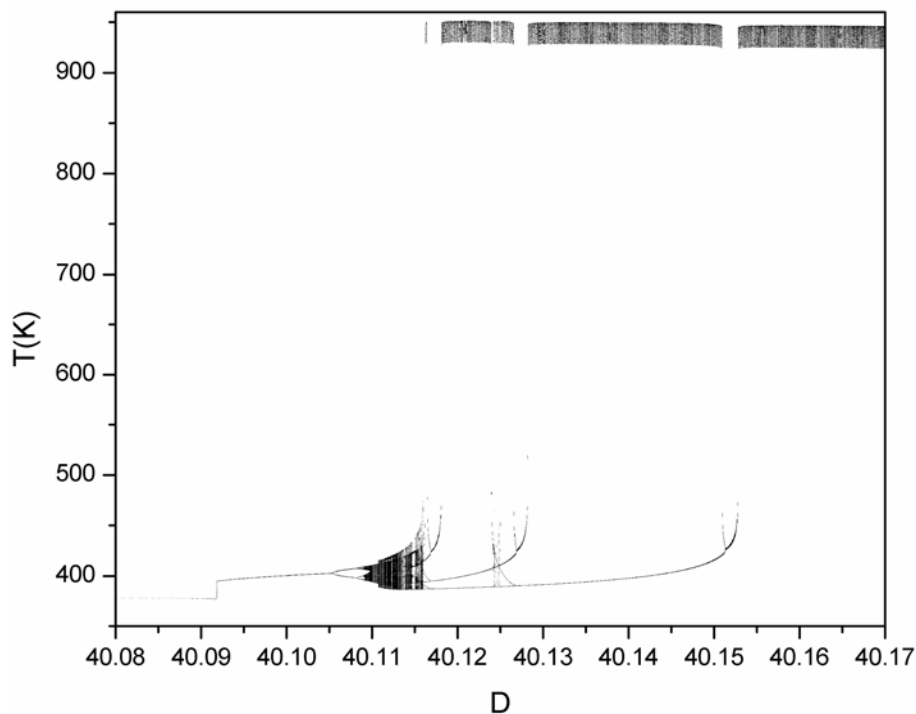


Figura 5.169 – Diagrama de bifurcação referente aos valores máximos de T (Caso 49).

Uma grande variedade de respostas dinâmicas pode ser identificada com auxílio desses diagramas. A Figura 5.170 mostra que o sistema apresenta uma resposta oscilatória com período simples na faixa do parâmetro $40,0940 \leq D < 40,1083$. Segundo a Figura 5.172, ocorre uma bifurcação e o reator passa a oscilar com período dois para os valores do parâmetro $40,1083 \leq D < 40,1112$, bifurcando novamente em $D=40,1112$ e passando a oscilar com período quatro, até o valor do parâmetro $D=40,1118$ (Figura 5.173). A partir deste valor do parâmetro D, o sistema sofre sucessivas bifurcações, formando uma cascata de duplicação que leva ao caos.

A Figura 5.170 permite visualizar as sucessivas bifurcações do tipo duplicação de período reversa, na faixa paramétrica $40,1196 \leq D \leq 40,1542$, que eliminam o caos, fazendo com que a temperatura do reator retorne a uma dinâmica menos complexa.

O aparecimento de janelas de periodicidade no meio da região caótica pode ser visualizado na Figura 5.173, que exibe janelas de estabilidade com períodos de oscilação iguais a 6, 10 e 12.

A Figura 5.174 mostra um grande número de crises. É a partir de uma crise que o sistema entra e sai das múltiplas janelas de estabilidade que se formam em meio ao caos.

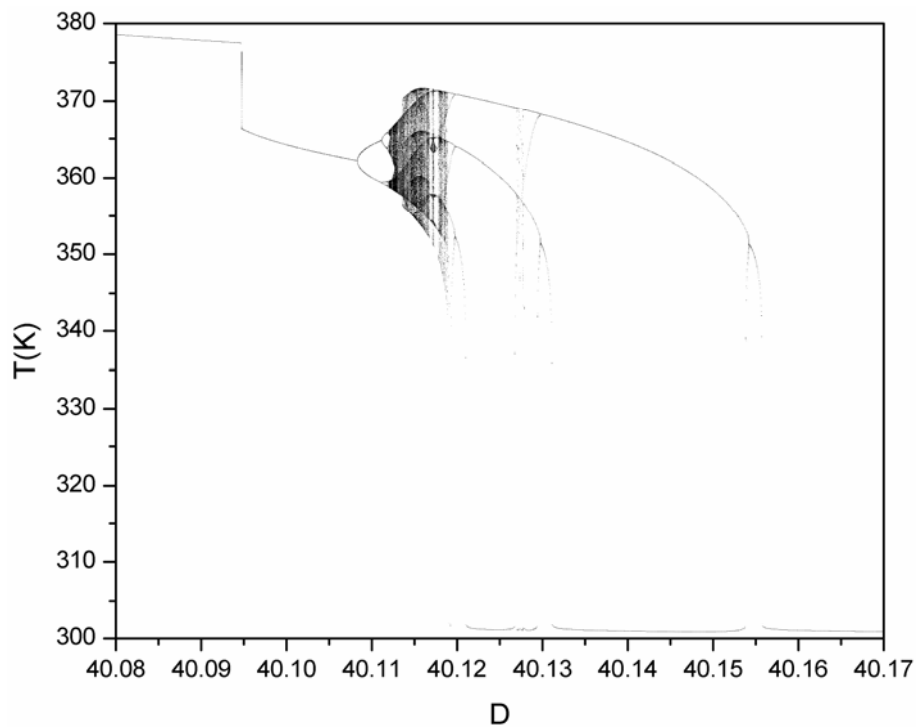


Figura 5.170 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 49).

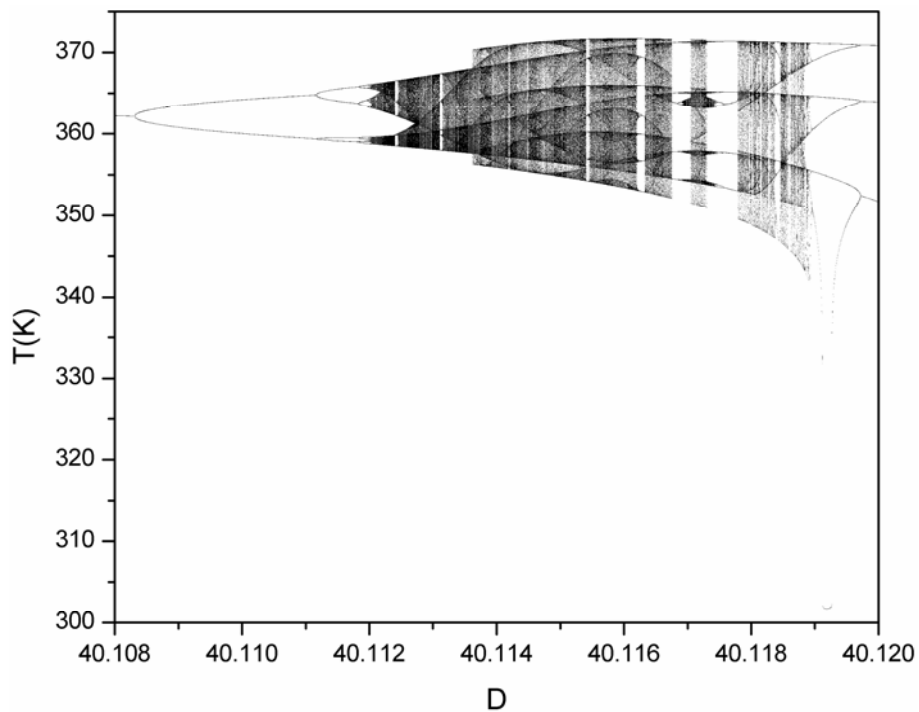


Figura 5.171 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 49).

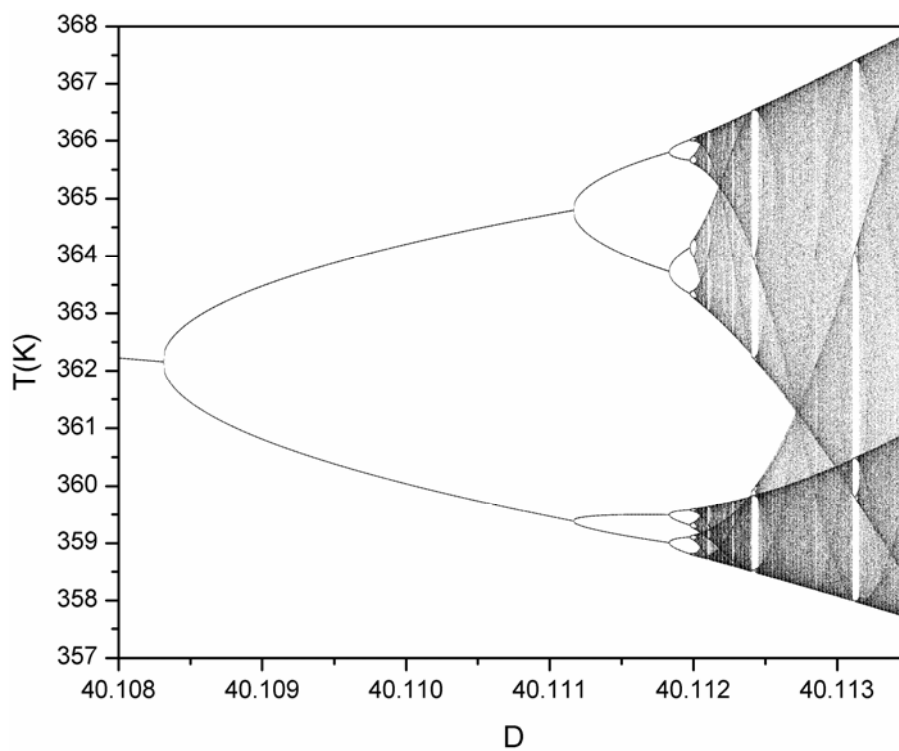


Figura 5.172 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 49).

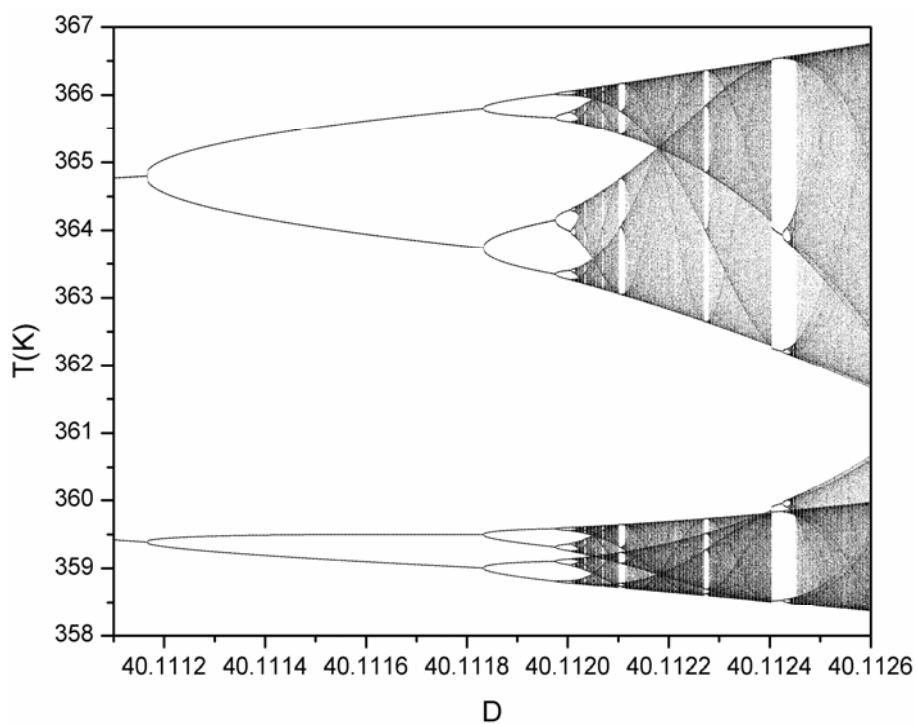


Figura 5.173 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 49).

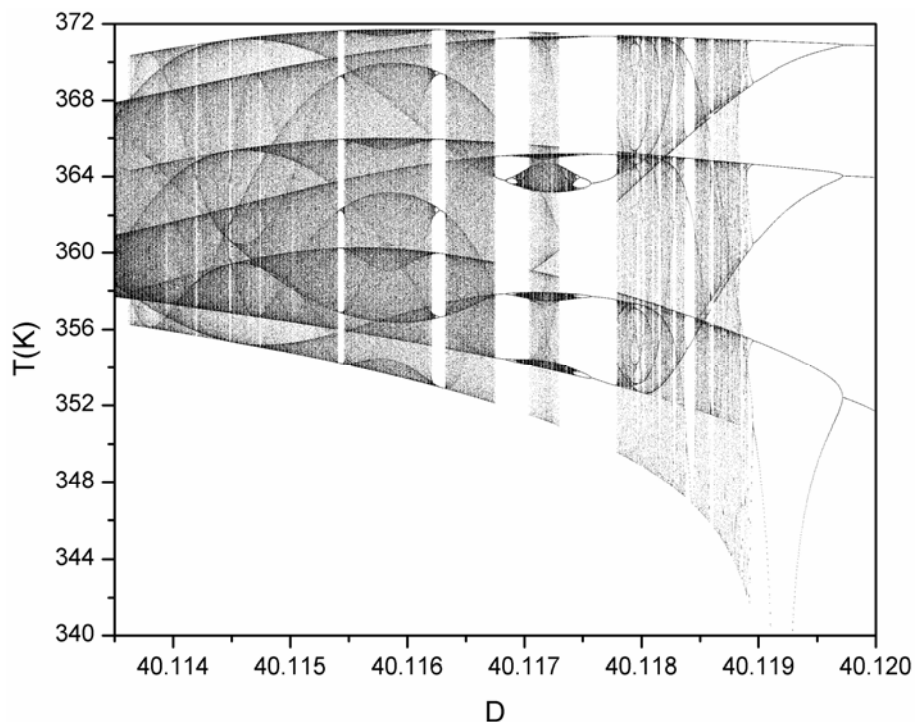


Figura 5.174 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 49).

A Figura 5.175 exibe a continuação a dois parâmetros dos pontos de bifurcação do tipo Hopf. A continuação a dois parâmetros dos pontos de duplicação periódica está na Figura 5.176. Sobrepõem-se essas duas curvas na Figura 5.177, verificando-se o quão menor é a região paramétrica onde comportamentos complexos ocorrem.

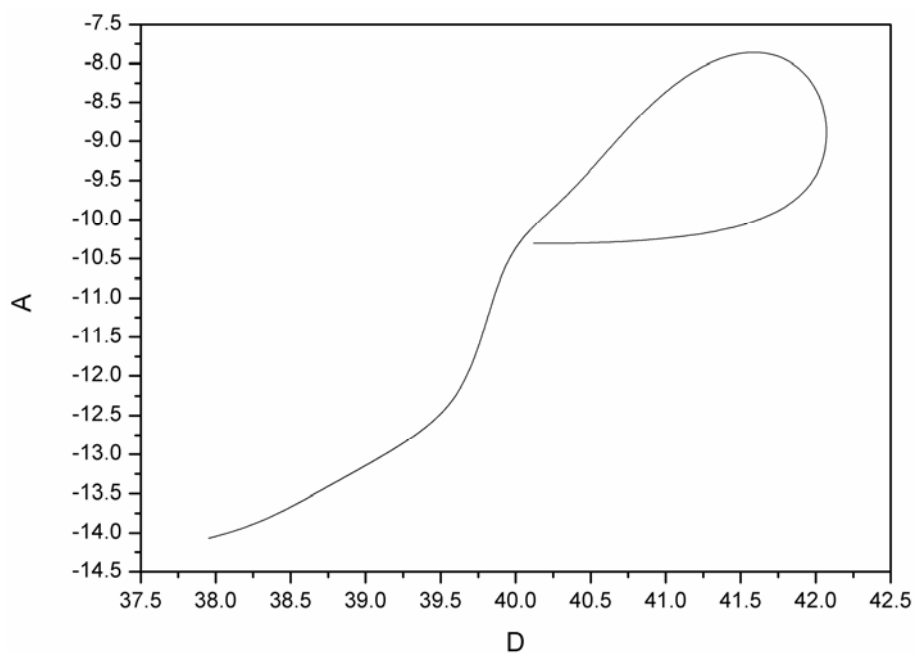


Figura 5.175 – Continuação a dois parâmetros dos HBs (Caso 49).

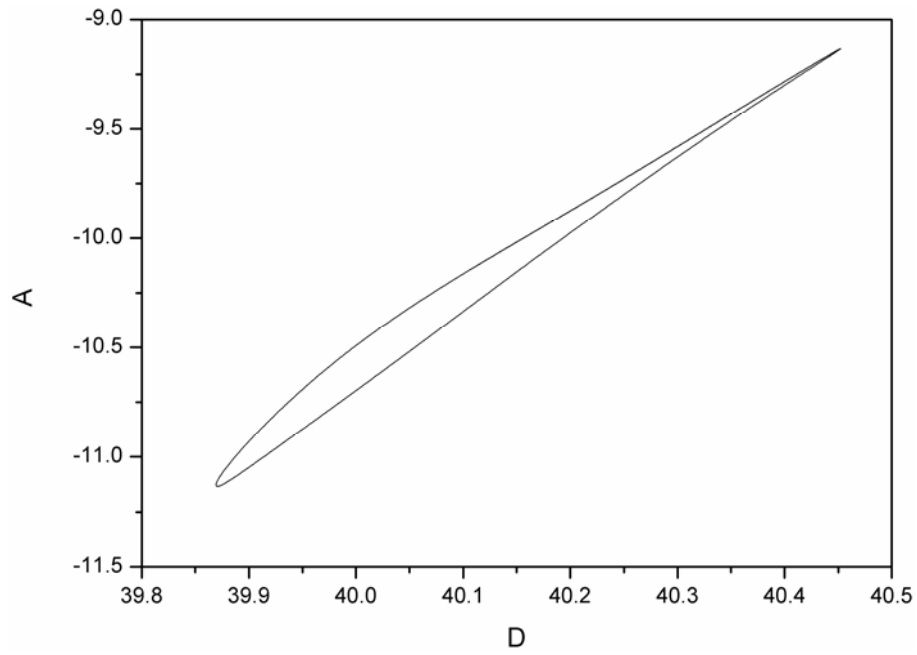


Figura 5.176 – Continuação a dois parâmetros dos PDs (Caso 49).

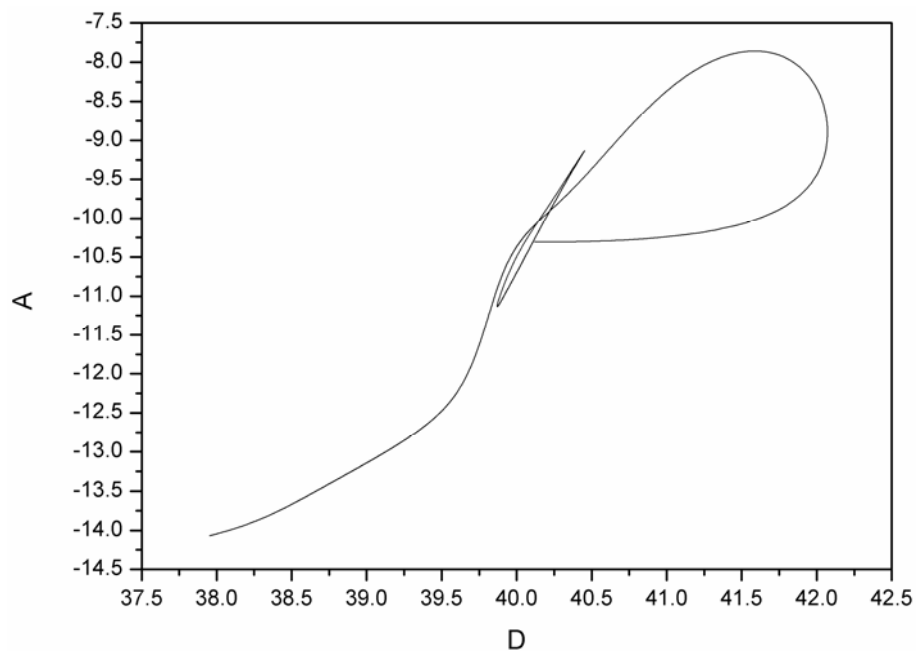


Figura 5.177 – Continuação a dois parâmetros dos HBs e PDs (Caso 49).

5.2.12. CASO 4

A evolução dinâmica da resposta do sistema está ilustrada na Figura 5.178, enquanto as respostas no plano de fases encontram-se nas Figura 5.179 e Figura 5.180. Essas Figuras mostram que, nas condições paramétricas do Caso 4, o reator apresenta um comportamento oscilatório com período 4. Os períodos podem ser contados, tanto pelos picos de temperatura da Figura 5.178, quanto pelo número de curvas presente nos planos de fases.

Os diagramas de soluções periódicas e os diagramas de bifurcação para este caso podem ser vistos nas Figura 5.181 – Figura 5.183 e Figura 5.184 – Figura 5.189. A cascata de duplicação periódica encontrada na Figura 5.181 mostra a presença de muitas órbitas periódicas instáveis, que têm origem nas sucessivas bifurcações que tornam o sistema mais complexo.

Bifurcações dinâmicas típicas do sistema podem ser visualizadas nos diagramas de bifurcação, que mostram o comportamento dos mínimos de temperatura do reator através dos diagramas de bifurcação, respeitando-se as condições paramétricas e considerando-se uma faixa do parâmetro D igual a $40,04 \leq D \leq 40,10$.

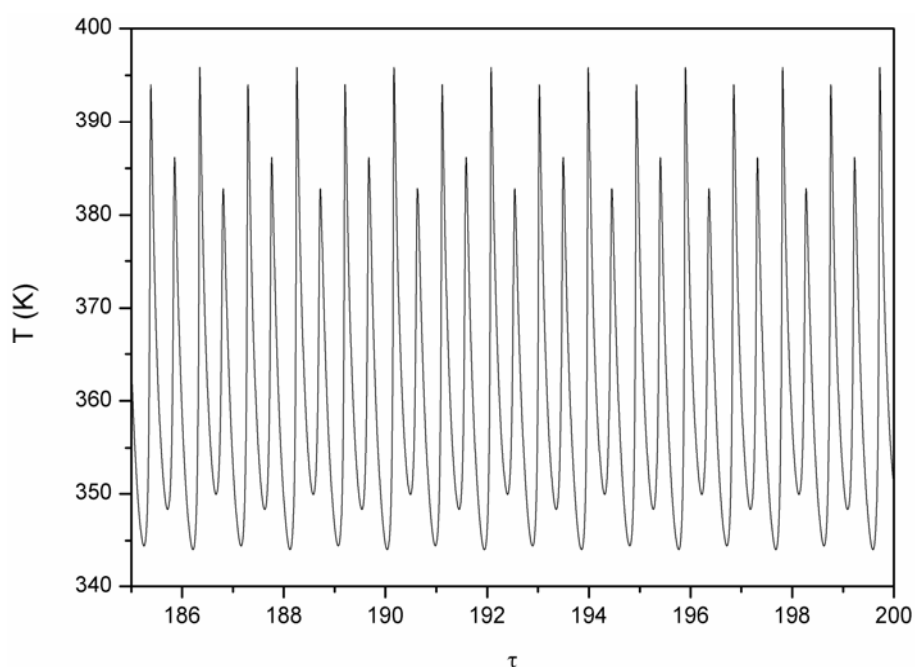


Figura 5.178 – Simulação dinâmica do reator (Caso 4).

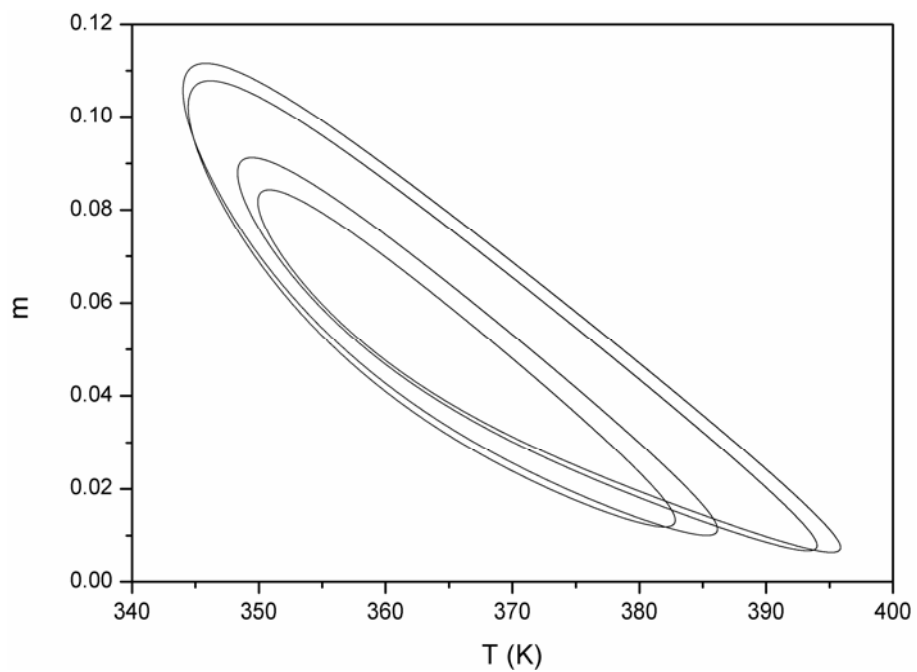


Figura 5.179 – Plano de fases em relação à concentração de monômero e à temperatura (Caso 4).

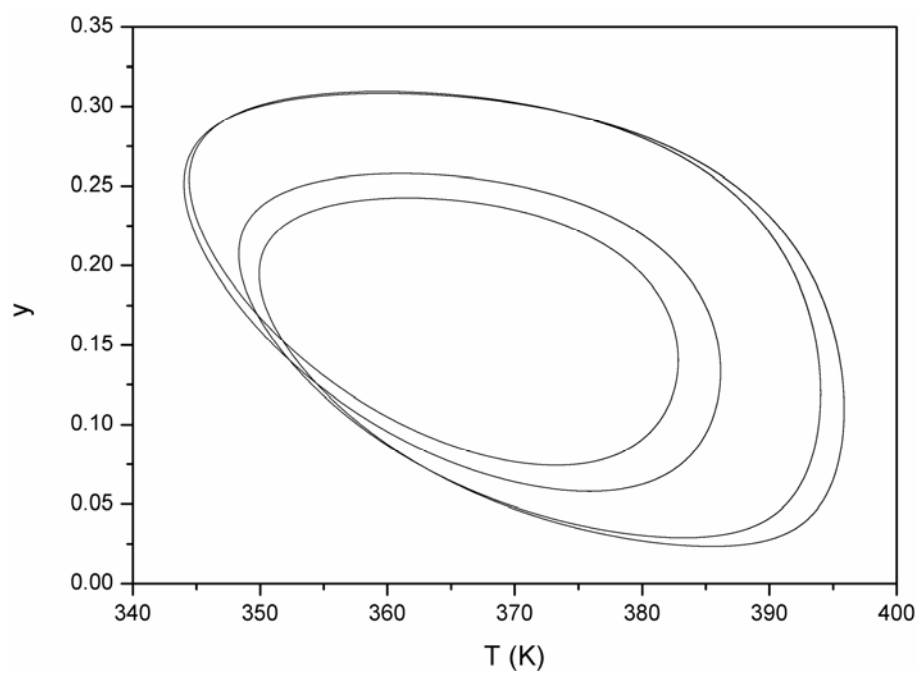
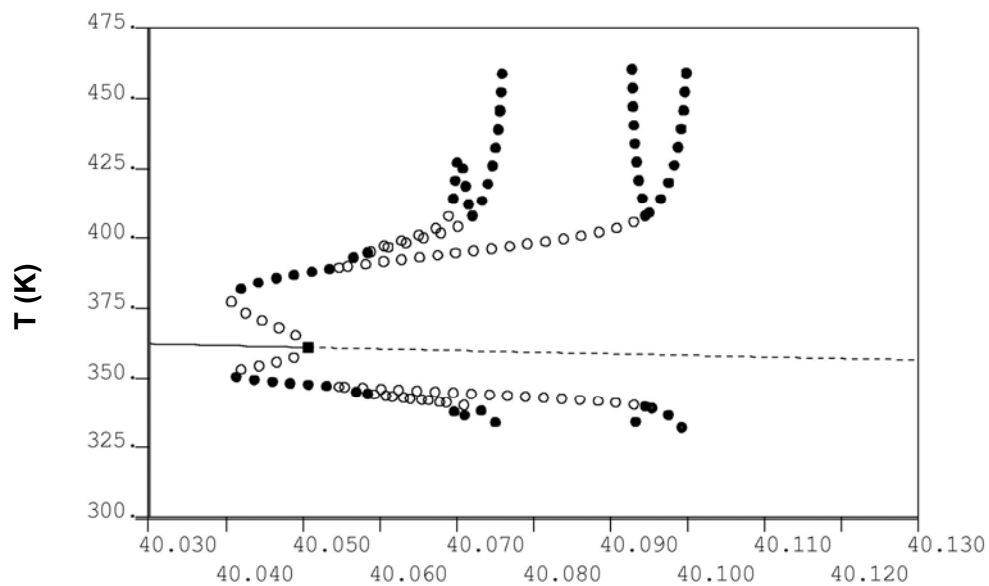
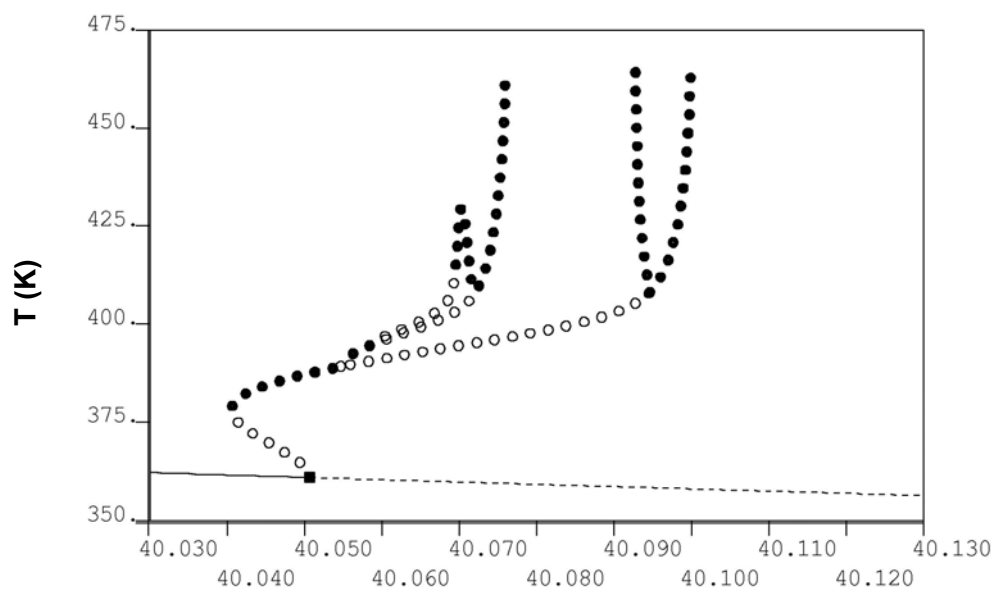


Figura 5.180 – Plano de fases em relação à concentração de iniciador e à temperatura (Caso 4).



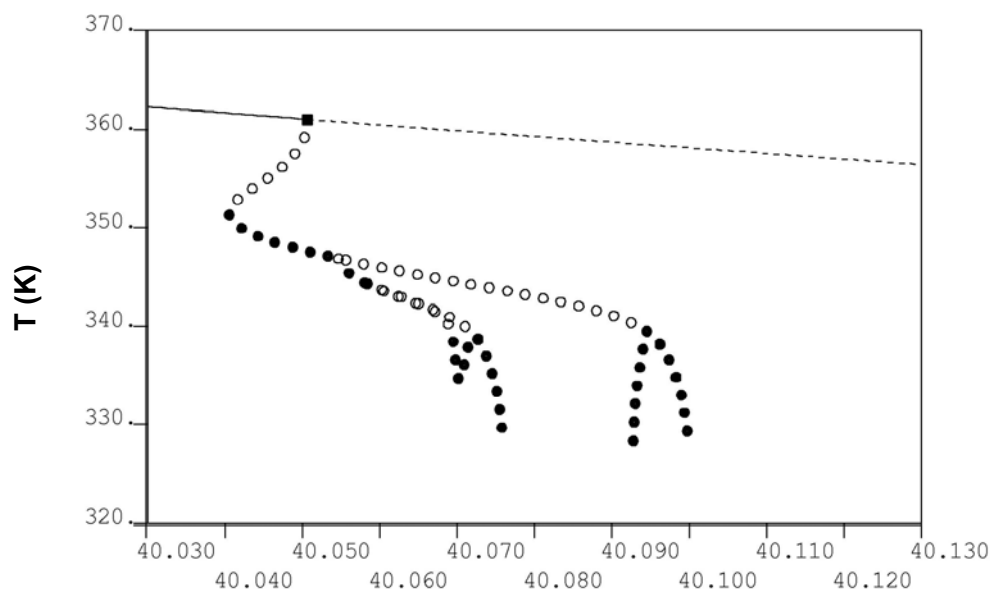
D

Figura 5.181 – Diagrama de bifurcação com as soluções periódicas (Caso 4).



D

Figura 5.182 – Diagrama de bifurcação com as soluções periódicas referentes aos valores máximos de temperatura do reator (Caso 4).



D

Figura 5.183 – Diagrama de bifurcação com as soluções periódicas referentes aos valores mínimos de temperatura do reator (Caso 4).

Estudando as simulações ilustradas nas Figura 5.183 e Figura 5.185, verifica-se que o ramo de soluções estacionárias perde a estabilidade e surge uma bifurcação do tipo Hopf, quando o parâmetro $D=40,0507$, levando o sistema a oscilar com período simples. Este ramo principal de soluções periódicas sofre uma duplicação de período em $D=40,0547$, levando o reator a oscilar com período 2, e uma duplicação periódica reversa em $D=40,0945$. Investigando-se o ramo de soluções periódicas, referente à primeira duplicação do ramo original ($D=40,0547$), identifica-se na Figura 5.187 que o mesmo sofre uma duplicação periódica em $D=40,0584$, passando a oscilar com período 4, e outra duplicação periódica reversa em $D=40,0718$, conforme a Figura 5.186. Pode-se observar na Figura 5.187 que o ramo de soluções periódicas que surge através do PD em $D=40,0584$ duplica em $D=40,0594$, passando a oscilar com período 8, e em $D=40,0695$ ocorre uma duplicação reversa (Figura 5.186). A Figura 5.187 mostra uma sequência de bifurcações no reator, levando a oscilações com períodos cada vez maiores, conduzindo ao comportamento caótico.

A Figura 5.185 mostra que o sistema apresenta uma resposta oscilatória com período simples na faixa do parâmetro $40,0507 \leq D < 40,0547$. Segundo a Figura 5.187, ocorre uma bifurcação e o reator passa a oscilar com período dois, para os valores do parâmetro $40,0547 \leq D < 40,0584$. A solução bifurca novamente em $D=40,0584$ e passa

a oscilar com período quatro até o valor do parâmetro $D=40,0594$. A partir deste valor do parâmetro D , o sistema passa a oscilar com período 8, 16, duplicando de forma sequenciada, formando uma cascata de duplicação que leva ao caos. Sucessivas bifurcações do tipo duplicação de período reversa podem ser vistas dentro da faixa paramétrica $40,0695 \leq D \leq 40,0945$ nas Figura 5.185 e Figura 5.186, fazendo com que o reator deixe de se comportar de forma caótica.

É possível visualizar o surgimento de janelas de estabilidade nas Figura 5.188 e Figura 5.189. O aparecimento de janelas de periodicidade no meio da região caótica é um fenômeno que acontece em sistemas dinâmicos de alta complexidade. Janelas com períodos iguais a 3 e 5 podem ser vistas na Figura 5.188 e, com períodos iguais a 5, 7 e 8 na Figura 5.189.

A continuação a dois parâmetros dos pontos de bifurcação do tipo Hopf pode ser vista na Figura 5.190. A continuação a dois parâmetros dos pontos de duplicação periódica está na Figura 5.191. Essas duas continuações encontram-se sobrepostas na Figura 5.192, que destaca a diferença existente entre os espaços dos parâmetros, mostrando que comportamentos mais complexos ocorrem em uma região paramétrica menor que a de dinâmicas simples.

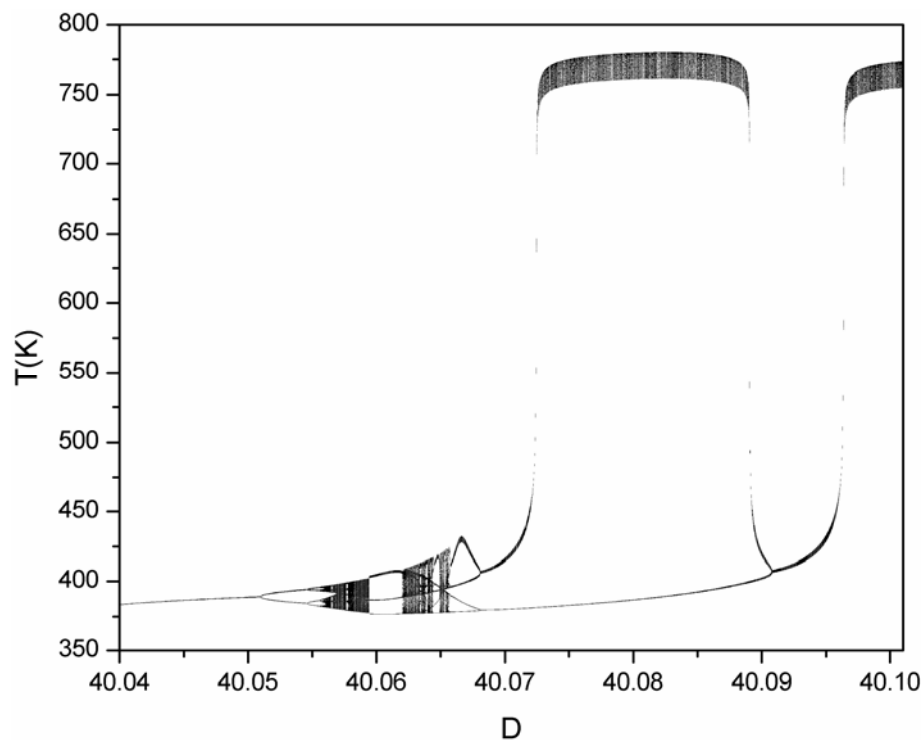


Figura 5.184 – Diagrama de bifurcação referente aos valores máximos de T (Caso 4).

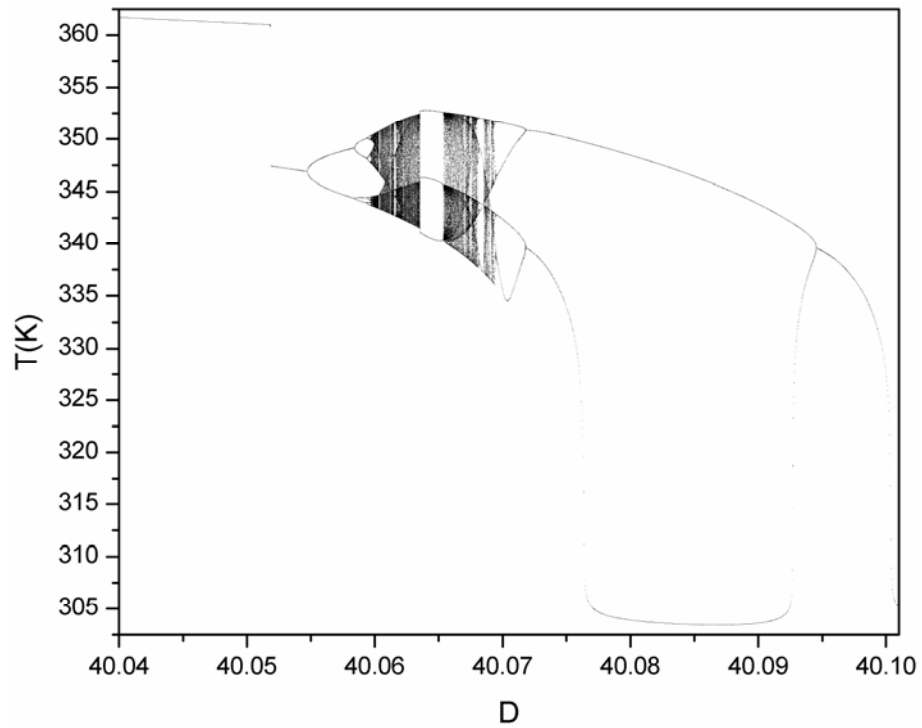


Figura 5.185 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 4).

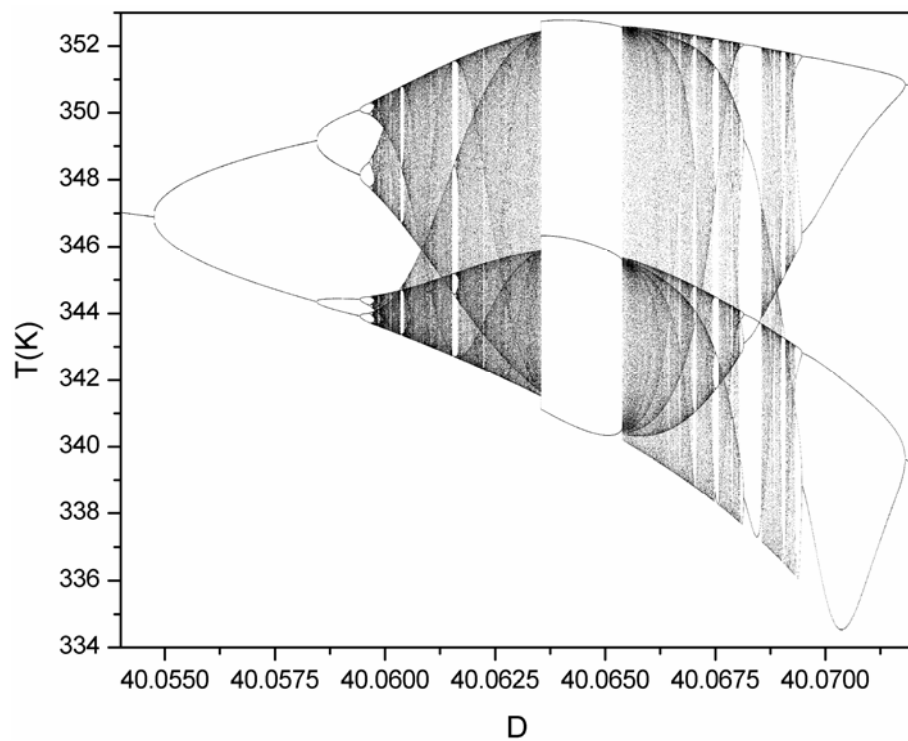


Figura 5.186 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 4).

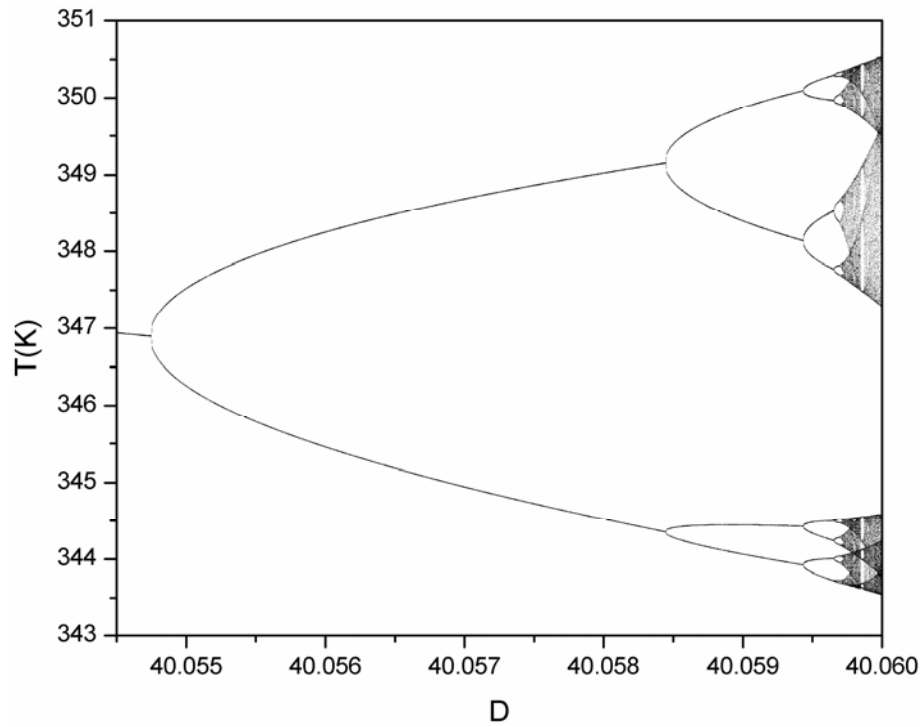


Figura 5.187 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 4).

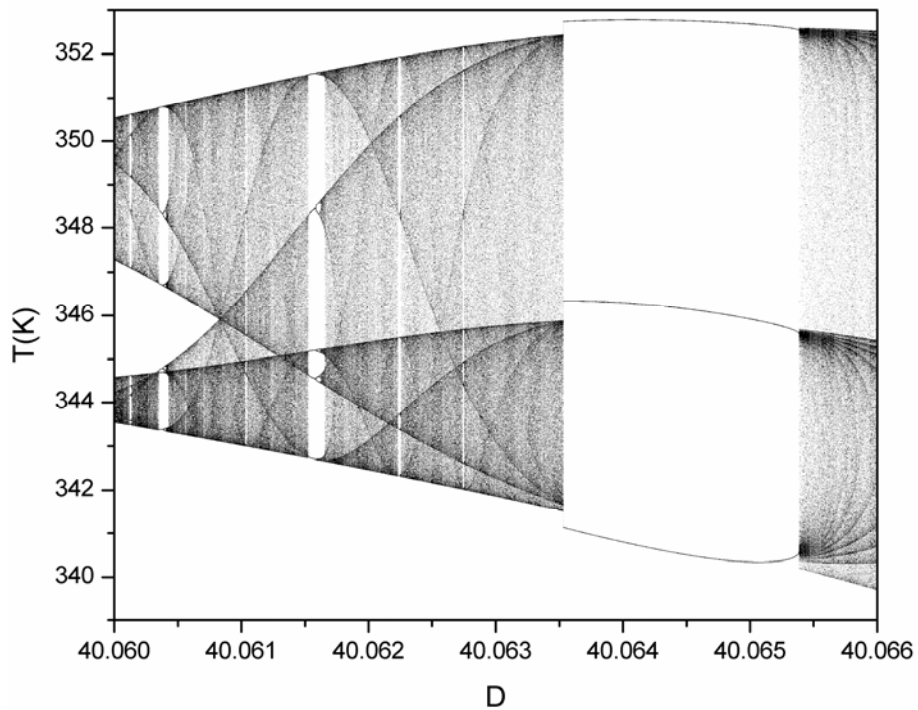


Figura 5.188 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 4).

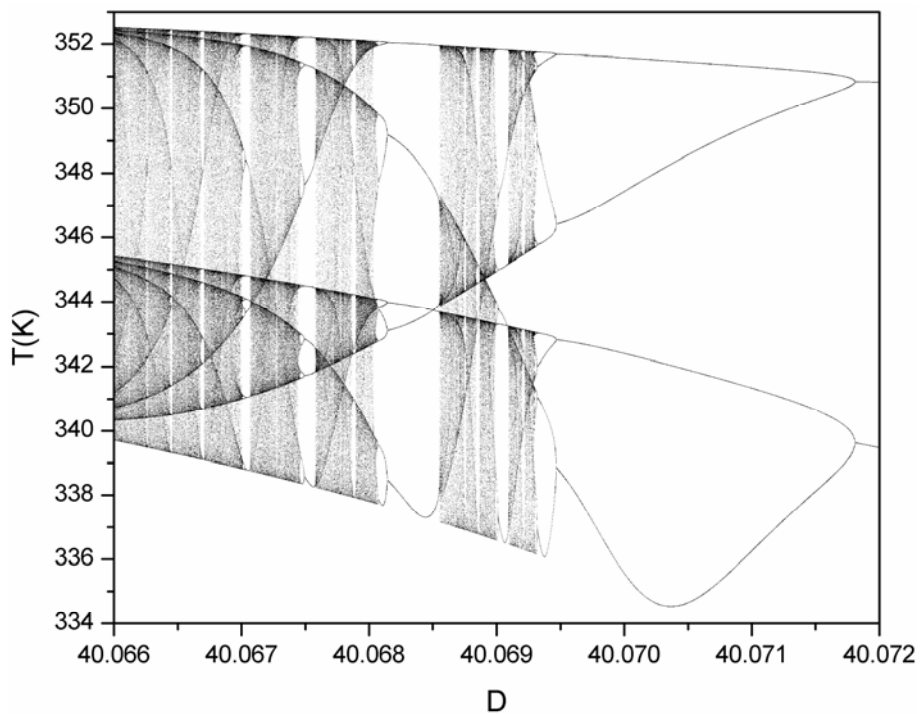


Figura 5.189 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 4).

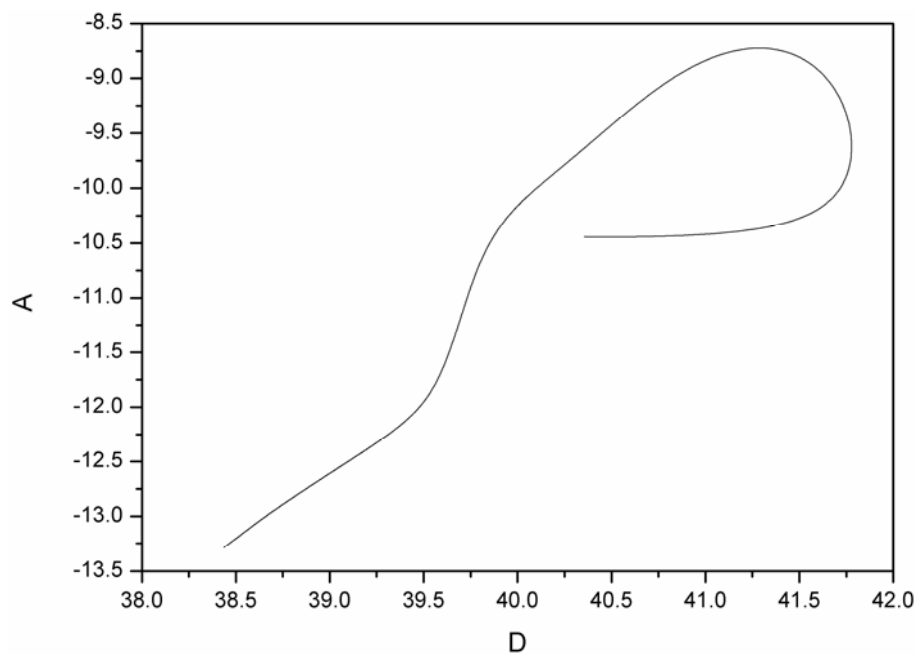


Figura 5.190 – Continuação a dois parâmetros dos HBs (Caso 4).

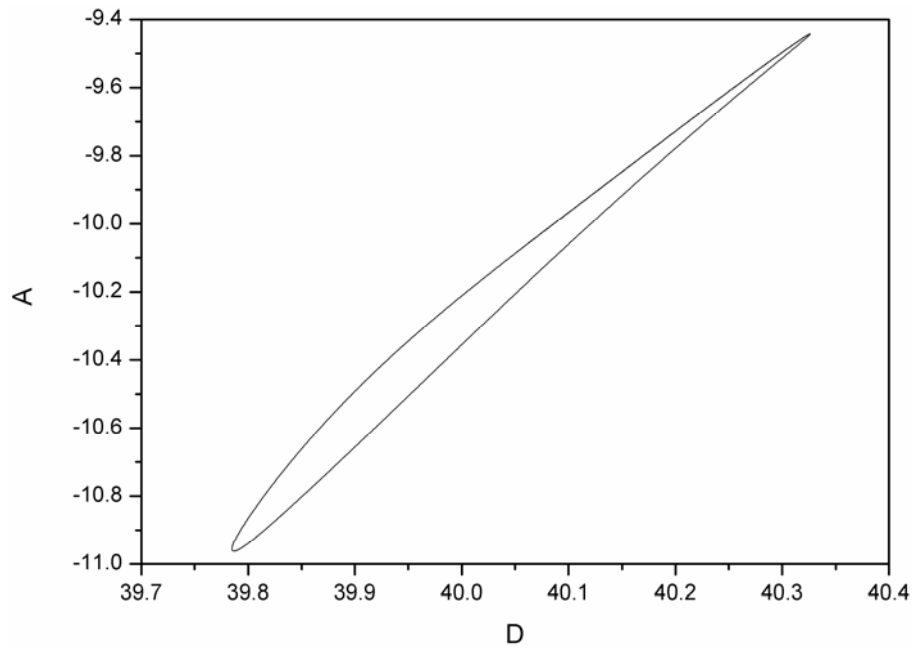


Figura 5.191 – Continuação a dois parâmetros dos PDs (Caso 4).

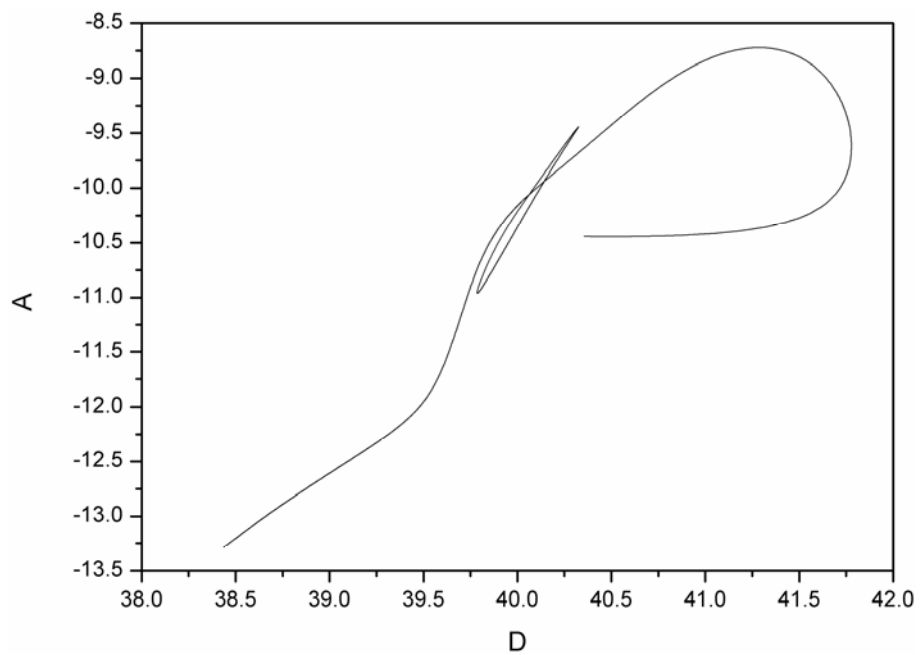


Figura 5.192 – Continuação a dois parâmetros dos HBs e PDs (Caso 4).

5.2.13. CASO 16

As simulações apresentadas na Figura 5.193, com a evolução dinâmica da resposta do sistema, e nas Figura 5.194 e Figura 5.195, com as respostas no plano de fases, mostram que nas condições paramétricas do Caso 16 o reator apresenta um comportamento oscilatório com período 8. Tais períodos podem ser contabilizados através do número de curvas presente em cada um dos planos de fase.

Os diagramas de soluções periódicas e os diagramas de bifurcação para este caso podem ser vistos, respectivamente, nas Figura 5.196 – Figura 5.198 e nas Figura 5.199 – Figura 5.204.

Bifurcações dinâmicas típicas do sistema podem ser visualizadas nos diagramas de bifurcação, que mostram o comportamento dos mínimos de temperatura do reator, através de uma análise minuciosa dos diagramas de bifurcação, respeitando as condições paramétricas e considerando uma faixa do parâmetro D igual a $40,31 \leq D \leq 40,41$.

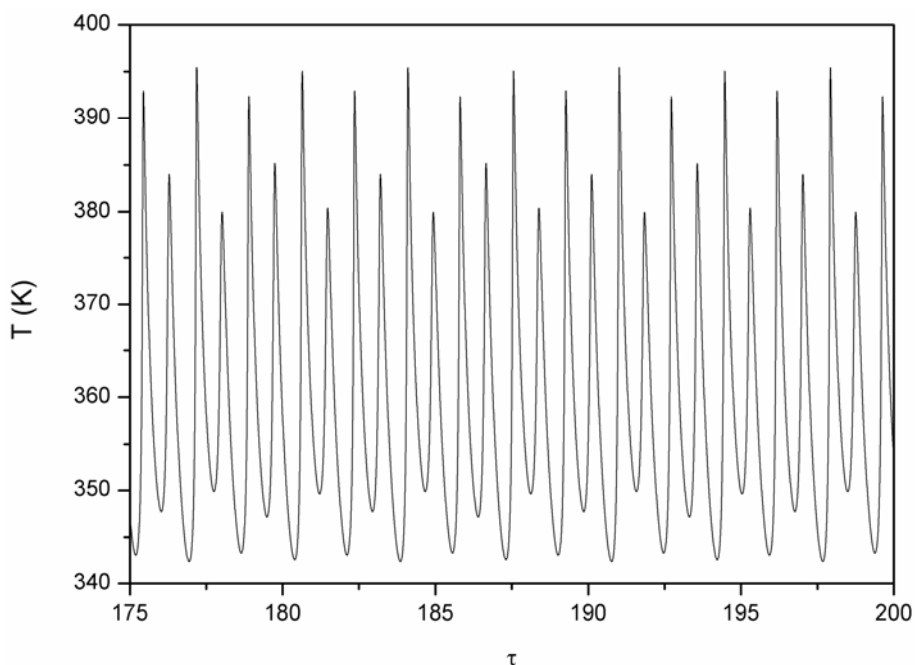


Figura 5.193 – Simulação dinâmica do reator (Caso 16).

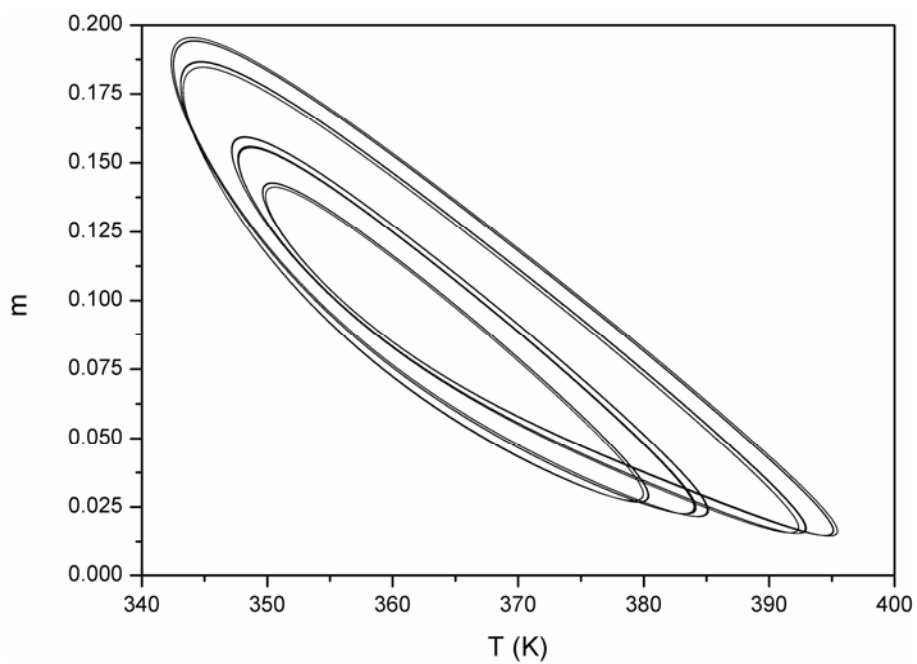


Figura 5.194 – Plano de fases em relação à concentração de monômero e à temperatura (Caso 16).

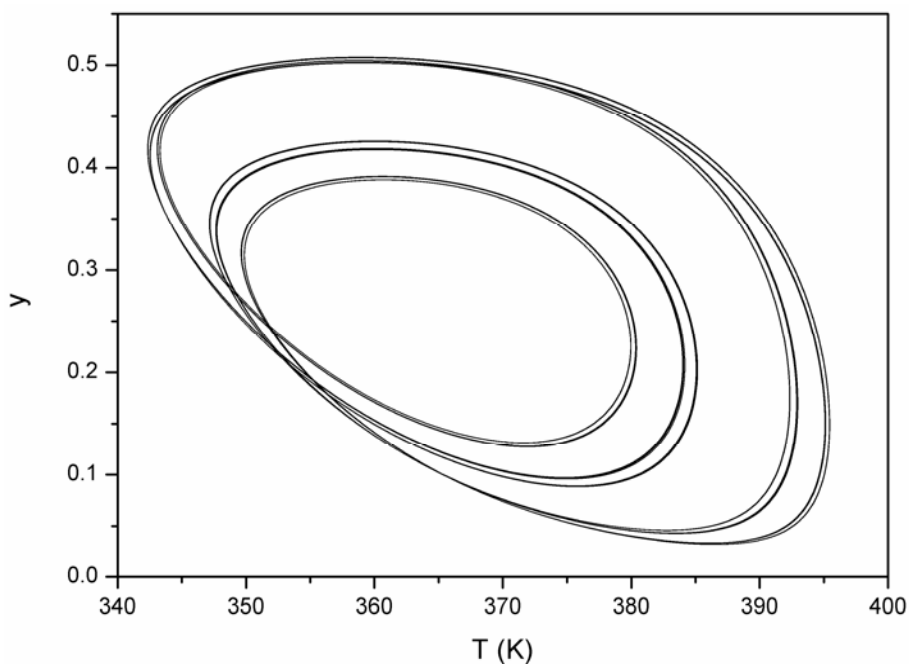
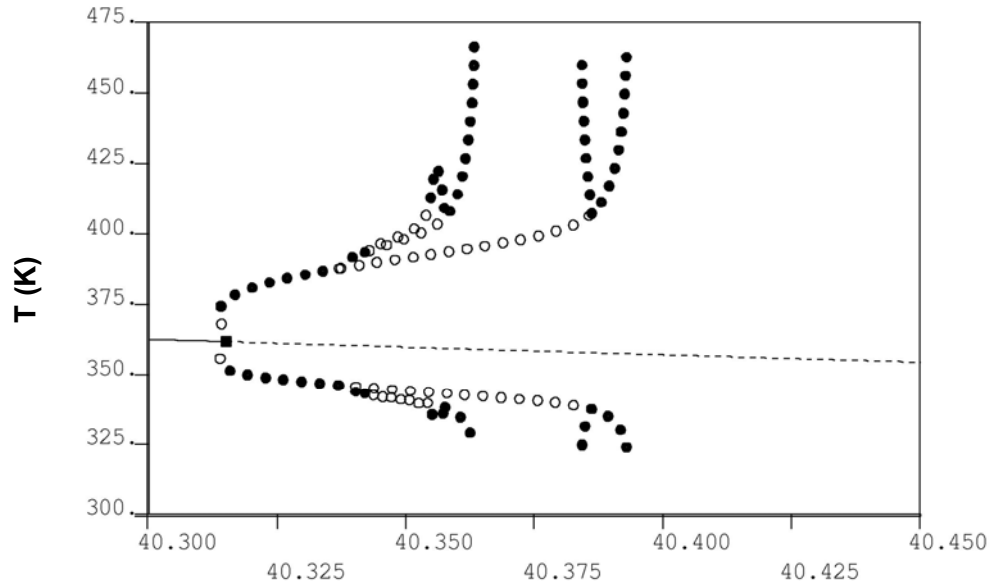
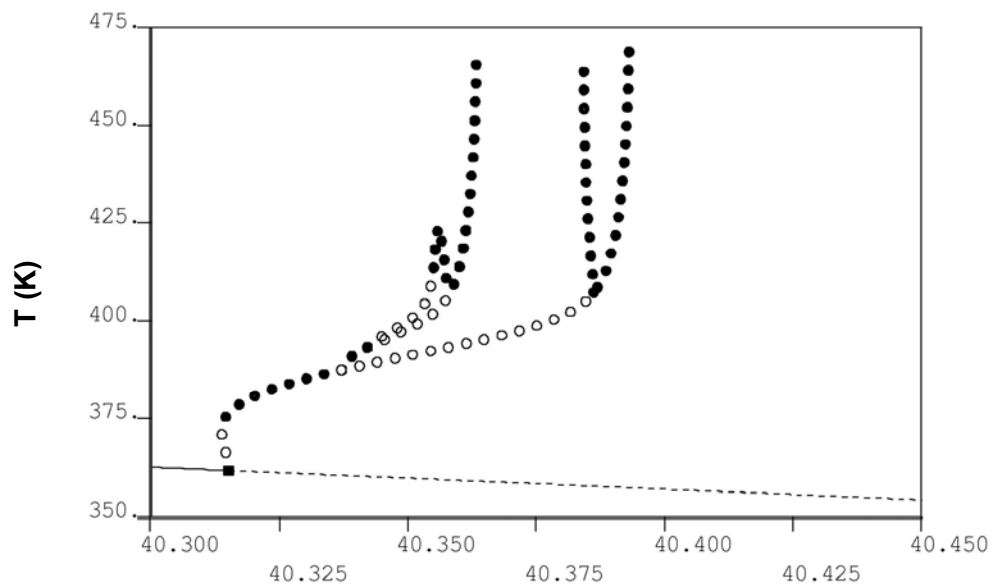


Figura 5.195 – Plano de fases em relação à concentração de iniciador e à temperatura (Caso 16).



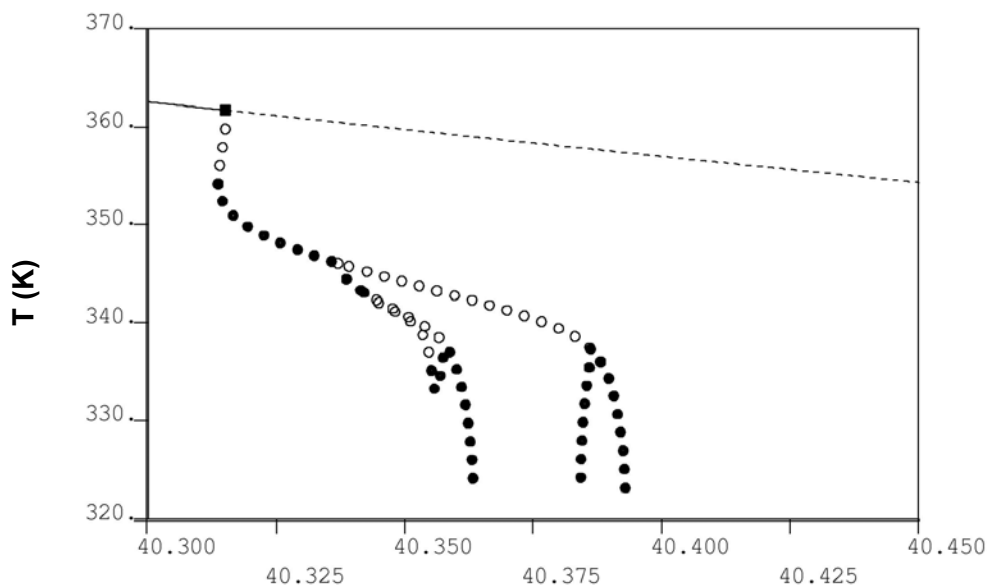
D

Figura 5.196 – Diagrama de bifurcação com as soluções periódicas (Caso 16).



D

Figura 5.197 – Diagrama de bifurcação com as soluções periódicas referentes aos valores máximos de temperatura do reator (Caso 16).



D

Figura 5.198 – Diagrama de bifurcação com as soluções periódicas referentes aos valores mínimos de temperatura do reator (Caso 16).

Investigando-se as simulações encontradas na Figura 5.198, verifica-se que o ramo de soluções estacionárias perde a estabilidade e surge uma bifurcação do tipo Hopf quando o parâmetro $D=40,3152$, levando o reator a oscilar com período simples. Conforme mostram as Figura 5.200 e Figura 5.201, o ramo principal de soluções periódicas sofre uma duplicação de período em $D=40,3370$, levando o sistema a oscilar com período 2, e uma duplicação periódica reversa em $D=40,3862$. Investigando-se o ramo de soluções periódicas referente à primeira duplicação do ramo original ($D=40,3370$), identifica-se na Figura 5.202 que o mesmo sofre uma duplicação periódica em $D=40,3421$, passando a oscilar com período 4, e outra duplicação periódica reversa em $D=40,3577$, conforme mostra a Figura 5.204. Pode-se observar ainda na Figura 5.202 que o ramo de soluções periódicas, que surge através do PD em $D=40,3421$, duplica-se em $D=40,3435$, passando a oscilar com período 8, e em $D=40,3548$ ocorre uma duplicação reversa (Figura 5.204).

A Figura 5.199 mostra que o sistema apresenta uma resposta oscilatória com período simples na faixa do parâmetro $40,3152 \leq D < 40,3370$. Segundo a Figura 5.201, ocorre uma bifurcação e o reator passa a oscilar com período dois, para os valores do parâmetro $40,3370 \leq D < 40,3421$. A solução bifurca novamente em $D=40,3421$, passando a oscilar com período quatro, até o valor do parâmetro $D=40,3435$,

conforme mostra a Figura 5.202. A partir deste valor do parâmetro D, o sistema sofre sucessivas duplicações periódicas, formando uma cascata de duplicação que leva ao caos.

Duplicações de período reversas podem ser encontradas nas Figura 5.200 e Figura 5.204, dentro da faixa paramétrica $40,3546 \leq D \leq 40,3862$. Janelas de periodicidade aparecem em sistemas dinâmicos complexos. Nota-se na Figura 5.202 a presença de janelas de estabilidade com período igual a 5 e 6. A Figura 5.203 exhibe janelas de período 5 e 7, enquanto a Figura 5.204 mostra janelas de período 5.

A continuação a dois parâmetros dos pontos de bifurcação do tipo Hopf está disposta na Figura 5.205. A continuação a dois parâmetros dos pontos de duplicação periódica é exibida pela Figura 5.206. Essas duas figuras encontram-se sobrepostas na Figura 5.207, que ilustra a diferença existente entre os espaços dos parâmetros, mostrando que comportamentos dinâmicos mais simples, como oscilações periódicas, ocorrem em uma região paramétrica muito maior que a de dinâmicas complexas, justificando o porquê de essas dinâmicas serem mais facilmente encontradas em sistemas reais.

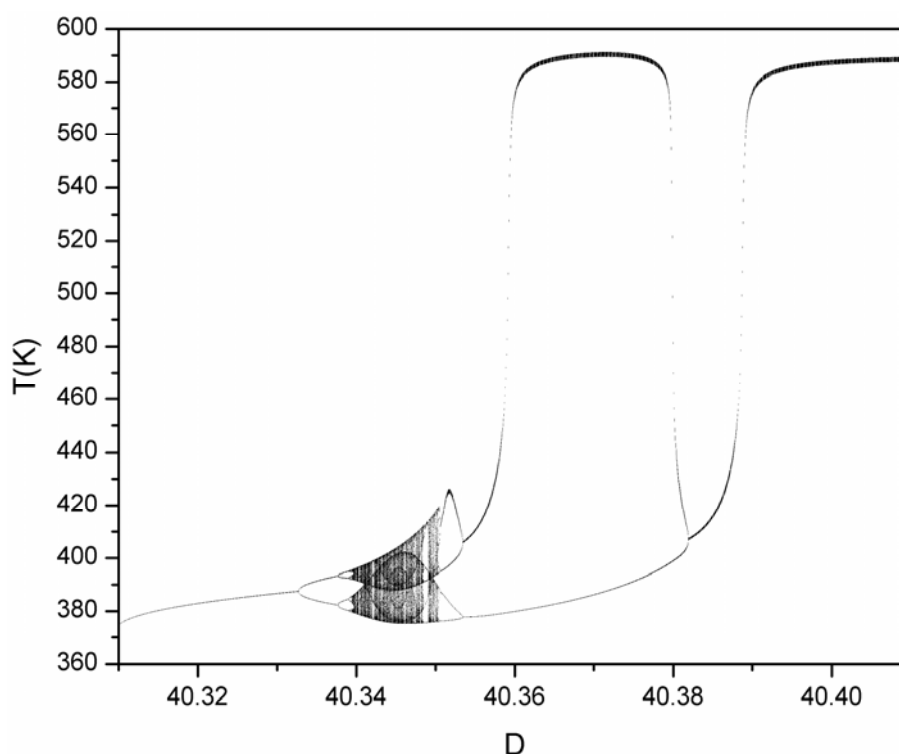


Figura 5.199 – Diagrama de bifurcação referente aos valores máximos de T (Caso 16).

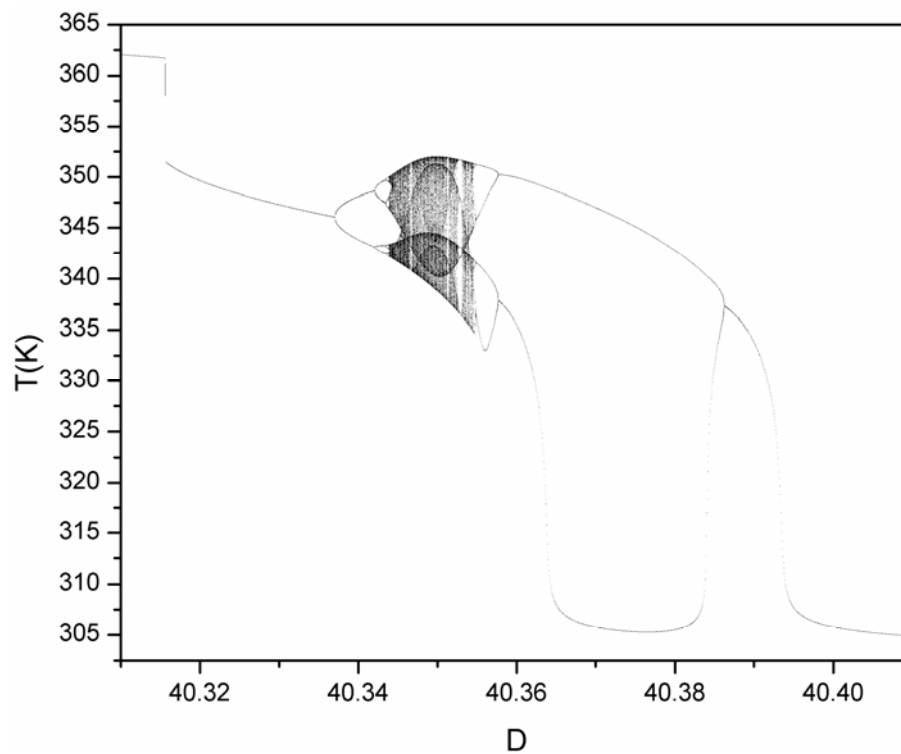


Figura 5.200 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 16).

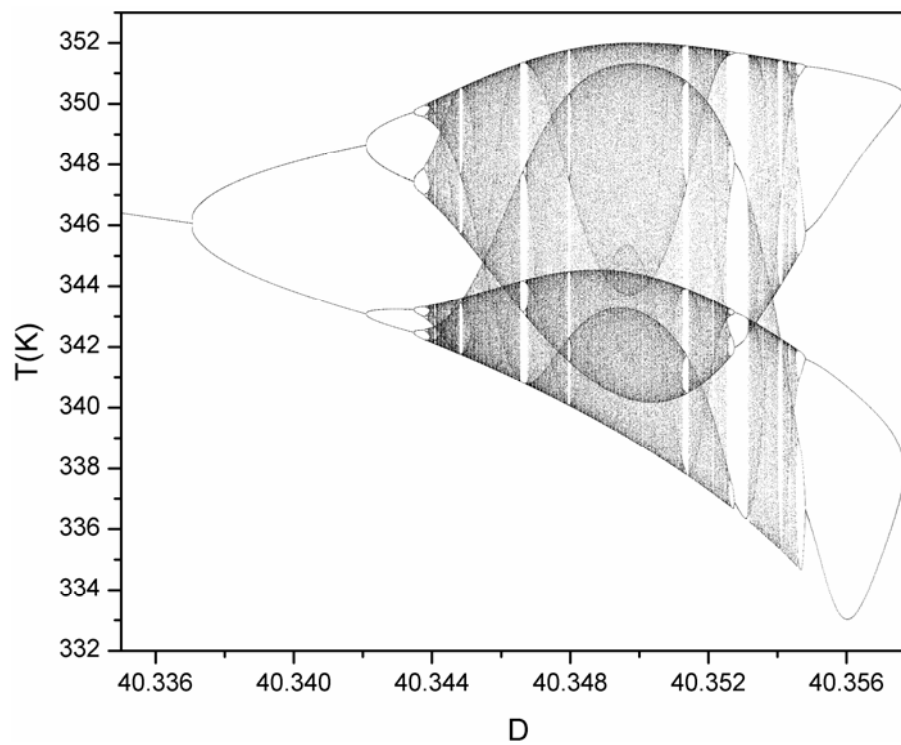


Figura 5.201 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 16).

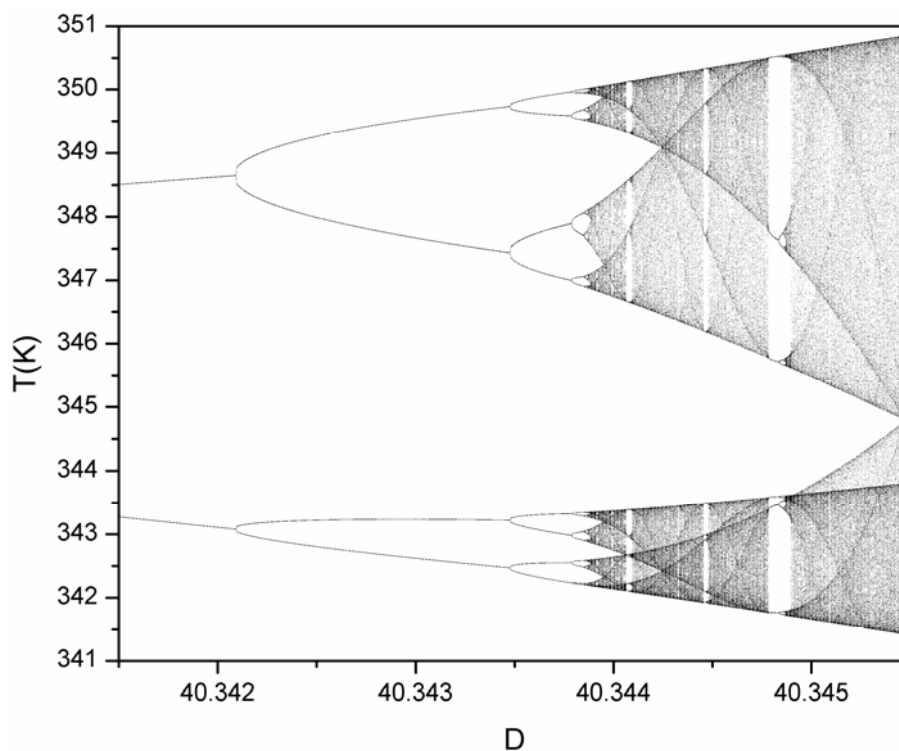


Figura 5.202 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 16).

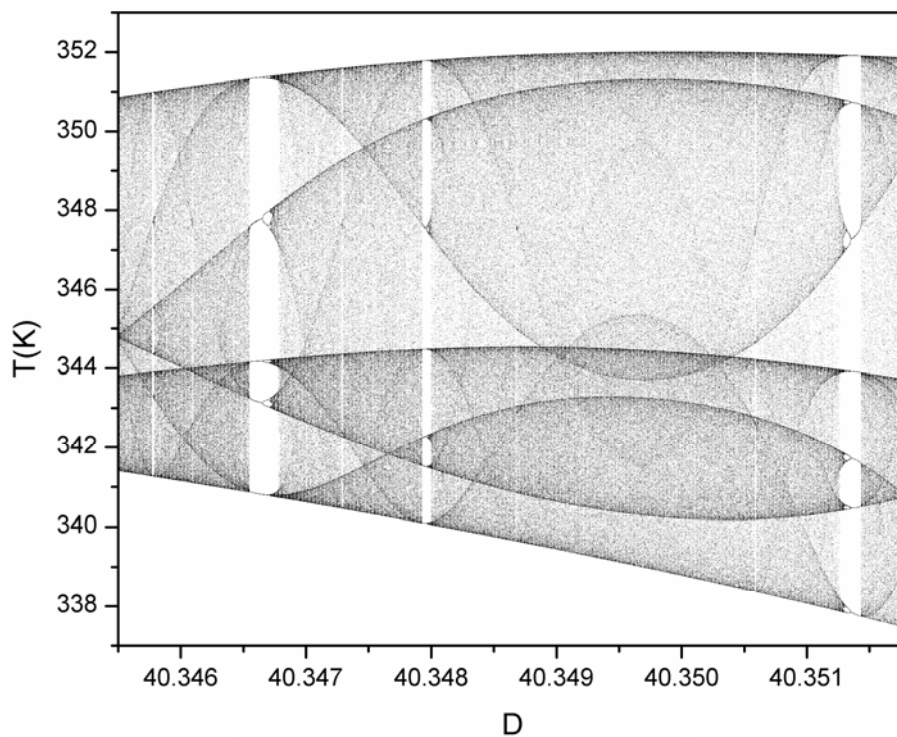


Figura 5.203 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 16).

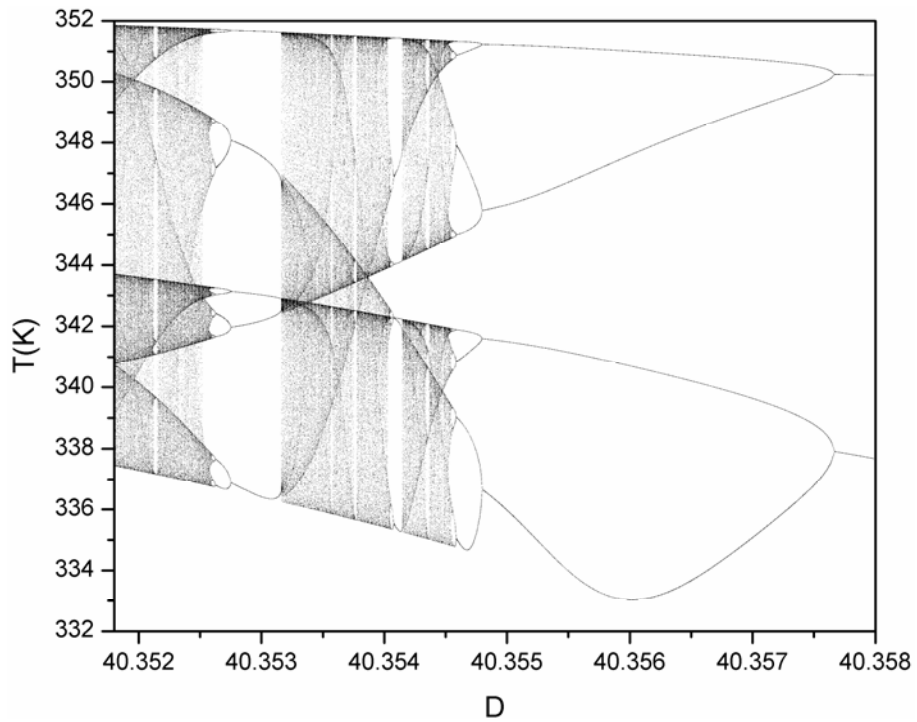


Figura 5.204 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 16).

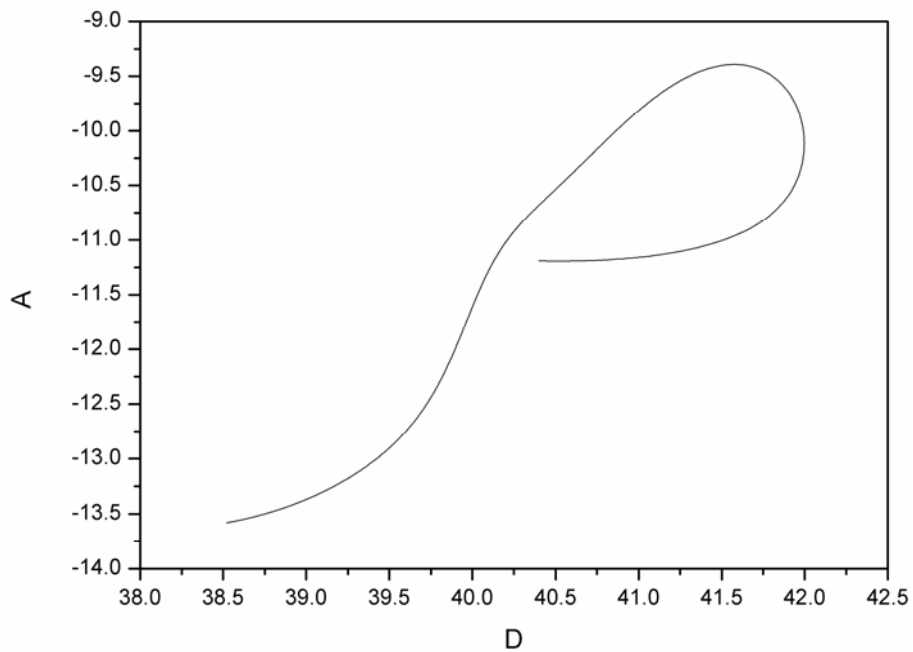


Figura 5.205 – Continuação a dois parâmetros dos HBs (Caso 16).

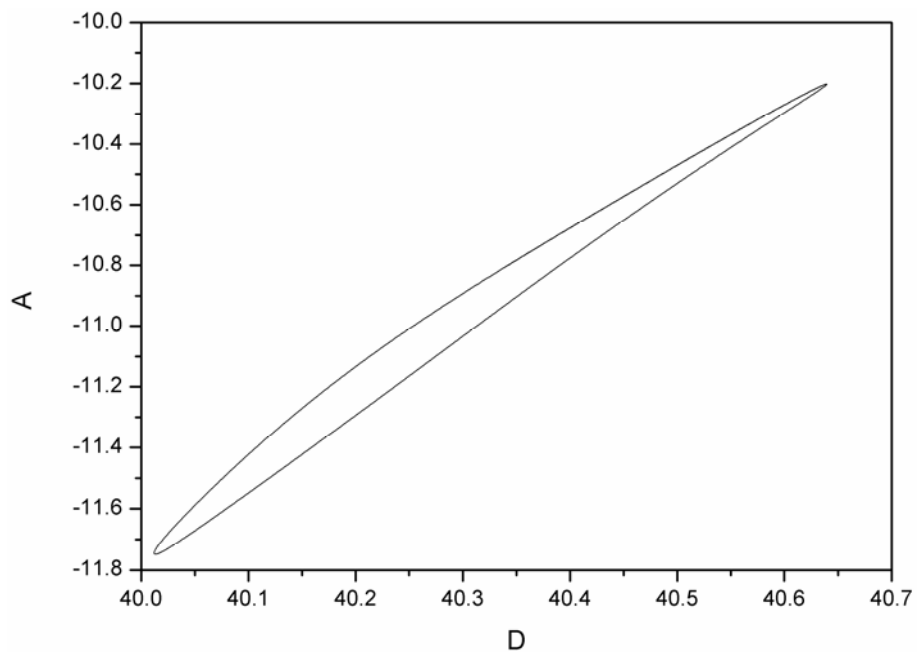


Figura 5.206 – Continuação a dois parâmetros dos PDs (Caso 16).

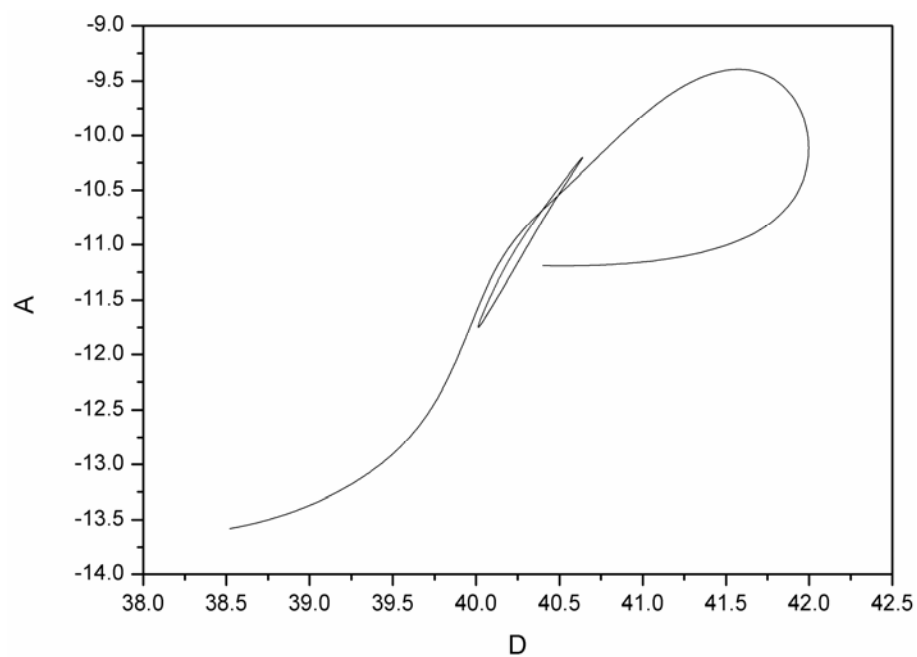


Figura 5.207 – Continuação a dois parâmetros dos HBs e PDs (Caso 16).

5.2.14. CASO 83

A Figura 5.208 exibe a evolução dinâmica da resposta do sistema e as Figura 5.209 e Figura 5.210 mostram as respostas no plano de fases, para a simulação do reator nas condições paramétricas do Caso 83. Essas figuras ilustram o comportamento dinâmico do reator, monitorado através da variável temperatura, com oscilações de período 4. Pode-se verificar os períodos através do número de curvas presente em cada um dos planos de fases.

Nas Figura 5.211 – Figura 5.213 e Figura 5.214 – Figura 5.222 estão dispostos, respectivamente, os diagramas de soluções periódicas e os diagramas de bifurcação. Com auxílio dos diagramas de bifurcação é possível visualizar dinâmicas típicas deste sistema, em que foi realizado um mapeamento dos mínimos de temperatura do reator, respeitando as condições paramétricas do Caso 83 e considerando uma faixa do parâmetro D igual a $40, 110 \leq D \leq 40, 175$.

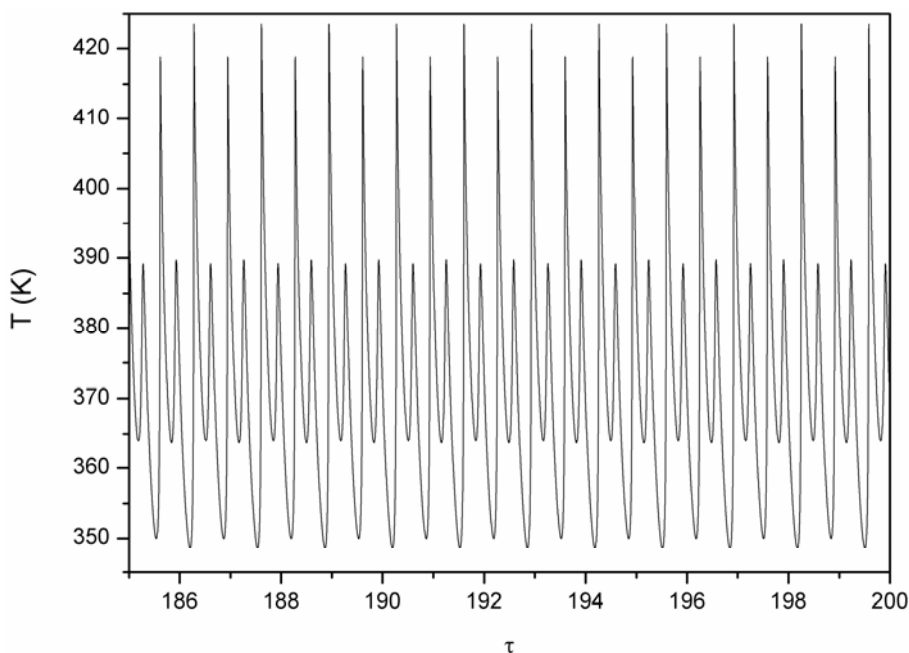


Figura 5.208 – Simulação dinâmica do reator (Caso 83).

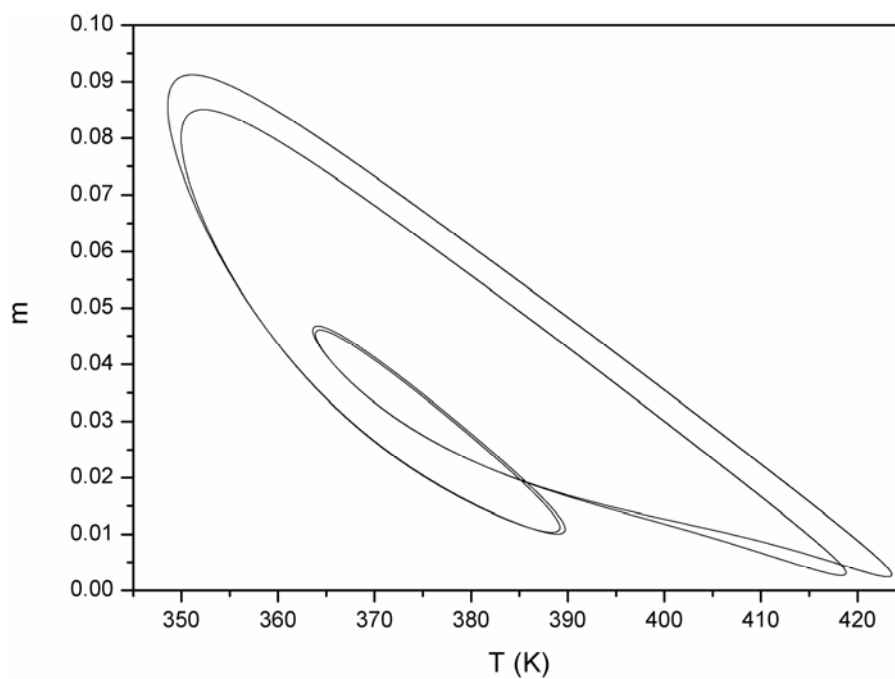


Figura 5.209 – Plano de fases em relação à concentração de monômero e à temperatura (Caso 83).

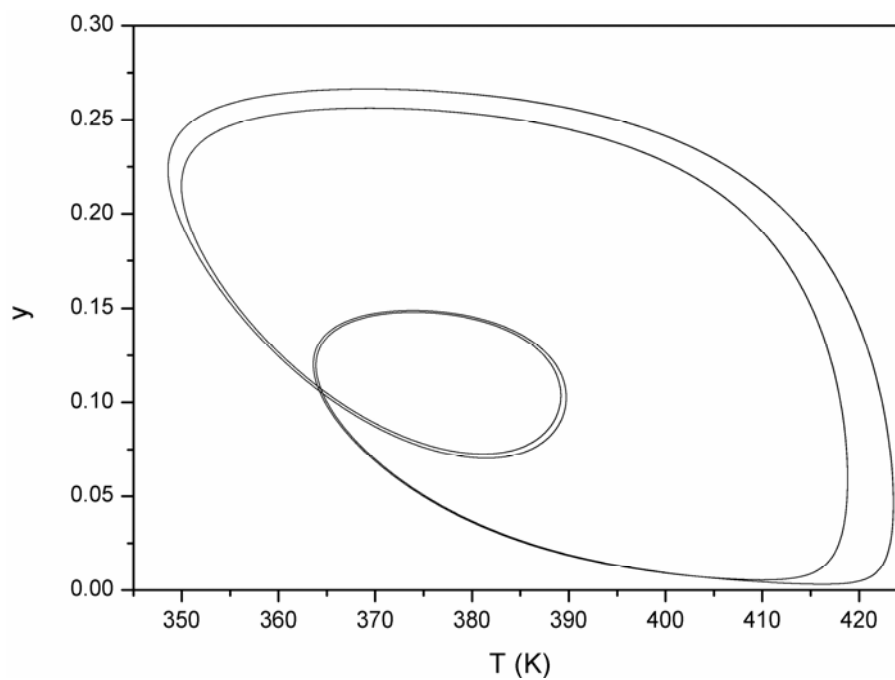
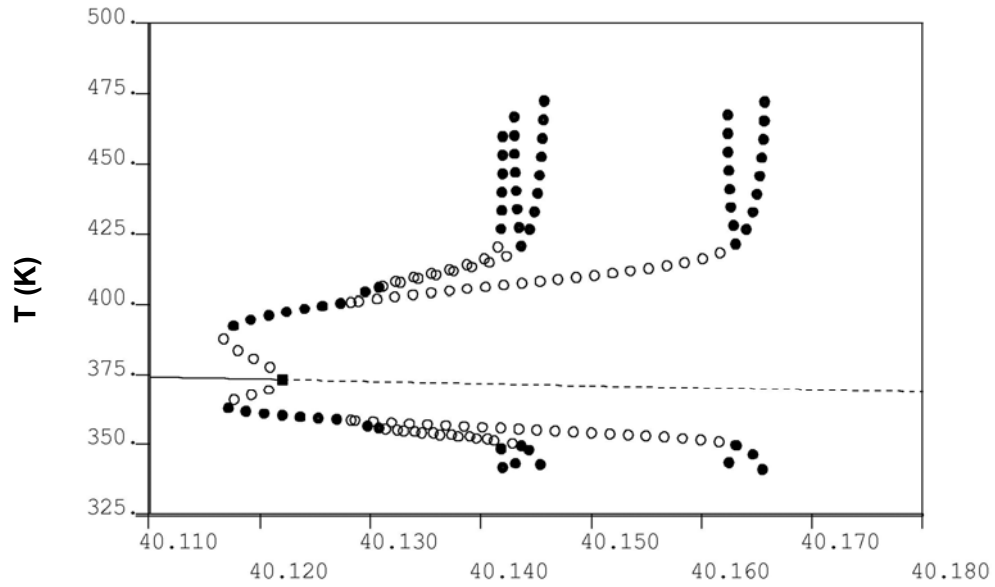
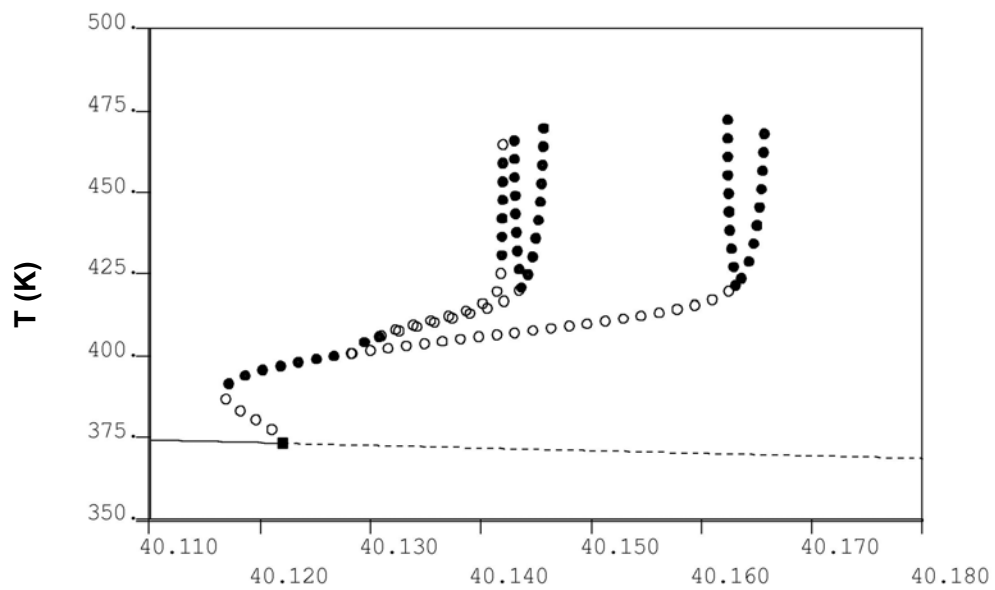


Figura 5.210 – Plano de fases em relação à concentração de iniciador e à temperatura (Caso 83).



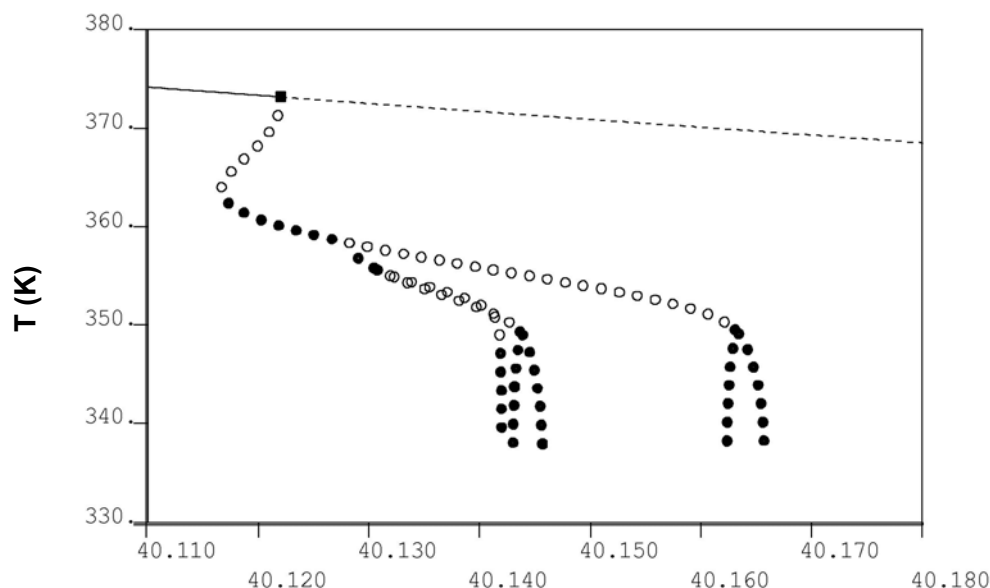
D

Figura 5.211 – Diagrama de bifurcação com as soluções periódicas (Caso 83).



D

Figura 5.212 – Diagrama de bifurcação com as soluções periódicas referentes aos valores máximos de temperatura do reator (Caso 83).



D

Figura 5.213 – Diagrama de bifurcação com as soluções periódicas referentes aos valores mínimos de temperatura do reator (Caso 83).

Na Figura 5.213 verifica-se que o ramo de soluções estacionárias perde a estabilidade e surge uma bifurcação do tipo Hopf quando o parâmetro $D=40,1238$, levando o reator a oscilar com período simples. As Figura 5.215 e Figura 5.216 mostram que este ramo principal de soluções periódicas sofre uma duplicação de período em $D=40,1308$, levando o sistema a oscilar com período 2, e uma duplicação periódica reversa em $D=40,1707$. Investigando-se o ramo de soluções periódicas referente à primeira duplicação do ramo original ($D=40,1308$), identifica-se na Figura 5.217 que o mesmo sofre uma duplicação periódica em $D=40,1337$, passando a oscilar com período 4, e outra duplicação periódica reversa em $D=40,1485$, conforme a Figura 5.215. Pode-se observar ainda na Figura 5.217 que o ramo de soluções periódicas que surge através do PD em $D=40,1337$, duplica em $D=40,1344$, passando a oscilar com período 8, e em $D=40,1464$ ocorre uma duplicação reversa (Figura 5.215). A Figura 5.218 mostra uma sequência de bifurcações no reator, levando a oscilações com períodos cada vez maiores, conduzindo ao comportamento caótico.

A Figura 5.215 mostra que o sistema apresenta uma resposta oscilatória com período simples na faixa do parâmetro $40,1238 \leq D < 40,1308$. Segundo a Figura 5.217, ocorre uma bifurcação e o reator passa a oscilar com período dois para os valores do

parâmetro $40,1308 \leq D < 40,1337$. O ramo de soluções bifurca novamente em $D=40,1337$, passando a oscilar com período quatro, até o valor do parâmetro $D=40,1344$, conforme mostra a Figura 5.218. A partir deste valor do parâmetro D , o reator sofre sucessivas bifurcações, formando uma cascata de duplicação que conduz ao caos. Bifurcações do tipo duplicação de período reversa podem ser visualizadas, dentro da faixa paramétrica $40,1464 \leq D \leq 40,1707$, na Figura 5.215, fazendo com que o reator não mais apresente comportamento caótico. Na Figura 5.219 é possível observar o surgimento de janelas de estabilidade com períodos iguais a 5 e 7. Na Figura 5.221 observam-se janelas com períodos iguais a 9 e 11. Essas janelas de periodicidade são originadas através de crises ocorridas na dinâmica do sistema. Observam-se crises particularmente interessantes na Figura 5.220, para valores de $D=40,1366$, $D=40,1372$ e $D=40,1388$, dando origem a estruturas muito distintas.

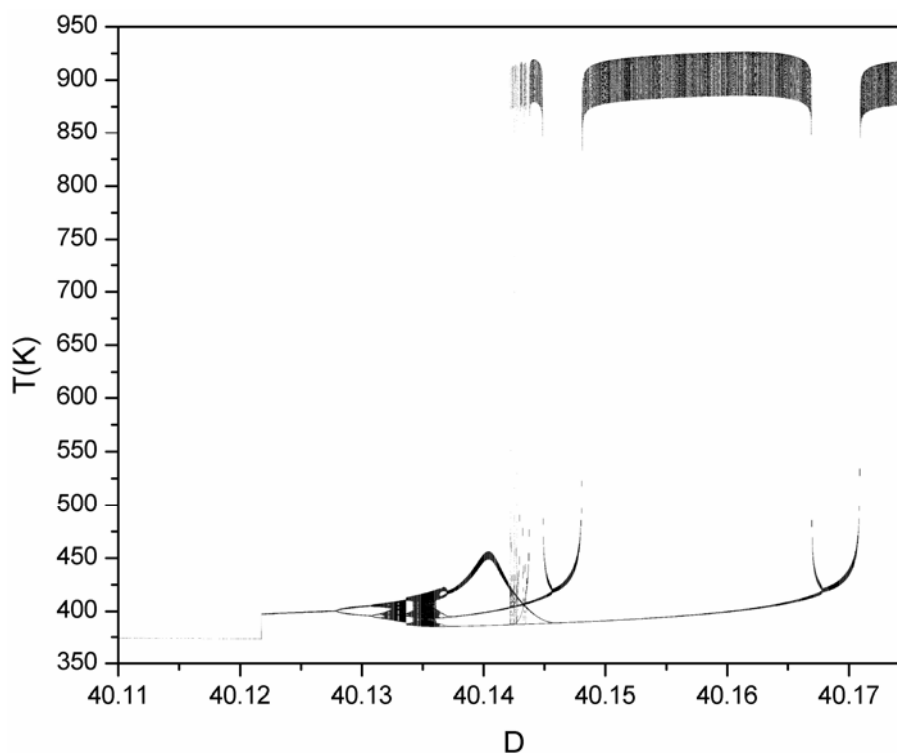


Figura 5.214 – Diagrama de bifurcação referente aos valores máximos de T (Caso 83).

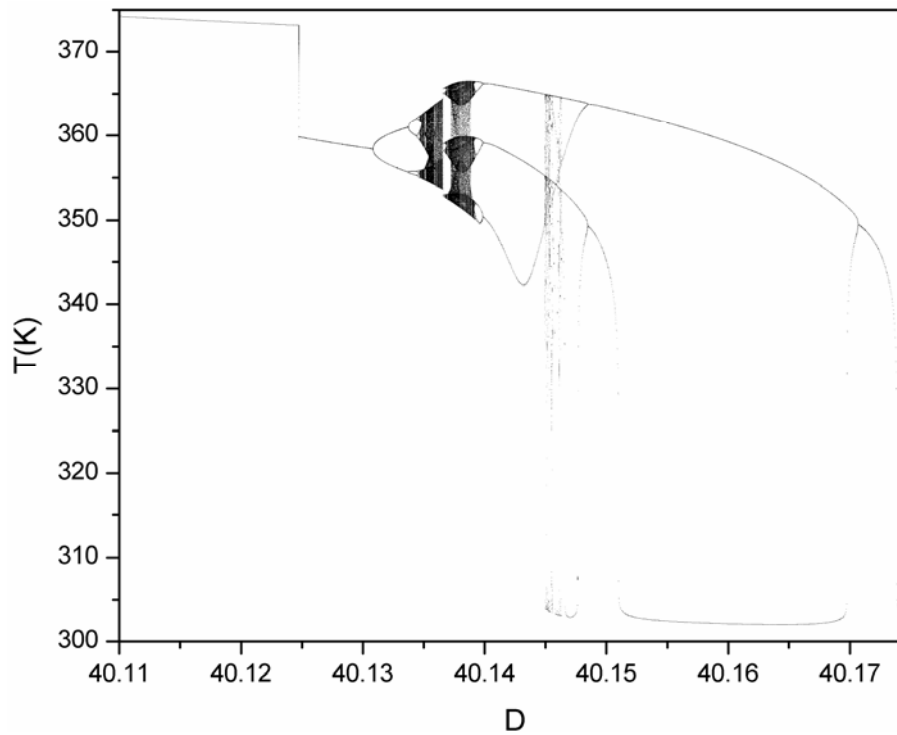


Figura 5.215 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 83).

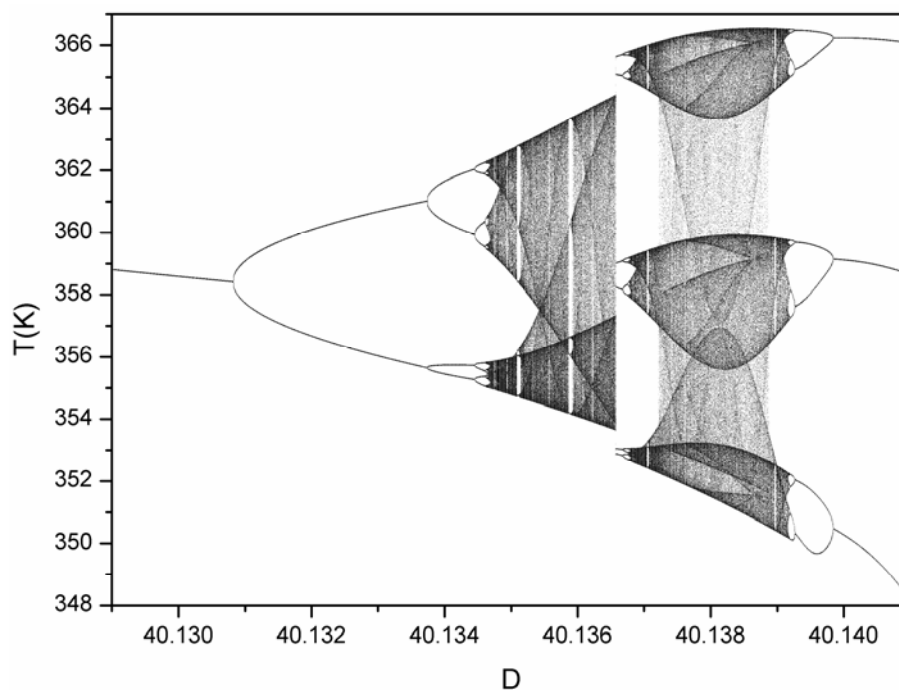


Figura 5.216 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 83).

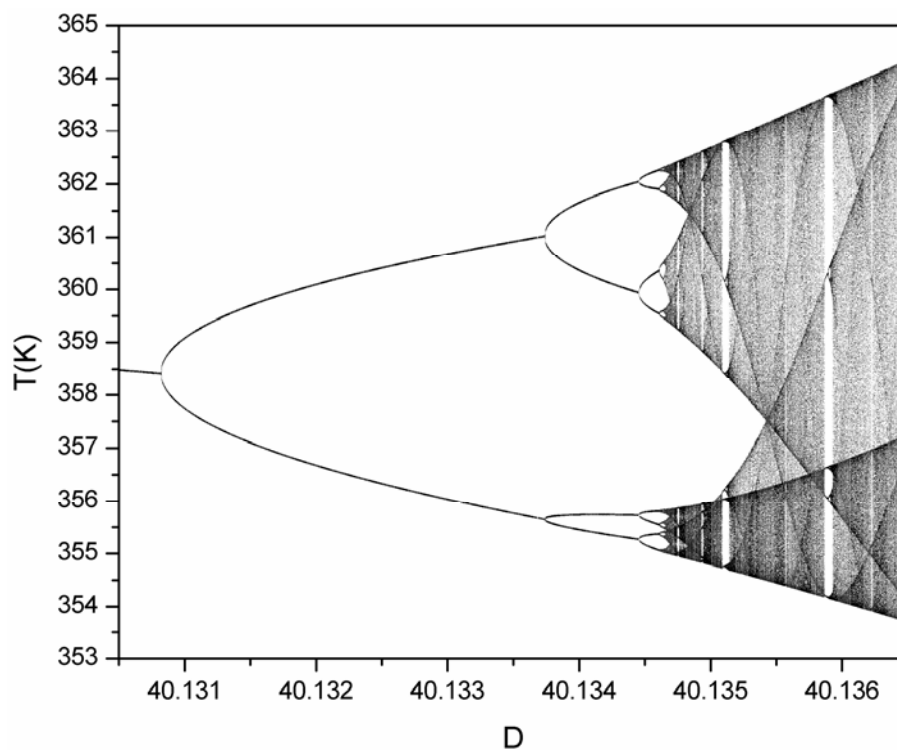


Figura 5.217 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 83).

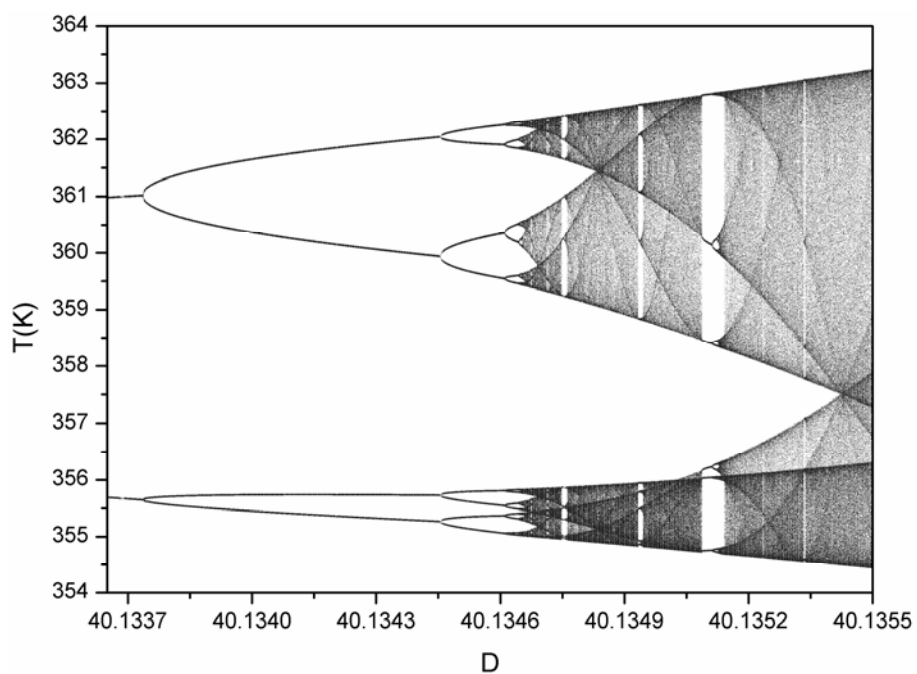


Figura 5.218 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 83).

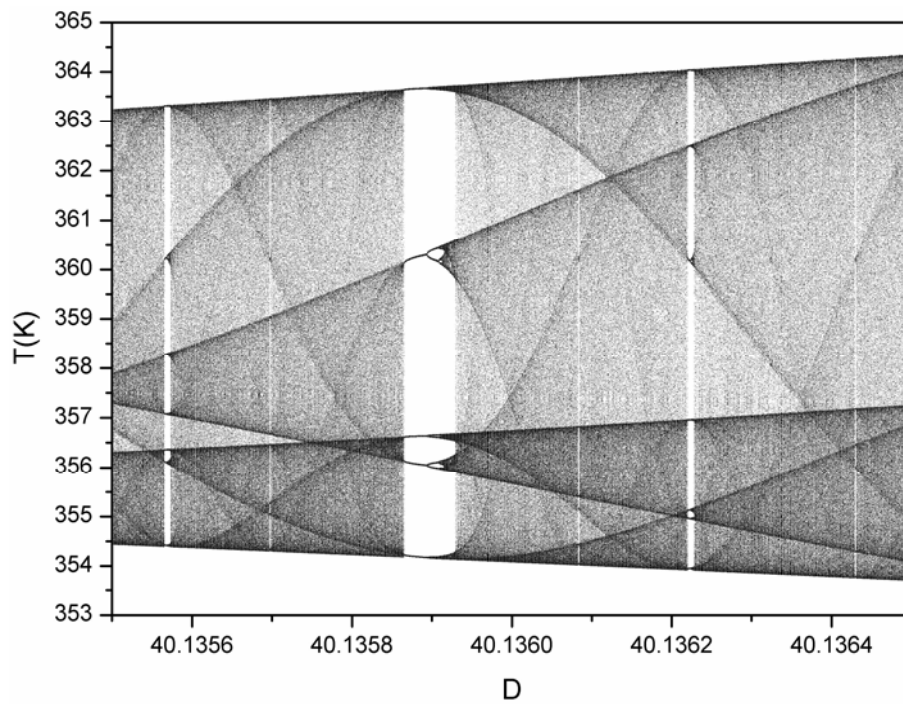


Figura 5.219 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 83).

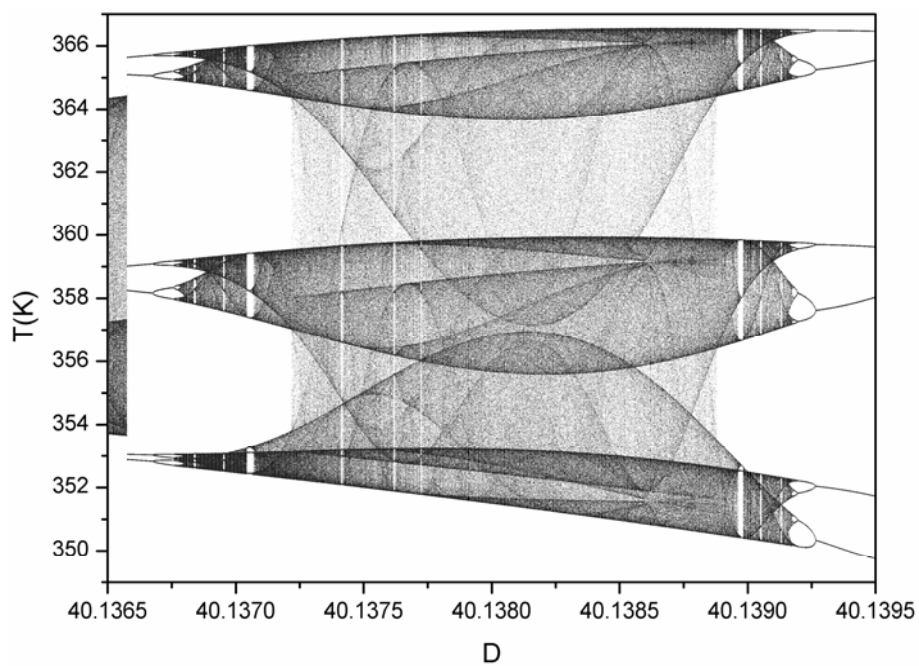


Figura 5.220 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 83 – simulação no sentido crescente do parâmetro D).

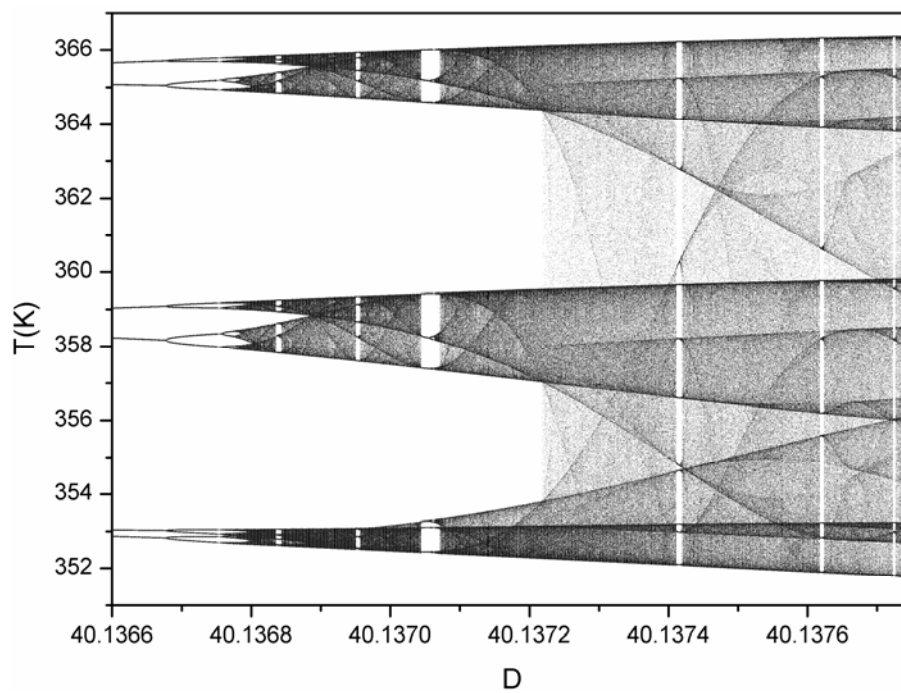


Figura 5.221 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 83).

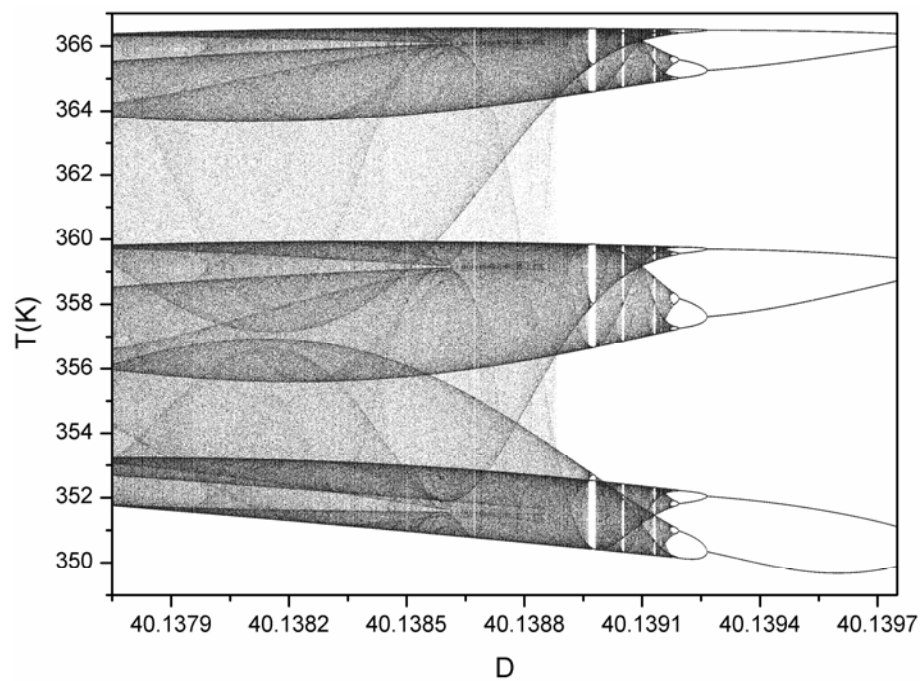


Figura 5.222 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 83).

Os diagramas de bifurcação exibidos pelas Figura 5.220 e Figura 5.223 foram simulados nas mesmas condições paramétricas, sendo que na Figura 5.220 os valores do parâmetro D foram simulados no sentido crescente e na Figura 5.223 no sentido decrescente dos valores do parâmetro D. As Figura 5.224 e Figura 5.225 exibem diagramas de bifurcação obtidos nas mesmas condições paramétricas das Figura 5.220 e Figura 5.223, mantendo-se a mesma análise, na Figura 5.224 a simulação foi realizada com valores crescentes do parâmetro D e na Figura 5.225 com os valores decrescentes do parâmetro D. Essas simulações foram realizadas uma vez que evidências de fenômeno de multiplicidade de caos foram encontradas nos diagramas de bifurcação do Caso 83.

Nota-se que as Figura 5.220 e Figura 5.223 apresentam comportamentos diferentes na faixa inicial do parâmetro D nos diagramas de bifurcação, mostrando que duas dinâmicas distintas estão coexistindo. Nas Figura 5.224 e Figura 5.225 este fenômeno de multiplicidade fica mais evidenciada, sendo possível perceber que uma órbita periódica está coexistindo com o caos nas condições paramétricas simuladas.

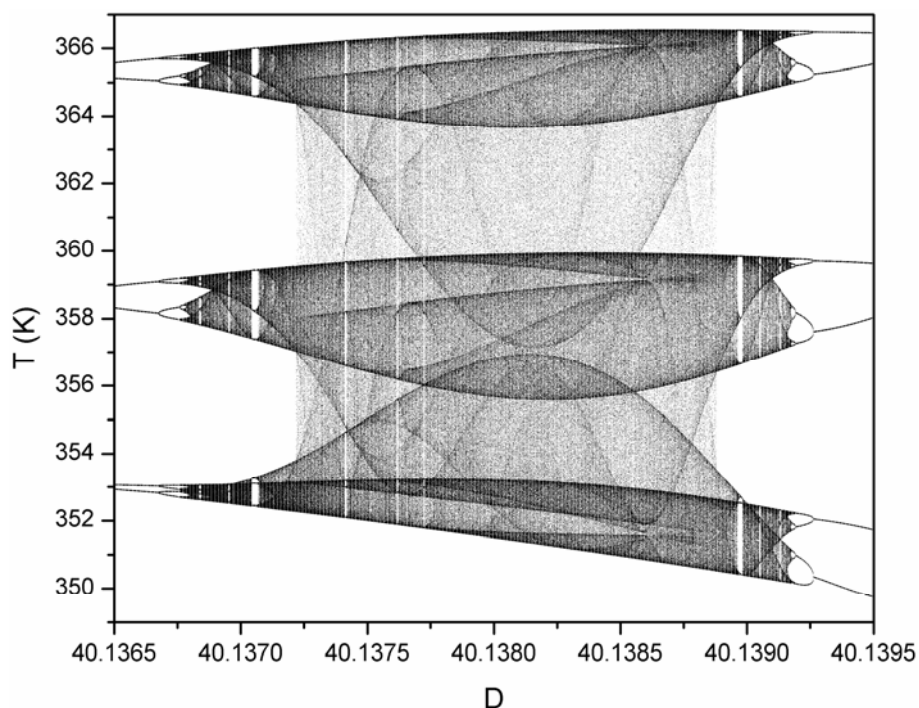


Figura 5.223 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 83 – simulação no sentido decrescente do parâmetro D).

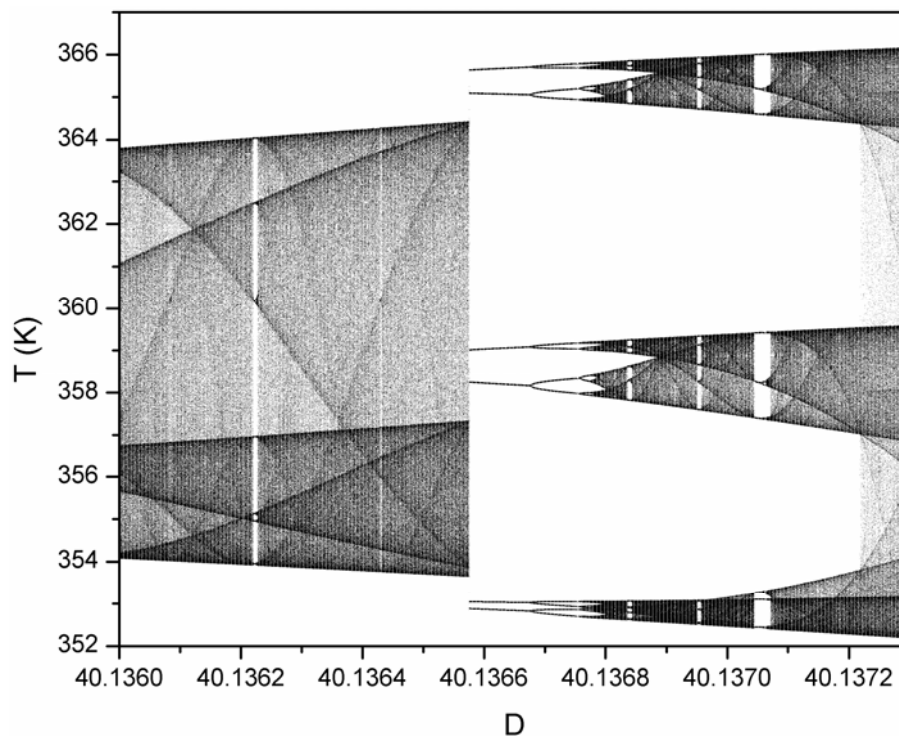


Figura 5.224 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 83 – simulação no sentido crescente do parâmetro D).

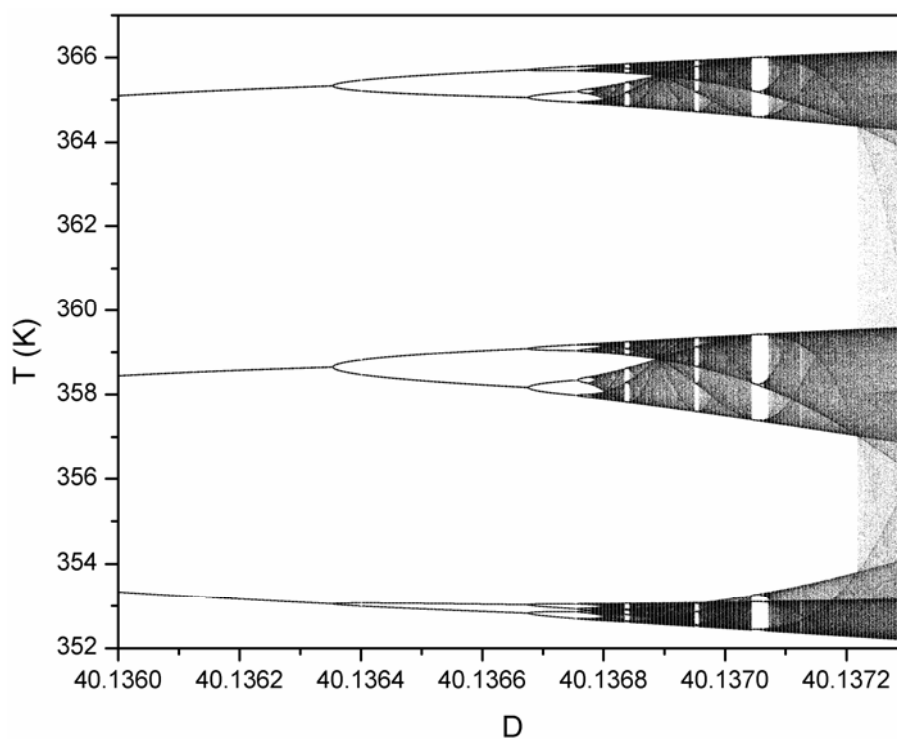


Figura 5.225 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 83 – simulação no sentido decrescente do parâmetro D).

Nas Figura 5.226 – Figura 5.229 mostram-se simulações dinâmicas do reator realizadas com o valor do parâmetro $D=40,1365$, mantendo-se as condições paramétricas do Caso 83, com o objetivo de se investigar melhor a existência de multiplicidade de fenômenos dinâmicos presentes neste caso. As Figura 5.226a e Figura 5.226d mostram a evolução da resposta do sistema no tempo para a solução caótica e a solução periódica. As Figura 5.226b e Figura 5.226e exibem as respostas nos planos de fases em relação à concentração de monômero para a solução caótica e periódica. As Figura 5.226c e Figura 5.226f apresentam as respostas nos planos de fase em relação à concentração de iniciador para o caos e a órbita periódica. As simulações apresentadas nessas figuras mostram a coexistência da órbita periódica e da solução caótica, confirmando que existe a multiplicidade de soluções dinâmicas no sistema estudado. As Figura 5.226a, Figura 5.226b e Figura 5.226c confirmam a presença do caos e as Figura 5.226d, Figura 5.226e e Figura 5.226f ratificam a existência do comportamento oscilatório de período 6.

As Figura 5.227, Figura 5.228 e Figura 5.229 mostram a sobreposição das simulações dinâmicas do reator com o valor do parâmetro $D=40,1365$, onde as curvas em preto representam o comportamento caótico e as curvas em vermelho referem-se ao comportamento periódico. A Figura 5.227 exhibe a evolução da temperatura no tempo e as Figura 5.228 e Figura 5.229 mostram, respectivamente, os planos de fases em relação à concentração de monômero e de iniciador. Pode-se observar nessas figuras a presença simultânea da órbita de período 6 em meio à solução caótica. Essas simulações comprovam o comportamento complexo verificado nas Figura 5.220, Figura 5.223, Figura 5.224 e Figura 5.225, revelando informações preciosas sobre a complexidade dinâmica do reator contínuo de polimerização em solução via radicais livres.

A continuação a dois parâmetros dos pontos de bifurcação do tipo Hopf encontra-se na Figura 5.230. A Figura 5.231 mostra a continuação a dois parâmetros dos pontos de duplicação periódica. A Figura 5.232 sobrepõe as duas figuras e evidencia a grande diferença no tamanho do espaço paramétrico, chamando a atenção para o fato de que fenômenos mais complexos ocorrem dentro de uma faixa dos parâmetros muito menor e, por isso, são mais difíceis de serem estudados.

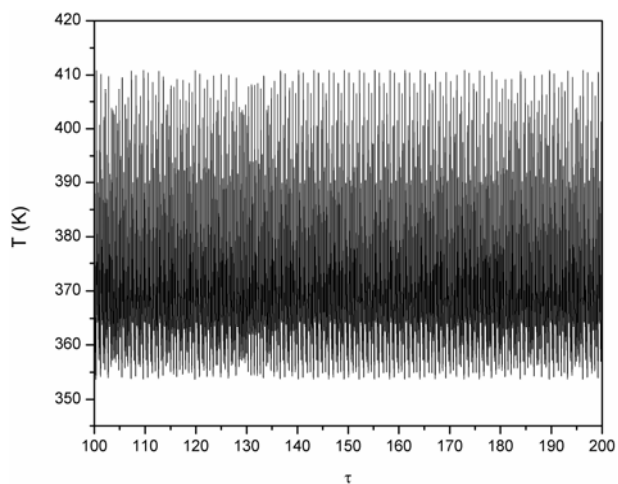
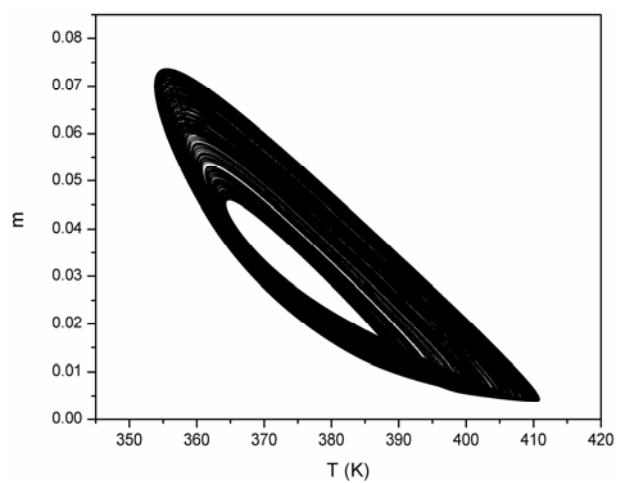
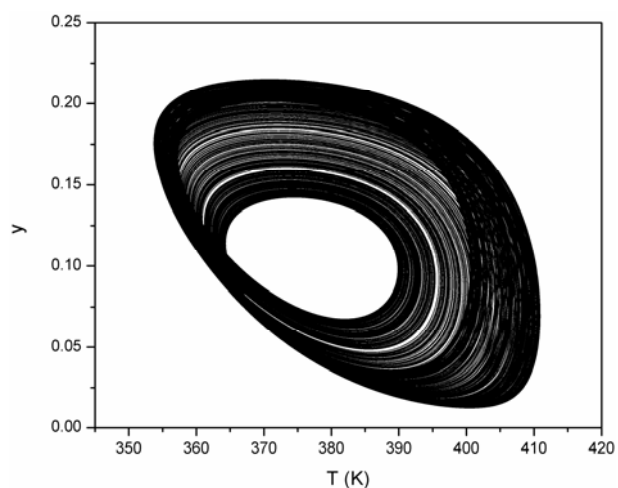
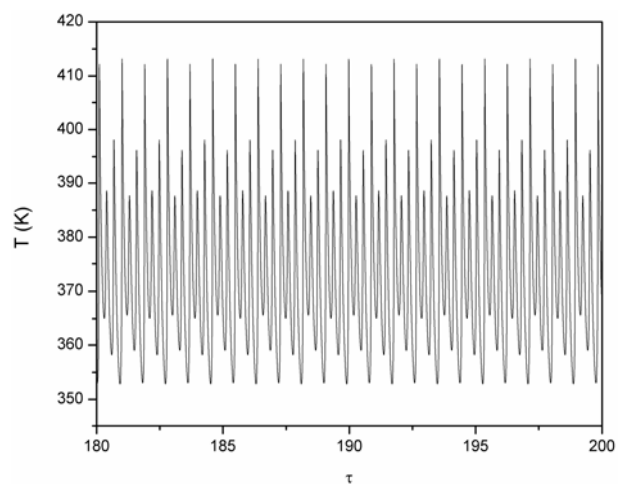
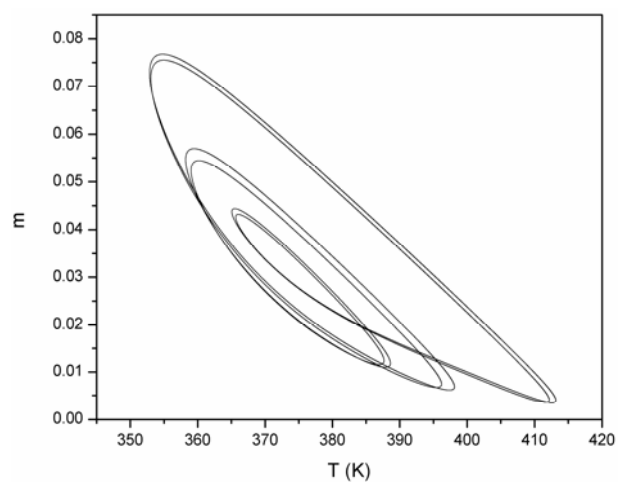
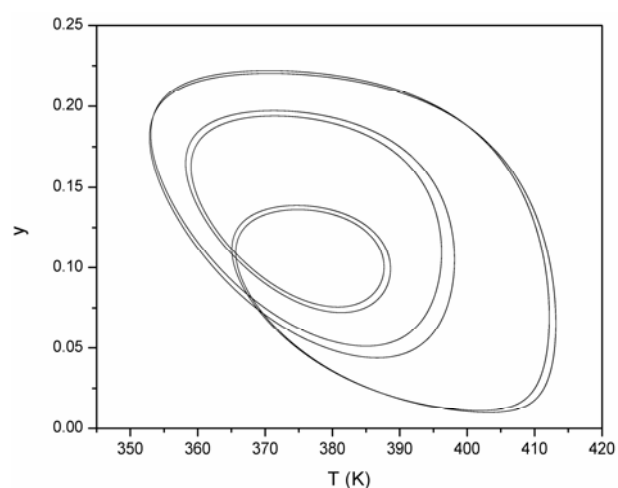
Caos**a)****b)****c)****Órbita de Período 6****d)****e)****f)**

Figura 5.226 – Simulação dinâmica do reator com parâmetro $D=40,1365$: evolução no tempo (a,d), plano de fases em relação à concentração de monômero e à temperatura (b,e) e à concentração de iniciador e à temperatura (c,f) (Caso 83).

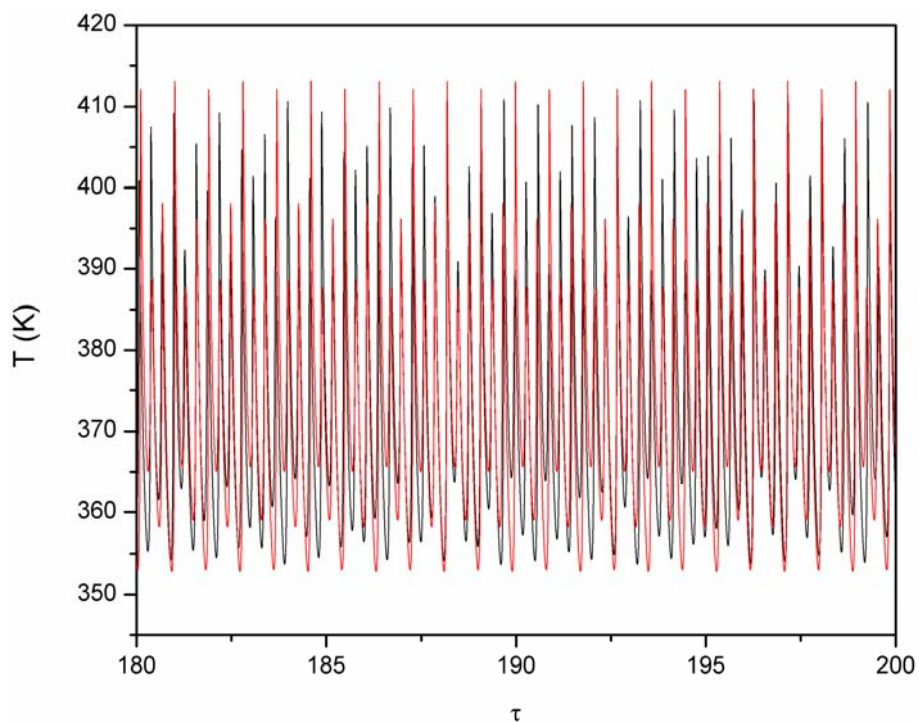


Figura 5.227 – Sobreposição das simulações dinâmicas do reator contendo o caos e órbita de período 6 para parâmetro $D=40,1365$ (– caos, – órbita periódica) (Caso 83).

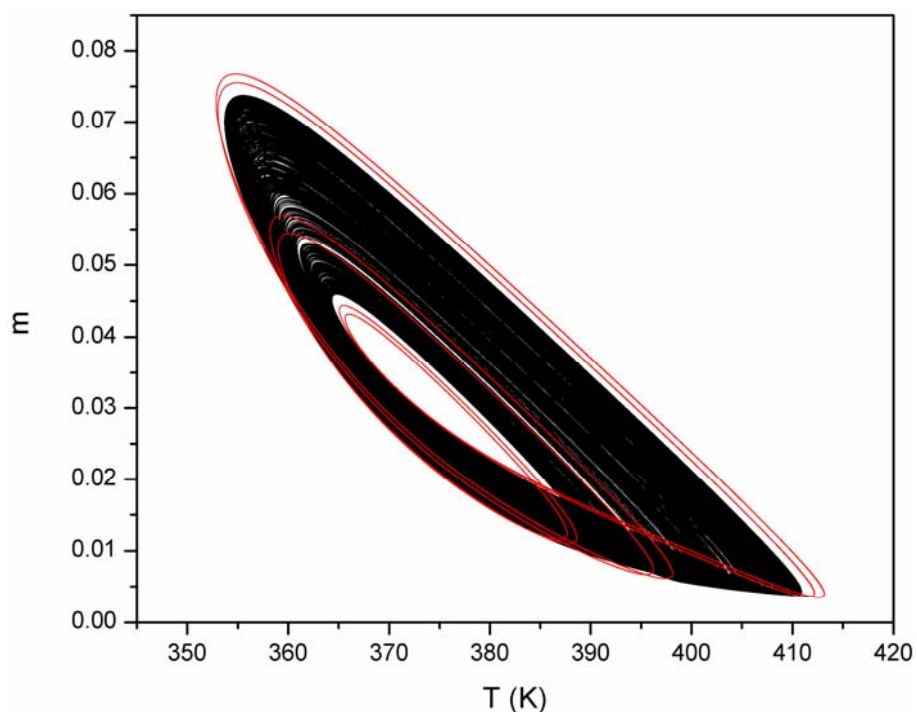


Figura 5.228 – Sobreposição das simulações dinâmicas do reator contendo o caos e órbita de período 6 para parâmetro $D=40,1365$: plano de fases em relação à concentração de monômero e à temperatura (– caos, – órbita periódica) (Caso 83).

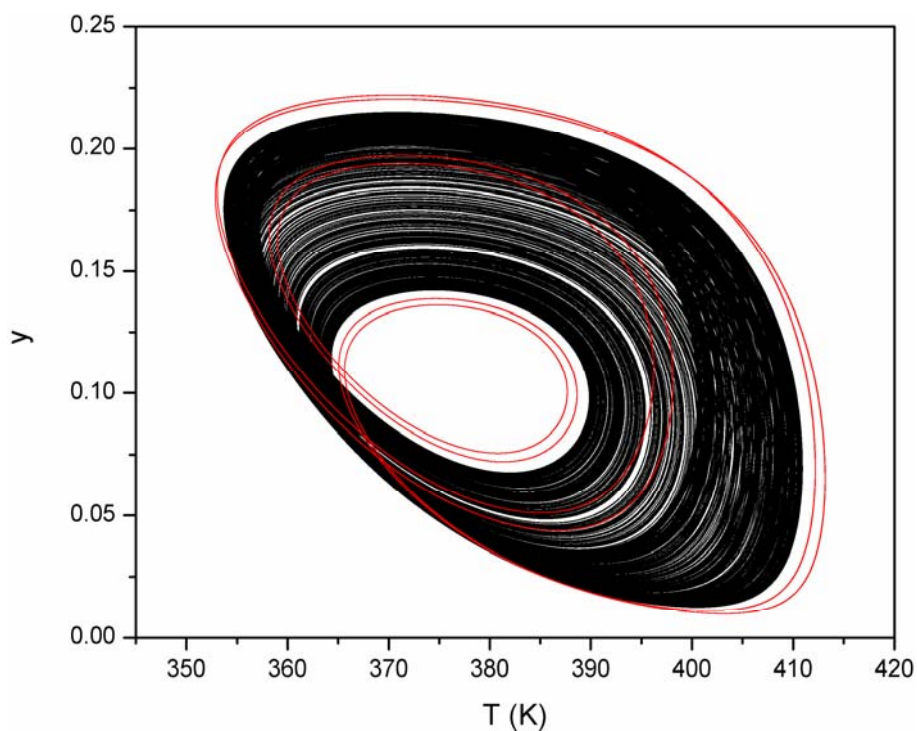


Figura 5.229 – Sobreposição das simulações dinâmicas do reator contendo o caos e órbita de período 6 para parâmetro $D=40,1365$: plano de fases em relação à concentração de iniciador e à temperatura (– caos, – órbita periódica) (Caso 83).

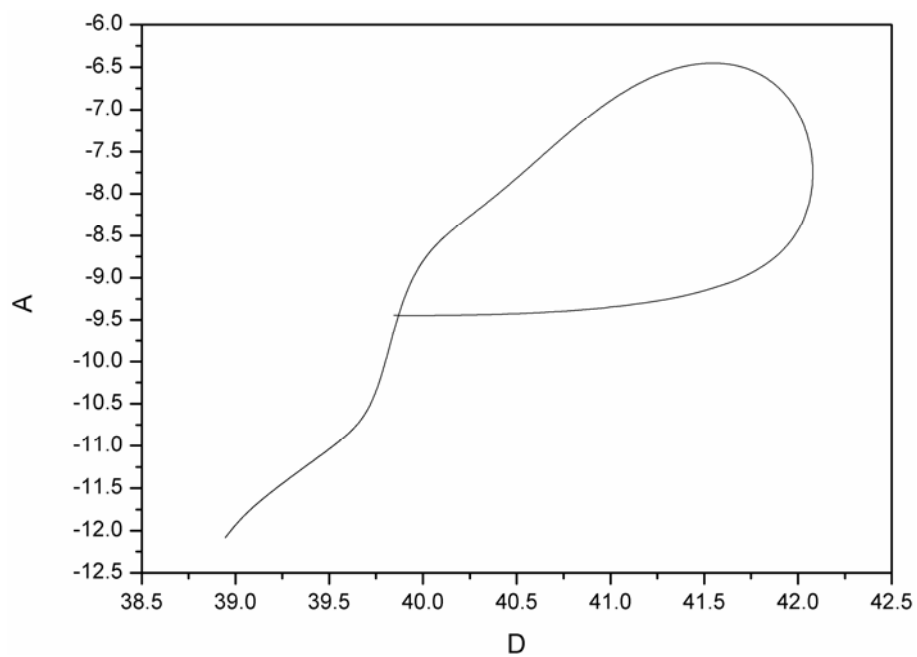


Figura 5.230 – Continuação a dois parâmetros dos HBs (Caso 83).

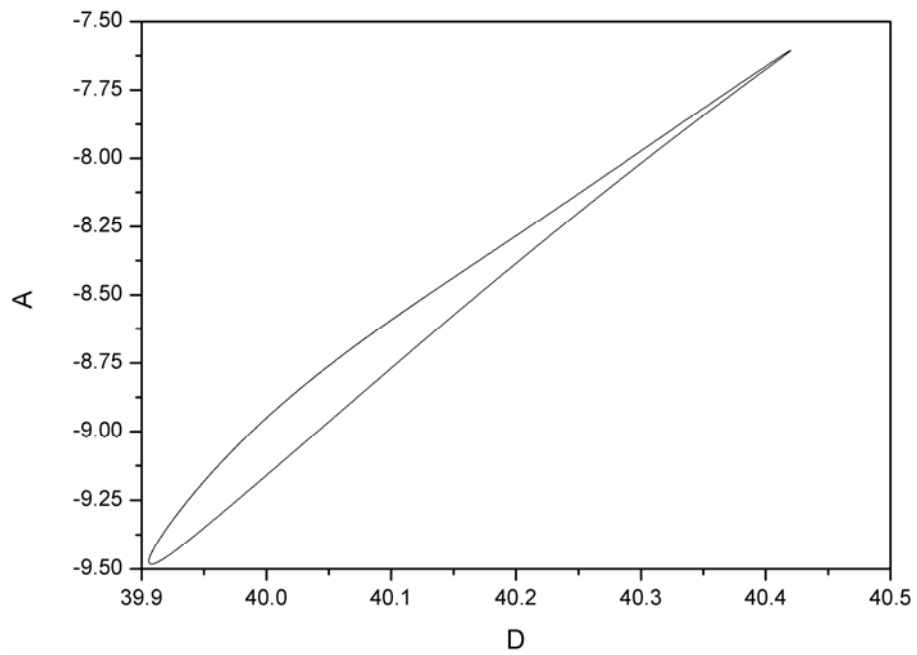


Figura 5.231 – Continuação a dois parâmetros dos PDs (Caso 83).

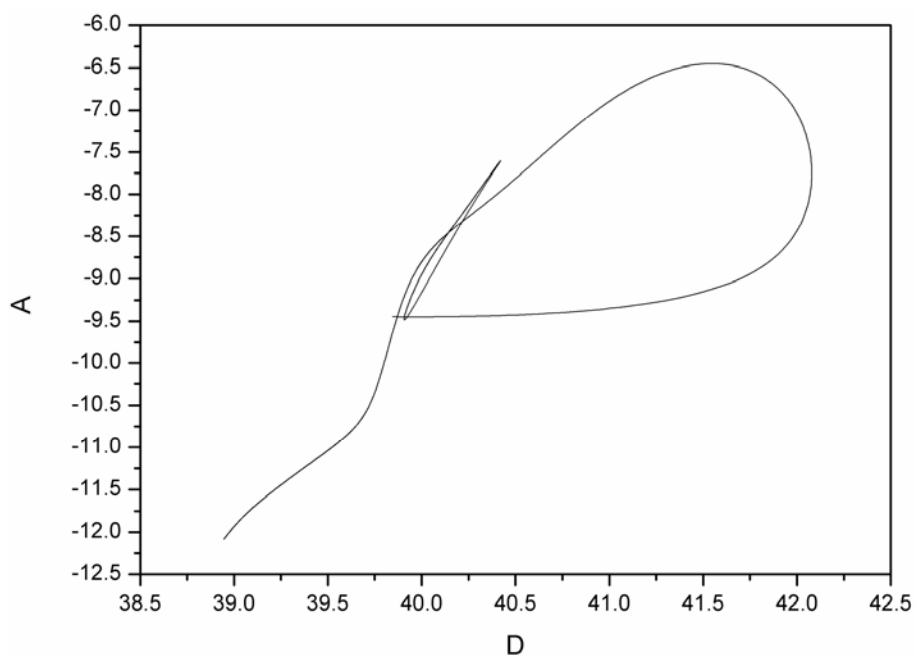


Figura 5.232 – Continuação a dois parâmetros dos HBs e PDs (Caso 83).

5.2.15. CASO 32

A Figura 5.233 exibe a evolução dinâmica da resposta do sistema, enquanto as Figura 5.234 e Figura 5.235 exibem as respostas no plano de fases. Por meio dessas figuras, verifica-se que o reator apresenta comportamento caótico, quando simulado nas condições paramétricas do Caso 32. Infinitos pontos extremos de oscilação podem ser vistos, tanto na evolução da resposta do sistema no tempo quanto nos planos de fases.

Os diagramas de soluções periódicas e os diagramas de bifurcação estão dispostos, respectivamente, nas Figura 5.236 – Figura 5.238 e Figura 5.239 – Figura 5.247. Bifurcações dinâmicas típicas deste tipo de sistema são estudadas através dos diagramas de bifurcação, realizando o mapeamento dos mínimos de temperatura do reator, respeitando as condições paramétricas e considerando uma faixa do parâmetro D igual a $40,400 \leq D \leq 40,525$.

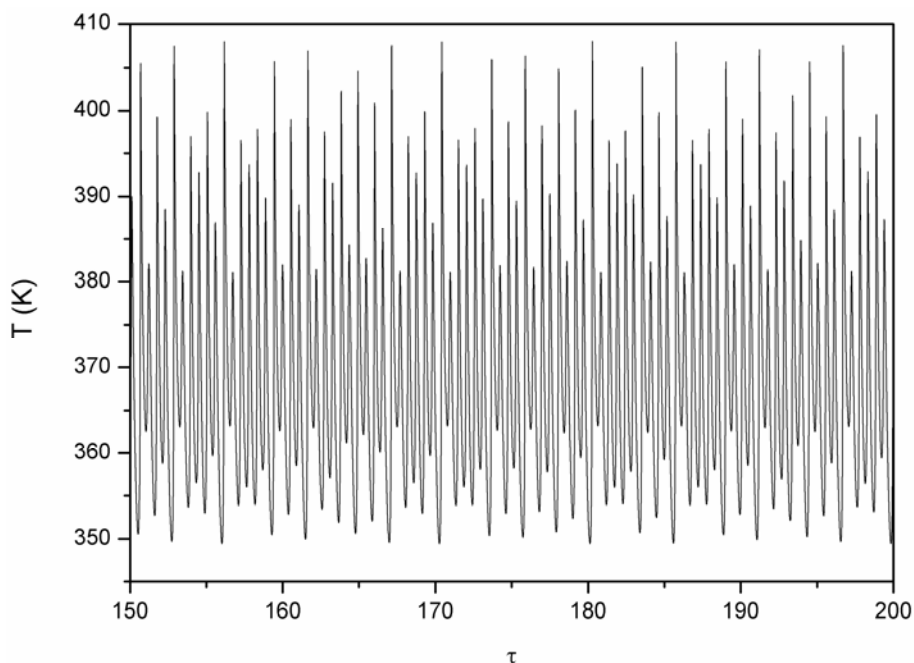


Figura 5.233 – Simulação dinâmica do reator (Caso 32).

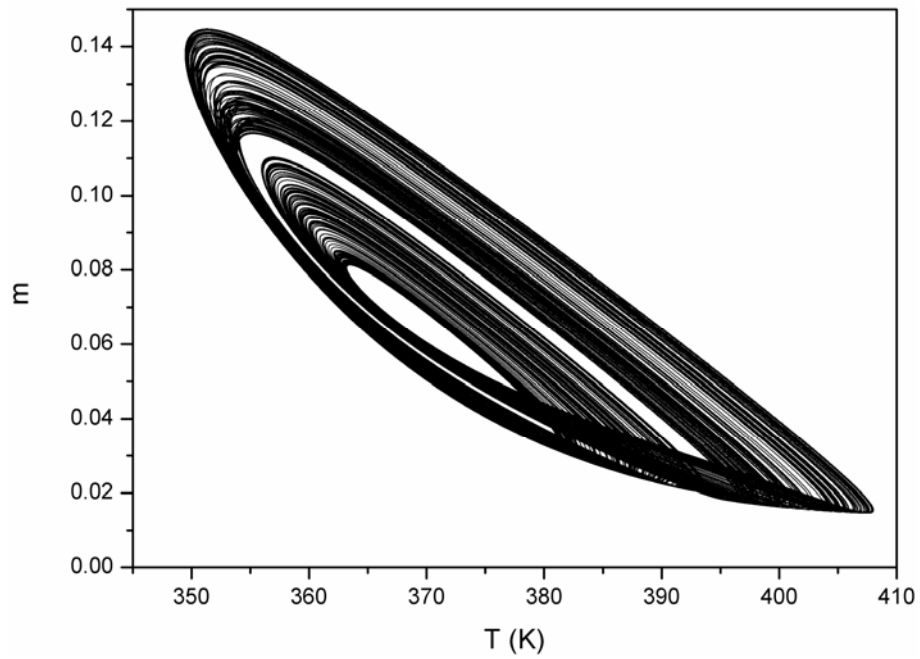


Figura 5.234 – Plano de fases em relação à concentração de monômero e à temperatura (Caso 32).

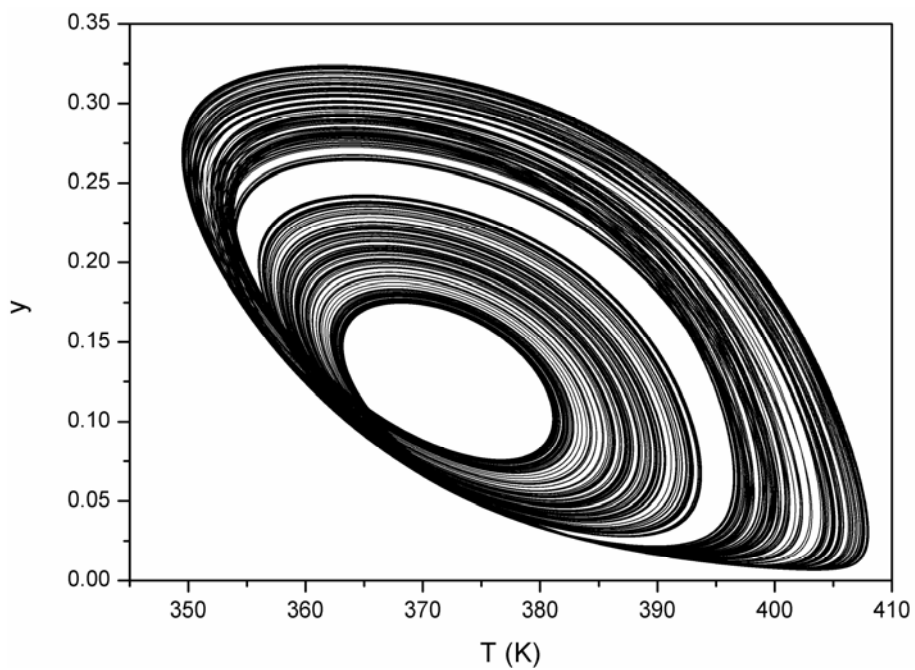
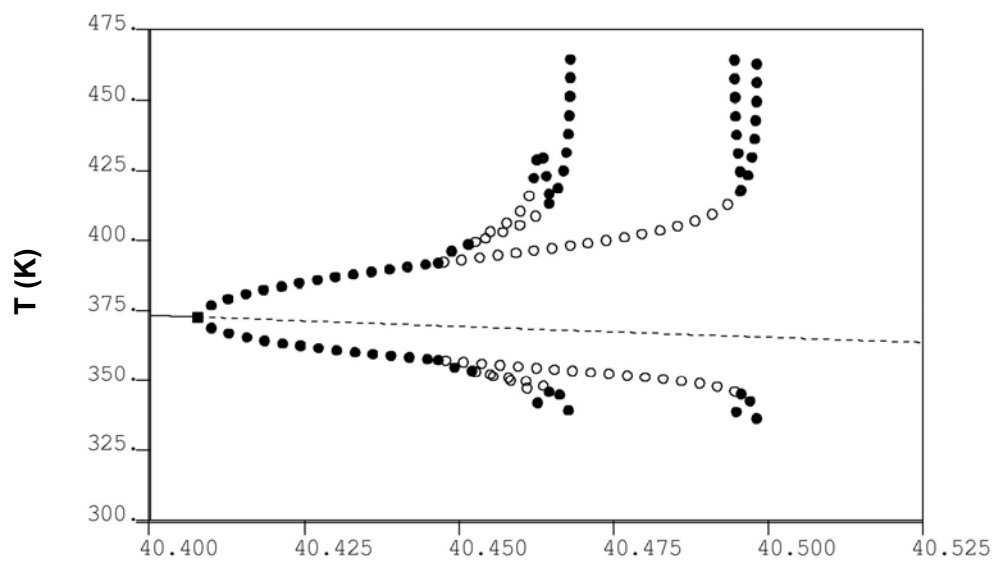
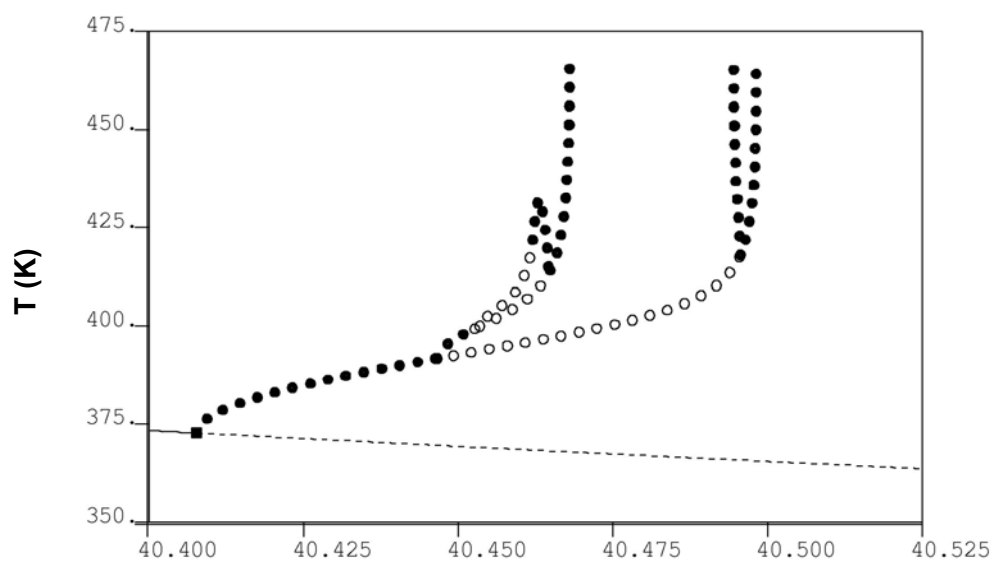


Figura 5.235 – Plano de fases em relação à concentração de iniciador e à temperatura (Caso 32).



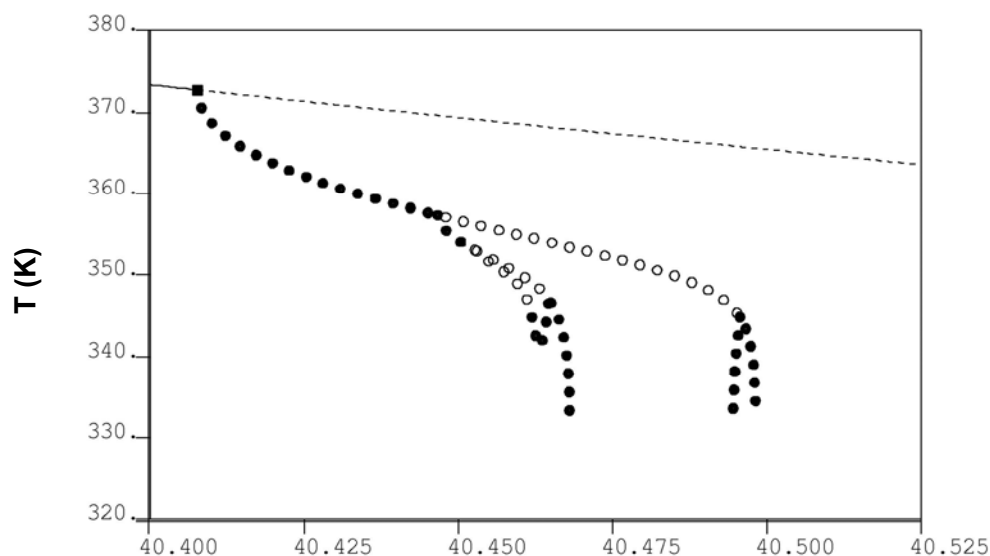
D

Figura 5.236 – Diagrama de bifurcação com as soluções periódicas (Caso 32).



D

Figura 5.237 – Diagrama de bifurcação com as soluções periódicas referentes aos valores máximos de temperatura do reator (Caso 32).



D

Figura 5.238 – Diagrama de bifurcação com as soluções periódicas referentes aos valores mínimos de temperatura do reator (Caso 32).

Como mostram as Figura 5.238 e Figura 5.240, o ramo de soluções estacionárias perde a estabilidade e surge uma bifurcação do tipo Hopf, para o parâmetro $D=40,4093$, levando o reator a oscilar com período simples. As Figura 5.241 e Figura 5.240 mostram, respectivamente, que o ramo principal de soluções periódicas sofre uma duplicação de período em $D=40,4560$ (levando o sistema a oscilar com período 2) e uma duplicação periódica reversa em $D=40,5148$. Investigando-se o ramo de soluções periódicas, referente à primeira duplicação do ramo original ($D=40,4560$), nota-se na Figura 5.242 que o mesmo sofre uma duplicação periódica em $D=40,4632$, passando a oscilar com período 4, e outra duplicação periódica reversa em $D=40,4776$, conforme mostra a Figura 5.241. Observa-se ainda na Figura 5.243 que o ramo de soluções periódicas que surge através do PD em $D=40,4632$ duplica em $D=40,4654$, passando a oscilar com período 8, e em $D=40,4740$ ocorre uma duplicação reversa (Figura 5.245). Sequências de bifurcações resultam em oscilações com períodos cada vez maiores e levam ao caos, como pode ser observado na Figura 5.243.

O sistema apresenta uma resposta oscilatória com período simples na faixa do parâmetro $40,4093 \leq D < 40,4560$, conforme mostra a Figura 5.240. Como pode ser visto na Figura 5.241, ocorre uma nova bifurcação e o reator passa a oscilar com período dois para os valores do parâmetro $40,4560 \leq D < 40,4632$. O ramo de soluções bifurca

novamente em $D=40,4632$, passando a oscilar com período quatro até o valor do parâmetro $D=40,4654$, segundo a Figura 5.242. Sucessivas bifurcações na temperatura do reator formam uma cascata de duplicação que conduz ao caos. As Figura 5.240, Figura 5.241 e Figura 5.247 exibem bifurcações do tipo duplicação de período reversa na faixa paramétrica $40,1464 \leq D \leq 40,1707$, resultando em dinâmicas menos complexas.

O surgimento de janelas de estabilidade é um fenômeno característico de sistemas dinâmicos que apresentam comportamento caótico. A Figura 5.243 mostra janelas com período igual a 12. A Figura 5.244 mostra períodos iguais a 10 e 14. A Figura 5.246 mostra período igual a 6 e a Figura 5.247 mostra períodos iguais a 6, 10 e 12.

O resultado da continuação a dois parâmetros dos pontos de bifurcação do tipo Hopf está apresentado na Figura 5.248. A continuação a dois parâmetros dos pontos de duplicação periódica encontra-se na Figura 5.249. A sobreposição das continuações a dois parâmetros dos pontos de bifurcação do tipo Hopf e dos pontos de duplicação de período está disposta na Figura 5.33. Ela mostra que quanto mais complexo é o fenômeno, menor é a região dos parâmetros onde ele ocorre.

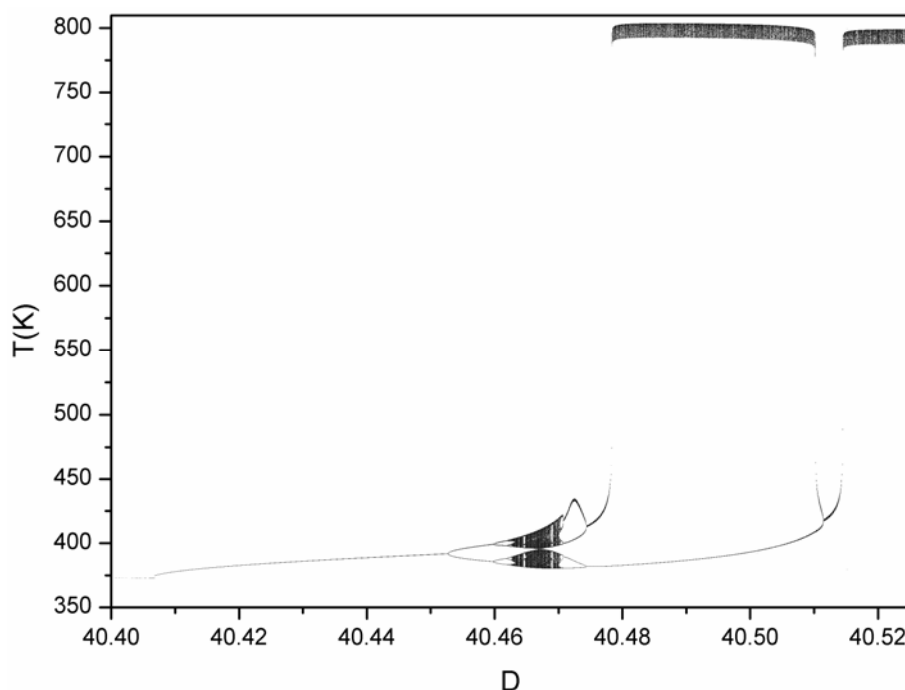


Figura 5.239 – Diagrama de bifurcação referente aos valores máximos de T (Caso 32).

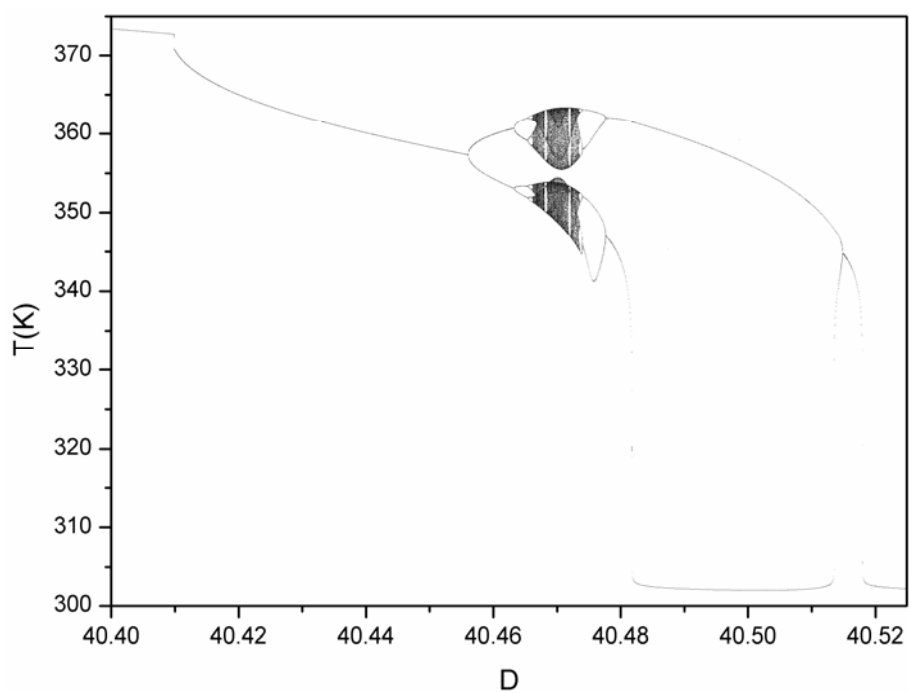


Figura 5.240 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 32).

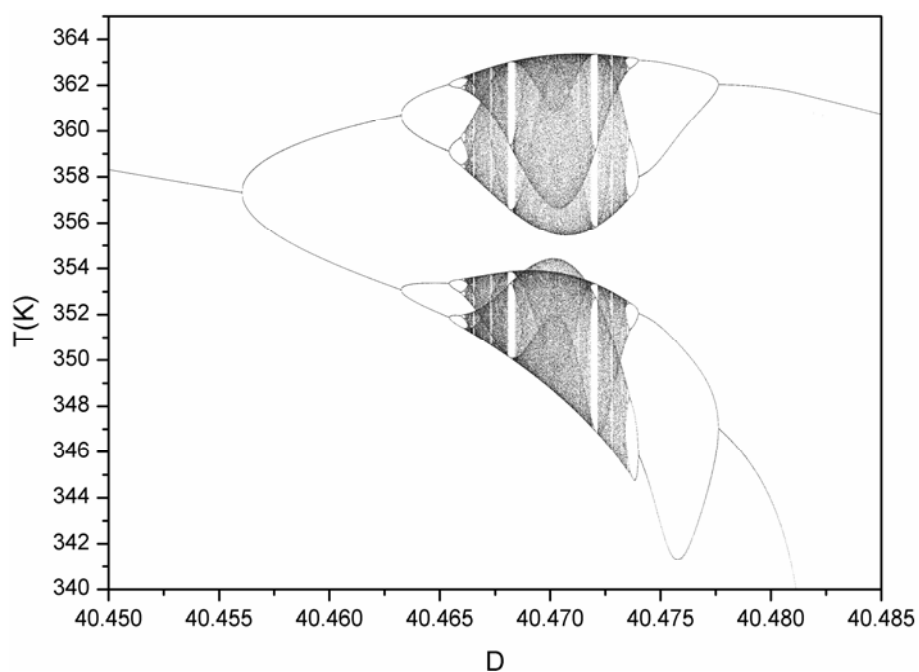


Figura 5.241 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 32).

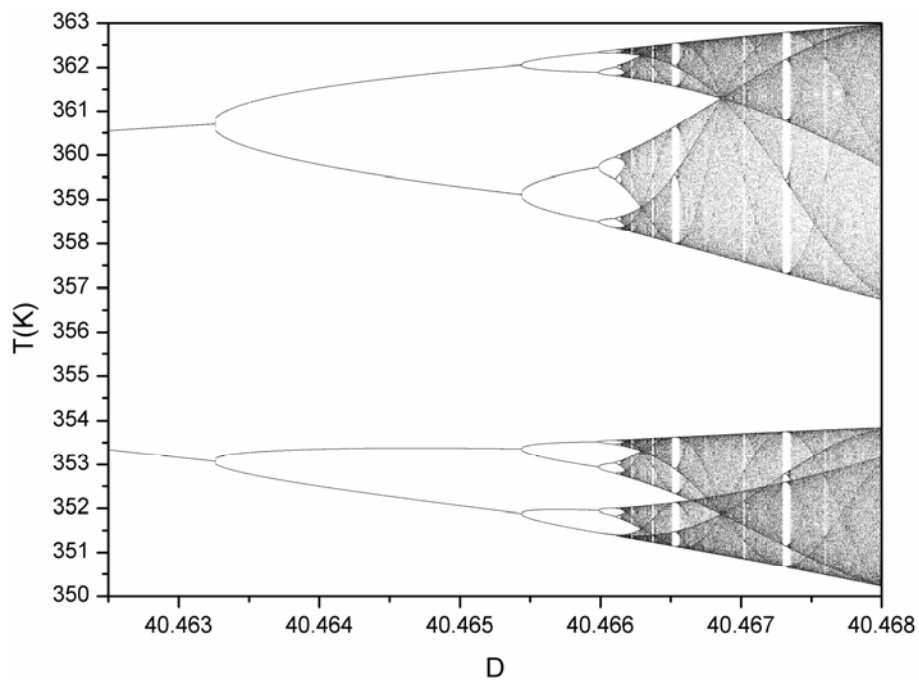


Figura 5.242 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 32).

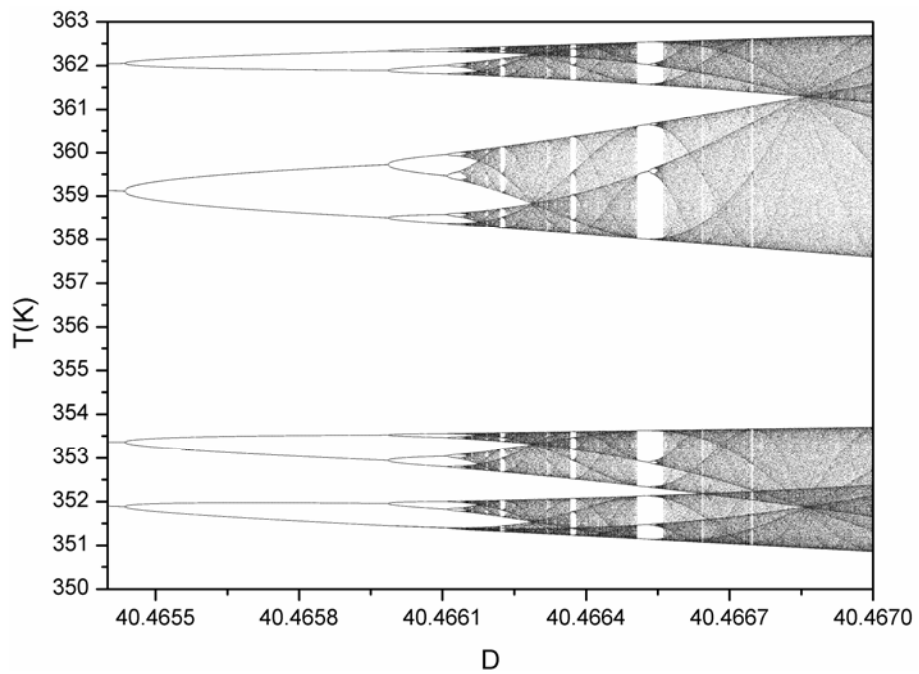


Figura 5.243 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 32).

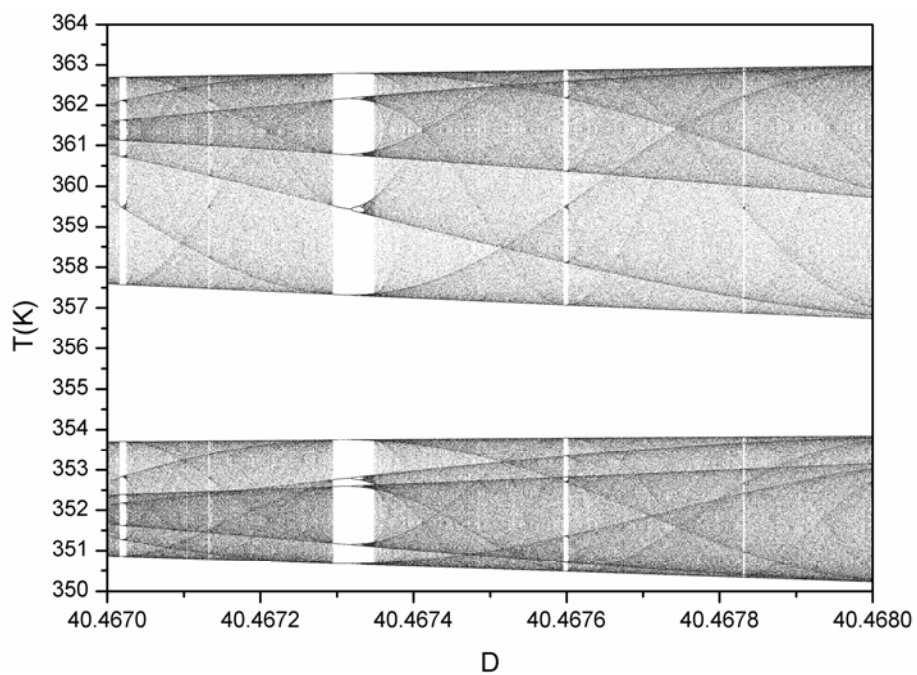


Figura 5.244 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 32).

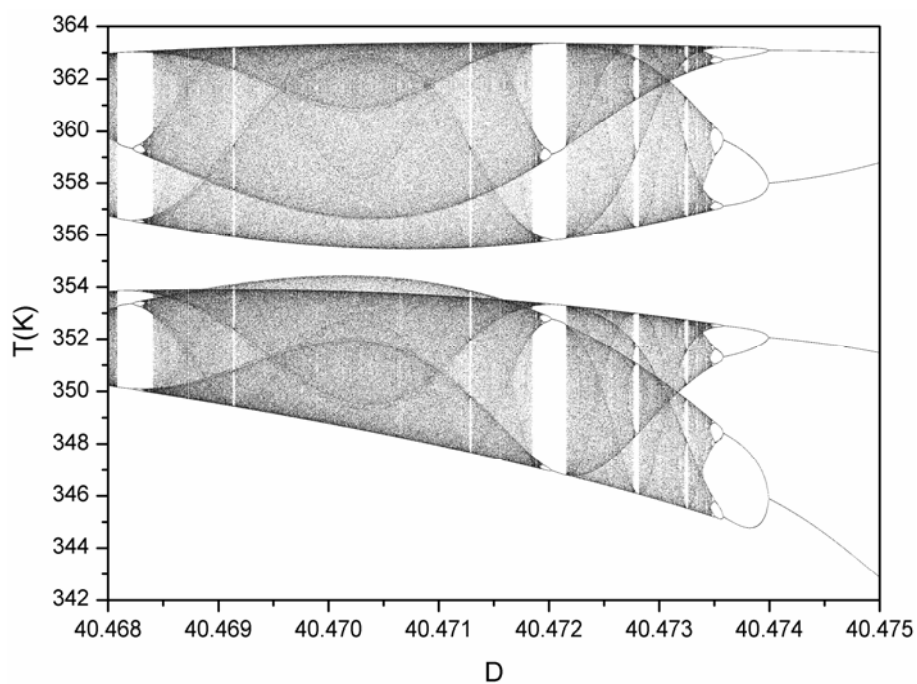


Figura 5.245 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 32).

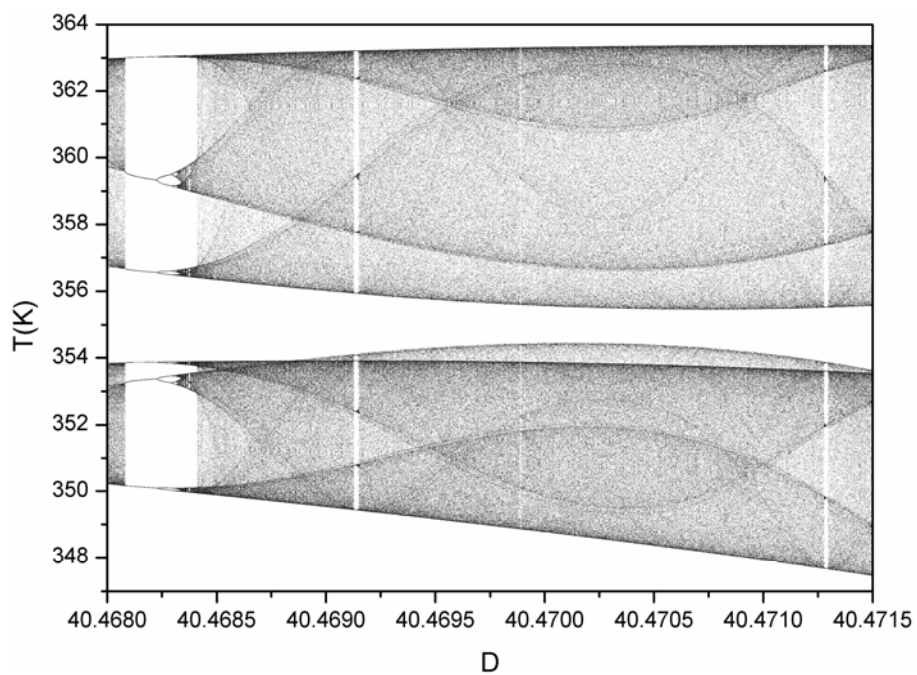


Figura 5.246 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 32).

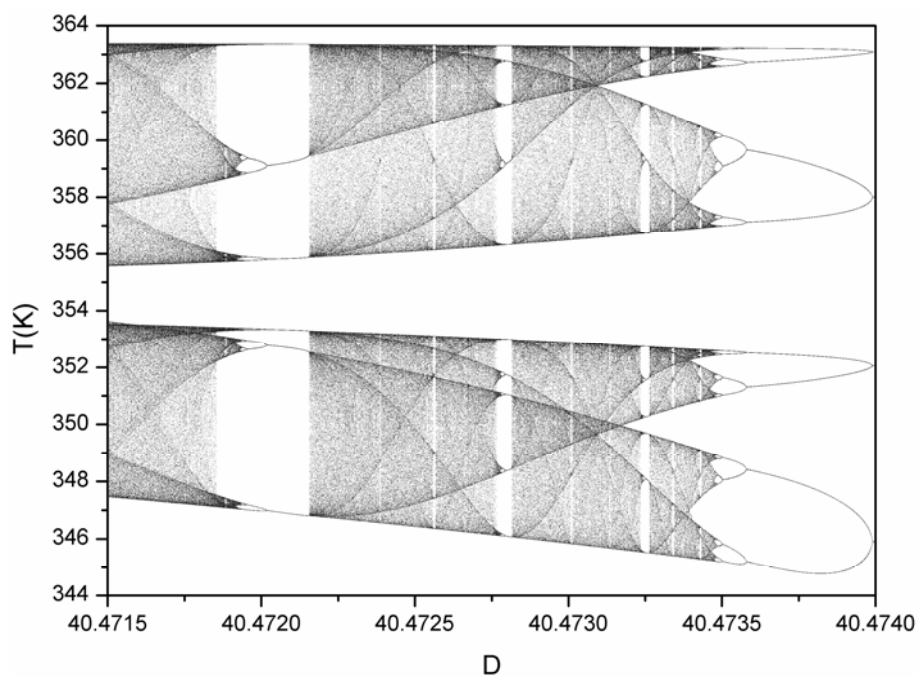


Figura 5.247 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 32).

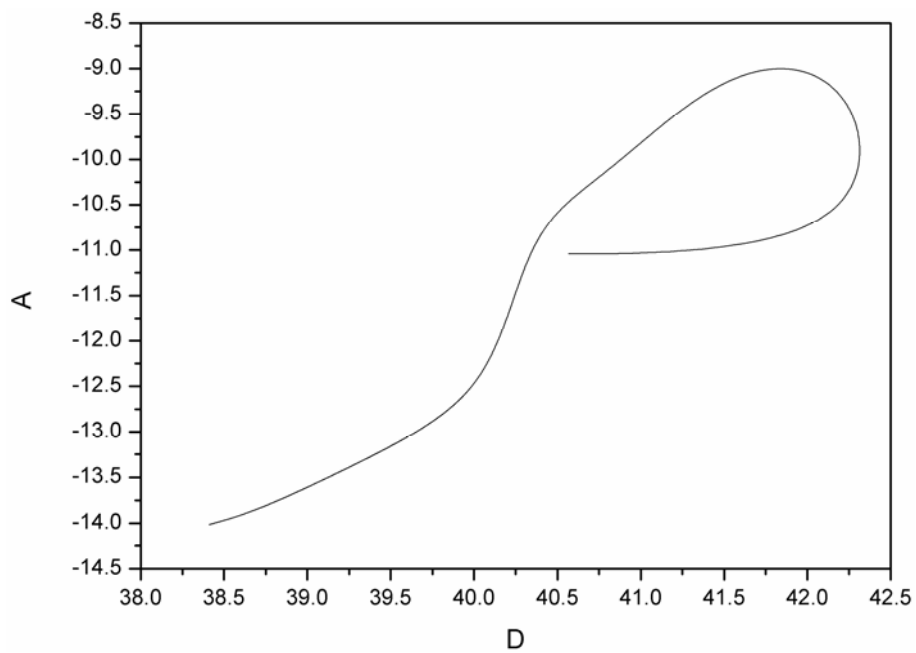


Figura 5.248 – Continuação a dois parâmetros dos HBs (Caso 32).

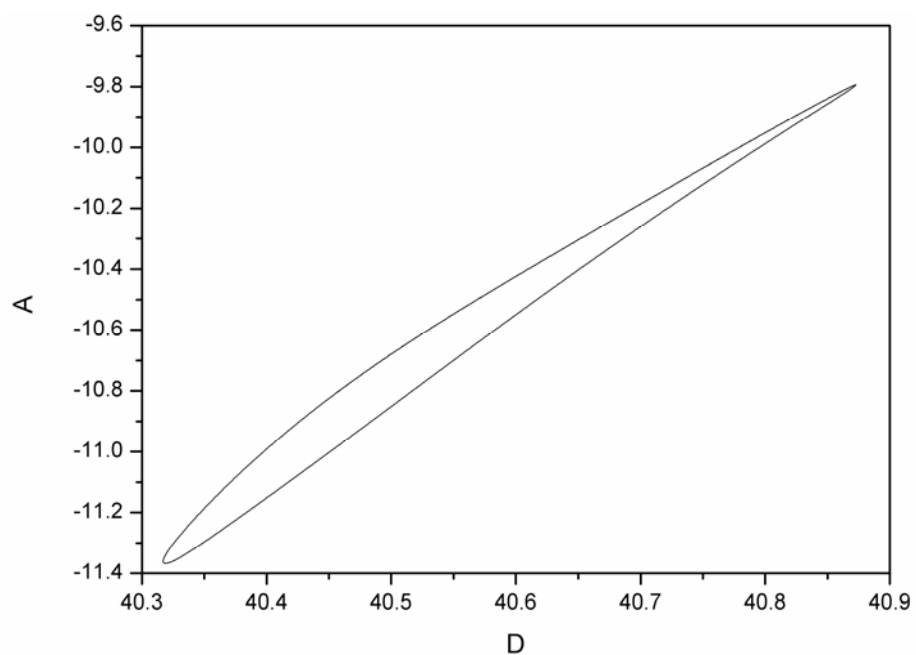


Figura 5.249 – Continuação a dois parâmetros dos PDs (Caso 32).

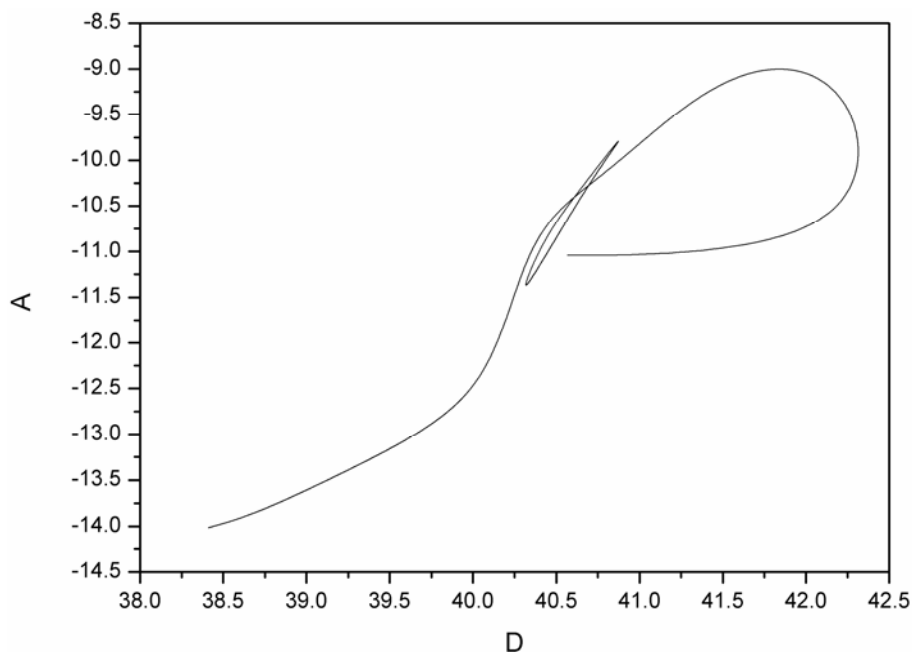


Figura 5.250 – Continuação a dois parâmetros dos HBs e PDs (Caso 32).

5.2.16. CASO 34

A Figura 5.251 exibe a evolução da resposta dinâmica do sistema e as Figura 5.252 e Figura 5.253 mostram as respostas nos planos de fases. Essas simulações dinâmicas mostram que o reator, operando nas condições do Caso 34, exibe um comportamento dinâmico com oscilações de período 8, mostrando que este tipo de sistema pode apresentar dinâmicas complexas.

As soluções periódicas e os diagramas de bifurcação para o presente caso estão dispostos nas Figura 5.254 – Figura 5.258. Analisando-se essas simulações em conjunto, verifica-se que o ramo de soluções estacionárias perde a sua estabilidade e surge uma bifurcação do tipo Hopf para o valor do parâmetro $D=40,1428$. A partir desse ponto Hopf, surgem soluções periódicas, fazendo com que o reator oscile com período simples. O ramo periódico sofre uma bifurcação ao atingir um ponto de duplicação periódica, com o valor do parâmetro $D=40,1755$. A partir deste PD, o sistema passa a oscilar com período 2. O reator exibe também uma bifurcação do tipo duplicação periódica reversa quando $D=40,1929$. Com auxílio da Figura 5.258 pode ser observado um comportamento oscilatório com período igual a 8, confirmando as simulações mostradas nas Figura 5.251 – Figura 5.253. Cabe observar que os 8 períodos de oscilação não puderam ser visualizados na Figura 5.257, em que são mostrados os valores dos máximos da temperatura do reator, provavelmente devido a dificuldade da realização de cálculos mais precisos.

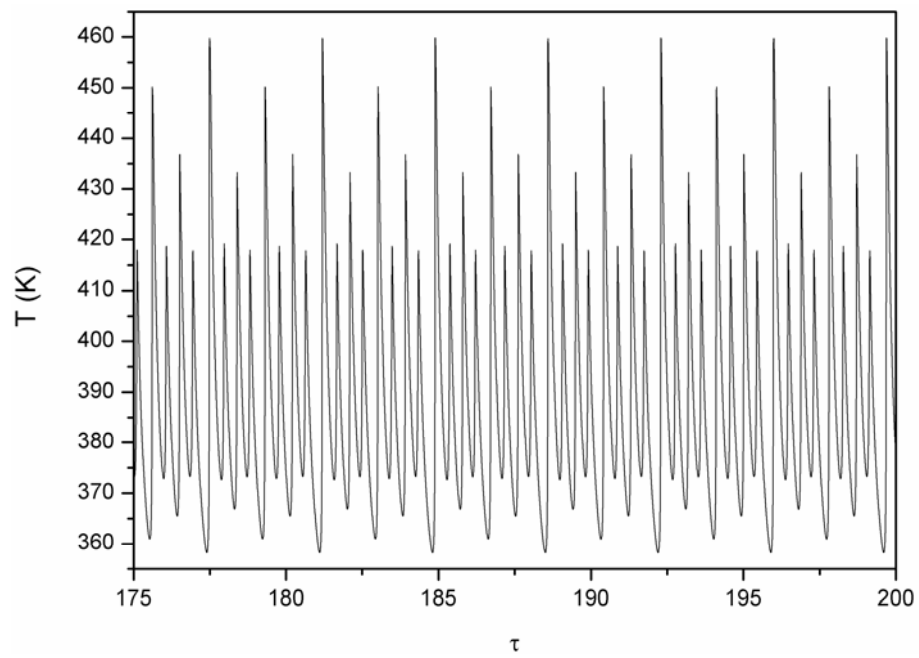


Figura 5.251 – Simulação dinâmica do reator (Caso 34).

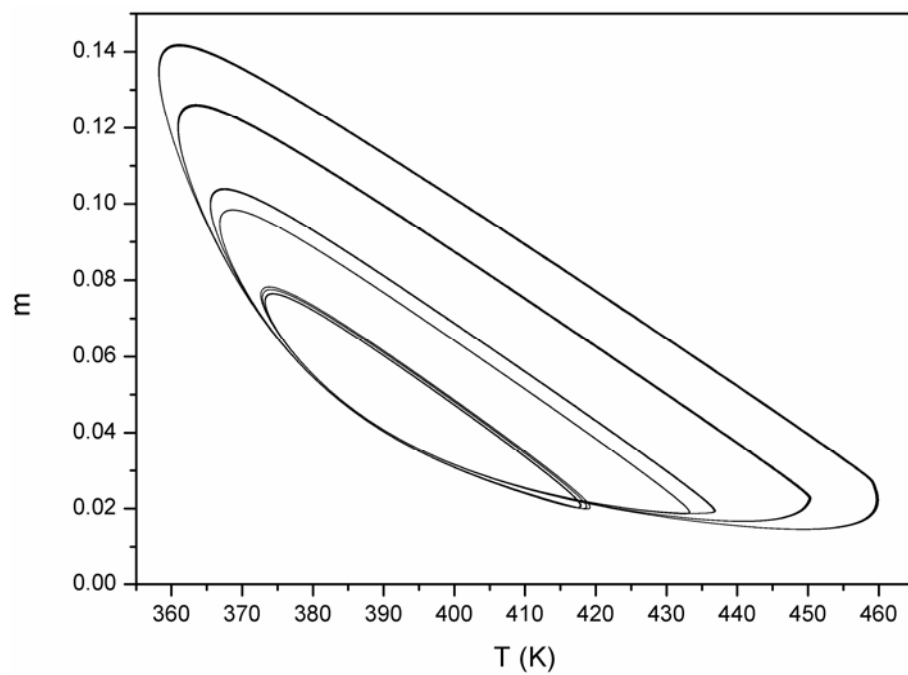


Figura 5.252 – Plano de fases em relação à concentração de monômero e à temperatura (Caso 34).

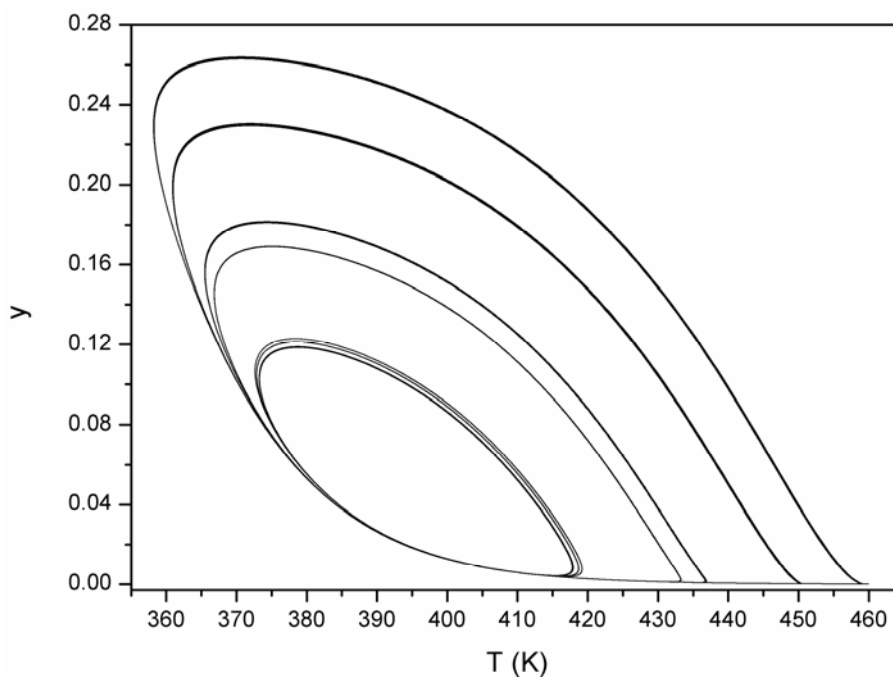
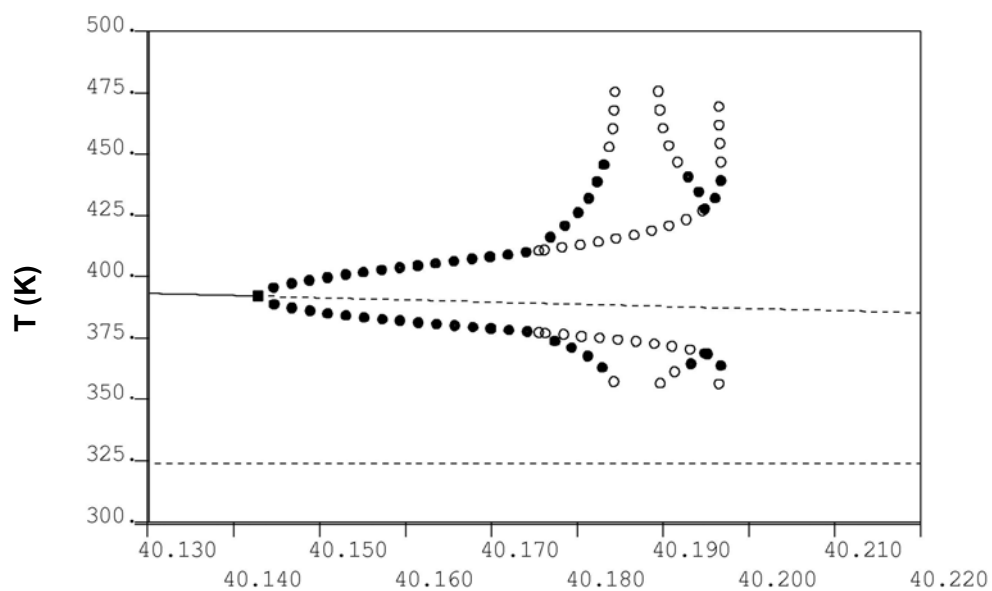
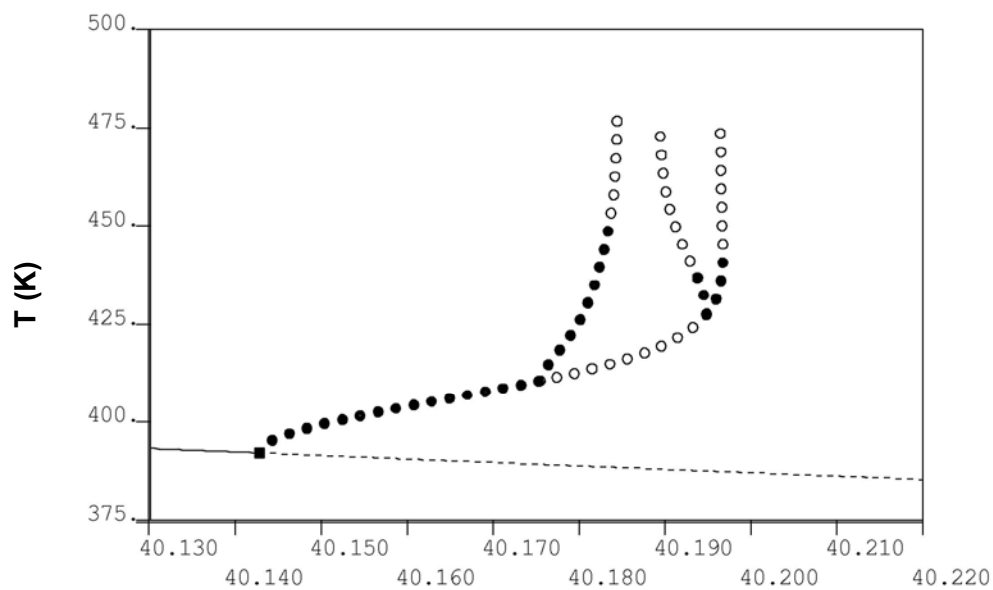


Figura 5.253 – Plano de fases em relação à concentração de iniciador e à temperatura (Caso 34).



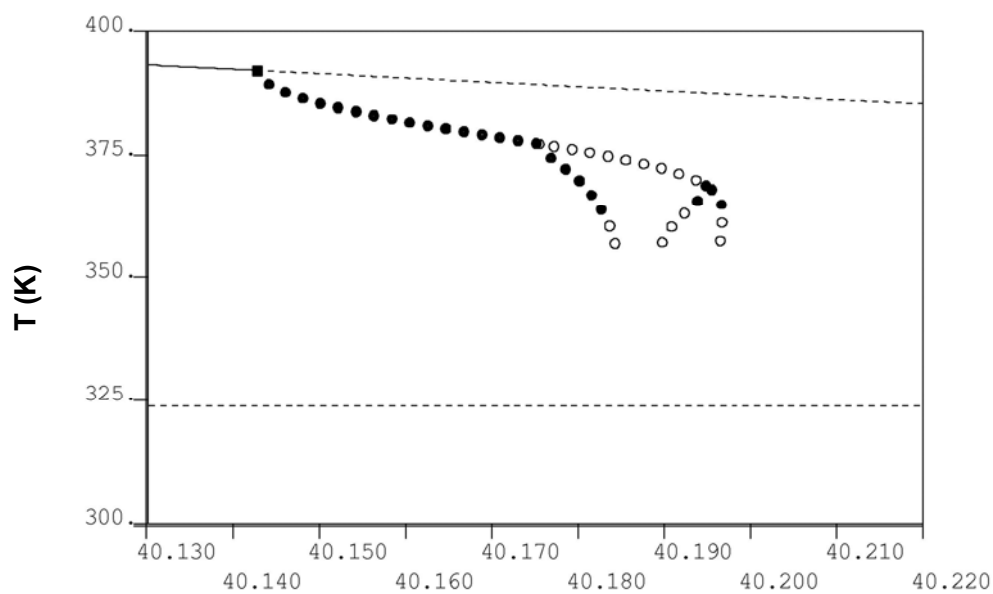
D

Figura 5.254 – Diagrama de bifurcação com as soluções periódicas (Caso 34).



D

Figura 5.255 – Diagrama de bifurcação com as soluções periódicas referentes aos valores máximos de temperatura do reator (Caso 34).



D

Figura 5.256 – Diagrama de bifurcação com as soluções periódicas referentes aos valores mínimos de temperatura do reator (Caso 34).

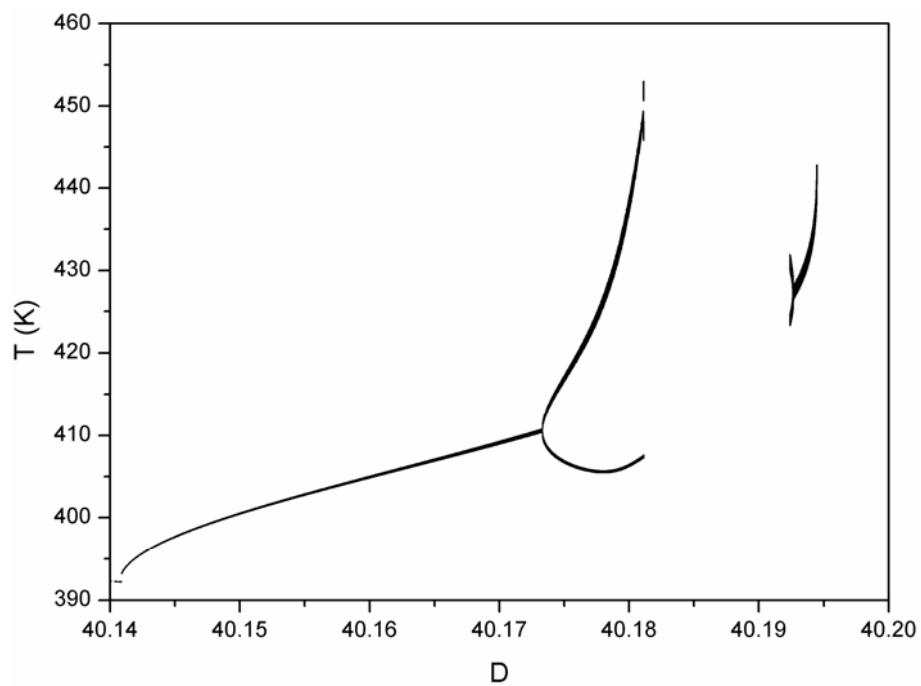


Figura 5.257 – Diagrama de bifurcação referente aos valores máximos de T (Caso 34).

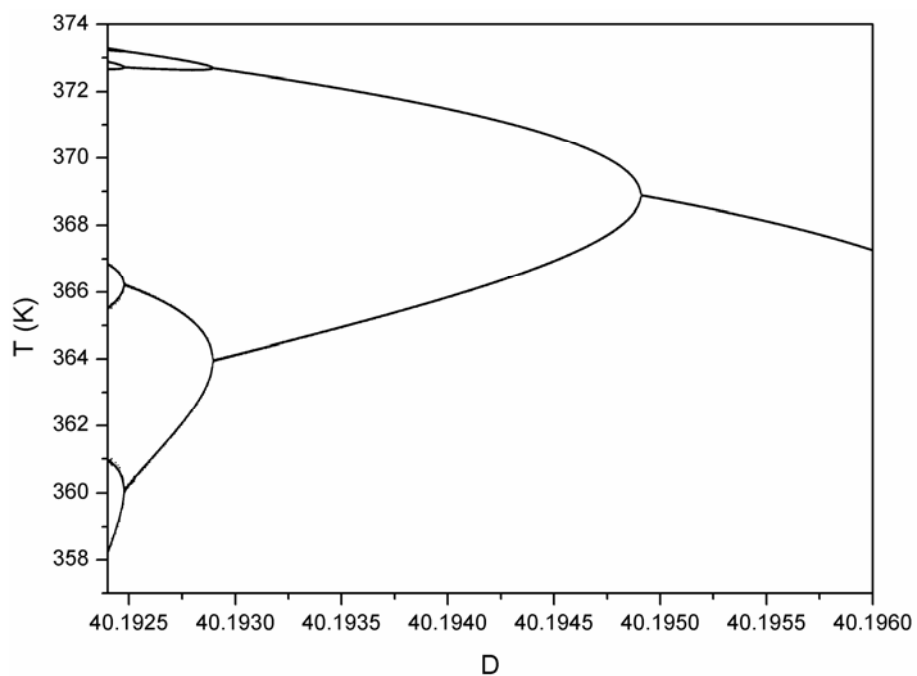


Figura 5.258 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 34).

A continuação a dois parâmetros dos pontos de bifurcação do tipo Hopf está disposta na Figura 5.259. A Figura 5.260 exibe o resultado da continuação a dois parâmetros dos pontos de duplicação de período. Essas continuações encontram-se sobrepostas na Figura 5.261, que mostra a dificuldade de se estabelecer e confinar uma região paramétrica onde o comportamento caótico está presente, uma vez que essa região é pequena em relação à outra.

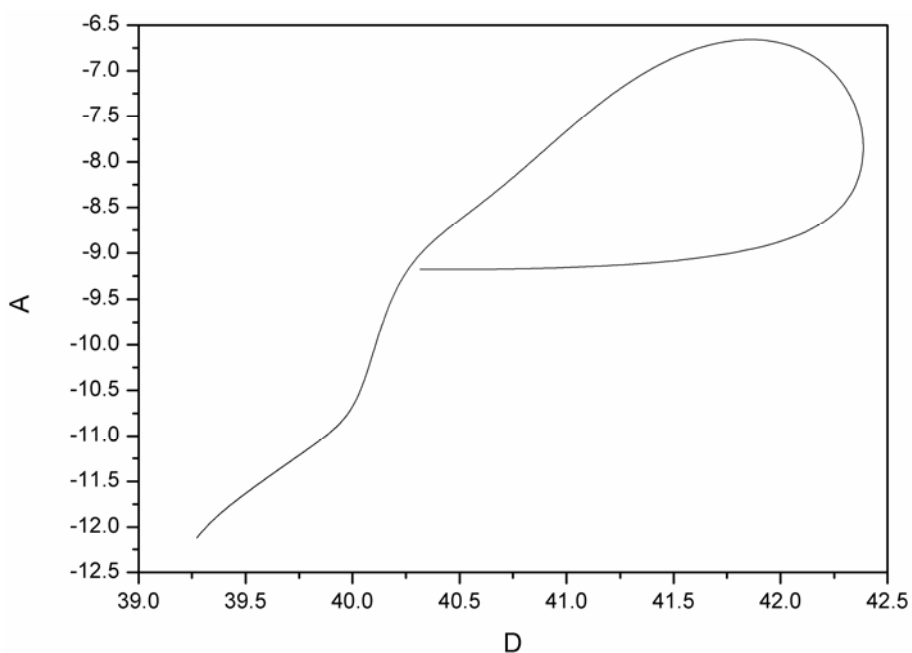


Figura 5.259 – Continuação a dois parâmetros dos HBs (Caso 34).

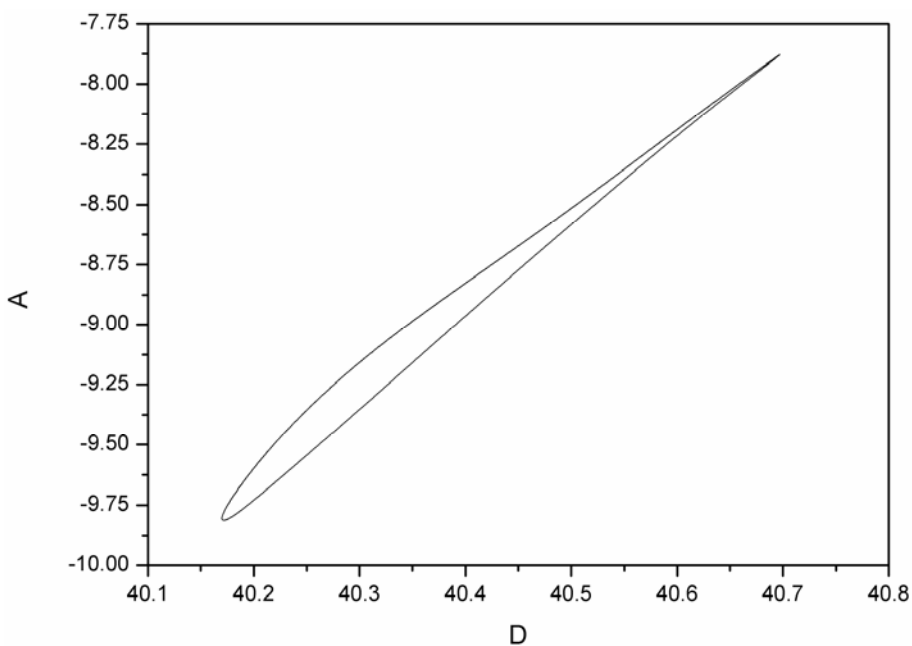


Figura 5.260 – Continuação a dois parâmetros dos PDs (Caso 34).

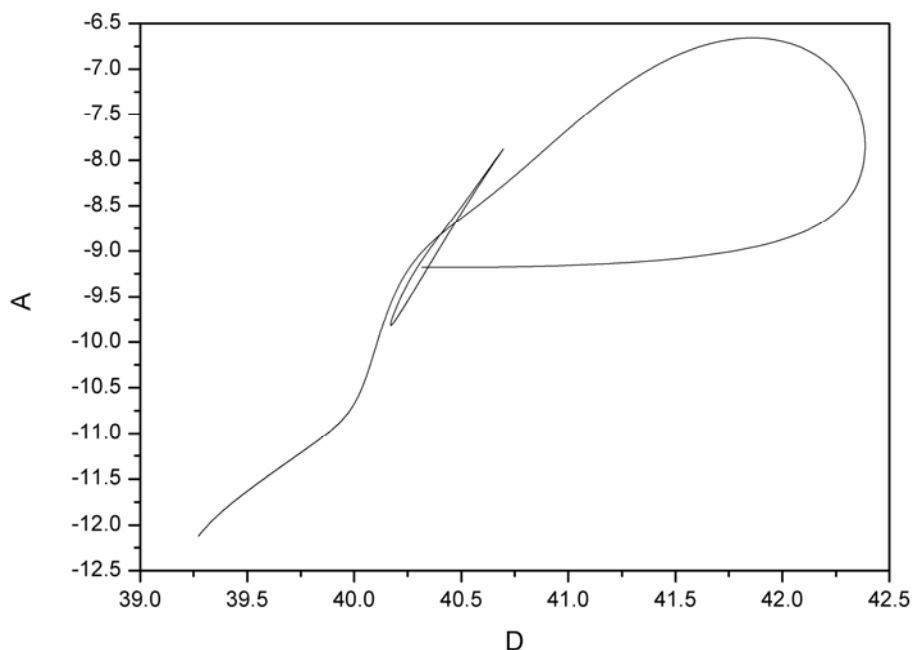


Figura 5.261 – Continuação a dois parâmetros dos HBs e PDs (Caso 34).

5.2.17. CASO 56

A evolução dinâmica da resposta do sistema encontra-se na Figura 5.262, enquanto as respostas nos planos de fases estão dispostas nas Figura 5.263 e Figura 5.264. Estas figuras revelam que nas condições paramétricas do Caso 56 o reator exibe uma dinâmica caótica, sendo possível visualizar os infinitos pontos extremos de oscilação através dos planos de fases.

Os diagramas de soluções periódicas e os diagramas de bifurcação estão situados, respectivamente, nas Figura 5.265 – Figura 5.267 e Figura 5.268 – Figura 5.276. As Figura 5.267 e Figura 5.269 mostram a perda de estabilidade sofrida pelo ramo de soluções estacionárias e a bifurcação do tipo Hopf, para o parâmetro $D=40,2662$, o que leva o reator a oscilar com período simples. A Figura 5.269 informa também que o ramo principal de soluções periódicas sofre uma duplicação de período em $D=40,2879$, passando a oscilar com período 2, e uma duplicação periódica reversa em $D=40,3345$. Partindo-se do ramo de soluções periódicas referente à primeira duplicação do ramo original ($D=40,2879$), nota-se na Figura 5.271, que o mesmo sofre uma duplicação periódica em $D=40,29119$, passando a oscilar com período 4, e outra duplicação periódica reversa em $D=40,3087$. Dando continuidade à construção desses diagramas, verifica-se na Figura 5.272 que o ramo de soluções periódicas que surge através do PD em $D=40,29119$ duplica em $D=40,29196$, passando a oscilar com

período 8, e em $D=40,3065$ ocorre uma duplicação reversa. Além disso, essa figura mostra que o reator sofre uma sequência de duplicações periódicas, fazendo com que ele passe a se comportar com uma dinâmica caótica.

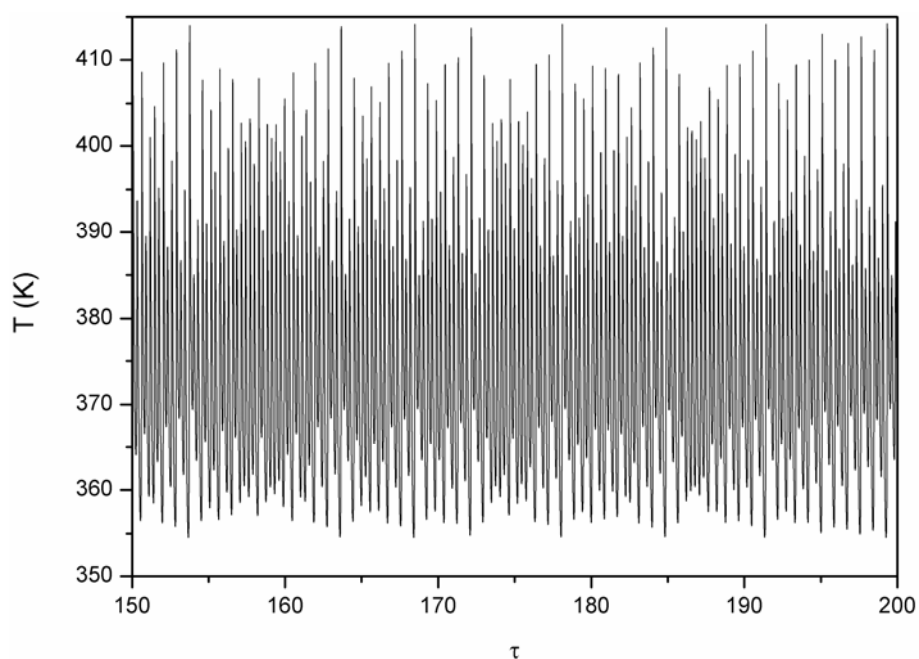


Figura 5.262 – Simulação dinâmica do reator (Caso 56).

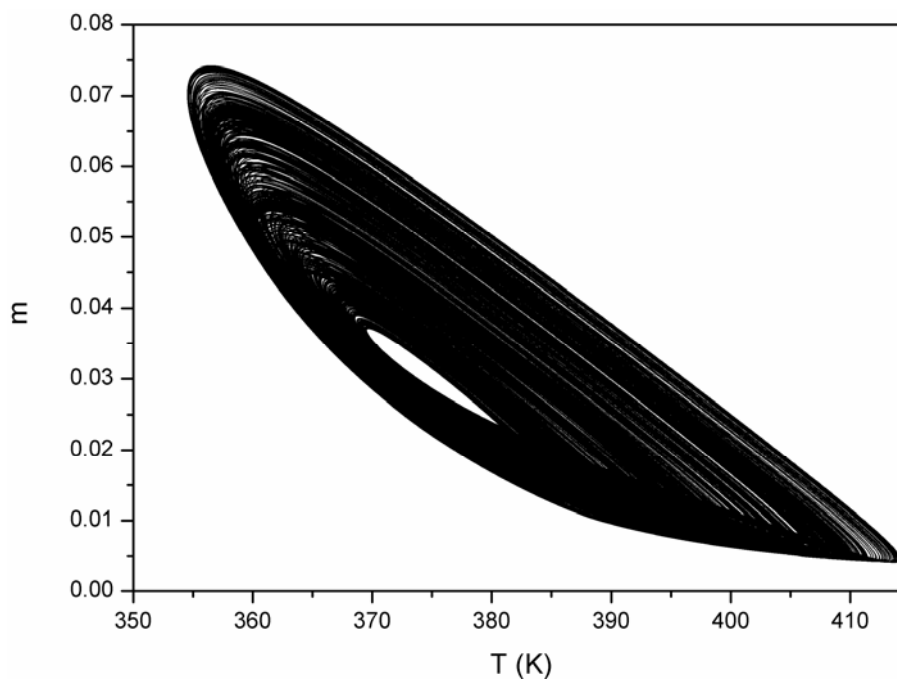


Figura 5.263 – Plano de fases em relação à concentração de monômero e à temperatura (Caso 56).

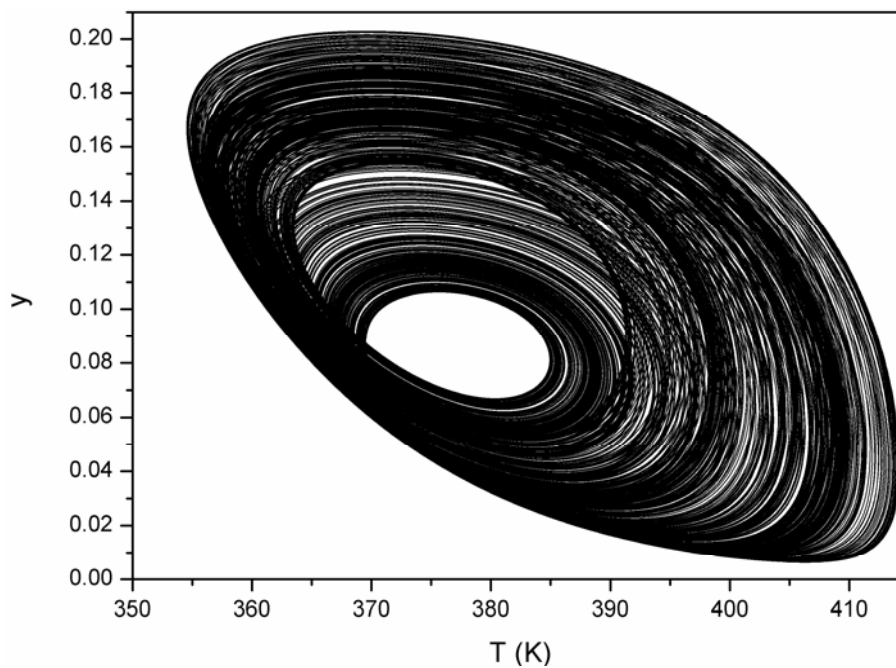
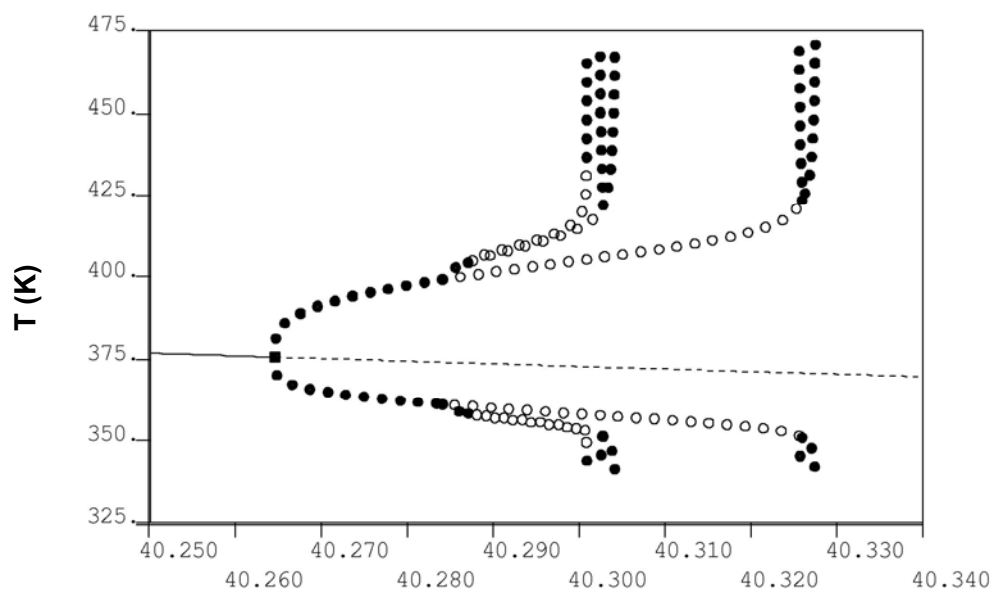
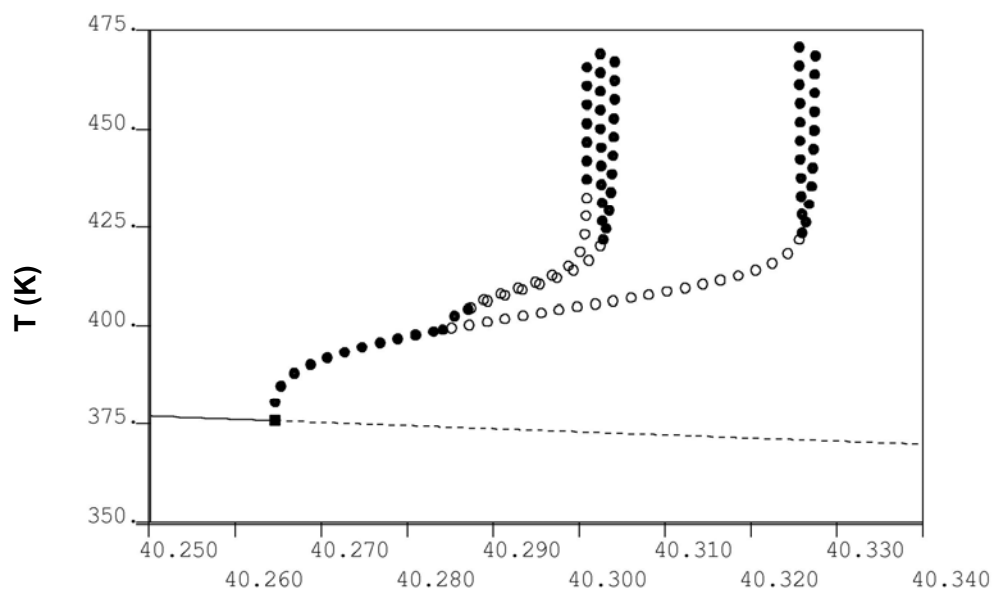


Figura 5.264 – Plano de fases em relação à concentração de iniciador e à temperatura (Caso 56).



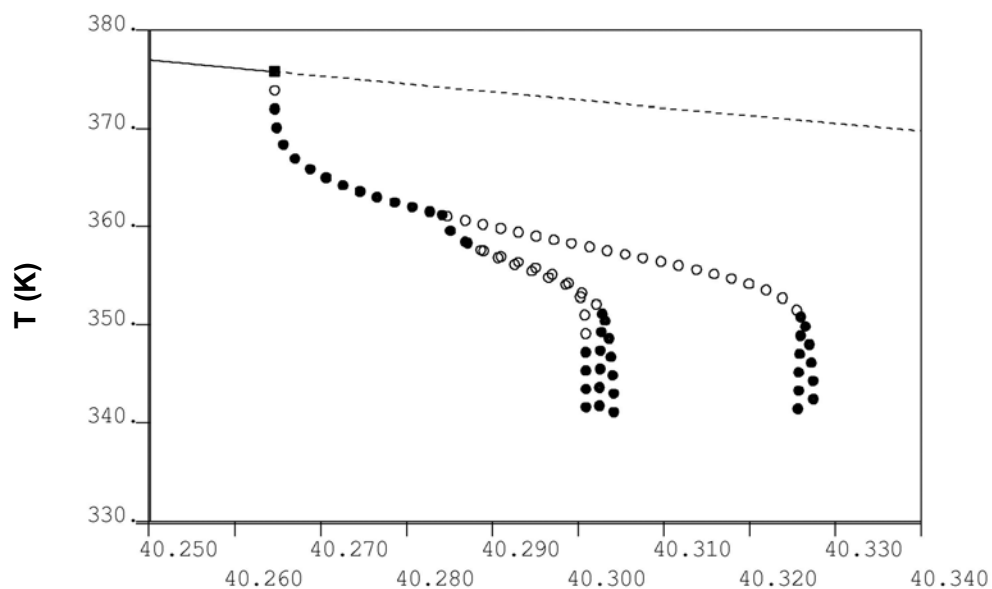
D

Figura 5.265 – Diagrama de bifurcação com as soluções periódicas (Caso 56).



D

Figura 5.266 – Diagrama de bifurcação com as soluções periódicas referentes aos valores máximos de temperatura do reator (Caso 56).



D

Figura 5.267 – Diagrama de bifurcação com as soluções periódicas referentes aos valores mínimos de temperatura do reator (Caso 56).

Conforme expõem as simulações dos diagramas de bifurcação e de órbitas periódicas, pode-se notar a presença de fenômenos dinâmicos típicos. A Figura 5.269 exhibe uma resposta oscilatória com período simples na faixa do parâmetro $40,2662 \leq D < 40,2879$, enquanto a Figura 5.270 mostra uma nova bifurcação, em que o reator passa a oscilar com período dois para os valores do parâmetro $40,2879 \leq D < 40,29119$. O sistema bifurca novamente em $D=40,29119$ e inicia um ramo com oscilações de período quatro até o valor do parâmetro $D=40,29196$, conforme mostra a Figura 5.272. Essa Figura informa que o reator, após sofrer sucessivas bifurcações periódicas, entra em regime caótico. Dentro da faixa paramétrica $40,2972 \leq D \leq 40,3345$, as Figura 5.267 e Figura 5.276 exibem bifurcações do tipo duplicação de período reversa, que influenciam o sistema diminuindo a sua complexidade dinâmica.

A faixa paramétrica mostrada na Figura 5.271 foi simulada no sentido crescente e decrescente dos valores do parâmetro D , com o objetivo de se investigar a existência de fenômenos de multiplicidade de caos. Todavia, as duas simulações exibiram o mesmo comportamento dinâmico caótico, podendo ser visualizada apenas um tipo de dinâmica caótica.

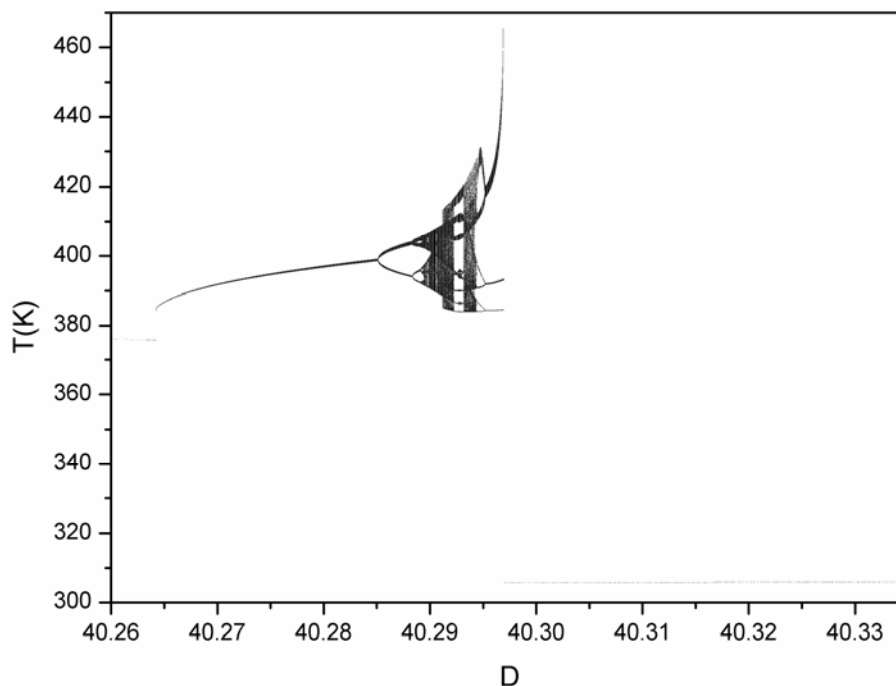


Figura 5.268 – Diagrama de bifurcação referente aos valores máximos de T (Caso 56).

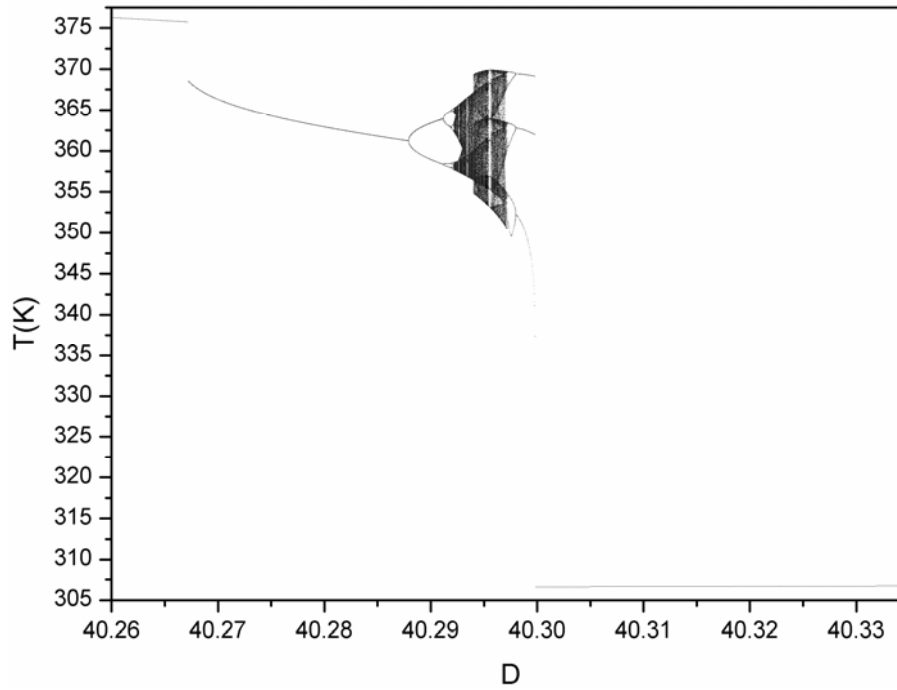


Figura 5.269 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 56).

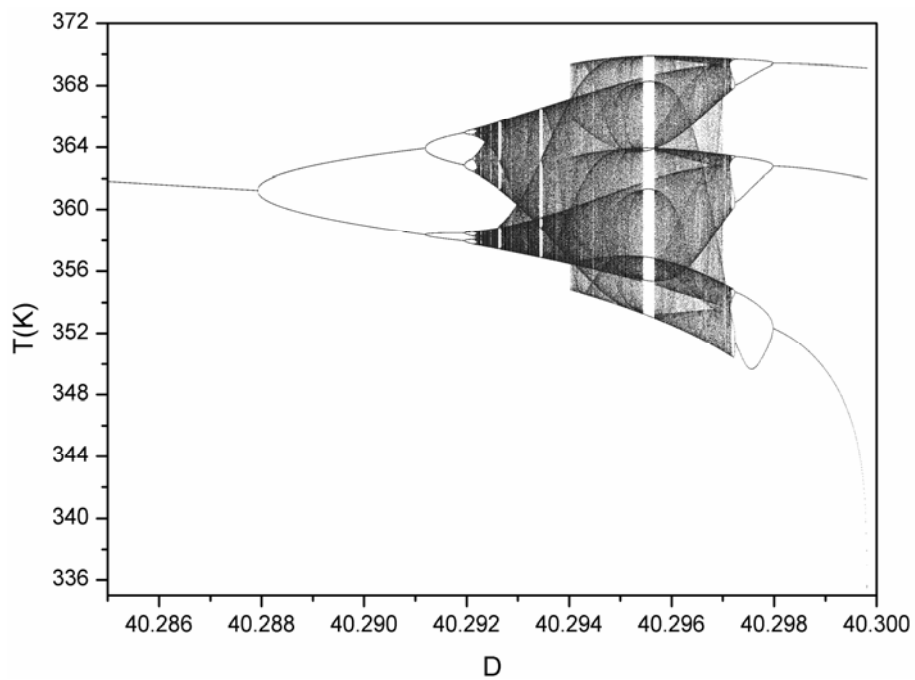


Figura 5.270 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 56).

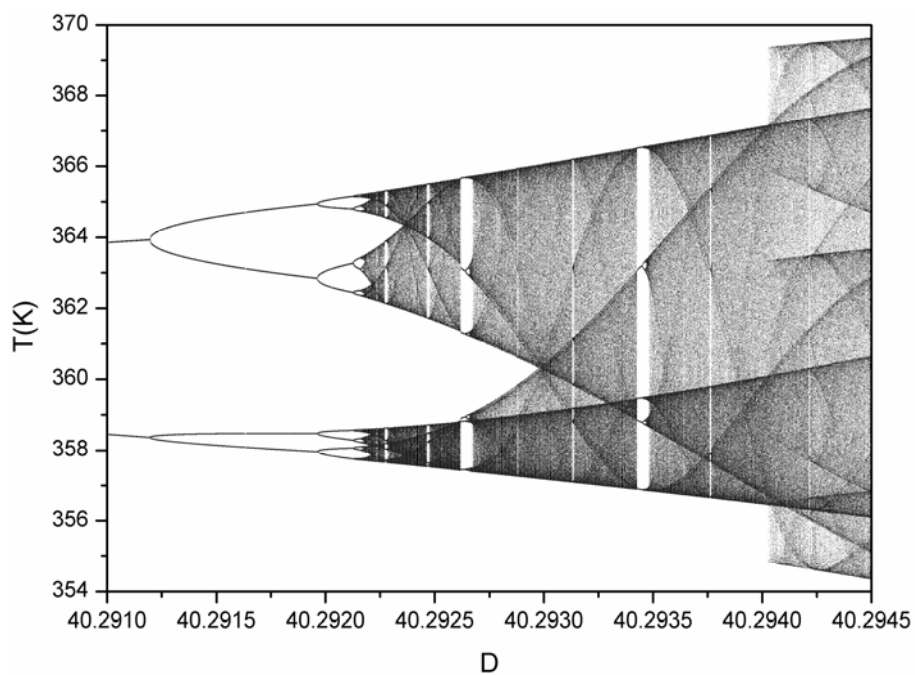


Figura 5.271 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 56).

Nota-se o surgimento de janelas de estabilidade nesse sistema dinâmico e a Figura 5.272 mostra janelas com períodos iguais a 6, 7, 10 e 11, enquanto a Figura 5.273 mostra períodos iguais a 9 e 13 e a Figura 5.275 mostra período igual a 8.

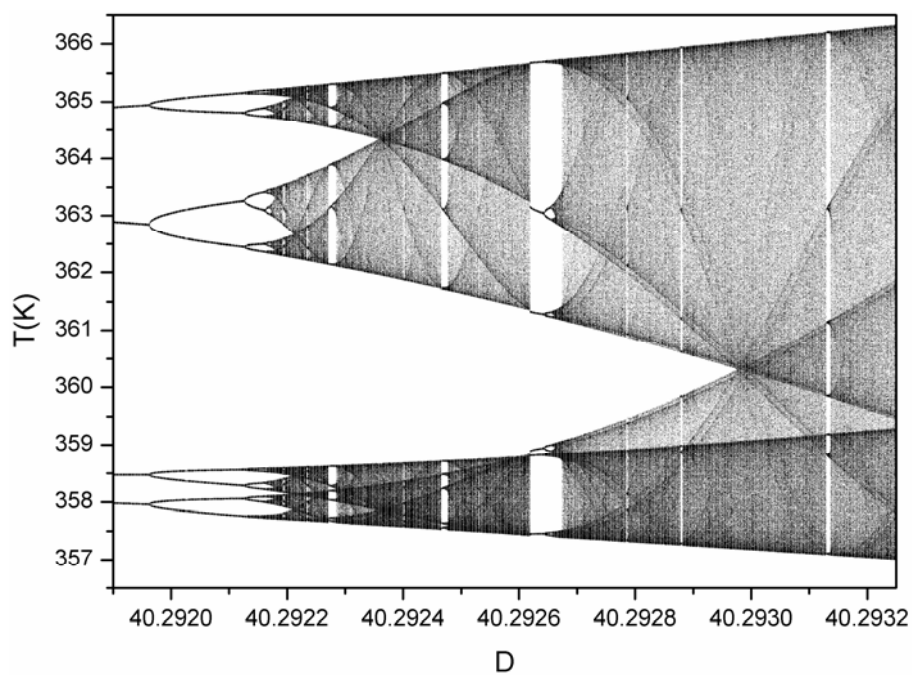


Figura 5.272 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 56).

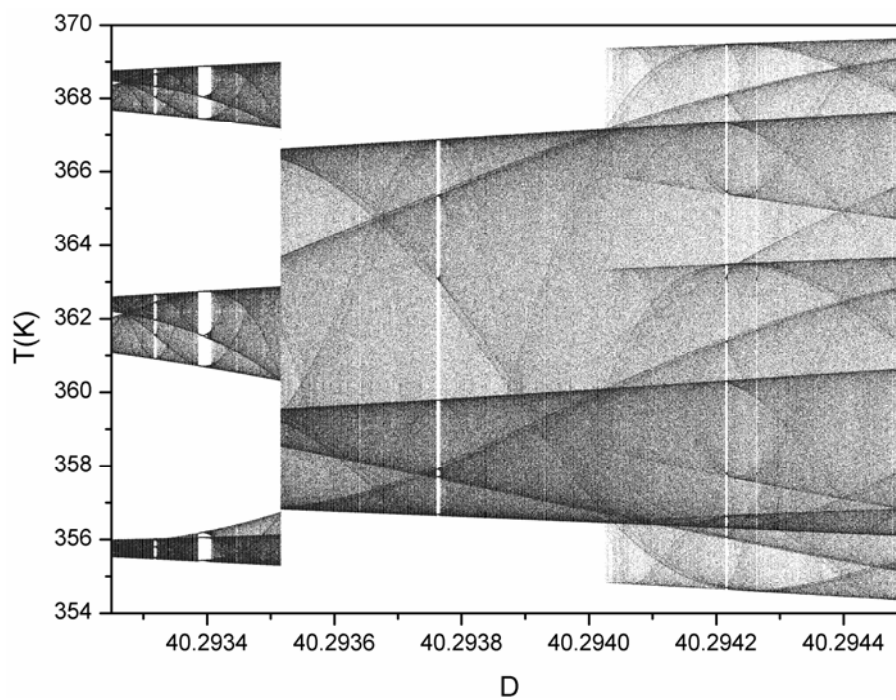


Figura 5.273 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 56 – simulação no sentido crescente do parâmetro D – caos 1).

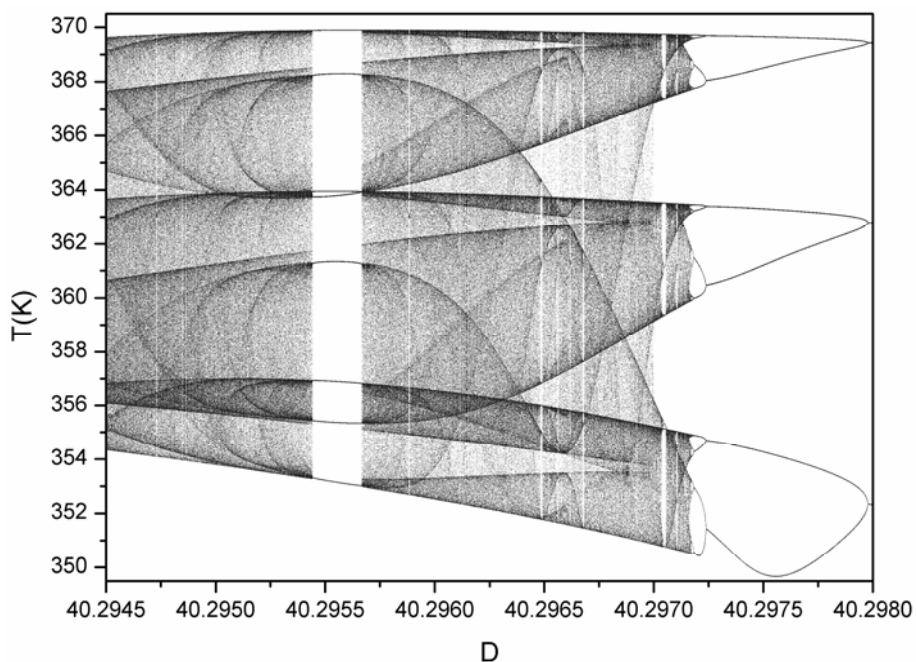


Figura 5.274 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 56).

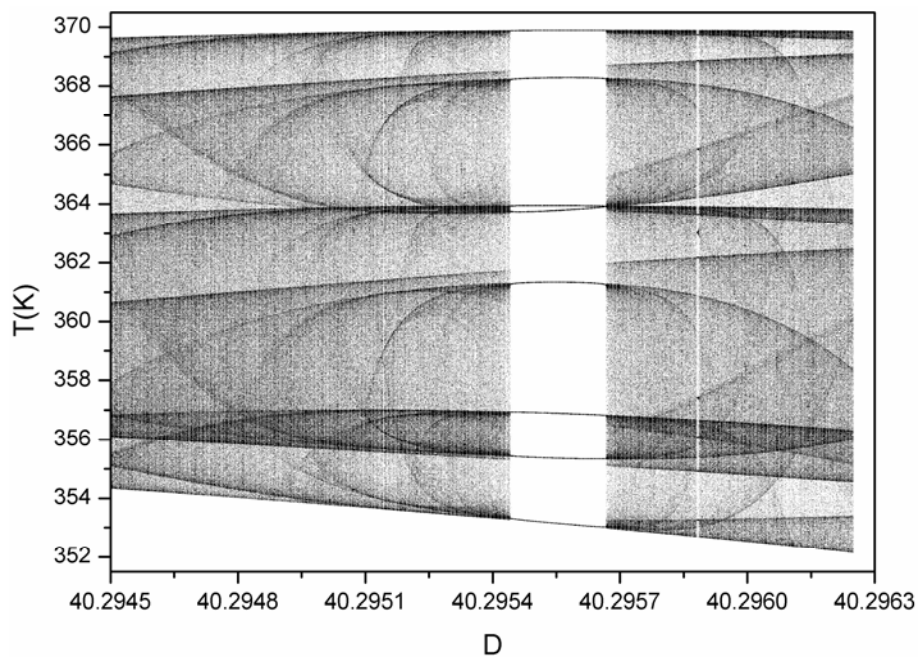


Figura 5.275 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 56).

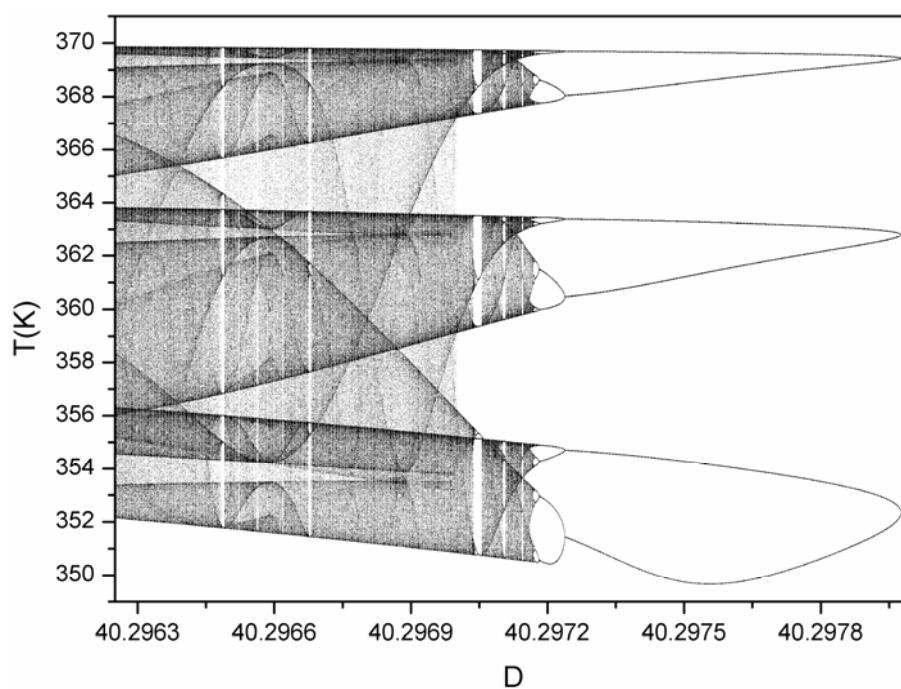


Figura 5.276 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 56).

A análise da presença de multiplicidade de caos também foi realizada na faixa paramétrica das Figura 5.273 e Figura 5.277, onde os valores do parâmetro D foram, respectivamente, variados de forma crescente e decrescente. Comparando essas duas figuras verifica-se a presença de comportamentos caóticos diferentes, o que

indica a existência do fenômeno de multiplicidade de caos na faixa paramétrica analisada.

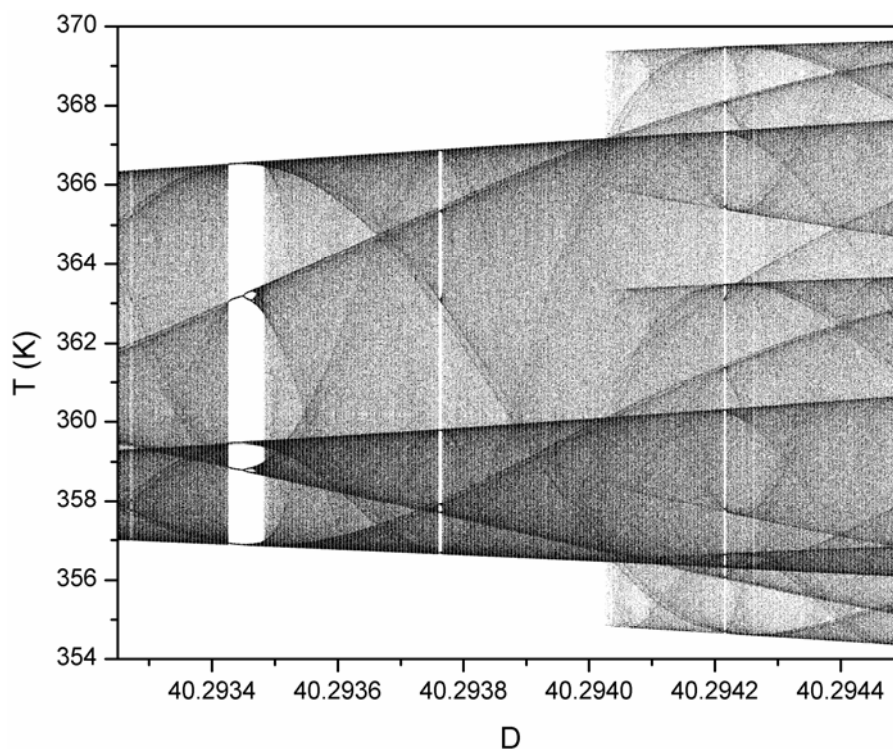


Figura 5.277 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 56 – simulação no sentido decrescente do parâmetro D – caos 2).

As simulações dinâmicas do reator realizadas com o valor do parâmetro $D=40,29335$, mantendo-se as condições paramétricas do Caso 56, que objetiva ilustrar a existência de fenômenos de multiplicidade de caos presente neste caso encontram-se nas Figura 5.278 – Figura 5.281. As Figura 5.278a e Figura 5.278d mostram a evolução da resposta do sistema no tempo para as soluções caóticas *caos 1* e *caos 2*. As Figura 5.278b e Figura 5.278e exibem as respostas nos planos de fases em relação à concentração de monômero para as soluções caóticas *caos 1* e *caos 2*. As Figura 5.278c e Figura 5.278f apresentam as respostas nos planos de fase em relação à concentração de iniciador para as soluções caóticas *caos 1* e *caos 2*. As simulações apresentadas nessas figuras mostram a coexistência de dois comportamentos caóticos distintos, confirmando que existe a multiplicidade de caos no sistema estudado. As Figura 5.226a, Figura 5.226b e Figura 5.226c confirmam a presença do comportamento *caos 1* (Figura 5.273) e as Figura 5.226d, Figura 5.226e e Figura 5.226f ratificam a existência do comportamento *caos 2* (Figura 5.277).

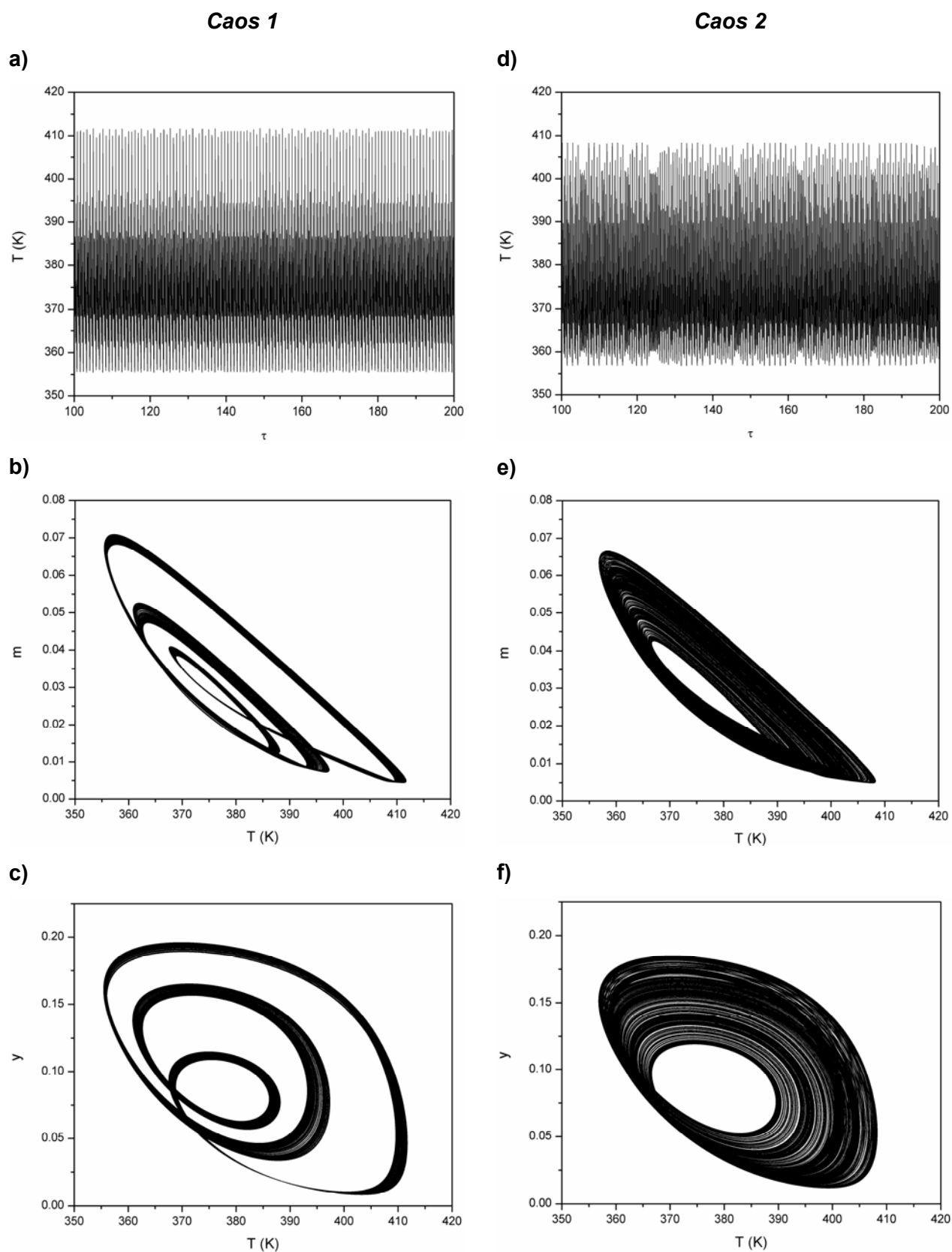


Figura 5.278 – Simulação dinâmica do reator com parâmetro $D=40,29335$: evolução no tempo (a,d), plano de fases em relação à concentração de monômero e à temperatura (b,e) e à concentração de iniciador e à temperatura (c,f) (Caso 56).

As Figura 5.279, Figura 5.280 e Figura 5.281 mostram a sobreposição das simulações dinâmicas do reator com o valor do parâmetro $D=40,29335$, onde as curvas em preto representam o comportamento caótico *caos 1* e as curvas em vermelho referem-se ao comportamento caótico *caos 2*. A Figura 5.279, exibe a evolução da temperatura no tempo e as Figura 5.280 e Figura 5.281 mostram, respectivamente, os planos de fases em relação à concentração de monômero e de iniciador. Observando-se essas figuras nota-se a ocorrência simultânea das dinâmicas caóticas distintas, chamadas de *caos 1* e *caos 2*. Essas simulações confirmam o comportamento complexo verificado nas Figura 5.273 e Figura 5.277, revelando que fenômenos de multiplicidade de caos podem ser encontrados no reator contínuo de polimerização em solução via radicais livres estudado.

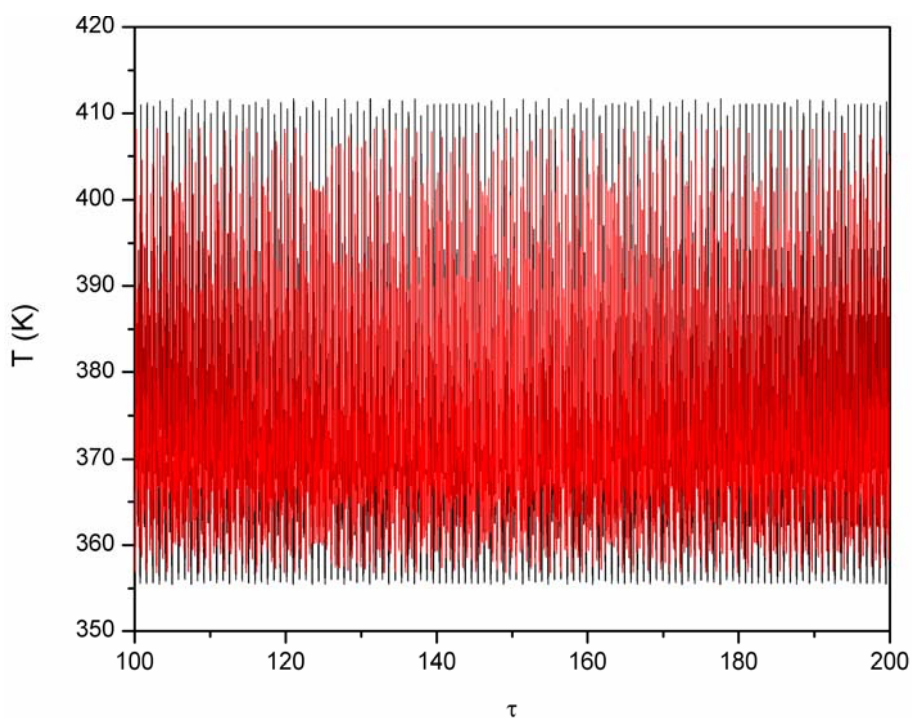


Figura 5.279 – Sobreposição das simulações dinâmicas do reator contendo dois comportamentos caóticos diferentes para parâmetro $D=40,29335$ (– caos 1, – caos 2) (Caso 56).

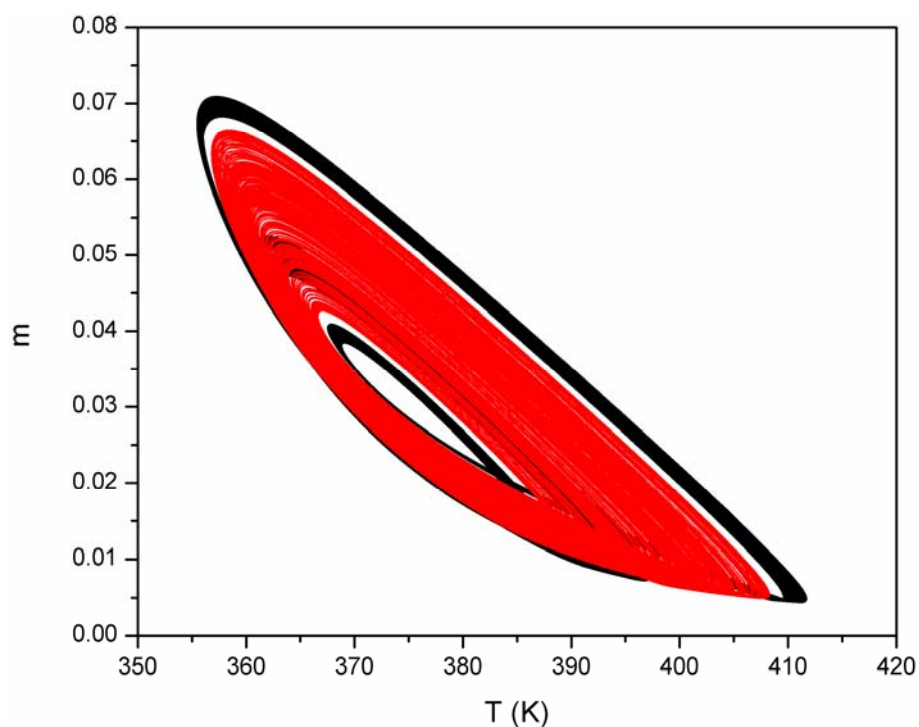


Figura 5.280 – Sobreposição das simulações dinâmicas do reator contendo dois comportamentos caóticos diferentes para parâmetro $D=40,29335$: plano de fases em relação à concentração de monômero e à temperatura (– caos 1, – caos 2) (Caso 56).

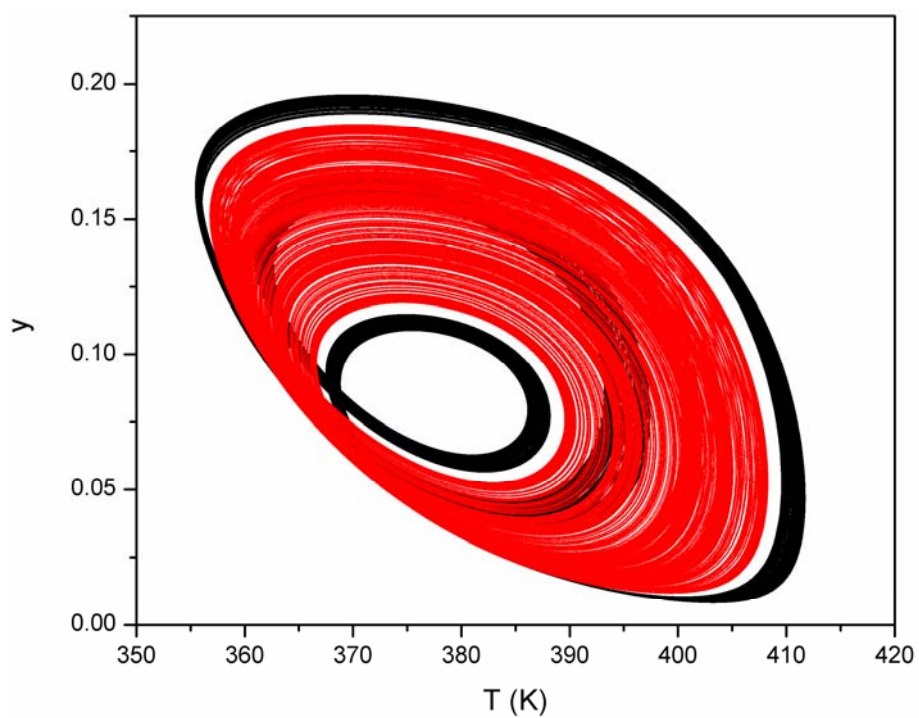


Figura 5.281 – Sobreposição das simulações dinâmicas do reator contendo dois comportamentos caóticos diferentes para parâmetro $D=40,29335$: plano de fases em relação à concentração de iniciador e à temperatura (– caos 1, – caos 2) (Caso 56).

Respeitando-se as demais condições paramétricas do Caso 56, foram realizadas as continuações a dois parâmetros dos pontos de bifurcação do tipo Hopf e dos pontos de duplicação periódica, que encontram-se, respectivamente, nas Figura 5.282 e Figura 5.283. A Figura 5.284 sobrepõe as duas figuras e destaca as diferenças entre os espaços paramétricos. Dependendo da complexidade dos fenômenos envolvidos, a faixa dos parâmetros onde eles ocorrem será maior ou menor, respectivamente, para dinâmicas simples e complexas.

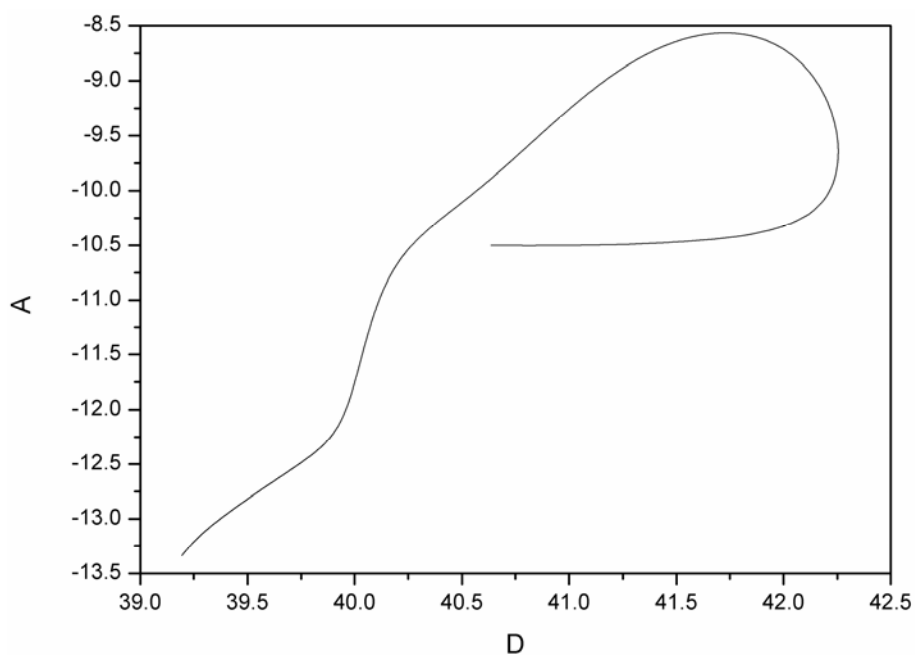


Figura 5.282 – Continuação a dois parâmetros dos HBs (Caso 56).

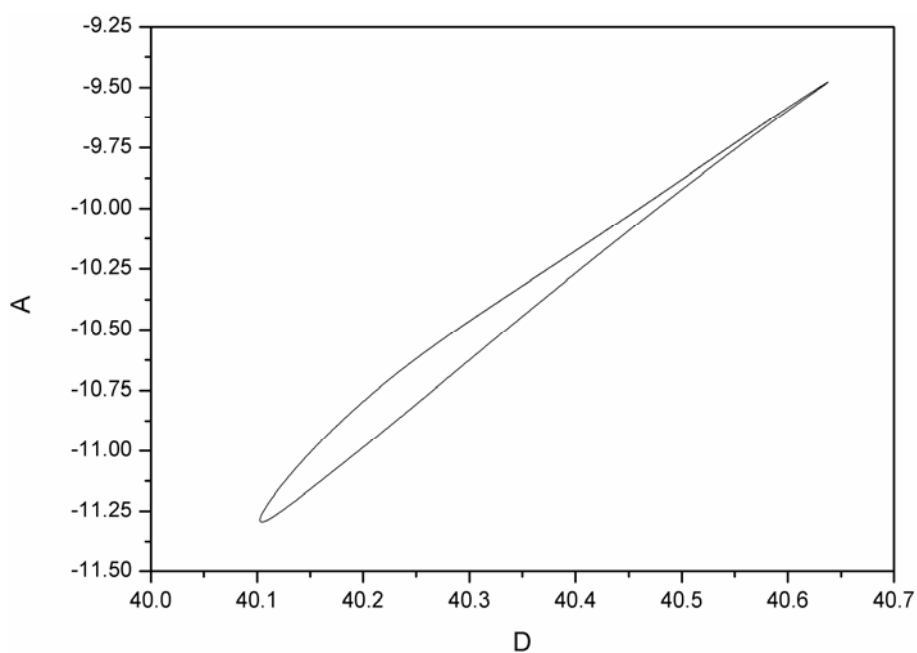


Figura 5.283 – Continuação a dois parâmetros dos PDs (Caso 56).

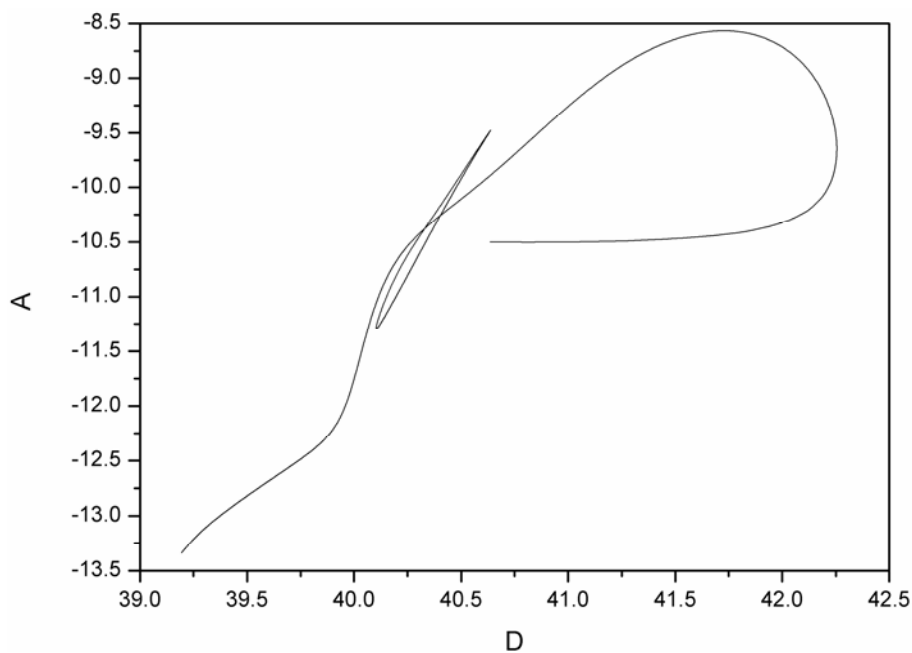


Figura 5.284 – Continuação a dois parâmetros dos HBs e PDs (Caso 56).

5.2.18. CASO 77

A Figura 5.285 exibe a evolução dinâmica da resposta do sistema, enquanto as Figuras 5.286 e Figura 5.287 exibem as respostas nso planos de fases. Por meio dessas simulações, verifica-se que nas condições paramétricas do Caso 77 o reator encontra-se em pleno regime caótico, podendo-se observar os infinitos pontos extremos de oscilação nos planos de fases citados acima.

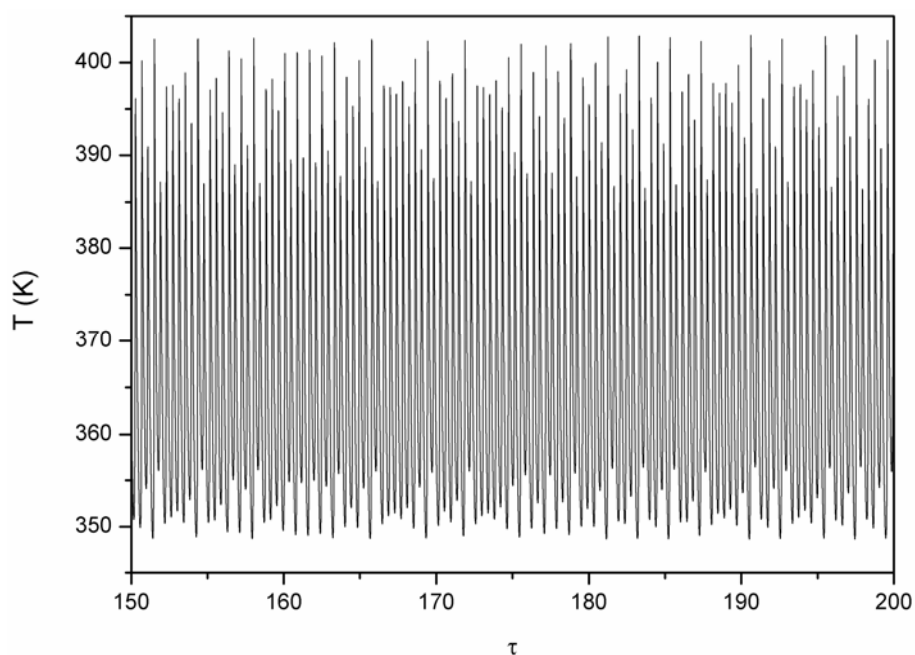


Figura 5.285 – Simulação dinâmica do reator (Caso 77).

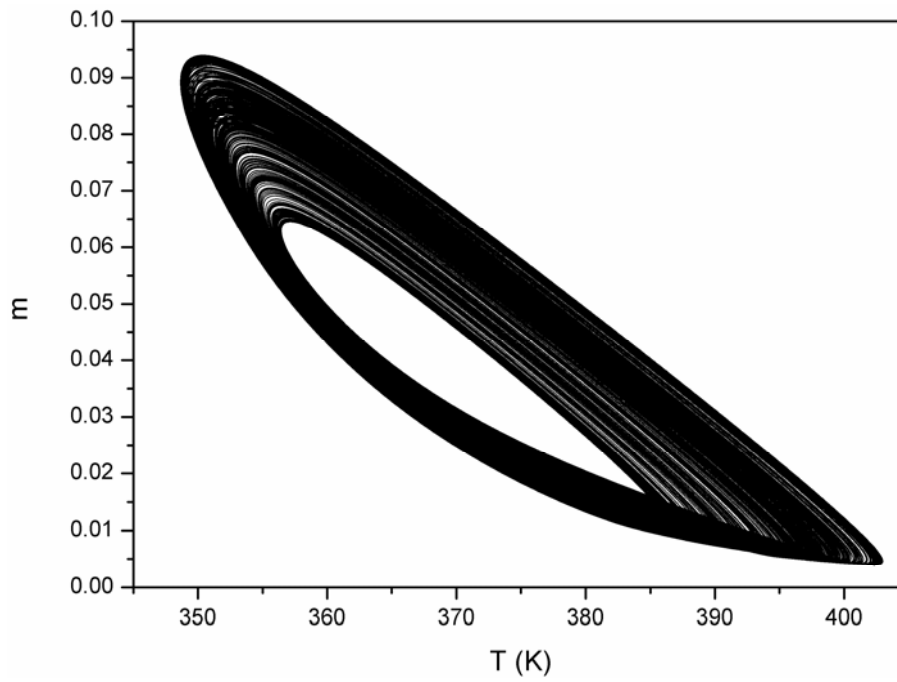


Figura 5.286 – Plano de fases em relação à concentração de monômero e à temperatura (Caso 77).

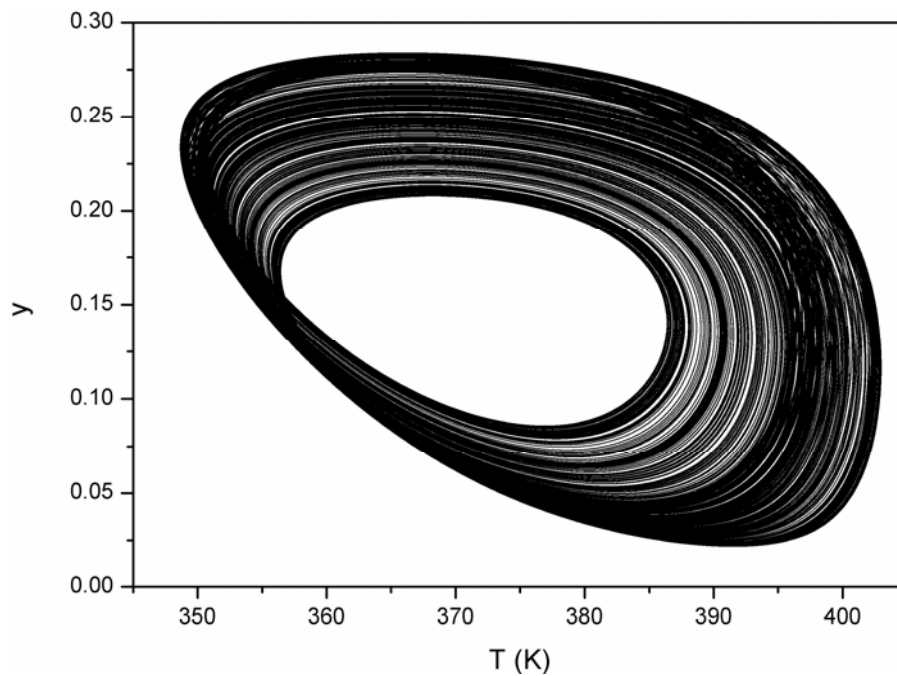


Figura 5.287 – Plano de fases em relação à concentração de iniciador e à temperatura (Caso 77).

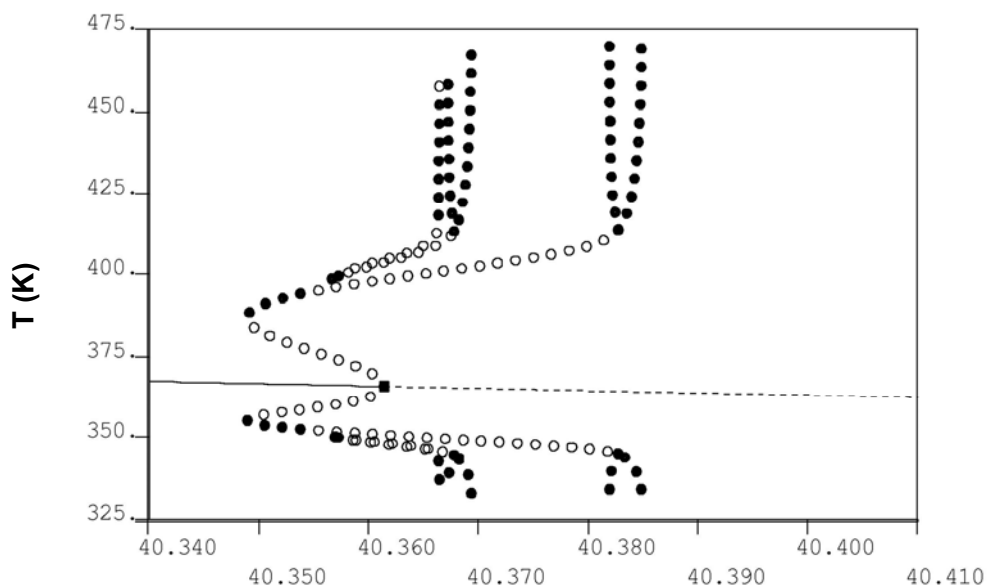
Nas Figura 5.288 – Figura 5.290 e Figura 5.291 – Figura 5.303 estão ilustrados, respectivamente, os diagramas de soluções periódicas e os diagramas de bifurcação simulados para o presente caso. Foram encontradas bifurcações dinâmicas típicas deste tipo de sistema, possibilitando um estudo mais aprofundado do mesmo, considerando-se as condições paramétricas do Caso 77 e uma faixa do parâmetro D igual a $40,34 \leq D \leq 40,40$.

A Figura 5.290 mostra que o ramo de soluções estacionárias perde a estabilidade e surge uma bifurcação do tipo Hopf quando o parâmetro D é igual a 40,3645. Ela mostra também uma duplicação de período no ramo principal de soluções periódicas em $D=40,3576$, levando o reator a oscilar com período 2, e uma duplicação periódica reversa em $D=40,3888$, conforme mostra a Figura 5.292. Investigando-se o ramo de soluções periódicas referente à primeira duplicação do ramo original ($D=40,3576$), nota-se na Figura 5.290 que o mesmo sofre uma duplicação periódica em $D=40,3597$, passando a oscilar com período 4, e outra duplicação periódica reversa em $D=40,3718$, como mostrado pela Figura 5.293. Observa-se nas Figura 5.290 e Figura 5.294 que o ramo de soluções periódicas que surge através do PD em $D=40,3597$, duplica em $D=40,3602$, passando a oscilar com período 8 e em $D=40,3701$ ocorre uma duplicação reversa (Figura 5.293). Sequências de bifurcações no reator resultam de oscilações com períodos cada vez maiores e levam ao caos, como pode ser observado na Figura 5.296. As Figura 5.292 e Figura 5.293 exibem bifurcações do tipo duplicação de período reversa.

As janelas de estabilidade são fenômenos característicos de sistemas dinâmicos complexos. A Figura 5.296 mostra janelas com período igual a 10, enquanto a Figura 5.297 mostra períodos iguais a 6 e 10, a Figura 5.302 com períodos iguais a 5 e 7 e a Figura 5.303 mostra períodos iguais a 9 e 13.

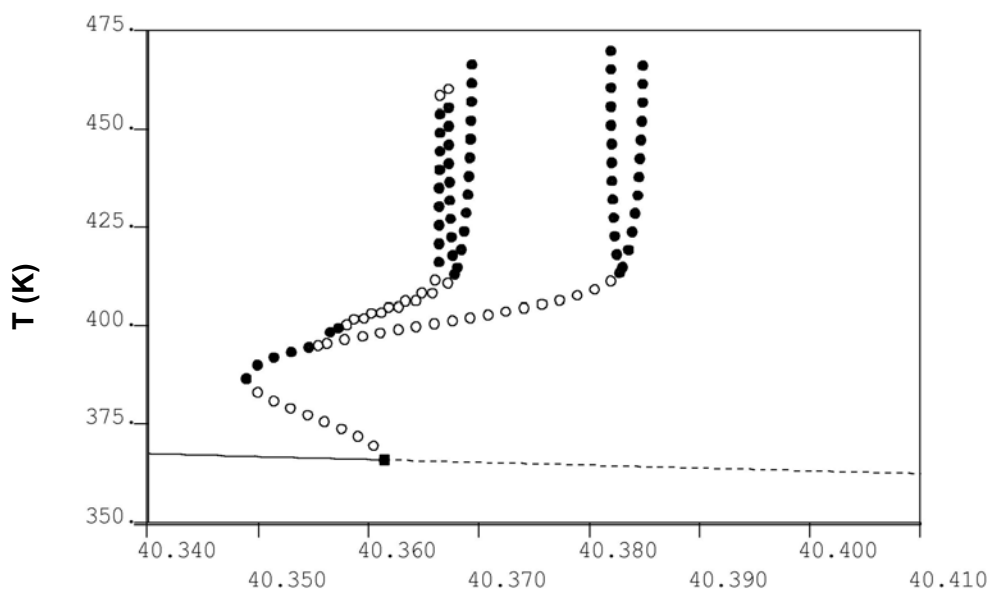
Deve-se ressaltar que os diagramas de bifurcação só exibem as soluções estáveis para os valores mínimos da temperatura do reator. Assim, algumas bifurcações não podem ser vistas nesses diagramas por se tratarem de soluções instáveis do sistema. Além disso, é válido lembrar que os diagramas de órbitas periódicas e de árvore ilustrados nas Figura 5.288, Figura 5.289 e Figura 5.291 são referentes aos cálculos dos valores máximos de temperatura do sistema. Esses gráficos serviram para mostrar como se dá o comportamento dos máximos de temperatura do reator; porém, os mesmos não foram utilizados em estudos mais detalhados por causa da presença dos erros de amostragem, que têm relação com os picos pronunciados dessa variável. Esses erros podem ser visualizados na Figura

5.291, em que as temperaturas mais altas exibem uma faixa larga de pontos provocada pelos erros de amostragem.



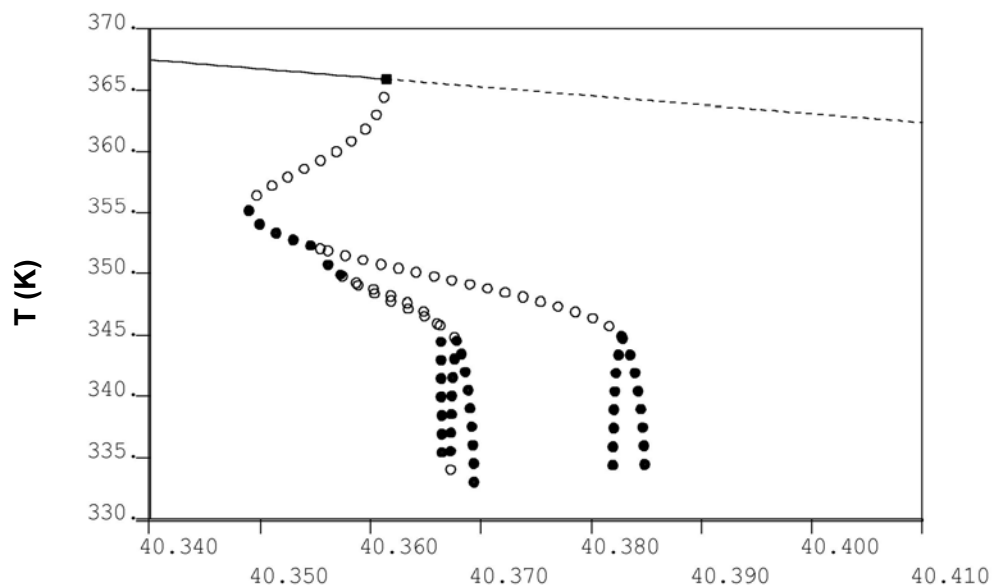
D

Figura 5.288 – Diagrama de bifurcação com as soluções periódicas (Caso 77).



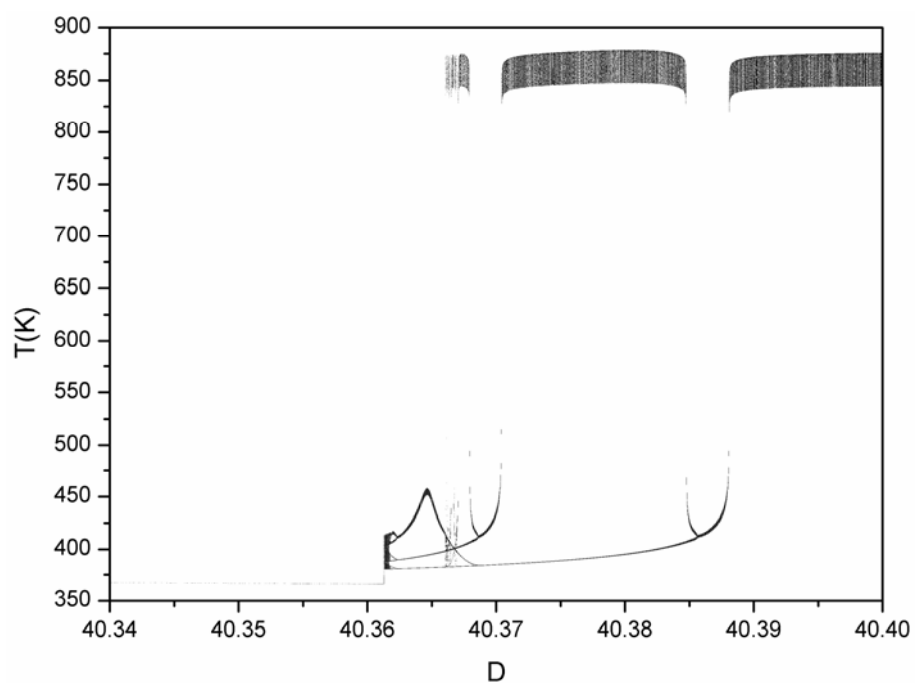
D

Figura 5.289 – Diagrama de bifurcação com as soluções periódicas referentes aos valores máximos de temperatura do reator (Caso 77).



D

Figura 5.290 – Diagrama de bifurcação com as soluções periódicas referentes aos valores mínimos de temperatura do reator (Caso 77).



D

Figura 5.291 – Diagrama de bifurcação referente aos valores máximos de T (Caso 77).

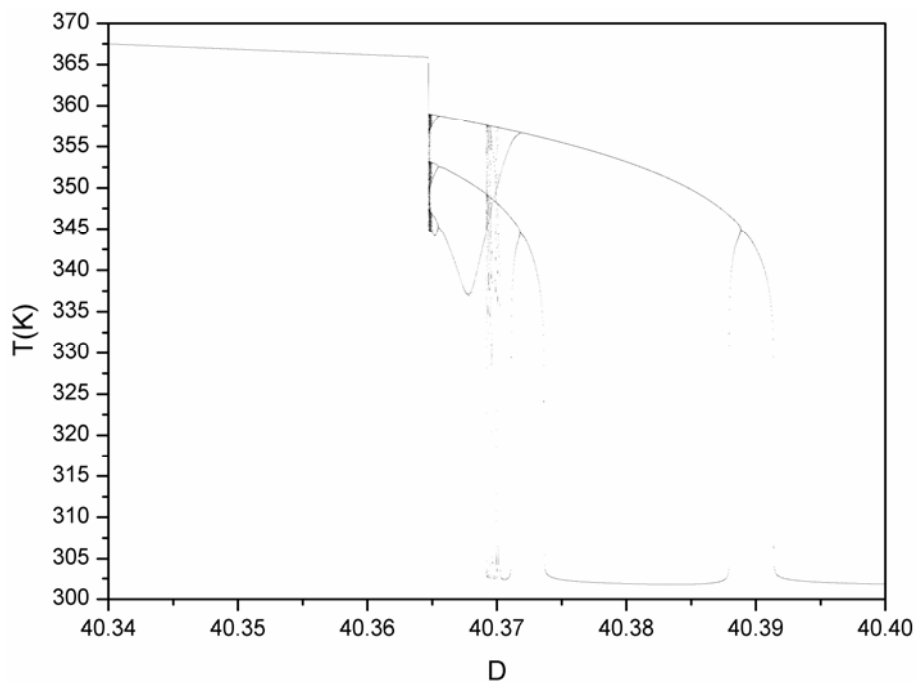


Figura 5.292 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 77).

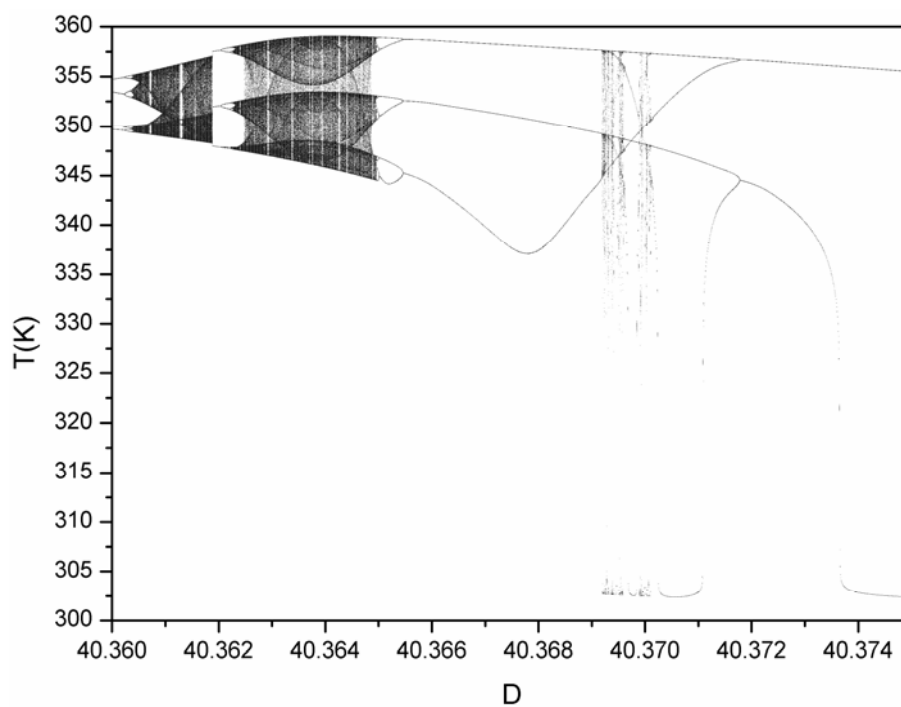


Figura 5.293 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 77).

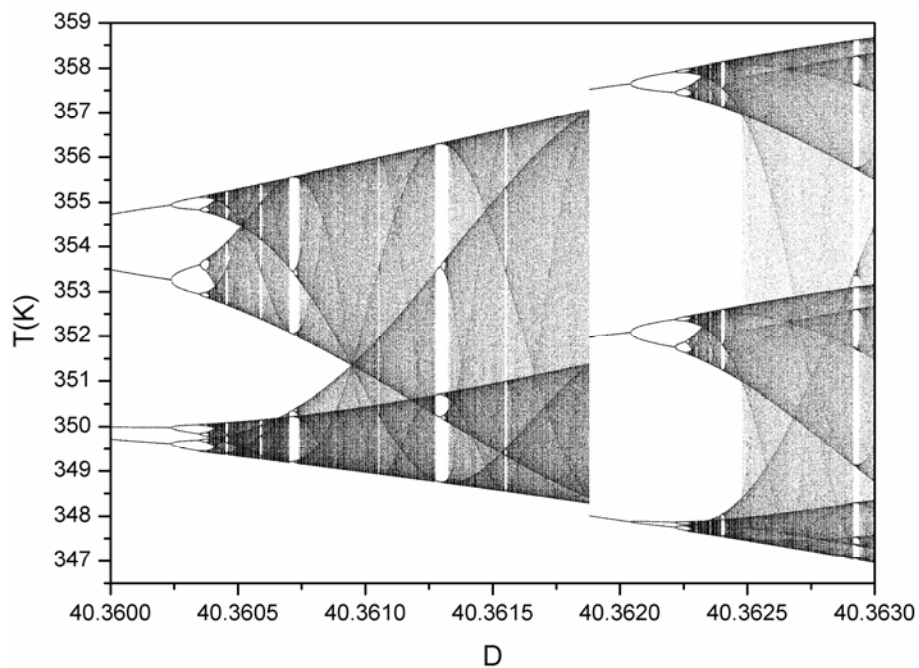


Figura 5.294 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 77).

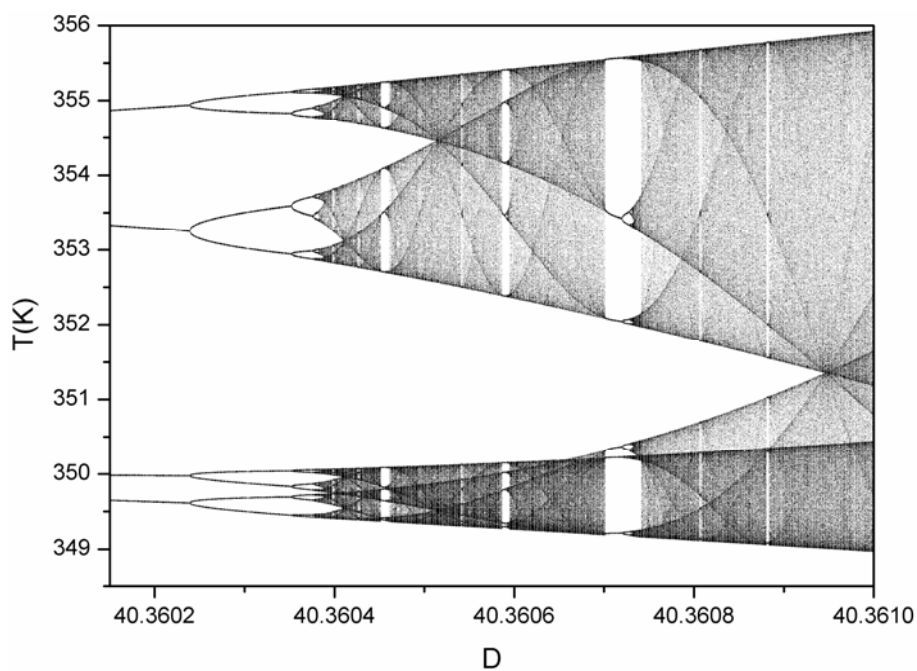


Figura 5.295 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 77).

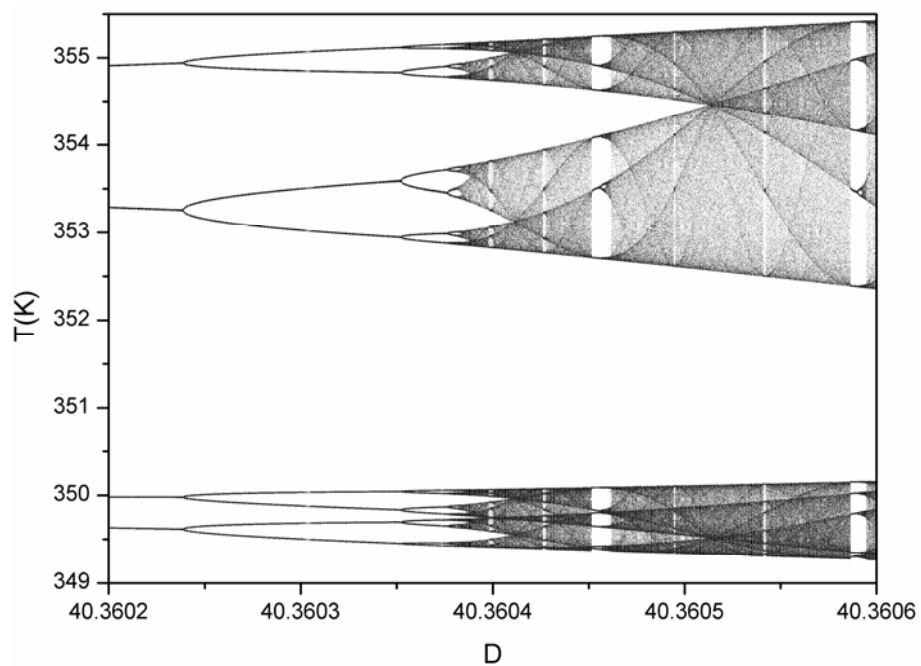


Figura 5.296 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 77).

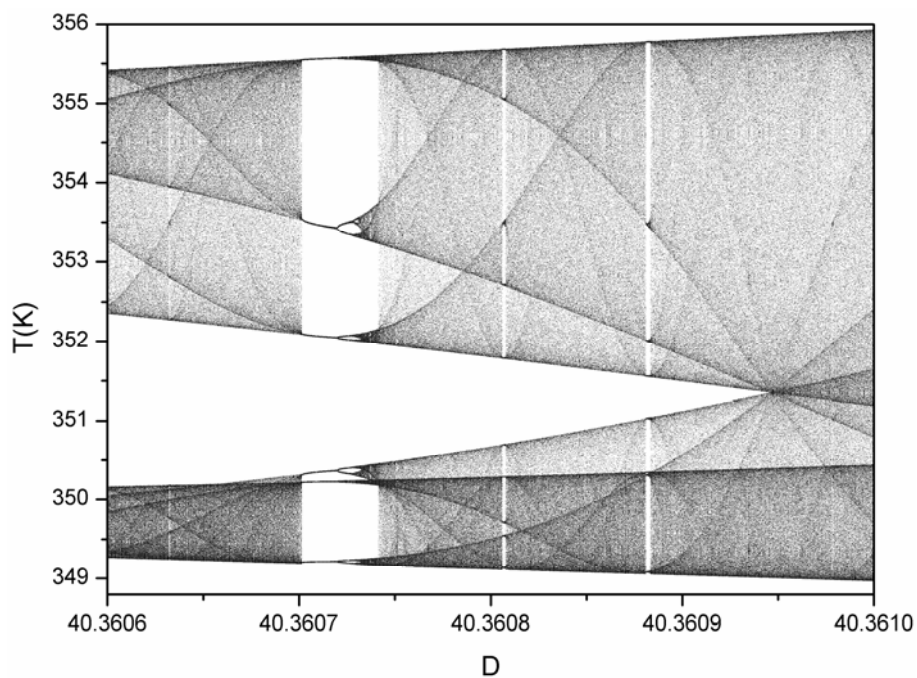


Figura 5.297 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 77).

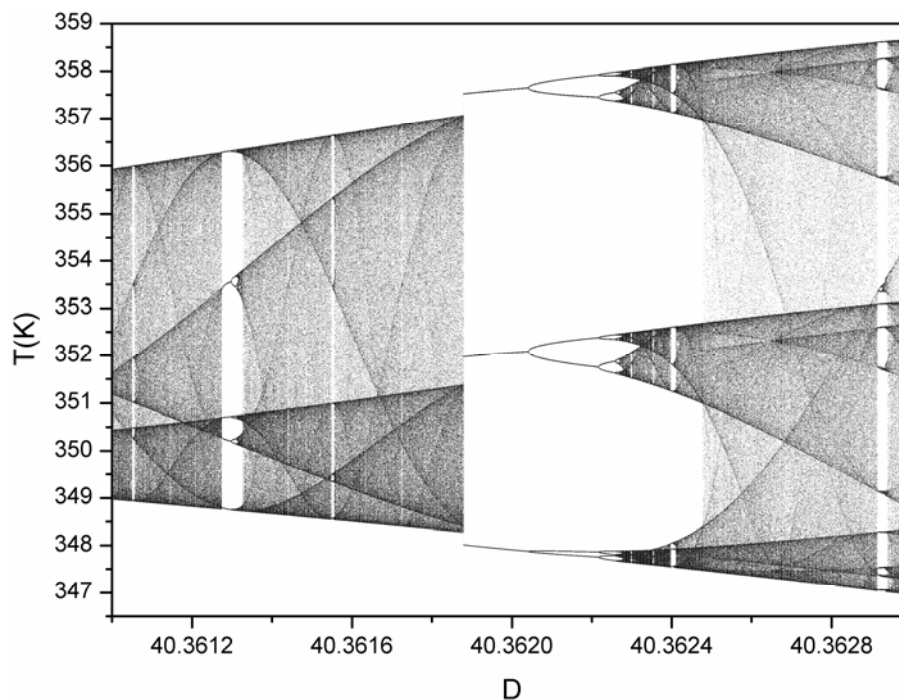


Figura 5.298 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 77 – simulação no sentido crescente do parâmetro D)

Os diagramas de bifurcação exibidos pelas Figura 5.299 e Figura 5.300 foram obtidos nas mesmas condições e faixas paramétricas, porém com os valores do parâmetro D , respectivamente, crescentes e decrescentes. Como os dois diagramas de bifurcação são iguais, conclui-se que fenômenos de multiplicidade dinâmica não puderam ser visualizados nestas condições paramétricas simuladas.

A Figura 5.304 apresenta o resultado da continuação a dois parâmetros dos pontos de bifurcação de Hopf. A Figura 5.305 exhibe o resultado da continuação a dois parâmetros dos pontos de duplicação de período. Na Figura 5.306 encontra-se a sobreposição das continuações a dois parâmetros dos pontos de bifurcação de Hopf e dos pontos de duplicação de período. Essa Figura mostra porque é tão difícil estabelecer e confinar uma região paramétrica onde o comportamento caótico está presente, uma vez que essa região é pequena.

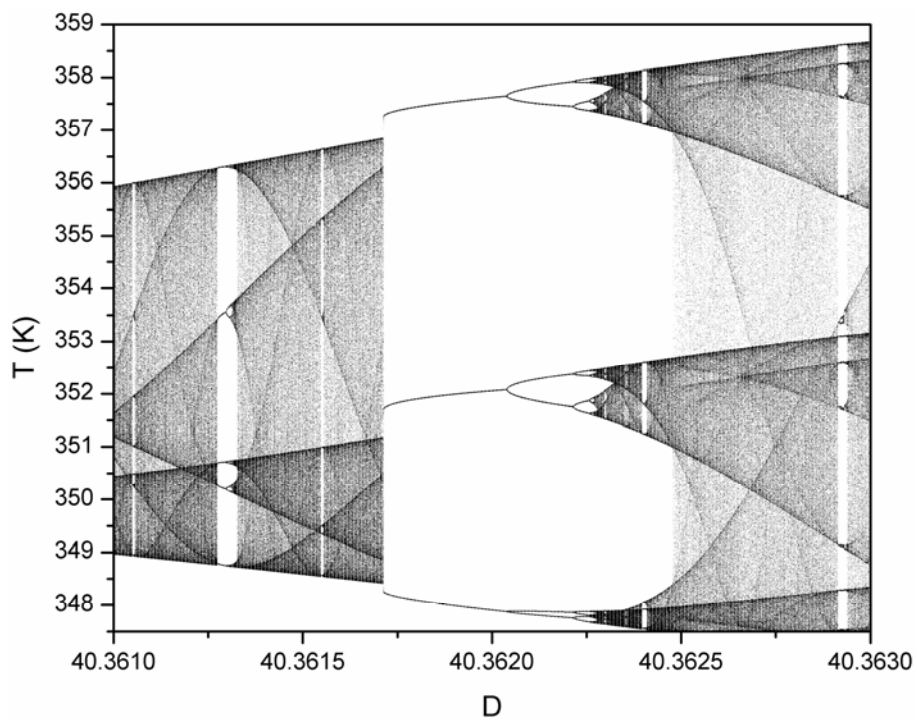


Figura 5.301 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 77 – simulação no sentido decrescente do parâmetro D).

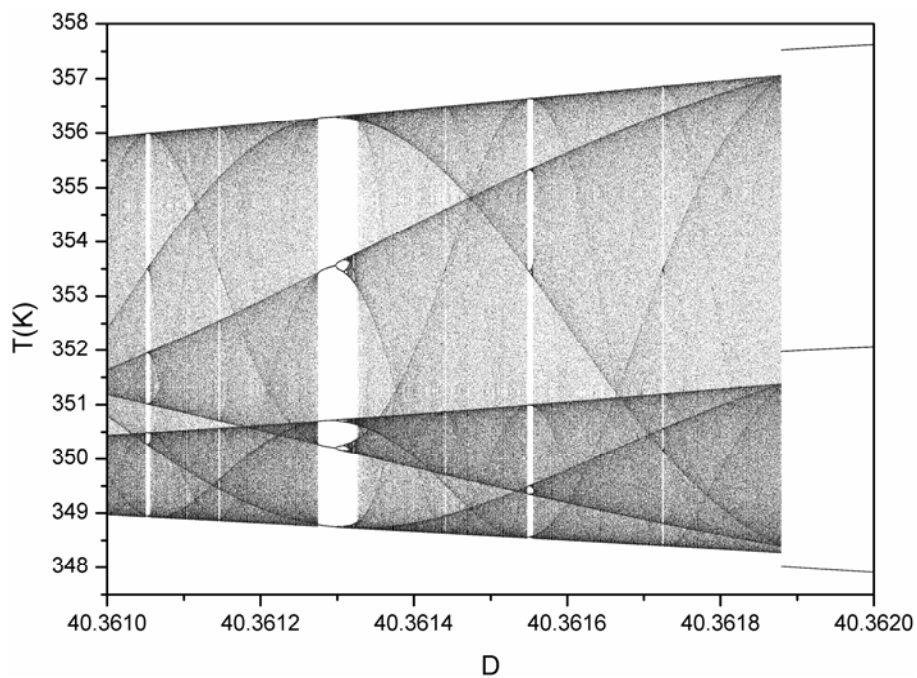


Figura 5.302 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 77).

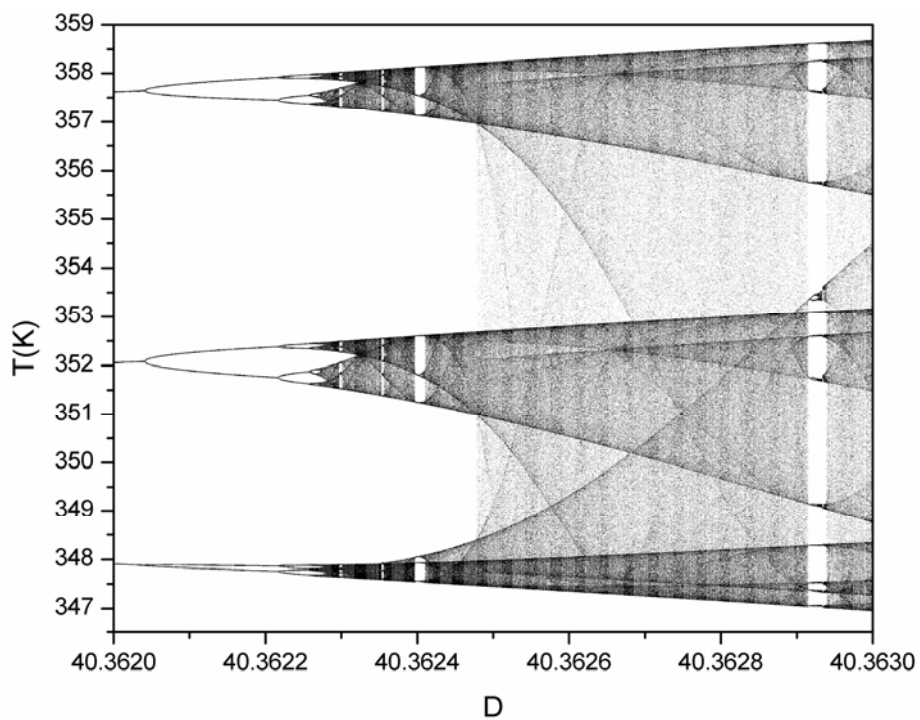


Figura 5.303 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 77).

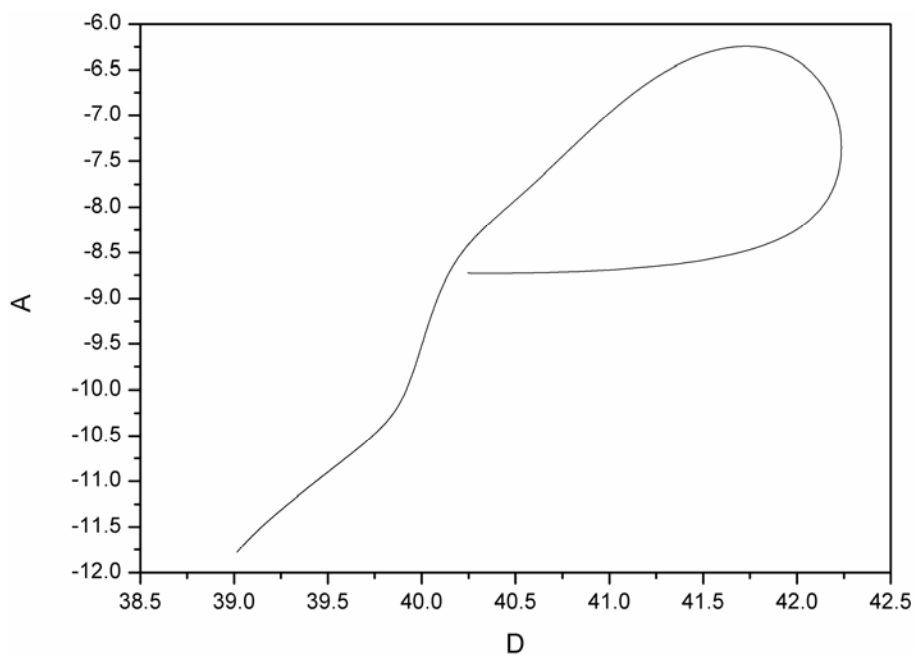


Figura 5.304 – Continuação a dois parâmetros dos HBs (Caso 77).

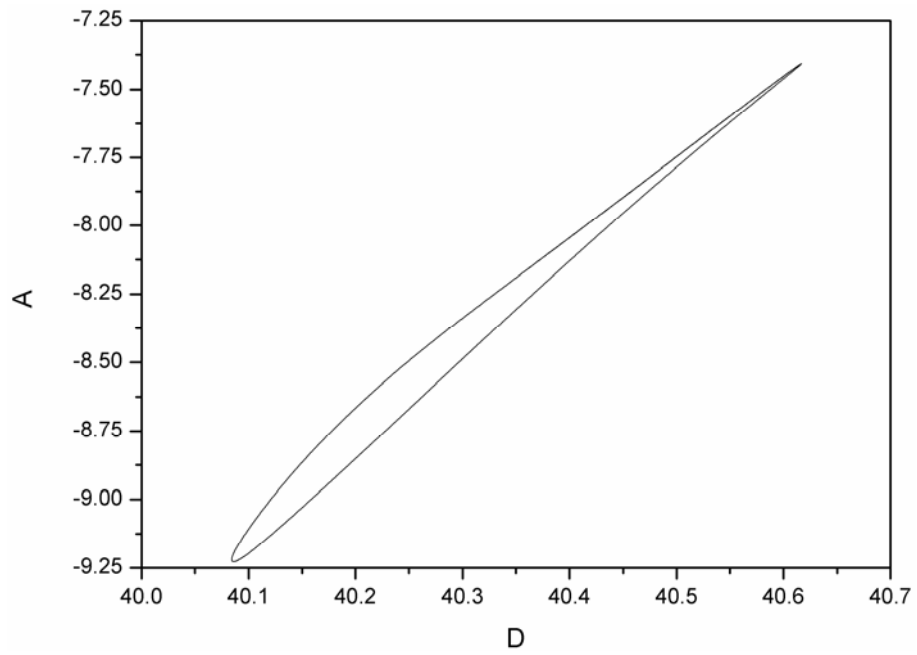


Figura 5.305 – Continuação a dois parâmetros dos PDs (Caso 77).

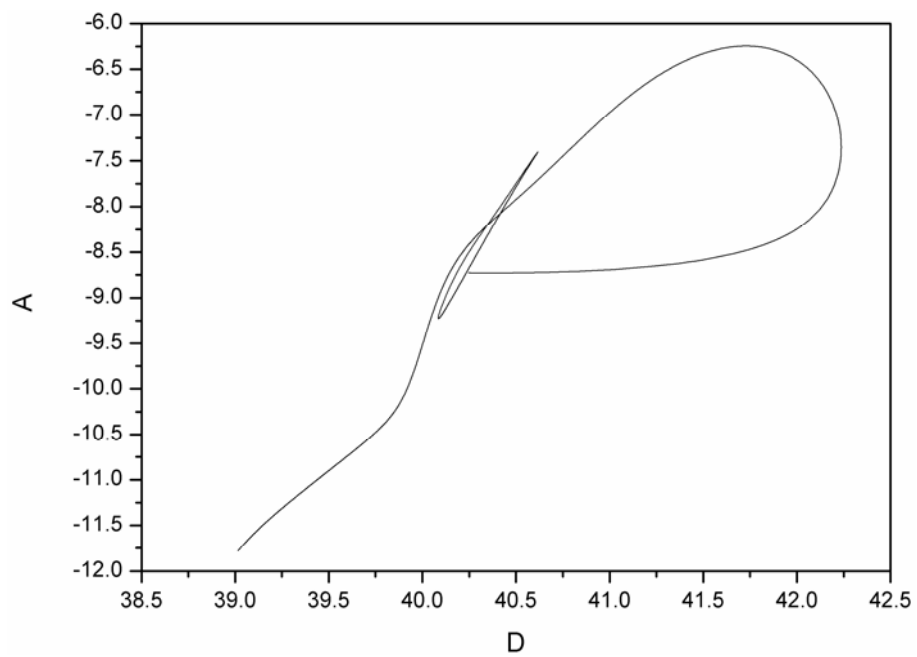


Figura 5.306 – Continuação a dois parâmetros dos HBs e PDs (Caso 77).

5.2.19. CASO 95

A evolução dinâmica da resposta do sistema encontra-se na Figura 5.307, enquanto as respostas nos planos de fases estão nas Figura 5.308 e Figura 5.309. Estas simulações expõem que, nas condições paramétricas do Caso 95, o reator apresenta um comportamento oscilatório, sendo possível visualizar oscilações com período igual a 9. O alto número de períodos de oscilação mostra a grande complexidade dinâmica desse sistema estudado.

Os diagramas de soluções periódicas e os diagramas de bifurcação estão dispostos, respectivamente, nas Figura 5.310 – Figura 5.312 e Figura 5.313 – Figura 5.322. O sistema estudado teve suas temperaturas mapeadas através dos diagramas de bifurcação, a fim de viabilizar estudos mais detalhados acerca da análise das bifurcações. Nesta investigação, foram consideradas as condições paramétricas do Caso 95 e uma faixa do parâmetro D igual a $40,21 \leq D \leq 40,27$.

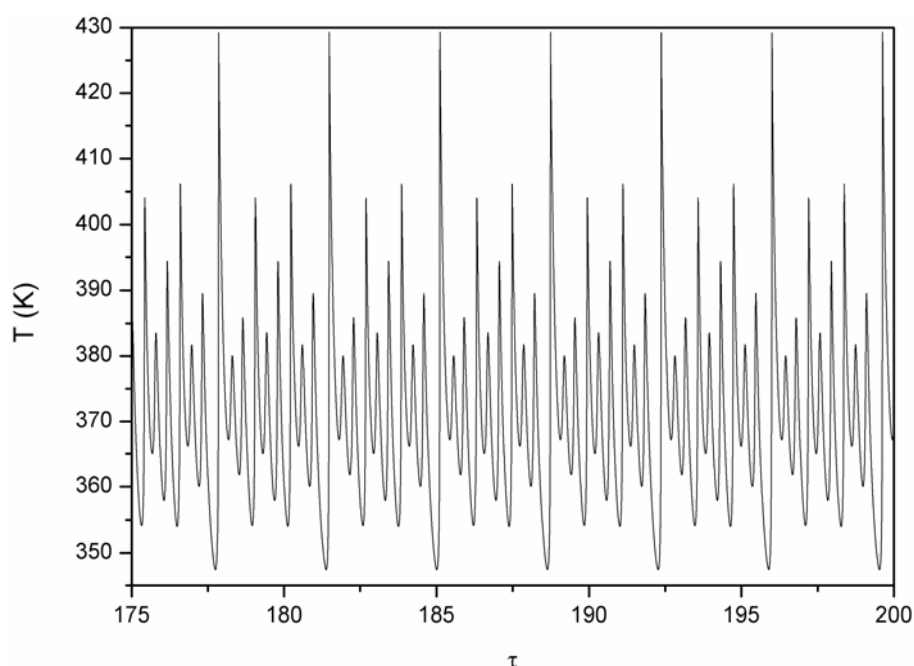


Figura 5.307 – Simulação dinâmica do reator (Caso 95).

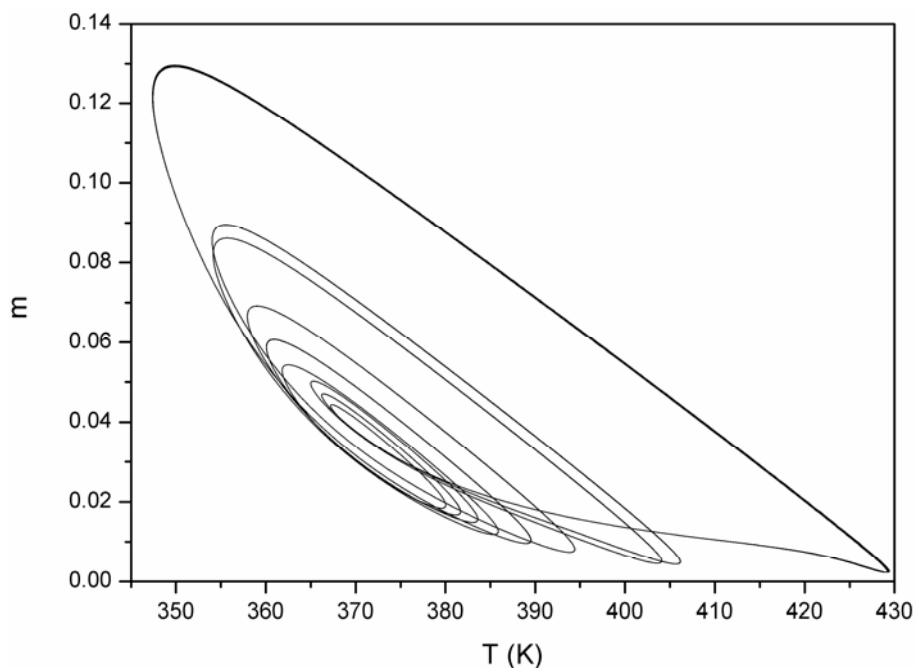


Figura 5.308 – Plano de fases em relação à concentração de monômero e à temperatura (Caso 95).

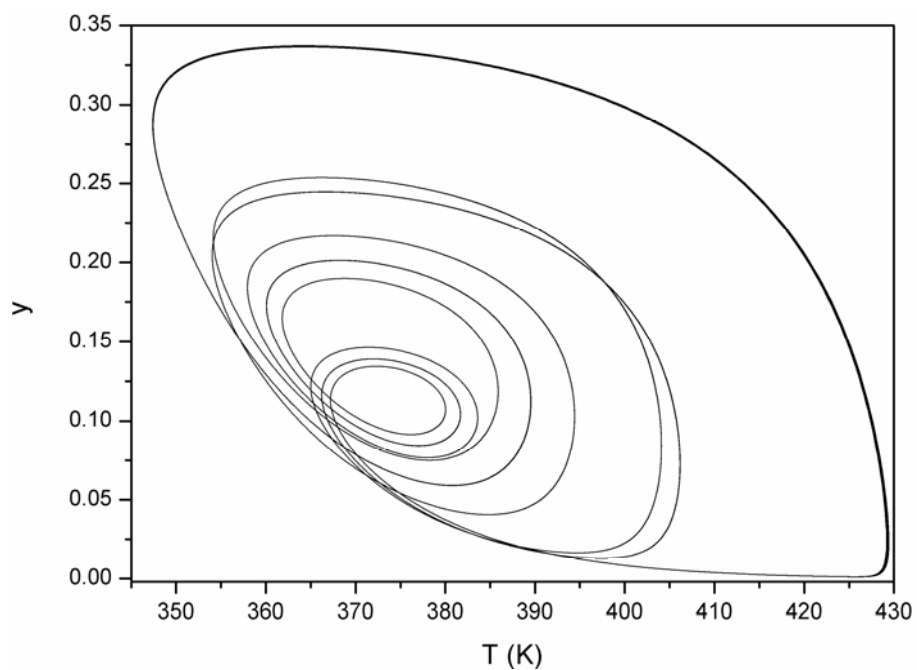
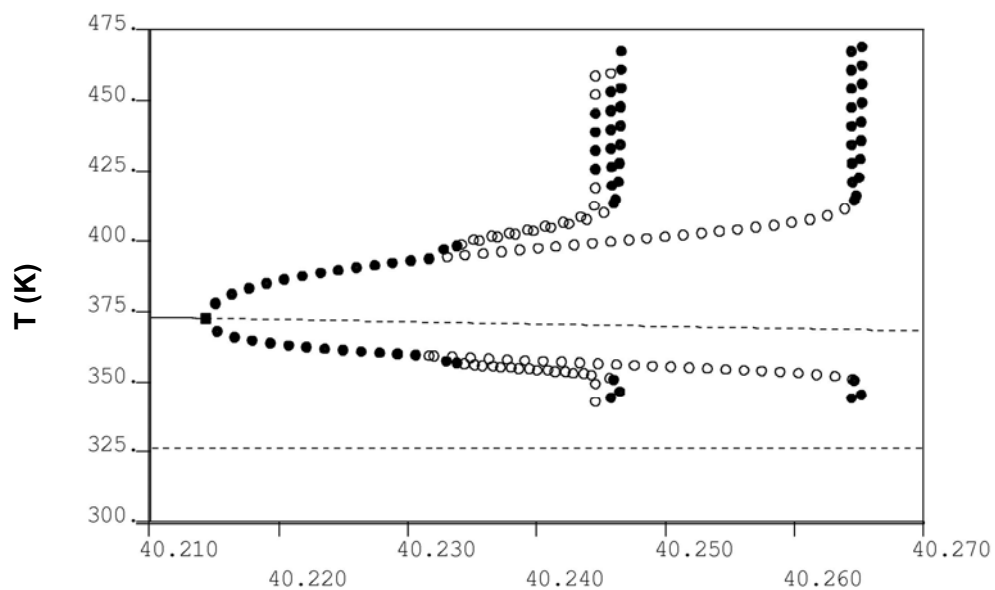
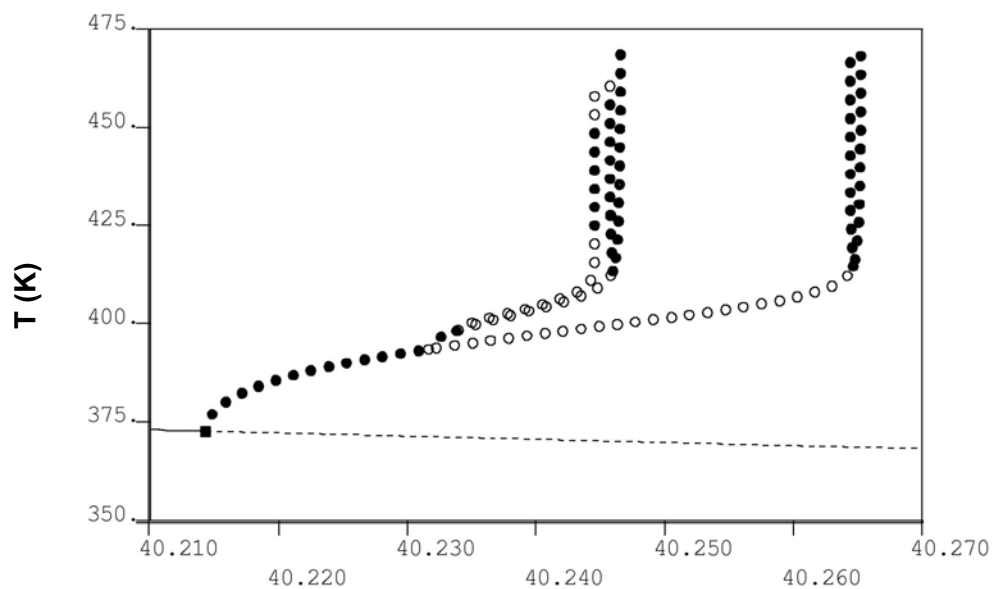


Figura 5.309 – Plano de fases em relação à concentração de iniciador e à temperatura (Caso 95).



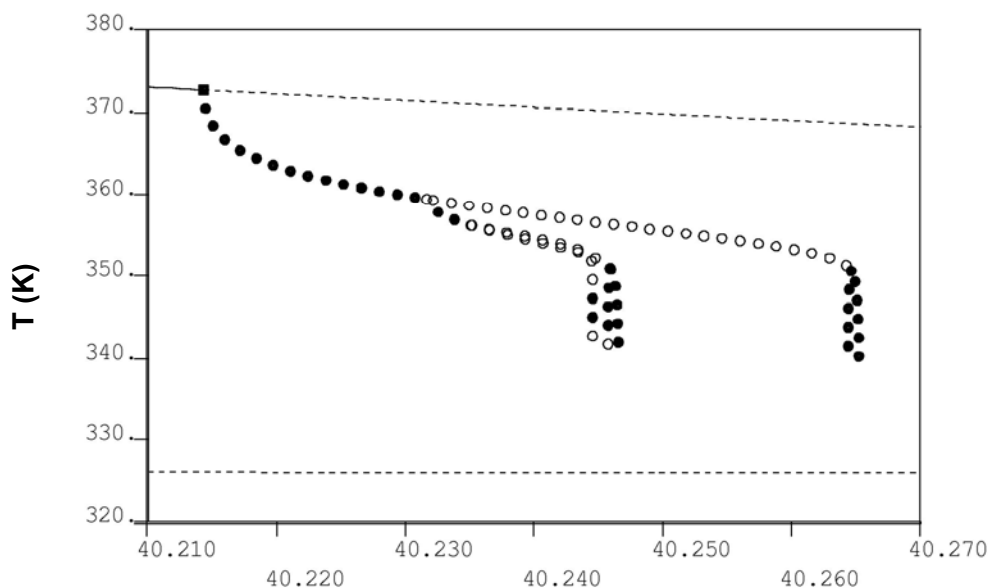
D

Figura 5.310 – Diagrama de bifurcação com as soluções periódicas (Caso 95).



D

Figura 5.311 – Diagrama de bifurcação com as soluções periódicas referentes aos valores máximos de temperatura do reator (Caso 95).



D

Figura 5.312 – Diagrama de bifurcação com as soluções periódicas referentes aos valores mínimos de temperatura do reator (Caso 95).

As Figura 5.312 e Figura 5.314 mostram que, para o parâmetro $D=40,21501$, o ramo de soluções estacionárias perde a estabilidade e sofre uma bifurcação do tipo Hopf, o que leva o reator a oscilar com período simples. Na Figura 5.315 o ramo principal de soluções periódicas sofre uma duplicação de período em $D=40,23526$, passando a oscilar com período 2, e uma duplicação periódica reversa em $D=40,27372$. Investigando-se o ramo de soluções periódicas referente à primeira duplicação do ramo original ($D=40,23526$), nota-se na Figura 5.316 que o mesmo sofre uma duplicação periódica em $D=40,23774$, passando a oscilar com período 4, e outra duplicação periódica reversa em $D=40,25196$. Continuando o estudo, verifica-se por meio da Figura 5.317 que o ramo de soluções periódicas que surge através do PD em $D=40,23774$ duplica em $D=40,23830$, passando a oscilar com período 8, e em $D=40,25033$ ocorre uma duplicação reversa. Pode-se observar que o reator sofre sucessivas bifurcações, levando-o a oscilar com períodos cada vez maiores, atingindo conseqüentemente o caos.

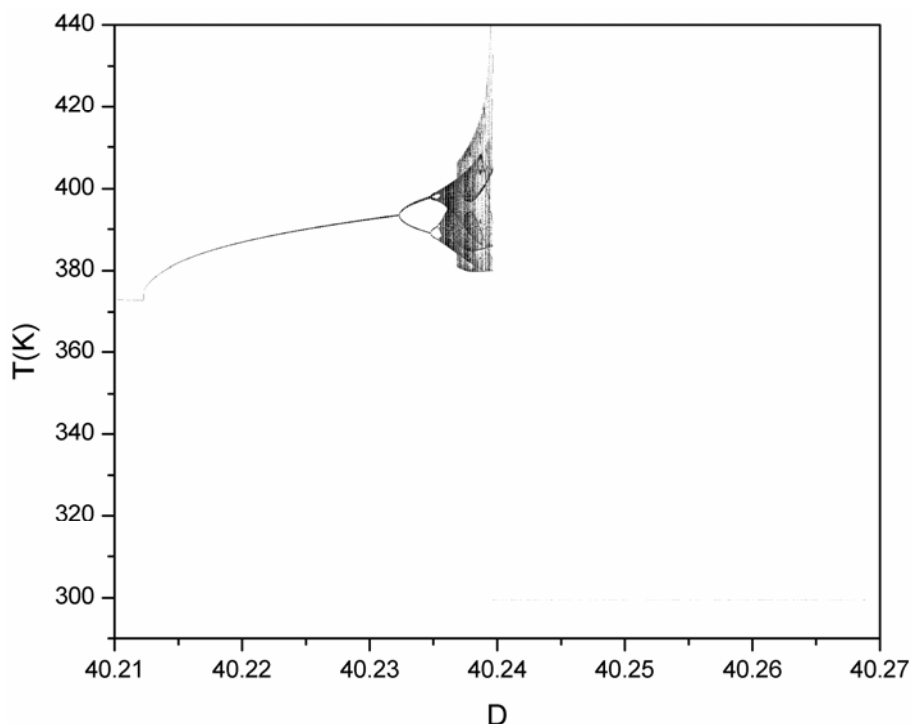


Figura 5.313 – Diagrama de bifurcação referente aos valores máximos de T (Caso 95).

Fenômenos dinâmicos típicos desse tipo de sistema foram encontrados nas simulações dos diagramas de bifurcação e de órbitas periódicas. A Figura 5.314 exibe uma resposta oscilatória com período simples na faixa do parâmetro $40,21501 \leq D < 40,23526$. A Figura 5.315 mostra uma nova bifurcação, quando o reator passa a oscilar com período dois, para os valores do parâmetro $40,23526 \leq D < 40,23774$. O sistema bifurca novamente em $D=40,23774$ e inicia uma oscilação de período quatro até o valor do parâmetro $D=40,23830$, conforme mostra a Figura 5.317. O sistema segue bifurcando e entra em regime caótico.

Os diagramas de bifurcação exibidos pelas Figura 5.315 e Figura 5.316 foram simulados variando-se o parâmetro D, tanto de forma crescente quanto de forma decrescente. Em ambas as figuras, os diagramas obtidos pelas duas formas de variação do parâmetro D tiveram o mesmo comportamento, mostrando que fenômenos de multiplicidade de caos não puderam ser visualizados nas condições simuladas e faixas paramétricas analisadas.

Está comprovado que o sistema de polimerização estudado neste trabalho possui um alto grau de complexidade e que fenômenos dinâmicos como o aparecimento de janelas de estabilidade foram encontrados. A Figura 5.317 mostra

janelas com períodos iguais a 5 e 12. As Figura 5.318 e Figura 5.320 mostram períodos iguais a 8 e a Figura 5.321 mostra períodos iguais a 8 e 11.

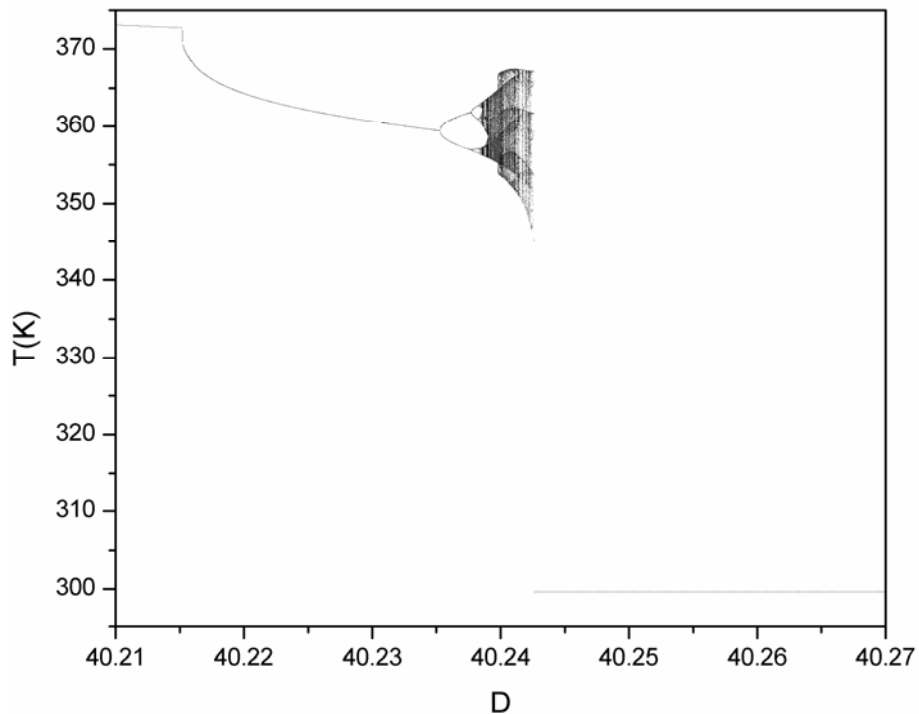


Figura 5.314 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 95).

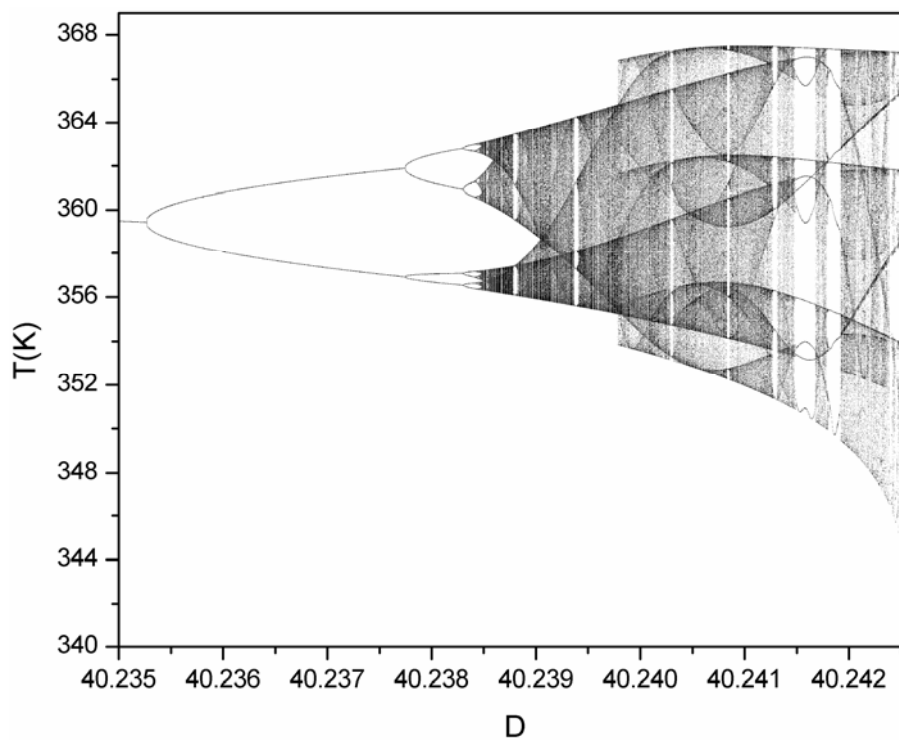


Figura 5.315 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 95).

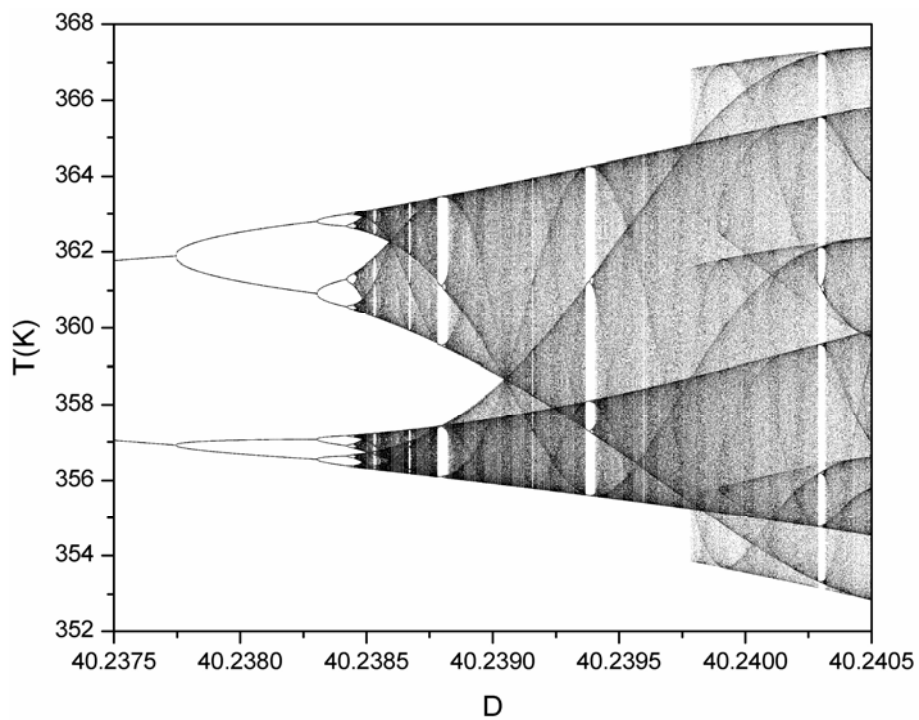


Figura 5.316 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 95).

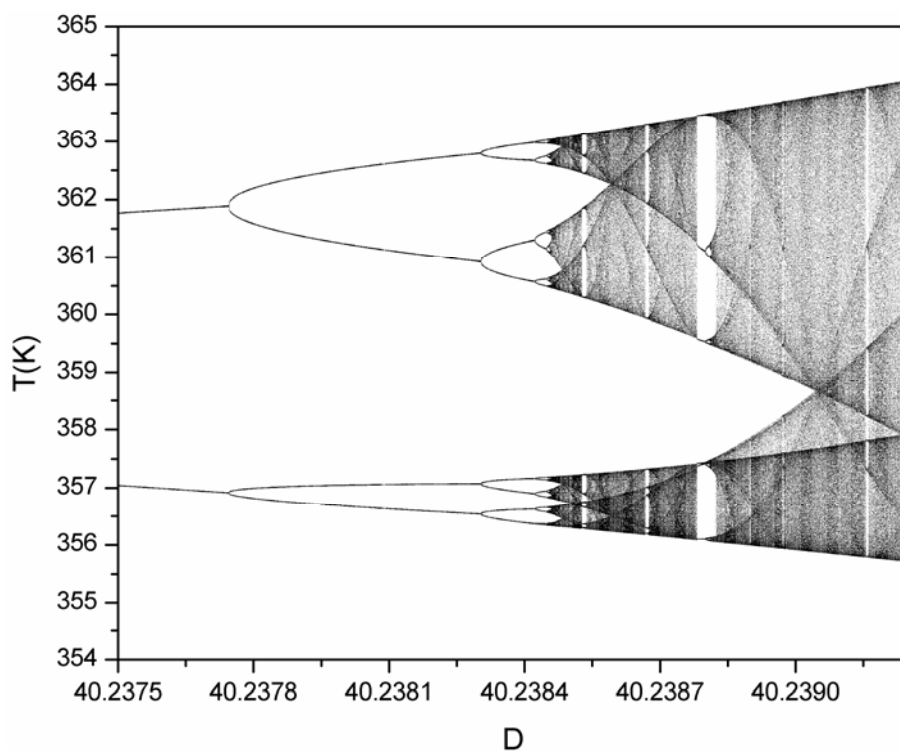


Figura 5.317 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 95).

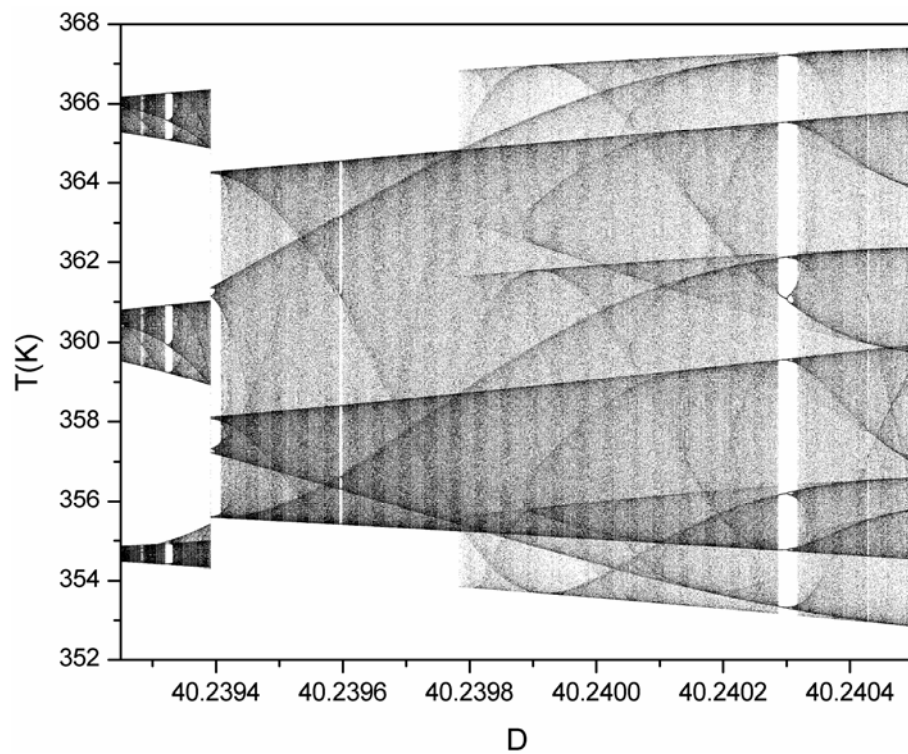


Figura 5.318 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 95 – simulação no sentido crescente do parâmetro D – *caos 1*).

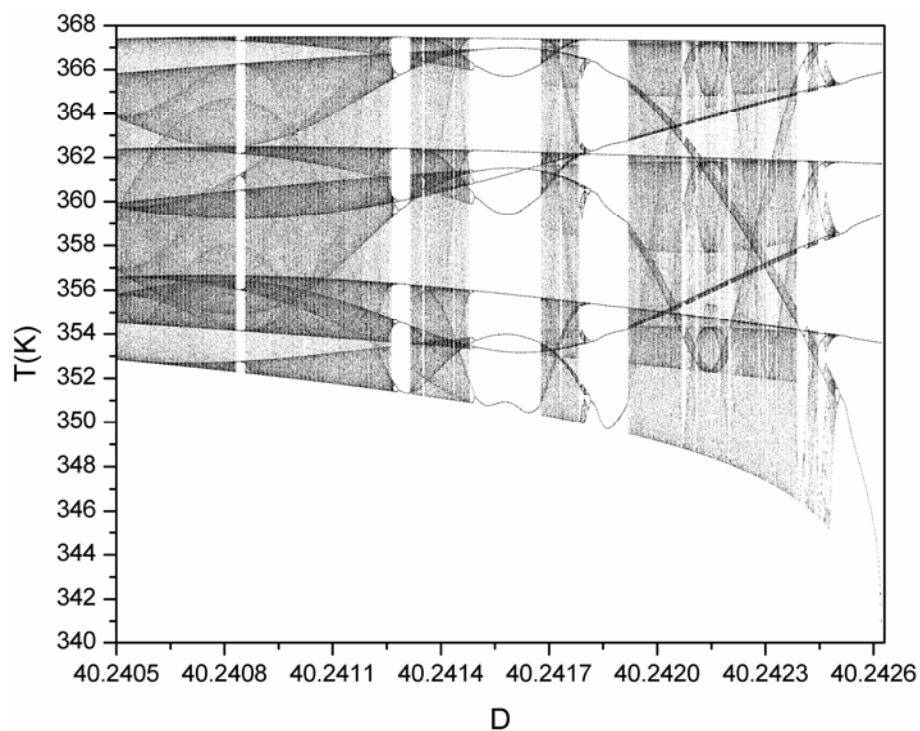


Figura 5.319 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 95).

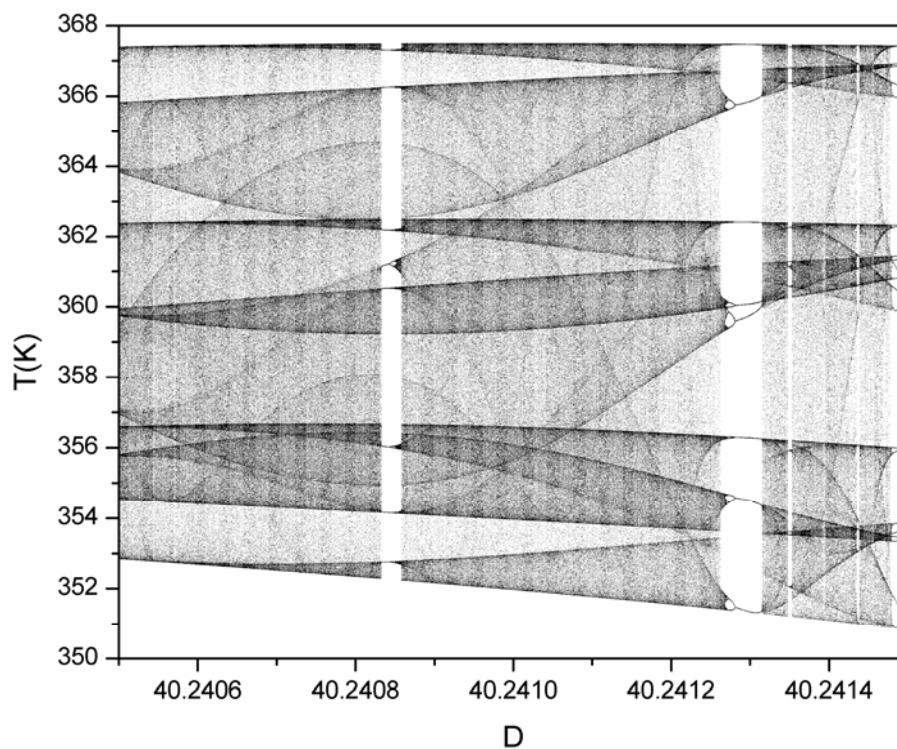


Figura 5.320 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 95).

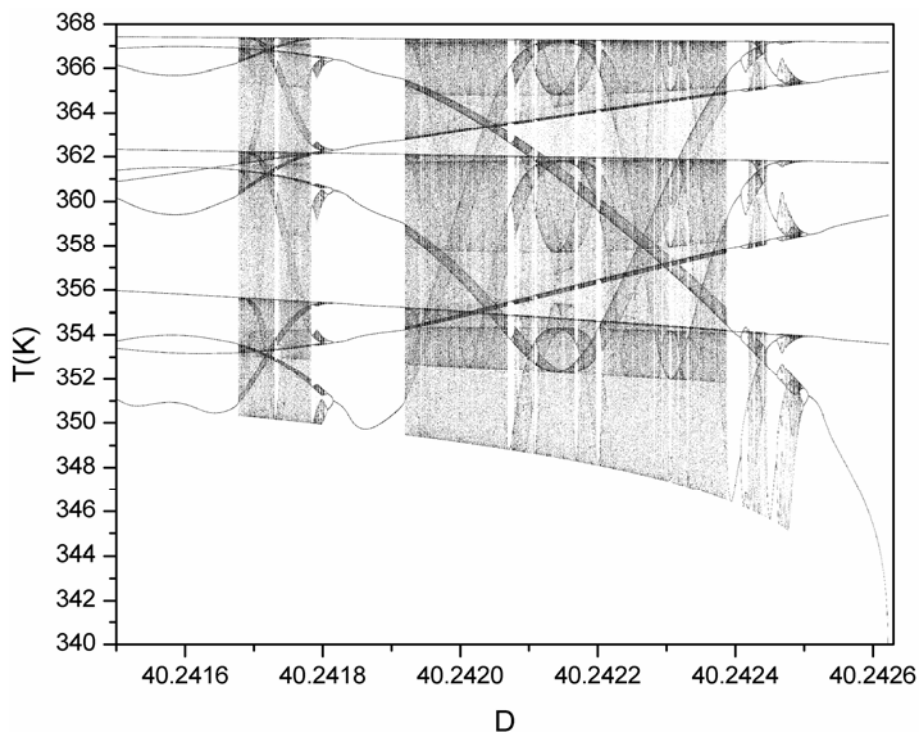


Figura 5.321 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 95).

A análise da presença de multiplicidade de caos também foi realizada na faixa paramétrica das Figura 5.318 e Figura 5.322, onde os valores do parâmetro D foram, respectivamente, variados de forma crescente e decrescente. Nessas figuras, comportamentos caóticos diferentes foram encontrados, indicando a existência do fenômeno de multiplicidade de caos na faixa paramétrica analisada. As simulações dinâmicas do reator realizadas com o valor do parâmetro $D=40,2393$, mantendo-se as condições paramétricas do Caso 95, objetivando ilustrar a existência de fenômenos de multiplicidade de caos presente neste caso encontram-se nas Figura 5.323 – Figura 5.281. As Figura 5.323a e Figura 5.323d mostram a evolução da resposta do sistema no tempo para as soluções caóticas *caos 1* e *caos 2*. As Figura 5.323b e Figura 5.323e exibem as respostas nos planos de fases em relação à concentração de monômero para as soluções caóticas *caos 1* e *caos 2*. As Figura 5.323c e Figura 5.323f apresentam as respostas nos planos de fase em relação à concentração de iniciador para as soluções caóticas *caos 1* e *caos 2*. A existência de dois comportamentos caóticos distintos foi confirmada através dessas figuras, mostrando que o fenômeno de multiplicidade de caos existe no sistema estudado. As Figura 5.323a, Figura 5.323b e Figura 5.323c confirmam a presença do comportamento *caos 1* (Figura 5.318) e as Figura 5.323d, Figura 5.323e e Figura 5.323f ratificam a existência do comportamento *caos 2* (Figura 5.322).

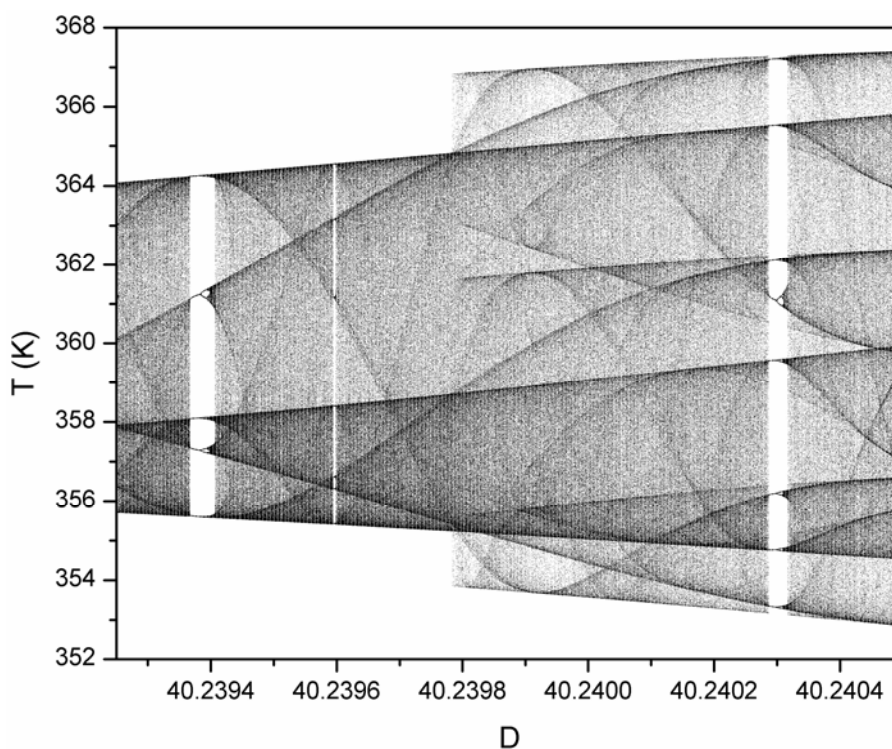


Figura 5.322 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 95 – simulação no sentido decrescente do parâmetro D – *caos 2*).

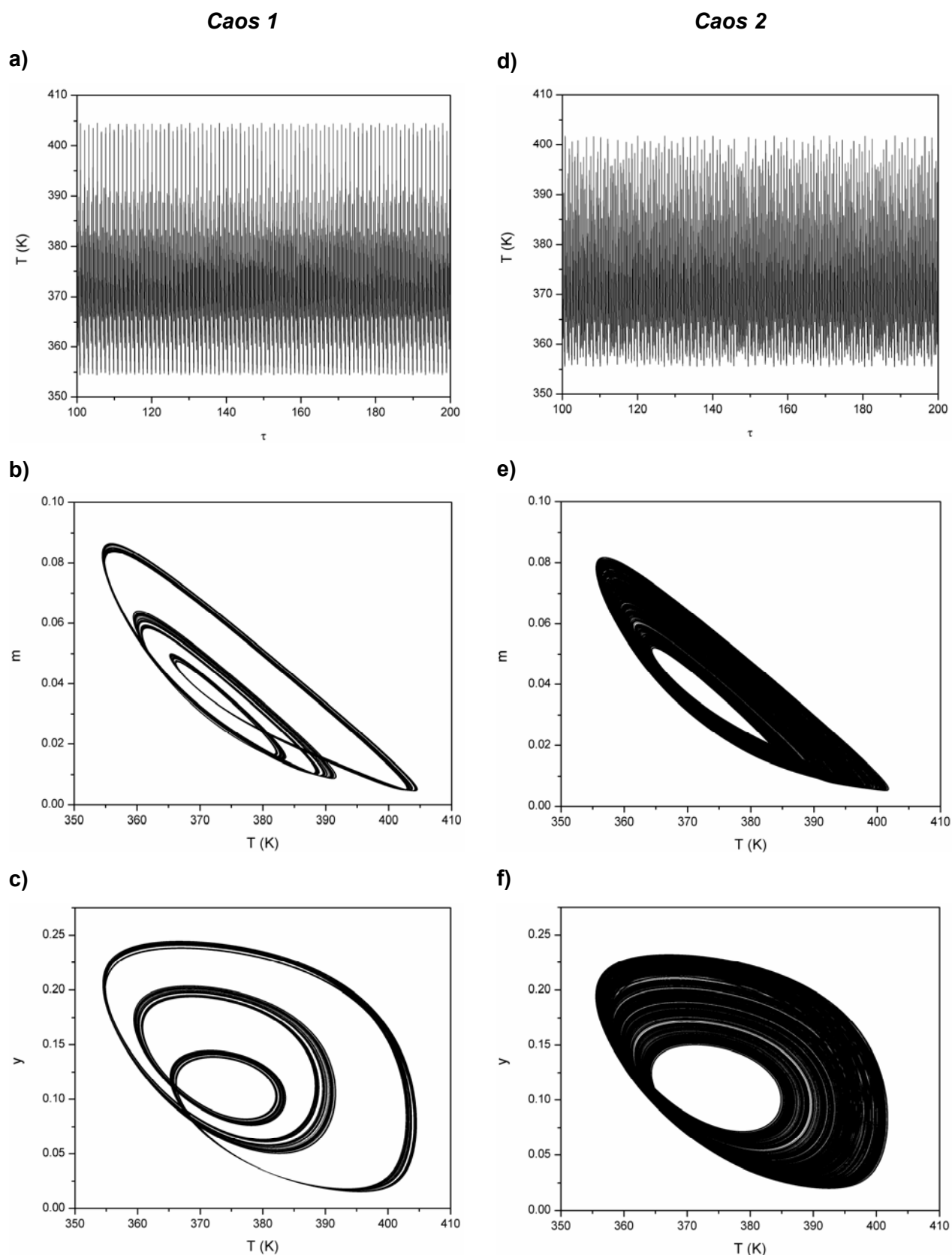


Figura 5.323 – Simulação dinâmica do reator com parâmetro $D=40,2393$: evolução no tempo (a,d), plano de fases em relação à concentração de monômero e à temperatura (b,e) e à concentração de iniciador e à temperatura (c,f) (Caso 95).

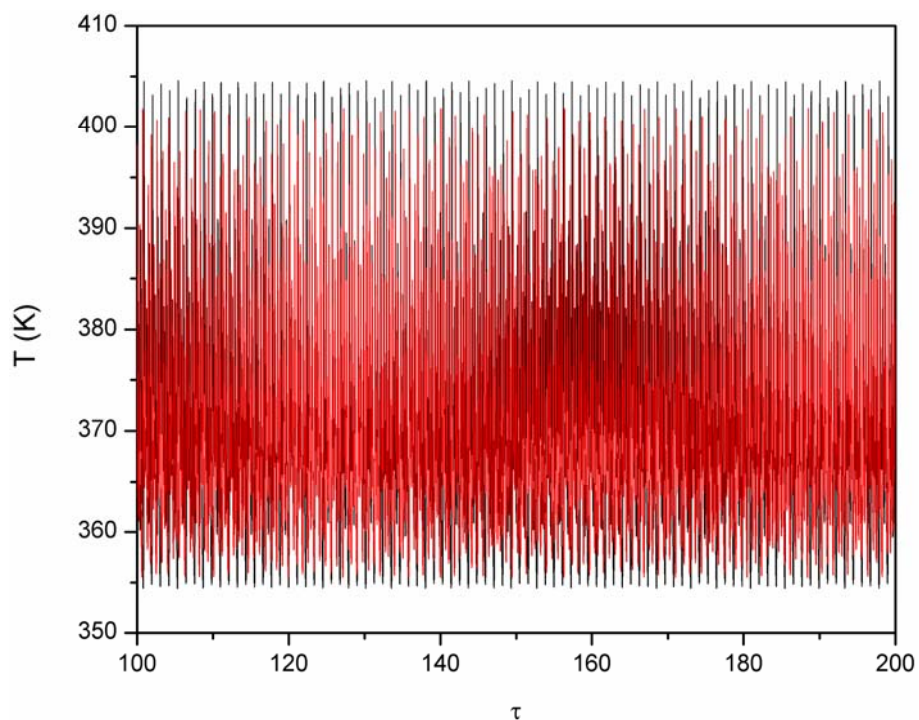


Figura 5.324 – Sobreposição das simulações dinâmicas do reator contendo dois comportamentos caóticos diferentes para parâmetro $D=40,2393$ (– caos 1, – caos 2) (Caso 95).

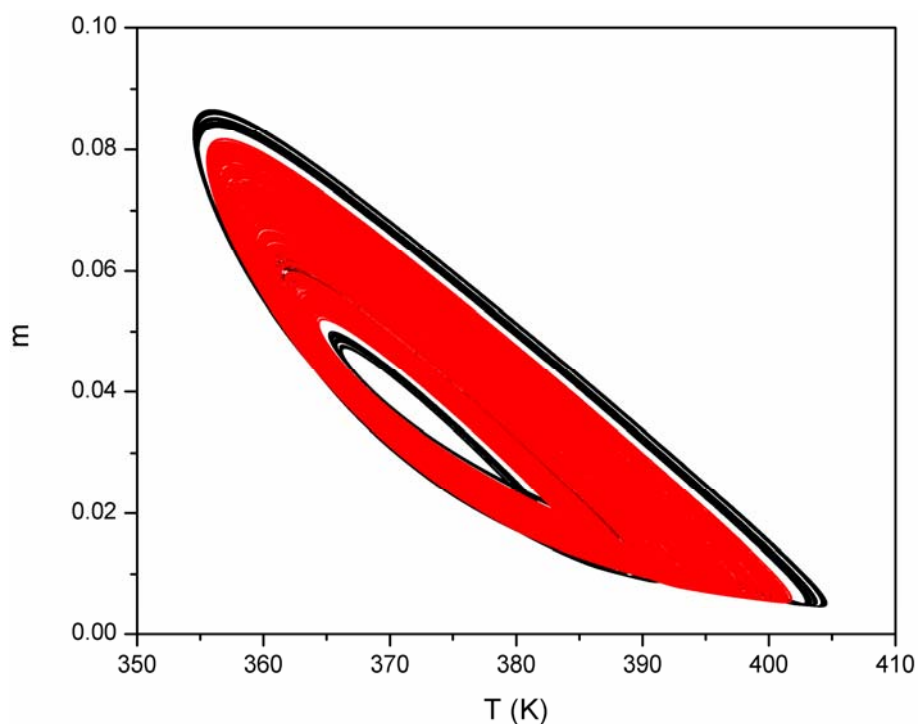


Figura 5.325 – Sobreposição das simulações dinâmicas do reator contendo dois comportamentos caóticos diferentes para parâmetro $D=40,2393$: plano de fases em relação à concentração de monômero e à temperatura (– caos 1, – caos 2) (Caso 95).

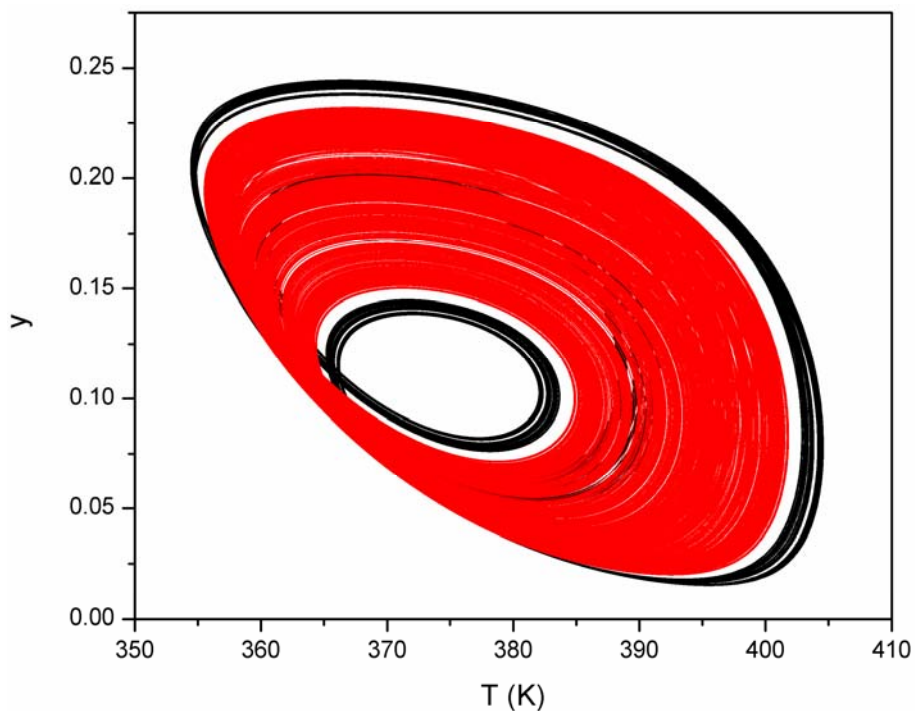


Figura 5.326 – Sobreposição das simulações dinâmicas do reator contendo dois comportamentos caóticos diferentes para parâmetro $D=40,2393$: plano de fases em relação à concentração de iniciador e à temperatura (– caos 1, – caos 2) (Caso 95).

O resultado da continuação a dois parâmetros dos pontos de bifurcação do tipo Hopf está apresentado na Figura 5.327. A Figura 5.328 exibe o resultado da continuação a dois parâmetros dos pontos de duplicação de período. A Figura 5.329 sobrepõe as duas figuras anteriores, mostrando que quanto mais complexo é o fenômeno investigado, menor é a região dos parâmetros em que ele está presente.

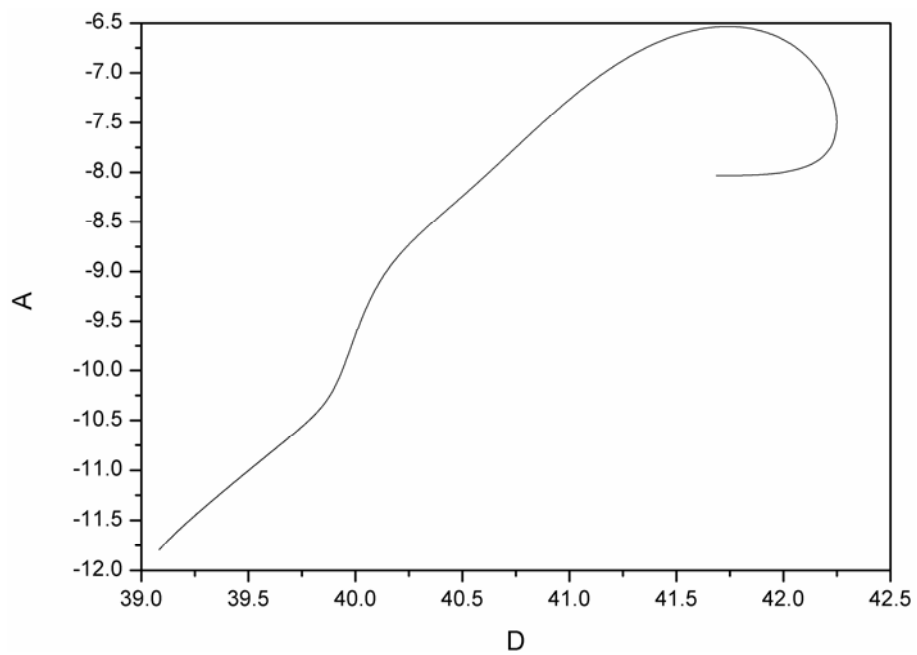


Figura 5.327 – Continuação a dois parâmetros dos HBs (Caso 95).

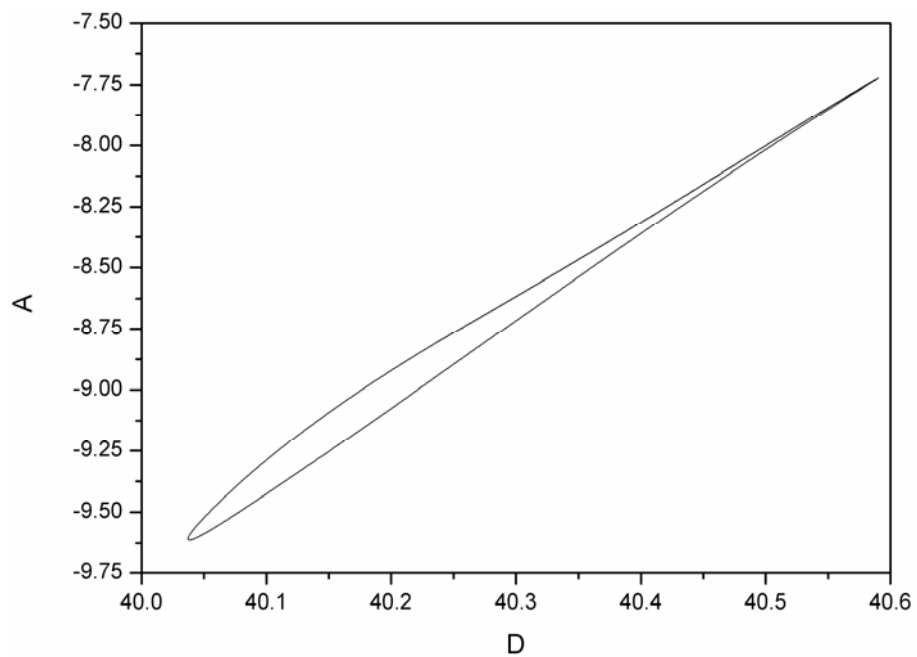


Figura 5.328 – Continuação a dois parâmetros dos PDs (Caso 95).

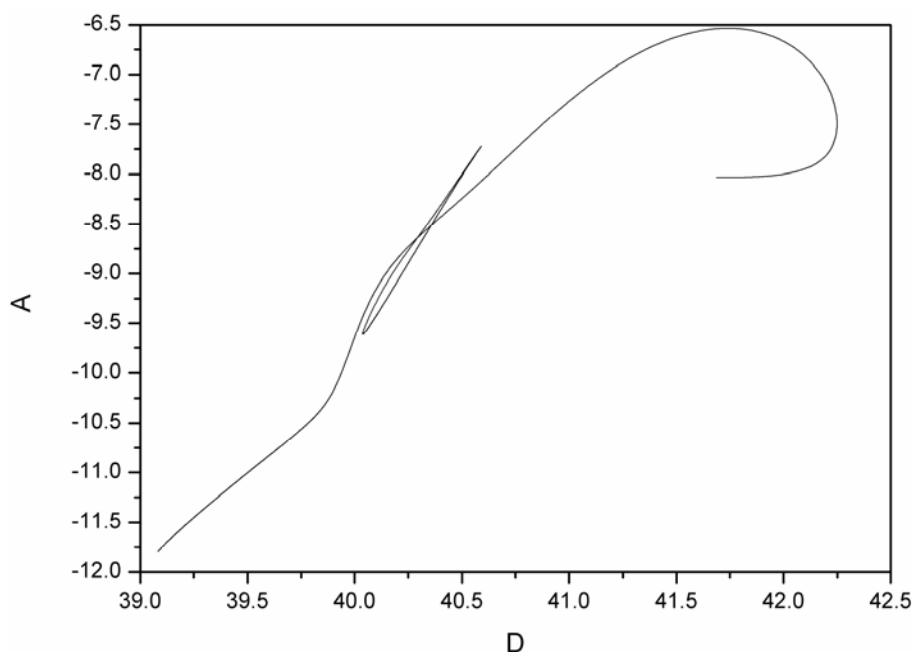


Figura 5.329 – Continuação a dois parâmetros dos HBs e PDs (Caso 95).

5.2.20. CONSTANTE DE FEIGENBAUM

A constante de Feigenbaum é uma constante universal para funções que se aproximam do caos por meio de duplicações periódicas. Dessa forma, cada região periódica é aproximadamente 4,6692016009102990 vezes menor do que a anterior à medida que se aproxima do caos. Feigenbaum descobriu a universalidade do caos, e sua constante é considerada a constante de proporcionalidade para a duplicação de período em inúmeras funções matemáticas e sistemas físicos reais (LUÍS, 2005).

A constante de Feigenbaum é definida como (LUÍS, 2005):

$$E (5.1) \quad \delta = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\mu_{n+1} - \mu_n}{\mu_{n+2} - \mu_{n+1}},$$

onde n é o número de bifurcações e μ é um parâmetro da função.

A Tabela 5.1 mostra os valores da constante de Feigenbaum calculados para os casos estudados. Todavia, nem todos os casos puderam ter suas constantes calculadas, seja por falta de informações sobre os pontos de duplicação periódica ou por apresentarem comportamentos dinâmicos simples. Os valores calculados da constante de Feigenbaum exibidos pela Tabela 5.1 e calculados com as três primeiras

duplicações de período mostram que os valores dessa constante não ficam muito longe do valor esperado, lembrando que o valor $\delta=4,669201\dots$ é obtido somente quando o número de bifurcações tende a infinito. Esse resultado serve para caracterizar o comportamento caótico encontrado nos casos discutidos anteriormente.

Tabela 5.1 – Valores da constante de Feigenbaum dos casos analisados, calculadas com as três primeiras duplicações periódicas.

Casos analisados	Constante de Feigenbaum (δ)
Caso 12	4,428571
Caso 50	3,285714
Caso 78	3,444444
Caso 91	3,333333
Caso 100	3,500000
Caso 22	4,290000
Caso 49	4,833333
Caso 4	3,700000
Caso 16	3,642857
Caso 83	4,142857
Caso 32	3,272727
Caso 56	4,272727
Caso 77	4,200000
Caso 95	4,428571

5.2.21. RESUMO

O método utilizado para investigação de comportamento caótico em reatores contínuos de polimerização em solução via radicais livres mostrou-se eficiente, visto que foi possível encontrar caos em condições paramétricas diversas dos vários casos analisados. Foi possível visualizar fenômenos de multiplicidade de caos nos Casos 56 e 95, onde as simulações mostraram a existência de dois comportamentos caóticos distintos para o mesmo conjunto de parâmetros analisados. Outro tipo de multiplicidade de fenômenos dinâmicos pôde ser encontrado nos Casos 22 e 83, onde foi mostrada a existência de órbitas periódicas, respectivamente, de período três e seis, imersas no caos. Esses fenômenos de multiplicidades encontrados podem ser analisados em trabalhos futuros, buscando um maior aprofundamento e compreensão desses fenômenos dinâmicos, a fim de se caracterizar o caos encontrado.

5.3. INVESTIGANDO O COMPORTAMENTO DOS PARÂMETROS

Nesta seção são discutidos os resultados referentes à *PARTE 6* do estudo, analisando-se os parâmetros obtidos nos 23 casos simulados anteriormente e que apresentaram dinâmicas periódicas e caos.

A Figura 5.330 informa como se dá a distribuição dos 8 parâmetros simulados nos 23 casos estudados ao longo deste trabalho. Ela mostra que os parâmetros apresentam-se de forma bastante concentrada em regiões relativamente estreitas da região paramétrica.

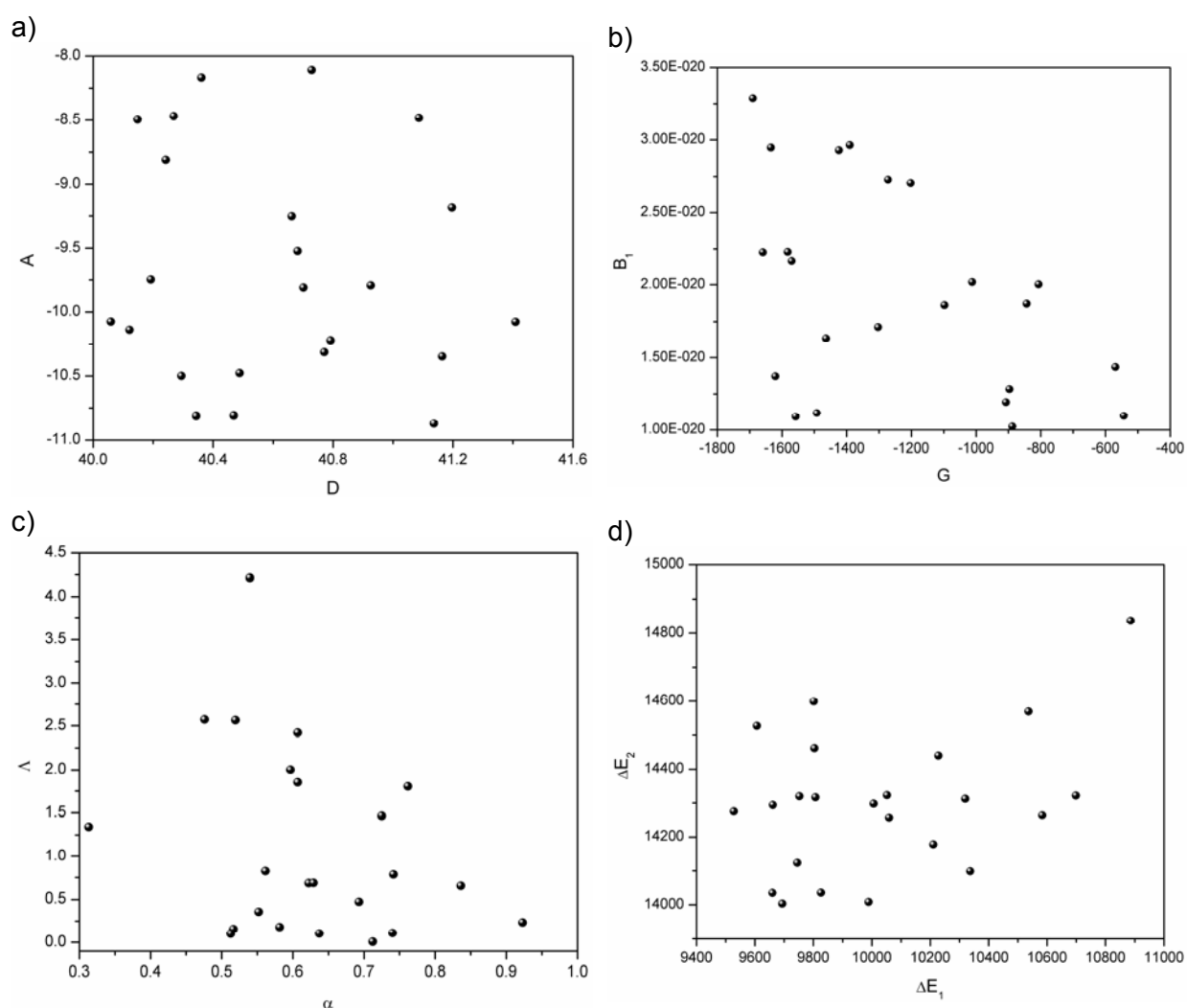


Figura 5.330 – Disposição dos parâmetros simulados nos 23 casos estudados.

A Figura 5.330a exibe as faixas de variação dos parâmetros D e A, para o parâmetro D igual a $40,0591 \leq D \leq 41,4089$ e para o parâmetro A igual a $-10,87150 \leq A \leq -8,10942$. A Figura 5.330b exibe as faixas de variação dos parâmetros B_1 e G, onde $1.02312E-20 \leq B_1 \leq 3.28821E-20$ e $-1690,03 \leq G \leq -543,04$. Na Figura 5.330c, tem-se que $0,006925 \leq \Lambda \leq 4,214650$ e $0,313289 \leq \alpha \leq 0,922990$ e, na Figura 5.330d, que $9527,51 \leq \Delta E_1 \leq 10886,20$ e $14003,5 \leq \Delta E_2 \leq 14836,9$.

Na Figura 5.330a verifica-se que as 23 condições paramétricas de D e A estão uniformemente distribuídas ao longo da região de variação dos parâmetros. Ela informa que, para diferentes tipos de iniciadores e para diferentes concentrações dos mesmos na alimentação, podem ser encontrados fenômenos dinâmicos complexos, para uma faixa estreita de tempos de residência.

A Figura 5.330b mostra que não foi visto nenhum caso com a combinação de valores altos dos parâmetros B_1 e G, sendo que B_1 representa a capacidade de troca térmica e G a exotermicidade da reação. Portanto, sistemas pouco exotérmicos e com altas taxas de transferência de calor não apresentam dinâmicas complexas.

Nota-se na Figura 5.330c que a maioria dos casos concentra-se em $0,5 \leq \alpha \leq 0,9$, onde α é a concentração de monômero na alimentação e Λ é o parâmetro do efeito gel. Na Figura 5.331 é mais fácil observar como os parâmetros α e Λ se comportam ao longo dos 23 casos investigados. Quando foram alimentadas no reator frações volumétricas de monômero abaixo de 0,3, não foi possível encontrar nenhum caso que apresentasse uma complexidade dinâmica, mostrando que o aumento da concentração de monômero na alimentação do sistema contribui para o surgimento de fenômenos mais complexos. Além disso, essa figura revela uma informação importante sobre o efeito gel, mostrando que este parâmetro se distribui de forma a varrer quase a totalidade da faixa de valores possíveis para este parâmetro, que pode variar de 0 a 5,35. Isto revela que o efeito gel não é um fator determinante da complexidade dinâmica desses sistemas, uma vez que o reator apresenta comportamentos complexos para uma faixa ampla de valores do parâmetro do efeito gel.

Verifica-se na Figura 5.330d que somente 1 dos 23 casos estudados apresenta um ΔE_2 acima de 14650K e ΔE_1 maior que 10750K. Essa figura mostra, através dos parâmetros ΔE_1 e ΔE_2 , que representam respectivamente a cinética de polimerização e a energia de ativação de decomposição do iniciador, que existe uma faixa de variação específica e estreita para cada um desses parâmetros, onde comportamento

complexo é esperado. Essa faixa fica nítida quando se observa a Figura 5.332, que exhibe as 23 combinações dos parâmetros ΔE_1 e ΔE_2 encontradas nos casos estudados. Isso mostra que o comportamento do sistema de iniciação parece constituir o fator determinante para o desenvolvimento de soluções dinâmicas complexas.

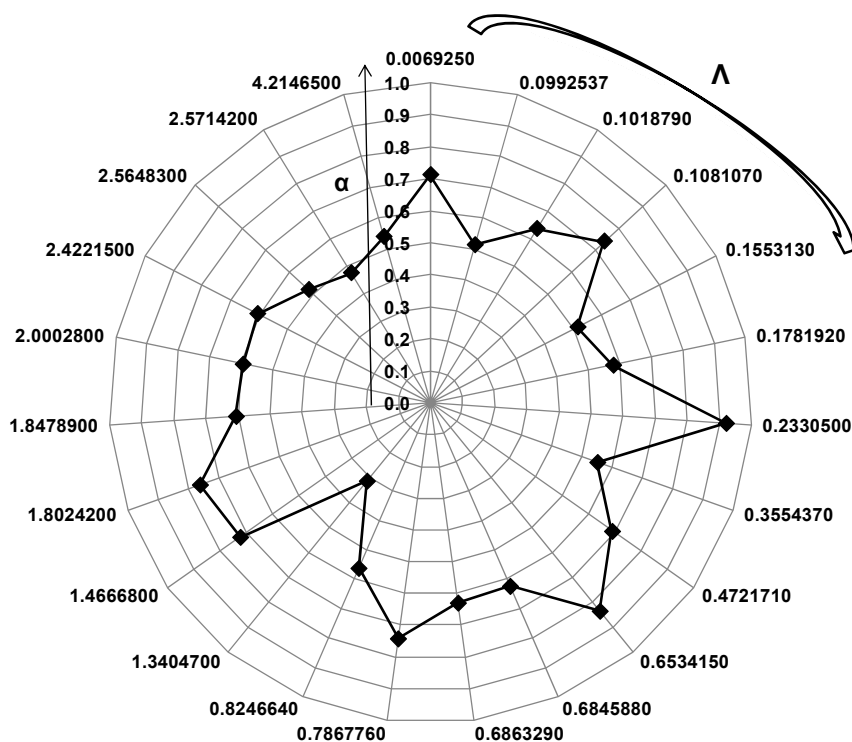


Figura 5.331 – Comportamento dos parâmetros α e Λ nos 23 casos estudados.

Ao analisar a Figura 5.332, atenta-se para uma evidência muito forte de que os valores das energias de ativação do sistema, para os quais o reator apresenta dinâmicas oscilatórias e complexas, encontram-se em uma região confinada, onde ΔE_1 tem valores próximos a 10.000K e ΔE_2 valores próximos a 14.000K. A faixa de variação tão estreita desses dois parâmetros permite indagar se esses valores são compatíveis com os valores das energias de ativação de iniciadores e monômeros utilizados em sistemas reais de polimerização em solução via radicais livres. Com o objetivo de se responder esta pergunta, foi realizado um estudo de identificação, utilizando o *Handbook* de Polímeros BRANDRUP *et al.* (1999), a fim de catalogar possíveis monômeros e iniciadores de sistemas reais de polimerização em solução via radicais livres, que se encontram dentro da faixa paramétrica relativa aos fenômenos complexos analisados. Como apresentado na Figura 5.330d, sabe-se que os

comportamentos dinâmicos oscilatórios e caos ocorrem com $9527,51 \leq \Delta E_1 \leq 10886,20$ e $14003,5 \leq \Delta E_2 \leq 14836,9$, e, conseqüentemente, $116369,09 \leq \Delta E_d \leq 123294,64$.

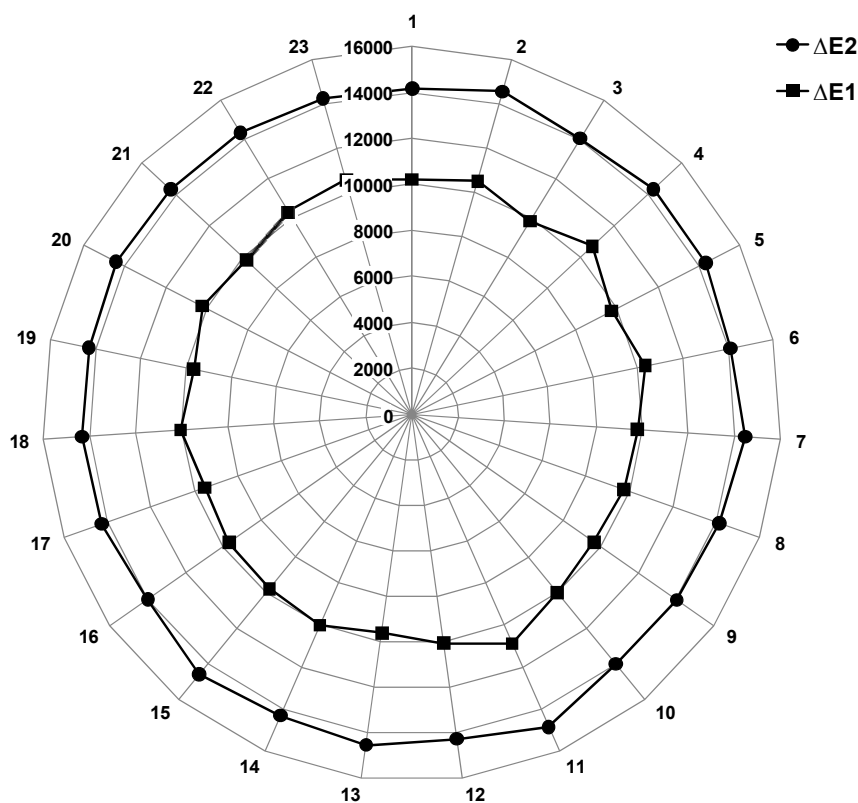


Figura 5.332 – Comportamento dos parâmetros ΔE_1 e ΔE_2 nos 23 casos estudados.

A Tabela 5.2 mostra que existem pelo menos 81 iniciadores diferentes (destacados em negrito) que possuem energias de ativação de forma que valores de ΔE_2 estejam dentro da faixa especificada anteriormente. Sabendo-se que $116.369,09 \leq \Delta E_d \leq 123.294,64$, foi possível verificar se existem monômeros que possuam energias de ativação, de forma que os valores de ΔE_1 estejam dentro da faixa pré-especificada. A Tabela 5.3 mostra que existem pelo menos 18 monômeros que respeitam os limites mínimos e máximos de ΔE_1 , sendo passíveis de utilização em estudos experimentais que visam a encontrar dinâmicas complexas, como oscilações com períodos múltiplos e caos. Pode-se afirmar que os parâmetros ΔE_1 e ΔE_2 são responsáveis pela formação do elo entre a pesquisa teórica e experimental, que tem como objetivo compreender e investigar o aparecimento de comportamentos periódicos e caos em reatores contínuos de polimerização em solução via radicais livres. As Tabela 5.2 e Tabela 5.3 incluem sistemas industrialmente relevantes, como

aqueles constituídos por polimerizações de estireno, metacrilato de metila e acetato de vinila, iniciados por peróxido de benzoíla e azo-bis-isobutironitrila (AIBN). Portanto, apesar de estreitas, as faixas paramétricas são compatíveis com os sistemas reais usados para a produção industrial.

A Figura 5.333 exibe os resultados da continuação a dois parâmetros dos pontos de bifurcação do tipo Hopf, sobrepondo os 23 casos estudados neste trabalho. A sobreposição dessas simulações mostra que a região formada pelos parâmetros D e A, onde pontos de bifurcação do tipo Hopf coexistem, encontra-se espalhada em uma ampla faixa de $37,95 \leq D \leq 43,21$ e $-14,11 \leq A \leq -5,51$. Essa figura informa que existem pontos Hopf em uma ampla faixa dos parâmetros D e A, revelando as regiões paramétricas onde comportamentos oscilatórios podem ocorrer, para virtualmente todos os sistemas de polimerização em solução, por via radicalar, como já havia sido reportado por MELO *et al.* (2001).

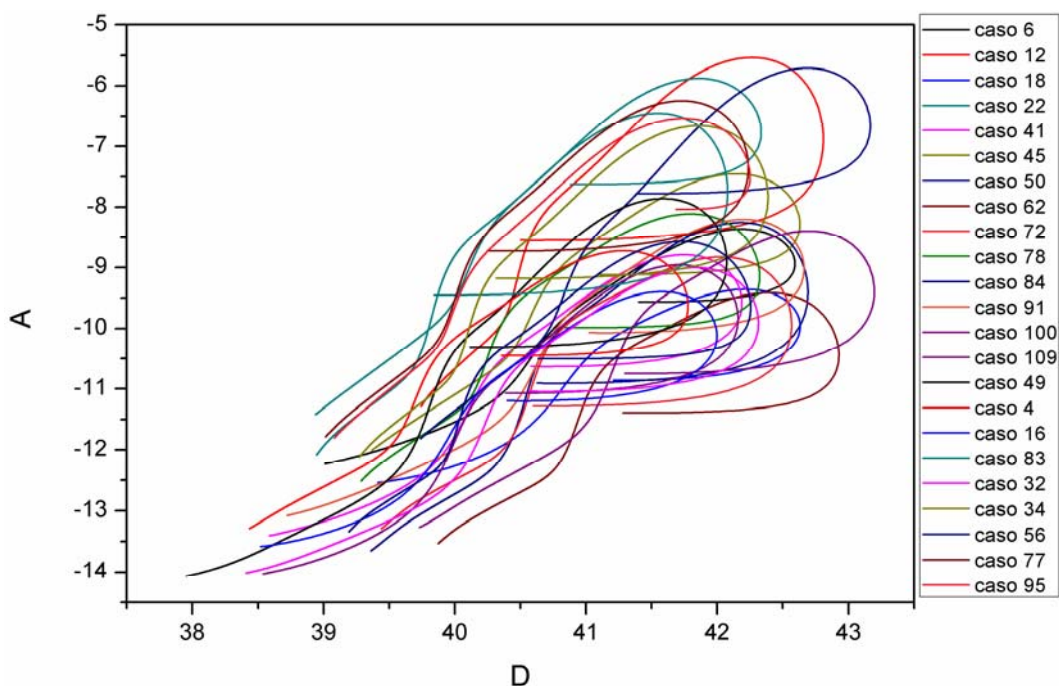


Figura 5.333 – Sobreposição da continuação a dois parâmetros dos HBs dos 23 casos estudados.

Tabela 5.2 – Catalogando os iniciadores possíveis de serem utilizados em estudos experimentais (BRANDRUP *et al.*, 1999)*.

INICIADORES		SOLVENTES	$\Delta E2 = \Delta Ed/R$ (K)
AZONITRILES	N-Acetyl N' - α -cyanoethyl diimide	Toluene (60,8°C)	13261,13117
	2-Cyano-2-propyl-azo-formamide	Toluene (100°C)	17364,62094
		Xylene (100°C)	17364,62094
	N-Acetyl N' -α-cyanocyclopentyl-diimide	Toluene (65,7°C)	14476,5343
	2,2'-Azo-bis-isobutyronitrile	Benzene (40°C)	14849,57882
		Toluene (37°C)	15511,43201
		Di-n-butyl phthalate (80°C)	14705,17449
		Carbon tetrachloride (40°C)	15451,26354
		Dioxane/water (80/20) pH 7,0 (65,3 °C)	16967,50903
		Ethyl acetate (40°C)	15463,29723
		Nitrobenzene (80°C)	15908,54392
		Styrene (50°C)	15354,99398
		Toluene (70°C)	14596,87124
		Xylene (80°C)	15764,13959
	N-Acetyl N' - α -cyanocyclohexyl-diimide	Toluene 82°C)	13814,68111
	N-Acetyl N' - α -cyanocycloheptyl-diimide	Toluene (59,4°C)	13477,73767
	2,2'-Azo-bis-2-methylbutyronitrile	Xylene (80°C)	14801,44404
		Ethanol (80°C)	14416,36582
	Phenyl-azo-2- (methyl-propanedinitrile)	DCB (80°C)	14825,51143
	4-Methoxyphenylazo-2-(methylpropanedinitrile)	Butanol (85°C)	13237,06378
DCB (85°C)		13838,7485	
DMSO (85°C)		13718,41155	
Octanol (85°C)		13477,73767	

AZONITRILES	4-Methoxyphenyl-azo-2-(methylpropanedinitrile)	DCB (75°C)	13959,08544
		DCB (80°C)	13814,68111
	4-Tolyl-azo-2-(methyl-propanedinitrile)	DCB (80°C)	14163,65824
	2,2'-Azo-bis-2-cyclopropylpropionitrile	Toluene (44,2°C)	14103,48977
	1,1'-Azo-bis-1-cyclohexane nitrile	Toluene (80,3°C)	14596,87124
	2,2'-Azo-bis-2,4-dimethyl-valeronitrile	Toluene (51°C)	14560,77016
	2,2'-Azo-bis-2,3,3-trimethylbutyronitrile	Toluene (79,9°C)	15102,2864
	2,2'-Azo-bis-2,4-dimethylvaleronitrile	Toluene (69,8°C)	14596,87124
	N-Benzoyl N' -α-cyanocycloheptyl diimide	Toluene (74,6°C)	14777,37665
	4,4'-Azo-bis-4-cyano-1,1'-dimethyl-piperidinium nitrate	DMSO (80°C)	15006,01685
	1,1'-Azo-bis-1-cycloheptane nitrile	Toluene (48,9°C)	13850,78219
	2,2'-Azo-bis-2,4,4-trimethyl-valeronitrile	Toluene (40°C)	13658,24308
	2,2'-Azo-bis-2,4,4-trimethylvaleronitrile	Toluene (40°C)	14596,87124
	MISCELLANEOUS AZO-DERIVATIVES	AIBA	Water (40,15°C)
tert-Butyl-azo-1,1-dimethyl-2-propene (trans)		Diisopropylbenzene (73,72°C)	13513,83875
Azo-bis-(1,1-dimethyl)-2-propyne (trans)		Xylene (41,32°C)	13465,70397
2,2-Azo-bis-(ethy 1-2-methyl-propionate)		Chlorobenzene (70°C)	14801,44404
2,2'-Azo-bis-(2-cyclobut-1-enylpropane)		n-Decane (39,21°C)	13513,83875
2,2-Azo-bis-(2-methylhex-3-ene)		n-Decane (39,25°C)	13862,81588
Di-(2-hydroxypropyl)-2,2'-azo-bis-isobutyrate		Dioxane (60°C)	14620,93863
Di-(2-hydroxypropyl)-2,2'-azo-bis-isobutyrate		DMF (60°C)	14620,93863
		Toluene (60°C)	14620,93863
1,1'-Diphenyl-azo-methane		Diphenyl ether (145°C)	14320,09627
1,1'-Azo-bis-1-chloro-1-(4-chlorophenyl) ethane		Toluene (59°C)	14296,02888
2,2'-Azo-bis-(2-cyclopent-1-enylpropane)		n-Decane (39,21°C)	14067,38869
1,1'-Di-(3-chlorophenyl)-1,1'-azo-ethane		p-Cymene (95°C)	14717,20818

MISCELLANEOUS AZO-DERIVATIVES	Di-(3-hydroxybutyl)-2,2'-azo-bis-isobutyrate	Dioxane (60°C)	14115,52347
		DMF (60°C)	14620,93863
		Toluene (60°C)	14115,52347
	Di-(4-hydroxybutyl)-azo-bis-isobutyrate	Toluene (60°C)	14620,93863
	1,1'-Diphenyl-1,1'-azo-ethane	p-Cymene (95°C)	14921,78099
	1,1'-Azo-bis-cumene	Toluene (41°C)	14777,37665
	1,1'-Azo-bis-4-bromocumene	Toluene (42,8°C)	14163,65824
	1,1'-Azo-bis-3-chlorocumene	Toluene (36°C)	13947,05174
	1,1'-Azo-bis-4-chlorocumene	Toluene (36°C)	13537,90614
	1,1'-Azo-bis-4-fluorocumene	Toluene (36°C)	13947,05174
	2,2'-Azo-bis-2-phenyl-hexafluoro-propane	Toluene (43,8°C)	13898,91697
	Azo-bis-4-methylcumene	Toluene (41°C)	14524,66907
	1,1'-Diphenyl-azo-cyclobutane	Ethylbenzene (63,2°C)	14717,20818
	1,1'-Azo-bis-4-isopropylcumene	Toluene (42,8°C)	14969,91576
	1,1'-Diisopropyl-1,1'-diphenyl-azo-ethane	Ethylbenzene (50°C)	13670,27677
	1,1'-Azo-bis-4-tert-butylcumene	Toluene (42,8°C)	14873,64621
	4-Bromophenyl-azo-triphenyl-methane	Toluene (53,35°C)	14103,48977
	4-Hydroxyphenyl-azo-triphenyl-methane	Toluene (54°C)	14596,87124
	2-Nitrophenyl-azo-9-phenylfluorene	Toluene (45,45°C)	14404,33213
	4-Nitrophenyl-azo-9-phenylfluorene	Toluene (45,45°C)	13441,63658
	2,4-Dinitrophenyl-azo-9-phenyl-fluorene	Toluene (55,55°C)	14344,16366
	2-Nitrophenyl-azo-triphenylmethane	Toluene (64,94°C)	14897,7136
	4-Nitrophenyl-azo-triphenylmethane	Toluene (64,94°C)	14801,44404
		Toluene (53,35°C)	13598,07461
	2-4-Dinitrophenyl-azo-triphenylmethane	Toluene (75,06°C)	14753,30927
	Phenyl-azo-triphenylmethane	Acetic acid (43,30°C)	14103,48977

MISCELLANEOUS AZO-DERIVATIVES	Phenyl-azo-triphenylmethane	Anisole (25°C)	14235,86041
		Benzene (25°C)	13489,77136
		Benzonitrile (25°C)	14596,87124
		Chlorobenzene (25°C)	14247,8941
		Diethyl malonate (25,1°C)	14031,28761
		Nitrobenzene (25°C)	14283,99519
		Toluene (43,8°C)	13898,91697
		Toluene (45,45°C)	14753,30927
		Toluene (43,30°C)	13598,07461
		Toluene (53,30°C)	13598,07461
Azo-bis-diphenylmethane	Toluene (64°C)	13393,50181	
4-Methoxyphenyl-azo-triphenyl-methane	Toluene (54°C)	14103,48977	
3-Tolyl-azo-triphenylmethane	Toluene (43,8°C)	13694,34416	
ACYL PEROXIDES	Acetyl peroxide	Vapor Toluene (88°C)	14849,57882
	Propionyl peroxide	Acetic acid (65°C)	14801,44404
		Dioxane(65°C)	14043,3213
		n-Hexane(65°C)	14897,7136
		Nitrobenzene (65°C)	14548,73646
	Butyryl peroxide	Vapor (65°C)	14897,7136
		Vapor (96,7°C)	14897,7136
	Isobutyryl peroxide	Isooctane (25°C)	13742,47894
	Benzoyl isobutyryl peroxide	Cyclohexane (40°C)	13537,90614
	m-Chlorobenzoyl isobutyryl peroxide	Cyclohexane (40°C)	13393,50181
	Benzoyl peroxide	Acetone (50°C)	13393,50181
		Benzene (30°C)	13995,18652
Benzene (60°C)		14957,88207	

ACYL PEROXIDES	Benzoyl peroxide	Benzene (50,8°C)	14897,7136
		Benzene (75°C)	14957,88207
		Di-n-butyl phthalate (117°C)	14452,46691
		Cumene (45°C)	14500,60168
		Methyl acetate (49,2°C)	14897,7136
		Nitrobenzene (30°C)	14151,62455
		Toluene (30°C)	14500,60168
		Toluene (49°C)	14897,7136
	2-Chlorobenzoyl peroxide	Acetophenome (80°C)	14801,44404
	2,4-Dichlorobenzoyl peroxide	Benzene (50°C)	14151,62455
	2-Nitrobenzoyl peroxide	Acetophenome (59,3°C)	14404,33213
	2-Methoxybenzoyl peroxide	Acetophenome (50°C)	13694,34416
	3-Methoxybenzoyl peroxide	Acetophenome (80°C)	14548,73646
	4-Methoxybenzoyl peroxide	Acetophenome (80°C)	14452,46691
	Dibenzoyl itaconyl diperoxide	desconhecido	13850,78219
	Dibenzoyl α-methylsuccinoyl-diperoxide	desconhecido	13995,18652
	4-Benzylidenebutyryl peroxide	Carbon tetrachloride (60°C)	13537,90614
	Dibenzoyl 2-bromosebacoyl-diperoxide	desconhecido	13333,33333
	Lauroyl peroxide	Styrene (50°C)	14572,80385
	2-Phenoxybenzoyl peroxide	Acetophenome (65°C)	14596,87124
HIDROPEROXIDES AND KETONE PEROXIDES	2,5-Dimethyl-2,5-di(hydroperoxy)hexane	Benzene (130°C)	13598,07461
	n-Octyl hydroperoxide	White oil (150°C)	13537,90614
	2,4,4-Trimethylpentyl-2-hydroperoxide	White oil (150°C)	13537,90614
	Cumene hydroperoxide	Benzene (115°C)	14681,1071
		White oil (150°C)	14596,87124
	Cumyl hydroperoxide	Acetone (-18°C)	13261,13117

HIDROPEROXIDES AND KETONE PEROXIDES	Decalin hydroperoxide	Ethylene glycol (130°C)	14103,48977
	Pinane hydroperoxide	Benzene (130°C)	14897,7136
	1-Phenyl-2-methylpropyl-hidroperoxide	Benzene (133,8°C)	14705,17449
	Tetralin hydroperoxide	1-Hexadecene (170°C)	14103,48977
		n-Octadecane (170°C)	14344,16366
		Isooctane (170°C)	14596,87124
		White oil (150°C)	14596,87124
PERESTERS AND PEROXYCARBONATES	Isobutyl peracetate	α -Methylstyrene (79,5°C)	13862,81588
	tert-Butyl perisobutyrate	Decane (70°C)	14681,1071
	tert-Butyl permaleic acid	Acetone (70°C)	13598,07461
	Diisopropyl peroxydicarbonate	Decane (35°C)	13598,07461
		Mineral spirits (35°C)	13598,07461
		2,2'-Oxydiethylene-bis(allyl carbonate) (40°C)	14151,62455
	Ethyl tert-butyl peroxalate	Benzene (45°C)	13537,90614
	tert-Butyl 2,2-dimethyl-3-bromoperpropionate	Cyclohexane (55°C)	14223,82671
	tert-Butyl 2,2-dimethyl-3-iodoperpropionate	Cyclohexane (55°C)	14067,38869
	tert-Butyl perpivalate	Benzene (50°C)	14404,33213
		Cumene (64,6°C)	13898,91697
		Cyclohexane (55°C)	14777,37665
		Decane (50°C)	14079,42238
	tert-Butyl N-succinimidopercarboxylate	Benzene (100°C)	13646,20939
	Di-(sec-butyl)peroxydicarbonate	Decane (35°C)	13598,07461
		Mineral spirits (30°C)	13598,07461
	tert-Butyl N-(3-chlorophenylperoxy)-carbamate	Toluene (78°C)	13898,91697
tert-Butyl N-(4-chlorophenylperoxy)-carbamate	Toluene (73°C)	14404,33213	
tert-Butyl 2,2-dimethylperpentanoate	Cyclohexane (55°C)	14524,66907	

PERESTERS AND PEROXYCARBONATES	tert-Butyl N-(4-nitrophenylperoxy)-carbamate	Toluene (73°C)	13694,34416
	tert-Butyl perbenzoate	n-Butanol (90°C)	14500,60168
		n-Butyl acetate (110°C)	14849,57882
	4-Bromocumyl perpropionate	α-Methylstyrene (70°C)	14596,87124
	tert-Butyl 3-chlorophenylperacetate	Chlorobenzene (79,6°C)	14801,44404
	tert-Butyl 4-chlorophenyl peracetate	Chlorobenzene (79,6°C)	14103,48977
	tert-Butylcycloheptyl percarboxylate	n-Hexadecane (92,9°C)	14620,93863
	tert-Butyl phenoxyperacetate	Ethylbenzene (70,5°C)	13610,1083
	tert-Butyl phenylperacetate	Chlorobenzene (60°C)	14452,46691
		Chlorobenzene (77°C)	14151,62455
		Chlorobenzene (79,6°C)	14043,3213
	tert-Butyl 2,2,3,3-tetramethylperpropionate	Cumene (42,2°C)	13718,41155
	4-Chlorocumyl perpropionate	α-Methylstyrene (70°C)	14296,02888
	tert-Butyl bicyclo [2,2,2]octane-1-percarboxylate	Cumene (65°C)	14344,16366
		Cumene (80°C)	14452,46691
	tert-Butyl exo-bicyclo [2,2,1]-2-methylheptane-2-percarboxylate	Cumene (60°C)	14043,3213
	tert-Butyl 1,4-dimethylcyclohexane-1-percarboxylate (cis)	Cumene (60°C)	13862,81588
	tert-Butyl 1,4-dimethylcyclohexane-1-percarboxylate (trans)	Cumene (60°C)	13995,18652
	tert-Butyl 3-methoxyphenylperacetate	Chlorobenzene (79,6°C)	14705,17449
	4-Nitrobenzyl(tert-butylperoxy)oxalate	Benzene (45°C)	14043,3213
	tert-Butyl 2-carbomethoxyphenylperacetate	Cumene (70,8°C)	14067,38869
	tert-Butyl 4-vinylphenylperacetate	Cumene (70,9°C)	14019,25391
	Dicyclohexyl peroxydicarbonate	Mineral spirits (45°C)	14079,42238
	Dibenzoyl monopercarbonate	Benzene (60°C)	14019,25391
	tert-Butyl 1-adamantyl-percarboxylate	Cumene (45°C)	13898,91697
		Cumene (64,6°C)	14043,3213

PERESTERS AND PEROXYCARBONATES	tert-Butyl α,β-dimethylpercinamate (cis)	Ethylbenzene (95°C)	14296,02888
	tert-Butyl α,β-dimethylpercinamate (trans)	Ethylbenzene (85,1°C)	14753,30927
	tert-Butyl 2,2-dimethyl-3-phenylthio perpropionate	Cyclohexane (55°C)	14067,38869
	tert-Butyl triisopropylperacetate	Cumene (24,8°C)	13417,56919
	1-Phenylethyl perbenzoate	Benzene (100°C)	14873,64621
	Dibenzyl peroxydicarbonate	Benzene (40°C)	14079,42238
	1-Phenylethyl 4-dimethyl-aminoperbenzoate	Benzene (100°C)	13417,56919
	Di-tert-butylperhomoterephthalate	Toluene (70,6°C)	14717,20818
	Di-tert-butyl p-phenylenediperacetate	Cumene (70,9°C)	13561,97353
	tert-Butyl diphenylperglycidate (cis)	Cumene (60°C)	13489,77136
	tert-Butyl diphenylperglycidate (trans)	Cumene (60°C)	14103,48977
	tert-Butyl 2,2-diphenyl-3,3-dimethylperbutanoate	Tolueno (30°C)	13814,68111
	α,ω-Di-O,O-caprylyl-(bis succinyl)ethylene glycol	Ethylbenzene (65°C)	14524,66907
	α,ω-Di-O,O-caprylyl-(bis persuccinyl)triethylene glycol	Ethylbenzene (65°C)	14067,38869
	α,ω-Di-O,O-caprylyl-(bis persuccinyl)nonaethylene glycol	Ethylbenzene (65°C)	14067,38869
	α,ω-Di-O,O-heptanoyl-(bis perphthaloyl)tridecaethylene glycol	Ethylbenzene (75°C)	14717,20818
MISCELLANEOUS INITIATORS	Di-tert-butyl hyponitrite	Isooctane (45°C)	14067,38869
	Potassium persulfate	Water (50°C)	14620,93863
	p-Toluenesulfonyl-p-tolylsulfone	Dioxane (29,3°C)	13898,91697

* A nomenclatura original do *Handbook* utilizado foi mantida.

Tabela 5.3 – Catalogando os monômeros possíveis de serem utilizados em estudos experimentais (BRANDRUP *et al.*, 1999) *.

MONÔMEROS		ΔEp	ΔEt	ΔEd (mín)	ΔEd (máx)	$\Delta E1$ (mín)	$\Delta E1$ (máx)
OLEFINS	Ethylene	18400	1300	116369,09	123294,64	9137,73	9554,43
		46400	33500	116369,09	123294,64	10569,74	10986,44
		29700	10000	116369,09	123294,64	9974,07	10390,77
		25100	-1590	116369,09	123294,64	10117,88	10534,58
		20800	3130	116369,09	123294,64	9316,43	9733,13
		29700	10000	116369,09	123294,64	9974,07	10390,77
		32500	4190	116369,09	123294,64	10660,60	11077,29
		30300	4200	116369,09	123294,64	10395,25	10811,95
		30200	6440	116369,09	123294,64	10248,44	10665,14
ACRYLIC DERIVATIVES	Acrylamide	25100	400	116369,09	123294,64	9998,14	10414,84
	Acrylic Acid-methyl ester	29700	22200	116369,09	123294,64	9240,02	9656,72
		19700	0	116369,09	123294,64	9372,39	9789,09
		31800	20100	116369,09	123294,64	9619,08	10035,78
	Acrylic Acid-methyl α-butoxy ester	30500	25100	116369,09	123294,64	9161,80	9578,50
	Acrylonitrile	26800	0	116369,09	123294,64	10226,78	10643,48
		29600	7000	116369,09	123294,64	10142,54	10559,24
METHACRYLIC DERIVATIVES	Methacrylic acid, ethyl ester	23200	8900	116369,09	123294,64	9258,07	9674,77
		21300	7100	116369,09	123294,64	9137,73	9554,43
		27000	-6600	116369,09	123294,64	10647,96	11064,66
	Methacrylic acid, methyl ester	26400	11900	116369,09	123294,64	9462,64	9879,34
		18400	0	116369,09	123294,64	9215,95	9632,65
		24300	2100	116369,09	123294,64	9799,58	10216,28
		20900	16,7	116369,09	123294,64	9515,79	9932,49
		22600	0	116369,09	123294,64	9721,37	10138,06

METHACRYLIC DERIVATIVES	Methacrylic acid, methyl ester	19700	3300	116369,09	123294,64	9173,83	9590,53
		20900	1600	116369,09	123294,64	9420,52	9837,22
		26400	11700	116369,09	123294,64	9474,67	9891,37
		22600	2,5	116369,09	123294,64	9721,21	10137,91
		31300	21100	116369,09	123294,64	9498,74	9915,44
VINYL HALOGENS	Vinyl bromide	30000	16300	116369,09	123294,64	9631,11	10047,81
	Vinyl chloride	27600	18200	116369,09	123294,64	9227,98	9644,68
	Vinylidene chloride	104000	167000	116369,09	123294,64	9468,66	9885,36
		37700	20900	116369,09	123294,64	10280,93	10697,63
	Vinyl acetate	18000	0	116369,09	123294,64	9167,82	9584,52
		30600	21900	116369,09	123294,64	9366,37	9783,07
		18000	0	116369,09	123294,64	9167,82	9584,52
		19600	0	116369,09	123294,64	9360,35	9777,05
		26400	11700	116369,09	123294,64	9474,67	9891,37
		19700	0	116369,09	123294,64	9372,39	9789,09
		24200	4000	116369,09	123294,64	9673,23	10089,93
		26400	13400	116369,09	123294,64	9372,39	9789,09
	35200	14200	116369,09	123294,64	10383,22	10799,92	
STYRENE AND DERIVATIVES	Styrene	27200	11700	116369,09	123294,64	9570,94	9987,64
		26000	8000	116369,09	123294,64	9649,16	10065,86
		32500	9900	116369,09	123294,64	10317,03	10733,73
		25000	2000	116369,09	123294,64	9889,84	10306,54
		29500	9200	116369,09	123294,64	9998,14	10414,84
		32500	14500	116369,09	123294,64	10040,26	10456,96
		39800	15600	116369,09	123294,64	10852,53	11269,23
		36100	18700	116369,09	123294,64	10220,76	10637,46

STYRENE AND DERIVATIVES	Styrene	44400	36400	116369,09	123294,64	10154,58	10571,28
		37500	10910	116369,09	123294,64	10857,95	11274,65
		31500	9500	116369,09	123294,64	10220,76	10637,46
		31500	14200	116369,09	123294,64	9937,97	10354,67
	p-Methylstyrene	29600	8270	116369,09	123294,64	10066,13	10482,83
	Divinylbenzene	35500	29800	116369,09	123294,64	9480,69	9897,39
VINYL HETEROAROMATICS	2-Vinylpyridine	33500	20900	116369,09	123294,64	9775,52	10192,22
	N-Vinylpyrrolidone	29700	6700	116369,09	123294,64	10172,63	10589,33
		31600	9000	116369,09	123294,64	10262,88	10679,58
		23000	8000	116369,09	123294,64	9288,15	9704,85
		29700	6700	116369,09	123294,64	10172,63	10589,33
MISCELLANEOUS COMPOUNDS	N-Acryloyl-2,2-dimethyl-5-phenyl-1, 3-oxazolidine (ADPO)	29000	21000	116369,09	123294,64	9227,98	9644,68
	N-Cyclohexylmaleimide (CHMIm)	40900	20100	116369,09	123294,64	10714,15	11130,84

* A nomenclatura original do *Handbook* utilizado foi mantida.

A sobreposição dos resultados da continuação a dois parâmetros dos pontos de duplicação de período para os 23 casos estudados pode ser visualizada na Figura 5.334. Nesta figura, verifica-se uma região formada pelos parâmetros D e A, onde existem pontos de duplicação periódica com os valores dos parâmetros $39,78 \leq D \leq 41,81$ e $-11,86 \leq A \leq -6,89$, mostrando que comportamentos complexos e caos podem existir em uma faixa considerável dos parâmetros do sistema, mas muito mais estreita que no caso das oscilações simples. Comparando-se a Figura 5.334 com a Figura 5.333, nota-se que a região paramétrica onde comportamentos oscilatórios simples ocorrem é muito maior que a região onde fenômenos oscilatórios complexos e caos acontecem. Isto mostra que quanto maior o grau de complexidade dinâmica do sistema, menor é a faixa paramétrica onde estes fenômenos estão presentes, evidenciando o porquê de ser tão difícil encontrar tais dinâmicas nesses reatores de polimerização.

A Figura 5.334 mostra que o comportamento caótico é um tipo de fenômeno dinâmico intrínseco do sistema estudado, pois, para um grande número de iniciadores e monômeros utilizados em reações de polimerização em solução via radicais livres, e para uma ampla faixa dos parâmetros de operação do reator contínuo de polimerização, do tipo tanque agitado, foram encontrados comportamentos complexos.

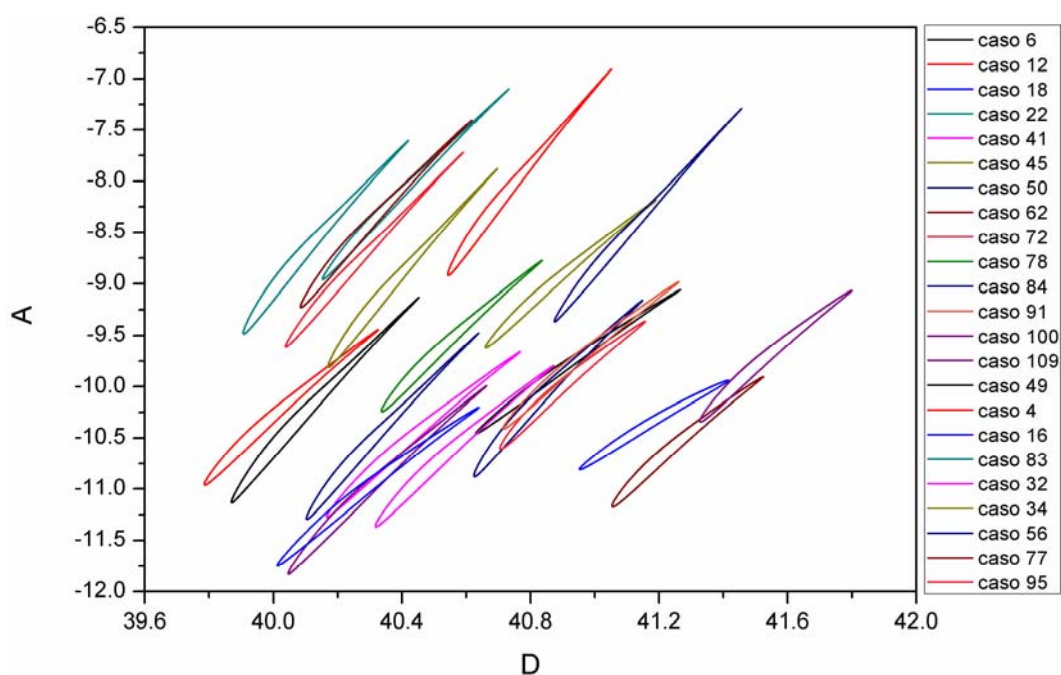


Figura 5.334 – Sobreposição da continuação a dois parâmetros dos PDs dos 23 casos estudados.

A fim de aprofundar essa análise, realizou-se a continuação a dois parâmetros dos PDs em relação aos parâmetros D e ΔE_1 , nas condições do Caso 84. Esse estudo permite saber se tais fenômenos complexos ocorrem numa faixa paramétrica onde sistemas reais de polimerização podem operar.

Por meio da continuação a dois parâmetros, exibida pela Figura 5.335, verifica-se uma região formada pelos parâmetros D e ΔE_1 , onde $40,87158 \leq D \leq 41,46521$ e $10.472,45 \leq \Delta E_1 \leq 11.211,76$. Dados similares podem ser observados nos demais casos e confirmam a faixa paramétrica apresentada anteriormente.

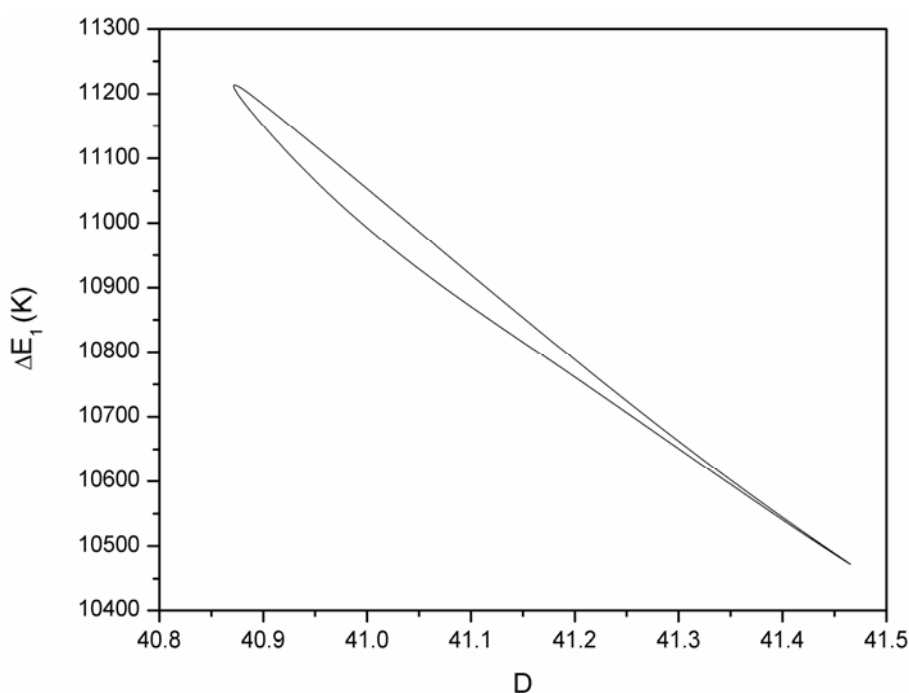


Figura 5.335 – Continuação dos PDs em relação aos parâmetros D e ΔE_1 , nas condições do Caso 84.

Para que a investigação experimental do caos seja viável, o reator deve operar nas condições paramétricas que induzem ao comportamento caótico com um tempo de residência de, pelo menos, 30 minutos, pois tempos menores acarretariam um consumo significativo de reagentes e gerariam demasiado calor, inviabilizando a pesquisa. Dessa forma, foi realizada uma análise com os iniciadores mais utilizados em mecanismos de polimerização via radicais livres. Conforme mostra a Tabela 5.4, fixando-se um valor para o parâmetro $D=41,465$, pode-se calcular o tempo de

residência do reator que opera nas condições paramétricas do Caso 84, utilizando-se os principais iniciadores empregados neste tipo de reação.

Sabendo-se que o parâmetro ΔE_d tem que estar na faixa $117.600 \leq \Delta E_d \leq 122.200$ e que $10.472,45 \leq \Delta E_1 \leq 11.211,76$, pode-se verificar quais monômeros, dentre os 18 catalogados anteriormente na Tabela 5.3, enquadram-se nesta faixa paramétrica especificada para o parâmetro ΔE_1 . Assim, visando encontrar comportamento dinâmico complexo, foram selecionados 9 monômeros possíveis de utilização em reatores contínuos de polimerização em solução via radicais livres. Esses monômeros, dispostos na Tabela 5.5, foram catalogados sob as condições operacionais do Caso 84 e empregando-se somente os iniciadores mais utilizados nessas reações (Tabela 5.4), e não com todos os possíveis iniciadores da Tabela 5.2.

Tabela 5.4 – Principais iniciadores empregados nos mecanismos de reação via radicais livres.

<i>Iniciadores</i>	<i>Solvente</i>	K_{d0} (s^{-1})	ΔE_d (KJ/mol)	<i>Teta</i> (min)
2,2'-Azo-bis-isobutironitrila	Di-n-butyl ftalato (80°C)	3,19607E+14	122,2	53,12
Peróxido de benzoíla	Di-n-butyl ftalato (117°C)	3,39013E+13	120,1	500,79
	Cumeno (45°C)	1,15133E+13	120,5	1474,58
	Nitrobenzeno (30°C)	1,24217E+13	117,6	1366,75
	Tolueno (30°C)	1,15133E+13	120,5	1474,58
Peróxido Lauroil	Estireno (50°C)	1,19129E+14	121,1	142,51

Tabela 5.5 – Monômeros que podem ser utilizados nos estudos de caos experimental.

<i>Monômeros</i>
Etileno
Acrilonitrila
Ácido metacrílico, etil ester
Cloreto de vinilideno
Acetato de vinila
Estireno
p-Metil estireno
N-Vinilpirrolidona
N-Ciclohexilmaleimida

Por exemplo, admitindo-se uma reação de polimerização nas condições paramétricas do Caso 84, utilizando-se como iniciador o peróxido de benzoíla com o solvente Di-n-butyl phthalate (117°C) e como monômero o etileno, obtêm-se $\Delta E_d=120100$ J/mol e $\Delta E_1=10794,26$ K, que se encontra dentro da faixa paramétrica

especificada pelo diagrama de continuação a dois parâmetros dos PDs exibida na Figura 5.335. Dessa forma, a reação de polimerização em solução utilizando este par de monômero e iniciador provavelmente apresentará comportamento caótico ou dinâmicas complexas.

A mesma análise realizada para o etileno pode ser feita para os demais monômeros citados na Tabela 5.5 e combinando-os com os iniciadores da Tabela 5.4, lembrando que as condições de operação do reator são aquelas do Caso 84. Vale ressaltar que esse estudo pode ser realizado com todos os 23 casos estudados, catalogando-se os possíveis iniciadores e monômeros e suas combinações para cada um dos casos.

Contudo, o valor do intervalo de tempo de residência ($\Delta\theta$) em que o caos ocorre tem que ser da ordem de 30 minutos para que seja possível o acompanhamento do caos no decorrer do experimento; caso contrário, o caos ocorrerá, mas não poderá ser visualizado. Isso significa que somente se observará o comportamento caótico nos experimentos se o iniciador utilizado tiver uma alta estabilidade e, conseqüentemente, um tempo de meia-vida muito alto, o que implica o uso de um iniciador com Kd_0 da ordem de 10^{-4} s^{-1} . Isso quer dizer que o iniciador deve ser extremamente estável a baixas temperaturas, para que a investigação experimental seja possível. Portanto, para uma mesma energia de ativação, os iniciadores mais convenientes para o estudo experimental do caos são aqueles que apresentam maiores tempos de meia-vida a baixas temperaturas. Isto constitui um fator importante na inviabilização de se encontrar caos experimental, visto que o caos ocorre em faixas de tempo de residência muito estreitas.

CAPÍTULO VI

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Resumo: Neste capítulo, apresentam-se as conclusões e as sugestões para trabalhos futuros, onde se verifica a importância da realização do presente trabalho.

6.1. CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi constatada a complexidade inerente de sistemas contínuos de polimerização em solução via radicais livres, por intermédio de um estudo teórico detalhado sobre a dinâmica e estabilidade de reatores do tipo tanque agitado. Simulações de um modelo genérico deste reator mostraram que comportamento não linear, incluindo múltiplos estados estacionários, oscilações periódicas e caos, é possível.

Uma análise dos parâmetros obtidos em 23 casos simulados, selecionados a partir de uma análise de *Monte Carlo*, mostrou que fenômenos dinâmicos complexos podem ser encontrados em uma faixa de tempos de residência, utilizando-se diversos tipos de iniciadores de radicais livres. Foi verificado que o aumento da concentração de monômero na alimentação do reator contribui para o aumento do grau de complexidade desses sistemas, não sendo encontrados fenômenos dinâmicos oscilatórios para frações volumétricas de monômero na alimentação menores que 0,3. As simulações revelaram que o efeito gel não é um fator determinante da complexidade dinâmica desses sistemas, visto que comportamento complexo foi encontrado em quase toda a faixa de existência do parâmetro do efeito gel referente a sistemas reais de polimerização.

Em relação às energias de ativação, verificou-se que estes parâmetros variam dentro de uma faixa muito específica, onde ΔE_1 tem valores próximos a 10.000K e ΔE_2 valores próximos a 14.000K. Por isso, a escolha do sistema de iniciação exerce papel fundamental no estabelecimento de soluções complexas. A partir dessas faixas de variação, foi possível catalogar um conjunto de 81 iniciadores e 18 monômeros utilizados em sistemas reais de polimerização via radicais livres e que potencialmente podem apresentar os comportamentos complexos discutidos no Capítulo V, incluindo

sistemas reais com relevância industrial. Os parâmetros ΔE_1 e ΔE_2 estabelecem um elo entre a pesquisa teórica realizada neste trabalho e estudos experimentais que podem ser realizados em trabalhos futuros, com o objetivo de compreender e investigar o aparecimento de comportamentos periódicos e caos em reatores contínuos de polimerização em solução via radicais livres.

Através da continuação a dois parâmetros (parâmetros D e A) dos pontos de bifurcação de Hopf e dos pontos de duplicação de período, foi possível constatar que a região paramétrica onde comportamento oscilatório simples ocorre é muito maior que a região onde fenômenos oscilatórios complexos e caos acontecem. Isto mostra que, quanto maior o grau de complexidade dinâmica do sistema, menor é a faixa paramétrica onde estes fenômenos estão presentes, evidenciando o porquê de ser tão difícil encontrar tais dinâmicas nesses reatores de polimerização em escala de laboratório.

O estudo do comportamento dinâmico do reator contínuo de polimerização em solução via radicais livres, utilizando um modelo genérico, mostrou que multiplicidades de estados estacionários e oscilações periódicas são fenômenos inerentes a esses sistemas, como apresentado nos trabalhos de FREITAS FILHO *et al.* (1994), MELO (2000) e MELO *et al.* (2001). Pôde-se concluir no presente trabalho que fenômenos dinâmicos complexos, como oscilações aperiódicas e caos, podem ser encontrados para uma gama de monômeros e iniciadores diferentes, mostrando que tais fenômenos também são inerentes a esse tipo de sistema e não constituem um caso específico apresentado por um tipo de monômero ou iniciador particular.

Fenômenos de multiplicidade de caos puderam ser visualizados nos Casos 56 e 95, enquanto fenômenos de multiplicidade dinâmica de caos com órbitas periódicas foram encontrados nos Casos 22 e 83, respectivamente, com período três e seis de oscilação. Esses fenômenos ratificam o fato de que os reatores contínuos de polimerização em solução via radicais livres apresentam comportamentos dinâmicos altamente complexos.

Por fim, nota-se que um outro aspecto de grande relevância na realização deste trabalho é o estudo da estabilidade da operação desses reatores de polimerização. Como mostrado por GUSTIN *et al.* (1998), muitos processos de polimerização podem resultar em acidentes envolvendo tanto homopolimerização quanto copolimerização. Devido à natureza altamente não linear desses processos, deve-se analisar com muita cautela o projeto de um processo de polimerização,

investigando-se a estabilidade da operação do reator nos processos de produção de polímeros e copolímeros. Para a realização de tal análise de estabilidade, as ferramentas e metodologia de estudo utilizadas neste trabalho são eficientes e de grande ajuda.

6.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos posteriores, sugere-se a continuação da pesquisa através da realização de atividades experimentais, tendo como ponto de partida a reação de polimerização em solução em reator CSTR, utilizando-se o etileno e peróxido de benzoíla respectivamente como monômero e iniciador da reação. Operando-se o reator nas condições paramétricas do Caso 84 provavelmente serão encontradas dinâmicas mais complexas e caos. Outras combinações de iniciadores e monômeros também poderão ser realizadas nas condições do Caso 84, e as Tabela 5.4 e Tabela 5.5 informam outras possibilidades a serem investigadas.

Estudos desses reatores envolvendo reações de copolimerização são uma continuação natural do presente trabalho. O modelo do reator desenvolvido para descrever a cinética de homopolimerização pode ser estendido para descrever reações de copolimerização. Deve-se salientar que comportamento dinâmico não linear já foi reportado por PINTO (1991) para a copolimerização de VA/MMA em um reator do tipo tanque agitado, onde foi mostrado que processos de copolimerização apresentam maior grau de complexidade que processos de homopolimerização.

Outro tipo de estudo que deve ser realizado é a investigação do efeito de mistura nesses processos contínuos de polimerização, uma vez que já se sabe que os diferentes tipos e formas dos agitadores influenciam na dinâmica desses reatores de polimerização. No presente trabalho foi admitido uma mistura ideal, o que de fato não é possível no ambiente industrial.

Propõe-se ainda a extensão do modelo matemático desenvolvido para descrever outros sistemas de polimerização, como as reações em emulsão e em massa, também muito utilizadas nos processos de polimerização.

Por fim, sugere-se uma investigação mais detalhada do comportamento dinâmico em regime caótico observado no reator de polimerização CSTR. Como mostrado teoricamente por PINTO (1994), os polímeros produzidos sob regime caótico

podem apresentar propriedades diferenciadas dos polímeros produzidos através dos processos convencionais de polimerização. Essa pode ser uma porta para a descoberta de novos produtos, com propriedades especiais.

CAPÍTULO VII

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Resumo: Neste capítulo estão dispostas as referências bibliográficas de todos os artigos e livros consultados durante a realização dos trabalhos e redação da dissertação de mestrado.

BRANDRUP, J., IMMERGUT, E. H., GRULKE, E. A., 1999, ***Polymer Handbook***, 4 ed., New York, John Wiley and Sons.

BRIGGS, K., 1997, *Feigenbaum Scaling in Discrete Dynamical Systems*, Ph.D. Thesis, University of Melbourne, Melbourne, Australia.

DOEDEL, E. J., OLDEMAN, B. E., 2009, ***AUTO 2007: Continuation and Bifurcation Software for Ordinary Differential Equations – Users Guide***, Concordia University, Montreal.

ELNASHAIE, S. S. E. H., GRACE, J. R., 2007, “Complexity, Bifurcation and Chaos in Natural and Man-Made Lumped and Distributed Systems”, *Chemical Engineering Science*, v. 62, pp. 3295-3325.

EPSTEIN, I. R., POJMAN, J. A., 1999, “Focus Issue: Nonlinear Dynamics Related to Polymeric Systems”, *CHAOS*, v. 9, n. 2, pp. 255-259.

FERREIRA, A. B. H., 2004, ***Novo Dicionário Eletrônico Aurélio versão 5.0***, 3ª ed., Brasil.

FRADKOV, A. L., EVANS, R. J., 2005, “Control of Chaos: Methods and Applications in Engineering”, *Annual Reviews in Control*, v. 29, pp. 33-56.

FREITAS FILHO, I. P., 1993, *Multiplicidade de Estados Estacionários em Reatores Contínuos de Polimerização em Massa - Análise do Caso Geral*. Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

- FREITAS FILHO, I. P., BISCAIA JR., E. C., PINTO, J. C., 1994, "Steady-State Multiplicity in Continuous Bulk Polymerization Reactors – A General Approach", *Chemical Engineering Science*, v. 49, n. 22, pp. 3745-3755.
- GAMBOA-TORRES, A. E., FLORES-TLACUAHUAC, A., 2000, "Effect of Process Modeling on The Nonlinear Behaviour of a CSTR Reactions $A \rightarrow B \rightarrow C$ ", *Chemical Engineering Journal*, v. 77, pp. 153-164.
- GUSTIN, J. L., LAGANIER, F., RHÔNE-POULENC INDUSTRIALISATION, DÉCINES, F., 1998, "Understanding Vinyl Acetate Polymerization Accidents", *DECHEMA Monographs*, WILEY-VHC Verlag Gmgb, v. 134, pp. 613-625.
- INSTITUTO DE EMBALAGENS (2011), Guia de Referência: Embalagens da Concepção ao Descarte Responsável. Disponível em:
www.institutodeembalagens.com.br. Acesso em: 13 jan. 2011, 10:15.
- JORNAL DO BRASIL ONLINE (2010). Disponível em:
<http://jbonline.terra.com.br/pextra/2010/03/18/e180316741.asp>. Acesso em: 18 mar. 2010, 14:30.
- KISS, A. A., BILDEA, C. S., DIMIAN, A. C., IEDEMA, P. D., 2002, "State Multiplicity in CSTR-Separator-Recycle Polymerization Systems", *Chemical Engineering Science*, v. 57, pp. 535-546.
- LEMOINE-NAVA, R., FLORES-TLACUAHUAC, A., SALDÍVAR-GUERRA, E., 2006, "Non-linear Bifurcation Analysis of The Living Nitroxide-Mediated Radical Polymerization of Styrene in a CSTR", *Chemical Engineering Science*, v. 61, pp. 370-387.
- LI, TIEN-YIEN, YORKE, J.A., 1975, "Period Three Implies Chaos", *The American Mathematical Monthly*, v. 82, n. 10, pp. 985-992.
- LORENZ, E. N., 1963, "Deterministic Nonperiodic Flow", *J. Atmospheric Sci.*, v. 20, pp. 130-141.
- LUÍS, R. D. G., 2005, **Números Notáveis – Números de Feigenbaum**, Departamento de Matemática e Engenharias, Universidade da Madeira, Funchal,

- MELO, P. A., 2000, *Dinâmica e Estabilidade de Reatores Tubulares de Polimerização com Reciclo*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- MELO, P. A., SAMPAIO, J. G., BISCAIA JR., E. C. E PINTO, J. C., 2001, "Periodic Oscillations in Continuous Free-Radical Solution Polymerization Reactors – A General Approach", *Chemical Engineering Science*, v. 56, pp. 3469-3482.
- MELO, P. A., BISCAIA JR., E. C., PINTO, J. C., 2003, "The Bifurcation Behavior of Continuous Free-Radical Solution Loop Polymerization Reactors", *Chemical Engineering Science*, v. 58, pp. 2805-2821.
- MELO, P. A., PINTO, J. C., 2008, *Introdução à Modelagem Matemática e Dinâmica Não-Linear de Processos Químicos*, Escola Piloto Virtual Giulio Massarani, Programa de Engenharia Química da COPPE, UFRJ, RJ.
- MEYER T., KEURENTJES J., 2005, ***Handbook of Polymer Reaction Engineering***, 1 ed., v. 1, chapter 1, Weinheim, Germany, WILEY-VCH Verlag Gmbh and Co.
- OURIQUE, C. O., BISCAIA JR., E. C., PINTO, J. C., 2002, "The Use of Particle Swarm Optimization for Dynamical Analysis in Chemical Processes", *Computers and Chemical Engineering*, v. 26, pp. 1783-1793.
- PAPAVASILIOU, G. E TEYMOUR, F., 2005, "Bifurcation Analysis of Nonisothermal Nonlinear Polymerization", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 44, pp. 2754-2766.
- PÉREZ, M., FONT, R., MONTAVA, M. A., 2002, "Regular Self-Oscillation and Chaotic Dynamics of a Continuous Stirred Tank Reactor", *Computers and Chemical Engineering*, v. 26, pp. 889-901.
- PETZOLD, L. R., 1989, DASSL code, version 1989, Computing and Mathematics Research Division, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA , EUA.
- PINTO, J. C., 1991, *Análise do Comportamento Dinâmico de Sistemas de Polimerização pela Teoria de Bifurcações*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

- PINTO, J. C., 1994. "Porque a Indústria de Plásticos não Precisa Ter Medo do Caos", *Revista Ciência Hoje*, v. 18, n. 105, pp. 52-60.
- PINTO, J. C., 1995, "The Dynamic Behavior of Continuous Solution Polymerization Reactors – A Full Bifurcation Analysis of a Full Scale Copolymerization Reactor", *Chemical Engineering Science*, v. 50, n. 21, pp. 3455-3475.
- PINTO, J. C., RAY, W. H., 1995a, "The Dynamic Behavior of Continuous Solution Polymerization Reactors – VII. Experimental Study of a Copolymerization Reactors", *Chemical Engineering Science*, v. 50, n. 4, pp. 715-736.
- PINTO, J. C., RAY, W. H., 1995b, "The Dynamic Behavior of Continuous Solution Polymerization Reactors – VIII. A Full Bifurcation Analysis of a Lab-Scale Copolymerization Reactor", *Chemical Engineering Science*, v. 50, n. 6, pp. 1041-1056.
- PINTO, J. C., RAY, W. H., 1996, "The Dynamic Behavior of Continuous Solution Polymerization Reactors – IX. Effects of Inhibition", *Chemical Engineering Science*, v. 51, n. 1, pp. 63-79.
- RAY, W. H, VILLA, C. M., 2000, "Nonlinear Dynamics Found in Polymerization Process – A Review", *Chemical Engineering Science*, v. 55, pp. 275-290.
- SAVI, M. A., 2006, ***Dinâmica Não linear e Caos***, 1 ed., capítulo 2 e 3, e-papers.
- SEYDEL, R., 2010, ***Practical Bifurcation and Stability Analysis From Equilibrium to Chaos. In: Interdisciplinary Applied Mathematics***, v. 5, 3 ed., chapter 2 and 4, Springer.
- SOUZA, M. B., PINTO, J. C., LIMA, E. L., 1996, "Control of a Chaotic Polymerization Reactor: A Neural Network Based Model Predictive Approach", *Polymer Engineering and Science*, v. 36, n. 4, pp. 448-457.
- TEYMOUR, F., RAY, W. H., 1992a, "The Dynamic Behavior of Continuous Polymerization Reactors – V. Experimental Investigation of Limit-Cycle Behavior for Vinyl Acetate Polymerization", *Chemical Engineering Science*, v. 47, n. 15/16, pp. 4121-4132.

- TEYMOUR, F., RAY, W. H., 1992b, "The Dynamic Behavior of Continuous Polymerization Reactors – VI. Complex Dynamics in Full-Scale Reactors", *Chemical Engineering Science*, v. 47, n. 15/16, pp. 4133-4140.
- THOMPSON, J. M. T., STEWART, H. B., 1991, *Nonlinear Dynamics and Chaos*, 1 ed., chapter 9, John Wiley and Sons.
- VERAZALUCE-GARCIA, J. C., FLORES-TLACUAHUAC, A., 2000, "Steady-State Nonlinear Bifurcation Analysis of a High-Impact Polystyrene Continuous Stirred Tank Reactor", *Ind. Eng. Chem.*, v. 39, pp. 1972-1979.
- ZAVALA-TEJEDA, V., FLORES-TLACUAHUAC, A., VIVALDO-LIMA, E., 2006, "The Bifurcation Behavior of a Polyurethane Continuous Stirred Tank Reactor", *Chemical Engineering Science*, v. 61, pp. 7368-7385.

APÊNDICE A

A.1. CASO 6

A Figura A.1 exibe a evolução da resposta dinâmica do sistema, enquanto as Figura A.2 e Figura A.3 exibem as respostas no plano de fases, para a simulação do reator nas condições do Caso 6. Essas figuras mostram um comportamento dinâmico do reator com oscilações de período dois.

As soluções periódicas e os diagramas de bifurcação para o Caso 6 estão dispostos nas Figura A.4 – Figura A.8. Analisando-se essas simulações, verifica-se que no valor do parâmetro $D=41,2606$ surge uma bifurcação do tipo Hopf e o ramo de soluções estacionárias perde a sua estabilidade. Em $D=41,1941$ o ramo de soluções periódicas duplica, passando a oscilar com período dois, até o sistema apresentar uma bifurcação periódica reversa em $D=41,2052$, voltando a oscilar com período simples.

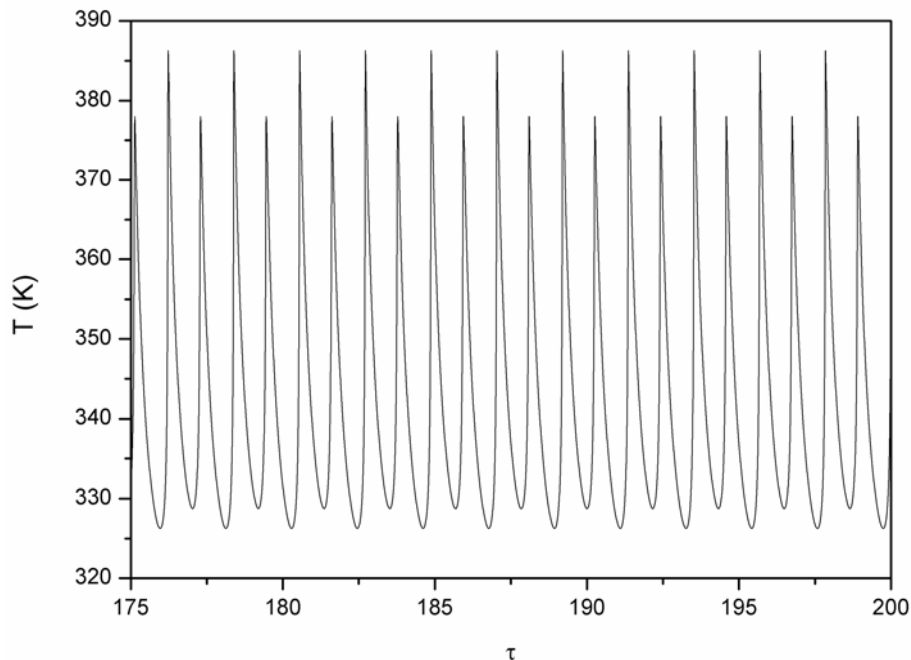


Figura A.1 – Simulação dinâmica do reator (Caso 6).

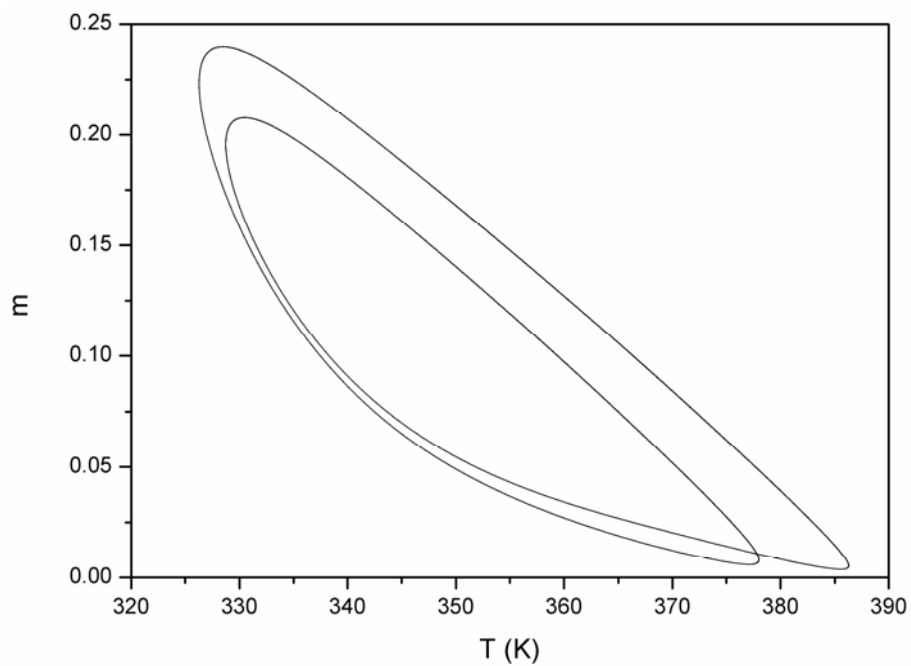


Figura A.2 – Plano de fases em relação à concentração de monômero e à temperatura (Caso 6).

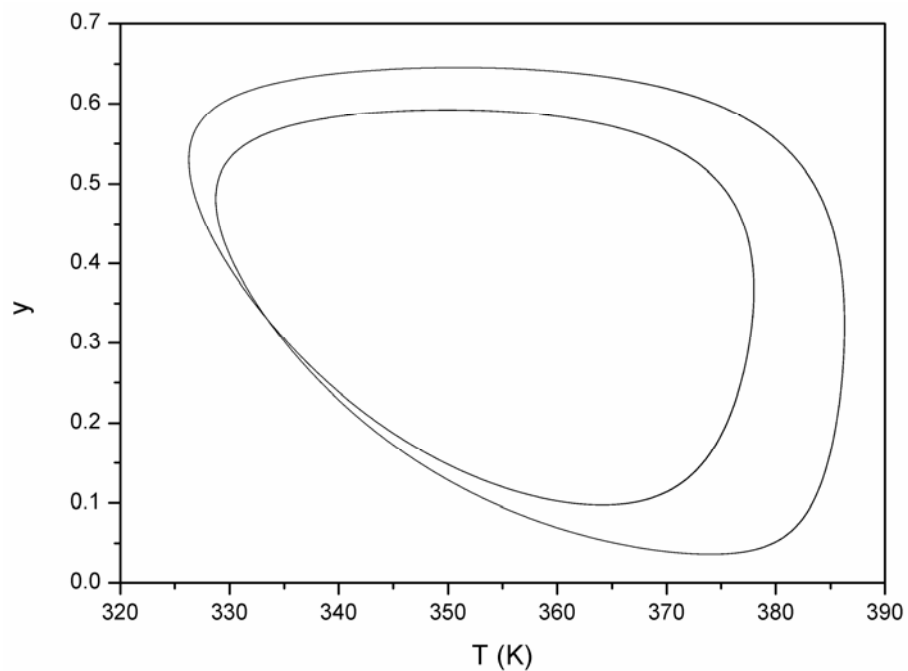
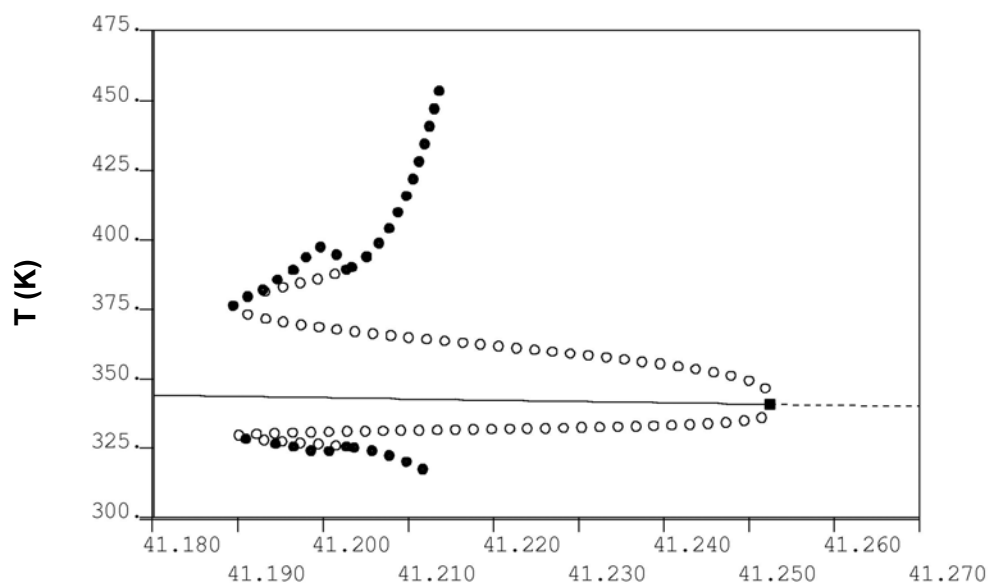
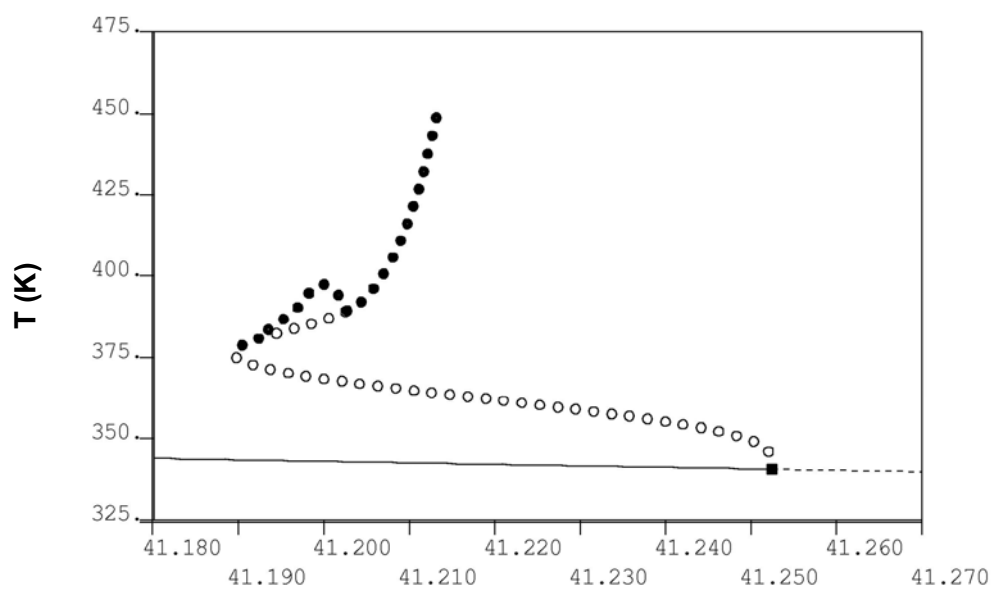


Figura A.3 – Plano de fases em relação à concentração de iniciador e à temperatura (Caso 6).



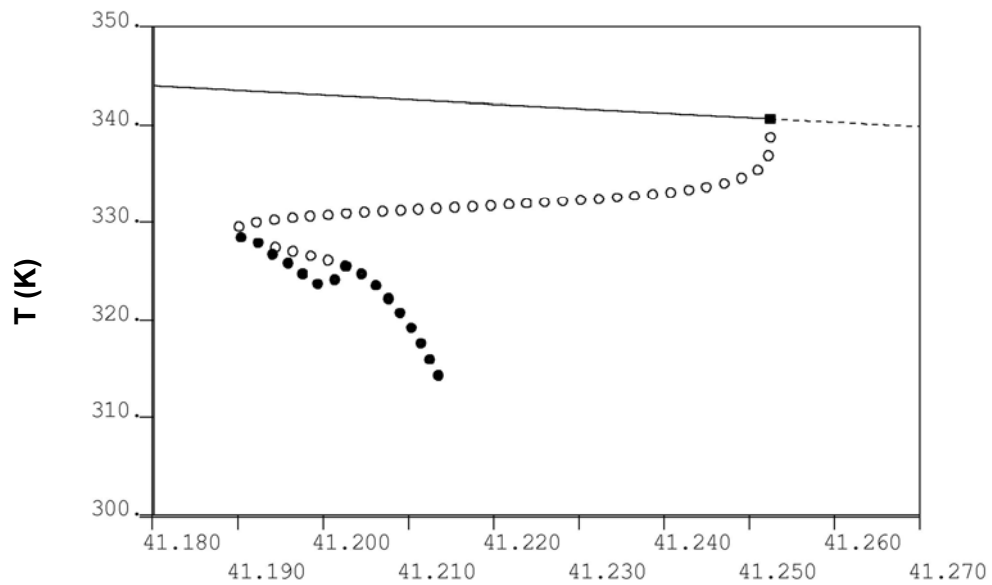
D

Figura A.4 – Diagrama de bifurcação com as soluções periódicas (Caso 6).



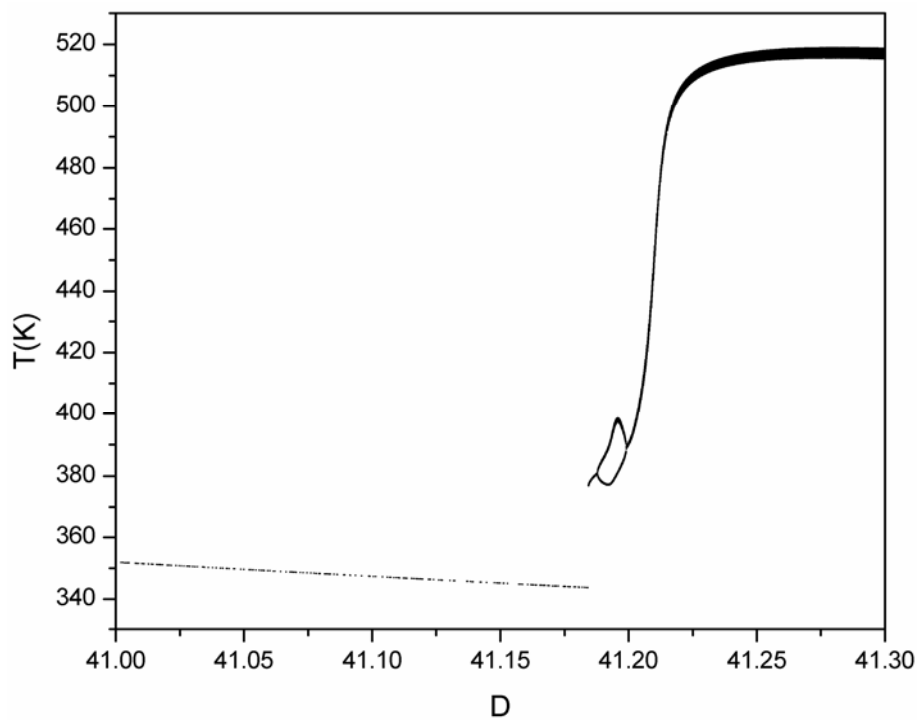
D

Figura A.5 – Diagrama de bifurcação com as soluções periódicas referentes aos valores máximos de temperatura do reator (Caso 6).



D

Figura A.6 – Diagrama de bifurcação com as soluções periódicas referentes aos valores mínimos de temperatura do reator (Caso 6).



D

Figura A.7 – Diagrama de bifurcação referente aos valores máximos de T (Caso 6).

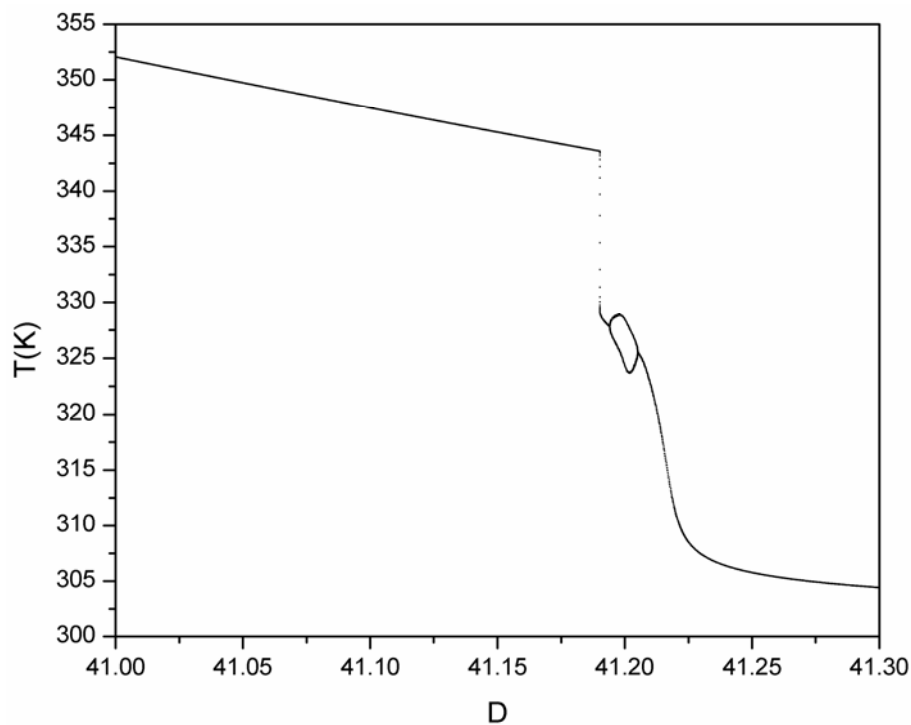


Figura A.8 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 6).

O resultado da continuação a dois parâmetros dos pontos de bifurcação do tipo Hopf está apresentado na Figura A.9. A continuação a dois parâmetros dos pontos de duplicação periódica é mostrada na Figura A.10. A sobreposição das continuações a dois parâmetros dos pontos de bifurcação do tipo Hopf e dos pontos de duplicação de período encontra-se na Figura A.11. Nas condições paramétricas do Caso 6, essa figura estabelece uma relação entre as áreas no espaço dos parâmetros, mostrando que quanto mais complexo é o fenômeno, menor é a região dos parâmetros onde ele ocorre.

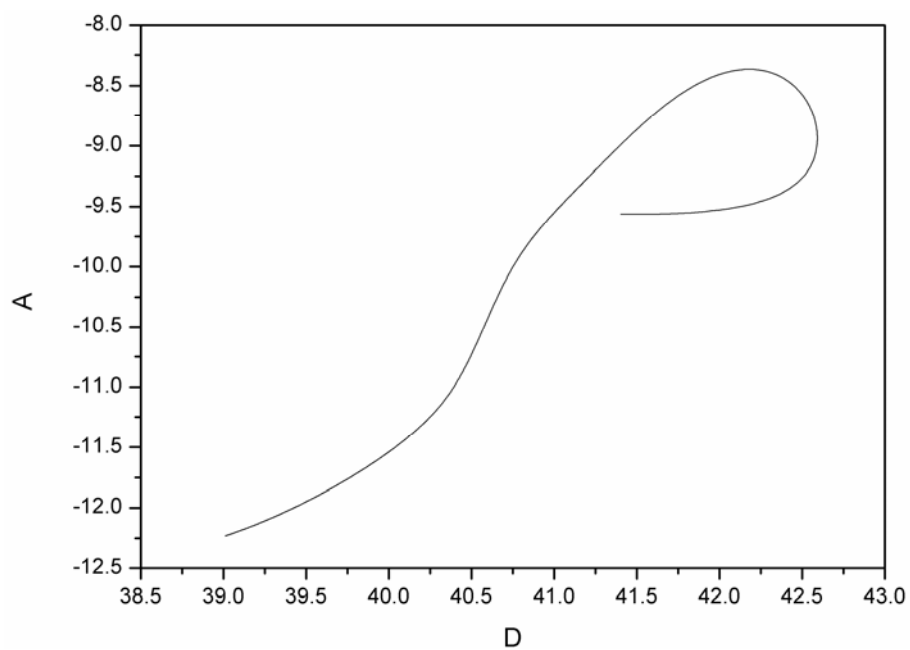


Figura A.9 – Continuação a dois parâmetros dos HBs (Caso 6).

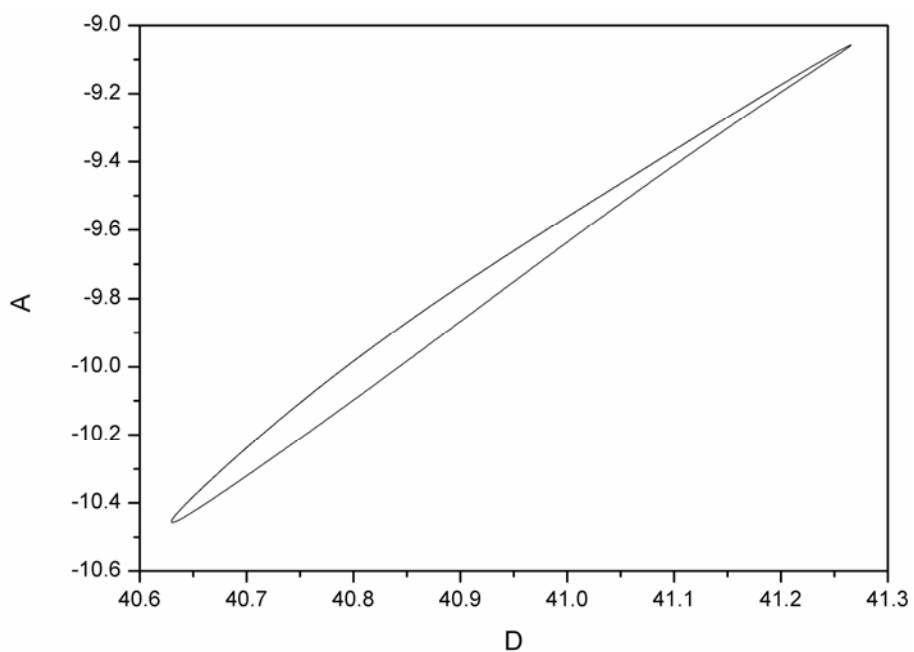


Figura A.10 – Continuação a dois parâmetros dos PDs (Caso 6).

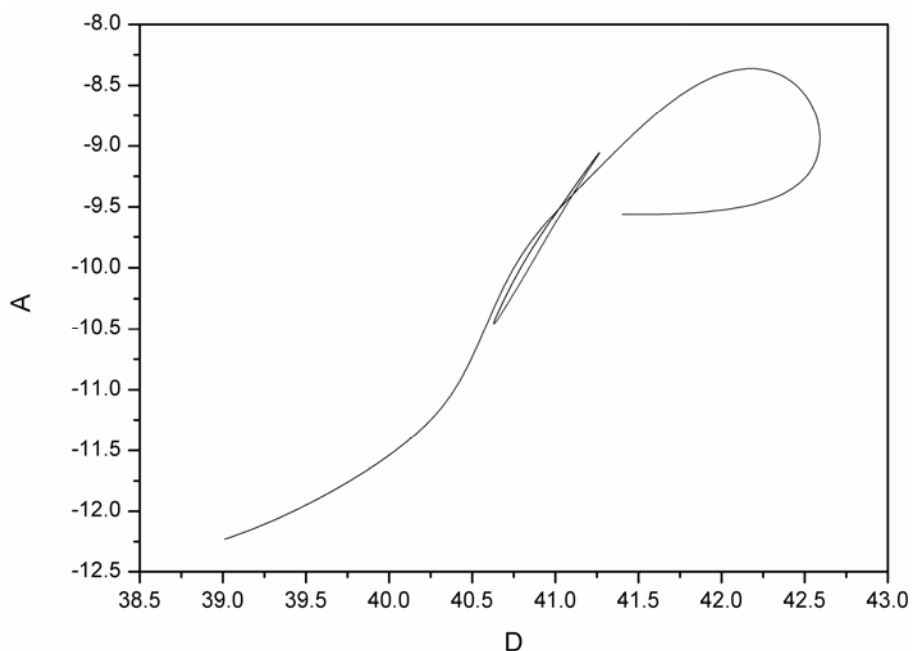


Figura A.11 – Continuação a dois parâmetros dos HBs e PDs (Caso 6).

A.2. CASO 41

A Figura A.12 exibe a evolução da resposta dinâmica do sistema, enquanto as Figura A.13 e Figura A.14 exibem as respostas no plano de fases, para a simulação do reator nas condições do Caso 41. Essas figuras mostram o comportamento dinâmico do reator, com oscilações de período dois.

As soluções periódicas e os diagramas de bifurcação estão dispostos nas Figura A.15 – Figura A.19. Analisando-se essas simulações, verifica-se que, no valor do parâmetro $D=40,7861$, surge uma bifurcação do tipo Hopf e o ramo de soluções estacionárias perde a sua estabilidade. Em $D=40,6954$, o ramo de soluções periódicas sofre uma duplicação, passando a oscilar com período dois, até o sistema apresentar uma bifurcação periódica reversa em $D=40,7078$, voltando a oscilar com período simples.

O resultado da continuação a dois parâmetros dos pontos de bifurcação do tipo Hopf está apresentado na Figura A.20. A continuação a dois parâmetros dos pontos de duplicação periódica é mostrada na Figura A.21. A sobreposição das continuações a dois parâmetros dos pontos de bifurcação do tipo Hopf e dos pontos de duplicação de período encontra-se na Figura A.22. Esta figura estabelece uma relação entre as duas regiões formadas pelos parâmetros A e D, mostrando que fenômenos complexos

ocorrem numa região paramétrica muito pequena em relação a fenômenos periódicos simples.

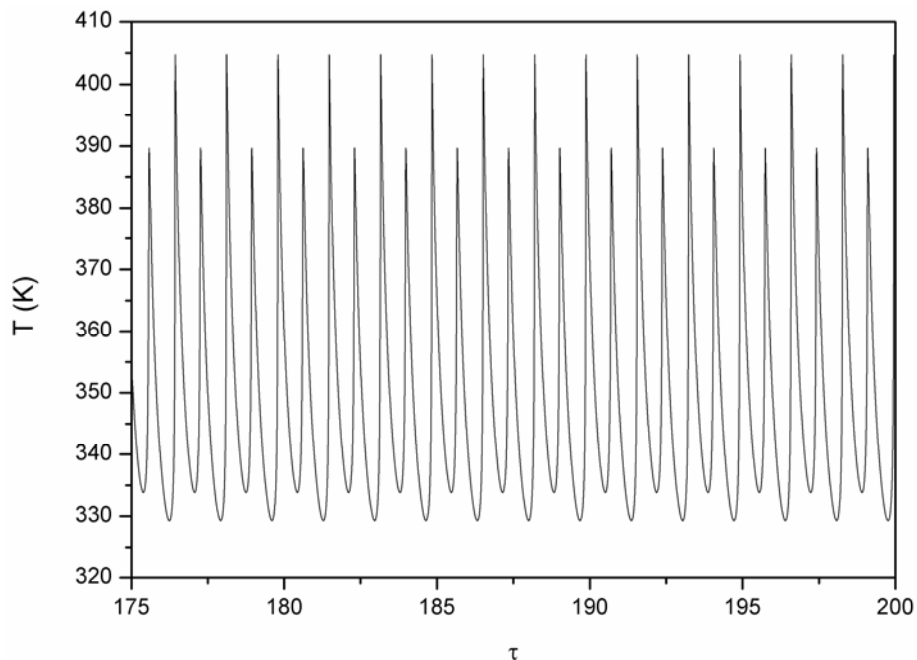


Figura A.12 – Simulação dinâmica do reator (Caso 41).

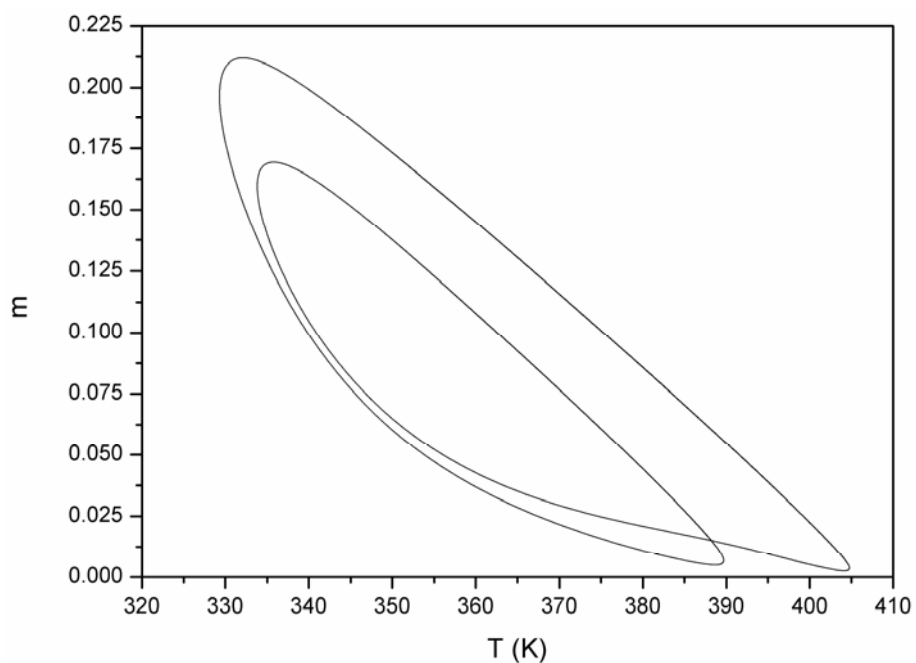


Figura A.13 – Plano de fases em relação à concentração de monômero e à temperatura (Caso 41).

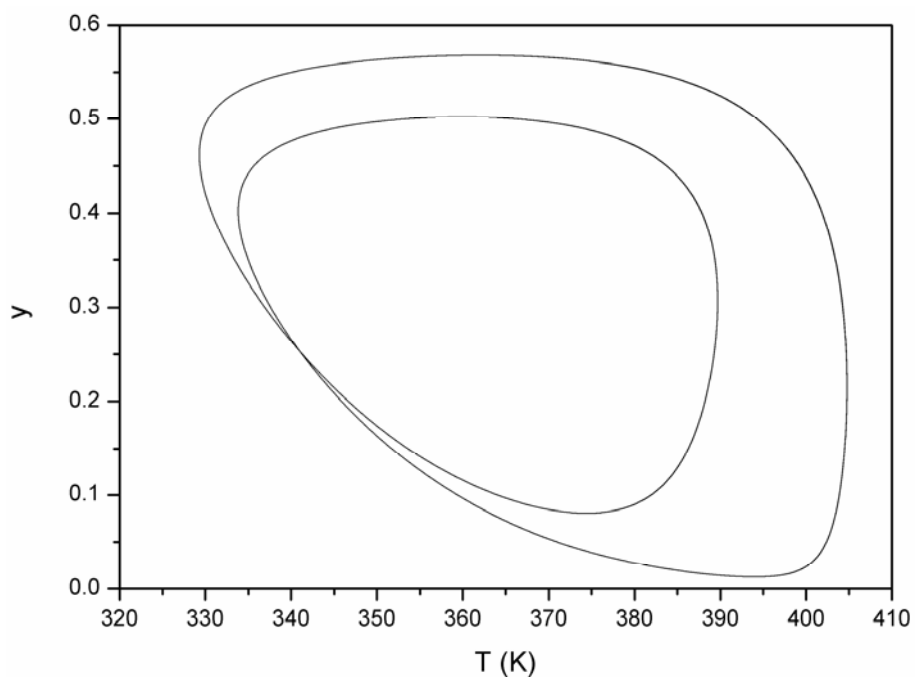


Figura A.14 – Plano de fases em relação à concentração de iniciador e à temperatura (Caso 41).

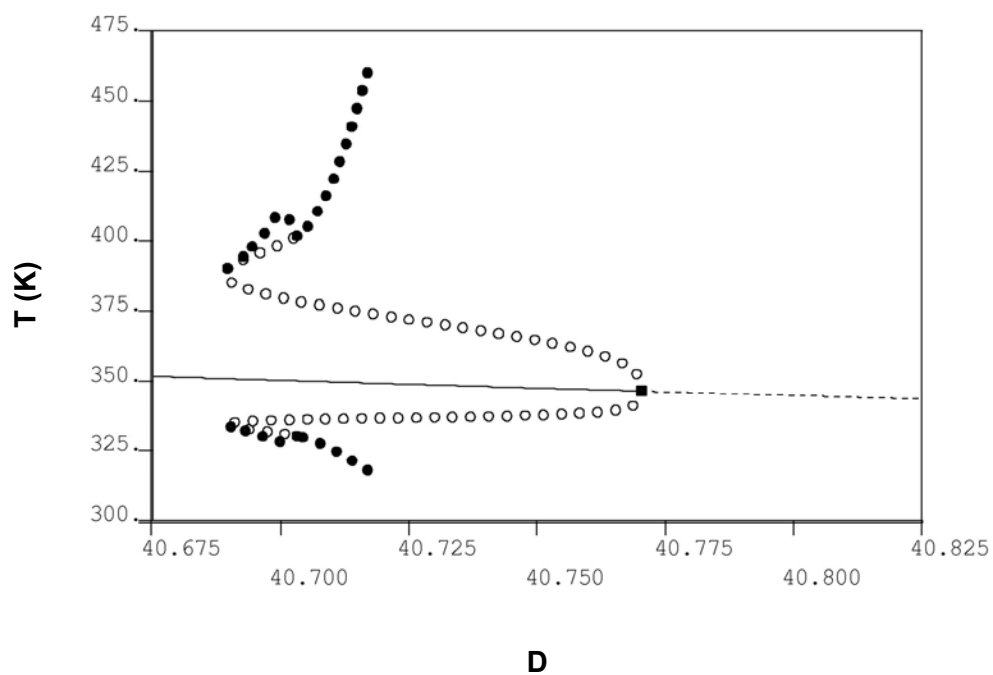
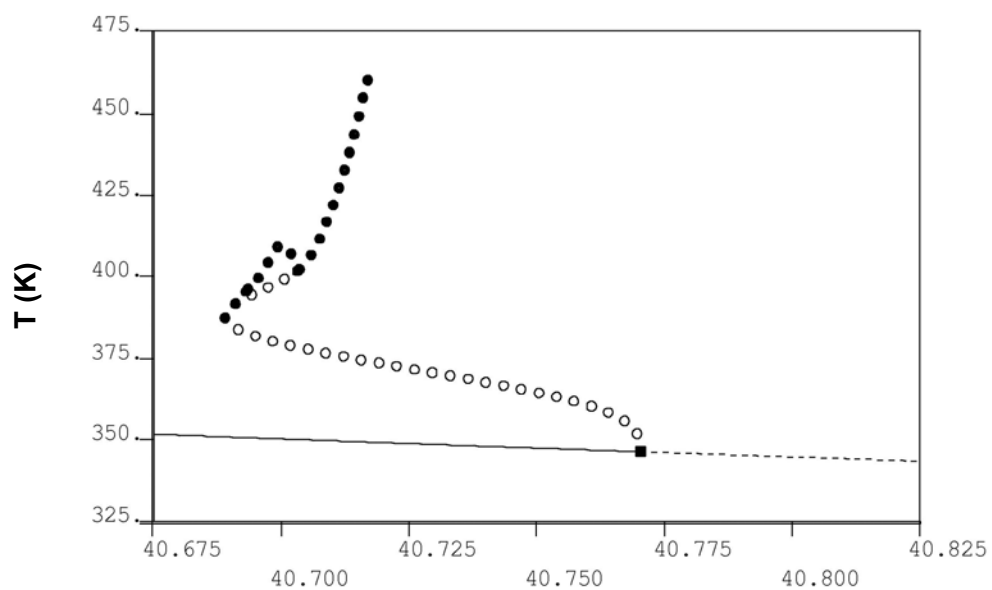
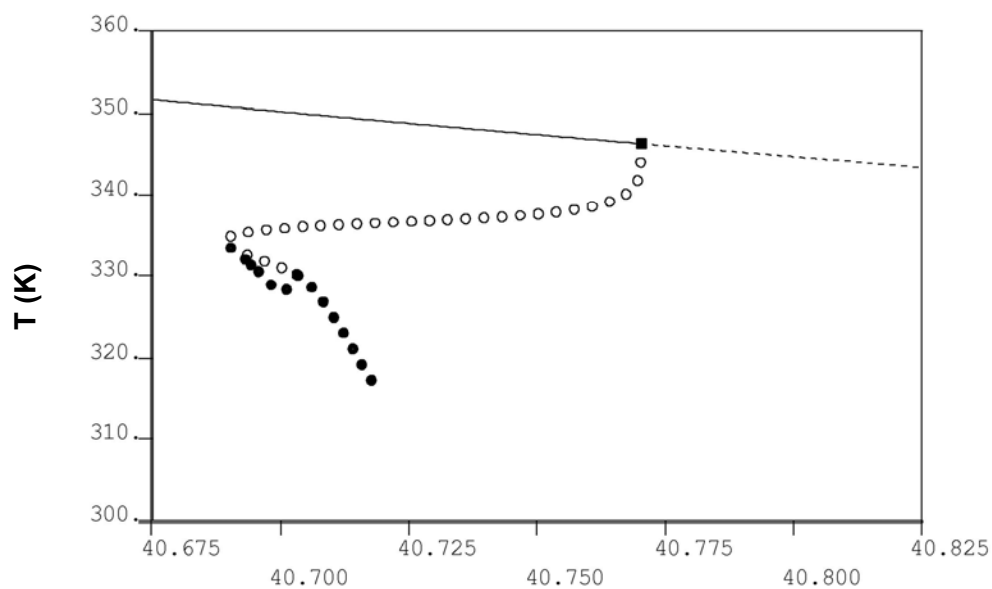


Figura A.15 – Diagrama de bifurcação com as soluções periódicas (Caso 41).



D

Figura A.16 – Diagrama de bifurcação com as soluções periódicas referentes aos valores máximos de temperatura do reator (Caso 41).



D

Figura A.17 – Diagrama de bifurcação com as soluções periódicas referentes aos valores mínimos de temperatura do reator (Caso 41).

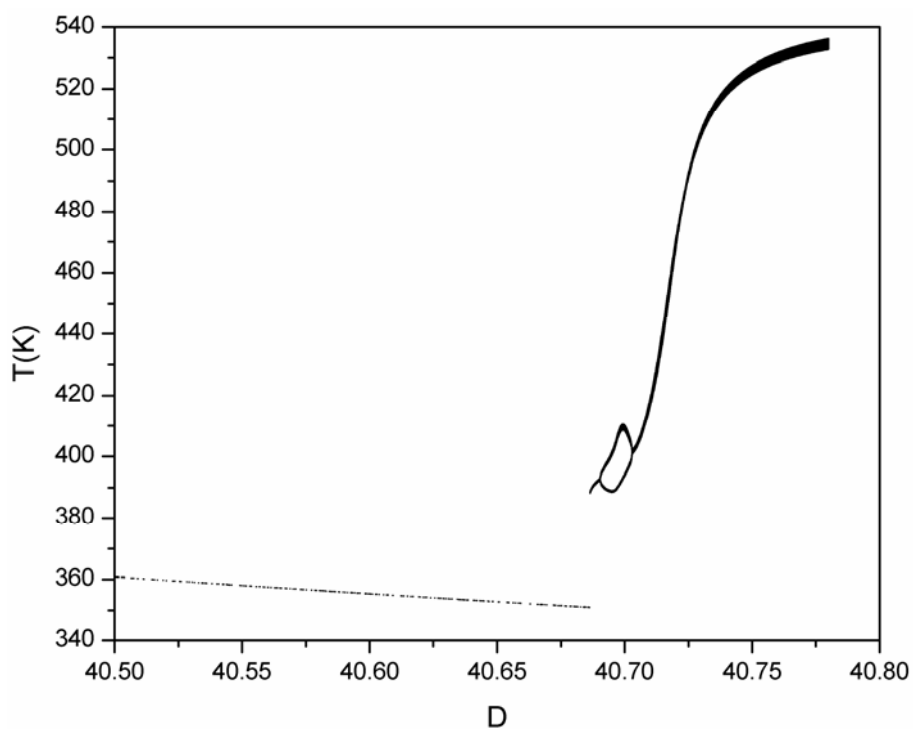


Figura A.18 – Diagrama de bifurcação referente aos valores máximos de T (Caso 41).

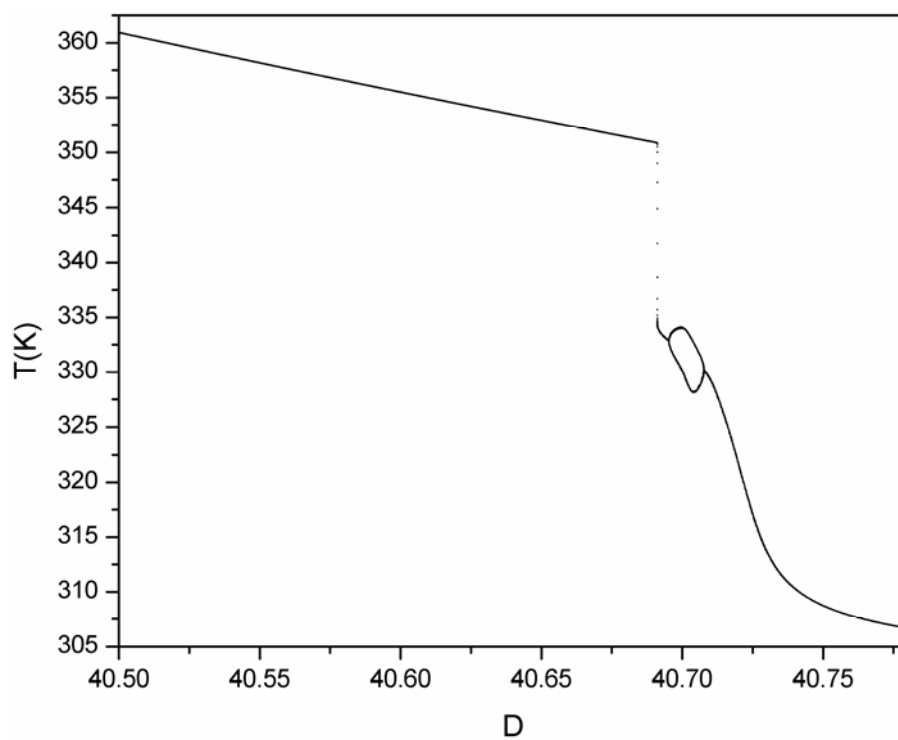


Figura A.19 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 41).

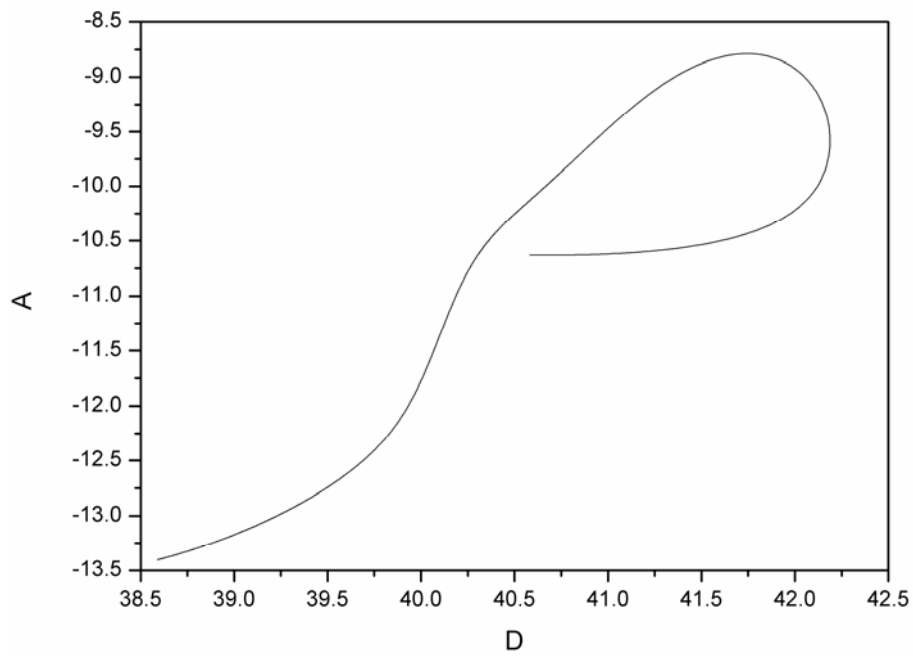


Figura A.20 – Continuação a dois parâmetros dos HBs (Caso 41).

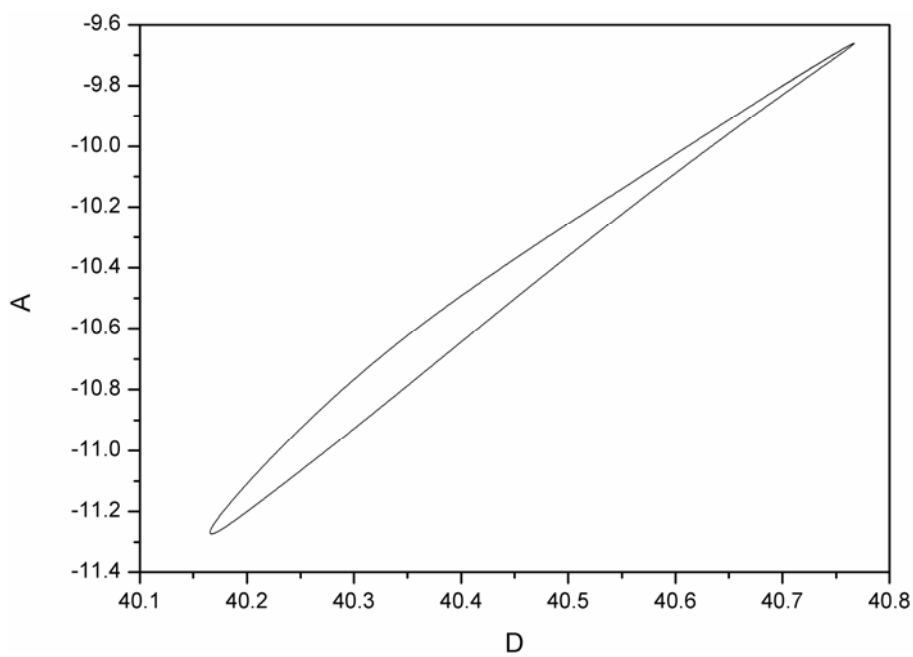


Figura A.21 – Continuação a dois parâmetros dos PDs (Caso 41).

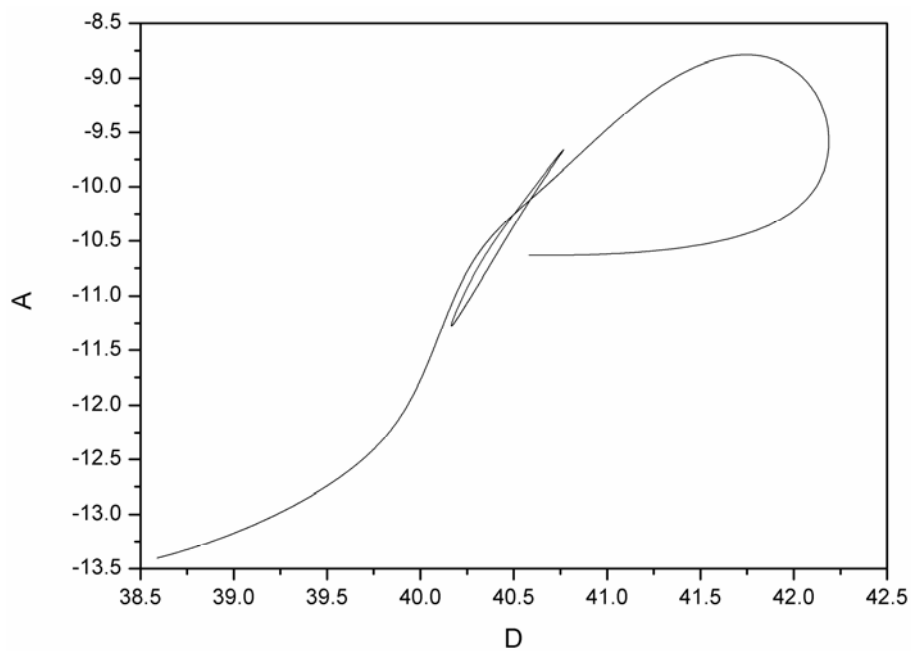


Figura A.22 – Continuação a dois parâmetros dos HBs e PDs (Caso 41).

A.3. CASO 45

A Figura A.23 exibe a evolução da resposta dinâmica do sistema, enquanto as Figura A.24 e Figura A.25 exibem as respostas no plano de fases, para a simulação do reator nas condições do Caso 45. Essas figuras mostram o comportamento dinâmico do reator, com oscilações de período dois.

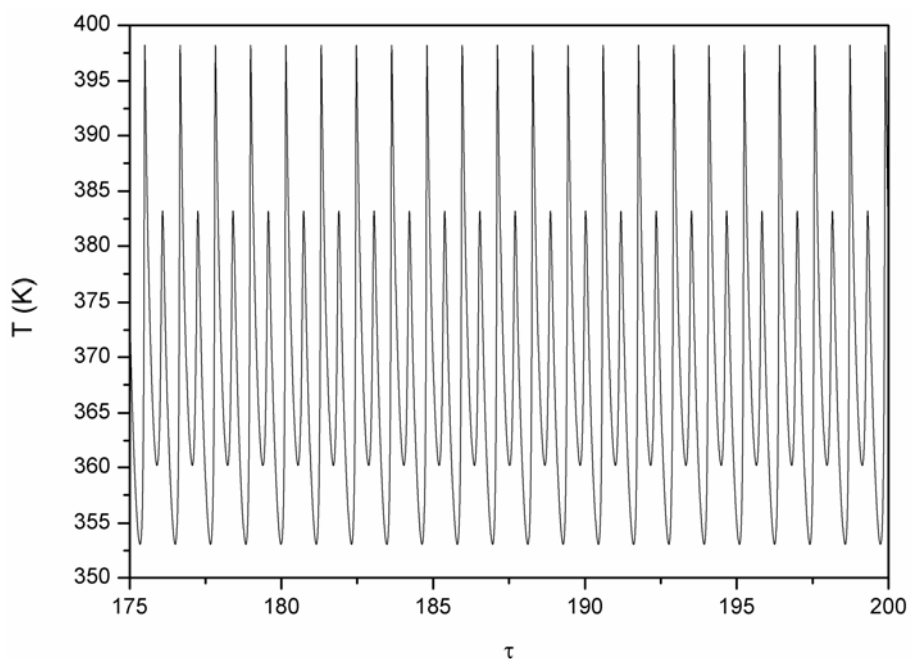


Figura A.23 – Simulação dinâmica do reator (Caso 45).

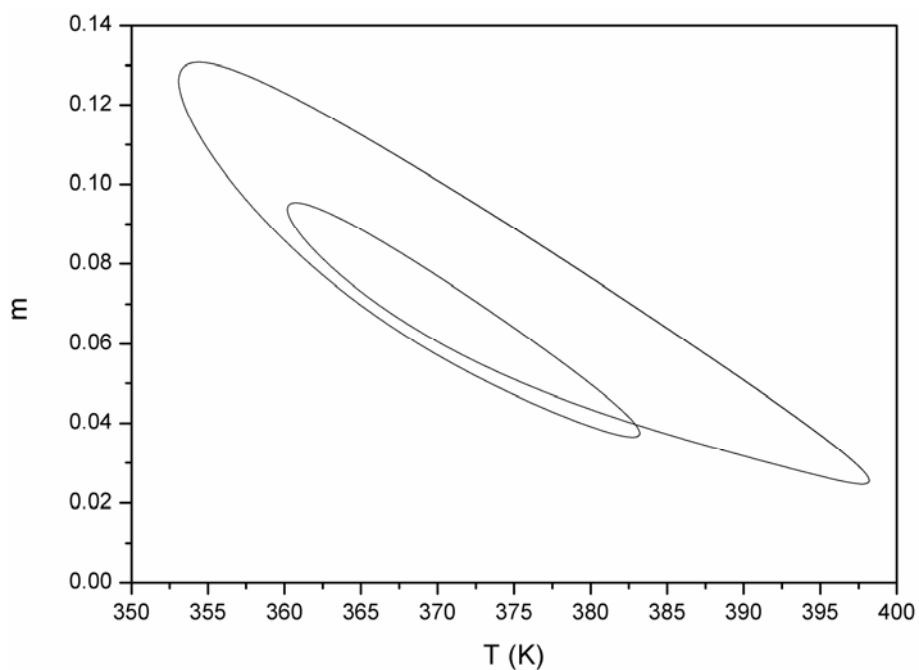


Figura A.24 – Plano de fases em relação à concentração de monômero e à temperatura (Caso 45).

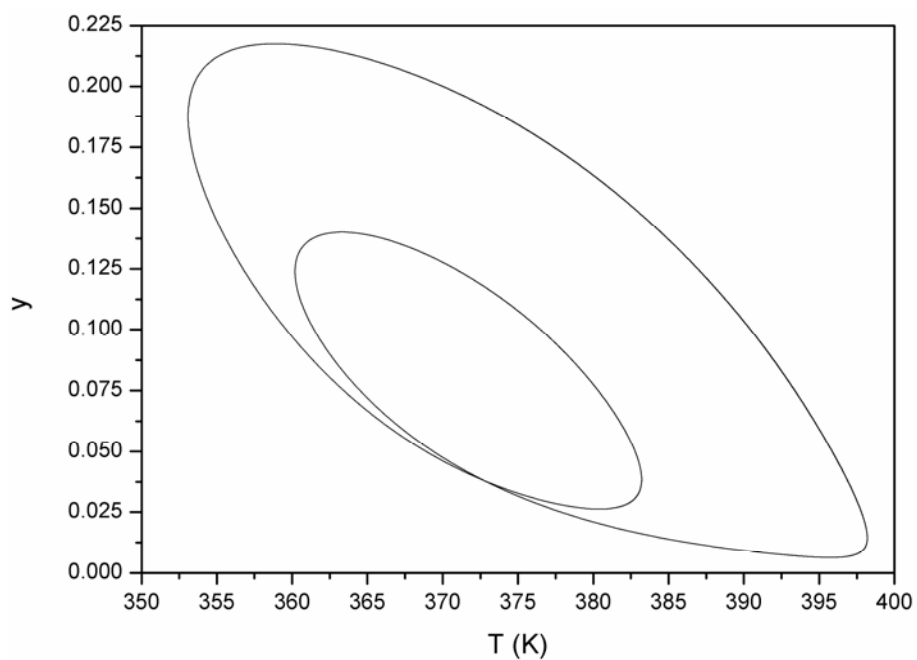


Figura A.25 – Plano de fase em relação à concentração de iniciador (Caso 45).

As soluções periódicas e os diagramas de bifurcação estão dispostos nas Figura A.26 – Figura A.30. Analisando-se essas simulações, verifica-se que, no valor do parâmetro $D=40,6372$, surge uma bifurcação do tipo Hopf e o ramo de soluções estacionárias perde a sua estabilidade. Em $D=40,6771$ o ramo de soluções periódicas sofre uma duplicação, passando a oscilar com período dois, até o sistema apresentar uma bifurcação periódica reversa em $D=40,7037$, voltando a oscilar com período simples. Cabe observar neste Caso 45, que o diagrama de bifurcação não conseguiu prever parte do comportamento do reator, observado através da variável temperatura, como por exemplo, a duplicação periódica reversa ocorrida.

O resultado da continuação a dois parâmetros dos pontos de bifurcação do tipo Hopf está apresentado na Figura A.31. A continuação a dois parâmetros dos pontos de duplicação periódica é mostrada na Figura A.32. A sobreposição das continuações a dois parâmetros dos pontos de bifurcação do tipo Hopf e dos pontos de duplicação de período encontra-se na Figura A.33, que estabelece uma relação entre as duas regiões formadas pelos parâmetros A e D , mostrando que fenômenos complexos ocorrem numa região paramétrica muito pequena em relação a dinâmicas simples.

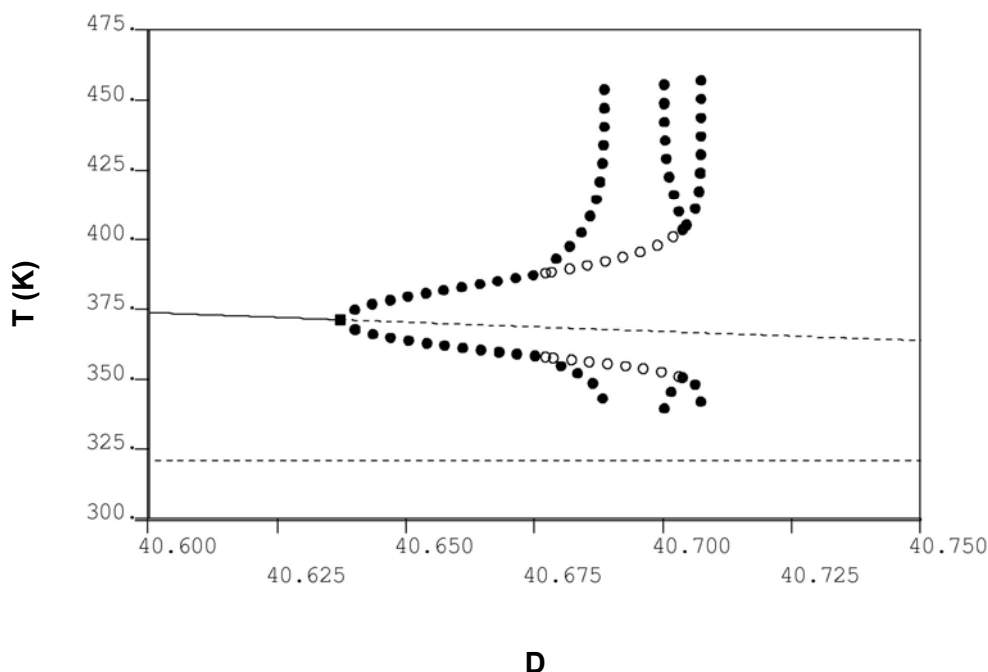
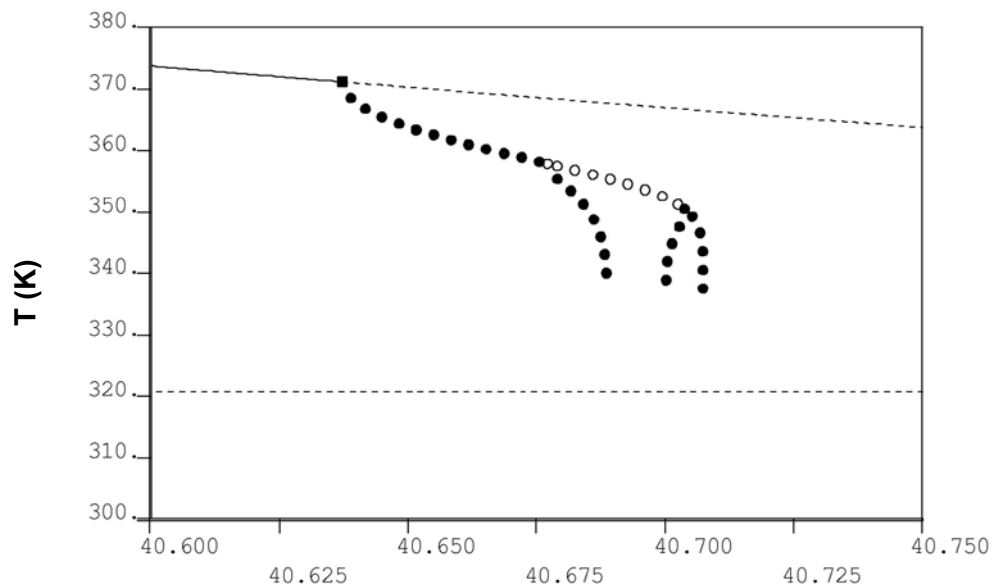
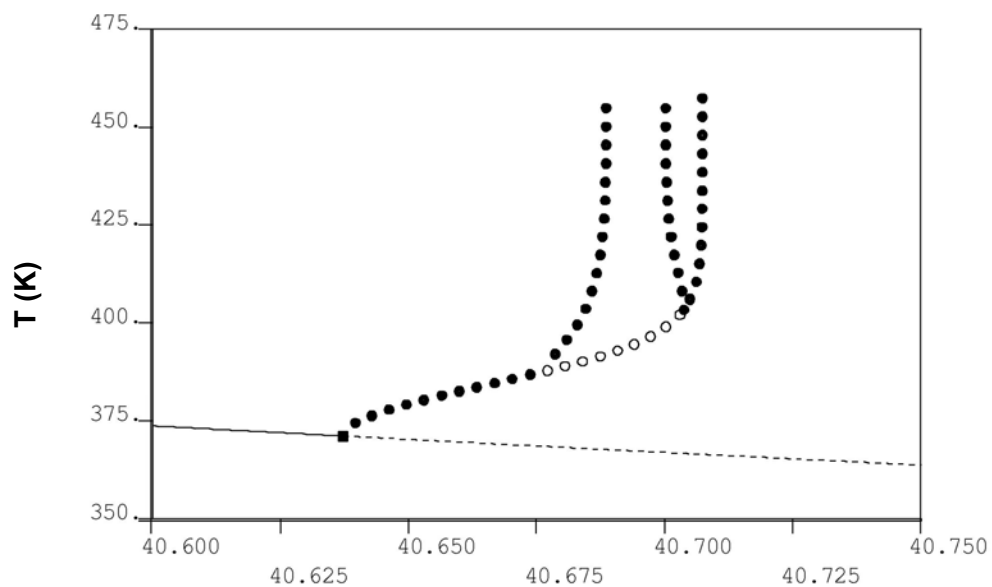


Figura A.26 – Diagrama de bifurcação com as soluções periódicas (Caso 45).



D

Figura A.27 – Diagrama de bifurcação com as soluções periódicas referentes aos valores máximos de temperatura do reator (Caso 45).



D

Figura A.28 – Diagrama de bifurcação com as soluções periódicas referentes aos valores mínimos de temperatura do reator (Caso 45).

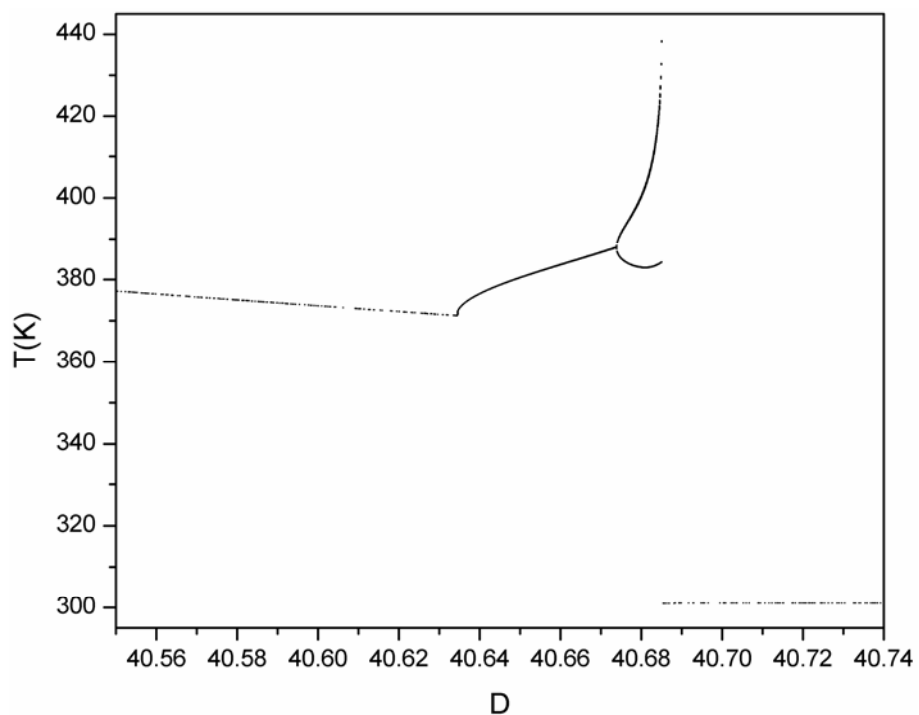


Figura A.29 – Diagrama de bifurcação referente aos valores máximos de T (Caso 45).

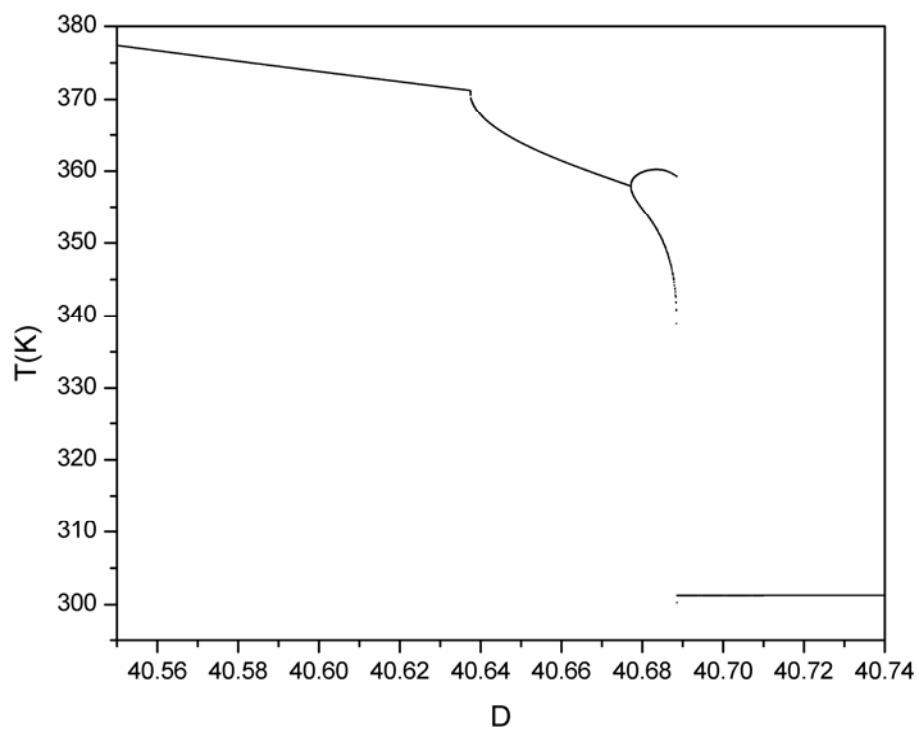


Figura A.30 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 45).

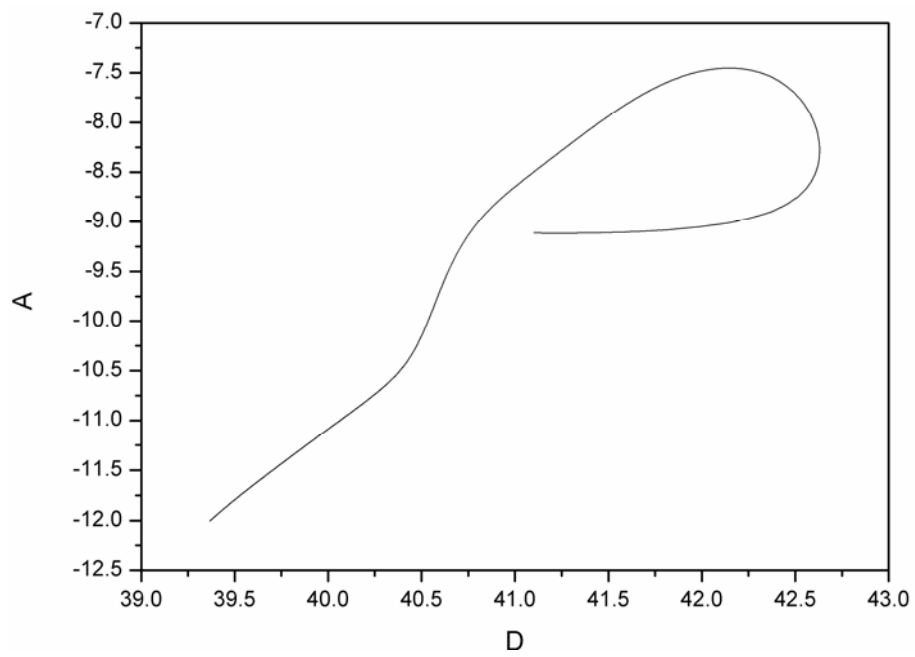


Figura A.31 – Continuação a dois parâmetros dos HBs (Caso 45).

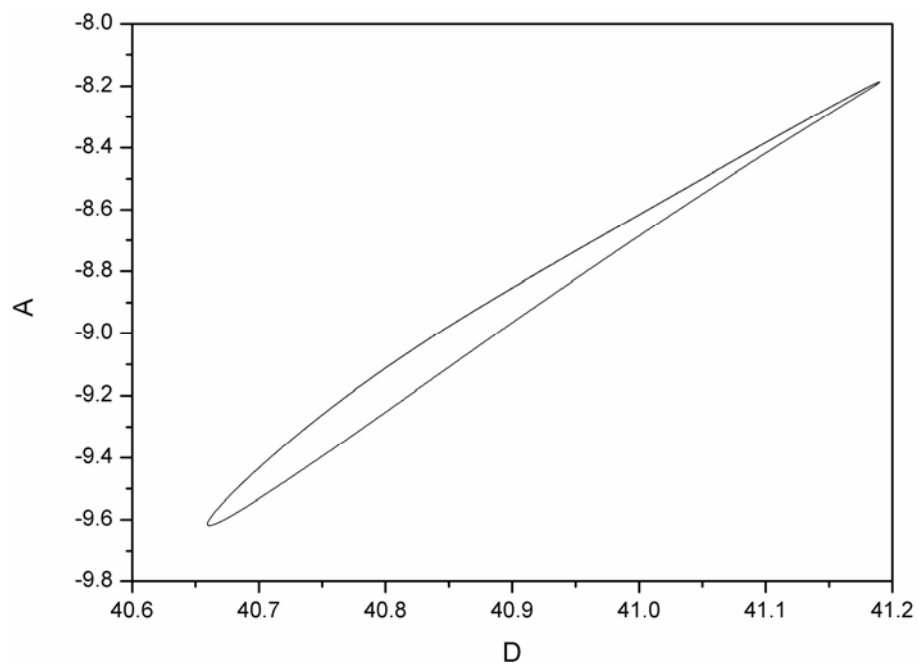


Figura A.32 – Continuação a dois parâmetros dos PDs (Caso 45).

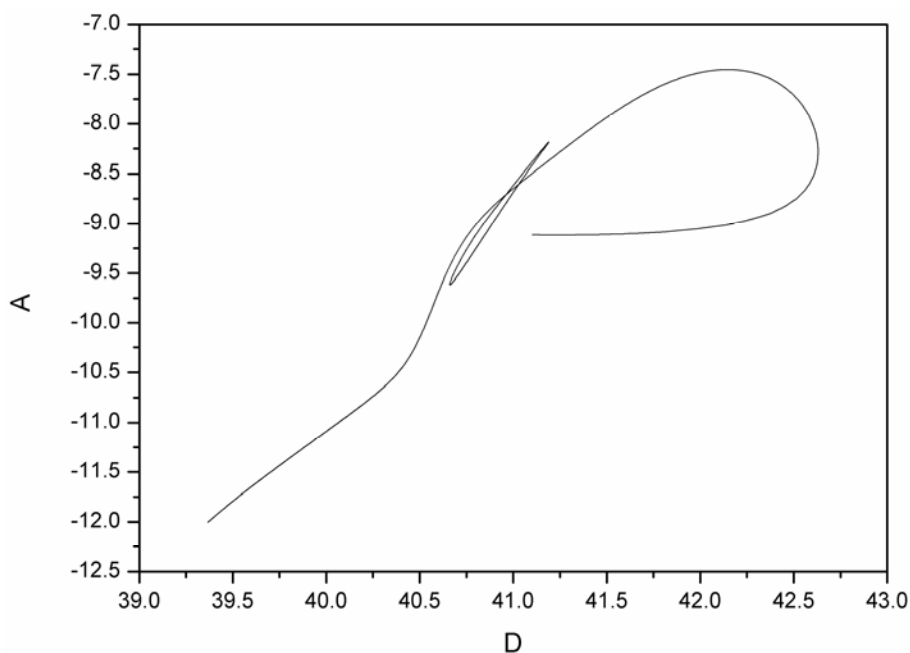


Figura A.33 – Continuação a dois parâmetros dos HBs e PDs (Caso 45).

A.4. CASO 62

A Figura A.34 exibe a evolução da resposta dinâmica, enquanto as Figura A.35 e Figura A.36 exibem as respostas no plano de fases, para a simulação do reator nas condições do Caso 62. Essas simulações mostram o comportamento dinâmico do reator, com oscilações de período dois.

As soluções periódicas e os diagramas de bifurcação estão dispostos nas Figura A.37 – Figura A.41. Analisando-se essas simulações, verifica-se que, surge uma bifurcação do tipo Hopf no valor do parâmetro $D=41,0651$ e o ramo de soluções estacionárias perde a sua estabilidade. Em $D=41,1190$ o ramo de soluções periódicas sofre uma duplicação, passando a oscilar com período dois, até o sistema apresentar uma bifurcação periódica reversa em $D=41,1706$, voltando a oscilar com período simples.

O resultado da continuação a dois parâmetros dos pontos de bifurcação do tipo Hopf está apresentado na Figura A.42. A continuação a dois parâmetros dos pontos de duplicação periódica é mostrada na Figura A.43. A sobreposição das continuações a dois parâmetros dos pontos de bifurcação de Hopf e dos pontos de duplicação de período encontra-se na Figura A.44. Essa figura exibe a relação entre as duas regiões formadas pelos parâmetros A e D, mostrando que a região paramétrica onde dinâmicas complexas ocorrem é menor em relação a dinâmicas simples.

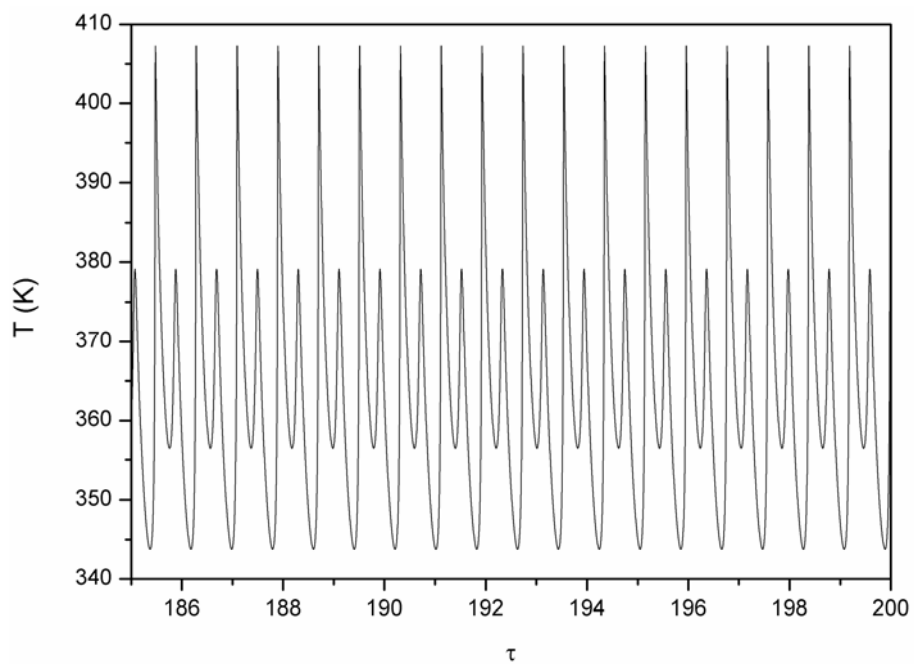


Figura A.34 – Simulação dinâmica do reator (Caso 62).

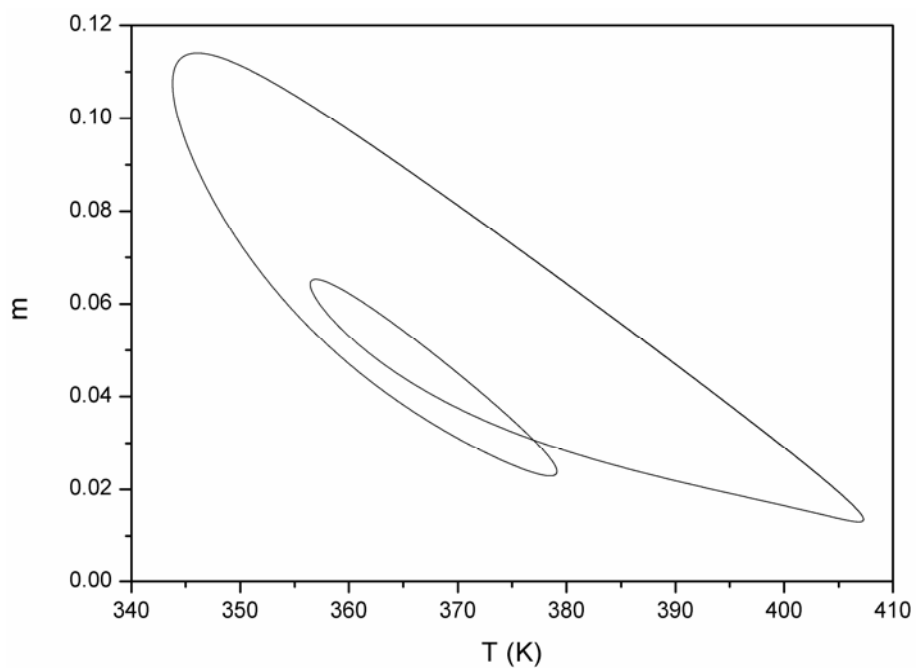


Figura A.35 – Plano de fases em relação à concentração de monômero e à temperatura (Caso 62).

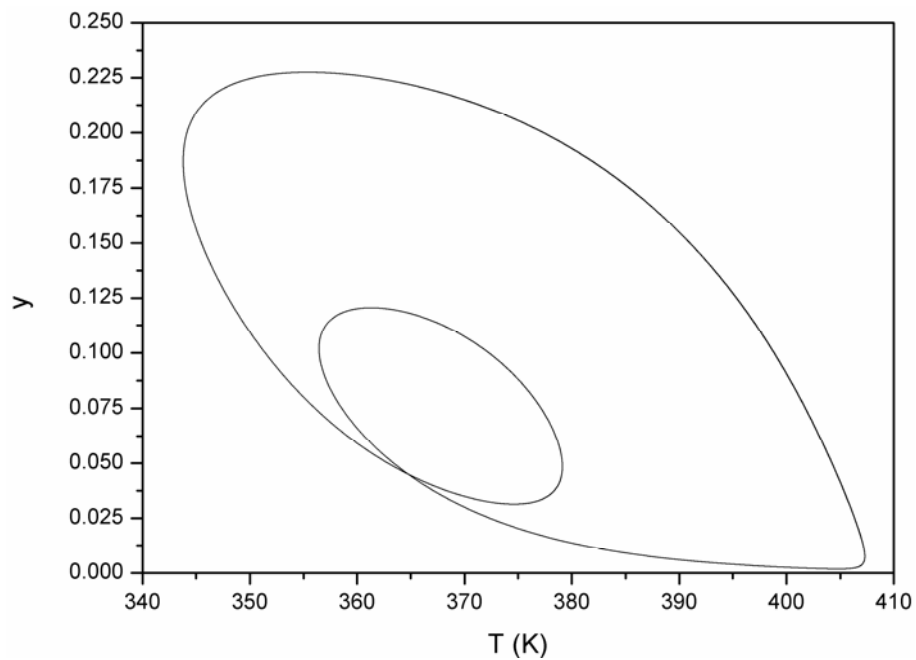


Figura A.36 – Plano de fases em relação à concentração de iniciador e à temperatura (Caso 62).

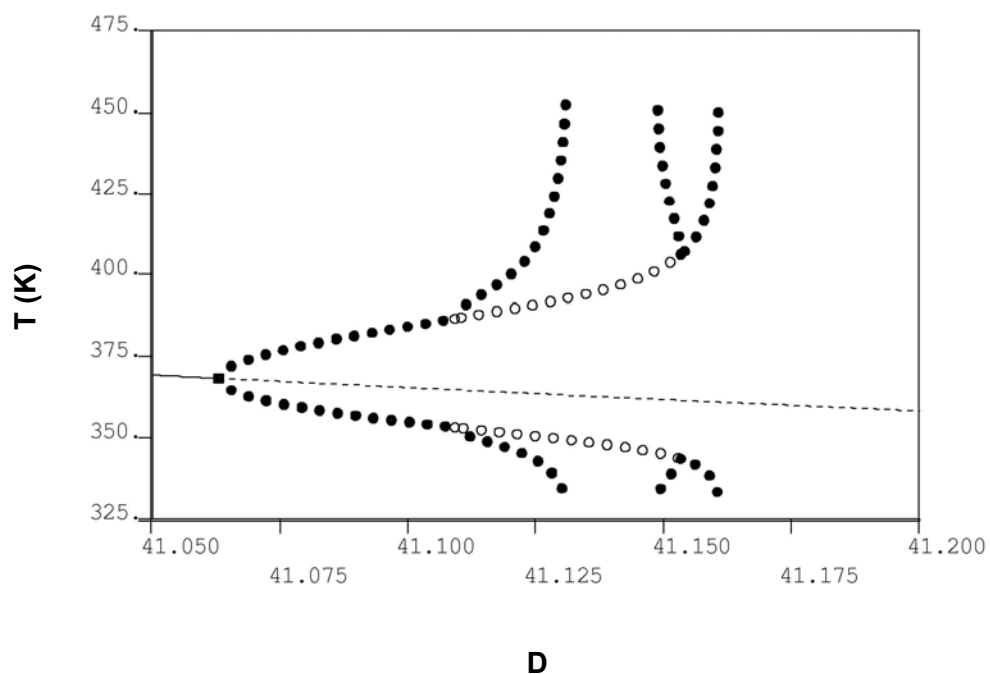
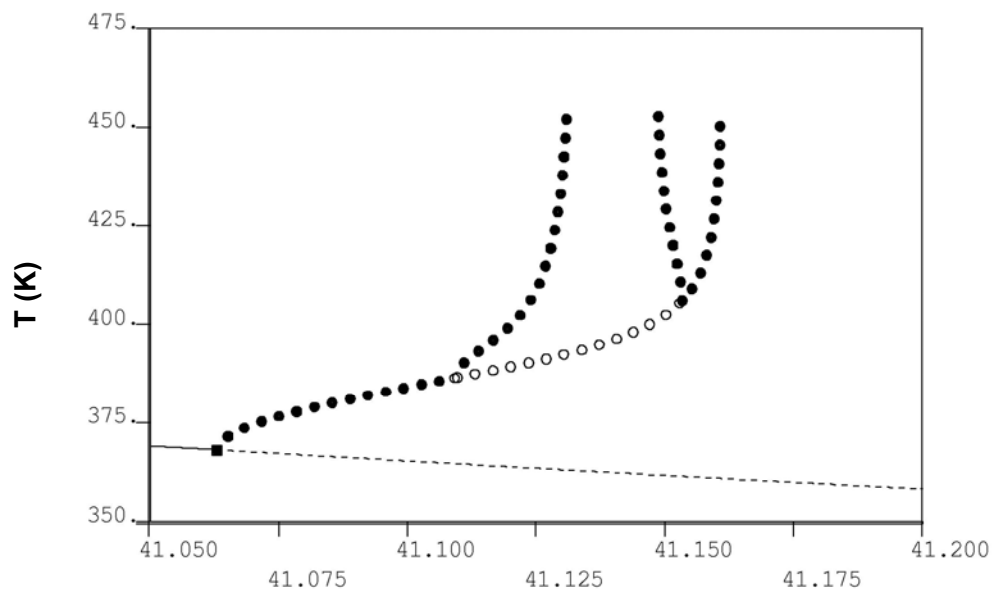
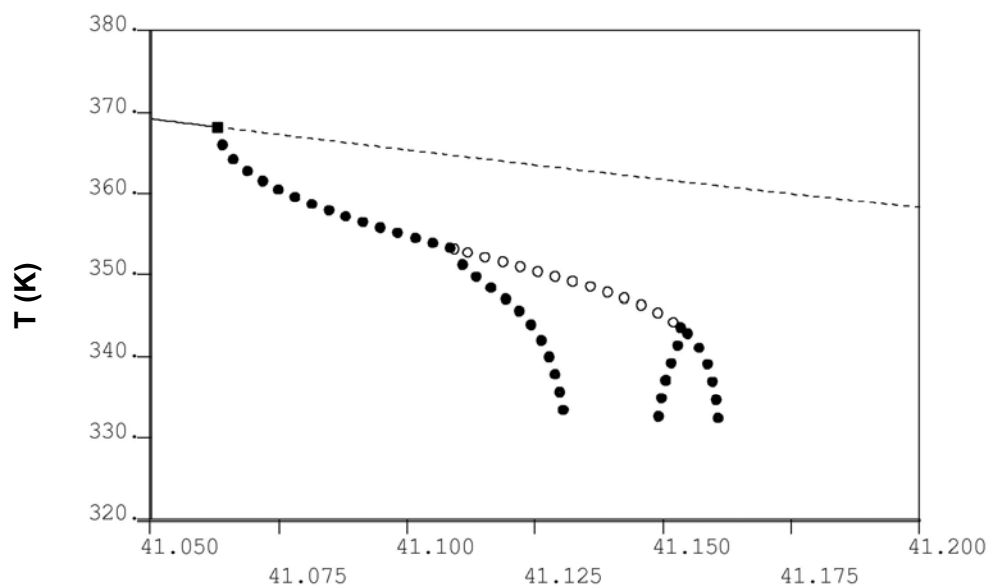


Figura A.37 – Diagrama de bifurcação com as soluções periódicas (Caso 62).



D

Figura A.38 – Diagrama de bifurcação com as soluções periódicas referentes aos valores máximos de temperatura do reator (Caso 62).



D

Figura A.39 – Diagrama de bifurcação com as soluções periódicas referentes aos valores mínimos de temperatura do reator (Caso 62).

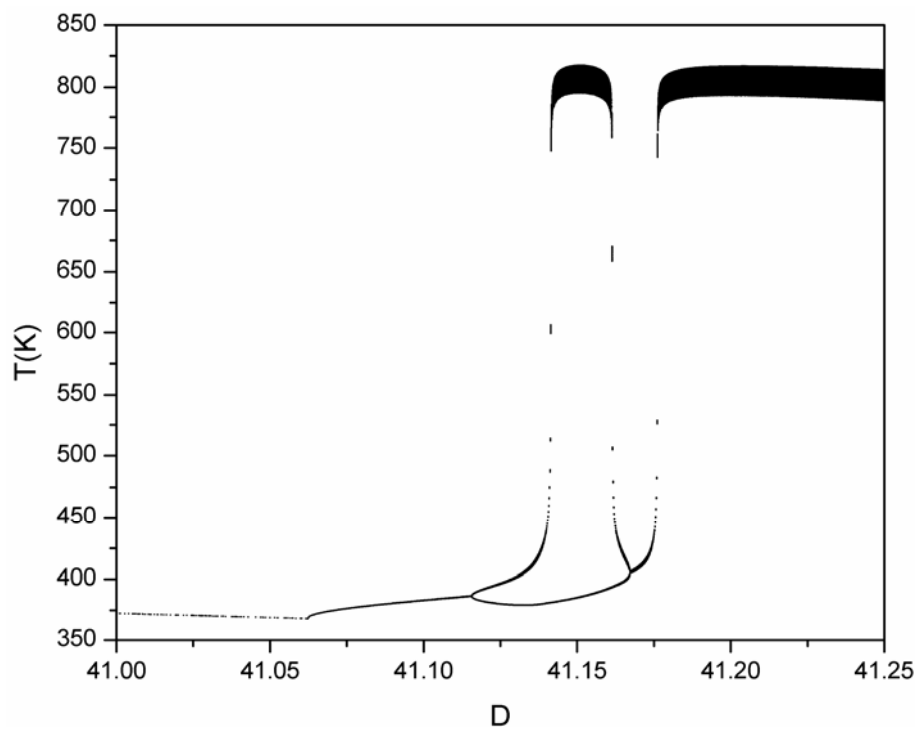


Figura A.40 – Diagrama de bifurcação referente aos valores máximos de T (Caso 62).

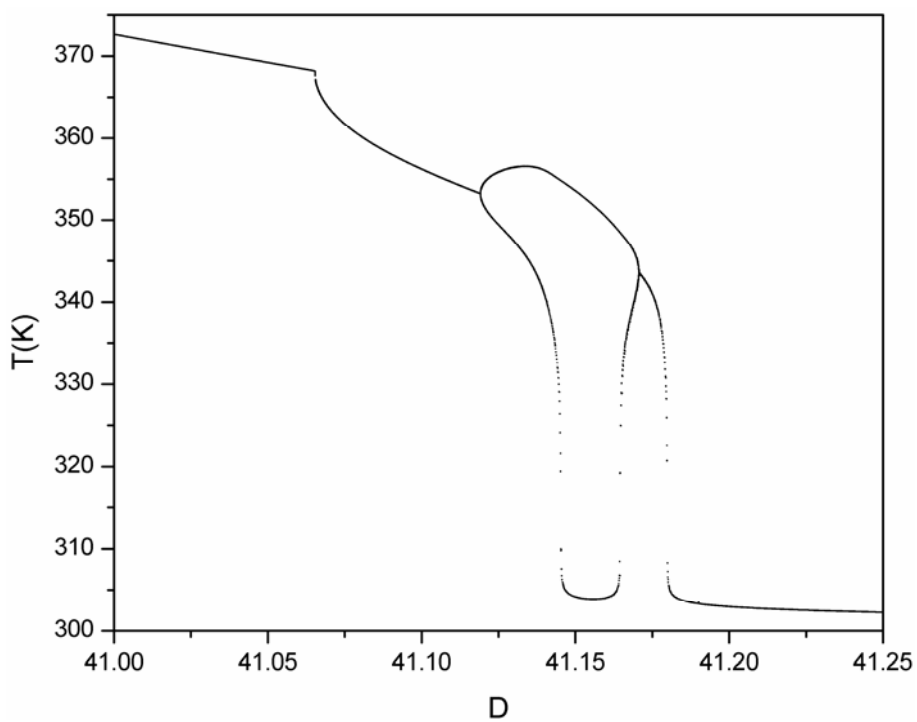


Figura A.41 – Diagrama de bifurcação referente aos valores mínimos de T (Caso 62).

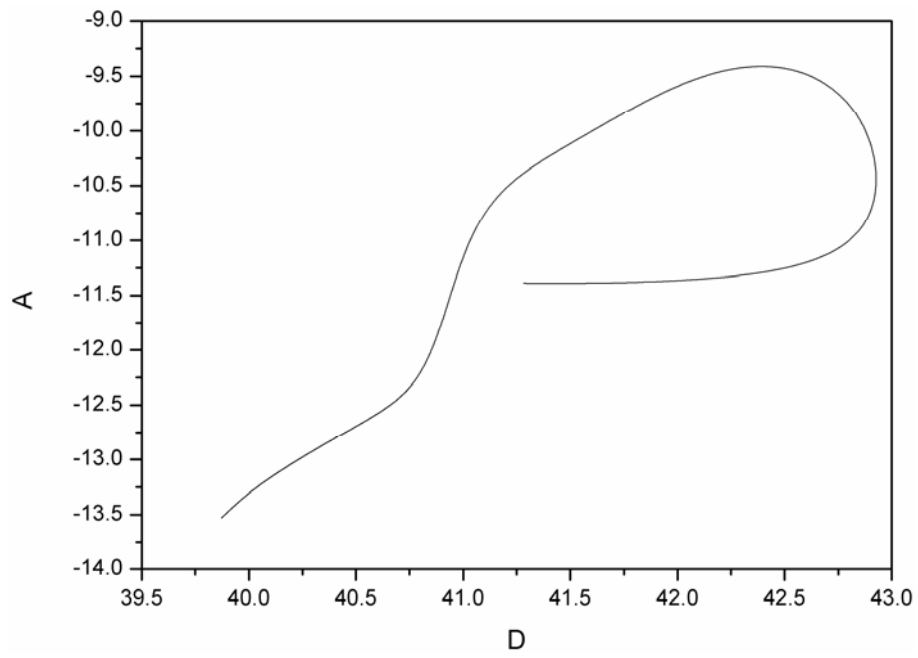


Figura A.42 – Continuação a dois parâmetros dos HBs (Caso 62).

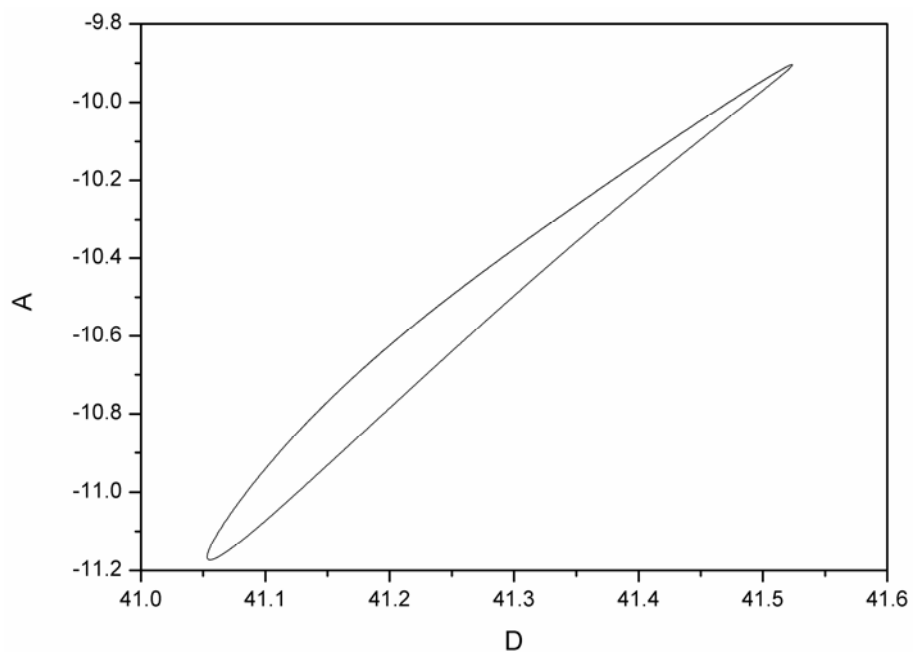


Figura A.43 – Continuação a dois parâmetros dos PDs (Caso 62).

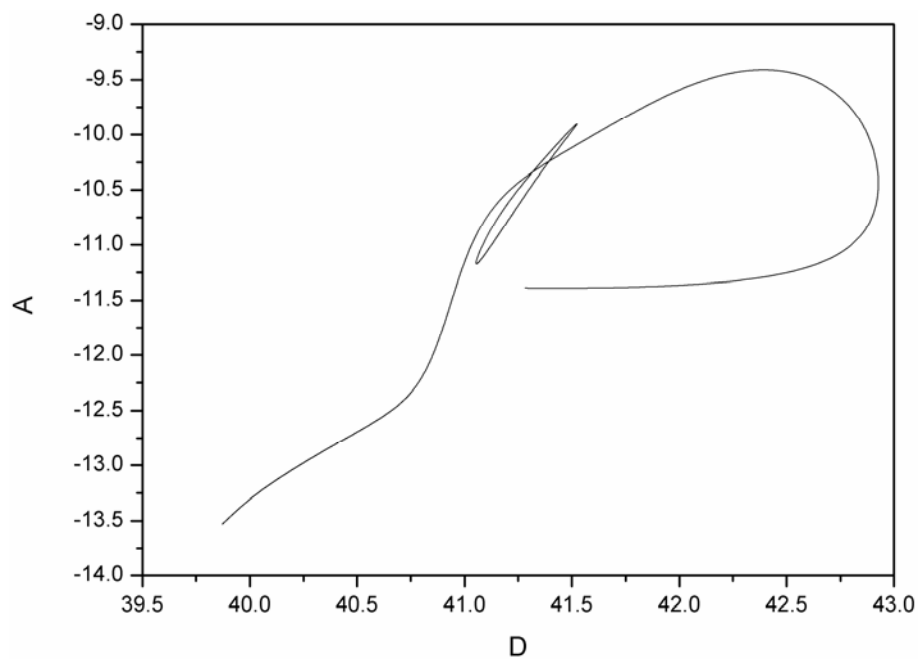


Figura A.44 – Continuação a dois parâmetros dos HBs e PDs (Caso 62).

APÊNDICE B

B.1. CONDIÇÕES PARAMÉTRICAS DOS 23 CASOS SELECIONADOS

CASO	D	A	B ₁	ΔE ₁	ΔE ₂	G	Λ	α
4	40,0591	-10,07570	2,96373E-20	9694,12	14003,5	-1390,32	2,5648300	0,519287
6	41,1966	-9,18486	1,43505E-20	10211,00	14178,1	-569,03	1,8478900	0,606954
12	40,7287	-8,10942	2,22932E-20	10536,50	14569,3	-1582,34	0,2330500	0,922990
16	40,3436	-10,81070	2,00278E-20	9527,51	14275,5	-806,50	0,0992537	0,512830
18	41,1643	-10,34720	1,09726E-20	9826,00	14035,6	-543,04	0,3554370	0,551916
22	40,2686	-8,46902	1,71267E-20	10699,00	14321,6	-1302,84	2,5714200	0,475955
32	40,4691	-10,80660	2,01757E-20	9661,66	14294,3	-1012,48	0,6863290	0,628893
34	40,1924	-9,74728	2,92818E-20	10228,00	14440,1	-1423,93	0,6534150	0,835997
41	40,7014	-9,81071	1,09242E-20	9752,70	14319,5	-1557,54	1,3404700	0,313289
45	40,6822	-9,52239	1,87245E-20	10336,90	14098,4	-843,59	1,4666800	0,725052
49	40,1216	-10,13930	2,70687E-20	9801,94	14598,8	-1201,80	0,1018790	0,637189
50	40,7706	-10,31390	1,37153E-20	9804,07	14461,4	-1620,60	0,1781920	0,581416
56	40,2943	-10,50030	2,94707E-20	9807,22	14316,7	-1634,42	1,8024200	0,761687
62	41,1368	-10,87150	1,11709E-20	9745,16	14122,8	-1492,01	2,0002800	0,596854
72	40,7922	-10,22230	1,63616E-20	9660,06	14035,1	-1463,72	0,6845880	0,622531
77	40,3614	-8,16889	2,72937E-20	10320,20	14311,9	-1272,02	0,4721710	0,692895
78	40,6621	-9,25253	2,16803E-20	9989,11	14008,3	-1569,87	2,4221500	0,607014
83	40,1484	-8,49572	3,28821E-20	10052,50	14322,6	-1690,03	0,0069250	0,712419
84	41,0869	-8,48252	1,19311E-20	10886,20	14836,9	-907,51	0,7867760	0,741442
91	40,9257	-9,79306	1,28353E-20	10059,30	14256,7	-896,88	0,8246640	0,561496
95	40,2424	-8,81046	2,22745E-20	10583,30	14263,6	-1659,24	4,2146500	0,539615
100	40,4882	-10,47790	1,86258E-20	9606,63	14527,3	-1097,58	0,1553130	0,516432
109	41,4089	-10,07670	1,02312E-20	10006,50	14297,9	-887,86	0,1081070	0,740239

B.2. CONDIÇÕES PARAMÉTRICAS DOS 110 CASOS ENCONTRADOS

CASO	D	A	B ₁	ΔE ₁	ΔE ₂	G	Λ	α
1	42,0872	-10,90350	3,87361E-20	9320,31	15058,6	-1475,83	2,1917200	0,735218
2	42,8512	-8,45244	1,16323E-20	10103,00	15808,6	-1738,50	1,5573000	0,745724
3	42,2934	-8,85421	2,20915E-20	9676,21	16231,4	-1593,30	0,2827760	0,976619
4	40,0591	-10,07570	2,96373E-20	9694,12	14003,5	-1390,32	2,5648300	0,519287
5	42,4829	-10,54370	1,99242E-20	9169,41	15748,6	-1582,19	0,3587080	0,867623
6	41,1966	-9,18486	1,43505E-20	10211,00	14178,1	-569,03	1,8478900	0,606954
7	41,8696	-9,39421	2,90890E-20	9649,44	17044,3	-1756,77	1,4297800	0,851151
8	41,2702	-10,76810	1,82170E-20	9051,74	15704,7	-1648,34	0,1202510	0,439239
9	41,8234	-9,50256	2,00358E-20	9503,27	17644,1	-1572,35	0,2771690	0,868346
10	41,7574	-9,44256	3,32630E-20	9559,29	17505,2	-1586,77	0,7384500	0,951215
11	42,0782	-9,90700	3,13122E-20	9568,40	14425,1	-1695,76	1,9298500	0,935707
12	40,7287	-8,10942	2,22932E-20	10536,50	14569,3	-1582,34	0,2330500	0,922990

13	42,4670	-9,63272	1,18786E-20	9525,97	17042,3	-1773,97	0,0649860	0,823282
14	41,6062	-8,73609	3,99555E-20	9489,42	15528,2	-1791,57	0,4752850	0,747904
15	42,8799	-10,85720	1,17676E-20	9850,06	14595,0	-1648,60	0,6007160	0,859641
16	40,3436	-10,81070	2,00278E-20	9527,51	14275,5	-806,50	0,0992537	0,512830
17	41,2947	-9,58543	3,55394E-20	9157,88	17279,8	-1760,06	0,1605710	0,823998
18	41,1643	-10,34720	1,09726E-20	9826,00	14035,6	-543,04	0,3554370	0,551916
19	42,7855	-10,10950	1,05125E-20	9383,52	16603,7	-1792,06	0,2898310	0,736486
20	42,4004	-8,85976	1,69181E-20	9939,89	15914,2	-1617,42	1,8137300	0,785909
21	41,9214	-8,90044	2,62335E-20	9902,52	14995,8	-1491,15	2,5503200	0,771989
22	40,2686	-8,46902	1,71267E-20	10699,00	14321,6	-1302,84	2,5714200	0,475955
23	41,8617	-8,93276	2,58273E-20	9458,11	16570,0	-1557,32	0,0081918	0,904342
24	42,7209	-9,75906	1,29078E-20	9904,58	16746,9	-1725,33	3,1034400	0,713449
25	41,5211	-10,45810	3,64112E-20	9151,92	16055,2	-1721,01	0,9533600	0,943713
26	42,3369	-10,85730	1,62284E-20	9741,18	16859,2	-1637,62	4,2829100	0,738912
27	40,6176	-9,04494	2,71538E-20	10040,60	14034,9	-1445,49	0,5334780	0,916467
28	41,9645	-10,34420	1,64811E-20	9983,39	14907,0	-1682,28	0,1809520	0,788044
29	42,3737	-10,08520	1,48482E-20	9658,98	17633,9	-1599,67	1,8796100	0,805255
30	42,6059	-9,08437	1,41098E-20	10090,50	17355,2	-1699,23	2,1064600	0,838421
31	42,2483	-10,95030	1,92868E-20	9173,64	17132,4	-1451,04	0,5613270	0,966800
32	40,4691	-10,80660	2,01757E-20	9661,66	14294,3	-1012,48	0,6863290	0,628893
33	42,7056	-8,37469	1,23262E-20	10372,00	17415,4	-1647,69	2,7951900	0,759025
34	40,1924	-9,74728	2,92818E-20	10228,00	14440,1	-1423,93	0,6534150	0,835997
35	42,0969	-10,89590	2,52010E-20	9126,07	17444,4	-1638,23	0,6129110	0,973314
36	42,2213	-8,21718	2,30573E-20	9850,07	16368,3	-1414,05	0,1993620	0,900694
37	41,9384	-8,50934	2,69037E-20	9760,65	16558,4	-1592,93	0,4836330	0,910943
38	41,1807	-10,75050	3,92530E-20	9304,50	14368,7	-1014,81	4,2748100	0,560495
39	41,3860	-8,84120	3,63256E-20	10014,20	16920,6	-1545,85	3,2921400	0,774591
40	42,8249	-8,31981	1,24157E-20	10086,40	17887,1	-1527,33	0,8036930	0,844963
41	40,7014	-9,81071	1,09242E-20	9752,70	14319,5	-1557,54	1,3404700	0,313289
42	41,5352	-10,33140	3,27559E-20	9396,87	17745,8	-1619,99	1,9551900	0,831559
43	41,6442	-10,68720	2,72898E-20	9006,82	17198,7	-1622,72	0,1470390	0,953734
44	42,6066	-8,97114	1,22404E-20	9838,05	17230,5	-1474,57	0,3163300	0,931393
45	40,6822	-9,52239	1,87245E-20	10336,90	14098,4	-843,59	1,4666800	0,725052
46	42,5007	-8,74112	1,54822E-20	9996,24	17945,7	-1621,82	0,9696380	0,903046
47	42,8625	-10,62620	1,47153E-20	9934,68	14158,3	-1451,15	1,0431000	0,931916
48	41,8854	-9,87339	2,56019E-20	9220,95	17795,9	-1576,11	0,2023320	0,796763
49	40,1216	-10,13930	2,70687E-20	9801,94	14598,8	-1201,80	0,1018790	0,637189
50	40,7706	-10,31390	1,37153E-20	9804,07	14461,4	-1620,60	0,1781920	0,581416
51	42,0360	-9,32439	1,55953E-20	9689,64	14411,7	-1577,70	2,5668400	0,615871
52	42,0233	-8,12363	3,23908E-20	9835,49	16215,5	-1311,92	0,4894800	0,950295
53	41,9825	-8,36233	3,82012E-20	10017,70	16786,9	-1660,68	1,6367400	0,877580
54	40,9050	-10,20250	1,79130E-20	9253,69	14972,6	-1452,46	0,5688360	0,376815
55	41,8720	-9,90015	3,96890E-20	9690,30	16621,4	-1691,13	2,8237900	0,822162
56	40,2943	-10,50030	2,94707E-20	9807,22	14316,7	-1634,42	1,8024200	0,761687
57	41,8194	-8,70417	2,97917E-20	9732,55	16253,1	-1764,53	1,9059500	0,716964
58	42,3019	-8,98225	1,92883E-20	10028,40	14549,7	-1324,09	3,4026200	0,679069

59	42,1843	-8,42570	1,97990E-20	10684,10	17912,1	-1513,21	5,4929600	0,753917
60	42,2547	-9,36484	1,95482E-20	9423,89	15558,7	-1600,65	0,1194340	0,863162
61	41,1912	-10,49100	1,63579E-20	9478,90	14052,6	-1798,21	0,4303110	0,926322
62	41,1368	-10,87150	1,11709E-20	9745,16	14122,8	-1492,01	2,0002800	0,596854
63	42,4500	-8,10889	3,57863E-20	9989,62	14121,7	-1291,44	0,8315510	0,963876
64	42,7874	-8,61527	1,13224E-20	10106,50	17463,2	-1258,48	0,7843140	0,934717
65	42,2637	-10,01490	2,36148E-20	9994,34	16886,7	-1425,41	3,4880400	0,849016
66	40,2392	-8,92182	2,73092E-20	11607,70	14469,5	-1737,39	5,5131000	0,786883
67	41,8045	-10,63890	3,68022E-20	9408,06	16317,8	-1540,75	2,1323200	0,878710
68	42,2898	-8,23510	1,53154E-20	10364,20	16551,2	-1665,55	3,3189800	0,730754
69	41,8284	-10,29720	2,64611E-20	9154,57	16119,3	-1708,08	0,5667710	0,769824
70	42,1301	-10,09380	2,17404E-20	9267,43	16873,4	-1782,36	0,4667360	0,964993
71	41,4725	-10,43830	3,84966E-20	9729,42	14069,9	-1424,23	1,0427200	0,850865
72	40,7922	-10,22230	1,63616E-20	9660,06	14035,1	-1463,72	0,6845880	0,622531
73	42,2118	-8,21484	1,49681E-20	9918,11	17578,5	-1412,71	0,2683420	0,856882
74	42,5547	-8,54915	1,18997E-20	9889,59	16955,0	-1718,78	0,0955721	0,893316
75	40,7999	-10,22390	2,15876E-20	9410,65	17306,6	-1212,95	0,5392620	0,456089
76	42,4120	-8,64641	1,27428E-20	10401,90	14982,7	-759,52	4,3145900	0,579163
77	40,3614	-8,16889	2,72937E-20	10320,20	14311,9	-1272,02	0,4721710	0,692895
78	40,6621	-9,25253	2,16803E-20	9989,11	14008,3	-1569,87	2,4221500	0,607014
79	41,0384	-8,55326	3,34750E-20	9747,93	14183,1	-859,07	1,3787800	0,524994
80	42,7587	-10,26990	1,31018E-20	9516,69	17577,9	-1655,83	1,0944200	0,795069
81	42,6033	-8,44341	1,97269E-20	10032,90	17814,5	-1415,24	1,2203400	0,871149
82	41,8050	-9,11651	3,92427E-20	9552,65	16054,0	-1767,40	0,8413660	0,928641
83	40,1484	-8,49572	3,28821E-20	10052,50	14322,6	-1690,03	0,0069250	0,712419
84	41,0869	-8,48252	1,19311E-20	10886,20	14836,9	-907,51	0,7867760	0,741442
85	41,6074	-10,47810	3,73672E-20	9278,95	16942,7	-1730,93	2,3064500	0,781725
86	41,5696	-10,59380	3,63375E-20	9401,76	17747,7	-1611,78	2,5190100	0,819164
87	42,2156	-9,19238	1,41519E-20	9614,24	16097,6	-1397,12	0,0709723	0,984103
88	41,8042	-9,48227	3,23007E-20	9448,25	16119,0	-1669,22	1,2795000	0,762277
89	41,8540	-10,80380	3,31917E-20	9556,80	14747,6	-1610,16	0,5779780	0,925543
90	42,5887	-9,23465	1,21342E-20	9967,97	17917,8	-1747,33	2,4205500	0,700273
91	40,9257	-9,79306	1,28353E-20	10059,30	14256,7	-896,88	0,8246640	0,561496
92	41,5529	-10,17980	3,25713E-20	9371,69	17975,3	-1372,84	0,8684660	0,954437
93	41,8511	-8,52412	3,37676E-20	9621,85	17692,6	-1664,75	0,5302460	0,918981
94	41,1078	-10,66090	2,40780E-20	9400,77	14091,3	-1516,51	3,0183000	0,706733
95	40,2424	-8,81046	2,22745E-20	10583,30	14263,6	-1659,24	4,2146500	0,539615
96	42,9204	-8,95492	1,22253E-20	9808,81	16105,8	-1322,25	0,2649940	0,919144
97	42,1151	-10,03960	2,91957E-20	10088,60	15910,0	-1394,82	4,7929200	0,819790
98	41,5750	-10,83100	2,56161E-20	8924,61	17042,6	-1778,71	0,3805680	0,737039
99	42,2552	-9,71580	1,59456E-20	9723,37	16993,5	-1484,22	1,3373100	0,884697
100	40,4882	-10,47790	1,86258E-20	9606,63	14527,3	-1097,58	0,1553130	0,516432
101	41,8405	-10,16730	3,32381E-20	9560,28	17392,3	-1750,83	2,9081800	0,764218
102	41,6310	-8,29131	3,07737E-20	9613,06	16495,4	-1708,30	0,0711898	0,733988
103	41,9740	-8,11245	3,06135E-20	10231,80	17045,3	-1757,17	3,1334000	0,736444
104	42,0299	-10,73810	1,89109E-20	9234,95	17958,7	-1675,07	0,9163050	0,829727

105	42,3847	-10,88020	1,65952E-20	8977,48	17510,9	-1751,63	0,1907930	0,964820
106	41,4939	-8,32723	3,43138E-20	9877,15	16874,1	-1777,95	1,3410400	0,895125
107	41,3364	-9,90799	3,61467E-20	9169,16	17365,3	-1642,26	0,0948315	0,934888
108	41,3683	-9,08598	1,85138E-20	9645,82	14008,5	-1221,92	2,3331300	0,440147
109	41,4089	-10,07670	1,02312E-20	10006,50	14297,9	-887,86	0,1081070	0,740239
110	41,8523	-9,52331	2,27031E-20	9370,69	17108,2	-1604,08	0,0965706	0,926481

“Se conhecimento pode trazer problemas, não é sendo ignorante que poderemos solucioná-los!”

Isaac Asimov