



DISCRIMINAÇÃO DE MODELOS CINÉTICOS DE RAMIFICAÇÃO USANDO
DADOS DE DISTRIBUIÇÃO DE MASSA MOLAR EM SISTEMAS DE
POLIMERIZAÇÃO

Amanda Lemette Teixeira Brandão

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.

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

André Luís Alberton

Rio de Janeiro

Abril de 2014

DISCRIMINAÇÃO DE MODELOS CINÉTICOS DE RAMIFICAÇÃO USANDO
DADOS DE DISTRIBUIÇÃO DE MASSA MOLAR EM SISTEMAS DE
POLIMERIZAÇÃO

Amanda Lemette Teixeira Brandão

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. André Luís Alberton, D.Sc.

Prof. Amaro Gomes Barreto Junior, D.Sc.

Prof. Marcos Lopes Dias, D.Sc.

Prof. Príamo Albuquerque Melo Junior, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

ABRIL DE 2014

Brandão, Amanda Lemette Teixeira

Discriminação de Modelos Cinéticos de Ramificação Usando Dados de Distribuição de Massa Molar em Sistemas de Polimerização/Amanda Lemette Teixeira Brandão. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2014.

XXIII, 135 p.: il.; 29,7cm.

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

André Luís Alberton

Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Química, 2014.

Referências Bibliográficas: p. 125 – 132.

1. Discriminação.
2. Estimação de Parâmetros.
3. GPC. I. Pinto, José Carlos Costa da Silva *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

“Eu aprendi...

... que ignorar os fatos não os altera;

Eu aprendi...

*... que quando você planeja se nivelar com alguém,
apenas está permitindo que essa pessoa continue a
magoar você;*

Eu aprendi...

*... que o AMOR, e não o TEMPO, é que cura
todas as feridas;*

Eu aprendi...

*... que ninguém é perfeito até que você se apaixone
por essa pessoa;*

Eu aprendi...

... que a vida é dura, mas eu sou mais ainda;

Eu aprendi...

*... que as oportunidades nunca são perdidas;
alguém vai aproveitar as que você perdeu.*

Eu aprendi...

*... que quando o ancoradouro se torna amargo a
felicidade vai aportar em outro lugar;*

Eu aprendi...

*... que não posso escolher como me sinto, mas
posso escolher o que fazer a respeito;*

Eu aprendi...

*... que todos querem viver no topo da montanha,
mas toda felicidade e crescimento ocorre quando
você está escalando-a;*

Eu aprendi...

*... que quanto menos tempo tenho, mais coisas
consigo fazer.”*

(Boa noite, Amor)

William Shakespeare

Aos meus pais.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer a Deus pelo privilégio de minha vida.

Agradeço a pessoa mais importante em minha vida: minha mãe, Marina. Mãe, não cabe aqui, nesta dissertação, o tamanho do meu agradecimento a você, obrigada por toda paciência, compreensão, apoio, carinho e amor, muito amor, que você me deu e me dá. Tudo isso se tornou essencial em minha trajetória. Te amo muito e, com toda a certeza, sem você, eu jamais teria chegado até aqui. Obrigada por ser essa mulher tão maravilhosa capaz de fazer tão bem a muita gente especialmente a mim!

Aos meus orientadores José Carlos Pinto e André Luís Alberton, pela competência e pela paciência em me fazer crescer.

Aos professores Victor, Argimiro, Príamo, Evaristo, Fred e Heloísa pelos ensinamentos recebidos.

À Vera e à Paloma pelo apoio e atendimento.

Ao professor Luiz Bevilacqua por me apresentar a COPPE e me acompanhar nesses dois anos.

Ao meu amigo Fernando pelo apoio e cumplicidade.

A toda equipe do NEAM/PUC-Rio, pelo incentivo.

À minha segunda mãe Lurdes, por ter cuidado de mim com tanto amor durante minha infância e adolescência.

À pessoa que muito amo e admiro, o meu querido namorado Gustavo, pelos grandes momentos.

Ao meu irmão e amigo, João.

Aos meus amigos do LMSCP por terem convivido comigo nesses dois anos, Gilliane, Cauê, Guilherme, Rafa, Martina, Fred, Débora, Thiago, Maurício, Mirella, Rayane, muito bom ter tido a grande honra de conhecer e conviver com vocês.

À Simoní que se mostrou uma grande amiga e companheira de estudo no aprendizado da linguagem Fortran.

Ao Bruno, por todos os ensinamentos e conversas, o meu muito obrigada! Sua amizade foi uma grande conquista que alcancei na COPPE.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Ao meu pai, Désio, pelo exemplo (in memoriam).

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

DISCRIMINAÇÃO DE MODELOS CINÉTICOS DE RAMIFICAÇÃO USANDO
DADOS DE DISTRIBUIÇÃO DE MASSA MOLAR EM SISTEMAS DE
POLIMERIZAÇÃO

Amanda Lemette Teixeira Brandão

Abril/2014

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

André Luís Alberton

Programa: Engenharia Química

A investigação da possibilidade de discriminar modelos de polimerização que envolvam etapas de ramificação com o uso de dados de massas molares médias de cromatografia de permeação em gel (GPC) e conversão de monômero, e a realização de uma análise matemática da predição dos modelos constituem o foco desta dissertação. Além disso, também foi destacada a importância do uso da modelagem e estimação de parâmetros como ferramentas essenciais para a compreensão de fenômenos que ocorrem no sistema estudado. Foram considerados três modelos cinéticos, dos quais dois envolvem a formação de ramos de cadeia longa. Um destes modelos foi considerado como o “modelo verdadeiro” e os seus parâmetros foram ajustados de forma a predizer valores de massa molar média e conversão típicos de sistemas experimentais da polimerização de butadieno por coordenação. Deu-se início ao estudo em faixas de valores dos parâmetros para os quais era esperado que fosse possível a discriminação dos modelos. Os resultados sugerem que a discriminação de modelos é possível com poucos experimentos, mesmo quando apenas análises de GPC estão disponíveis. Além disso, foi demonstrado que a aquisição de dados de frequência de ramificação contribui para uma discriminação mais eficiente, assim como a disponibilidade de dados de distribuição de massas molares (DMM).

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

DISCRIMINATION OF CHAIN BRANCHING MODELS EMPLOYING
MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTIONS IN ADDITION
POLYMERIZATIONS

Amanda Lemette Teixeira Brandão

April/2014

Advisors: José Carlos Costa da Silva Pinto

André Luís Alberton

Department: Chemical Engineering

The investigation of discrimination of chain branching polymerization models, employing only average molar masses from gel permeation chromatography (GPC) analyses and monomer conversions, and the mathematical analysis of model predictions constitutes the main focus of this dissertation. The importance of modelling and parameter estimation tools for understanding of process phenomena in these system is also highlighted. Three kinetic models were considered, two of which deal with formation of long chain branches. One of this models was considered as the “true model” and its parameters were adjusted in order to predict values of average molar masses and conversion that are typical of butadiene polymerization. The ranges of parameter values were defined to allow for proper model discrimination. The results suggest that model discrimination is possible with few experiments, even when only GPC analyses are available. Moreover, it was demonstrated that aquisition of branching frequencies contributes for more efficient discrimination, as also occurs when molecular weight distribution data (MWD) are available.

Sumário

Lista de Figuras	xii
Lista de Tabelas	xvi
Lista de Símbolos	xix
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica e Teórica	5
2.1 Conceitos Básicos	5
2.2 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)	7
2.3 Mecanismos de Ramificação	12
2.4 Modelagem dos Sistemas	16
2.4.1 Polimerização por catalisadores Ziegler-Natta homogêneos	17
2.4.2 Polimerização por catalisadores Ziegler-Natta heterogêneos	18
2.5 Estimação de parâmetros	19
2.5.1 O método da Máxima Verossimilhança	19
2.5.2 A matriz \mathbf{V}_z	22
2.5.3 A incerteza paramétrica	22
2.5.4 Interpretação estatística dos parâmetros estimados e da qualidade da predição do modelo	23
2.6 Discriminação de Modelos	27
2.6.1 Critérios para a discriminação de modelos	27
2.7 Comentários finais	35
3 Modelagem Matemática e Metodologia	37
3.1 Modelos Cinéticos	37
3.1.1 Mecanismo Cinético do Modelo I	37
3.1.2 Mecanismo Cinético do Modelo II	38
3.1.3 Mecanismo Cinético do Modelo III	40
3.2 Balanços Molares	40
3.2.1 Balanço Molar dos Componentes do Modelo I	40

3.2.2	Balanco Molar dos Componentes do Modelo II	41
3.2.3	Balanco Molar dos Componentes do Modelo III	42
3.2.4	Método dos Momentos	43
3.3	Solução Numérica	48
3.4	Procedimento de Discriminação de Modelos	48
3.4.1	Conjunto Inicial de Experimentos	49
3.4.2	Parâmetros na Fronteira da Região de Confiança	50
3.4.3	Expansão dos Parâmetros	56
3.4.4	Estimação dos Parâmetros dos Modelos	57
3.4.5	Avaliação dos Modelos	57
3.4.6	Planejamento de Experimentos	58
3.5	A Distribuição de Massas Molares (DMM)	61
3.5.1	Método de Colocação Ortogonal	61
3.5.2	Método de Colocação Ortogonal Adaptativa	66
3.6	Comentários Finais	70
4	Resultados e Discussão	71
4.1	Validação dos Modelos	71
4.2	Problemas e Resultados	74
4.2.1	Modelo I como o Modelo Verdadeiro	75
4.2.2	Modelo II como o Modelo Verdadeiro	94
4.3	A Frequência de Ramificações	113
4.3.1	Quantificação de RCL considerando o Modelo I como o “verdadeiro”	114
4.3.2	Quantificação de RCL considerando o Modelo II como o “verdadeiro”	116
4.4	As Distribuições de Massas Molares	118
4.4.1	Geração de DMM com o Modelo I como o “verdadeiro”	119
4.4.2	Geração de DMM com o Modelo II como o “verdadeiro”	120
5	Conclusões e Sugestões	123
5.1	Sugestões para Trabalhos Futuros	124
	Referências Bibliográficas	125
A	Tabelas com os resultados da expansão dos parâmetros tendo o Modelo II como “verdadeiro”	133

Lista de Figuras

1.1	Cadeia polimérica com ramificações.	1
2.1	Princípio de separação por GPC (adaptado de OROPEZA (2011)). . .	8
2.2	Logaritmo da massa molar como função do volume de eluição em uma cromatografica de exclusão por tamanho (adaptado de LUCAS <i>et al.</i> (2001)).	9
2.3	Mecanismo de reincorporação do macrômero (adaptado de WOO <i>et al.</i> (1997)).	13
2.4	Fontes de insaturação vinila e mecanismos de formação de polímeros mortos com ligação dupla terminal (adaptado de HAMIELEC e SOARES (1996)).	13
2.5	Mecanismo de reincorporação do macrômero por insaturação interna (adaptado de MANUIKO <i>et al.</i> (2010)).	14
2.6	Mecanismo intramolecular para a formação de ramificações longas no PE (adaptada de YANG <i>et al.</i> (2010)).	15
2.7	Mecanismo de transferência de cadeia para o polímero formando RCL via radical livre.	16
2.8	Direções dos valores característicos aplicados à região de confiança dos parâmetros quando não há correlação entre os parâmetros.	26
3.1	Mecanismo de transferência de cadeia para o polímero, formando RCL com o uso de catalisador.	39
3.2	Fluxograma do procedimento de discriminação de modelos (adaptado de SCHWAAB e PINTO (2011)).	49
3.3	Ilustração da região dos parâmetros delimitados pela equação $F - F_{\min} \leq \chi^2$ de um modelo com dois parâmetros (θ_1^{est} e θ_2^{est}) (adaptado de ALBERTON (2010)).	50
3.4	Projeção da elipse sobre duas direções quaisquer β_1 e β_2	51
3.5	Projeção da elipse inclinada sobre as direções β_1 e β_2 e os correspondentes eixos originais θ_1 e θ_2	52

3.6	Expansão da elipse inclinada sobre as direções β_1 e β_2 e os correspondentes eixos originais θ_1 e θ_2	56
3.7	Condições iniciais possíveis que constituem a malha pseudo experimental utilizada na fase de planejamento de experimentos.	60
3.8	Fluxograma da técnica de Colocação Ortogonal Adaptativa.	69
4.1	Fração de vezes em que ocorreu a discriminação de acordo com o número de experimentos necessários e a fração de vezes acumulada.	74
4.2	Evolução de \bar{M}_n (Fig. 4.2a), \bar{M}_w (Fig. 4.2b), IPD (Fig. 4.2c) e X (Fig. 4.2d) pseudo experimentais com o tempo, durante o experimento 1, com o uso de θ^{est} e tendo o Modelo I como o modelo verdadeiro.	80
4.3	Evolução de \bar{M}_n (Fig. 4.3a), \bar{M}_w (Fig. 4.3b), IPD (Fig. 4.3c) e X (Fig. 4.3d) pseudo experimentais com o tempo, para o experimento 2, com o uso de θ^{est} e tendo o Modelo I como o “modelo verdadeiro”.	82
4.4	Evolução de \bar{M}_n (Fig. 4.4a), \bar{M}_w (Fig. 4.4b), IPD (Fig. 4.4c) e X (Fig. 4.4d) pseudo experimentais com o tempo, para o experimento 2, com o uso de θ_{1a_4} e tendo o Modelo I como o modelo verdadeiro.	86
4.5	Evolução de \bar{M}_n (Fig. 4.5a), \bar{M}_w (Fig. 4.5b), IPD (Fig. 4.5c) e X (Fig. 4.5d) pseudo experimentais com o tempo, para o experimento 10, com o uso de θ_{1a_5} e tendo o Modelo I como o “modelo verdadeiro”.	87
4.6	Evolução de \bar{M}_n (Fig. 4.6a), \bar{M}_w (Fig. 4.6b), IPD (Fig. 4.6c) e X (Fig. 4.6d) pseudo experimentais com o tempo, para o experimento 10, com o uso de θ_{2a} e tendo o Modelo I como o “modelo verdadeiro”.	90
4.7	Evolução de \bar{M}_n (Fig. 4.7a) e \bar{M}_w (Fig. 4.7b) pseudo experimentais com o tempo, para o experimento 1, com o uso de θ^{est} e tendo o Modelo II como o modelo verdadeiro.	98
4.8	Evolução de IPD (Fig. 4.8a) e X (Fig. 4.8b) pseudo experimentais com o tempo, para o experimento 1, com o uso de θ^{est} e tendo o Modelo II como o modelo verdadeiro.	99
4.9	Evolução de \bar{M}_n (Fig. 4.9a), \bar{M}_w (Fig. 4.9b), IPD (Fig. 4.9c) e X (Fig. 4.9d) pseudo experimentais com o tempo, para o experimento 2, com o uso de θ^{est} e tendo o Modelo II como o “modelo verdadeiro”.	101
4.10	Evolução de \bar{M}_n (Fig. 4.10a) e \bar{M}_w (Fig. 4.10b) pseudo experimentais com o tempo, para o experimento 3, com o uso de θ_{1a_8} e tendo o Modelo II como o “modelo verdadeiro”.	104
4.11	Evolução de IPD (Fig. 4.11a) e X (Fig. 4.11b) pseudo experimentais com o tempo, para o experimento 3, com o uso de θ_{1a_8} e tendo o Modelo II como o “modelo verdadeiro”.	105

4.12	Evolução de \bar{M}_n (Fig. 4.12a), \bar{M}_w (Fig. 4.12b), IPD (Fig. 4.12c) e X (Fig. 4.12d) pseudo experimentais com o tempo, para o experimento 10, com o uso de θ_{1a9} e tendo o Modelo II como o “modelo verdadeiro”.	106
4.13	Evolução de \bar{M}_n (Fig. 4.13a), \bar{M}_w (Fig. 4.13b), IPD (Fig. 4.13c) e X (Fig. 4.13d) pseudo experimentais com o tempo, para o experimento 3, com o uso de θ_{1b} e tendo o Modelo II como o “modelo verdadeiro”.	108
4.14	Evolução de \bar{M}_n (Fig. 4.14a) e \bar{M}_w (Fig. 4.14b) pseudo experimentais com o tempo, para o experimento 6, com o uso de θ_{1b} e tendo o Modelo II como o modelo verdadeiro.	109
4.15	Evolução de IPD (Fig. 4.15a) e X (Fig. 4.15b) pseudo experimentais com o tempo, para o experimento 6, com o uso de θ_{1b} e tendo o Modelo II como o modelo verdadeiro.	110
4.16	Evolução de \bar{M}_n (Fig. 4.16a) e \bar{M}_w (Fig. 4.16b) pseudo experimentais com o tempo, para o experimento 10, com o uso de θ_{1b1} e tendo o Modelo II como o “modelo verdadeiro”.	110
4.17	Evolução de IPD (Fig. 4.17a) e X (Fig. 4.17b) pseudo experimentais com o tempo, para o experimento 10, com o uso de θ_{1b1} e tendo o Modelo II como o “modelo verdadeiro”.	111
4.18	Evolução de \bar{M}_n (Fig. 4.18a), \bar{M}_w (Fig. 4.18b), IPD (Fig. 4.18c) e X (Fig. 4.18d) pseudo experimentais com o tempo, para o experimento 10, com o uso de θ_{2a} e tendo o Modelo II como o “modelo verdadeiro”.	113
4.19	Evolução do número de ramos por C, para o experimento 1, com o uso de θ_{1a5} (Tabela 4.15) e tendo o Modelo I como o “modelo verdadeiro”.	114
4.20	Evolução do número de ramos por C, para o experimento 2, com o uso de θ_{1a5} e tendo o Modelo I como o “modelo verdadeiro”.	115
4.21	Evolução do número de ramos por C, para os experimentos 1 e 10, com o uso de θ_{2a} (Tabela 4.21) e tendo o Modelo I como o “modelo verdadeiro”.	116
4.22	Evolução do número de ramos por C, para o experimento 1, com o uso de θ_{1a9} (Tabela 4.36) e tendo o Modelo II como o “modelo verdadeiro”.	116
4.23	Evolução do número de ramos por C, para o experimento 1, com o uso de θ_{1b1} e tendo o Modelo II como o “modelo verdadeiro”.	117
4.24	Evolução do número de ramos por C, para o experimento 1, com o uso de θ_{2a} e tendo o Modelo II como o “modelo verdadeiro”.	118
4.25	DMM gerada com o uso de θ_{1a5} e tendo o Modelo I como o “modelo verdadeiro”.	119
4.26	DMM gerada com o uso de θ_{2a} e tendo o Modelo I como o “modelo verdadeiro”.	120

4.27 DMM gerada com o uso de θ_{1a_9} (Tabela 4.36), para o experimento 1, tendo o Modelo II como o “modelo verdadeiro”.	120
4.28 DMM gerada com o uso de θ_{1b_1} (Tabela 4.40) e tendo o Modelo II como o “modelo verdadeiro”.	121
4.29 DMM gerada com o uso de θ_{2a} (Tabela 4.44) e tendo o Modelo II como o “modelo verdadeiro”.	121

Lista de Tabelas

3.1	Relação dos parâmetros pertencentes aos Modelos I, II e III.	43
4.1	Conjuntos de parâmetros selecionados (θ) dos Modelos I e II para a geração do 1º conjunto de dados pseudo experimentais.	71
4.2	Valores de \bar{M}_n de amostras de polibutadieno experimentais, comerciais e de simulações feitas com os Modelos I e II.	72
4.3	Valores de \bar{M}_w de amostras de polibutadieno experimentais, comerciais e de simulações feitas com os Modelos I e II.	73
4.4	Valores de \bar{M}_n das simulações do Modelo III com os parâmetros dos Modelos I e II.	73
4.5	Valores de \bar{M}_w das simulações do Modelo III com os parâmetros dos Modelos I e II.	74
4.6	Parâmetros do Modelo I e os seus eixos correspondentes da região de confiança paramétrica.	76
4.7	Conjuntos de parâmetros nos limites da R.C. considerando o Modelo I como o “modelo verdadeiro”	78
4.8	Dados “pseudo experimentais” gerados pelo Modelo I com θ^{est} para o 1º experimento.	78
4.9	Resultados da avaliação dos modelos, após o experimento 1, com o uso de θ^{est} e tendo o Modelo I como o “modelo verdadeiro”.	79
4.10	Resultados da estimação dos parâmetros dos modelos, após o experimento 1, com o uso de θ^{est} e tendo o Modelo I como o “modelo verdadeiro”.	79
4.11	Dados “pseudo experimentais” gerados pelo Modelo I com θ^{est} para o 2º experimento.	81
4.12	Resultados da avaliação dos modelos, após o experimento 2, com o uso de θ^{est} e tendo o Modelo I como o “modelo verdadeiro”.	81
4.13	Resultados da estimação dos parâmetros dos modelos, após o experimento 2, com o uso de θ^{est} e tendo o Modelo I como o “modelo verdadeiro”.	82

4.14	Direções de expansão dos eixos característicos da região de confiança dos parâmetros.	83
4.15	Conjuntos de parâmetros expandidos na direção 1a considerando o Modelo I como o “modelo verdadeiro”	84
4.16	Resultados da avaliação dos modelos, no experimento 2, com o uso de θ_{1a_4} e tendo o Modelo I como o “modelo verdadeiro”.	85
4.17	Resultados da estimação dos parâmetros dos modelos com o uso de θ_{1a_4} e tendo o Modelo I como o “modelo verdadeiro”.	85
4.18	Resultados da avaliação dos modelos, após o experimento 2, com o uso de θ_{1a_5} e tendo o Modelo I como o “modelo verdadeiro”.	87
4.19	Resultados da avaliação dos modelos, após o experimento 10, com o uso de θ_{1a_5} e tendo o Modelo I como o “modelo verdadeiro”.	88
4.20	Conjuntos de parâmetros expandidos na direção 1b considerando o Modelo I como o “modelo verdadeiro”.	88
4.21	Conjuntos de parâmetros expandidos na direção 2a considerando o Modelo I como o “modelo verdadeiro”.	89
4.22	Resultados da avaliação dos modelos, após o experimento 10, com o uso de θ_{2a} e tendo o Modelo I como o “modelo verdadeiro”.	90
4.23	Conjuntos de parâmetros expandidos na direção 2b considerando o Modelo I como o “modelo verdadeiro”.	91
4.24	Conjuntos de parâmetros expandidos na direção 3a considerando o Modelo I como o “modelo verdadeiro”.	92
4.25	Conjuntos de parâmetros expandidos na direção 3b considerando o Modelo I como o “modelo verdadeiro”.	92
4.26	Conjuntos de parâmetros expandidos na direção 4a considerando o Modelo I como o “modelo verdadeiro”.	93
4.27	Conjuntos de parâmetros expandidos na direção 4b considerando o Modelo I como o “modelo verdadeiro”.	93
4.28	Parâmetros do Modelo II e os seus eixos correspondentes da região de confiança paramétrica.	95
4.29	Conjuntos de parâmetros nos limites da R.C. considerando o Modelo II como o “modelo verdadeiro”.	97
4.30	Dados “pseudo experimentais” gerados pelo Modelo II com θ^{est} para o 1º experimento.	97
4.31	Resultados da avaliação dos modelos, após o experimento 1, com o uso de θ^{est} e tendo o Modelo II como o “modelo verdadeiro”.	98
4.32	Resultados da estimação dos parâmetros dos modelos, após o experimento 1, com o uso de θ^{est} e tendo o Modelo II como o “modelo verdadeiro”.	99

4.33	Dados “pseudo experimentais” gerados pelo Modelo II com θ^{est} para o 2 ^o experimento.	100
4.34	Resultados da avaliação dos modelos, após o experimento 2, com o uso de θ^{est} e tendo o Modelo II como o “modelo verdadeiro”.	101
4.35	Resultados da estimação dos parâmetros dos modelos, após o experimento 2, com o uso de θ^{est} e tendo o Modelo II como o “modelo verdadeiro”.	102
4.36	Conjuntos de parâmetros expandidos na direção 1a considerando o Modelo II como o “modelo verdadeiro”.	103
4.37	Resultados da avaliação dos modelos, após o experimento 3, com o uso de θ_{1a8} e tendo o Modelo I como o “modelo verdadeiro”.	103
4.38	Resultados da estimação dos parâmetros dos modelos com o uso de θ_{1a8} e tendo o Modelo II como o “modelo verdadeiro”.	104
4.39	Resultados da avaliação dos modelos, após os experimentos 2 e 10, com o uso de θ_{1a9} e tendo o Modelo II como o “modelo verdadeiro”.	105
4.40	Conjuntos de parâmetros expandidos na direção 1b considerando o Modelo II como o “modelo verdadeiro”.	107
4.41	Resultados da avaliação dos modelos, após o experimento 3, com o uso de θ_{1b} e tendo o Modelo II como o “modelo verdadeiro”.	108
4.42	Resultados da avaliação dos modelos, após o experimento 5, com o uso de θ_{1b} e tendo o Modelo II como o “modelo verdadeiro”.	109
4.43	Resultados da avaliação dos modelos, após o experimento 10, com o uso de θ_{1b1} e tendo o Modelo II como o “modelo verdadeiro”.	111
4.44	Conjuntos de parâmetros expandidos na direção 2a considerando o Modelo II como o “modelo verdadeiro”.	112
4.45	Resultados da avaliação dos modelos, após o experimento 10, com o uso de θ_{2a} e tendo o Modelo II como o “modelo verdadeiro”.	112
A.1	Conjuntos de parâmetros expandidos na direção 2b considerando o Modelo II como o “modelo verdadeiro”.	133
A.2	Conjuntos de parâmetros expandidos na direção 3a considerando o Modelo II como o “modelo verdadeiro”.	134
A.3	Conjuntos de parâmetros expandidos na direção 3b considerando o Modelo II como o “modelo verdadeiro”.	134
A.4	Conjuntos de parâmetros expandidos na direção 4a considerando o Modelo II como o “modelo verdadeiro”.	135
A.5	Conjuntos de parâmetros expandidos na direção 4b considerando o Modelo II como o “modelo verdadeiro”.	135

Lista de Símbolos

Símbolos Latinos

a_k	Coefficiente do polinômio que aproxima a distribuição de tamanhos do polímero vivo
aa_k	Coefficiente do polinômio que aproxima a distribuição de tamanhos do polímero morto
b	Ramo de comprimento de cadeia longa ou sua quantidade
B	Matriz de sensibilidade
C	Catalisador ativado ou sua quantidade em mol
D	Discriminante
D	Matriz dos vetores característicos
F_{\min}	Valor mínimo da função objetivo
F_{obj}	Função objetivo
g	Fator de contração
GL	Graus de liberdade
H	Matriz Hessiana
I	Matriz identidade
k_1	Constante cinética de iniciação
k_p	Constante cinética de propagação
k_t	Constante cinética de transferência para o monômero

k_b	Constante cinética de reincorporação pela insaturação interna
k_{tp}	Constante cinética de transferência para o polímero
M	Monômero ou sua quantidade em mol
NE	Número de experimentos
NK	Número de pontos de colocação ortogonal
NP	Número de parâmetros
NX	Número de variáveis independentes
NY	Número de variáveis dependentes
P_i	Cadeia viva de polímero de tamanho i ou sua quantidade em mol
PM_i	Peso molecular da espécie i
P_m	Probabilidade relativa do modelo m
q, qq	Probabilidade de propagação
Q_i	Cadeia morta de polímero de tamanho i ou sua quantidade em mol
R_g	Raio de giro
r_i	Semi-eixo da elipse
S	Entropia
s	Ponto de colocação ortogonal da aproximação polinomial que representa a distribuição do polímero vivo
ss	Ponto de colocação ortogonal da aproximação polinomial que representa a distribuição do polímero morto
t	Tempo
t_α	Distribuição t-Student
u_α	Valor dependente do nível de confiança
V	Volume da fase líquida
\mathbf{V}	Matriz de covariâncias experimental
V_0	Volume intersticial

V_m	Matriz de covariâncias de predição do modelo m
V_p	Volume de poros
V_R	Volume do reator
V_y	Matriz de covariância experimental
V_z	Matriz de covariância dos desvios de \mathbf{z}
\mathbf{x}	Vetor de variáveis independentes
\mathbf{y}	Vetor de variáveis dependentes
\mathbf{z}	Vetor de variáveis dependentes e independentes

Símbolos Gregos

α	Nível de confiança
β_i	Vetor de parâmetros
γ	Vetor de elementos da expansão dos parâmetros
ϵ	Erro do parâmetro
ε	Fator estrutural que determina o tipo de ramificação
θ	Vetor de parâmetros
θ^{est}	Vetor de parâmetros estimados
θ_0	Vetor de parâmetros localizados no centro da região de confiança
λ_0	Momento da distribuição de massas molares do polímero morto de ordem 0
λ_1	Momento da distribuição de massas molares do polímero morto de 1 ^a ordem
λ_2	Momento da distribuição de massas molares do polímero morto de 2 ^a ordem
λ_3	Momento da distribuição de massas molares do polímero morto de 3 ^a ordem

μ_0	Momento da distribuição de massas molares do polímero vivo de ordem 0
μ_1	Momento da distribuição de massas molares do polímero vivo de 1 ^a ordem
μ_2	Momento da distribuição de massas molares do polímero vivo de 2 ^a ordem
π	Densidade de probabilidade
ρ_M	Densidade do monômero
σ	Desvio padrão
σ^2	Variância
ϕ_m	probabilidade absoluta do modelo m
χ^2	Distribuição chi ²
ω	Valor característico
Ω	Matriz diagonal de valores característicos

Abreviaturas

¹³ C RMN	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de C 13
DCQ	Distribuição de composições químicas
DMM	Distribuição de massas molares
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
GPC	Cromatografia de permeação em gel
IPD	Índice de polidispersão
LS	Dispersão de luz
MALS	Espalhamento de luz multi-ângulo
MS	Espectrômetros de massa

RCC	Ramificações de cadeias curtas
RCL	Ramificações de cadeias longas
RI	Índice de refração
SEC	Cromatografia de exclusão por tamanho
VIS	Viscosímetros

Capítulo 1

Introdução

A vida na sociedade moderna foi modelada pela grande variedade de produtos poliméricos. A impressionante versatilidade destes materiais em termos das propriedades finais é devida à variedade e à complexidade da microestrutura do material polimérico, que inclui o polímero e seus aditivos (ASUA *et al.*, 2007).

Os polímeros são materiais de origem natural (como a celulose e a borracha natural) ou artificial (ou sintéticos), de natureza orgânica ou inorgânica, constituídos por misturas de macromoléculas, que são resultantes da combinação química de um grande número de pequenas moléculas. Essas muitas pequenas moléculas são conhecidas como monômeros e as reações que promovem as combinações destas moléculas são denominadas polimerizações. Em uma única macromolécula podem existir centenas, milhares ou muito mais moléculas de monômeros unidas por ligações covalentes (ODIAN, 2004). No polímero, a unidade resultante de reação do monômero é chamada de mero. A Figura 1.1 apresenta, por exemplo, a estrutura de uma cadeia polimérica ramificada.

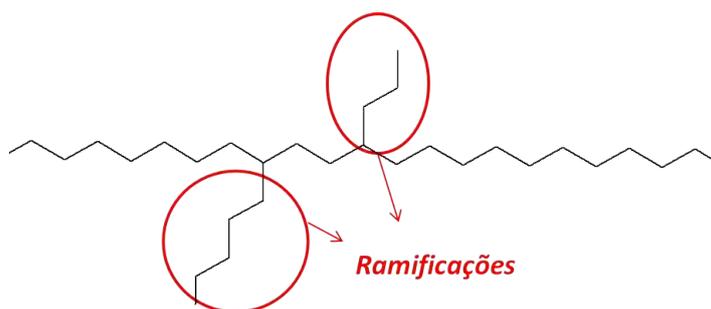


Figura 1.1: Cadeia polimérica com ramificações.

Os polímeros ramificados estão entre os polímeros mais importantes atualmente, englobando espécies químicas distintas como as poliolefinas e os polissacarídeos. A existência de ramificações, mesmo que em baixas concentrações, exerce forte influência nas propriedades mecânicas, adesivas e viscosas do material (GABORIEAU e CASTIGNOLLES, 2011). Por conta disso, nos últimos anos, tem-se observado

um elevado interesse sobre materiais que apresentam ramificações de cadeias longas (RCL), como no caso de poliolefinas produzidas por metalocenos e catalisadores do final da série dos metais de transição da tabela periódica (“late transition metals”) (FERREIRA JR. *et al.*, 2010b; MECKING, 2001). Esses metais são mais tolerantes a grupos funcionais por apresentarem natureza menos oxofílica, quando comparados aos metais de transição da esquerda da tabela (“early transition metals”). Além disso, os “late transition metals” são capazes de gerar estruturas moleculares peculiares em poliolefinas, como estruturas únicas de ramos. Por isso, descobertas recentes de catalisadores à base de metais do final da série dos metais de transição representam um grande avanço para a polimerização de olefinas (BRITOVSEK *et al.*, 1999; MECKING, 2001).

Sabe-se que as poliolefinas com distribuição de composições químicas (DCQ) e distribuição de massas molares (DMM) estreitas, contendo baixas quantidades de RCL, têm excelentes propriedades mecânicas e reológicas, o que as tornam bastante atrativas para aplicações comerciais (NELE *et al.*, 2003; SOARES, 2004). Dentre essas propriedades, podem ser citadas (YANG *et al.*, 2010):

- ☞ redução do inchamento do polímero ao sair da extrusora;
- ☞ maior resistência do polímero fundido;
- ☞ aumento das interações intercadeias, evitando a formação de microfissuras que deixam trincas e rachaduras no material, resultando em aumento da resistência ao microfissuramento sob tensão;
- ☞ maior estabilidade de bolha;
- ☞ orientação das cadeias, com formação de lamelas no filme polimérico, que melhoram as propriedades mecânicas do filme;

As características típicas de polímeros aleatoriamente ramificados são:

- ☞ o alargamento da distribuição de massas molares em relação à correspondente distribuição obtida sem a presença de ramificações;
- ☞ quantidade substancial de moléculas lineares, mesmo que em amostras altamente ramificadas.

O polibutadieno gerado via catalisadores de neodímio, cobalto e níquel apresenta melhores propriedades de processabilidade, por conta da presença de ramos de cadeias longas, mesmo que em baixas concentrações (FERREIRA JR. *et al.*, 2010a). Isso incentiva o desenvolvimento de materiais ramificados.

A geração de poliolefinas com diversos tipos de ramos e estruturas topológicas em diferentes processos de polimerização (lama, massa, solução e fase gás) é bem sucedida com o emprego de catalisadores metalocênicos e de metais do final da série dos metais de transição.

Mecanismos cinéticos que descrevem a formação de RCL em polimerizações por coordenação são basicamente os mesmos e, majoritariamente, incluem a etapa da reincorporação de macromônmeros pela ligação dupla terminal (HAMIELEC e SOARES, 1996; NELE e SOARES, 2002; SOARES, 2004) ou pelas insaturações internas (FERREIRA JR. *et al.*, 2010b; MANUIKO *et al.*, 2010). Um outro mecanismo bastante discutido na literatura é aquele que envolve a formação de RCL por meio da transferência de cadeia para o polímero em polimerizações via radicais livres (HUTCHINSON, 2001; KIPARISSIDES, 1996; TOBITA, 2001).

Apesar de já haver muito progresso no estudo sobre a natureza química e o mecanismo de formação de ramificações longas, caracterizar quantitativamente esse tipo de ramificação em polímeros constitui um grande desafio, principalmente pelo fato desses ramos existirem em quantidades extremamente baixas. A técnica de caracterização de polímeros mais comum disponível para pesquisa é a cromatografia de permeação em gel (GPC). Os métodos de calorimetria diferencial de varredura (DSC), de GPC acoplado a detectores funcionais específicos e de reologia são comumente empregados para a determinação da frequência de ramos. Apesar de serem bastante sensíveis à presença de ramos, eles só fornecem informações qualitativas a respeito do grau de ramificação. A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (^{13}C RMN) é uma das poucas técnicas capazes de fornecer valores quantitativos relacionados ao conteúdo de ramos, ainda que calculados como médias para todas as moléculas presentes (KLIMKE *et al.*, 2006).

A caracterização quantitativa da frequência de ramos de cadeias longas, apesar das técnicas disponíveis, ainda constitui um desafio a ser desvendado. Um modo alternativo de obter essa informação é pelo uso da modelagem. A modelagem de reações de polimerização por coordenação de olefinas, que produzam ramos, pode vir a ajudar na compreensão dos fenômenos que ocorrem nesses sistemas reacionais. Além disso, quando auxiliada por poucos dados experimentais, poderia ainda esclarecer as características que devem ser esperadas dos materiais produzidos.

Tendo em vista a grande influência das ramificações de cadeias longas sobre as propriedades poliméricas, surge uma pergunta relevante: é possível discriminar modelos de ramificação, obtidos de distintos mecanismos cinéticos, com o uso de dados somente medidos por GPC convencional?

Quando o pesquisador possui mais do que um modelo para representar o mesmo processo, ele precisa saber qual é o modelo mais adequado para a representação dos dados experimentais. A adequabilidade do modelo está relacionada com a incerteza

experimental, de modo que um modelo adequado é aquele que prediz dados dentro da faixa dos erros do experimento. Pelo procedimento de estimação de parâmetros, cada modelo será, ao final da estimação, analisado estatisticamente. Se apenas um único modelo for capaz de representar as medidas disponíveis dentro da precisão dos dados experimentais, ele é o modelo escolhido (SCHWAAB e PINTO, 2011).

No entanto, nem sempre os dados experimentais disponíveis permitem a discriminação dos modelos rivais. Nesta situação, são requeridos mais experimentos, tendo em vista que experimentos adicionais podem elevar a confiança nos valores dos parâmetros e, assim, diminuir a incerteza associada a esses valores (ALBERTON, 2010).

O objetivo principal desta dissertação é verificar a viabilidade de discriminação de três modelos de ramificação que descrevem a polimerização do butadieno com o uso de um catalisador de Nd de sítio único utilizando somente dados de GPC através das técnicas de estimação de parâmetros, discriminação de modelos e planejamento sequencial de experimentos. Contudo, o trabalho não está limitado a esse sistema reacional, tendo o objetivo de entender que condições são requeridas para que seja possível discriminar modelos de ramificação usando apenas dados de GPC. Isso permite certamente simplificar o processo de modelagem e de caracterização dos dados experimentais.

Esta dissertação está estruturada como descrito a seguir. No Capítulo 2 é feita uma revisão sobre a síntese e caracterização de polímeros, os mecanismos propostos para formação das ramificações de cadeias longas, a modelagem dos sistemas que envolvem a produção de RCL, o procedimento de estimação de parâmetros e as técnicas de discriminação de modelos. No Capítulo 3 é desenvolvida a modelagem utilizada na dissertação e são descritos os procedimentos numéricos para a solução do modelo. O esquema do procedimento de discriminação também é apresentado. No Capítulo 4 os modelos propostos foram validados com dados encontrados na literatura. Além disso, os resultados da discriminação dos modelos são apresentados e discutidos. Nos casos em que não ocorreu a discriminação, foram apresentadas novas propostas que viabilizem a discriminação dos modelos restantes, como a obtenção de dados de frequência de ramificação ou a curva de distribuição de massas molares fornecida também pela cromatografia de permeação em gel (GPC). No Capítulo 5 são apresentadas as principais conclusões obtidas. Finalmente, são feitas sugestões para futuros trabalhos.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica e Teórica

2.1 Conceitos Básicos

Etimologicamente, a palavra polímero é originada do grego: *poli*, cujo significado é “muitos”, e *meros*, que significa “partes”. Desse modo, o polímero é formado por muitos meros, que são as unidades básicas constituintes da cadeia (LUCAS *et al.*, 2001).

Uma classificação dos polímeros bastante utilizada é baseada no processo com que eles são produzidos; ou seja, pelo tipo de reação de polimerização. Reações em cadeia envolvem no mínimo duas etapas cinéticas (iniciação e propagação) e ocorrem com a adição de um mero de cada vez à cadeia. Reações em etapas ocorrem quando grupos funcionais reativos presentes nos monômeros reagem para formar as cadeias poliméricas.

A polimerização em cadeia também é conhecida como polimerização por adição. Nos sistemas mais comuns de polimerização, existem quatro tipos básicos de etapas cinéticas: iniciação, propagação, transferência de cadeia e terminação.

As reações de polimerização por adição mais conhecidas são:

- polimerização via radicais livres, cuja espécie ativa é um radical livre;
- polimerização iônica, cuja espécie ativa é um carbo-íon, podendo ser
 - catiônica;
 - aniônica;
- polimerização por coordenação, cuja espécie ativa é usualmente um sítio metálico.

Na polimerização em etapas, geralmente considera-se que a reatividade dos grupos funcionais, usualmente localizados nas extremidades da cadeia polimérica

em crescimento, é equivalente à reatividade do mesmo grupo funcional presente na molécula de monômero. Desse modo, os grupos funcionais reagem com igual probabilidade com moléculas de tamanhos variados. Conseqüentemente, as massas molares são baixas no início da reação polimérica e crescem no decorrer do tempo (COUTINHO e OLIVEIRA, 2006), como pictoricamente descrito abaixo.



Entretanto, existem outros modos de se classificar o material polimérico. Dentre esses modos, podem ser citadas as classificações que se baseiam (ASKELAND e PHULÉ, 2011):

- ☞ na estrutura molecular;
- ☞ na família química;
- ☞ no comportamento mecânico e térmico;
- ☞ no desempenho mecânico;
- ☞ no grau de ramificação e arquitetura dos ramos.

Há diversas características que influenciam as propriedades dos polímeros, como a presença de ramificações de cadeias curtas e longas, o comprimento da ramificação e a distribuição de frequência de ramos. Essas características influenciam simultaneamente as propriedades finais dos polímeros, de maneira que o estudo da influência individual de cada um desses fatores não constitui uma tarefa fácil (KOLODKA *et al.*, 2004). De fato, os polímeros ramificados são caracterizados não somente pelo grau de ramificação, mas também pela topologia das ramificações, pela distribuição das massas molares dos ramos e pela distribuição de massas molares das cadeias poliméricas (GABORIEAU e CASTIGNOLLES, 2011).

Níveis extremamente baixos de ramificações de cadeias longas podem exercer uma grande influência no comportamento viscoelástico de poliolefinas. Além da viscosidade, por exemplo, a presença de ramificações de cadeias longas afeta a resistência do polímero ao microfissuramento sob tensão em operações de moldagem por sopro (KOLODKA *et al.*, 2004).

Em polietilenos, a presença de ramificações de cadeias longas pode melhorar consideravelmente o comportamento do polímero em processos industriais de transformação (SEPPALA *et al.*, 2002). O desenvolvimento de polímeros com quantidades dispersas de ramificações de cadeias longas é suficiente para melhorar a moldagem de polietilenos fundidos da forma desejada.

Apesar de já haver muito progresso no estudo sobre a natureza química e o mecanismo de formação de ramificações longas, caracterizar quantitativamente esse tipo de ramificação em polímeros tem constituído um grande desafio.

Tradicionalmente, existem três métodos para a determinação de ramificações longas em poliolefinas:

- técnicas de reologia;
- técnicas de cromatografia por permeação em gel (GPC) com múltiplos (usualmente três) detectores (índice de refração, viscosidade, espalhamento de luz multi-ângulo);
- técnicas de espectroscopia de ressonância magnética nuclear (^{13}C RMN)

Técnicas de reologia e de espectroscopia de ressonância magnética nuclear avaliam frequências médias de ramificações de cadeias longas para todo o polímero, enquanto técnicas de GPC, quando acoplado a detectores funcionais específicos, fornecem informações sobre a distribuição de ramificações longas, acopladas ou não às distribuições de massa molar (SUÁREZ e COTO, 2013).

2.2 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

O método de cromatografia de permeação em gel (GPC) ou cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) domina a caracterização de polímeros ramificados. Essa técnica surgiu no final dos anos cinquenta e, ao longo do tempo, foram sendo desenvolvidos equipamentos para serem aplicados em conjunto com o SEC, como detectores de dispersão de luz (LS), viscosímetros (VIS) e, mais recentemente, espectrômetros de massa (MS) (GABORIEAU e CASTIGNOLLES, 2011; GRUENDLING *et al.*, 2009).

Para que seja realizada uma separação por SEC de forma adequada, os seguintes pré-requisitos precisam ser atendidos (GABORIEAU e CASTIGNOLLES, 2011):

- completa dissolução da amostra no solvente;
- não ocorrência de interação da amostra com a fase estacionária;
- ausência de degradação da amostra por cisalhamento;
- uso de concentração apropriada na solução de injeção.

A técnica de GPC faz uso, como fase estacionária, de gel polimérico não iônico, com alta porosidade, sendo amplamente utilizada para a determinação simultânea

das massas molares médias numérica e ponderal (\overline{M}_n e \overline{M}_w) e da distribuição de massas molares (LUCAS *et al.*, 2001).

Nesse tipo de cromatografia, a separação ocorre somente por causa do tamanho molecular, que corresponde ao volume hidrodinâmico (volume efetivo ocupado pela macromolécula no meio solvente) (GABORIEAU e CASTIGNOLLES, 2011; LUCAS *et al.*, 2001). As colunas são preenchidas por partículas com poros de variados tamanhos. O volume de poros (V_p), correspondente ao volume preenchido pela fase móvel estacionada nos poros, somado ao volume intersticial (V_0), referente ao volume ocupado pela fase móvel circulando entre as partículas, forma o volume total da fase móvel (LUCAS *et al.*, 2001). O princípio de separação por GPC está ilustrado na Figura 2.1.

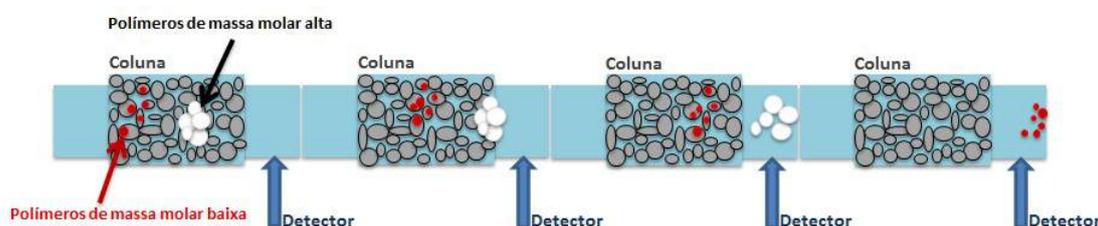


Figura 2.1: Princípio de separação por GPC (adaptado de OROPEZA (2011)).

Quando se injeta na coluna uma solução com moléculas poliméricas de variados tamanhos, as moléculas são arrastadas pelo solvente (fase móvel) se possuem tamanho maior do que o tamanho dos poros do recheio da coluna. O volume de eluição correspondente a essas moléculas é o próprio volume V_0 , sendo eluídas primeiro. As moléculas muito pequenas difundem nos poros do recheio e exigem uma quantidade maior de solvente para que sejam eluídas da coluna. O volume de eluição dessas moléculas corresponde ao volume total da fase móvel $V_0 + V_p$; logo, são eluídas por último. As moléculas de tamanho intermediário difundem somente em alguns poros e apresentam volume de eluição entre V_0 e $V_0 + V_p$.

Um gráfico pode ser construído relacionando o logaritmo do tamanho molecular em função do volume de eluição, como apresentado na Figura 2.2. As moléculas muito grandes eluem em um volume equivalente ao limite de exclusão, enquanto as moléculas muito pequenas eluem por último, visto que difundem nos poros do recheio da coluna. Polímeros com o mesmo volume hidrodinâmico eluem no mesmo tempo de retenção ou volume de eluição.

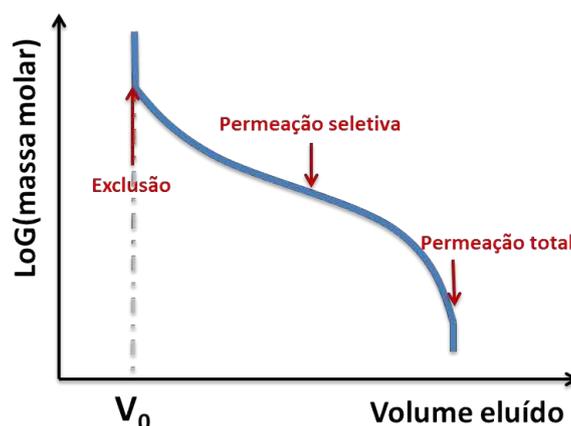


Figura 2.2: Logaritmo da massa molar como função do volume de eluição em uma cromatografia de exclusão por tamanho (adaptado de LUCAS *et al.* (2001)).

Em um GPC convencional, sem uso de múltiplos detectores acoplados, as massas molares de cada fração são determinados por meio de uma curva de calibração construída com auxílio de padrões bem definidos e com distribuição estreita de massa molar. Se o GPC for acoplado a detectores funcionais específicos, a caracterização das cadeias poliméricas pode melhorar significativamente, com determinação não somente da distribuição de massas molares, mas também da distribuição das ramificações (TRIBE *et al.*, 2006).

O objetivo do uso do detector, em métodos cromatográficos líquidos, é monitorar o efluente da coluna em tempo real, fornecendo o sinal por conta da presença da amostra no fluxo da fase móvel. A seguir, estão listados alguns tipos característicos de detectores (LUCAS *et al.*, 2001):

- ☞ índice de refração (refratômetro diferencial - RI);
- ☞ espectrômetro de infravermelho;
- ☞ espectrômetro de ultravioleta (espectrofotômetro de ultravioleta/visível);
- ☞ viscosímetro (VIS);
- ☞ espalhamento de luz (LS);
- ☞ espalhamento de luz multi-ângulo (MALS);
- ☞ fluorescência.

Os detectores de espalhamento de luz e viscosimétrico, combinados com o GPC, são capazes de medir parâmetros que podem ser relacionados à frequência de ramificações longas presentes na cadeia polimérica. A combinação do GPC com o detector LS oferece vantagens adicionais, devido à possibilidade de determinar

tanto a distribuição de massas molares quanto a dimensão molecular em solução, em termos da média aritmética dos quadrados do raio de giro (R_g) (SUÁREZ e COTO, 2013). Porém, dependendo da massa molar e da frequência de ramificação dos materiais poliméricos, esses métodos podem não ser vantajosos (TRIBE *et al.*, 2006). A combinação de \overline{M}_w e R_g pode ser usada para a obtenção de informações relativas à forma da cadeia polimérica e à distribuição de ramificações, dependendo do tamanho e massas molares.

A combinação dos três detectores (RI, VIS, LS) é empregada para a medição tanto da massa quanto do tamanho molecular. A partir dessas informações, obtêm-se a frequência de ramificações longas como função da massa molar.

A determinação da frequência de ramificações longas em macromoléculas, geralmente é realizada por meio da comparação do comportamento do polímero ramificado em relação ao comportamento de um polímero linear quimicamente análogo ao primeiro (ou seja, com a mesma fórmula química). Em comparação com o polímero linear, o material ramificado é mais compacto e, como consequência, apresenta:

- ☞ menor volume hidrodinâmico;
- ☞ menor raio de giro (R_g);
- ☞ viscosidade intrínseca mais baixa (η).

Para uma mesma massa molar, R_g decresce com o aumento do grau de ramificação (PODZIMEK e VLCEK, 2001). Assim, a comparação de valores de R_g com valores de massas molares pode fornecer informação sobre o grau de ramificação. Conhecendo-se η , medida pelo método GPC/ Viscosimétrico (GPC-VIS), ou R_g , determinado pelo sistema GPC/ Espalhamento de luz (GPC-LS), dos polímeros ramificado e linear quimicamente análogos, é possível inferir o grau de ramificação por meio do cálculo da diferença entre os valores medidos para os diferentes polímeros (TRIBE *et al.*, 2006). Dependendo da propriedade medida, pode-se construir dois tipos de gráficos para o polímero ramificado e para o polímero linear quimicamente análogo:

- ☞ Gráfico de Mark-Houwink: $\log(\eta)$ em função de $\log(\overline{M}_w)$
- ☞ Gráfico de conformação: $\log(R_g)$ em função de $\log(\overline{M}_w)$

Utilizando somente o método GPC com o detector multi-ângulo de espalhamento de luz (GPC-MALS), obtêm-se os gráficos de conformação e da massa molar como função do volume de eluição (PODZIMEK e VLCEK, 2001), que relacionam a massa molar com a dimensão molecular.

O índice de ramificação, determinado pelo GPC-MALS, também denominado, segundo BURCHARD (1999), fator de contração (g), pode ser calculado a partir dos valores de R_g dos polímeros linear e ramificado de acordo com a equação a seguir:

$$g = \left(\frac{\langle R_g^2 \rangle_b}{\langle R_g^2 \rangle_l} \right)_M \quad (2.1)$$

onde b representa a cadeia ramificada; l corresponde à cadeia linear e M representa que ambos os valores devem ser selecionados a partir de um mesmo valor de massa molar.

A aplicação do clássico método GPC-LS, usado para determinar os valores de \bar{M}_w e R_g , é limitada a polímeros cuja distribuição de massas molares seja estreita, visto que, em amostras com distribuição ampla de massa molar, a média do raio de giro é mais afetada por frações de polímero ramificado de alta massa molar do que pela massa molar média ponderal (\bar{M}_w). Desse modo, o decaimento do valor de R_g resultante da ramificação pode ser parcial ou totalmente compensado pelo aumento do valor de R_g , devido à presença de frações poliméricas ramificadas de alta massa molar. Essa compensação torna a caracterização da ramificação de um polímero polidisperso praticamente impossível por meio do método clássico de cromatografia por permeação em gel acoplado ao detector de espalhamento de luz (GPC-LS) (PODZIMEK e VLCEK, 2001).

Uma alternativa possível é calcular o índice de ramificação (g'), que pode ser determinado por GPC-VIS para cada incremento de volume de eluição como função da viscosidade intrínseca (SUÁREZ e COTO, 2013):

$$g' = \left(\frac{\langle \eta \rangle_b}{\langle \eta \rangle_l} \right)_M \quad (2.2)$$

Os índices de ramificação g e g' relacionam-se na forma (PODZIMEK e VLCEK, 2001):

$$g' = g^\varepsilon \quad (2.3)$$

onde, ε corresponde ao fator estrutural que determina o tipo de ramificação; ou seja, se é constituído por uma estrela regular, ramos aleatórios, pente regular, entre outros (COSTA e DIAS, 2007). Por exemplo, ε é igual a 1,5 quando a estrutura do ramo é tipo pente (TAEKX e TAEX, 1998). Esse fator pode ser usado para correlacionar a estrutura do polímero com as propriedades e comportamento reológico do material (SUÁREZ e COTO, 2013).

A frequência de ramificações de cadeias longas pode ser dada pelo termo λ , que representa o número de ramos longos para cada 1000 átomos de carbono para cada fração do cromatograma, podendo ser calculado segundo a Equação 2.4:

$$\lambda = 1000 \cdot M_0 \frac{B_{3w}}{M_i} \quad (2.4)$$

onde, M_0 representa a massa molar do mero da cadeia, que no caso do polietileno (PE) corresponde à massa molar de $(-\text{CH}_2 - \text{CH}_2-)$; B_{3w} corresponde ao número de ramos por molécula, que pode ser relacionado ao fator g pela relação de Zimm e Stockmayer (SUÁREZ e COTO, 2013; YU *et al.*, 2005; ZIMM e STOCKMAYER, 1949) e M_i representa a massa molar do polímero na fração i .

SUÁREZ e COTO (2013) concluíram que o método GPC-VIS é o mais adequado para polímeros com massa molar entre 30 - 400 Kg/mol. Em valores mais baixos de massa molar, a reprodutibilidade pode ser ruim. Já a técnica GPC-MALS cobre massas molares de valores mais elevados, entre a faixa de 160 - 600 Kg/mol, com boa reprodutibilidade. Para ambas as técnicas, o desvio médio mostrou-se similar.

Segundo PODZIMEK e VLCEK (2001), a combinação de SEC com o detector de espalhamento de luz multi-ângulo (MALS) é um poderoso método para a investigação de ramificações em cadeias poliméricas. Pela técnica de SEC-MALS, pode-se identificar se a estrutura da ramificação é heterogênea, assim como visualizar a forte dependência do fator de contração com a massa molar (SEPPALA *et al.*, 2002).

2.3 Mecanismos de Ramificação

Em polímeros aleatoriamente ramificados, o número de ramos na cadeia aumenta com o aumento da massa molar.

A importância das ramificações de cadeias longas em polímeros já foi bem discutida pela literatura e pela indústria. No entanto, pouco conhecimento se tem sobre como essas ramificações são geradas. Muitos pesquisadores tentam demonstrar cineticamente esse processo e, assim, propõem possíveis mecanismos que tentam explicar a formação de ramos longos. Um desses mecanismos muito bem aceito na literatura é o que envolve a reincorporação do polímero morto pela insaturação terminal (BEIGZADEH *et al.*, 1999, 2001; COSTEUX *et al.*, 2002; NELE e SOARES, 2002; NELE *et al.*, 2003; SIMON e SOARES, 2005; SOARES, 2001, 2002, 2004; WOO *et al.*, 1997; YANG *et al.*, 2010). Nesse caso, polímeros mortos que contêm uma insaturação no final da cadeia, conhecidos como macrômeros ou macromônômeros, quase sempre grupos terminais vinílicos, são reinseridos na cadeia em crescimento, formando um ramo de cadeia longa. A Figura 2.3 ilustra esse mecanismo:

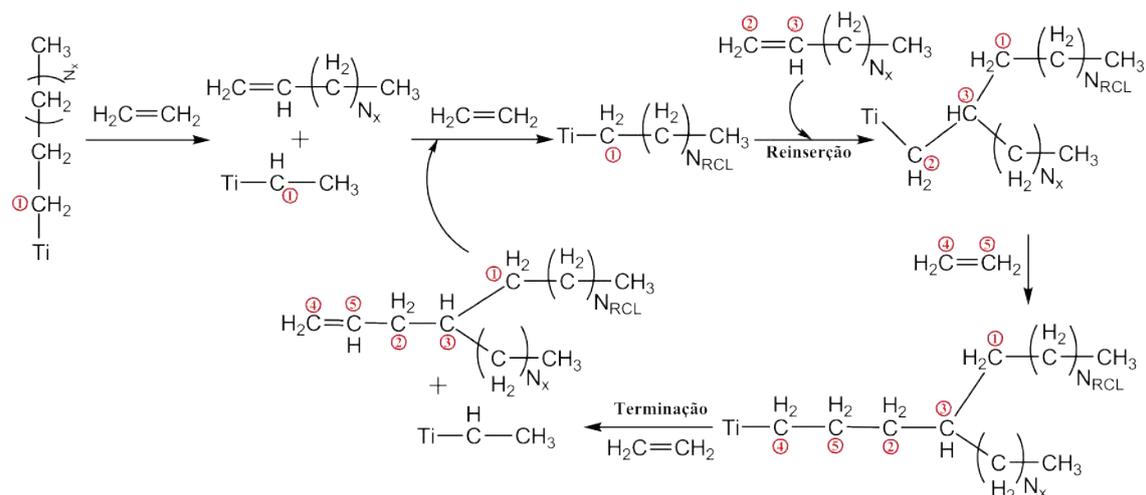
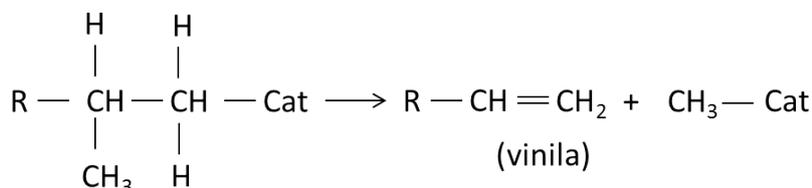
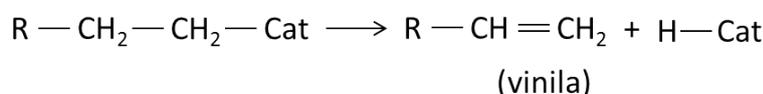


Figura 2.3: Mecanismo de reincorporação do macrômero (adaptado de WOO *et al.* (1997)).

Segundo HAMIELEC e SOARES (1996), já é amplamente aceito que o macromonômero mais efetivo para ser adicionado ao centro ativo do catalisador, gerando um ramo longo trifuncional, é aquele que possui insaturação terminal vinílica, provavelmente devido aos efeitos estéricos. Esse macromonômero pode ser gerado por diversos meios, como os mostrados na Figura 2.4:



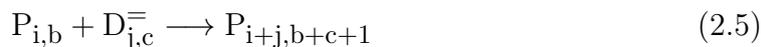
R – Cadeia polimérica; Cat – Sítio catalítico

Figura 2.4: Fontes de insaturação vinila e mecanismos de formação de polímeros mortos com ligação dupla terminal (adaptado de HAMIELEC e SOARES (1996)).

A reincorporação de macrômeros só deve ser esperada quando o catalisador empregado possuir altas atividades para a polimerização de monômeros α -olefínicos longos (FERREIRA JR. *et al.*, 2010b).

FERREIRA JR. *et al.* (2010b) estenderam o conceito de macrômeros para macromoléculas que contêm ligações duplas terminais e/ou ligações internas insaturadas. Desse modo, a formação de ramificações de cadeias longas é possível pela reincorporação do macrômero através da sua ligação insaturada terminal (Equação 2.5), gerando um ramo longo, ou por meio de uma das ligações duplas

internas, produzindo dois ramos longos (Equações 2.6 e 2.7):



onde $P_{i,b}$ corresponde a uma cadeia polimérica viva com tamanho i e b ramos longos; $D_{j,c}^{\equiv}$ representa uma cadeia polimérica morta com ligação dupla terminal, com tamanho j e c ramos longos; $D_{j,c}$ refere-se a um polímero morto com ligações insaturadas apenas internamente.

MANUIKO *et al.* (2010), de modo independente, também estudaram esse mecanismo de reincorporação do macrômero pela insaturação interna, de acordo com a Figura 2.5.

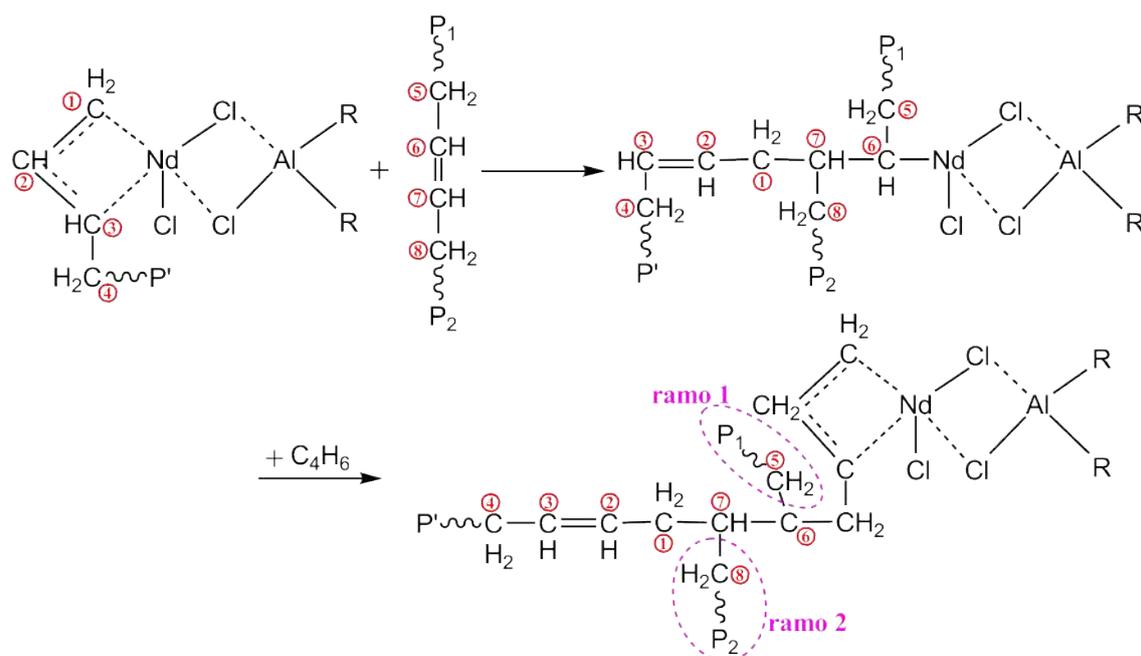


Figura 2.5: Mecanismo de reincorporação do macrômero por insaturação interna (adaptado de MANUIKO *et al.* (2010)).

Na Figura 2.5, a cadeia $P' \sim \text{CH}_2\text{CHCHCH}_2-$ possui comprimento superior aos das cadeias $P_1 \sim \text{CH}_2-$ e $P_2 \sim \text{CH}_2-$ e os dois ramos longos gerados por esse mecanismo estão representados pelos carbonos 5 e 8 ligados às cadeias P_1 (ramo 1) e P_2 (ramo 2) respectivamente.

YANG *et al.* (2010) propuseram um novo mecanismo de formação de ramificações de cadeias longas (Figura 2.6). Esse mecanismo é descrito por eles como uma incorporação de macromonômero *intramolecular*. As observações experimentais

feitas por YANG *et al.* (2010) indicam que o mecanismo intermolecular que procura explicar a formação de ramificações longas, apesar de ser aceito amplamente na literatura, não consegue prever alguns resultados experimentais, como o não aumento do nível de ramificações longas para nenhum dos metallocenos testados com o aumento da temperatura no reator. Era esperado, pelo mecanismo convencional, que, com o decaimento da massa molar do polímero, a concentração do grupo terminal vinílico fosse elevada. Além disso, os grupos vinílicos ficariam com maior mobilidade dentro das regiões amorfas do polímero, o que elevaria os níveis de RCL's; porém, não foi o que observaram experimentalmente. Já o mecanismo de inserção intramolecular mostra-se mais adequado para explicar a formação de RCL's em processos em leito de lama e em fase gasosa, onde o macromonômero encontra-se imobilizado na matriz polimérica assim que é formado (no processo em solução a cadeia polimérica é mais móvel).

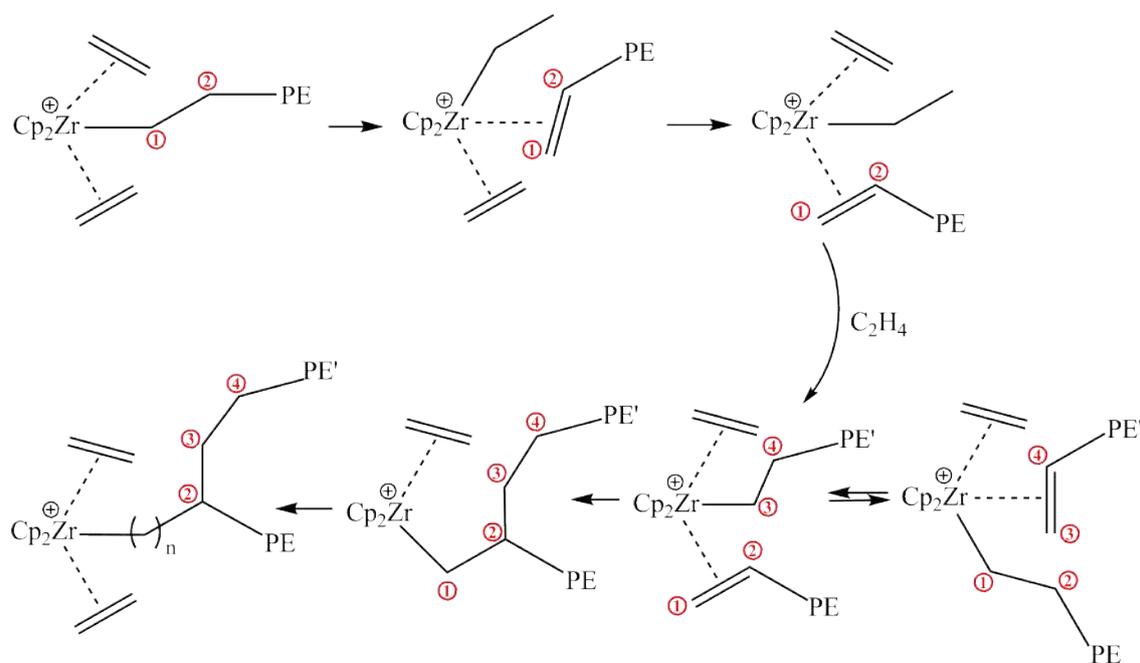
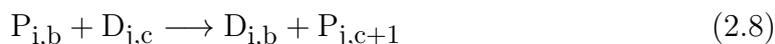


Figura 2.6: Mecanismo intramolecular para a formação de ramificações longas no PE (adaptada de YANG *et al.* (2010)).

De acordo com esse mecanismo, inicialmente a cadeia em crescimento está coordenada com o sítio ativo. Quando a cadeia pára de crescer, ela permanece coordenada ao sítio mesmo que uma nova cadeia cresça nesse mesmo sítio. O macrômero morto volta a crescer no momento em que ele se liga covalentemente à antiga cadeia em crescimento, formando uma ramificação longa e se coordenando com o sítio ativo (YANG *et al.*, 2010), como pode ser observado na Figura 2.6.

Um outro mecanismo cinético bastante discutido na literatura é o que leva à formação de ramos longos por meio da transferência de cadeia para o polímero em reações de polimerização via radicais livres (Equação 2.8) (AHMAD *et al.*, 1998;

HUTCHINSON, 2001; KIPARISSIDES, 1996; PLADIS e KIPARISSIDES, 1998; TOBITA, 2001, 2013), usualmente descrito na forma:



A transferência de cadeia para o polímero é resultado da transferência de um átomo de hidrogênio ligado a um carbono na cadeia polimérica morta para o carbono da cadeia propagante, transferindo, assim, o sítio radicalar de uma cadeia polimérica para outra. Nesse processo, a cadeia, que estava em crescimento, passa a ser uma macromolécula morta. A cadeia que estava morta volta a se propagar a partir do carbono que doou o hidrogênio, gerando uma ramificação longa, como pode ser visualizado na Figura 2.7.

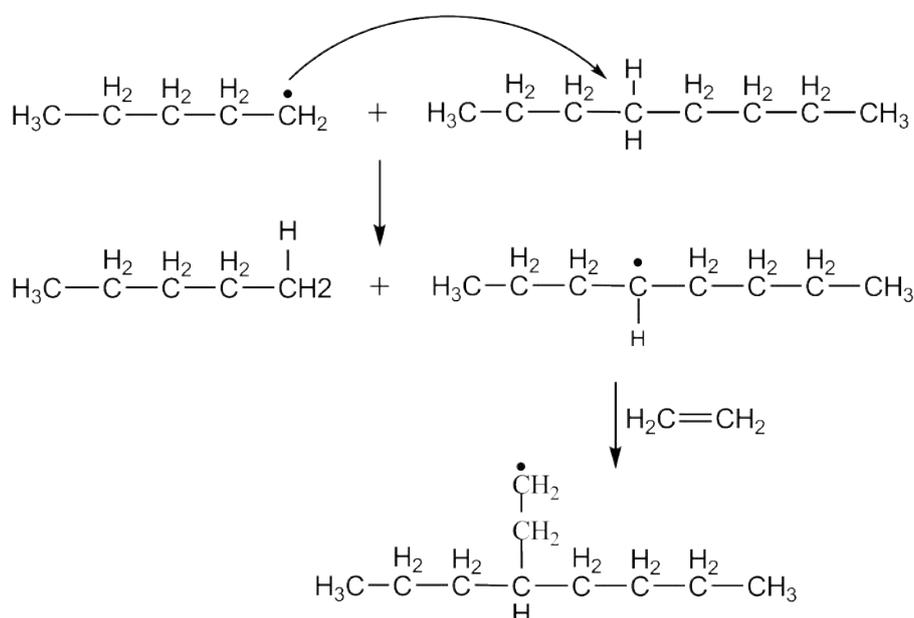


Figura 2.7: Mecanismo de transferência de cadeia para o polímero formando RCL via radical livre.

2.4 Modelagem dos Sistemas

São muitos os modelos matemáticos desenvolvidos para sistemas de polimerização, considerando a formação de ramificações de cadeias longas. Nas duas subseções a seguir, serão apresentados alguns desses modelos matemáticos mais relevantes.

2.4.1 Polimerização por catalisadores Ziegler-Natta homogêneos

BEIGZADEH *et al.* (1999) simularam o estado estacionário da homo e copolimerização de etileno com outras α -olefinas, empregando uma combinação de sistemas catalíticos em um reator CSTR. Foram investigados os efeitos provocados pelas diversas condições do processo e a influência dos parâmetros cinéticos sobre a frequência de ramificações de cadeias longas, massas molares médias, índice de polidispersão e composição de copolímero. Foi possível selecionar as condições de processo e o sistema catalítico mais adequados para gerar poliolefinas com determinadas estruturas químicas.

Um modelo matemático, computacionalmente simples, foi desenvolvido por SOARES (2002) para descrever as populações de cadeias poliméricas que contêm diferentes números de ramificações de cadeias longas geradas com dois catalisadores metalocênicos, sendo que um deles era capaz de gerar cadeias lineares, enquanto o outro era capaz de gerar cadeias lineares e RCL. O modelo faz uso de poucos parâmetros adimensionais que podem ser obtidos via análises de espectroscopia de ^{13}C RMN do polímero feito com cada catalisador individualmente. Esse modelo pode ser empregado para investigar condições de polimerização e combinações de catalisadores que maximizem a formação de determinada população polimérica. Porém, devido à simplicidade, o modelo não pode calcular a massa molar que é responsável por definir importantes propriedades do material.

SIMON e SOARES (2002) desenvolveram um modelo de simulação empregando um sistema de dois catalisadores de sítio único, em que um dos sítios era responsável pela geração de macrômeros, enquanto o outro era responsável pela reincorporação dos macrômeros como ramificações longas. Os autores conseguiram distinguir três tipos de estruturas de cadeias: as lineares, as ramificações tipo pente e as estruturas hiper-ramificadas. As simulações demonstraram como as distribuições de tamanhos de cadeias e grau médio de ramificação variam com variações na razão entre cadeias com ramificações do tipo pente e as cadeias hiper-ramificadas.

BEIGZADEH (2003) desenvolveu um modelo de Monte Carlo para simular a síntese de cadeias de polietileno com ramificações longas, utilizando sistemas com dois sítios catalíticos. Um modelo cinético para representar essa polimerização também foi desenvolvido. A informação fornecida pelo modelo de Monte Carlo complementava os resultados do modelo cinético para o mapeamento da microestrutura da cadeia e a modelagem do reator de polimerização, permitindo relacionar a estrutura polimérica com suas propriedades.

NELE *et al.* (2003) desenvolveram um modelo matemático para investigar a evolução das distribuições de massa molar e de ramificações de cadeias longas em

copolimerizações de α -olefinas com dienos não conjugados, usando catalisadores metalocênicos em reator semi-batelada. Com o modelo, os autores concluíram que esse tipo de copolimerização pode ser empregado para a produção de polímeros altamente ramificados e que a massa molar e a frequência média de ramificações aumentam linearmente com o tempo de reação. Além disso, contrariamente à geração de polímeros lineares por polimerização por coordenação, as propriedades dos copolímeros ramificados produzidos a partir de reações entre olefinas e dienos, dependiam fortemente da distribuição de tempos de residência no reator e da atividade do catalisador.

LO e RAY (2006) desenvolveram um modelo capaz de explicar a formação de ramificações de cadeias curtas geradas pelo mecanismo “*chain-running*”, utilizando um catalisador de níquel-diimina em um processo de polimerização de etileno em fase gasosa em um reator de leito fluidizado.

2.4.2 Polimerização por catalisadores Ziegler-Natta heterogêneos

A modelagem de catalisadores com múltiplos sítios é certamente muito mais complexa e, por isso, mais desafiante do que a de catalisadores homogêneos. No entanto, como a grande maioria dos “*grades*” de poliolefinas comerciais são produzidos com catalisadores Ziegler-Natta e Phillips heterogêneos, existe uma forte motivação para o desenvolvimento de modelos que envolvam esses sistemas catalíticos (SOARES, 2001).

CARVALHO *et al.* (1989) elaboraram um modelo cinético baseado na existência de múltiplos sítios com diferentes reatividades para a copolimerização de olefinas com catalisadores Ziegler-Natta. O modelo desenvolvido considera a formação, iniciação e desativação dos sítios, assim como as transferências espontânea, para o hidrogênio, para o monômero e para compostos organometálicos. O modelo prediz a taxa de polimerização, a composição do copolímero e a distribuição de massas molares do polímero final.

ALSHAIBAN e SOARES (2011) estenderam um modelo matemático, que havia sido previamente desenvolvido por eles (ALSHAIBAN e SOARES, 2009), para a polimerização do propileno com catalisadores de sítio único e de múltiplos sítios, incluindo um novo passo no mecanismo que possibilita transformar reversivelmente sítios a-específicos em específicos. Os autores aplicaram duas técnicas matemáticas: balanços populacionais combinados com o método dos momentos e simulações de Monte Carlo. O modelo mostrou-se adequado para descrever como as distribuições da massa molar, as massas molares médias e a taticidade da resina respondem às mudanças provocadas pela concentração de hidrogênio, de doadores externos e de

propileno para os estados estacionário e dinâmico.

FERREIRA JR. (2009) desenvolveu um modelo matemático dinâmico para a predição da evolução das distribuições de massas molares e de ramificações de cadeias curtas e longas para o 1,3-polibutadieno preparado com um sistema catalítico à base de neodímio. O autor admitiu que as ramificações curtas eram formadas pelo mecanismo “*chain-running*”, enquanto que as ramificações longas eram geradas pela reincorporação de macrômeros. O modelo foi resolvido com a aplicação da técnica de colocação ortogonal adaptativa e de aproximações baseadas na distribuição de Flory, que se mostraram adequadas para a reprodução de dados experimentais.

2.5 Estimação de parâmetros

O procedimento de estimação de parâmetros consiste em encontrar os parâmetros de um modelo de referência, de forma que as predições desse modelo estejam o mais perto possível dos dados experimentais (SCHWAAB e PINTO, 2007). O problema de estimação de parâmetros pode ser dividido em três partes (SCHWAAB e PINTO, 2007):

1. definição da função objetivo;
2. minimização da função objetivo (encontrar o ponto ótimo);
3. interpretação estatística dos parâmetros estimados e da qualidade do modelo.

Em relação à escolha da função objetivo, ela deve respeitar uma métrica segundo a definição dada por KREYSIG (1989). Um espaço métrico é um par (X, d) no qual X é um conjunto de elementos x e d é uma métrica em X que deve satisfazer os seguintes axiomas:

1. d é um número real, finito e não negativo;
2. $d(x, y) = 0 \Leftrightarrow x = y$;
3. $d(x, y) = d(y, x)$;
4. $d(x, y) \leq d(x, z) + d(y, z)$.

x, y e $z \in X$.

2.5.1 O método da Máxima Verossimilhança

A técnica de Máxima Verossimilhança é estatisticamente fundamentada para permitir a definição da função objetivo a ser empregada no procedimento de estimação de parâmetros, consistindo na admissão das hipóteses apresentadas a seguir.

- ∞ Hipótese 1: As distribuições dos erros experimentais, dentro da região da coleta dos dados experimentais, são conhecidas. Considerando que os desvios experimentais apresentem uma distribuição de probabilidades normal, a densidade de probabilidades das variáveis medidas $\pi(\mathbf{z}^e, \mathbf{z}, \mathbf{V}_z)$ assume a forma:

$$\pi(\mathbf{z}^e, \mathbf{z}, \mathbf{V}_z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \det(\mathbf{V}_z)}} e^{-\frac{(\mathbf{z}^e - \mathbf{z})^T \mathbf{V}_z^{-1} (\mathbf{z}^e - \mathbf{z})}{2}} \quad (2.9)$$

onde \mathbf{z} é o vetor que contém as variáveis dependentes e independentes e \mathbf{V}_z refere-se à matriz de covariância dos desvios de \mathbf{z} (SANTOS e PINTO, 1998).

$$\mathbf{z}^T = \begin{bmatrix} \overbrace{x_1^T \dots x_{NE}^T}^{\text{Independentes}} & \underbrace{y_1^T \dots y_{NE}^T}_{\text{Dependentes}} \end{bmatrix} \quad (2.10)$$

$$\mathbf{V}_z = \begin{bmatrix} \nu_{x_1, x_1} & \dots & \nu_{x_1, x_{NE}} & \nu_{x_1, y_1} & \dots & \nu_{x_1, y_{NE}} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \nu_{x_{NE}, x_1} & \dots & \nu_{x_{NE}, x_{NE}} & \nu_{x_{NE}, y_1} & \dots & \nu_{x_{NE}, y_{NE}} \\ \nu_{y_1, x_1} & \dots & \nu_{y_1, x_{NE}} & \nu_{y_1, y_1} & \dots & \nu_{y_1, y_{NE}} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \nu_{y_{NE}, x_1} & \dots & \nu_{y_{NE}, x_{NE}} & \nu_{y_{NE}, y_1} & \dots & \nu_{y_{NE}, y_{NE}} \end{bmatrix} \quad (2.11)$$

Maximizar a Equação 2.9 é o mesmo que minimizar a seguinte função:

$$F_{\text{obj}} = (\mathbf{z}^e - \mathbf{z})^T \mathbf{V}_z^{-1} (\mathbf{z}^e - \mathbf{z}) \quad (2.12)$$

Frequentemente, admite-se que as flutuações experimentais das variáveis independentes (\mathbf{x}) e dependentes (\mathbf{y}) não estão correlacionadas, permitindo modificar a Equação 2.12 para:

$$F_{\text{obj}} = (\mathbf{y}^e - \mathbf{y}(\mathbf{x}, \boldsymbol{\theta}))^T \mathbf{V}_y^{-1} (\mathbf{y}^e - \mathbf{y}(\mathbf{x}, \boldsymbol{\theta})) + (\mathbf{x}^e - \mathbf{x})^T \mathbf{V}_x^{-1} (\mathbf{x}^e - \mathbf{x}) \quad (2.13)$$

- ∞ Hipótese 2: Admite-se que o modelo seja perfeito. Com essa hipótese, as medidas experimentais passam a flutuar em torno dos valores preditos pelo modelo, tendo em vista que este consegue descrever de modo perfeito as

relações entre as variáveis existentes.

De modo genérico, o modelo pode ser definido como:

$$\mathbf{y}^m = \mathbf{f}(\mathbf{x}^m, \boldsymbol{\theta}) \quad (2.14)$$

onde \mathbf{f} representa as equações do modelo; \mathbf{y}^m são as variáveis dependentes calculadas a partir das variáveis independentes \mathbf{x}^m e dos parâmetros $\boldsymbol{\theta}$ do modelo; m denota que o valor é calculado a partir de um modelo.

- ☞ Hipótese 3: Considera-se que os experimentos sejam bem executados. Com essa hipótese, os dados experimentais medidos são aqueles com a máxima probabilidade de ocorrência; logo, o problema de estimação de parâmetros consiste na maximização da função $\pi(\mathbf{z}^e, \mathbf{z}^m, \mathbf{V}_z)$; ou seja, a máxima probabilidade de encontrar os dados experimentais obtidos.

Considerando que as variáveis independentes sejam conhecidas com grande precisão ($\mathbf{x}^m = \mathbf{x}^e$), chega-se na seguinte função objetivo:

$$F_{\text{obj}} = (\mathbf{y}^e - \mathbf{y}^m(\mathbf{x}^e, \boldsymbol{\theta}))^T \mathbf{V}_y^{-1} (\mathbf{y}^e - \mathbf{y}^m(\mathbf{x}^e, \boldsymbol{\theta})) \quad (2.15)$$

Se as variáveis dependentes (y) não estiverem correlacionadas entre si, a matriz de covariância experimental \mathbf{V}_y passa a ser diagonal, conforme:

$$\mathbf{V}_y = \begin{bmatrix} \sigma_{y_1}^2 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \sigma_{y_2}^2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \sigma_{y_{NE}}^2 \end{bmatrix} \quad (2.16)$$

Logo, a função 2.15 é modificada para:

$$F_{\text{obj}} = \sum_{i=1}^{NE} \sum_{j=1}^{NY} \frac{\left(y_{ij}^e - y_{ij}^m(\mathbf{x}_i^e, \boldsymbol{\theta}) \right)^2}{\sigma_{y_{ij}}^2} \quad (2.17)$$

A Equação 2.17 é conhecida como função de mínimos quadrados ponderados (SCHWAAB e PINTO, 2007).

Quando se considera que as variâncias das variáveis de saída são equivalentes em todas as condições experimentais, chega-se à função objetivo de mínimos quadrados

representada pela Equação 2.18 (BARD, 1974):

$$F_{\text{obj}} = \sum_{i=1}^{\text{NE}} \sum_{j=1}^{\text{NY}} \left(y_{ij}^e - y_{ij}^m(\mathbf{x}_i^e, \boldsymbol{\theta}) \right)^2 \quad (2.18)$$

Desse modo, pelo princípio de máxima verossimilhança, os parâmetros do modelo de referência devem ser ajustados de modo que a densidade de probabilidade $\pi(\mathbf{z}^e, \mathbf{z}^m, \mathbf{V}_z)$ seja maximizada conforme (BARD, 1974; SCHWAAB e PINTO, 2007):

$$\boldsymbol{\theta}^{\text{est}} = \max_{\boldsymbol{\theta}} (\mathbf{z}^e, \mathbf{z}^m, \mathbf{V}_z) = \min_{\boldsymbol{\theta}} F_{\text{obj}} \quad (2.19)$$

Minimizar F_{obj} é o mesmo que fazer:

$$\nabla_{\boldsymbol{\theta}} F_{\text{obj}} = \begin{bmatrix} \frac{\partial F_{\text{obj}}}{\partial \theta_1} \\ \frac{\partial F_{\text{obj}}}{\partial \theta_2} \\ \dots \\ \frac{\partial F_{\text{obj}}}{\partial \theta_{\text{NP}}} \end{bmatrix} = \mathbf{0} \quad (2.20)$$

2.5.2 A matriz \mathbf{V}_z

A matriz \mathbf{V}_z é uma medida da variância dos erros experimentais. Geralmente \mathbf{V}_z é totalmente ou parcialmente desconhecida (SANTOS e PINTO, 1998). O procedimento de máxima verossimilhança permite que os elementos não conhecidos da matriz \mathbf{V}_z possam ser estimados juntamente com os parâmetros do modelo de referência. No entanto, o número de elementos desconhecidos de \mathbf{V}_z é grande quando o número de variáveis também o é, o que leva a um aumento da dimensão do problema, tornando a estimação inviável por conta da quantidade de dados experimentais disponíveis, violações de hipóteses assumidas durante a elaboração da função objetivo e erros sistemáticos de modelagem (RLCKER, 1984; SCHWAAB, 2005).

SANTOS e PINTO (1998) mostraram que estimar simultaneamente os parâmetros do modelo e os componentes desconhecidos de \mathbf{V}_z dificulta a minimização da função objetivo, levando a parâmetros sem sentidos físico ou matemático. Quando a correlação dos erros é variável, a função objetivo algumas vezes passa a não possuir ponto de mínimo definido ou então apresenta múltiplos mínimos.

2.5.3 A incerteza paramétrica

A incerteza paramétrica é caracterizada pela matriz de covariância das incertezas paramétricas $\mathbf{V}_{\boldsymbol{\theta}}$, que pode ser obtida a partir dos dados experimentais pela seguinte

relação (BARD, 1974):

$$\mathbf{V}_\theta = \left[\left(\frac{\partial \mathbf{z}}{\partial \boldsymbol{\theta}} \right)^T \mathbf{V}_z^{-1} \left(\frac{\partial \mathbf{z}}{\partial \boldsymbol{\theta}} \right) \right] \quad (2.21)$$

Se as flutuações experimentais das variáveis independentes não estiverem correlacionadas com as flutuações experimentais das variáveis dependentes, anulam-se os termos da matriz \mathbf{V}_z que envolvem a covariância entre x e y , sendo possível modificar a Equação 2.21 para:

$$\mathbf{V}_\theta = \left[\left(\frac{\partial \mathbf{y}^m(\mathbf{x}, \boldsymbol{\theta})}{\partial \boldsymbol{\theta}} \right)^T \mathbf{V}_y^{-1} \left(\frac{\partial \mathbf{y}^m(\mathbf{x}, \boldsymbol{\theta})}{\partial \boldsymbol{\theta}} \right) \right] \quad (2.22)$$

onde, a matriz $\left(\frac{\partial \mathbf{y}^m(\mathbf{x}, \boldsymbol{\theta})}{\partial \boldsymbol{\theta}} \right)$ é chamada de matriz de sensibilidades (\mathbf{B}). Dessa forma, pode-se rescrever a Equação 2.22 como (SCHWAAB e PINTO, 2007):

$$\mathbf{V}_\theta = \left(\mathbf{B}^T \mathbf{V}_y^{-1} \mathbf{B} \right)^{-1} \quad (2.23)$$

2.5.4 Interpretação estatística dos parâmetros estimados e da qualidade da predição do modelo

Terminado o processo de minimização da função objetivo e de obtenção dos parâmetros do modelo, deve-se analisar estatisticamente a qualidade dos resultados. Esta avaliação revela se o modelo é adequado, além de revelar a qualidade dos parâmetros estimados e das predições obtidas (SCHWAAB e PINTO, 2007).

Intervalos de confiança dos parâmetros

A representação da incerteza paramétrica por meio de intervalos de confiança pode ser escrita por:

$$\theta_j^{\text{est}} - \varepsilon_{\theta,j} < \theta_j^{\text{real}} < \theta_j^{\text{est}} + \varepsilon_{\theta,j} \quad (2.24)$$

onde, θ_j^{est} corresponde ao valor estimado do parâmetro, θ_j^{real} é o valor verdadeiro (que é desconhecido) e $\varepsilon_{\theta,j}$ representa o erro do parâmetro.

Para que seja determinado o erro paramétrico, normalmente se considera que os parâmetros possuam distribuição normal. Para este caso, o erro paramétrico pode ser representado por (SCHWAAB e PINTO, 2007):

$$\varepsilon_{\theta,j} = u_\alpha \sigma_{\theta,j} \quad (2.25)$$

onde, u_α é um valor dependente do nível de confiança α , sendo obtido da distribuição normal com média 0 e variância 1.

No entanto, o intervalo de confiança dos parâmetros também pode ser determinado por meio da consideração de que a distribuição paramétrica segue a distribuição t-Student, em que o erro do parâmetro passa a ser (SCHWAAB e PINTO, 2007):

$$\varepsilon_{\theta,j} = t_{\alpha, GL} \sigma_{\theta,j} \quad (2.26)$$

onde, $t_{\alpha, GL}$ é obtido com o grau de confiança α e número de graus de liberdade da estimação calculado por:

$$GL = NE \cdot N_y - N_p \quad (2.27)$$

A Equação 2.26 é essencialmente equivalente à Equação 2.25 para elevados graus de liberdade, pois $t_{\alpha, GL} \rightarrow u_{\alpha}$ quando GL é alto. Já para baixos números de graus de liberdade, a Equação 2.26 apresenta um comportamento mais conservador, assumindo intervalos mais largos.

Região de confiança dos parâmetros

Caracterizar a incerteza dos parâmetros estimados envolve delimitar em torno do ponto de mínimo da função objetivo os valores dos parâmetros que resultam em valores da função objetivo que não podem ser ditos estatisticamente diferentes da função no ponto mínimo. Um modo de determinar a região de confiança dos parâmetros é usar uma aproximação quadrática da F_{obj} em torno do ponto de mínimo, segundo uma expansão em série de Taylor truncada no termo quadrático (SCHWAAB, 2005):

$$F_{obj}(\theta) = F_{obj}(\theta^{est}) + \underbrace{\nabla F_{obj}}_0(\theta - \theta^{est}) + \frac{1}{2}(\theta - \theta^{est})^T \nabla^2 F_{obj}(\theta - \theta^{est}) \quad (2.28)$$

Ao considerar a hipótese de que os desvios entre os valores experimentais e a predição do modelo são pequenos, pode-se aproximar a matriz Hessiana por (SCHWAAB e PINTO, 2007):

$$\mathbf{H} \approx 2\mathbf{V}_{\theta}^{-1} \quad (2.29)$$

Como no ponto de mínimo a primeira derivada da função objetivo em relação aos parâmetros é nula, pode-se rescrever a Equação 2.28 como:

$$F_{obj}(\theta) - F_{obj}(\theta^{est}) = (\theta - \theta^{est})^T \mathbf{V}_{\theta}^{-1} (\theta - \theta^{est}) \quad (2.30)$$

O lado direito da Equação 2.30 representa a equação de uma elipse. Logo, a região de confiança apresenta a forma elíptica. Quando os modelos são lineares nos

parâmetros, essa aproximação quadrática da função objetivo é exata. Como a função objetivo representa uma soma de variáveis normalmente distribuídas, espera-se que ela siga a distribuição χ^2 com $GL=NP$. Desse modo, é possível determinar o limite superior da região, definido pela distribuição χ^2 com NP graus de liberdade e nível de confiança α , segundo:

$$F_{\text{obj}} - F_{\text{obj}}(\boldsymbol{\theta}^{\text{est}}) < \chi_{NP,\alpha}^2 \quad (2.31)$$

ou

$$(\boldsymbol{\theta} - \boldsymbol{\theta}^{\text{est}})^T \mathbf{V}_{\theta}^{-1} (\boldsymbol{\theta} - \boldsymbol{\theta}^{\text{est}}) < \chi_{NP,\alpha}^2 \quad (2.32)$$

Contudo, SCHWAAB *et al.* (2008a) demonstraram que, embora a aproximação elíptica da região de confiança dos parâmetros para modelos não lineares seja muito usada devido à simplicidade, em geral, ao empregar uma forma similar à Equação 2.31, as regiões de confiança paramétrica para esse tipo de modelo não são elípticas. Além disso, o ponto estimado não necessariamente se encontra no centro da região de confiança dos parâmetros do modelo e pode diferir significativamente daqueles obtidos com a aproximação elíptica. As regiões de confiança assumem formas complexas, que podem incluir regiões não convexas e desconexas.

Retornando à consideração de que a distribuição dos parâmetros é normal, as características geométricas da função objetivo ficam armazenadas na matriz de covariância paramétrica \mathbf{V}_{θ} e são melhores visualizadas quando se decompõe \mathbf{V}_{θ} em seus valores e vetores característicos, segundo a Equação 2.33 (ALBERTON, 2010; SCHWAAB e PINTO, 2007)¹.

$$\mathbf{V}_{\theta} = \mathbf{D}\boldsymbol{\Omega}\mathbf{D}^{-1} = \mathbf{D}\boldsymbol{\Omega}\mathbf{D}^T \quad (2.33)$$

Logo, pode-se rescrever a Equação 2.32 como:

$$(\boldsymbol{\theta} - \boldsymbol{\theta}^{\text{est}})^T \mathbf{D}\boldsymbol{\Omega}^{-1}\mathbf{D}^T (\boldsymbol{\theta} - \boldsymbol{\theta}^{\text{est}}) < \chi_{NP,\alpha}^2 \quad (2.34)$$

A multiplicação $(\boldsymbol{\theta} - \boldsymbol{\theta}^{\text{est}})^T \mathbf{D}$ resulta na rotação dos eixos da elipse da região de confiança, uma vez que $(\boldsymbol{\theta} - \boldsymbol{\theta}^{\text{est}})$ correspondem aos eixos da região e os vetores característicos \mathbf{D} representam as direções de inclinação dos eixos da elipse (ALBERTON, 2010). A matriz dos valores característicos $\boldsymbol{\Omega}$ está relacionada com o comprimento de cada direção característica da região de confiança paramétrica (HIMMELBLAU *et al.*, 2001; SCHWAAB e PINTO, 2007).

¹Como \mathbf{V}_{θ} é simétrica e as direções características são ortogonais, pode-se demonstrar que $\mathbf{D}^{-1} = \mathbf{D}^T$ (SCHWAAB e PINTO, 2007).

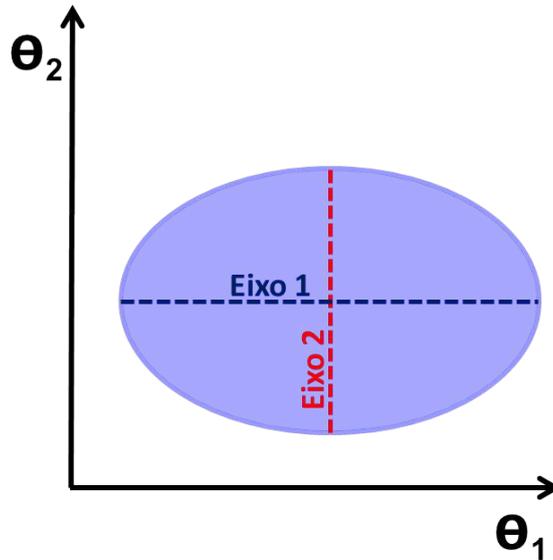


Figura 2.8: Direções dos valores característicos aplicados à região de confiança dos parâmetros quando não há correlação entre os parâmetros.

Na Figura 2.8, o eixo 1 corresponde à direção do vetor característico 1 e o eixo 2, à direção do vetor característico 2. Como a elipse na figura não está inclinada, os vetores característicos apresentam sentido equivalente ao dos eixos originais dos parâmetros. Caso, ela apresentasse uma certa inclinação, significaria que os parâmetros θ_1 e θ_2 estão correlacionados. Quando isso ocorre, os valores que um dos parâmetros pode assumir são dependentes dos valores dos outros parâmetros, o que acaba por dificultar a análise dos resultados.

A qualidade do modelo

Quando as funções de máxima verossimilhança são construídas pela hipótese de que os erros experimentais seguem a distribuição normal, as funções objetivos têm a adequabilidade analisada pelo teste chi-quadrado (χ^2) com GL calculado pela Equação 2.27 (SCHWAAB e PINTO, 2007).

Seja o valor da função objetivo no ponto de mínimo ($F_{\text{obj}}(\theta^{\text{est}})$) e a probabilidade da função χ^2 com GL graus de liberdade e valor de $\chi^2 \leq F_{\text{obj}}$ dada por ($\Pr(\chi_{\text{GL},\alpha}^2 \leq F_{\text{obj}}(\theta^{\text{est}}))$). Se fossem repetidos infinitas vezes o mesmo grupo de experimentos, seria esperado que o valor da função objetivo seria menor $\Pr(\chi_{\text{GL},\alpha}^2 \leq F_{\text{obj}}(\theta^{\text{est}}))$ vezes o valor de $F_{\text{obj}}(\theta^{\text{est}})$. Desse modo, valores muito baixos de $\Pr(\chi_{\text{GL},\alpha}^2 \leq F_{\text{obj}}(\theta^{\text{est}}))$ indicam uma precisão excessiva de predição do modelo, estando ele possivelmente superparametrizado. Já valores muito altos dessa probabilidade revelam que possivelmente o modelo empregado é ruim, pois os erros de predição são significativamente mais altos que os experimentais (ALBERTON, 2010).

Sendo assim, são estabelecidos valores máximo e mínimo, referentes respectivamente à distribuição de probabilidade acumulada igual a $\left(\frac{1+\alpha}{2}\right)$ e $\left(\frac{1-\alpha}{2}\right)$, para a função objetivo de acordo com a distribuição χ^2 . Esses limites estão apresentados na Equação 2.35.

$$\chi_{GL}^2 \left(\frac{1-\alpha}{2} \right) < F_{obj} \left(\theta^{est} \right) < \chi_{GL}^2 \left(\frac{1+\alpha}{2} \right) \quad (2.35)$$

2.6 Discriminação de Modelos

O problema de discriminação de modelos surge quando o pesquisador possui mais do que um modelo capaz de representar o processo em estudo e ele dispõe de um conjunto de dados experimentais. Com o uso desse conjunto, é realizado, então, o procedimento de estimação de parâmetros e análise estatística. Com esse procedimento, já pode ser possível realizar a distinção dos modelos rivais, selecionando apenas um dos modelos como o modelo adequado para a representação dos dados. No entanto, nem sempre os dados experimentais disponíveis permitem a discriminação dos modelos rivais. Nesta situação, são requeridos mais experimentos.

Selecionar a condição experimental que possibilite discriminar os modelos rivais com a maior eficiência possível é o problema de planejamento experimental para a discriminação de modelos. Os novos experimentos planejados devem ser realizados e os resultados incluídos no conjunto de dados experimentais disponível para o procedimento de estimação de parâmetros e de análise de desempenho. Novamente, se a discriminação dos modelos ainda não for possível, deve-se repetir o procedimento.

O processo de discriminação de modelos deve ser encerrado quando restar apenas um modelo capaz de representar os dados experimentais ou quando o planejamento experimental indicar que não é viável a discriminação dos modelos. Nesse último caso, o procedimento deve ser interrompido e reavaliado (SCHWAAB e PINTO, 2011).

2.6.1 Critérios para a discriminação de modelos

HUNTER e REINER (1965) propuseram o critério T-ótimo para a discriminação de dois modelos rivais. Esse critério busca maximizar a diferença entre as predições dos modelos. O critério, após serem executados NE experimentos, seleciona a nova condição experimental \mathbf{x}_{NE+1} que maximiza o discriminante $D_{1,2}(\mathbf{x}_{NE+1})$.

$$D_{1,2}(\mathbf{x}_{NE+1}) = [\hat{y}_1(\mathbf{x}_{NE+1}) - \hat{y}_2(\mathbf{x}_{NE+1})]^2 \quad (2.36)$$

onde \hat{y}_1 e \hat{y}_2 são as respostas esperadas dos Modelos 1 e 2 respectivamente.

O critério de Hunter e Reiner pode ser estendido para M modelos, segundo a Equação 2.37.

$$D(\mathbf{x}_{NE+1}) = \sum_{m=1}^{M-1} \sum_{n=m+1}^M [\hat{y}_m(\mathbf{x}_{NE+1}) - \hat{y}_n(\mathbf{x}_{NE+1})]^2 \quad (2.37)$$

O critério não leva em conta as incertezas dos modelos e experimentais nas diferentes condições de experimentação. Por conta disso, se houver um valor alto da variância de predição de cada modelo devido aos erros experimentais e às incertezas dos parâmetros, a discriminação entre os modelos rivais pode ficar impossibilitada, mesmo que a diferença entre as respostas de cada modelo seja alta (SCHWAAB e PINTO, 2011).

Segundo BOX e HILL (1967), considerar as variâncias experimentais e de predição de cada modelo no critério de planejamento sequencial para a discriminação de modelos evita a seleção de condições experimentais em que a diferença entre as respostas dos modelos é alta, a despeito das incertezas paramétricas e dos erros experimentais também serem elevados. Desse modo, BOX e HILL (1967), baseados na Teoria da Informação e utilizando abordagem Bayesiana, propuseram um novo procedimento para a discriminação de modelos com a elaboração de um novo critério de discriminação. Eles consideraram que, como a entropia pode ser usada como uma medida da quantidade de informação disponível sobre um certo sistema, novos experimentos devem ser selecionados de modo a maximizar a mudança da entropia. Além disso, também deve ser maximizada a quantidade de informação, referente aos novos dados experimentais, a ser adicionada para o procedimento de discriminação de modelos.

A entropia pode ser definida como

$$S = - \sum_{m=1}^M P_{m,NE} \ln P_{m,NE} \quad (2.38)$$

onde $P_{m,NE}$ refere-se à probabilidade do modelo m ser o melhor modelo após a realização de NE experimentos. O novo critério de discriminação definido por BOX e HILL (1967) considera que as probabilidades de cada modelo podem ser atualizadas após a realização de cada experimento por meio do emprego do Teorema de Bayes (BERNARDO e SMITH, 2000) segundo a Equação 2.39.

$$P_{m,NE+1} = \frac{P_{m,NE} \cdot P_{m,NE+1}}{\sum_{n=1}^M P_{n,NE} \cdot P_{m,NE+1}} \quad (2.39)$$

onde $p_{m,NE+1}$ corresponde à função de densidade de probabilidade relacionada com a $(NE+1)$ -ésima observação experimental. Admitindo que o modelo m seja o correto

e que os desvios do modelo sigam a distribuição normal, a função $p_{m,NE+1}$ pode ser definida como:

$$P_{m,NE+1} = \frac{1}{\sqrt{2\pi} [\sigma^2(\mathbf{x}_{NE+1}) + \sigma_m^2(\mathbf{x}_{NE+1})]} e^{\left\{ -\frac{[\hat{y}_m(\mathbf{x}_{NE+1}) - \hat{y}_m(\mathbf{x}_{NE+1})]^2}{2[\sigma^2(\mathbf{x}_{NE+1}) + \sigma_m^2(\mathbf{x}_{NE+1})]} \right\}} \quad (2.40)$$

onde $\hat{y}_m(\mathbf{x}_{NE+1})$ representa o dado medido experimentalmente na nova condição experimental selecionada (\mathbf{x}_{NE+1}) para realizar o experimento $NE + 1$.

Desse modo, a nova função discriminante ficou sendo correspondente a:

$$D(\mathbf{x}_{NE+1}) = \sum_{m=1}^{M-1} \sum_{n=m+1}^M P_{m,NE} P_{n,NE} \left\{ \frac{[\sigma_m^2(\mathbf{x}_{NE+1}) - \sigma_n^2(\mathbf{x}_{NE+1})]^2}{[\sigma_m^2(\mathbf{x}_{NE+1}) + \sigma_n^2(\mathbf{x}_{NE+1})] [\sigma_m^2(\mathbf{x}_{NE+1}) + \sigma_n^2(\mathbf{x}_{NE+1})]} \right. \\ \left. [\hat{y}_m(\mathbf{x}_{NE+1}) - \hat{y}_n(\mathbf{x}_{NE+1})]^2 \left[\frac{1}{[\sigma^2(\mathbf{x}_{NE+1}) + \sigma_m^2(\mathbf{x}_{NE+1})]} + \frac{1}{[\sigma^2(\mathbf{x}_{NE+1}) + \sigma_n^2(\mathbf{x}_{NE+1})]} \right] \right\} \quad (2.41)$$

onde σ^2 representa a variância experimental e σ_m^2 representa a variância de predição do modelo m .

O procedimento deve ser repetido de modo iterativo e interrompido somente quando um dos modelos alcançar uma probabilidade muito superior à probabilidade dos demais modelos, classificando-o como o modelo adequado para a representação dos dados. Com esse procedimento de discriminação, o planejamento experimental e a avaliação dos modelos são executados simultaneamente, tendo em vista que as probabilidades posteriores dos modelos são usadas simultaneamente para o planejamento e para a avaliação dos modelos (SCHWAAB *et al.*, 2006).

Hill e Hunter elaboraram uma forma funcional para o discriminante desenvolvido por BOX e HILL (1967), representado na Equação 2.41, para que esse critério pudesse ser aplicado em modelos que contivessem múltiplas respostas (FORZATTI *et al.*, 1986; SCHWAAB e PINTO, 2011), gerando a função discriminante apresentada na Equação 2.42.

$$\begin{aligned}
 D(\mathbf{x}_{NE+1}) = & \sum_{m=1}^{M-1} \sum_{n=m+1}^M P_{m,NE} P_{n,NE} \left\{ \text{tr} \left[\boldsymbol{\Sigma}_m(\mathbf{x}_{NE+1}) \boldsymbol{\Sigma}_n^{-1}(\mathbf{x}_{NE+1}) \right. \right. \\
 & \left. \left. + \boldsymbol{\Sigma}_n(\mathbf{x}_{NE+1}) \boldsymbol{\Sigma}_m^{-1}(\mathbf{x}_{NE+1}) - 2\mathbf{I} \right] + [\hat{y}_m(\mathbf{x}_{NE+1}) \right. \\
 & \left. - \hat{y}_n(\mathbf{x}_{NE+1}) \right] \left[\boldsymbol{\Sigma}_m(\mathbf{x}_{NE+1}) \boldsymbol{\Sigma}_n^{-1}(\mathbf{x}_{NE+1}) \right] [\hat{y}_m(\mathbf{x}_{NE+1}) \\
 & \left. - \hat{y}_n(\mathbf{x}_{NE+1}) \right] \left. \right\} \quad (2.42)
 \end{aligned}$$

onde \mathbf{I} é a matriz identidade e $\boldsymbol{\Sigma}_m$ é a matriz representada por:

$$\boldsymbol{\Sigma}_m(\mathbf{x}_{NE+1}) = \mathbf{V}(\mathbf{x}_{NE+1}) + \mathbf{V}_m(\mathbf{x}_{NE+1}) \quad (2.43)$$

onde \mathbf{V} representa a matriz de covariâncias experimental e \mathbf{V}_m é a matriz de covariâncias de predição do modelo m .

DUMEZ *et al.* (1977) e ATKINSON (1978) (SCHWAAB *et al.*, 2006) mencionaram em seus trabalhos que estudos de simulação falharam em revelar diferenças existentes entre o plano experimental obtido com o emprego do critério de Hunter e Reiner, quando comparado com o gerado pelo critério de Box e Hill, levando à preferência pelo procedimento de Hunter e Reiner por causa da simplicidade. Além do mais, o procedimento de Box e Hill obriga a seleção de um dos modelos rivais, mesmo quando todos são ruins (SCHWAAB *et al.*, 2006).

BUZZI-FERRARIS (1983) mostraram que os resultados obtidos com o critério de Box e Hill dependem da ordem de execução dos experimentos, por conta do modo recursivo empregado para a atualização das probabilidades do modelo (Equação 2.39). Essa característica é inadequada, pois a qualidade de um modelo não depende da ordem com que os experimentos foram realizados.

Os critérios apresentados até aqui são classificados como critérios clássicos e, por conta de algumas falhas que possuem, foram sendo substituídos de modo gradual por outros critérios que mostraram ser mais consistentes. Um novo critério para o planejamento sequencial de experimentos para a discriminação de modelos foi proposto por BUZZI-FERRARIS (1983), que consiste em selecionar a condição experimental que maximiza a razão entre a variância dos desvios entre os modelos e o valor médio das variâncias de predição dos modelos, como mostrado na Equação 2.44.

$$D(\mathbf{x}_{NE+1}) = \frac{\sum_{m=1}^{M-1} \sum_{n=m+1}^M [\hat{y}_m(\mathbf{x}_{NE+1}) - \hat{y}_n(\mathbf{x}_{NE+1})]^2}{(M-1) \left[M\sigma^2(\mathbf{x}_{NE+1}) + \sum_{m=1}^M \sigma_m^2(\mathbf{x}_{NE+1}) \right]} \quad (2.44)$$

Para a discriminação de apenas dois modelos, a Equação 2.44 é reduzida para:

$$D_{m,n}(\mathbf{x}_{NE+1}) = \frac{[\hat{y}_m(\mathbf{x}_{NE+1}) - \hat{y}_n(\mathbf{x}_{NE+1})]^2}{2\sigma^2(\mathbf{x}_{NE+1}) + \sigma_m^2(\mathbf{x}_{NE+1}) + \sigma_n^2(\mathbf{x}_{NE+1})} \quad (2.45)$$

Mesmo que se tenham mais do que dois modelos rivais, muitas vezes prefere-se utilizar a Equação 2.45 do que a Equação 2.44, visto que, ao considerar todos os modelos em uma única equação, pode-se ocasionar a seleção de uma condição experimental na qual, embora a soma das diferenças entre os modelos seja grande, a diferença entre a predição de cada par de modelos é pequena, não favorecendo a discriminação. Com o uso da Equação 2.45, pode-se selecionar uma condição experimental que descarte ao menos um dos modelos, reduzindo assim o número de modelos rivais (SCHWAAB e PINTO, 2011).

A maximização dos discriminantes das Equações 2.44 e 2.45 corresponde a maximizar a capacidade de discriminação entre duas distintas variâncias. Além disso, a ordem de execução dos experimentos não exerce influência no discriminante, como deve ser. Quando o discriminante é menor do que 1, o procedimento deve ser interrompido, pois a discriminação entre os modelos restantes não é viável dentro da região experimental considerada. Contudo, é necessário que sejam realizados testes adicionais estatísticos para analisar a adequabilidade de cada modelo na representação dos dados experimentais (SCHWAAB e PINTO, 2011).

BUZZI-FERRARIS *et al.* (1984) estenderam a Equação 2.45 para permitir a discriminação de modelos com múltiplas respostas, de acordo com a seleção da condição experimental que maximiza o seguinte discriminante:

$$D_{m,n}(\mathbf{x}_{NE+1}) = [\hat{y}_m(\mathbf{x}_{NE+1}) - \hat{y}_n(\mathbf{x}_{NE+1})]^T \mathbf{V}_{m,n}^{-1} [\hat{y}_m(\mathbf{x}_{NE+1}) - \hat{y}_n(\mathbf{x}_{NE+1})] \quad (2.46)$$

onde \hat{y}_m é o vetor que contém as predições do modelo m e $\mathbf{V}_{m,n}$ é a matriz definida por:

$$\mathbf{V}_{m,n}(\mathbf{x}_{NE+1}) = 2\mathbf{V}(\mathbf{x}_{NE+1}) + \mathbf{V}_m(\mathbf{x}_{NE+1}) + \mathbf{V}_n(\mathbf{x}_{NE+1}) \quad (2.47)$$

onde \mathbf{V} corresponde à matriz de covariâncias experimentais e \mathbf{V}_m é a matriz de covariâncias de predição do modelo m . \mathbf{V}_m é calculada segundo:

$$\mathbf{V}_m(\mathbf{x}_{NE+1}) = \mathbf{B}_m(\mathbf{x}_{NE+1}) \mathbf{V}_{\theta,m} \mathbf{B}_m^T(\mathbf{x}_{NE+1}) \quad (2.48)$$

onde \mathbf{B}_m representa a matriz de sensibilidade. Os elementos de \mathbf{B} são as derivadas das respostas do modelo m em relação aos parâmetros. $\mathbf{V}_{\theta,m}$ é a matriz de covariância dos parâmetros do modelo m .

BUZZI-FERRARIS *et al.* (1990) acrescentaram mais um termo na Equação 2.46, modificando-a para:

$$\begin{aligned} D_{m,n}(\mathbf{x}_{NE+1}) = & [\hat{y}_m(\mathbf{x}_{NE+1}) - \hat{y}_n(\mathbf{x}_{NE+1})]^T \mathbf{V}_{m,n}^{-1} [\hat{y}_m(\mathbf{x}_{NE+1}) - \hat{y}_n(\mathbf{x}_{NE+1})] \\ & + \text{tr} \left[2\mathbf{V}(\mathbf{x}_{NE+1}) \mathbf{V}_{m,n}^{-1}(\mathbf{x}_{NE+1}) \right] \end{aligned} \quad (2.49)$$

Com a Equação 2.49, a nova condição experimental deve ser selecionada de modo a maximizar o valor esperado da divergência entre os modelos.

Apesar dos avanços alcançados com os novos critérios de discriminação, desenvolvidos por Bruzzi-Ferraris e colaboradores, os discriminantes propostos por esses autores não priorizam bons modelos para contornar este problema. SCHWAAB *et al.* (2006) propuseram o uso de probabilidades dos modelos no discriminante. O uso de probabilidades de modelos torna a análise dos modelos e comparação das respostas dos mesmos mais simples por oferecerem medidas quantitativas da adequabilidade de cada modelo na representação dos dados experimentais. Além disso, se a probabilidade de cada modelo for considerada no planejamento, a nova condição experimental poderá ser selecionada de modo com que haja a discriminação entre os modelos mais prováveis, sendo dado menor peso aos modelos ruins (SCHWAAB *et al.*, 2006).

Considerando que os erros de predição do modelo m e os dados experimentais seguem uma distribuição normal e que as variáveis independentes sejam conhecidas de forma precisa, pode-se definir o modelo m como a função de mínimos quadrados ponderados igual à Equação 2.17, rescrita como:

$$F_{\text{obj}} = \sum_{i=1}^{NE} \sum_{j=1}^{NY} \frac{\left(y_{ij}^e - y_{ij}^m(\mathbf{x}_i^e, \boldsymbol{\theta}) \right)^2}{\sigma_{ij}^2(\mathbf{x}_i^e)} \quad (2.50)$$

Como mencionado anteriormente, o teste χ^2 pode ser usado para avaliar a adequabilidade de um modelo. Analisando a Equação 2.50, percebe-se que ela segue a distribuição χ^2 , pois ela é composta pela soma do quadrado de variáveis que seguem a distribuição normal, têm média 0 e variância 1. Desse modo, o mínimo dessa função também segue a distribuição χ^2 com graus de liberdade equivalentes

a $NE \cdot NY - NP_m$ (NP_m é o número de parâmetros do Modelo m) (SCHWAAB e PINTO, 2011).

Assim, SCHWAAB *et al.* (2006) propuseram que o conceito de probabilidade de cada modelo pode ser introduzido na forma:

$$\phi_m = 1 - p \left[\chi_{GL}^2 \leq F_{obj,m} \right] \quad (2.51)$$

Quando $F_{obj,m}$ apresenta valores muito elevados, a probabilidade do modelo ϕ_m aproxima-se de zero, indicando que esse modelo é ruim. Já, quando $F_{obj,m}$ apresenta valores muito pequenos, ϕ_m aproxima-se de um, mostrando que esse modelo é adequado para a representação dos dados experimentais.

Sendo assim, ϕ_m pode ser interpretada como uma “probabilidade absoluta” do modelo m , já que analisa cada modelo de modo independente, podendo ser empregada para a análise da adequação do modelo e também como um critério de continuação (quando existir mais de um modelo rival com valores de ϕ_m nem muito altos e nem muito baixos) ou de interrupção do procedimento de discriminação (quando as probabilidades de todos os modelos assumirem valores muito baixos).

Segundo SCHWAAB *et al.* (2006), as probabilidades relativas podem, então, ser definidas como:

$$P_m = \frac{\phi_m}{\sum_{n=1}^M \phi_m} \quad (2.52)$$

No critério de SCHWAAB *et al.* (2006), foi ainda proposta a adição de um termo que multiplica a Equação 2.45 desenvolvida por Buzzi-Ferraris e colaboradores. Esse termo contém a multiplicação das probabilidades relativas dos modelos e não sofre influência do novo dado experimental. O novo critério está apresentado na equação seguinte:

$$D_{m,n}(\mathbf{x}_{NE+1}) = (P_m P_n)^Z \frac{[\hat{y}_m(\mathbf{x}_{NE+1}) - \hat{y}_n(\mathbf{x}_{NE+1})]^2}{2\sigma^2(\mathbf{x}_{NE+1}) + \sigma_m^2(\mathbf{x}_{NE+1}) + \sigma_n^2(\mathbf{x}_{NE+1})} \quad (2.53)$$

Ajustando a Equação 2.53 para a discriminação de modelos com múltiplas respostas, chega-se a:

$$D_{m,n}(\mathbf{x}_{NE+1}) = (P_m P_n)^Z [\hat{y}_m(\mathbf{x}_{NE+1}) - \hat{y}_n(\mathbf{x}_{NE+1})]^T \mathbf{V}_{m,n}^{-1} [\hat{y}_m(\mathbf{x}_{NE+1}) - \hat{y}_n(\mathbf{x}_{NE+1})] \quad (2.54)$$

A nova condição experimental deve ser selecionada de modo que maximize $D_{m,n}$. O termo adicional faz com que o esforço experimental da discriminação esteja

concentrado entre os modelos mais prováveis.

O parâmetro Z assemelha-se ao parâmetro de Tsallis (TSALLIS, 1988), aplicado para a generalização do conteúdo de informação e da entropia. Esse parâmetro pode ser empregado para o ajuste do grau de risco que o usuário está disposto a aceitar durante a seleção do modelo. Altos valores de Z direcionam o planejamento na direção dos melhores modelos, sendo necessário menos experimentos para que o melhor modelo seja selecionado. Valores baixos de Z tendem a igualar as probabilidades dos modelos, exigindo um maior número de experimentos para que a discriminação seja alcançada.

Conforme o procedimento de discriminação de modelos vai sendo executado, modelos que possuam baixa probabilidade absoluta, menor que 1%, são descartados. As probabilidades relativas iniciais são calculadas com o conjunto inicial de dados experimentais.

O procedimento é terminado quando, após a realização de NE experimentos, um dos modelos atinge uma probabilidade relativa e/ou absoluta superior a um valor pré determinado, como 95% por exemplo. No entanto, o procedimento de discriminação deve ser interrompido antes disso, quando não for possível discriminar dois ou mais modelos rivais.

Matriz de covariâncias posteriores

Até então, nenhum dos critérios propostos de planejamento sequencial para a discriminação levou em consideração o efeito exercido pelo novo ponto experimental sobre as matrizes de covariâncias de predição dos modelos. Ao adicionar o novo ponto experimental no conjunto de dados, o erro de predição da nova condição experimental tende a diminuir, por conta da restimação dos parâmetros do modelo e da tendência em aumentar a precisão das predições. Além disso, a incerteza dos parâmetros também diminui com a realização de mais experimentos (SCHWAAB e PINTO, 2011).

SCHWAAB *et al.* (2008a), com o objetivo de considerar esse efeito do novo ponto experimental nas variâncias de predição, propuseram um novo critério para a discriminação de modelos no qual consideram a matriz de covariâncias posteriores das estimativas dos parâmetros.

A matriz de covariâncias posteriores das predições dos modelos pode ser definida conforme a seguinte equação:

$$\hat{\mathbf{V}}_m(\mathbf{x}_{NE+1}) = \mathbf{B}_m(\mathbf{x}_{NE+1}) \hat{\mathbf{V}}_{\theta,m}(\mathbf{x}_{NE+1}) \mathbf{B}_m^T(\mathbf{x}_{NE+1}) \quad (2.55)$$

A matriz de covariâncias posteriores dos parâmetros $\hat{\mathbf{V}}_{\theta,m}$ é dependente da nova condição experimental (\mathbf{x}_{NE+1}) , sendo, portanto, diferente da matriz de covariância

dos parâmetros $\mathbf{V}_{\theta,m}$. A matriz de covariâncias posteriores das diferenças de predição entre os modelos pode ser definida como:

$$\hat{\mathbf{V}}_{m,n}(\mathbf{x}_{NE+1}) = 2\mathbf{V}(\mathbf{x}_{N+1}) + \hat{\mathbf{V}}_m(\mathbf{x}_{NE+1}) + \hat{\mathbf{V}}_n(\mathbf{x}_{NE+1}) \quad (2.56)$$

Sendo assim, o novo critério para a discriminação de modelos, desenvolvido por SCHWAAB *et al.* (2008a), pode ser finalmente apresentado pela equação a seguir:

$$\hat{D}_{m,n}(\mathbf{x}_{NE+1}) = (\mathbf{P}_m \mathbf{P}_n)^Z [\hat{y}_m(\mathbf{x}_{NE+1}) - \hat{y}_n(\mathbf{x}_{NE+1})]^T \hat{\mathbf{V}}_{m,n}^{-1} [\hat{y}_m(\mathbf{x}_{NE+1}) - \hat{y}_n(\mathbf{x}_{NE+1})] \quad (2.57)$$

Uma grande vantagem do uso da matriz de covariâncias posteriores das diferenças entre as predições dos modelos está relacionada ao valor do discriminante, que é maior, o que torna a discriminação entre os modelos mais fácil. Além disso, ao considerar a matriz de covariâncias posteriores das estimativas dos parâmetros, as incertezas paramétricas são minimizadas, levando também à diminuição dos erros de predição e a um maior valor do discriminante, aumentando o potencial de discriminação.

ALBERTON *et al.* (2011) investigaram questões essenciais de ferramentas de estimação de parâmetros e planejamento de experimentos, estudando como lidar com a incerteza e medir a informação. Desse modo, os autores implementaram procedimentos para tratar as incertezas experimental e paramétrica, assim como levantaram discussões relevantes no que diz respeito a potenciais problemas que trazem limitações práticas, como a inversão de matrizes, uso de esquemas de otimização complexos, entre outros.

ALBERTON *et al.* (2011) conseguiram conciliar objetivos da discriminação de modelos e estimação de parâmetros, conforme o objetivo do pesquisador, focando os modelos ou a predição, com base na proposta de medir ganhos de informação. O critério proposto pelos autores depende do volume das regiões de confiança dos parâmetros do modelo. Esse critério pode ainda lidar com um tratamento multiobjetivo ao problema de estimação de parâmetros precisos e discriminação de modelos. Devido à complexidade numérica elevada, esse critério de discriminação não foi empregado no presente trabalho de mestrado.

2.7 Comentários finais

Existe um grande número de trabalhos na literatura referentes à modelagem de sistemas de polimerização que envolvam a formação de ramos longos. No entanto, investigar se é possível ou não a discriminação de modelos de ramificação utilizando

dados fornecidos pelo GPC é uma questão que se encontra em aberto. Além disso, não são encontrados muitos trabalhos que façam abordagem de mais de um tipo de mecanismo cinético que forme ramificações de cadeias longas na polimerização do butadieno por coordenação.

Capítulo 3

Modelagem Matemática e Metodologia

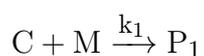
3.1 Modelos Cinéticos

Com base na revisão apresentada, especialmente na Seção 2.3, foram propostos três modelos cinéticos para investigação. As etapas em comum a esses três modelos são: iniciação, propagação das cadeias e transferência de cadeia para o monômero. O Modelo I tem a etapa de formação de ramificação pela reincorporação das macromoléculas com insaturações internas, gerando dois ramos, conforme considerado nos modelos de FERREIRA JR. *et al.* (2010b) e MANUIKO *et al.* (2010). O Modelo II forma ramificações pela transferência para o polímero, resultando em um único ramo. O mecanismo de formação de ramos longos é uma adaptação para polimerizações via coordenação do mecanismo de transferência de cadeia para o polímero em polimerizações via radicais livres (AHMAD *et al.*, 1998; HUTCHINSON, 2001; KIPARISSIDES, 1996; PLADIS e KIPARISSIDES, 1998; TOBITA, 2001, 2013). O Modelo III é uma simplificação dos Modelos I e II, apresentando somente as três etapas cinéticas comuns a todos os modelos e, por isso, não considera a formação de ramificações.

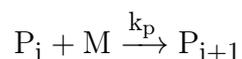
3.1.1 Mecanismo Cinético do Modelo I

As etapas cinéticas do mecanismo do Modelo I estão apresentadas a seguir:

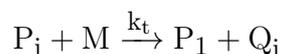
Iniciação:



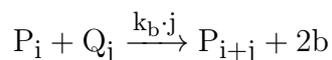
Propagação:



Transferência para o monômero:



Reincorporação:



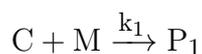
onde C representa o catalisador; M é o monômero; P_i representa o polímero vivo com cadeia de tamanho i; Q_i é o polímero morto com tamanho i e b representa o ramo formado.

Na etapa da reincorporação, são gerados dois ramos longos (+2b) representados pelos carbonos 5 (ramo 1) e 8 (ramo 2) ligados a cadeia P ($-(CH_2 \sim P)$) na Figura 2.5 apresentada na Seção 2.3. O mecanismo de reinserção de macrômero pode ser facilmente obtido desse mecanismo, se a reação de reincorporação é escrita na forma $P_i + Q_j \xrightarrow{k_b} P_{i+j} + b$. O mecanismo I é fortemente inspirado nas reações de 1,4-butadieno conduzidas com catalisadores metálicos.

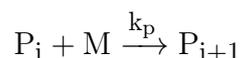
3.1.2 Mecanismo Cinético do Modelo II

As etapas cinéticas do mecanismo II estão apresentadas a seguir:

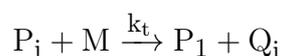
Iniciação:



Propagação:



Transferência para o monômero:



Transferência para o polímero morto:

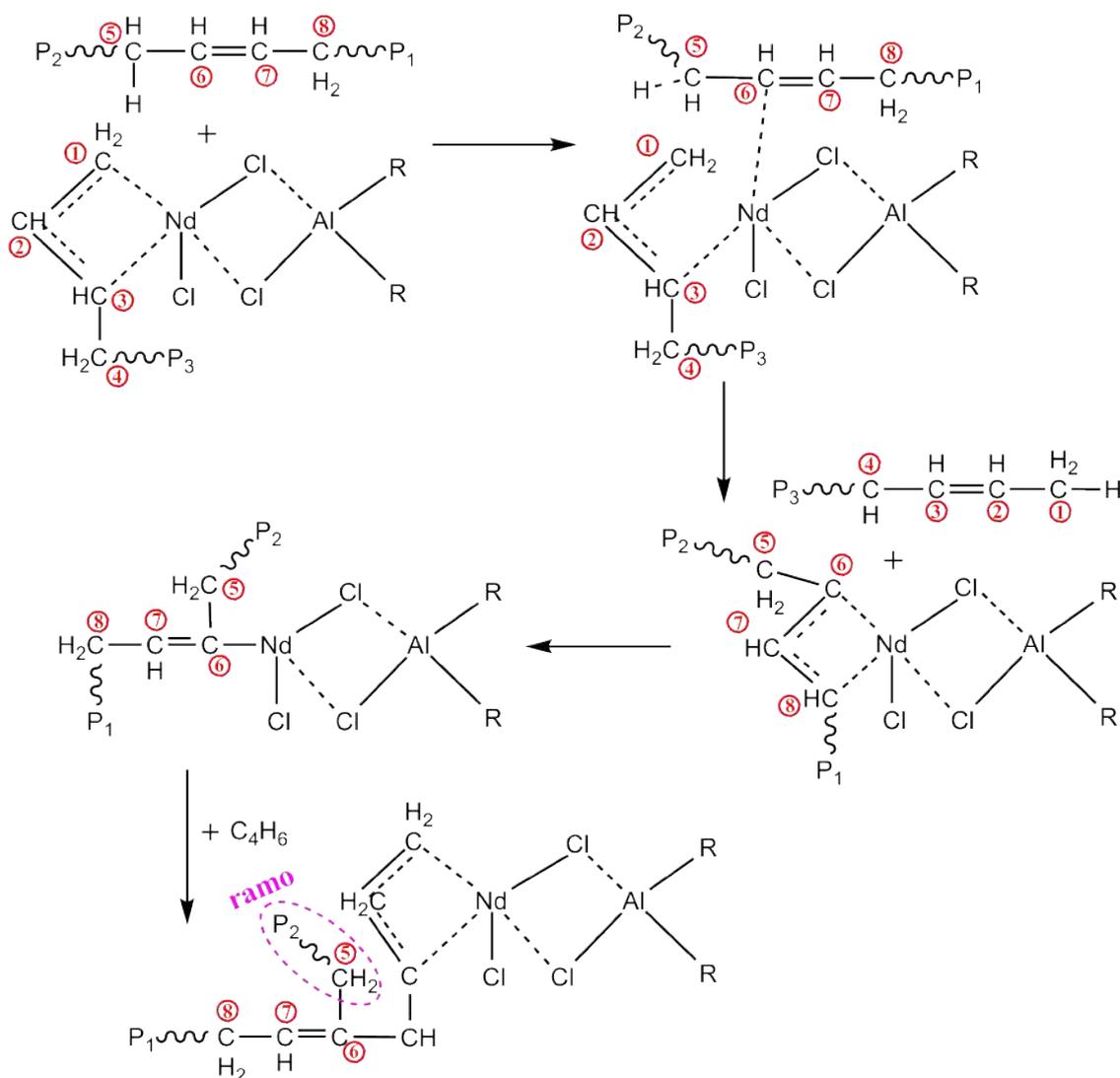
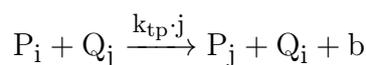


Figura 3.1: Mecanismo de transferência de cadeia para o polímero, formando RCL com o uso de catalisador.

O Modelo II emprega o mecanismo de transferência de cadeia para o polímero, ilustrado na Figura 2.7, em uma polimerização por coordenação em vez de ser por radical livre. Como essa consideração ainda não havia sido feita na literatura, a Figura 3.1 apresenta como esse mecanismo se processa para o caso em que se faz o uso de um catalisador. Na Figura 3.1, a cadeia $P_1 \sim \text{CH}_2\text{CHCH}-$ possui comprimento superior ao da cadeia $P_2 \sim$.

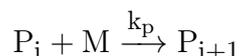
3.1.3 Mecanismo Cinético do Modelo III

As etapas do mecanismo III estão apresentadas a seguir:

Iniciação:



Propagação:



Transferência para o monômero:



O mecanismo III é usado como referência para cadeias lineares e observação da possibilidade de discriminar cadeias ramificadas de não ramificadas com dados de GPC.

3.2 Balanços Molares

Os modelos cinéticos propostos para cada um dos três mecanismos apresentados foram desenvolvidos. As equações, a seguir, descrevem os balanços materiais das espécies em um reator batelada a volume constante. O objetivo perseguido é compreender em que condições os dados de GPC podem ser úteis para discriminar modelos de formação de ramos.

3.2.1 Balanço Molar dos Componentes do Modelo I

Balanço molar do catalisador:

$$\frac{dC}{dt} = -k_1 \left(\frac{M}{V} \right) \left(\frac{C}{V} \right) V \quad (3.1)$$

Balço molar do monômero:

$$\frac{dM}{dt} = \left[-k_1 \left(\frac{M}{V} \right) \left(\frac{C}{V} \right) - k_p \left(\frac{M}{V} \right) \left(\sum_{i=1}^{\infty} \frac{P_i}{V} \right) - k_t \left(\frac{M}{V} \right) \left(\sum_{i=1}^{\infty} \frac{P_i}{V} \right) \right] V \quad (3.2)$$

Balço molar das cadeias vivas:

$$\begin{aligned} \frac{dP_1}{dt} = & \left[k_1 \left(\frac{C}{V} \right) \left(\frac{M}{V} \right) - k_p \left(\frac{P_1}{V} \right) \left(\frac{M}{V} \right) - k_t \left(\frac{P_1}{V} \right) \left(\frac{M}{V} \right) \right] V \\ & + \left\{ k_t \left(\frac{M}{V} \right) \left[\sum_{i=1}^{\infty} \left(\frac{P_i}{V} \right) \right] - k_b \left(\frac{P_1}{V} \right) \left[\sum_{j=1}^{\infty} j \left(\frac{Q_j}{V} \right) \right] \right\} V \end{aligned} \quad (3.3)$$

$$\begin{aligned} \frac{dP_i}{dt} = & \left[-k_p \left(\frac{P_i}{V} \right) \left(\frac{M}{V} \right) + k_p \left(\frac{P_{i-1}}{V} \right) \left(\frac{M}{V} \right) - k_t \left(\frac{P_i}{V} \right) \left(\frac{M}{V} \right) \right] V \\ & + \left\{ -k_b \left(\frac{P_i}{V} \right) \left[\sum_{j=1}^{\infty} j \left(\frac{Q_j}{V} \right) \right] + k_b \left[\sum_{j=1}^{i-1} (i-j) \left(\frac{P_j}{V} \right) \left(\frac{Q_{i-j}}{V} \right) \right] \right\} V \end{aligned} \quad (3.4)$$

$$i = 2 \dots \infty$$

Balço molar das cadeias mortas:

$$\frac{dQ_i}{dt} = \left[k_t \left(\frac{P_i}{V} \right) \left(\frac{M}{V} \right) - k_b \left(\frac{Q_i}{V} \right) i \left(\sum_{j=1}^{\infty} \frac{P_j}{V} \right) \right] V \quad (3.5)$$

$$i = 1 \dots \infty$$

Balço material das ramificações:

$$\frac{db}{dt} = \left\{ 2k_b \left(\sum_{i=1}^{\infty} \frac{P_i}{V} \right) \left[\sum_{j=1}^{\infty} j \left(\frac{Q_j}{V} \right) \right] \right\} V \quad (3.6)$$

3.2.2 Balço Molar dos Componentes do Modelo II

Balço molar do catalisador:

$$\frac{dC}{dt} = -k_1 \left(\frac{M}{V} \right) \left(\frac{C}{V} \right) V \quad (3.7)$$

Balço molar do monômero:

$$\frac{dM}{dt} = \left[-k_1 \left(\frac{M}{V} \right) \left(\frac{C}{V} \right) - k_p \left(\frac{M}{V} \right) \left(\sum_{i=1}^{\infty} \frac{P_i}{V} \right) - k_t \left(\frac{M}{V} \right) \left(\sum_{i=1}^{\infty} \frac{P_i}{V} \right) \right] V \quad (3.8)$$

Balço molar das cadeias vivas:

$$\begin{aligned} \frac{dP_1}{dt} = & \left[k_1 \left(\frac{C}{V} \right) - k_p \left(\frac{P_1}{V} \right) - k_t \left(\frac{P_1}{V} \right) + k_t \left(\sum_{i=1}^{\infty} \frac{P_i}{V} \right) \right] \left(\frac{M}{V} \right) V \\ & + \left\{ -k_{tp} \left(\frac{P_1}{V} \right) \left[\sum_{j=1}^{\infty} j \left(\frac{Q_j}{V} \right) \right] + k_{tp} \left(\frac{Q_1}{V} \right) \left(\sum_{j=1}^{\infty} \frac{P_j}{V} \right) \right\} V \end{aligned} \quad (3.9)$$

$$\begin{aligned} \frac{dP_i}{dt} = & \left[-k_p \left(\frac{P_i}{V} \right) \left(\frac{M}{V} \right) + k_p \left(\frac{P_{i-1}}{V} \right) \left(\frac{M}{V} \right) - k_t \left(\frac{P_i}{V} \right) \left(\frac{M}{V} \right) \right] V \\ & + \left\{ -k_{tp} \left(\frac{P_i}{V} \right) \left[\sum_{j=1}^{\infty} j \left(\frac{Q_j}{V} \right) \right] + k_{tp} \left(\frac{Q_i}{V} \right) \left[\sum_{j=1}^{\infty} \left(\frac{P_j}{V} \right) \right] \right\} V \end{aligned} \quad (3.10)$$

$$i = 2 \dots \infty$$

Balço molar das cadeias mortas:

$$\begin{aligned} \frac{dQ_i}{dt} = & k_t \left(\frac{P_i}{V} \right) \left(\frac{M}{V} \right) V + k_{tp} \left(\frac{P_i}{V} \right) \left[\sum_{j=1}^{\infty} j \left(\frac{Q_j}{V} \right) \right] V \\ & - k_{tp} \left(\frac{Q_i}{V} \right) \left(\sum_{j=1}^{\infty} \frac{P_j}{V} \right) V \end{aligned} \quad (3.11)$$

$$i = 1 \dots \infty$$

Balço material das ramificações:

$$\frac{db}{dt} = k_{tp} \left(\sum_{i=1}^{\infty} \frac{P_i}{V} \right) \left[\sum_{j=1}^{\infty} j \left(\frac{Q_j}{V} \right) \right] V \quad (3.12)$$

3.2.3 Balço Molar dos Componentes do Modelo III

Balço molar do catalisador:

$$\frac{dC}{dt} = -k_1 \left(\frac{M}{V}\right) \left(\frac{C}{V}\right) V \quad (3.13)$$

Balço molar do monômero:

$$\frac{dM}{dt} = \left[-k_1 \left(\frac{M}{V}\right) \left(\frac{C}{V}\right) - k_p \left(\frac{M}{V}\right) \left(\sum_{i=1}^{\infty} \frac{P_i}{V}\right) - k_t \left(\frac{M}{V}\right) \left(\sum_{i=1}^{\infty} \frac{P_i}{V}\right) \right] V \quad (3.14)$$

Balço molar das cadeias vivas:

$$\frac{dP_1}{dt} = \left[k_1 \left(\frac{C}{V}\right) - k_p \left(\frac{P_1}{V}\right) - k_t \left(\frac{P_1}{V}\right) + k_t \left(\sum_{i=1}^{\infty} \frac{P_i}{V}\right) \right] \left(\frac{M}{V}\right) V \quad (3.15)$$

$$\frac{dP_i}{dt} = \left[-k_p \left(\frac{P_i}{V}\right) \left(\frac{M}{V}\right) + k_p \left(\frac{P_{i-1}}{V}\right) \left(\frac{M}{V}\right) - k_t \left(\frac{P_i}{V}\right) \left(\frac{M}{V}\right) \right] V \quad (3.16)$$

$$i = 2 \dots \infty$$

Balço molar das cadeias mortas:

$$\frac{dQ_i}{dt} = k_t \left(\frac{P_i}{V}\right) \left(\frac{M}{V}\right) V \quad (3.17)$$

$$i = 1 \dots \infty$$

A Tabela 3.1 resume quais parâmetros são pertencentes aos Modelos I, II e III.

Tabela 3.1: Relação dos parâmetros pertencentes aos Modelos I, II e III.

Modelo	Parâmetros [L/(mol · min)]			
Modelo I	k_1	k_p	k_t	k_b
Modelo II	k_1	k_p	k_t	k_{tp}
Modelo III	k_1	k_p	k_t	

3.2.4 Método dos Momentos

Uma das formas de realizar a caracterização do polímero produzido é por meio dos valores das massas molares médias numérica (\bar{M}_n) e ponderal (\bar{M}_w) e do índice de polidispersão (IPD). Esses valores podem ser determinados com a aplicação do

método dos momentos nas equações de balanço de massa das espécies participantes da polimerização (GALVAN e TIRRELL, 1986; PEREIRA, 2012). No entanto, pelo método dos momentos não se consegue calcular a completa distribuição de massas molares (DMM), mas somente as massas molares médias (ASUA *et al.*, 2007).

O método dos momentos permite a resolução de finitas equações de balanço, no lugar das infinitas equações de balanço originais. Geralmente, os três primeiros momentos são considerados os mais importantes, visto que a partir deles são determinadas as massas molares médias ponderal e numérica e, conseqüentemente, pode-se calcular o índice de polidispersão (GALVAN e TIRRELL, 1986).

As Equações 3.18 e 3.19 definem o k-ésimo momento da distribuição de comprimento de cadeias vivas e mortas, respectivamente:

$$\mu_k = \sum_{i=1}^{\infty} i^k P_i \quad (3.18)$$

$$\lambda_k = \sum_{i=1}^{\infty} i^k Q_i \quad (3.19)$$

onde, k corresponde a um número inteiro que define a ordem do momento para a determinação de \bar{M}_n , \bar{M}_w e IPD. P_i e Q_i representam, em mol, as cadeias vivas e mortas, respectivamente, com tamanho i.

Os momentos de ordem zero representam as quantidades globais de cadeias vivas e mortas. Os momentos de primeira ordem representam as quantidades de monômero incorporadas nas cadeias em crescimento e nas cadeias mortas. Já os momentos de segunda ordem não possuem uma interpretação física; no entanto, representam a heterogeneidade de distribuição de massas molares (PEREIRA, 2012). Desse modo, os modelos matemáticos para os três modelos podem ser rescritos, aplicando-se a técnica dos momentos.

Balanço Molar dos Componentes do Modelo I

Substituindo as Equações 3.18 e 3.19 nas Equações 3.2 a 3.6, são obtidos os balanços para o Modelo I na forma:

Balanço molar do monômero:

$$\frac{dM}{dt} = \left[-k_1 \left(\frac{M}{V} \right) \left(\frac{C}{V} \right) - k_p \left(\frac{M}{V} \right) \left(\frac{\mu_0}{V} \right) - k_t \left(\frac{M}{V} \right) \left(\frac{\mu_0}{V} \right) \right] V \quad (3.20)$$

Balço material das ramificações:

$$\frac{db}{dt} = 2k_b \left(\frac{\mu_0}{V} \right) \left(\frac{\lambda_1}{V} \right) V \quad (3.21)$$

Balço molar para o polímero vivo:

$$\frac{d\mu_0}{dt} = k_1 \left(\frac{C}{V} \right) \left(\frac{M}{V} \right) V \quad (3.22)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_1}{dt} = & \left[k_1 \left(\frac{C}{V} \right) \left(\frac{M}{V} \right) + k_p \left(\frac{\mu_0}{V} \right) \left(\frac{M}{V} \right) \right] V \\ & + \left[k_t \left[\left(\frac{\mu_0}{V} \right) - \left(\frac{\mu_1}{V} \right) \right] \left(\frac{M}{V} \right) + k_b \left(\frac{\mu_0}{V} \right) \left(\frac{\lambda_2}{V} \right) \right] V \end{aligned} \quad (3.23)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_2}{dt} = & \left\{ k_1 \left(\frac{C}{V} \right) + k_p \left[2 \left(\frac{\mu_1}{V} \right) + \left(\frac{\mu_0}{V} \right) \right] + k_t \left[\left(\frac{\mu_0}{V} \right) - \left(\frac{\mu_2}{V} \right) \right] \right\} \left(\frac{M}{V} \right) V \\ & + k_b \left[2 \left(\frac{\mu_1}{V} \right) \left(\frac{\lambda_2}{V} \right) + \left(\frac{\mu_0}{V} \right) \left(\frac{\lambda_3}{V} \right) \right] V \end{aligned} \quad (3.24)$$

Balço molar para o polímero morto:

$$\frac{d\lambda_0}{dt} = \left[k_t \left(\frac{\mu_0}{V} \right) \left(\frac{M}{V} \right) - k_b \left(\frac{\mu_0}{V} \right) \left(\frac{\lambda_1}{V} \right) \right] V \quad (3.25)$$

$$\frac{d\lambda_1}{dt} = \left[k_t \left(\frac{\mu_1}{V} \right) \left(\frac{M}{V} \right) - k_b \left(\frac{\mu_0}{V} \right) \left(\frac{\lambda_2}{V} \right) \right] V \quad (3.26)$$

$$\frac{d\lambda_2}{dt} = \left[k_t \left(\frac{\mu_2}{V} \right) \left(\frac{M}{V} \right) - k_b \left(\frac{\mu_0}{V} \right) \left(\frac{\lambda_3}{V} \right) \right] V \quad (3.27)$$

Balço Molar dos Componentes do Modelo II

De forma análoga, para o Modelo II os balanços em termos dos momentos correspondem a:

Balço molar do monômero:

$$\frac{dM}{dt} = \left[-k_1 \left(\frac{M}{V} \right) \left(\frac{C}{V} \right) - k_p \left(\frac{\mu_0}{V} \right) \left(\frac{M}{V} \right) - k_t \left(\frac{\mu_0}{V} \right) \left(\frac{M}{V} \right) \right] V \quad (3.28)$$

Balanco material das ramificações:

$$\frac{db}{dt} = k_{tp} \left(\frac{\mu_0}{V} \right) \left(\frac{\lambda_1}{V} \right) V \quad (3.29)$$

Balanco molar para o polímero vivo

$$\frac{d\mu_0}{dt} = \left[k_1 \left(\frac{M}{V} \right) \left(\frac{C}{V} \right) \right] V \quad (3.30)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_1}{dt} = & \left\{ k_1 \left(\frac{M}{V} \right) \left(\frac{C}{V} \right) + k_p \left(\frac{\mu_0}{V} \right) \left(\frac{M}{V} \right) + k_t \left[\left(\frac{\mu_0}{V} \right) - \left(\frac{\mu_1}{V} \right) \right] \left(\frac{M}{V} \right) \right\} V \\ & + k_{tp} \left[\left(\frac{\mu_0}{V} \right) \left(\frac{\lambda_2}{V} \right) - \left(\frac{\mu_1}{V} \right) \left(\frac{\lambda_1}{V} \right) \right] V \end{aligned} \quad (3.31)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_2}{dt} = & k_1 \left(\frac{M}{V} \right) \left(\frac{C}{V} \right) V + k_p \left[\left(\frac{\mu_0}{V} \right) + \left(\frac{2\mu_1}{V} \right) \right] \left(\frac{M}{V} \right) V \\ & + k_t \left[\left(\frac{\mu_0}{V} \right) - \left(\frac{\mu_2}{V} \right) \right] \left(\frac{M}{V} \right) V + k_{tp} \left[\left(\frac{\mu_0}{V} \right) \left(\frac{\lambda_3}{V} \right) - \left(\frac{\mu_2}{V} \right) \left(\frac{\lambda_1}{V} \right) \right] V \end{aligned} \quad (3.32)$$

Balanco molar para o polímero morto:

$$\frac{d\lambda_0}{dt} = k_t \left(\frac{\mu_0}{V} \right) \left(\frac{M}{V} \right) V \quad (3.33)$$

$$\frac{d\lambda_1}{dt} = \left\{ k_t \left(\frac{\mu_1}{V} \right) \left(\frac{M}{V} \right) + k_{tp} \left[\left(\frac{\mu_1}{V} \right) \left(\frac{\lambda_1}{V} \right) - \left(\frac{\mu_0}{V} \right) \left(\frac{\lambda_2}{V} \right) \right] \right\} V \quad (3.34)$$

$$\frac{d\lambda_2}{dt} = \left\{ k_t \left(\frac{\mu_2}{V} \right) \left(\frac{M}{V} \right) + k_{tp} \left[\left(\frac{\mu_2}{V} \right) \left(\frac{\lambda_1}{V} \right) - \left(\frac{\mu_0}{V} \right) \left(\frac{\lambda_3}{V} \right) \right] \right\} V \quad (3.35)$$

Balanco Molar dos Componentes do Modelo III

Para o Modelo III, os balanços em termos dos momentos ficam na forma:

Balanco molar do monômero:

$$\frac{dM}{dt} = \left[-k_1 \left(\frac{M}{V} \right) \left(\frac{C}{V} \right) - k_p \left(\frac{M}{V} \right) \left(\frac{\mu_0}{V} \right) - k_t \left(\frac{M}{V} \right) \left(\frac{\mu_0}{V} \right) \right] V \quad (3.36)$$

Balço molar para o polímero vivo:

$$\frac{d\mu_0}{dt} = \left[k_1 \left(\frac{M}{V} \right) \left(\frac{C}{V} \right) \right] V \quad (3.37)$$

$$\frac{d\mu_1}{dt} = \left\{ k_1 \left(\frac{M}{V} \right) \left(\frac{C}{V} \right) + k_p \left(\frac{\mu_0}{V} \right) \left(\frac{M}{V} \right) + k_t \left[\left(\frac{\mu_0}{V} \right) - \left(\frac{\mu_1}{V} \right) \right] \left(\frac{M}{V} \right) \right\} V \quad (3.38)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_2}{dt} = & \left\{ k_1 \left(\frac{M}{V} \right) \left(\frac{C}{V} \right) + k_p \left[\left(\frac{\mu_0}{V} \right) + \left(\frac{2\mu_1}{V} \right) \right] \left(\frac{M}{V} \right) \right\} V \\ & + k_t \left[\left(\frac{\mu_0}{V} \right) - \left(\frac{\mu_2}{V} \right) \right] \left(\frac{M}{V} \right) V \end{aligned} \quad (3.39)$$

Balço molar para o polímero morto:

$$\frac{d\lambda_0}{dt} = k_t \left(\frac{\mu_0}{V} \right) \left(\frac{M}{V} \right) V \quad (3.40)$$

$$\frac{d\lambda_1}{dt} = k_t \left(\frac{\mu_1}{V} \right) \left(\frac{M}{V} \right) V \quad (3.41)$$

$$\frac{d\lambda_2}{dt} = k_t \left(\frac{\mu_2}{V} \right) \left(\frac{M}{V} \right) V \quad (3.42)$$

Com o aparecimento, em algumas das equações de balanço molar, do momento de ordem superior a dois, houve a necessidade de aplicar o método de Hulburt e Katz (HULBURT e KATZ, 1964) para que fosse possível ocorrer o fechamento das equações dos momentos e o cálculo do momento de terceira ordem. Essa técnica utiliza a seguinte equação empírica de fechamento:

$$\lambda_3 = \frac{\lambda_2}{\lambda_0 \lambda_1} \left(2\lambda_0 \lambda_2 - \lambda_1^2 \right) \quad (3.43)$$

As equações utilizadas para o cálculo das massas molares médias numérica (\bar{M}_n) e ponderal (\bar{M}_w), do índice de polidispersão (IPD), da conversão (X) e da frequência de ramificação estão apresentadas a seguir:

$$\bar{M}_n = \frac{\lambda_1 + \mu_1}{\lambda_0 + \mu_0} w_m \quad \bar{M}_w = \frac{\lambda_2 + \mu_2}{\lambda_1 + \mu_1} w_m \quad (3.44)$$

onde, w_m corresponde à massa molar da unidade repetitiva (butadieno).

$$IPD = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \quad (3.45)$$

$$X (\%) = \frac{\mu_1 + \lambda_1}{\mu_1 + \lambda_1 + M} \cdot 100 \quad (3.46)$$

$$\text{ramos/mero} = \frac{b}{\lambda_1} \quad (3.47)$$

3.3 Solução Numérica

Os modelos matemáticos apresentados têm como principais objetivos a obtenção de dados de conversão, massas molares médias numérica e ponderal e índice de polidispersão para cada intervalo de integração ao longo de todo o tempo reacional. As equações de balanço foram integradas numericamente com a técnica de BDF (Backward Differentiation Formula) implementada no código DASSL (PETZOLD, 1982). O código foi implementado em linguagem FORTRAN em computador pessoal, com a seguinte configuração: Intel®Core™ i7-3770, 8,00 GB de memória RAM, 930GB de HD.

3.4 Procedimento de Discriminação de Modelos

Dentre os três modelos propostos para a representação da reação de polimerização do monômero butadieno com o uso de um catalisador, à base de neodímio (Nd), de único sítio, um deles foi selecionado para ser o “modelo verdadeiro”¹; ou seja, para ser o modelo usado na geração dos dados pseudo experimentais.

Para a mesma condição inicial **1mol Nd:100Kg Bd** (FERREIRA JR., 2009), um grande número de simulações foi executado, variando somente os valores dos parâmetros do modelo, de modo com que as massas molares médias numérica (\bar{M}_n) e ponderal (\bar{M}_w) alcançassem valores típicos desse tipo de polimerização baseados em trabalhos já realizados pelo grupo do LMSCP/ PEQ/ COPPE/ UFRJ e reportados na literatura (FERREIRA JR., 2009).

Os dados de \bar{M}_n , \bar{M}_w , IPD e X gerados foram, então, perturbados com um erro aleatório que segue a distribuição normal, com média 0 e desvio padrão igual à 10% do valor original do dado. Esses dados perturbados correspondem ao conjunto inicial de experimentos do procedimento de discriminação de modelos. Com esse conjunto inicial de dados pseudo experimentais, os parâmetros do “modelo verdadeiro” foram estimados, gerando o conjunto de parâmetros θ_0 , que está localizado no centro da região de confiança dos parâmetros.

¹Na verdade, não há um modelo verdadeiro, porém essa nomenclatura será utilizada neste trabalho para designar o modelo gerador dos dados pseudo experimentais.

$$\theta_0 = \arg_{\theta} \min [F_{\text{obj}}(\theta)] \quad (3.48)$$

A Figura 3.2 apresenta como foi realizado o procedimento de discriminação de modelos deste trabalho.

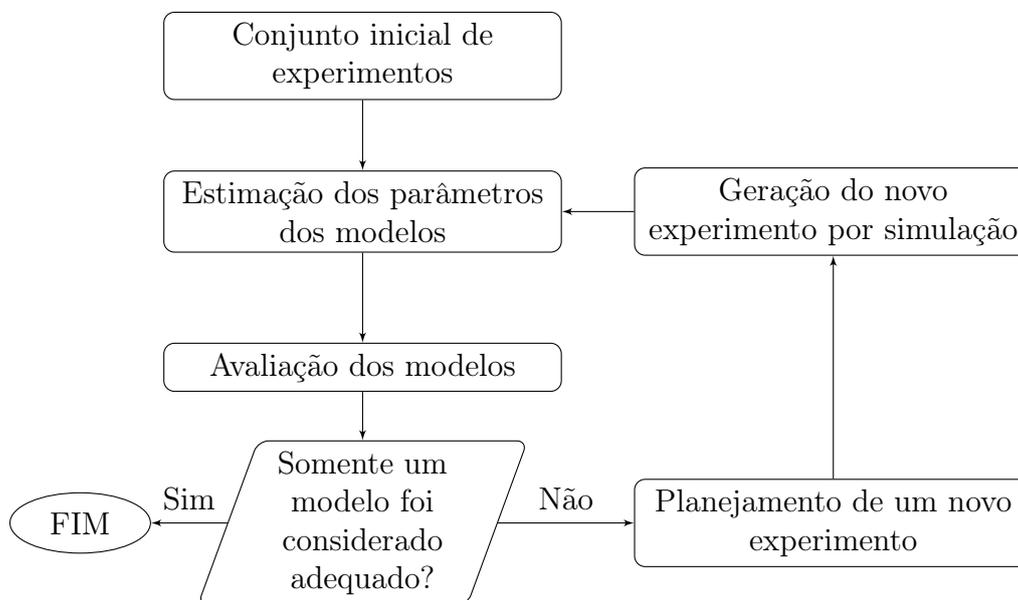


Figura 3.2: Fluxograma do procedimento de discriminação de modelos (adaptado de SCHWAAB e PINTO (2011)).

3.4.1 Conjunto Inicial de Experimentos

Primeiramente, com o conjunto de parâmetros θ_0 , empregando a condição inicial **1mol Nd:100Kg Bd**, foram gerados pelo modelo verdadeiro dados pseudo experimentais de \bar{M}_n , \bar{M}_w , IPD e X ao longo do tempo, que foram perturbados do mesmo modo como descrito no início desta seção. Esse conjunto de dados perturbados constituiu o conjunto inicial de experimentos utilizado no procedimento de discriminação de modelos e nele constam 30 dados de \bar{M}_n , \bar{M}_w , IPD e X correspondentes aos tempos 4, 8, 12... 116 e 120 minutos de reação de polimerização, totalizando 120 dados pseudo experimentais.

O procedimento de geração dos dados foi repetido $NP \cdot 2 + NP \cdot 10$ vezes. $NP \cdot 2$, pois refere-se ao número de conjuntos de parâmetros nos limites da região de confiança dos parâmetros, enquanto que $NP \cdot 10$ equivale à quantidade de conjuntos de parâmetros expandidos para cada uma das direções de todos os eixos da R.C. paramétrica.

O modo como foram calculados esses conjuntos de parâmetros está descrito nas duas seções seguintes.

3.4.2 Parâmetros na Fronteira da Região de Confiança

A investigação de toda a região dos parâmetros, por demandar muito esforço computacional devido ao problema combinatorial, combinações de valores de parâmetros foram selecionadas de modo que esses valores estivessem localizados na fronteira da região de confiança paramétrica.

Como já foi dito anteriormente, essa região é, na verdade, uma hiper-elipsóide com NP eixos e é definida pela Equação 3.49 e ilustrada pela Figura 3.3.

$$\left(\theta - \theta^{\text{est}}\right)^T \mathbf{D}\Omega^{-1}\mathbf{D}^T \left(\theta - \theta^{\text{est}}\right) \leq \chi_{\text{NP},\alpha}^2 \quad (3.49)$$

onde, θ^{est} corresponde ao vetor θ_0 e possui como elementos $\theta_1^{\text{est}}, \theta_2^{\text{est}}, \dots, \theta_{\text{NP}}^{\text{est}}$.

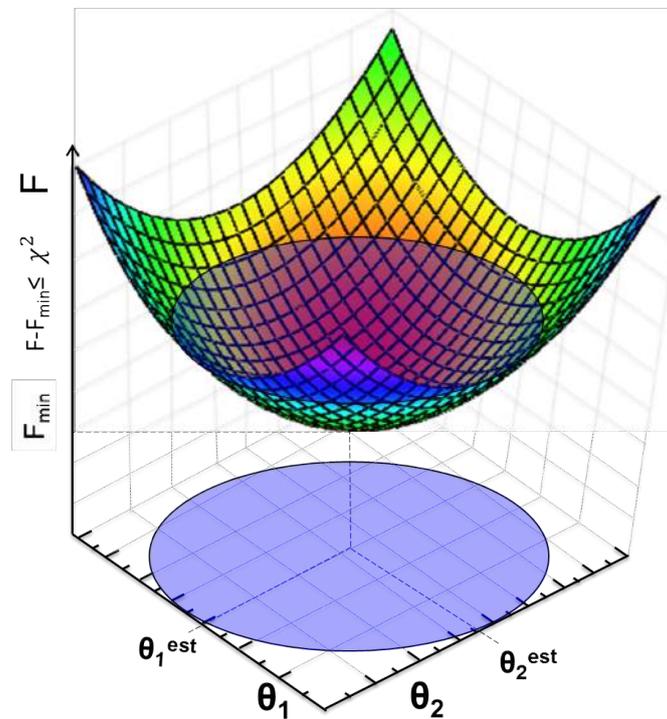


Figura 3.3: Ilustração da região dos parâmetros delimitados pela equação $F - F_{\text{min}} \leq \chi^2$ de um modelo com dois parâmetros (θ_1^{est} e θ_2^{est}) (adaptado de ALBERTON (2010)).

Para melhor compreender como foi feita a determinação dos valores dos parâmetros localizados na fronteira da região de confiança, considere uma elipse não inclinada, centrada no ponto 0, em relação a suas direções características, conforme segue:

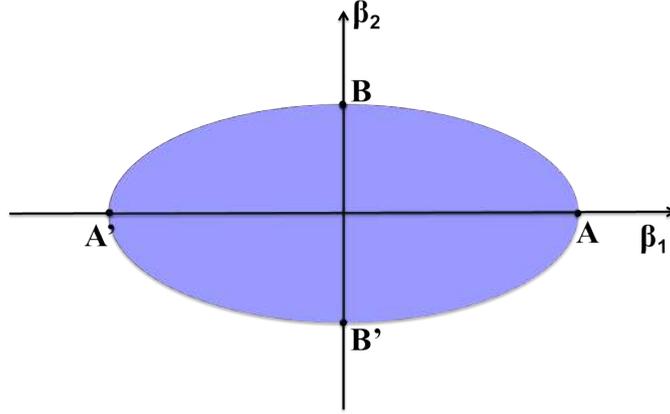


Figura 3.4: Projeção da elipse sobre duas direções quaisquer β_1 e β_2 .

Deseja-se obter os pontos limites da elipse em cada uma das direções características, ou seja, os pontos A e A'; e os pontos B e B'. A equação da elipse descrita é dada por:

$$\sum_i^{NP} \frac{\beta_i^2}{r_i^2} = 1 \quad (3.50)$$

NP é equivalente ao número de direções características da elipse. Na Figura 3.4, a projeção da elipse está ilustrada apenas para dois parâmetros (NP = 2), a fim de tornar mais fácil o entendimento da ilustração.

Logo, a obtenção dos A e A' depende apenas da variação de β_1 segundo:

$$\text{ponto A} \begin{cases} \beta_1 = r_1 \\ \beta_2 = 0 \end{cases} \quad \text{ponto A'} \begin{cases} \beta_1 = -r_1 \\ \beta_2 = 0 \end{cases} \quad (3.51)$$

Analogamente, para os pontos B e B':

$$\text{ponto B} \begin{cases} \beta_1 = 0 \\ \beta_2 = r_2 \end{cases} \quad \text{ponto B'} \begin{cases} \beta_1 = 0 \\ \beta_2 = -r_2 \end{cases} \quad (3.52)$$

Estabelecendo a analogia com a região de confiança, a multiplicação $\mathbf{D}^T (\boldsymbol{\theta} - \boldsymbol{\theta}^{\text{est}})$ leva à uma translação e rotação dos eixos originais dos parâmetros para coordenadas coincidentes com as direções características das elipses. Designando $\boldsymbol{\beta} = [\beta_1 \ \beta_2 \ \dots \ \beta_{NP}]^T = \mathbf{D}^T (\boldsymbol{\theta} - \boldsymbol{\theta}^{\text{est}})$, a Equação 3.49 pode ser escrita como:

$$\boldsymbol{\beta}^T \boldsymbol{\Omega}^{-1} \boldsymbol{\beta} \leq \chi_{NP, \alpha}^2 \quad (3.53)$$

$$\begin{bmatrix} \beta_1 & \beta_2 & \dots & \beta_{\text{NP}} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \frac{1}{\omega_1} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \frac{1}{\omega_2} & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \dots & \frac{1}{\omega_{\text{NP}}} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \beta_1 \\ \beta_2 \\ \vdots \\ \beta_{\text{NP}} \end{bmatrix} \leq \chi_{\text{NP},\alpha}^2 \quad (3.54)$$

Como a matriz Ω^{-1} é diagonal, a equação anterior corresponde a:

$$\sum_{i=1}^{\text{NP}} \frac{\beta_i^2}{(\omega_i \cdot \chi_{\text{NP},\alpha}^2)} \leq 1 \quad (3.55)$$

Agora, por analogia com a descrição anterior, os pontos limites, ao longo de cada direção característica, equivalem a:

$$\text{direção } i \implies \begin{cases} \beta_i^{(A)} = +\sqrt{\omega_i \cdot \chi_{\text{NP},\alpha}^2} \\ \beta_{j(j \neq i)}^{(A)} = 0 \end{cases} \quad \begin{cases} \beta_i^{(A')} = -\sqrt{\omega_i \cdot \chi_{\text{NP},\alpha}^2} \\ \beta_{j(j \neq i)}^{(A')} = 0 \end{cases} \quad (3.56)$$

Contudo, é necessário recuperar os valores originais dos parâmetros. Por enquanto, os valores calculados são os correspondentes ao eixo inclinado (coordenadas dos pontos A, A', B e B' indicadas na Figura 3.5).

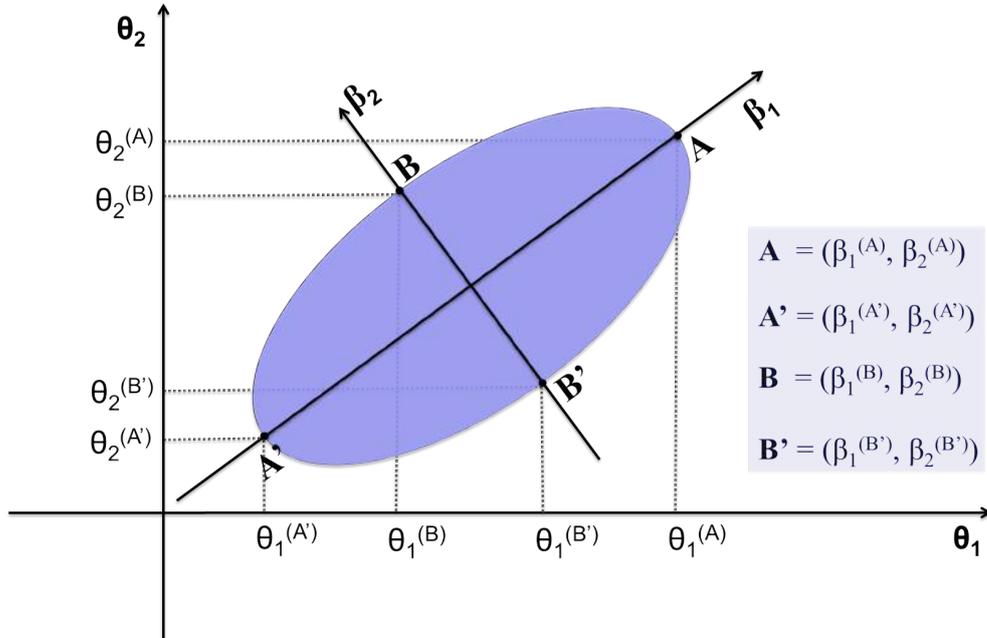


Figura 3.5: Projeção da elipse inclinada sobre as direções β_1 e β_2 e os correspondentes eixos originais θ_1 e θ_2 .

Retomando a definição de $\boldsymbol{\beta}$, o ponto $\boldsymbol{\beta}^{(A)}$ pode ser definido como:

$$\begin{bmatrix} \beta_1^{(A)} \\ 0 \end{bmatrix} = \mathbf{D}^T (\boldsymbol{\theta}^{(A)} - \boldsymbol{\theta}^{\text{est}}) \quad (3.57)$$

$$\boldsymbol{\beta}^{(A)} = \mathbf{D}^T (\boldsymbol{\theta}^{(A)} - \boldsymbol{\theta}^{\text{est}}) \quad (3.58)$$

Como já foi demonstrado na Equação 2.33, a matriz inversa de \mathbf{D} coincide com a sua transposta. Logo:

$$(\boldsymbol{\theta} - \boldsymbol{\theta}^{\text{est}})^T \mathbf{D} \boldsymbol{\Omega}^{-1} \mathbf{D}^{-1} (\boldsymbol{\theta} - \boldsymbol{\theta}^{\text{est}}) \leq \chi_{\text{NP},\alpha}^2 \quad (3.59)$$

Sendo assim, tem-se:

$$\boldsymbol{\beta}^{(A)} = \mathbf{D}^{-1} (\boldsymbol{\theta}^{(A)} - \boldsymbol{\theta}^{\text{est}}) \quad (3.60)$$

$$\mathbf{D} \boldsymbol{\beta}^{(A)} = \mathbf{D} \mathbf{D}^{-1} \boldsymbol{\theta}^{(A)} - \mathbf{D} \mathbf{D}^{-1} \boldsymbol{\theta}^{\text{est}} \quad (3.61)$$

$$\mathbf{D} \boldsymbol{\beta}^{(A)} = \boldsymbol{\theta}^{(A)} - \boldsymbol{\theta}^{\text{est}} \quad (3.62)$$

$$\boldsymbol{\theta}^{(A)} = \boldsymbol{\theta}^{\text{est}} + \mathbf{D} \cdot \boldsymbol{\beta}^{(A)} \quad (3.63)$$

$$\begin{bmatrix} \theta_1^{(A)} \\ \theta_2^{(A)} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \theta_1^{\text{est}} \\ \theta_2^{\text{est}} \end{bmatrix} + \mathbf{D} \cdot \begin{bmatrix} \beta_1^{(A)} \\ \beta_2^{(A)} \end{bmatrix} \quad (3.64)$$

$$\begin{bmatrix} \theta_1^{(A)} \\ \theta_2^{(A)} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \theta_1^{\text{est}} \\ \theta_2^{\text{est}} \end{bmatrix} + \mathbf{D} \cdot \begin{bmatrix} \sqrt{\omega_1 \cdot \chi_{\text{NP},\alpha}^2} \\ 0 \end{bmatrix} \quad (3.65)$$

Analogamente, para os pontos:

∞ A':

$$\begin{bmatrix} \theta_1^{(A')} \\ \theta_2^{(A')} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \theta_1^{\text{est}} \\ \theta_2^{\text{est}} \end{bmatrix} + \mathbf{D} \cdot \begin{bmatrix} -\sqrt{\omega_1 \cdot \chi_{\text{NP},\alpha}^2} \\ 0 \end{bmatrix} \quad (3.66)$$

∞ B:

$$\begin{bmatrix} \theta_1^{(B)} \\ \theta_2^{(B)} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \theta_1^{\text{est}} \\ \theta_2^{\text{est}} \end{bmatrix} + \mathbf{D} \cdot \begin{bmatrix} 0 \\ \sqrt{\omega_2 \cdot \chi_{\text{NP},\alpha}^2} \end{bmatrix} \quad (3.67)$$

∞ B':

$$\begin{bmatrix} \theta_1^{(B')} \\ \theta_2^{(B')} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \theta_1^{\text{est}} \\ \theta_2^{\text{est}} \end{bmatrix} + \mathbf{D} \cdot \begin{bmatrix} 0 \\ -\sqrt{\omega_2 \cdot \chi_{\text{NP},\alpha}^2} \end{bmatrix} \quad (3.68)$$

Seguindo o mesmo raciocínio, para um problema no qual a projeção da região de confiança é feita sobre 4 direções quaisquer ($\text{NP} = 4$), os conjuntos de parâmetros ($\boldsymbol{\theta}$), localizados nos limites dessa elipse serão determinados também pela Equação 3.63:

∞ Eixo 1 da elipse (correspondente ao eixo $\boldsymbol{\theta}_1$ da Figura 3.5):

$$\boldsymbol{\theta}_1 = \boldsymbol{\theta}^{\text{est}} + \mathbf{D} \cdot \boldsymbol{\beta}_1 \quad (3.69)$$

• ponto a (correspondente ao ponto **A** da Figura 3.5):

$$\begin{bmatrix} \theta_{1a} \\ \theta_{2a} \\ \theta_{3a} \\ \theta_{4a} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \theta_1^{\text{est}} \\ \theta_2^{\text{est}} \\ \theta_3^{\text{est}} \\ \theta_4^{\text{est}} \end{bmatrix} + \mathbf{D} \cdot \begin{bmatrix} \sqrt{\omega_1 \cdot \chi_{\text{NP},\alpha}^2} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (3.70)$$

• ponto b (correspondente ao ponto **A'** da Figura 3.5):

$$\begin{bmatrix} \theta_{1b} \\ \theta_{2b} \\ \theta_{3b} \\ \theta_{4b} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \theta_1^{\text{est}} \\ \theta_2^{\text{est}} \\ \theta_3^{\text{est}} \\ \theta_4^{\text{est}} \end{bmatrix} + \mathbf{D} \cdot \begin{bmatrix} -\sqrt{\omega_1 \cdot \chi_{\text{NP},\alpha}^2} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (3.71)$$

∞ Eixo 2 da elipse (correspondente ao eixo $\boldsymbol{\theta}_2$ da Figura 3.5):

$$\boldsymbol{\theta}_2 = \boldsymbol{\theta}^{\text{est}} + \mathbf{D} \cdot \boldsymbol{\beta}_2 \quad (3.72)$$

• ponto a (correspondente ao ponto **B** da Figura 3.5):

$$\begin{bmatrix} \theta_{1a} \\ \theta_{2a} \\ \theta_{3a} \\ \theta_{4a} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \theta_1^{\text{est}} \\ \theta_2^{\text{est}} \\ \theta_3^{\text{est}} \\ \theta_4^{\text{est}} \end{bmatrix} + \mathbf{D} \cdot \begin{bmatrix} 0 \\ \sqrt{\omega_2 \cdot \chi_{\text{NP},\alpha}^2} \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (3.73)$$

- ponto b (correspondente ao ponto \mathbf{B}' da Figura 3.5):

$$\begin{bmatrix} \theta_{1b} \\ \theta_{2b} \\ \theta_{3b} \\ \theta_{4b} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \theta_1^{\text{est}} \\ \theta_2^{\text{est}} \\ \theta_3^{\text{est}} \\ \theta_4^{\text{est}} \end{bmatrix} + \mathbf{D} \cdot \begin{bmatrix} 0 \\ -\sqrt{\omega_2 \cdot \chi_{\text{NP},\alpha}^2} \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (3.74)$$

- ∞ Eixo 3 da elipse (correspondente ao eixo θ_3):

$$\theta_3 = \theta^{\text{est}} + \mathbf{D} \cdot \beta_3 \quad (3.75)$$

- ponto a:

$$\begin{bmatrix} \theta_{1a} \\ \theta_{2a} \\ \theta_{3a} \\ \theta_{4a} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \theta_1^{\text{est}} \\ \theta_2^{\text{est}} \\ \theta_3^{\text{est}} \\ \theta_4^{\text{est}} \end{bmatrix} + \mathbf{D} \cdot \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \sqrt{\omega_3 \cdot \chi_{\text{NP},\alpha}^2} \\ 0 \end{bmatrix} \quad (3.76)$$

- ponto b:

$$\begin{bmatrix} \theta_{1b} \\ \theta_{2b} \\ \theta_{3b} \\ \theta_{4b} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \theta_1^{\text{est}} \\ \theta_2^{\text{est}} \\ \theta_3^{\text{est}} \\ \theta_4^{\text{est}} \end{bmatrix} + \mathbf{D} \cdot \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ -\sqrt{\omega_3 \cdot \chi_{\text{NP},\alpha}^2} \\ 0 \end{bmatrix} \quad (3.77)$$

- ∞ Os pontos a e b, localizados nas fronteiras do eixo 4 da elipse, foram calculados do mesmo modo.

3.4.3 Expansão dos Parâmetros

Para investigar até quanto os valores dos parâmetros podem se distanciar do centro da região de confiança paramétrica e a discriminação dos modelos continua a ser viável, os valores paramétricos foram expandidos para além da fronteira da hiper-elipsóide, de acordo com a Figura 3.6.

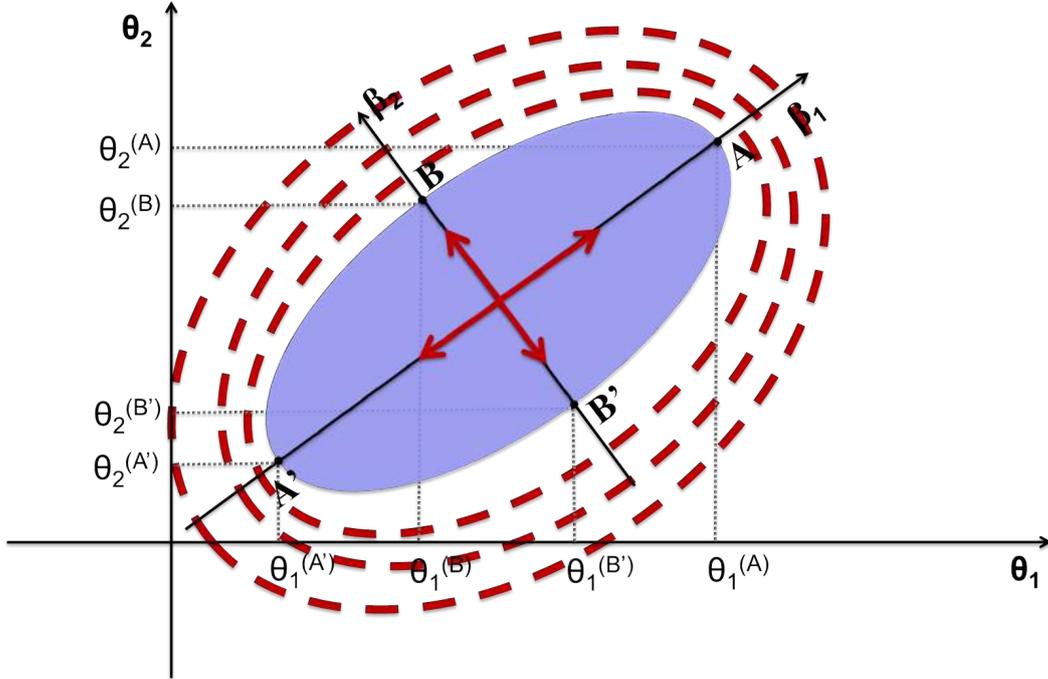


Figura 3.6: Expansão da elipse inclinada sobre as direções β_1 e β_2 e os correspondentes eixos originais θ_1 e θ_2 .

Cada eixo da região foi expandido e mais vinte conjuntos de parâmetros θ foram gerados para cada eixo (dez conjuntos para cada direção). Essa expansão foi efetuada por meio da multiplicação dos parâmetros $\beta^{(A)}$, $\beta^{(A')}$, $\beta^{(B)}$ e $\beta^{(B')}$ por fatores, que correspondem aos elementos do vetor γ apresentado pela Equação 3.78.

$$\gamma = \left[1,05 \ 1,15 \ 1,25 \ 1,35 \ 1,45 \ 1,55 \ 1,65 \ 1,75 \ 1,85 \ 1,95 \right]^T \quad (3.78)$$

Sendo assim, cada parâmetro, localizado em uma extremidade do eixo da hiper-elipsóide, irá gerar mais dez parâmetros na direção desse eixo:

$$\begin{cases} \beta_{1i} &= \mp \sqrt{\chi_{NP,\alpha}^2 \omega_1} \cdot \gamma(i) \\ \beta_{j_{j \neq 1}} &= 0 \end{cases} \quad \begin{cases} \beta_{2i} &= \mp \sqrt{\chi_{NP,\alpha}^2 \omega_2} \cdot \gamma(i) \\ \beta_{j_{j \neq 2}} &= 0 \end{cases} \quad (3.79)$$

com $i = 1 \dots 10$.

$$\theta_i^{(A)} = \theta^{\text{est}} + \mathbf{D} \cdot \beta_i^{(A)} \quad (3.80)$$

$$\begin{bmatrix} \theta_{1i}^{(A)} \\ \theta_{2i}^{(A)} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \theta_1^{\text{est}} \\ \theta_2^{\text{est}} \end{bmatrix} + \mathbf{D} \cdot \begin{bmatrix} \beta_{1i}^{(A)} \\ \beta_{2i}^{(A)} \end{bmatrix} \quad (3.81)$$

$$\begin{bmatrix} \theta_{1i}^{(A)} \\ \theta_{2i}^{(A)} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \theta_1^{\text{est}} \\ \theta_2^{\text{est}} \end{bmatrix} + \mathbf{D} \cdot \begin{bmatrix} \sqrt{\omega_1 \cdot \chi_{\text{NP},\alpha}^2 \cdot \gamma(i)} \\ 0 \end{bmatrix} \quad (3.82)$$

Sendo assim, a partir de cada ponto localizado na fronteira da elipse, foram gerados mais 10 pontos que estendem o domínio da elipse.

3.4.4 Estimação dos Parâmetros dos Modelos

No procedimento de estimação de parâmetros, foram empregados métodos de minimização híbridos:

- Enxame de Partículas (Estocástico) (KENNEDY e EBERHART, 1995)
- Gauss-Newton (ANDERSON *et al.*, 1978) com acelerador de Law e Bailey (Determinístico) (LAW e BAILEY, 1963).

A estimação foi feita na forma bem documentada por Schwaab em várias publicações do grupo (ALBERTON *et al.*, 2011; SCHWAAB e PINTO, 2007; SCHWAAB, 2005; SCHWAAB *et al.*, 2006, 2008a,b).

3.4.5 Avaliação dos Modelos

A avaliação dos modelos foi feita através das probabilidades absoluta e relativa segundo as Equações 2.51 e 2.52, respectivamente.

$$\phi_m = 1 - p \left[\chi_{\text{GL}}^2 \leq F_{\text{obj},m} \right]$$

$$P_m = \frac{\phi_m}{\sum_{n=1}^M \phi_m}$$

Quando a probabilidade relativa de um modelo era igual ou maior do que 97,5%, significava que era possível discriminar os modelos e esse modelo era o único capaz de representar adequadamente os dados pseudo experimentais, encerrando

o procedimento de discriminação. Já, quando um dos modelos atingia uma probabilidade relativa inferior a 2,5%, esse modelo deixava de ser um modelo candidato, sendo descartado do procedimento de discriminação.

Nos casos em que havia mais do que um modelo candidato, mesmo após dez experimentos planejados e gerados durante o procedimento de discriminação, o processo era encerrado, considerando-se que não era possível discriminar os modelos restantes.

3.4.6 Planejamento de Experimentos

O critério para a discriminação de modelos empregado neste trabalho foi o desenvolvido por SCHWAAB *et al.* (2008a) e está apresentado na equação a seguir:

$$\hat{D}_{m,n}(\mathbf{x}_{N+1}) = P_m P_n [\hat{y}_m(\mathbf{x}_{N+1}) - \hat{y}_n(\mathbf{x}_{N+1})]^T \hat{\mathbf{V}}_{m,n}^{-1} \cdot [\hat{y}_m(\mathbf{x}_{N+1}) - \hat{y}_n(\mathbf{x}_{N+1})] \quad (3.83)$$

A nova condição experimental \mathbf{x}_{N+1} é aquela em que o valor do discriminante $\hat{D}_{m,n}$ é máximo. A otimização do discriminante foi feita por busca exaustiva sobre um conjunto de condições experimentais admissíveis, como discutido adiante.

Construção da malha pseudo experimental para o planejamento de experimentos

Em todos os conjuntos de experimentos iniciais gerados, a condição inicial de catalisador e monômero foi sempre a mesma: **1 mol Nd : 100 Kg Bd**, como foi considerado que eram utilizados 35 g de monômero, baseados em experimentos realizados pelo LMSCP/COPPE/UFRJ, a condição implementada nas simulações foi 0,00035 mol Nd e 0,6471 mol Bd. Partindo dessas quantidades de catalisador e monômero, simulações com o Modelo I foram realizadas, aplicando o conjunto de parâmetros θ^{est} de modo que fossem variadas as condições iniciais de monômero e catalisador. Foi possível perceber que a quantidade de catalisador não podia ser muito maior do que 0,00035 mol, quando se aplicava uma quantidade de monômero superior a 1 mol, tendo em vista que as massas molares médias atingiam valores extremamente elevados. Desse modo, foram estabelecidos valores mínimos e máximos permitidos tanto para o butadieno quanto para o catalisador à base de neodímio baseados em resultados de massas molares médias e conversão viáveis de serem reproduzidos experimentalmente:

$$0,20 \text{ mol} \leq \text{Bd} \leq 3,00 \text{ mol} \quad (3.84)$$

$$0,0001 \text{ mol} \leq \text{Nd} \leq 0,0004 \text{ mol} \quad (3.85)$$

Para a construção da malha pseudo experimental, estabeleceu-se que seriam feitas 10 divisões para as quantidades de monômero e catalisador (variáveis de entrada da grade de experimentos), resultando em 121 experimentos (número de divisões da quantidade de Bd multiplicado pelo número de divisões da quantidade de Nd + 1). Cada variável de entrada foi incrementada conforme a seguinte equação:

$$\Delta_i = \frac{\text{Lim}_{\text{sup}_i} - \text{Lim}_{\text{inf}_i}}{\text{Número de divisões da quantidade de } i} \quad (3.86)$$

onde i corresponde ao monômero ou ao catalisador.

A primeira condição experimental foi justamente a informada como limites inferiores (0,20 mol para Bd e 0,0001 mol para Nd). A condição seguinte para a variável de entrada i (x_i) foi calculada segundo:

$$x_i = \text{Lim}_{\text{inf}_i} + \text{cond} \cdot \Delta_i \quad (3.87)$$

onde cond representa o número da condição experimental.

Caso a variável inteira cond ultrapassasse o número máximo de divisões, no caso 10, ela era zerada e passava a ser feito o cálculo da condição inicial referente à próxima variável de entrada da malha experimental. Todas as 121 combinações consideradas possíveis de condições iniciais de monômero e catalisador estão apresentadas na Figura 3.7. A nova condição experimental \mathbf{x}_{N+1} a ser escolhida, dentre as 121 condições possíveis, será aquela em que o valor do discriminante $\hat{D}_{m,n}$ é máximo.

O mesmo procedimento foi repetido para o Modelo II e, como os limites máximos e mínimos das quantidades de monômero e catalisador, apresentados nas Equações 3.84 e 3.85 respectivamente, não resultaram em valores de conversão e massas molares médias fora da realidade experimental, a mesma malha de pseudo experimentos foi considerada também para os casos em que o Modelo II foi considerado o “modelo verdadeiro”. Sendo assim, todas as vezes em que não foi possível discriminar os modelos, fez-se o planejamento de experimentos para encontrar uma nova condição pseudo experimental que possa propiciar a discriminação.

3.5 A Distribuição de Massas Molares (DMM)

No ramo da engenharia química, geralmente as distribuições aparecem em processos de modelagem estocástica e, mais frequentemente, em modelos de balanço populacional (PINTO e BISCAIA JR., 1996). As distribuições são funções contínuas ou discretas que descrevem com que frequência um determinado valor, ou grupo de valores, que podem variar dentro de um intervalo específico, pode ser observado para certa variável, ou conjunto de variáveis, que caracteriza uma população específica (NELE *et al.*, 1999).

A solução direta das distribuições em problemas de polimerização é inviável, tendo em vista que consiste na resolução de um sistema de infinitas equações diferenciais que descrevem a concentração de cada espécie polimérica de tamanho i presente no reator, com i variando de 1 a infinito. A fim de superar esse problema, técnicas numéricas têm sido desenvolvidas para possibilitar o cálculo das distribuições, permitindo resolver um número razoável de equações.

Dentre essas técnicas, está o método de colocação ortogonal. Com esse método, a DMM pode ser calculada com o auxílio de uma distribuição teórica que se assemelha à distribuição desejada, sendo incluída uma correção polinomial. O sucesso desse método, no entanto, depende sobretudo da escolha da distribuição de referência: quanto mais próxima ela for da distribuição desejada, melhores resultados serão gerados (NELE *et al.*, 1999; PINTO e BISCAIA JR., 1996).

3.5.1 Método de Colocação Ortogonal

O método de colocação ortogonal adota a hipótese de que as distribuições de massas molares podem ser representadas por uma aproximação polinomial na forma das Equações 3.88 e 3.89:

$$P(i, t) = \theta(i) \sum_{k=1}^{N_{k+1}} a_k(t) l_k(i) \quad (3.88)$$

$$Q(i, t) = \varphi(i) \sum_{k=1}^{N_{k+1}} aa_k(t) l_k(i) \quad (3.89)$$

onde $\theta(i)$ e $\varphi(i)$ são funções de referência estritamente positivas e integráveis no domínio da variável discreta (i); a_k e aa_k correspondem às novas variáveis dependentes do problema e $l_k(i)$ representa o conjunto de polinômios interpoladores de Lagrange na variável discreta i , definidos como:

$$l_k(i) = \prod_{\substack{j=0 \\ j \neq k}}^{N_{k+1}} \frac{(i - s_j)}{(s_k - s_j)} \quad (3.90)$$

De acordo com PINTO e BISCAIA JR. (1996), as N_{k+1} raízes do polinômio ortogonal no domínio discreto infinito em relação à função peso são os pontos ótimos de interpolação e são conhecidos como pontos de colocação.

Os resíduos ponderados das equações do modelo são calculados na forma:

$$\text{Res}(i, t) = \frac{d(n_i)}{dt} - \text{Lado direito da equação de balanço molar da espécie } n_i \quad (3.91)$$

Introduzindo as aproximações propostas pelas Equações 3.88 e 3.89 nos pontos de colocação ortogonal, as cadeias vivas e mortas passam a ser calculadas como:

$$P(s_j) = \theta(s_j) \sum_{k=1}^{N_{k+1}} a_k l_k(s_j) \quad (3.92)$$

$$Q(ss_j) = \varphi(ss_j) \sum_{k=1}^{N_{k+1}} aa_k l_k(ss_j) \quad (3.93)$$

$$l_k(s_j) = \begin{cases} 0 & \text{se } k \neq j \\ 1 & \text{se } k = j \end{cases} \quad (3.94)$$

É importante salientar que os pontos de colocação para as cadeias vivas podem ser distintos dos pontos de colocação usados para representar as cadeias mortas. Nesses pontos, os resíduos das equações do modelo devem ser anulados, resultando em:

$$\text{Res}(s_j, t) = 0 \therefore \frac{d(n_{s_j})}{dt} - \text{Lado direito da equação de balanço molar da espécie } n_{s_j} = 0$$

Desse modo, são deduzidas as novas equações diferenciais para os balanços molares nos pontos de colocação², em termos das novas variáveis dependentes, para cada um dos três modelos³:

²As funções de referência escritas à esquerda do sinal de igualdade, a Equação 3.95 à Equação 3.97, são passadas para o outro lado da igualdade, tornando-se parte do denominador e deixando do lado esquerdo das equações somente o termo $\frac{d(\text{coeficiente})}{dt}$. Isso também vale para os Modelos II e III.

³Observe, por exemplo, que na Equação 3.95 a substituição de $P(s_1) = \theta(s_1) \sum_{k=1}^{N_{k+1}} a_k l_k(s_1) = \theta(s_1) a_1$, pois os demais termos de l_k são nulos.

∞ Modelo I

A partir das Equações 3.1 a 3.6 e substituindo a relação 3.92, os balanços das cadeias vivas e mortas ficam⁴:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} [\theta(s_1)a_1] = & \left[k_1 \left(\frac{C}{V} \right) - k_p \left(\frac{\theta(s_1)a_1}{V} \right) - k_t \left(\frac{\theta(s_1)a_1}{V} \right) \right] \left(\frac{M}{V} \right) V \\ & + k_t \left(\frac{\mu_0}{V} \right) \left(\frac{M}{V} \right) V - k_b \left(\frac{\theta(s_1)a_1}{V} \right) \left(\frac{\lambda_1}{V} \right) V \end{aligned} \quad (3.95)$$

$$j = 2 \dots N_k + 1$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} [\theta(s_j)a_j] = & - \left[k_p \left(\frac{\theta(s_j)a_j}{V} \right) + k_t \left(\frac{\theta(s_j)a_j}{V} \right) \right] \left(\frac{M}{V} \right) V \\ & + k_p \theta(s_{j-1}) \left(\frac{\sum_{k=1}^{N_k+1} a_k l_k(s_{j-1})}{V} \right) \left(\frac{M}{V} \right) V \\ & - k_b \left(\frac{\theta(s_j)a_j}{V} \right) \left(\frac{\lambda_1}{V} \right) V \\ & + k_b \sum_{k=1}^{N_k+1} \sum_{h=1}^{N_h+1} a_k a_a h \sum_{u=1}^{s_j-1} \frac{\theta(u)}{V} \frac{\varphi(s_j-u)}{V} (s_j-u) l_k(u) l_h(s_j-u) V \end{aligned} \quad (3.96)$$

$$j = 1 \dots N_k + 1$$

$$\frac{d}{dt} [\varphi(ss_j)aa_j] = \left[k_t \left(\frac{\theta(s_j)a_j}{V} \right) \left(\frac{M}{V} \right) - k_b \left(\frac{\varphi(ss_j)aa_j}{V} \right) ss_j \left(\frac{\mu_0}{V} \right) \right] V \quad (3.97)$$

∞ Modelo II

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} [\theta(s_1)a_1] = & \left[k_1 \left(\frac{C}{V} \right) - k_p \left(\frac{\theta(s_1)a_1}{V} \right) - k_t \left(\frac{\theta(s_1)a_1}{V} \right) \right] \left(\frac{M}{V} \right) V \\ & - k_{tp} \left(\frac{\theta(s_1)a_1}{V} \right) \left(\frac{\lambda_1}{V} \right) V + k_{tp} \left(\frac{\varphi(ss_1)aa_1}{V} \right) \left(\frac{\mu_0}{V} \right) V \end{aligned} \quad (3.98)$$

⁴Essas equações são resolvidas numericamente em conjunto com as equações de balanço, em termos dos momentos (3.20 a 3.27).

$$j = 2 \dots Nk + 1$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} [\theta(s_j)a_j] &= -k_p \left(\frac{\theta(s_j)a_j}{V} \right) \left(\frac{M}{V} \right) V \\ &\quad + k_p \theta(s_{j-1}) \left(\frac{\sum_{k=1}^{Nk+1} a_k l_k(s_{j-1})}{V} \right) \left(\frac{M}{V} \right) V \\ &\quad - k_t \left(\frac{\theta(s_j)a_j}{V} \right) \left(\frac{M}{V} \right) V - k_{tp} \left(\frac{\theta(s_j)a_j}{V} \right) \left(\frac{\lambda_1}{V} \right) V \\ &\quad + k_{tp}(ss_j) \left(\frac{\varphi(ss_j)aa_j}{V} \right) \left(\frac{\mu_0}{V} \right) V \end{aligned} \quad (3.99)$$

$$j = 1 \dots Nk + 1$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} [\varphi(ss_j)aa_j] &= \left[k_t \left(\frac{\theta(s_j)a_j}{V} \right) \left(\frac{M}{V} \right) + k_{tp} \left(\frac{\theta(s_j)a_j}{V} \right) \left(\frac{\lambda_1}{V} \right) \right] V \\ &\quad - k_{tp}(ss_j) \left(\frac{\varphi(ss_j)aa_j}{V} \right) \left(\frac{\mu_0}{V} \right) V \end{aligned} \quad (3.100)$$

∞ Modelo III

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} [\theta(s_1)a_1] &= \left[k_1 \left(\frac{C}{V} \right) - k_p \left(\frac{\theta(s_1)a_1}{V} \right) - k_t \left(\frac{\theta(s_1)a_1}{V} \right) \right] \left(\frac{M}{V} \right) V \\ &\quad + k_t \left(\frac{\mu_0}{V} \right) \left(\frac{M}{V} \right) V \end{aligned} \quad (3.101)$$

$$j = 2 \dots Nk + 1$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} [\theta(s_j)a_j] &= - \left[k_p \left(\frac{\theta(s_j)a_j}{V} \right) \left(\frac{M}{V} \right) + k_t \left(\frac{\theta(s_j)a_j}{V} \right) \left(\frac{M}{V} \right) \right] V \\ &\quad + k_p \theta(s_{j-1}) \left(\frac{\sum_{k=1}^{Nk+1} a_k l_k(s_{j-1})}{V} \right) \left(\frac{M}{V} \right) V \end{aligned} \quad (3.102)$$

$$j = 1 \dots Nk + 1$$

$$\frac{d}{dt} [\varphi(ss_j)aa_j] = k_t \left(\frac{\theta(s_j)a_j}{V} \right) \left(\frac{M}{V} \right) V \quad (3.103)$$

As funções de referência para as aproximações funcionais, apresentadas nas Equações 3.88 e 3.89 das espécies poliméricas, foram definidas como distribuições de Schulz-Flory (ODIAN, 2004):

$$\theta(i) = (1 - q) q^{i-1} \quad (3.104)$$

$$\varphi(i) = (1 - qq) qq^{i-1} \quad (3.105)$$

As probabilidades de propagação, representadas por q e qq , tiveram as suas expressões determinadas por meio do desenvolvimento apresentado a seguir. Admitindo-se que

$$P_i = qP_{i-1} \quad (3.106)$$

obtém-se a Distribuição de Schulz-Flory:

$$P_i = q^{i-1}P_1 \quad (3.107)$$

$$\mu_0 = \sum_{i=1}^{\infty} P_i = \sum_{i=1}^{\infty} q^{i-1}P_1 = \frac{P_1}{(1 - q)} \quad (3.108)$$

Substituindo P_1 da Equação 3.108 na Equação 3.106:

$$P_i = (1 - q) q^{i-1} \mu_0 \quad (3.109)$$

$$\left(\frac{P_i}{\mu_0} \right) = (1 - q) q^{i-1} = p_i \quad (3.110)$$

de maneira que o momento normalizado por μ_0 :

$$\bar{\mu}_1 = \sum_{i=1}^{\infty} ip_i = \sum_{i=1}^{\infty} i(1 - q) q^{i-1} \quad (3.111)$$

$$\bar{\mu}_1 = \frac{1}{(1 - q)} \quad (3.112)$$

Logo, com base na Equação 3.112, pode-se deduzir a expressão que define q :

$$q = \frac{\bar{\mu}_1 - 1}{\bar{\mu}_1} = \frac{\bar{\mu}_1 - \left(\frac{\mu_0}{\mu_0} \right)}{\bar{\mu}_1} \quad (3.113)$$

$$q = \frac{\mu_1 - \mu_0}{\mu_1} \quad (3.114)$$

Conseqüentemente, o mesmo raciocínio pode ser aplicado para qq, obtendo-se:

$$qq = \frac{\lambda_1 - \lambda_0}{\lambda_1} \quad (3.115)$$

Como condição inicial para os coeficientes a_j e aa_j , foi definido que são iguais a zero, tendo em vista que, no tempo t_0 , não há nenhum polímero formado. Logo, tanto o polímero vivo quanto o morto, nesse instante, não podem ser equivalentes a nenhum outro valor a não ser zero. Para isso, o coeficiente da aproximação deve receber o valor nulo:

$$P(s_j) = \theta(s_j)a_j \quad (\forall j = 1 \dots N_k + 1) \quad (3.116)$$

$$0 = \theta(s_j)a_j \quad \text{em } t = 0 \quad (3.117)$$

$$a_j = 0 \quad (3.118)$$

O mesmo desenvolvimento pode ser feito para o coeficiente aa_j , levando a:

$$aa_j = 0 \quad (3.119)$$

No instante inicial, em $t=0$, considerou-se que q e qq eram iguais e representados pela razão do parâmetro cinético de propagação com a soma dos parâmetros de propagação e transferência de cadeia, tendo em vista que, nesse momento, somente essas etapas estão ocorrendo (FERREIRA JR., 2009):

$$q = qq = \frac{k_p}{k_p + k_t} \quad (3.120)$$

Os momentos vivos e mortos e as ramificações, no instante $t=0$, são nulos, pois, nesse momento, nenhum polímero foi formado e, conseqüentemente, nenhum ramo. Em $t=0$, somente há a presença de monômero e catalisador (**1mol Nd:100Kg Bd**). A Equação 3.120 representa a solução analítica para a distribuição de Schulz-Flory quando o mecanismo cinético é controlado pela transferência para o monômero.

3.5.2 Método de Colocação Ortogonal Adaptativa

Apesar da aproximação polinomial ter sido empregada de modo bem sucedido em muitos problemas, alguns questionamentos sobre esse método foram feitos, como os critérios que devem ser usados para a escolha das funções peso e de referência para a completa representação da DMM. Visando a solucionar essas questões, PINTO e

BISCAIA JR. (1996) desenvolveram uma nova técnica adaptativa para ser aplicada em problemas discretos da área de engenharia química. Essa técnica é conhecida como Colocação Ortogonal Adaptativa e, nela, as funções peso e de referência são atualizadas durante a simulação com o intuito de incorporar as mudanças instantâneas da DMM na função de referência (NELE *et al.*, 1999). Esse método está esquematizado na Figura 3.8.

Uma vez definidas as condições iniciais para os coeficientes das aproximações polinomiais (a,aa), segundo as Equações 3.118 e 3.119, e para as espécies participantes da reação (C, M, b, μ_0 , μ_1 , μ_2 , λ_0 , λ_1 , λ_2), é possível integrá-los até certo tempo t_1 , obtendo-se novos valores de a, aa, C, M, b, μ_0 , μ_1 , μ_2 , λ_0 , λ_1 e λ_2 . Com isso, é possível atualizar as funções de referência. Contudo, primeiramente, deve-se calcular as novas probabilidades de propagação (q e qq) pelas Equações 3.114 e 3.115. Em seguida, os novos pontos de colocação podem ser calculados (s_j e ss_j , $j = 1 \dots N_k + 1$) e, finalmente, as funções de referência podem ser atualizadas pela Equação 3.104.

Agora, para o intervalo de tempo $[t_1, t_2]$, reinicia-se o processo. Porém para que a aproximação, usando os novos pontos, seja consistente com a aproximação anterior rodada até o tempo t_1 , pode-se estabelecer uma igualdade entre a aproximação polinomial válida entre $[t_0, t_1]$ e a nova aproximação a ser construída entre $[t_1, t_2]$ no tempo t_1 . Isto permite obter os novos valores de (a, aa) que devem ser alimentados ao integrador, para rodar entre $[t_1, t_2]$, conforme segue:

Cálculo dos novos coeficientes a_j ($j = 1 \dots N_k + 1$):

$$\theta^{\text{nov}} \left(s_j^{\text{nov}} \right) \sum_{k=1}^{N_k+1} a_k^{\text{nov}} l_k \left(s_k^{\text{nov}} \right) = \theta \left(s_j^{\text{nov}} \right) \sum_{k=1}^{N_k+1} a_k l_k \left(s_k^{\text{nov}} \right) \quad (3.121)$$

$$a_j^{\text{nov}} = \frac{\theta \left(s_j^{\text{nov}} \right) \sum_{k=1}^{N_k+1} a_k l_k \left(s_k^{\text{nov}} \right)}{\theta^{\text{nov}} \left(s_j^{\text{nov}} \right)} \quad (3.122)$$

O mesmo vale para aa_j ($j = 1 \dots N_k + 1$):

$$\varphi^{\text{nov}} \left(ss_j^{\text{nov}} \right) \sum_{k=1}^{N_k+1} aa_k^{\text{nov}} l_k \left(ss_k^{\text{nov}} \right) = \varphi \left(ss_j^{\text{nov}} \right) \sum_{k=1}^{N_k+1} aa_k l_k \left(ss_k^{\text{nov}} \right) \quad (3.123)$$

$$aa_j^{\text{nov}} = \frac{\varphi \left(ss_j^{\text{nov}} \right) \sum_{k=1}^{N_k+1} aa_k l_k \left(ss_k^{\text{nov}} \right)}{\varphi^{\text{nov}} \left(ss_j^{\text{nov}} \right)} \quad (3.124)$$

De modo a garantir a continuidade do processo, os valores antigos de q , qq , dos coeficientes a_j e aa_j e dos pontos de colocação são adaptados:

$$q = q^{\text{nov}} \qquad qq = qq^{\text{nov}} \qquad (3.125)$$

$j=1 \dots N_{k+1} :$

$$a_j = a_j^{\text{nov}} \qquad aa_j = aa_j^{\text{nov}} \qquad (3.126)$$

$$s_j = s_j^{\text{nov}} \qquad ss_j = ss_j^{\text{nov}} \qquad (3.127)$$

Terminado o procedimento de colocação ortogonal adaptativa, descrito pelo fluxograma da Figura 3.8, obtêm-se os valores dos coeficientes do polinômio de Lagrange a e aa nos pontos de colocação e, também, pelas Equações 3.92 e 3.93, os valores de $P(s_j)$ e $Q(ss_j)$.

Para determinar a quantidade, em mol, de polímero vivo e morto de tamanho de cadeia 1 até o tamanho escolhido como máximo, deve-se fazer uma interpolação conforme mostrado nas Equações 3.88 e 3.89 que estão rescritas a seguir:

$$P(i, t) = \theta(i) \sum_{k=1}^{N_{k+1}} a_k(t) l_k(i)$$

$$Q(i, t) = \varphi(i) \sum_{k=1}^{N_{k+1}} aa_k(t) l_k(i)$$

Desse modo, os somatórios $\sum_{k=1}^{N_{k+1}} a_k(t) l_k(i)$ e $\sum_{k=1}^{N_{k+1}} aa_k(t) l_k(i)$ multiplicados pelas correspondentes funções de referência $\theta(i)$ (Equação 3.104) e $\varphi(i)$ (Equação 3.105) devem ser solucionados para cada tamanho de cadeia i para que possam ser obtidas as aproximações polinomiais que representam as distribuições de massas molares das cadeias poliméricas vivas e mortas, respectivamente.

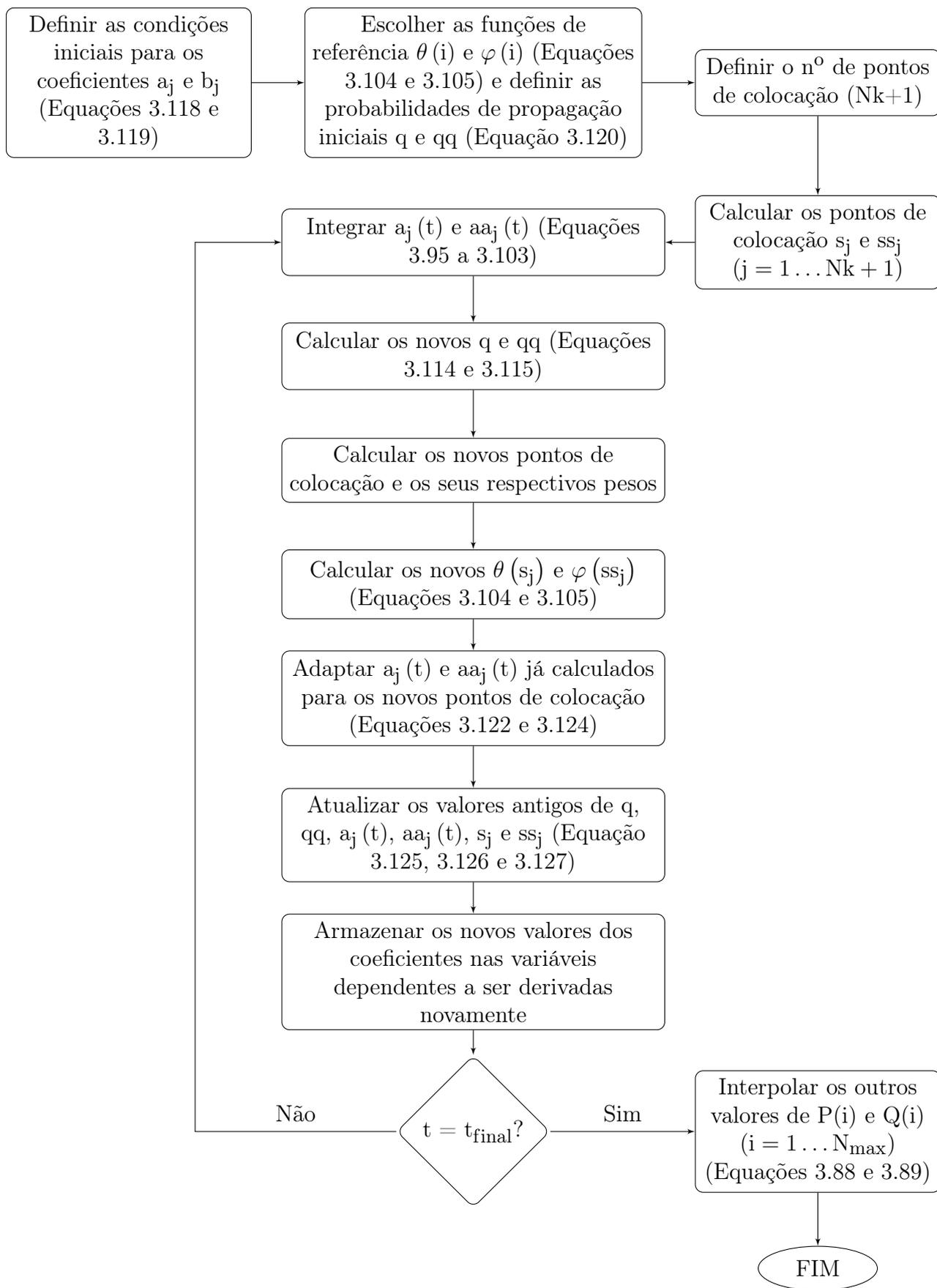


Figura 3.8: Fluxograma da técnica de Colocação Ortogonal Adaptativa.

3.6 Comentários Finais

Mecanismos simples de polimerização via coordenação com a geração de ramificações longas foram propostos para que fosse possível compreender em quais condições os dados de GPC podem ser úteis para discriminar os modelos de formação de ramos. Para isso, os modelos matemáticos foram desenvolvidos com a aplicação do método dos momentos para gerar dados de massas molares médias, índice de polidispersão e conversão. O procedimento de discriminação empregado na presente dissertação foi descrito, assim como o processo de geração da malha pseudo experimental utilizada no planejamento sequencial de experimentos. Para a obtenção das distribuições de massas molares foi empregado o método numérico de colocação ortogonal adaptativa que atualiza a função de referência durante a simulação.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4.1 Validação dos Modelos

Como descrito na Seção 3.4, empregando a mesma condição inicial **1mol Nd : 100Kg Bd**, um grande número de simulações foi executado, variando apenas os valores dos parâmetros do modelo, de modo a buscar valores típicos de \bar{M}_n e \bar{M}_w resultantes da polimerização do butadieno com catalisador de neodímio baseados em trabalhos já feitos pelo grupo do EngePol/ PEQ/ COPPE/ UFRJ. A Tabela 4.1 apresenta os valores dos parâmetros¹ que foram selecionados, tanto para o Modelo I quanto do Modelo II, para a geração dos dados pseudo experimentais similares aos dados experimentais gerados por FERREIRA JR. (2009) e aos dados comerciais conhecidos e mostrados nas Tabelas 4.2 e 4.3.

Não foram utilizados dados gerados por experimentos do grupo EngePol, visto que não havia a disponibilidade de um número suficiente de dados de massas molares médias, índice de polidispersão e conversão para que houvesse graus de liberdade que possibilitassem a estimação de todos os parâmetros dos Modelos I, II e III, por esse motivo os dados tiveram que ser simulados pelo “modelo verdadeiro”.

Tabela 4.1: Conjuntos de parâmetros selecionados (θ) dos Modelos I e II para a geração do 1^o conjunto de dados pseudo experimentais.

Modelo	k_1	k_p	k_t	k_b	k_{tp}
Modelo I	0,00535	2818,4	0,79326	0,01218	0,00000
Modelo II	0,00535	3126,1	0,79326	0,00000	0,19296

Nas Tabelas 4.2 e 4.3, foi considerado um erro experimental de até 10 % do valor medido. Assim os valores mínimo e máximo foram determinados pela subtração

¹Unidade de todas as constantes cinéticas: $\left[\frac{L}{\text{min}\cdot\text{mol}} \right]$

e adição, respectivamente, desse erro ao dado original. Pode-se afirmar que, pela análise das Tabelas 4.2 e 4.3, os Modelos I e II conseguiram alcançar valores de massas molares médias numérica e ponderal do polibutadieno dentro da faixa de valores esperados, mostrando que ambos os modelos estão aptos a representar esse tipo de polimerização. O Modelo III não foi considerado como “modelo verdadeiro” para a geração dos dados pseudo experimentais, porque resultaria em conclusão óbvia, pois os Modelos I e II são capazes de representar o Modelo III quando a constante cinética que gera a ramificação é igual a zero. Assim, para demonstrar que esse modelo também está correto e pode ser aplicado para a representação dos dados da polimerização por coordenação do butadieno, simulações com esse modelo foram feitas aplicando os valores dos parâmetros do Modelo I e do Modelo II, apresentados na Tabela 4.1. Os resultados dessas simulações estão expostos nas Tabelas 4.4 e 4.5.

Tabela 4.2: Valores de \bar{M}_n de amostras de polibutadieno experimentais, comerciais e de simulações feitas com os Modelos I e II.

Amostras	\bar{M}_n (g/mol)	\bar{M}_n mínimo (g/mol)	\bar{M}_n máximo (g/mol)
Comercial A	129000	116100	141900
Comercial B	110000	99000	121000
Comercial C	115000	103500	126500
Amostra 1* (90 min)	149805	134824	164785
Amostra 2* (60 min)	131863	118676	145049
Modelo I (60 min)	170680	153612	187748
Modelo I (90 min)	175470	157923	193017
Modelo I (120 min)	180090	162081	198099
Modelo II (60 min)	182670	164403	200937
Modelo II (90 min)	182970	164673	201267
Modelo II (120 min)	182990	164691	201289

*Dados da tese de doutorado do FERREIRA JR. (2009) medidos em relação a parâmetros de polibutadieno e em GPC do tipo TRI-SEC, com detectores de índice de refração, viscosidade e espalhamento de luz.

Analisando a Tabela 4.2, pode-se perceber que as massas molares médias numéricas obtidas pela simulação do Modelo II são superiores às massas médias geradas pelo Modelo I. Porém, o Modelo II é capaz de gerar dados de \bar{M}_n inferiores aos mostrados na Tabela 4.2, o que aconteceu é que não foi aplicado um procedimento de estimação de parâmetros tanto para o Modelo I quanto para o Modelo II por conta da não disponibilidade de dados experimentais em quantidade suficiente para a estimação de parâmetros. Por conta disso, foi realizada uma busca exaustiva

para encontrar valores que parâmetros que produzissem variáveis de saída próximas aos dados obtidos em laboratório, no entanto mesmo realizando uma busca bem minuciosa sobre os valores possíveis dos parâmetros, somente um procedimento de otimização é capaz de varrer uma área de busca de modo mais eficiente, sendo capaz de encontrar valores para os parâmetros do Modelo II que reproduzissem dados de \bar{M}_n mais próximos dos dados experimentais e comerciais.

Tabela 4.3: Valores de \bar{M}_w de amostras de polibutadieno experimentais, comerciais e de simulações feitas com os Modelos I e II.

Amostras	\bar{M}_w (g/mol)	\bar{M}_w mínimo (g/mol)	\bar{M}_w máximo (g/mol)
Comercial A	348000	313200	382800
Comercial B	309000	278100	339900
Comercial C	451000	405900	496100
Amostra 1* (90 min)	460053	414047	506058
Amostra 2* (60 min)	489246	440321	538170
Modelo I (60 min)	359110	323199	395021
Modelo I (90 min)	386250	347625	424875
Modelo I (120 min)	414860	373374	456346
Modelo II (60 min)	411470	370323	452617
Modelo II (90 min)	417080	375372	458788
Modelo II (120 min)	417590	375831	459349

*Dados da tese de doutorado do FERREIRA JR. (2009) medidos em relação a parâmetros de polibutadieno e em GPC do tipo TRI-SEC, com detectores de índice de refração, viscosidade e espalhamento de luz.

Tabela 4.4: Valores de \bar{M}_n das simulações do Modelo III com os parâmetros dos Modelos I e II.

Amostras	\bar{M}_n (g/mol)	\bar{M}_n mínimo (g/mol)	\bar{M}_n máximo (g/mol)
Modelo III com θ do Modelo I (60 min)	165847	149262	182432
Modelo III com θ do Modelo I (90 min)	166175	149557	182793
Modelo III com θ do Modelo I (120 min)	166204	149584	182825
Modelo III com θ do Modelo II (60 min)	182674	164407	200942
Modelo III com θ do Modelo II (90 min)	182968	164671	201265
Modelo III com θ do Modelo II (120 min)	182991	164692	201290

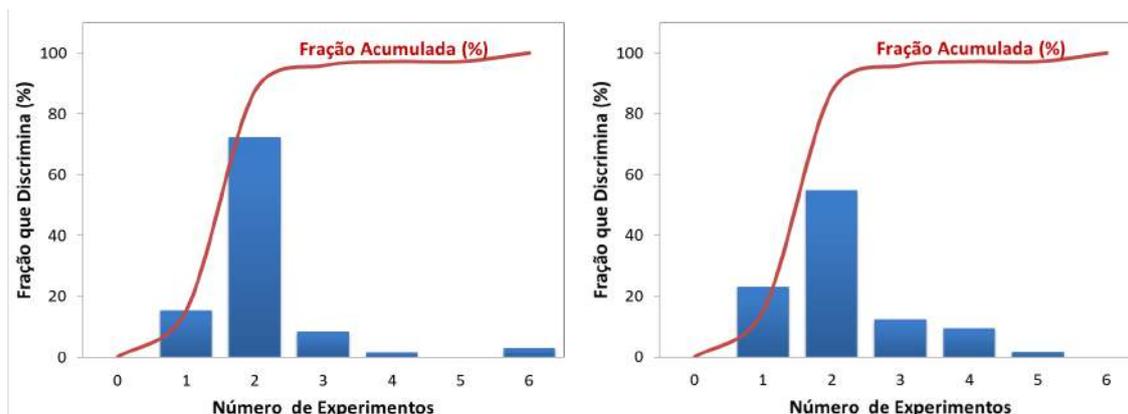
Tabela 4.5: Valores de \bar{M}_w das simulações do Modelo III com os parâmetros dos Modelos I e II.

Amostras	\bar{M}_w (g/mol)	\bar{M}_w mínimo (g/mol)	\bar{M}_w máximo (g/mol)
Modelo III com θ do Modelo I (60 min)	328008	295207	360809
Modelo III com θ do Modelo I (90 min)	328749	295874	361624
Modelo III com θ do Modelo I (120 min)	328816	295934	361697
Modelo III com θ do Modelo II (60 min)	360925	324832	397018
Modelo III com θ do Modelo II (90 min)	361592	325432	397751
Modelo III com θ do Modelo II (120 min)	361644	325480	397809

As simulações com o Modelo III, empregando os parâmetros dos Modelos I e II, resultaram em valores de massas molares médias numérica e ponderal similares aos dados reais obtidos em laboratório por FERREIRA JR. (2009) e comerciais, como mostram as Tabelas 4.4 e 4.5. Desse modo, pode-se dizer que o Modelo III consegue representar satisfatoriamente os dados experimentais da polimerização do butadieno com catalisador tipo Ziegler-Natta de neodímio.

4.2 Problemas e Resultados

Na Seção 3.4.1 foi dito que o procedimento de discriminação de modelos foi realizado $NP \cdot 2 + NP \cdot 10$ vezes. No caso, isso corresponde a 89 repetições para cada modelo considerado como o “modelo verdadeiro” (I e II). As Figuras 4.1a e 4.1b resumem os resultados do procedimento de discriminação, utilizando o Modelo I e o Modelo II como o “modelo verdadeiro”, respectivamente.



(a) Modelo I como o verdadeiro

(b) Modelo II como o verdadeiro

Figura 4.1: Fração de vezes em que ocorreu a discriminação de acordo com o número de experimentos necessários e a fração de vezes acumulada.

Pode-se notar, nas Figuras 4.1a e 4.1b, que nos casos em que ocorreu a discriminação, ela se deu na maioria das vezes com a realização de apenas 2 experimentos adicionais com o emprego de técnicas de planejamento ótimo. Essas figuras também mostram que, em alguns casos, foi necessário realizar até 6 experimentos, planejados segundo o critério de discriminação de modelos usados, para que apenas um dos modelos se tornasse o único viável para a representação dos dados experimentais. Como importante conclusão, pode-se dizer que se um pesquisador possuir mais do que um modelo para a representação dos dados experimentais que dispõe e se os seus modelos forem similares aos desenvolvidos neste trabalho de mestrado, se ele realizar até 4 experimentos e não conseguir discriminar os modelos usando dados de massas molares médias e de índice de polidispersão, ele não deve realizar mais experimentos, mas sim buscar outros meios que possam promover essa discriminação, como a obtenção de dados de frequência de ramos por átomos de carbono.

Nas seções que seguem são apresentados os resultados obtidos com o procedimento de discriminação que utiliza o Modelo I como o “modelo verdadeiro” e, depois, o Modelo II como o “verdadeiro”.

4.2.1 Modelo I como o Modelo Verdadeiro

Empregando o Modelo I para a geração dos dados pseudo experimentais, de acordo com o procedimento descrito na Seção 3.4, foi gerado o conjunto de parâmetros θ^{est} posicionado no centro da região de confiança paramétrica (Equação 3.48) e mais 8 conjuntos de parâmetros localizados nos limites dos 4 eixos dessa região, pelo mesmo procedimento descrito para dois eixos na Seção 3.4.2. Primeiramente, os valores dos parâmetros da Tabela 4.1 foram selecionados para a geração dos dados pseudo experimentais similares aos dados gerados pelo grupo EngePol/PEQ/COPPE/UFRJ e aos dados comerciais apresentados nas Tabelas 4.2 e 4.3 após a realização de um grande número de simulações com o Modelo I, aplicando a condição inicial **1 mol Nd : 100 Kg Bd**. Gerados e perturbados os dados pseudo experimentais, eles foram então utilizados na estimação de parâmetros do Modelo I, resultando nos parâmetros pertencentes ao conjunto θ^{est} mostrados na Tabela 4.7. As Equações 3.69 a 3.77 foram as utilizadas para calcular os 8 conjuntos de parâmetros localizados nas fronteiras da região de confiança. A Tabela 4.6 apresenta a correspondência entre os parâmetros do Modelo I e os eixos da região de confiança que os representam.

Tabela 4.6: Parâmetros do Modelo I e os seus eixos correspondentes da região de confiança paramétrica.

θ_1	θ_2	θ_3	θ_4
k_1	k_p	k_t	k_b
Eixo 1	Eixo 2	Eixo 3	Eixo 4

A matriz de covariância dos parâmetros pertencentes ao conjunto θ^{est} e posicionados no centro da região de confiança paramétrica (\mathbf{V}_θ) e a matriz de correlação dos parâmetros correspondente ($\mathbf{V}_{\text{correlação}}$) estão apresentadas nas Equações 4.1 e 4.2 respectivamente.

$$\mathbf{V}_\theta = \begin{bmatrix} 0,00280 & -0,00231 & -0,00279 & -0,00121 \\ -0,00231 & 0,00225 & 0,00271 & 0,00110 \\ -0,00279 & 0,00271 & 0,00333 & 0,00158 \\ -0,00121 & 0,00110 & 0,00158 & 0,00269 \end{bmatrix} \quad (4.1)$$

$$\mathbf{V}_{\text{correlação}} = \begin{matrix} & k_1 & k_p & k_t & k_b \\ k_1 & 1,000 & -0,917 & -0,913 & -0,441 \\ k_p & -0,917 & 1,000 & 0,989 & 0,447 \\ k_t & -0,913 & 0,989 & 1,000 & 0,529 \\ k_b & -0,441 & 0,447 & 0,529 & 1,000 \end{matrix} \quad (4.2)$$

Analisando a matriz de correlação dos parâmetros (Equação 4.2), percebe-se que os pares de parâmetros $(k_1; k_p)$, $(k_1; k_t)$ e $(k_t; k_p)$ estão muito correlacionados, tendo em vista que a correlação paramétrica entre eles supera em módulo o valor de 0,9. Essa alta correlação indica que pequenas mudanças em um desses parâmetros podem ser compensadas com alterações de um outro parâmetro que está relacionado a ele.

Os valores característicos e a matriz dos vetores característicos de \mathbf{V}_θ foram calculados e estão apresentados a seguir:

$$\begin{bmatrix} \omega_1 & \omega_2 & \omega_3 & \omega_4 \end{bmatrix}^T = \begin{bmatrix} 8,88 \cdot 10^{-3} & 1,88 \cdot 10^{-3} & 3,00 \cdot 10^{-4} & 1,77 \cdot 10^{-5} \end{bmatrix}^T \quad (4.3)$$

$$\mathbf{D} = \begin{bmatrix} -0,5299 & 0,2422 & 0,8126 & 0,0182 \\ 0,4877 & -0,2201 & 0,3665 & 0,7612 \\ 0,6022 & -0,1434 & 0,4498 & -0,6438 \\ 0,3447 & 0,9340 & -0,0553 & 0,0758 \end{bmatrix} \quad (4.4)$$

Logo, o conjunto de parâmetros θ_{1a} , localizado em uma das extremidades do eixo 1 da região de confiança paramétrica, e o conjunto θ_{1b} , localizado na outra extremidade desse mesmo eixo, foram calculados do seguinte modo:

$$\underbrace{\begin{bmatrix} \theta_{1a} \\ \theta_{2a} \\ \theta_{3a} \\ \theta_{4a} \end{bmatrix}}_{\theta_{1a}} = \begin{bmatrix} \theta_1^{\text{est}} \\ \theta_2^{\text{est}} \\ \theta_3^{\text{est}} \\ \theta_4^{\text{est}} \end{bmatrix} + \mathbf{D} \cdot \begin{bmatrix} \sqrt{\omega_1 \cdot \chi_{\text{NP},\alpha}^2} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

$$\underbrace{\begin{bmatrix} \theta_{1b} \\ \theta_{2b} \\ \theta_{3b} \\ \theta_{4b} \end{bmatrix}}_{\theta_{1b}} = \begin{bmatrix} \theta_1^{\text{est}} \\ \theta_2^{\text{est}} \\ \theta_3^{\text{est}} \\ \theta_4^{\text{est}} \end{bmatrix} + \mathbf{D} \cdot \begin{bmatrix} -\sqrt{\omega_1 \cdot \chi_{\text{NP},\alpha}^2} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

O mesmo raciocínio foi aplicado para o cálculo de θ_{2a} , θ_{2b} , θ_{3a} , θ_{3b} , θ_{4a} e θ_{4b} e todos esses conjuntos de parâmetros estão apresentados na Tabela 4.7. Utilizando o conjunto de parâmetros θ^{est} para a geração dos dados “pseudo experimentais” com a condição inicial **1 mol Nd : 100 Kg Bd** pelo Modelo I, que sofreram uma perturbação conforme descrito no início da Seção 3.4, foram obtidos os valores de \bar{M}_n , \bar{M}_w , IPD e X apresentados na Tabela 4.8.

Tabela 4.7: Conjuntos de parâmetros nos limites da R.C. considerando o Modelo I como o “modelo verdadeiro”

θ	k_1	k_p	k_t	k_b	Posição na região de confiança
θ^{est}	0,0056	2602,1361	0,7357	0,0158	centro
θ_{1a}	0,0227	718,9522	0,1503	0,0064	extremidade a do eixo 1
θ_{1b}	0,0014	9417,8116	3,6021	0,0392	extremidade b do eixo 1
θ_{2a}	0,0042	3397,5042	0,8754	0,0051	extremidade a do eixo 2
θ_{2b}	0,0075	1992,9665	0,6184	0,0490	extremidade b do eixo 2
θ_{3a}	0,0038	2178,8634	0,5917	0,0162	extremidade a do eixo 3
θ_{3b}	0,0083	3107,6350	0,9148	0,0154	extremidade b do eixo 3
θ_{4a}	0,0056	2379,1400	0,7937	0,0157	extremidade a do eixo 4
θ_{4b}	0,0056	2846,0334	0,6820	0,0159	extremidade b do eixo 4

Tabela 4.8: Dados “pseudo experimentais” gerados pelo Modelo I com θ^{est} para o 1º experimento.

t	\overline{M}_n	\overline{M}_w	IPD	X	t	\overline{M}_n	\overline{M}_w	IPD	X
min	g/mol	g/mol		%	min	g/mol	g/mol		%
4	92.890,0	168.220,0	1,60	2,67	64	161.830,0	314.060,0	2,19	84,56
8	126.530,0	263.620,0	2,12	11,60	68	172.020,0	404.700,0	2,29	105,19
12	131.950,0	245.920,0	1,62	19,79	72	146.940,0	406.590,0	2,11	87,73
16	137.230,0	271.600,0	2,06	33,51	76	175.600,0	316.590,0	2,31	113,50
20	156.290,0	268.150,0	2,01	44,94	80	161.380,0	396.360,0	2,00	98,79
24	142.160,0	274.430,0	1,90	55,23	84	194.540,0	400.480,0	2,02	130,08
28	153.160,0	282.100,0	2,12	65,96	88	165.710,0	442.320,0	2,00	83,01
32	168.470,0	350.660,0	1,85	74,30	92	181.870,0	404.750,0	2,51	115,47
36	171.050,0	247.420,0	2,31	89,10	96	176.300,0	474.610,0	2,56	122,77
40	146.790,0	367.860,0	2,18	74,14	100	170.950,0	398.070,0	2,50	95,26
44	135.680,0	308.560,0	1,96	82,59	104	193.090,0	517.880,0	2,38	83,91
48	179.080,0	447.660,0	2,19	88,88	108	156.060,0	472.620,0	2,43	105,59
52	181.910,0	350.920,0	2,57	98,83	112	179.320,0	447.580,0	2,59	103,52
56	154.990,0	385.130,0	2,29	102,05	116	168.970,0	430.270,0	2,49	92,12
60	156.800,0	418.190,0	2,62	91,14	120	179.110,0	371.740,0	2,03	113,59

Com esses dados, foi realizado o procedimento de discriminação dos três modelos

candidatos. Na Tabela 4.9, encontram-se os resultados das avaliações dos modelos após esse processo.

Tabela 4.9: Resultados da avaliação dos modelos, após o experimento 1, com o uso de θ^{est} e tendo o Modelo I como o “modelo verdadeiro”.

Experimento	Modelo	F _{obj}	χ_{inf}^2	χ_{sup}^2	ϕ (%)	P (%)
Exp. 1	Modelo I	127,8	88,1	147,7	21,28	84,80
	Modelo II	144,4	88,1	147,7	3,82	15,20
	Modelo III	236,0	89,0	148,8	0,00	0,00

Pode ser observado que as probabilidades absolutas (ϕ_m) dos Modelos I e II são maiores que 2,5% e menores que 97,5%, indicando que o teste- χ^2 os valida. Já o Modelo III, por ter apresentado uma probabilidade absoluta inferior a 2,5%, foi considerado um modelo ruim e, por isso, foi descartado do processo de discriminação. É importante salientar, nesse momento, o uso da modelagem e estimação de parâmetros como ferramentas fundamentais para a eliminação de fenômenos que ocorrem no sistema. Mesmo sem o auxílio de detectores específicos, é possível obter a discriminação de modelos com simples análises de GPC, mediante a análise matemática da predição dos modelos obtidos de acordo com os diferentes mecanismos. Os resultados mostram que o modelo linear não consegue se adaptar aos dados gerados com um modelo de ramificação, permitindo a discriminação. Na Tabela 4.10, estão os valores dos parâmetros estimados dos três modelos nesse procedimento de discriminação.

Tabela 4.10: Resultados da estimação dos parâmetros dos modelos, após o experimento 1, com o uso de θ^{est} e tendo o Modelo I como o “modelo verdadeiro”.

Experimento	Modelo	k ₁	k _p	k _t	k _b	k _{tp}
Exp. 1	Modelo I	0,00554	2771,1	0,819	0,0194	-
	Modelo II	0,00608	2468,1	0,676	-	0,260
	Modelo III	0,00567	2634,2	0,686	-	-

- o parâmetro não faz parte do modelo.

A Figura 4.2 ilustra a inadequação do Modelo III para a representação dos dados de \bar{M}_n e IPD. Muitos dos pontos experimentais não foram captados por esse modelo, mostrando que os resultados da avaliação dos modelos estão consistentes com os dados apresentados nos gráficos de \bar{M}_w e IPD dessa figura. É particularmente importante perceber que os dados de conversão de monômero são facilmente

adaptados de um modelo para outro, constituindo informação pouco útil para fins de discriminação.

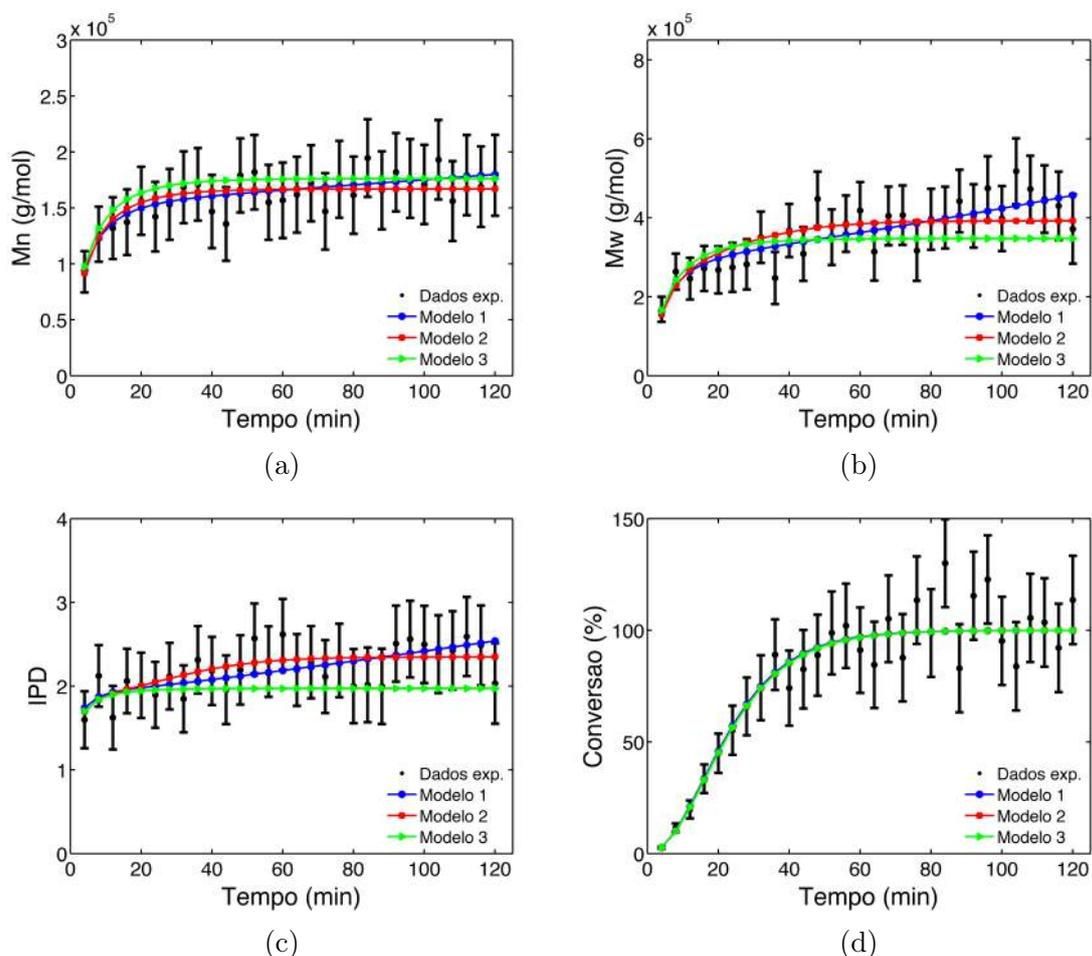


Figura 4.2: Evolução de \bar{M}_n (Fig. 4.2a), \bar{M}_w (Fig. 4.2b), IPD (Fig. 4.2c) e X (Fig. 4.2d) pseudo experimentais com o tempo, durante o experimento 1, com o uso de θ^{est} e tendo o Modelo I como o modelo verdadeiro.

Como ainda há mais do que um modelo adequado para representar os dados, é necessário o planejamento de um novo experimento para que seja possível discriminar os modelos restantes. A nova condição experimental, escolhida de acordo com o procedimento descrito na Seção 3.4.6, foi 0,001 mol Nd e 3,00 mol Bd que são os limites mínimo de neodímio e máximo de butadieno considerados para a construção da grade experimental (Figura 3.7). Aplicando essa nova condição, foram gerados novos dados de massas molares médias, índice de polidispersão e conversão ao longo do tempo com o Modelo I como o “modelo verdadeiro” que estão apresentados na Tabela 4.11.

Tabela 4.11: Dados “pseudo experimentais” gerados pelo Modelo I com θ^{est} para o 2º experimento.

t	\bar{M}_n	\bar{M}_w	IPD	X	t	\bar{M}_n	\bar{M}_w	IPD	X
min	g/mol	g/mol		%	min	g/mol	g/mol		%
4	172.770,0	368.840,0	1,65	3,15	64	171.180,0	490.520,0	2,51	99,71
8	176.230,0	333.910,0	1,91	12,70	68	168.660,0	454.900,0	2,64	96,32
12	195.210,0	336.050,0	2,24	26,35	72	209.560,0	498.000,0	2,88	95,33
16	182.990,0	337.070,0	1,77	37,82	76	210.240,0	618.660,0	2,73	91,09
20	160.600,0	336.810,0	2,37	51,69	80	187.210,0	499.770,0	2,37	110,45
24	169.090,0	452.780,0	1,88	54,93	84	188.500,0	562.960,0	2,76	97,68
28	161.760,0	367.050,0	2,13	69,09	88	203.690,0	623.690,0	1,91	95,91
32	176.000,0	343.240,0	2,24	76,67	92	251.820,0	647.440,0	2,68	105,79
36	186.270,0	452.480,0	2,10	85,05	96	190.370,0	705.820,0	2,71	110,91
40	184.580,0	383.080,0	2,14	97,56	100	188.650,0	558.210,0	3,01	88,73
44	170.630,0	452.740,0	2,20	78,25	104	234.140,0	747.460,0	3,41	91,12
48	189.600,0	360.560,0	2,39	111,86	108	209.960,0	765.700,0	3,52	93,82
52	172.880,0	404.210,0	1,98	107,03	112	200.080,0	653.580,0	3,28	96,18
56	195.190,0	375.990,0	2,39	87,57	116	244.230,0	592.720,0	3,24	95,07
60	213.280,0	509.780,0	2,71	85,54	120	204.670,0	794.170,0	3,77	92,26

Novamente, foi executado o procedimento de discriminação, gerando os resultados das Tabelas 4.12 e 4.13. A discriminação entre os Modelos I e II foi alcançada, tendo em vista que a probabilidade absoluta do Modelo II ficou menor que 2,5%, finalizando o processo de discriminação².

 Tabela 4.12: Resultados da avaliação dos modelos, após o experimento 2, com o uso de θ^{est} e tendo o Modelo I como o “modelo verdadeiro”.

Experimento	Modelo	F _{obj}	χ_{inf}^2	χ_{sup}^2	ϕ (%)	P (%)
Exp. 2 (0,0001mol Nd : 3mol Bd)	Modelo I	247,6	195,3	280,4	28,83	1,00
	Modelo II	382,1	195,3	280,4	0,00	0,00
	Modelo III					

²A nova condição experimental selecionada pelo planejamento sequencial de experimentos, dentre todas as condições possíveis existentes na malha pseudo experimental da Figura 3.7, e utilizada para a geração dos dados experimentais, estará sempre apresentada nas tabelas que mostram os resultados da avaliação dos modelos após a discriminação dos mesmos.

Tabela 4.13: Resultados da estimação dos parâmetros dos modelos, após o experimento 2, com o uso de θ^{est} e tendo o Modelo I como o “modelo verdadeiro”.

Experimento	Modelo	k_1	k_p	k_t	k_b	k_{tp}
Exp. 2	Modelo I	0,00546	2736,3	0,787	0,01641	-
	Modelo II	0,00560	2547,6	0,696	-	0,207
	Modelo III	Modelo Descartado				

- o parâmetro não faz parte do modelo.

A Figura 4.3 corrobora esse resultado, principalmente por conta dos gráficos do índice de polidispersão (Figura 4.3c) e da massa molar média ponderal (Figura 4.3b), que mostram de modo claro que o Modelo II não consegue reproduzir muitos dos pontos experimentais. Conclui-se, portanto, que é possível discriminar os diferentes modelos de ramificação avaliados apenas com dados obtidos por técnicas de GPC.

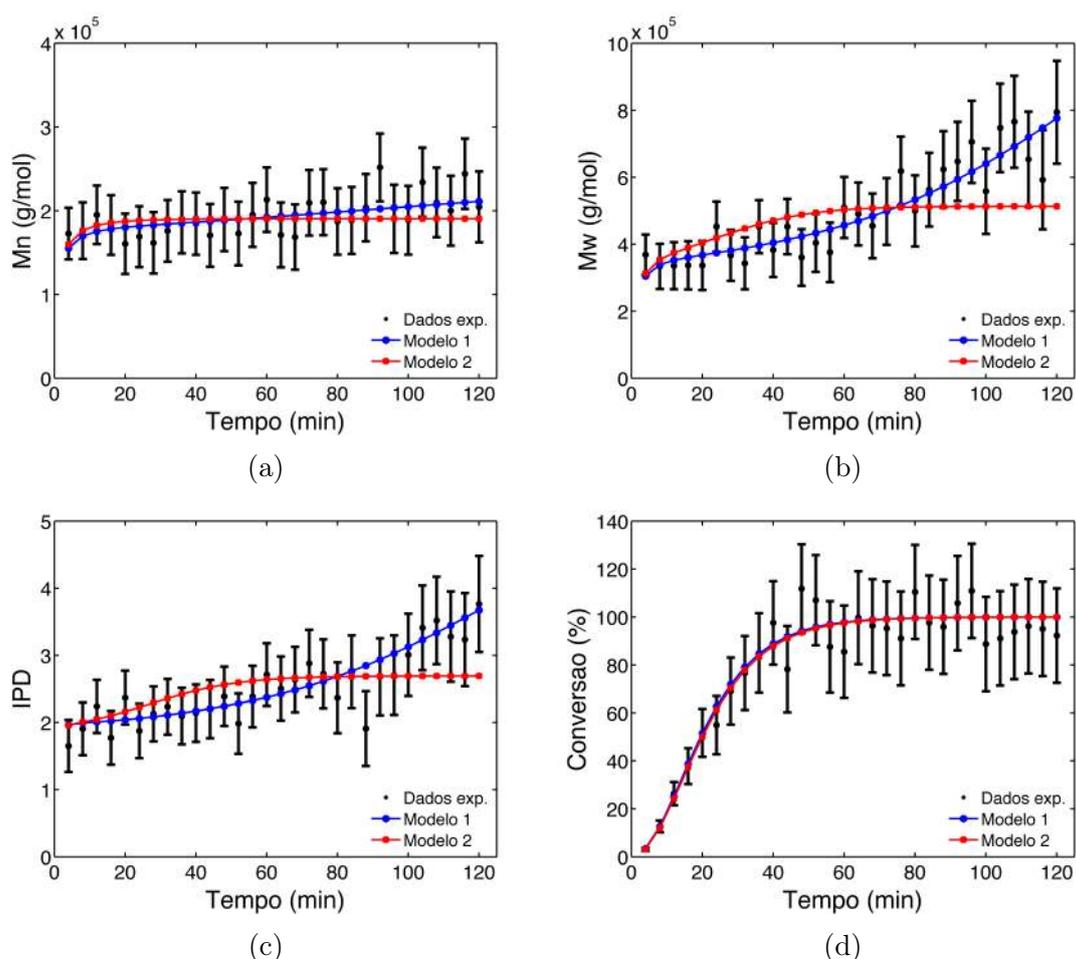


Figura 4.3: Evolução de \bar{M}_n (Fig. 4.3a), \bar{M}_w (Fig. 4.3b), IPD (Fig. 4.3c) e X (Fig. 4.3d) pseudo experimentais com o tempo, para o experimento 2, com o uso de θ^{est} e tendo o Modelo I como o “modelo verdadeiro”.

Os 4 eixos da região de confiança dos parâmetros foram expandidos nas 8 direções características, mostradas na Tabela 4.14, pelo processo descrito na Seção 3.4.3. O vetor γ (Equação 3.78) foi reescrito a seguir a fim de lembrar que a expansão dos eixos gerou mais 10 conjuntos de parâmetros em cada direção expandida, cada elemento do vetor γ foi responsável pela geração de um desses conjuntos de parâmetros.

$$\gamma = \left[1,05 \ 1,15 \ 1,25 \ 1,35 \ 1,45 \ 1,55 \ 1,65 \ 1,75 \ 1,85 \ 1,95 \right]^T$$

Tabela 4.14: Direções de expansão dos eixos característicos da região de confiança dos parâmetros.

Eixo 1	Eixo 2	Eixo 3	Eixo 4
Direção 1a	Direção 2a	Direção 3a	Direção 4a
Direção 1b	Direção 2b	Direção 3b	Direção 4b

Retornando à análise da matriz de correlação dos parâmetros (Equação 4.2), pode-se relacionar a correlação existente entre os parâmetros com o grau de mudança dos mesmos durante a expansão nas direções características da região de confiança paramétrica. Os parâmetros que estão muito correlacionados entre si sofreram uma alteração mais expressiva em seus valores quando a expansão foi na direção do parâmetro que está a ele correlacionado. Nas direções 1a e 1b, foi expandido o eixo 1 da região de confiança, que corresponde ao parâmetro k_1 , os parâmetros k_p e k_t tiveram os seus valores alterados também a fim de compensar essa variação que foi feita no parâmetro k_1 por conta da grande correlação entre eles. Nas direções 2a e 2b, a expansão foi executada na direção do eixo 2, representado por k_p , os parâmetros k_1 e k_t também variaram. Nas direções 3a e 3b, o eixo expandido foi o eixo 3, o parâmetro k_t teve o seu valor alterado e, por conta disso, os parâmetros k_1 e k_p sofreram mudanças em seus valores também. Nas direções 4a e 4b, ocorreu variação no parâmetro k_b , porém os outros parâmetros sofreram uma mudança menos significativa em seus valores, já que a correlação deles com k_b não é alta.

Os valores dos parâmetros expandidos na direção 1a do eixo da região de confiança paramétrica, o número de experimentos executados e os resultados das discriminações dos modelos, considerando o Modelo I como o “modelo verdadeiro”, estão apresentados na Tabela 4.15.

Tabela 4.15: Conjuntos de parâmetros expandidos na direção 1a considerando o Modelo I como o “modelo verdadeiro ”

θ	N° Exp.	Discriminou?	k_1	k_p	k_t	k_b	γ
θ^{est}	2	D	0,0056	2602,1361	0,7357	0,0158	-
θ_{1a}	3	D	0,0227	718,9522	0,1503	0,0064	-
θ_{1a_1}	3	D	0,0243	674,1709	0,1388	0,0061	1,05
θ_{1a_2}	4	D	0,0279	592,8025	0,1184	0,0056	1,15
θ_{1a_3}	3	D	0,0321	521,2547	0,1010	0,0051	1,25
θ_{1a_4}	2	D	0,0370	458,3424	0,0862	0,0046	1,35
θ_{1a_5}	10	N.D.	0,0425	403,0139	0,0735	0,0042	1,45
θ_{1a_6}	10	N.D.	0,0456	377,9114	0,0679	0,0040	1,55
θ_{1a_7}	10	N.D.	0,0562	311,6018	0,0535	0,0035	1,65
θ_{1a_8}	10	N.D.	0,0646	273,9933	0,0457	0,0032	1,75
θ_{1a_9}	10	N.D.	0,0743	240,9184	0,0390	0,0029	1,85
$\theta_{1a_{10}}$	10	N.D.	0,0855	211,8410	0,0332	0,0027	1,95

- não foram expandidos.

A expansão dos valores paramétricos na direção considerada provocou um aumento nos valores da constante cinética de iniciação (k_1), acompanhado de uma redução nos valores das outras constantes (propagação, transferência para o monômero e reincorporação). A partir do ponto θ_{1a_5} , a discriminação entre os modelos pelos dados de massas molares médias, índice de polidispersão e conversão, passou a não ser mais possível, nem mesmo com a realização de 10 experimentos. Esse fato pode estar associado, principalmente, à constante de reincorporação (k_b), responsável pela formação das ramificações longas no polímero, que, por assumir valores muito pequenos, permite com que os Modelos II e III reproduzam adequadamente os dados pseudo experimentais, resultando em um polímero com pouca ou nenhuma ramificação de cadeia longa. Para evidenciar isto, são destacados os cenários dos parâmetros θ_{1a_4} e θ_{1a_5} quando ocorre e não ocorre a discriminação respectivamente.

Com a realização de apenas um experimento, não foi possível discriminar os modelos quando o Modelo I foi utilizado como “modelo verdadeiro” para gerar os dados com θ_{1a_4} , havendo a necessidade de se executar o planejamento de experimentos. Assim, foi selecionada a nova condição experimental, que foi 0,0004 mol Nd e 3,0 mol Bd (limites máximos de neodímio e de butadieno da grade experimental da Figura 3.7). O Modelo I empregando essa nova condição foi, então, utilizado para gerar os dados relativos ao segundo experimento com o conjunto de

parâmetros θ_{1a_4} , perturbados como descrito na Seção 3.4. A Tabela 4.16 apresenta os resultados da avaliação dos três modelos, após a realização do procedimento de discriminação dos mesmos, e a Tabela 4.17 mostra a evolução paramétrica ao longo dos dois experimentos.

Tabela 4.16: Resultados da avaliação dos modelos, no experimento 2, com o uso de θ_{1a_4} e tendo o Modelo I como o “modelo verdadeiro”.

Experimento	Modelo	F_{obj}	χ_{inf}^2	χ_{sup}^2	ϕ (%)	P (%)
Exp. 2 (0,0004mol Nd : 3mol Bd)	Modelo I	266,2	195,3	280,4	8,6	100,00
	Modelo II	412,8	195,3	280,4	0,00	0,00
	Modelo III	474,1	196,3	281,5	0,00	0,00

Tabela 4.17: Resultados da estimação dos parâmetros dos modelos com o uso de θ_{1a_4} e tendo o Modelo I como o “modelo verdadeiro”.

Experimento	Modelo	k_1	k_p	k_t	k_b	k_{tp}
Exp. 1	Modelo I	0,03938	451,0	0,08084	0,00520	-
	Modelo II	0,03664	466,1	0,08323	-	0,07943
	Modelo III	0,03671	465,9	0,08267	-	-
Exp. 2	Modelo I	0,03787	463,3	0,08831	0,00479	-
	Modelo II	0,03608	459,9	0,07254	-	0,07943
	Modelo III	0,03556	461,6	0,07283	-	-

- o parâmetro não faz parte do modelo.

Pela análise da Tabela 4.16, percebe-se que somente o Modelo I obteve probabilidade absoluta superior a 2,5%, sendo, por isso, o único modelo adequado para a representação dos dados. Nesse caso, com apenas dois experimentos, a discriminação dos modelos foi bem sucedida, como também pode ser comprovada pela observação da Figura 4.4, que ilustra a evolução de \bar{M}_n , \bar{M}_w e IPD pseudo experimentais com o tempo. Os dados de conversão, como comentado anteriormente, não têm utilidade para o procedimento de discriminação, tendo em vista que mesmo os Modelos II e III, que apresentaram probabilidade absoluta equivalente a zero, tiveram seus valores de conversão dentro da faixa de erros dos dados pseudo experimentais não havendo inclusive diferença com o comportamento dos dados de conversão obtidos pelo Modelo I.

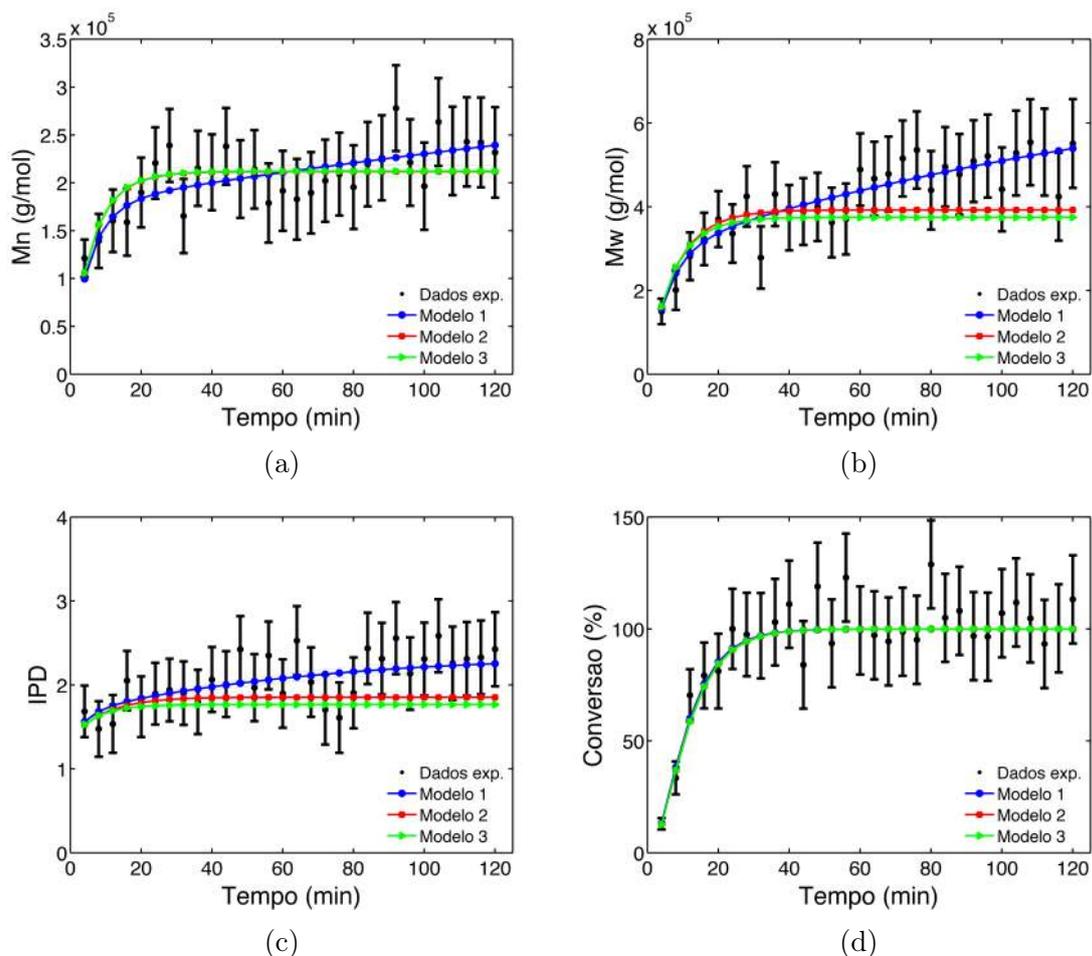


Figura 4.4: Evolução de \overline{M}_n (Fig. 4.4a), \overline{M}_w (Fig. 4.4b), IPD (Fig. 4.4c) e X (Fig. 4.4d) pseudo experimentais com o tempo, para o experimento 2, com o uso de θ_{1a4} e tendo o Modelo I como o modelo verdadeiro.

A análise da Figura 4.4 permite concluir que os Modelos II e III não alcançaram boa qualidade de predição, com dados de \overline{M}_w e IPD fora da faixa de dados admissível pelos erros dos dados “pseudo experimentais”, segundo as Figuras 4.4b e 4.4c.

Os valores de \overline{M}_n , \overline{M}_w , IPD e X gerados pelos Modelos I e II no decorrer do tempo de polimerização com os dados pseudo experimentais gerados pelo Modelo I com o emprego de θ_{1a5} estão apresentados na Figura 4.5. O Modelo III foi descartado do procedimento de discriminação, quando foi classificado como ruim por possuir um valor de probabilidade absoluta inferior a 2,5%, após a realização de dois experimentos, como mostrado na Tabela 4.18. Do 2º experimento ao 10º, a condição inicial selecionada pelo procedimento de planejamento de experimentos foi sempre a mesma: 0,0001 mol Nd e 3,0 mol Bd. A Figura 4.5 mostra que os Modelos I e II não podem ser considerados distintos do ponto de vista estatístico, pois ambos reproduziram adequadamente os dados experimentais, o que impede a discriminação entre eles, mesmo após a execução de dez experimentos, como pode ser comprovado pela Tabela 4.19. Os resultados parecem indicar que existe um nível

mínimo de frequência de ramificações, abaixo do qual a discriminação dos modelos é difícil. Esse nível mínimo depende da estrutura dos modelos, sendo por exemplo mais fácil discriminar o modelo linear dos demais modelos de ramificação que os modelos entre si. Como informação positiva, parece útil fazer experimentos que maximizem a frequência de ramificação, para que seja possível executar a tarefa de discriminação dos modelos mais facilmente.

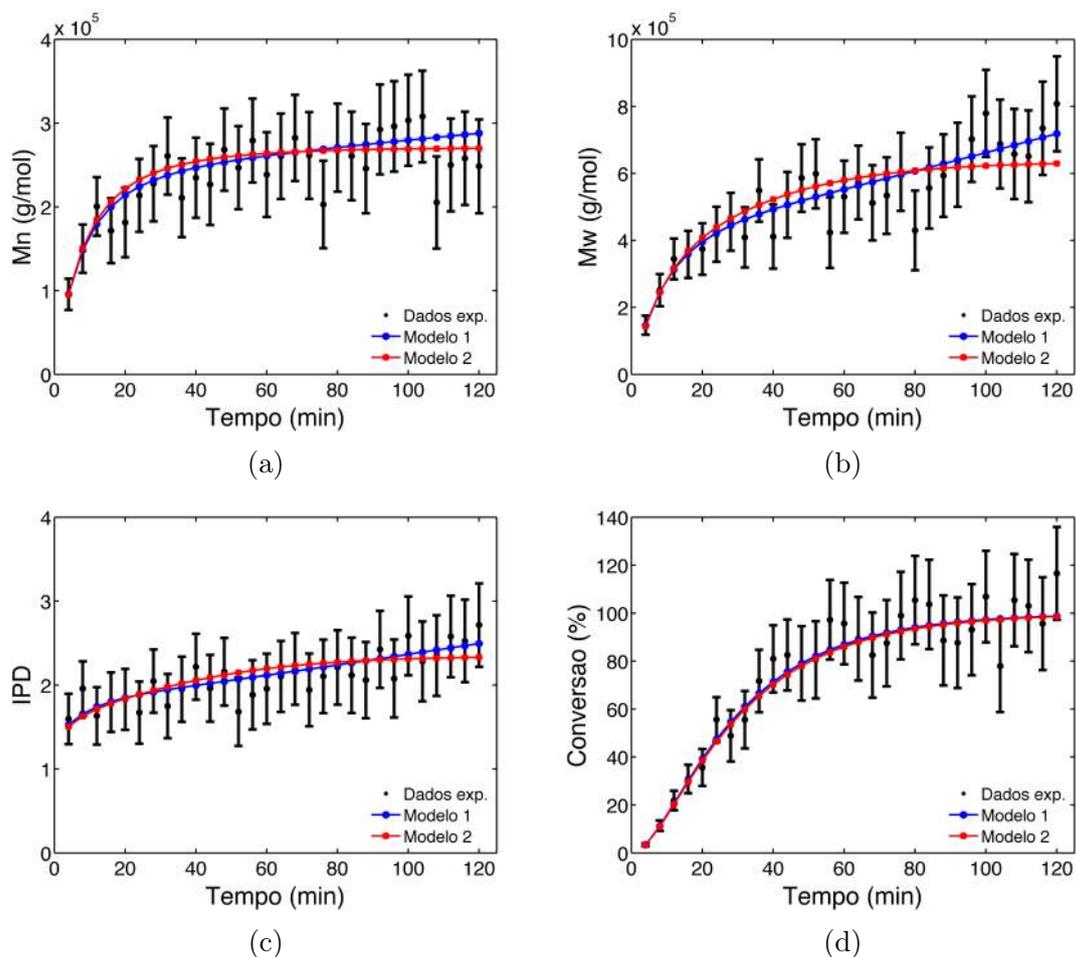


Figura 4.5: Evolução de \bar{M}_n (Fig. 4.5a), \bar{M}_w (Fig. 4.5b), IPD (Fig. 4.5c) e X (Fig. 4.5d) pseudo experimentais com o tempo, para o experimento 10, com o uso de θ_{1a_5} e tendo o Modelo I como o “modelo verdadeiro”.

Tabela 4.18: Resultados da avaliação dos modelos, após o experimento 2, com o uso de θ_{1a_5} e tendo o Modelo I como o “modelo verdadeiro”.

Experimento	Modelo	F_{obj}	χ_{inf}^2	χ_{sup}^2	ϕ (%)	P (%)
Exp. 2 (0,0001mol Nd : 3mol Bd)	Modelo I	190,9	195,3	280,4	98,58	51,02
	Modelo II	203,4	195,3	280,4	93,89	48,59
	Modelo III	293,1	196,3	281,5	0,76	0,39

Tabela 4.19: Resultados da avaliação dos modelos, após o experimento 10, com o uso de θ_{1a5} e tendo o Modelo I como o “modelo verdadeiro”.

Experimento	Modelo	F _{obj}	χ_{inf}^2	χ_{sup}^2	ϕ (%)	P (%)
Exp. 10 (0,0001mol Nd : 3mol Bd)	Modelo I	1155,0	1102,0	1294,0	98,58	51,02
	Modelo II	1292,0	1102,0	1294,0	93,89	48,59
	Modelo III	Modelo Descartado				

A Tabela 4.20 fornece as informações referentes aos resultados da expansão dos parâmetros na direção 1b do eixo da região de confiança paramétrica. Pode-se notar que a discriminação dos modelos foi possível em todos os casos mostrados nessa tabela. Uma justificativa plausível é o valor da constante de reincorporação que, desde o conjunto de parâmetros θ_{1b} , já se encontrava alto e, no decorrer da expansão na direção 1b, esse parâmetro teve o seu valor aumentado, atingindo seu valor máximo no conjunto $\theta_{1b_{10}}$. Possivelmente, se a expansão nessa direção fosse continuada, a discriminação continuaria a ocorrer, tendo em vista que k_b teria o seu valor aumentado a cada expansão. Esses resultados corroboram a análise proposta anteriormente.

Tabela 4.20: Conjuntos de parâmetros expandidos na direção 1b considerando o Modelo I como o “modelo verdadeiro”.

θ	N ^o Exp.	Discriminou?	k_l	k_p	k_t	k_b	$-\gamma$
θ^{est}	2	D	0,0056	2602,1361	0,7357	0,0158	-
θ_{1b}	2	D	0,0014	9417,8116	3,6021	0,0392	-
θ_{1b_1}	2	D	0,0013	10043,3824	3,8998	0,0410	-1,05
θ_{1b_2}	2	D	0,0011	11422,2063	4,5711	0,0449	-1,15
θ_{1b_3}	2	D	0,0010	12990,0254	5,3580	0,0492	-1,25
θ_{1b_4}	2	D	0,0008	14773,0443	6,2804	0,0539	-1,35
θ_{1b_5}	2	D	0,0007	16800,8015	7,3616	0,0590	-1,45
θ_{1b_6}	2	D	0,0007	17917,1942	7,9700	0,0618	-1,55
θ_{1b_7}	3	D	0,0006	21730,0137	10,1142	0,0708	-1,65
θ_{1b_8}	2	D	0,0005	24712,6888	11,8555	0,0775	-1,75
θ_{1b_9}	2	D	0,0004	28104,7677	13,8963	0,0849	-1,85
$\theta_{1b_{10}}$	6	D	0,0004	31963,1814	16,2885	0,0930	-1,95

- não foram expandidos.

As informações fornecidas na Tabela 4.21, resultantes da expansão dos

parâmetros na direção 2a dos eixos da região de confiança, apresentam um comportamento completamente diferente do observado para o caso em que a expansão dos parâmetros foi na direção 1b. A discriminação não foi possível com nenhum dos conjuntos de parâmetros localizados na direção 2a. Novamente, acredita-se que isso se deve aos valores de k_b , tendo em vista que eles estão significativamente baixos, o que torna os três modelos candidatos mais próximos, por não apresentarem quase nenhuma ramificação de cadeia longa. Como o valor de k_b decresce com a expansão, caso ela fosse continuada, dificilmente a discriminação entre os modelos se tornaria viável; pelo contrário, com valores de k_b mais baixos, distinguir os modelos seria uma tarefa cada vez mais difícil.

Tabela 4.21: Conjuntos de parâmetros expandidos na direção 2a considerando o Modelo I como o “modelo verdadeiro”.

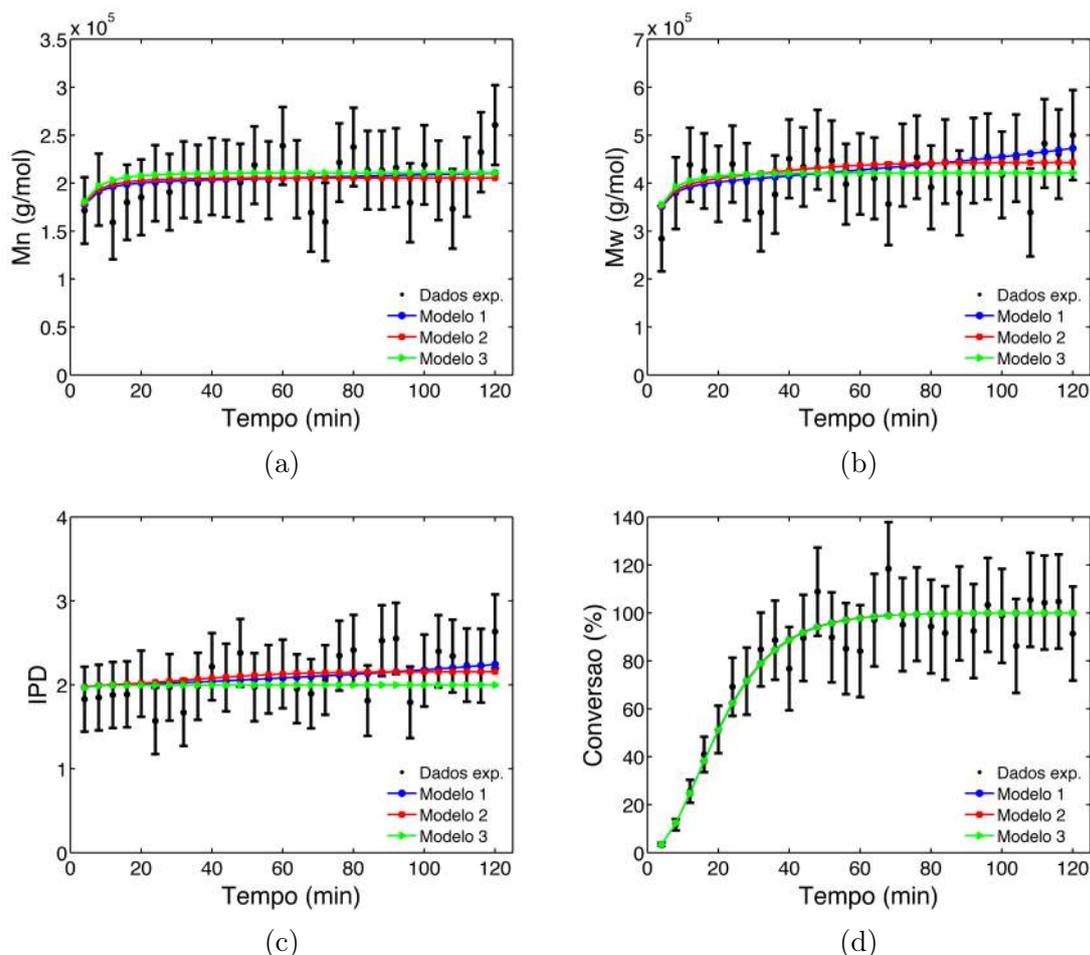
θ	N° Exp.	Discriminou?	k_1	k_p	k_t	k_b	γ
θ^{est}	2	D	0,0056	2602,1361	0,7357	0,0158	-
θ_{2a}	10	N.D.	0,0042	3397,5042	0,8754	0,0051	-
θ_{2a_1}	10	N.D.	0,0041	3443,1029	0,8830	0,0048	1,05
θ_{2a_2}	10	N.D.	0,0040	3536,2259	0,8985	0,0043	1,15
θ_{2a_3}	10	N.D.	0,0039	3631,7839	0,9142	0,0038	1,25
θ_{2a_4}	10	N.D.	0,0038	3729,9241	0,9303	0,0034	1,35
θ_{2a_5}	10	N.D.	0,0037	3830,8046	0,9466	0,0031	1,45
θ_{2a_6}	10	N.D.	0,0036	3882,2187	0,9548	0,0029	1,55
θ_{2a_7}	10	N.D.	0,0035	4040,6385	0,9800	0,0024	1,65
θ_{2a_8}	10	N.D.	0,0034	4149,9226	0,9972	0,0022	1,75
θ_{2a_9}	10	N.D.	0,0033	4262,0643	1,0147	0,0019	1,85
$\theta_{2a_{10}}$	10	N.D.	0,0032	4377,2364	1,0325	0,0017	1,95

- não foram expandidos.

A Figura 4.6 foi construída para comprovar que, de fato, a discriminação entre os três modelos não é possível, com a execução de dez experimentos, para o caso em que o conjunto θ_{2a} é empregado para a geração dos dados pseudo experimentais pelo Modelo I, mesmo segundo planejamento ótimo de experimentos. De acordo com a Tabela 4.22, os Modelos I, II e III também continuam sendo adequados para a representação dos dados pseudo experimentais.

Tabela 4.22: Resultados da avaliação dos modelos, após o experimento 10, com o uso de θ_{2a} e tendo o Modelo I como o “modelo verdadeiro”.

Experimento	Modelo	F_{obj}	χ_{inf}^2	χ_{sup}^2	ϕ (%)	P (%)
Exp. 10 (0,0001mol Nd : 3mol Bd)	Modelo I	1112,0	1102,0	1294,0	96,01	52,40
	Modelo II	1147,0	1102,0	1294,0	84,29	46,00
	Modelo III	1291,0	1103,0	1295,0	2,93	1,60


 Figura 4.6: Evolução de \bar{M}_n (Fig. 4.6a), \bar{M}_w (Fig. 4.6b), IPD (Fig. 4.6c) e X (Fig. 4.6d) pseudo experimentais com o tempo, para o experimento 10, com o uso de θ_{2a} e tendo o Modelo I como o “modelo verdadeiro”.

Todos os modelos apresentam respostas de massas molares médias, índice de polidispersão e conversão consideradas equivalentes às medidas experimentais do ponto de visto estatístico, o que corrobora a não viabilidade da discriminação.

As Tabelas 4.23 e 4.24 apresentam informações referentes à expansão dos parâmetros na direção 2b e 3a, respectivamente, dos eixos da região de confiança paramétrica. Em ambas as tabelas, o valor de k_b aumenta a cada expansão; porém, os valores de k_p e k_t diminuem, à medida em que os parâmetros são expandidos

nas direções 2b e 3a. Na Tabela 4.23, k_1 aumenta com a expansão, enquanto que, na Tabela 4.24, esse parâmetro diminui. Como se acredita que a viabilidade da discriminação dos modelos se dá principalmente pelo parâmetro cinético responsável pela formação das ramificações de cadeias longas, valores de k_b iguais ou superiores ao k_b pertencente ao conjunto θ^{est} , localizado no centro da região de confiança, devem possibilitar a discriminação, tendo em vista que, quando os dados pseudo experimentais foram gerados com o uso de θ^{est} , a discriminação ocorreu com a realização de 2 experimentos.

A expansão dos parâmetros nas direções 3b e 4a resultou nas Tabelas 4.25 e 4.26. Nessas tabelas, os valores de k_b diminuem um pouco conforme a expansão avança, indicando que, caso os parâmetros continuassem a ser expandidos, tanto na direção 3b quanto na direção 4a, a discriminação poderia a ser difícil, desde que k_b alcance valores extremamente baixos similares, em ordem de grandeza, aos valores de k_b apresentados na Tabela 4.21.

Ao expandir os parâmetros na direção 4b dos eixos da R.C. paramétrica, a discriminação dos modelos também é viável em todos os conjuntos de parâmetros dessa direção, o número de experimentos necessários para discriminar, assim como os valores dos parâmetros estão apresentados na Tabela 4.27.

Tabela 4.23: Conjuntos de parâmetros expandidos na direção 2b considerando o Modelo I como o “modelo verdadeiro”.

θ	N° Exp.	Discriminou?	k_1	k_p	k_t	k_b	$-\gamma$
θ^{est}	2	D	0,0056	2602,1361	0,7357	0,0158	-
θ_{2b}	1	D	0,0075	1992,9665	0,6184	0,0490	-
θ_{2b_1}	1	D	0,0076	1966,5274	0,6130	0,0518	-1,05
θ_{2b_2}	1	D	0,0078	1914,7849	0,6025	0,0581	-1,15
θ_{2b_3}	1	D	0,0081	1864,4039	0,5921	0,0650	-1,25
θ_{2b_4}	1	D	0,0083	1815,3067	0,5819	0,0728	-1,35
θ_{2b_5}	1	D	0,0086	1767,5430	0,5719	0,0815	-1,45
θ_{2b_6}	1	D	0,0087	1744,1346	0,5669	0,0863	-1,55
θ_{2b_7}	1	D	0,0091	1675,7144	0,5524	0,1022	-1,65
θ_{2b_8}	1	D	0,0094	1631,6237	0,5428	0,1145	-1,75
θ_{2b_9}	1	D	0,0096	1588,6931	0,5335	0,1282	-1,85
$\theta_{2b_{10}}$	1	D	0,0099	1546,8920	0,5243	0,1436	-1,95

- não foram expandidos.

Tabela 4.24: Conjuntos de parâmetros expandidos na direção 3a considerando o Modelo I como o “modelo verdadeiro”.

θ	N° Exp.	Discriminou?	k_1	k_p	k_t	k_b	γ
θ^{est}	2	D	0,0056	2602,1361	0,7357	0,0158	-
θ_{3a}	2	D	0,0038	2178,8634	0,5917	0,0162	-
θ_{3a_1}	2	D	0,0037	2159,5835	0,5853	0,0162	1,05
θ_{3a_2}	2	D	0,0036	2121,5829	0,5727	0,0163	1,15
θ_{3a_3}	3	D	0,0034	2084,2509	0,5604	0,0163	1,25
θ_{3a_4}	2	D	0,0033	2047,5759	0,5483	0,0164	1,35
θ_{3a_5}	2	D	0,0032	2011,5461	0,5365	0,0164	1,45
θ_{3a_6}	2	D	0,0031	1993,7927	0,5307	0,0164	1,55
θ_{3a_7}	2	D	0,0029	1941,3775	0,5136	0,0165	1,65
θ_{3a_8}	2	D	0,0028	1907,2165	0,5025	0,0166	1,75
θ_{3a_9}	6	D	0,0027	1873,6566	0,4917	0,0166	1,85
$\theta_{3a_{10}}$	2	D	0,0026	1840,6872	0,4811	0,0166	1,95

- não foram expandidos.

Tabela 4.25: Conjuntos de parâmetros expandidos na direção 3b considerando o Modelo I como o “modelo verdadeiro”.

θ	N° Exp.	Discriminou?	k_1	k_p	k_t	k_b	$-\gamma$
θ^{est}	2	D	0,0056	2602,1361	0,7357	0,0158	-
θ_{3b}	2	D	0,0083	3107,6350	0,9148	0,0154	-
θ_{3b_1}	2	D	0,0085	3135,3065	0,9248	0,0154	-1,05
θ_{3b_2}	2	D	0,0088	3191,4644	0,9452	0,0153	-1,15
θ_{3b_3}	2	D	0,0092	3248,6281	0,9660	0,0153	-1,25
θ_{3b_4}	2	D	0,0095	3306,8158	0,9873	0,0152	-1,35
θ_{3b_5}	2	D	0,0099	3366,0456	1,0090	0,0152	-1,45
θ_{3b_6}	2	D	0,0101	3396,0963	1,0201	0,0152	-1,55
θ_{3b_7}	2	D	0,0107	3487,7071	1,0540	0,0151	-1,65
θ_{3b_8}	2	D	0,0112	3550,1770	1,0772	0,0151	-1,75
θ_{3b_9}	2	D	0,0116	3613,7658	1,1009	0,0150	-1,85
$\theta_{3b_{10}}$	2	D	0,0121	3678,4936	1,1252	0,0150	-1,95

- não foram expandidos.

Tabela 4.26: Conjuntos de parâmetros expandidos na direção 4a considerando o Modelo I como o “modelo verdadeiro”.

θ	N° Exp.	Discriminou?	k_1	k_p	k_t	k_b	γ
θ^{est}	2	D	0,0056	2602,1361	0,7357	0,0158	-
θ_{4a}	2	D	0,0056	2379,1400	0,7937	0,0157	-
θ_{4a_1}	2	D	0,0056	2368,4815	0,7967	0,0156	1,05
θ_{4a_2}	2	D	0,0056	2347,3616	0,8027	0,0156	1,15
θ_{4a_3}	2	D	0,0056	2326,4301	0,8088	0,0156	1,25
θ_{4a_4}	2	D	0,0056	2305,6851	0,8150	0,0156	1,35
θ_{4a_5}	2	D	0,0056	2285,1252	0,8212	0,0156	1,45
θ_{4a_6}	2	D	0,0056	2274,8879	0,8243	0,0156	1,55
θ_{4a_7}	2	D	0,0056	2244,5537	0,8337	0,0156	1,65
θ_{4a_8}	2	D	0,0056	2224,5389	0,8401	0,0156	1,75
θ_{4a_9}	3	D	0,0056	2204,7025	0,8465	0,0155	1,85
$\theta_{4a_{10}}$	2	D	0,0056	2184,9927	0,8529	0,0155	1,95

- não foram expandidos.

Tabela 4.27: Conjuntos de parâmetros expandidos na direção 4b considerando o Modelo I como o “modelo verdadeiro”.

θ	N° Exp.	Discriminou?	k_1	k_p	k_t	k_b	$-\gamma$
θ^{est}	2	D	0,0056	2602,1361	0,7357	0,0158	-
θ_{4b}	2	D	0,0056	2846,0334	0,6820	0,0159	-
θ_{4b_1}	2	D	0,0056	2858,7752	0,6795	0,0159	-1,05
θ_{4b_2}	2	D	0,0056	2884,4964	0,6743	0,0160	-1,15
θ_{4b_3}	2	D	0,0056	2910,5161	0,6692	0,0160	-1,25
θ_{4b_4}	2	D	0,0056	2936,7028	0,6642	0,0160	-1,35
θ_{4b_5}	2	D	0,0056	2963,1252	0,6592	0,0160	-1,45
θ_{4b_6}	2	D	0,0056	2976,3911	0,6567	0,0160	-1,55
θ_{4b_7}	2	D	0,0056	3016,6853	0,6493	0,0160	-1,65
θ_{4b_8}	2	D	0,0056	3043,8272	0,6444	0,0160	-1,75
θ_{4b_9}	2	D	0,0056	3071,2134	0,6395	0,0161	-1,85
$\theta_{4b_{10}}$	2	D	0,0056	3098,8460	0,6347	0,0161	-1,95

- não foram expandidos.

Analisando a Tabela 4.27, apesar da discriminação ser conduzida com sucesso,

a partir do conjunto θ_{4b_3} a massa molar média ponderal alcança valores muito acima dos valores reais gerados em laboratório. Isso se deu por conta dos valores elevados da constante cinética de propagação e dos valores reduzidos da constante de transferência para o monômero. O que fez com que tanto o Modelo II quanto o Modelo III ficassem impossibilitados de reproduzir os dados pseudo experimentais, tendo em vista que diferiam muito do Modelo I. Assim como ocorreu na Tabela 4.26, os valores do parâmetros k_1 , na Tabela 4.27, variaram tão pouco que, com o uso de 4 casas decimais, os valores permaneceram iguais, apesar da expansão. Essa imperceptível variação em k_1 se deve ao fato da direção 4 ser praticamente ortogonal a esse parâmetro cinético.

A informação mais relevante contida nas Tabelas 4.24 a 4.27 é o fato da discriminação ser pouco sensível à variação de k_p e k_t nas regiões avaliadas. Portanto, as reações paralelas de transferência para as espécies ativas, apesar de afetarem muito as distribuições de massas molares, influenciam pouco na capacidade de discriminação dos modelos de ramificação considerados, que é controlada pela frequência de formação de ramos. Essa questão é muito relevante, já que modelos de ramificação tendem a gerar massas molares elevadas, que de fato não são necessárias para fins de interpretação mecanística do processo.

4.2.2 Modelo II como o Modelo Verdadeiro

Considerando o Modelo II como “modelo verdadeiro” para a geração dos dados pseudo experimentais, conforme o procedimento explicado na Seção 3.4, foram gerados oito conjuntos de parâmetros posicionados nos limites da região de confiança paramétrica, utilizando a metodologia abordada na Seção 3.4.2, e o conjunto de parâmetros θ^{est} localizado no seu centro (Equação 3.48). Os valores dos parâmetros da Tabela 4.1 foram selecionados para a geração dos dados pseudo experimentais similares aos dados gerados pelo grupo EngePol/PEQ/COPPE/UFRJ e aos dados comerciais apresentados nas Tabelas 4.2 e 4.3 após a realização de um grande número de simulações com o Modelo II, aplicando a condição inicial **1 mol Nd : 100 Kg Bd**. Gerados e perturbados os dados pseudo experimentais por um erro aleatório que segue a distribuição normal, tem média zero e desvio padrão correspondente a 10% do valor original do dado, eles foram empregados na estimação de parâmetros do Modelo II, resultando nos parâmetros pertencentes ao conjunto θ^{est} mostrados na Tabela 4.29. A Tabela 4.28 apresenta quais eixos da região de confiança paramétrica correspondem aos parâmetros cinéticos que fazem parte do Modelo II.

Tabela 4.28: Parâmetros do Modelo II e os seus eixos correspondentes da região de confiança paramétrica.

θ_1	θ_2	θ_3	θ_4
k_1	k_p	k_t	k_{tp}
Eixo 1	Eixo 2	Eixo 3	Eixo 4

A matriz de covariância dos parâmetros pertencentes ao conjunto θ^{est} e posicionados no centro da região de confiança paramétrica (\mathbf{V}_θ) e a matriz de correlação dos parâmetros correspondente ($\mathbf{V}_{\text{correlação}}$) estão apresentadas nas Equações 4.5 e 4.6 respectivamente.

$$\mathbf{V}_\theta = \begin{bmatrix} 0,00318 & -0,00265 & -0,00319 & 0,00083 \\ -0,00265 & 0,00257 & 0,00307 & -0,00065 \\ -0,00319 & 0,00307 & 0,00373 & -0,00051 \\ 0,00083 & -0,00065 & -0,00051 & 0,00704 \end{bmatrix} \quad (4.5)$$

$$\mathbf{V}_{\text{correlação}} = \begin{matrix} & k_1 & k_p & k_t & k_{tp} \\ k_1 & 1,000 & -0,926 & -0,927 & 0,176 \\ k_p & -0,926 & 1,000 & 0,992 & -0,153 \\ k_t & -0,927 & 0,992 & 1,000 & -0,099 \\ k_{tp} & 0,176 & -0,153 & -0,099 & 1,000 \end{matrix} \quad (4.6)$$

Pela análise da matriz de correlação dos parâmetros ($\mathbf{V}_{\text{correlação}}$), nota-se que os pares de parâmetros $(k_1; k_p)$, $(k_1; k_t)$ e $(k_t; k_p)$ estão muito correlacionados, uma vez que a correlação paramétrica entre eles supera em módulo o valor de 0,9. Como comentado para o caso em que o Modelo I é o “verdadeiro”, essa alta correlação indica que flutuações dos valores de alguns parâmetros podem ser acomodadas por mudanças de outros parâmetros que estão a eles correlacionados.

Os valores característicos e a matriz dos vetores característicos de \mathbf{V}_θ estão apresentados nas Equações 4.7 e 4.8, respectivamente.

$$\begin{bmatrix} \omega_1 \\ \omega_2 \\ \omega_3 \\ \omega_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0,00965 \\ 0,00655 \\ 0,000295 \\ 0,0000192 \end{bmatrix} \quad (4.7)$$

$$\mathbf{D} = \begin{bmatrix} -0,5308 & -0,2007 & 0,8232 & -0,0190 \\ 0,4824 & 0,2025 & 0,3781 & 0,7637 \\ 0,5708 & 0,2834 & 0,4222 & -0,6447 \\ -0,3997 & 0,9157 & -0,0339 & 0,0265 \end{bmatrix} \quad (4.8)$$

O cálculo dos conjuntos de parâmetros posicionados nas fronteiras da região de confiança paramétrica foi feito do seguinte modo:

$$\underbrace{\begin{bmatrix} \theta_{1_i} \\ \theta_{2_i} \\ \theta_{3_i} \\ \theta_{4_i} \end{bmatrix}}_{\boldsymbol{\theta}_{ei}} = \begin{bmatrix} \theta_1^{\text{est}} \\ \theta_2^{\text{est}} \\ \theta_3^{\text{est}} \\ \theta_4^{\text{est}} \end{bmatrix} + \mathbf{D} \cdot \mathbf{v} \begin{cases} e = 1 \begin{cases} i = a \Rightarrow \mathbf{v}^T = \begin{bmatrix} \sqrt{\omega_1 \cdot \chi_{\text{NP},\alpha}^2} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \\ i = b \Rightarrow \mathbf{v}^T = \begin{bmatrix} -\sqrt{\omega_1 \cdot \chi_{\text{NP},\alpha}^2} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \end{cases} \\ e = 2 \begin{cases} i = a \Rightarrow \mathbf{v}^T = \begin{bmatrix} 0 & \sqrt{\omega_2 \cdot \chi_{\text{NP},\alpha}^2} & 0 & 0 \end{bmatrix} \\ i = b \Rightarrow \mathbf{v}^T = \begin{bmatrix} 0 & -\sqrt{\omega_2 \cdot \chi_{\text{NP},\alpha}^2} & 0 & 0 \end{bmatrix} \end{cases} \\ e = 3 \begin{cases} i = a \Rightarrow \mathbf{v}^T = \begin{bmatrix} 0 & 0 & \sqrt{\omega_3 \cdot \chi_{\text{NP},\alpha}^2} & 0 \end{bmatrix} \\ i = b \Rightarrow \mathbf{v}^T = \begin{bmatrix} 0 & 0 & -\sqrt{\omega_3 \cdot \chi_{\text{NP},\alpha}^2} & 0 \end{bmatrix} \end{cases} \\ e = 4 \begin{cases} i = a \Rightarrow \mathbf{v}^T = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & \sqrt{\omega_4 \cdot \chi_{\text{NP},\alpha}^2} \end{bmatrix} \\ i = b \Rightarrow \mathbf{v}^T = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & -\sqrt{\omega_4 \cdot \chi_{\text{NP},\alpha}^2} \end{bmatrix} \end{cases} \end{cases}$$

onde e equivale a 1, 2, 3 ou 4, dependendo de qual eixo o conjunto de parâmetros que está sendo calculado o representa e i corresponde a a ou b conforme for a localidade desse conjunto no eixo e , se o conjunto de parâmetros estiver na extremidade a , $i=a$, porém se ele estiver na extremidade b , $i=b$. O vetor \mathbf{v} também depende das definições do eixo e da extremidade que o conjunto de parâmetros está posicionado para que esse vetor possa ser definido. A Tabela 4.29 apresenta os valores dos parâmetros localizados nas fronteiras da região de confiança paramétrica.

Tabela 4.29: Conjuntos de parâmetros nos limites da R.C. considerando o Modelo II como o “modelo verdadeiro”.

θ	k_1	k_p	k_t	k_{tp}	Posição na região de confiança
θ^{est}	0,0049	3309,9391	0,8330	0,1786	centro
θ_{1a}	0,0212	878,7999	0,1735	0,5358	extremidade a do eixo 1
θ_{1b}	0,0011	12466,9438	3,9996	0,0595	extremidade b do eixo 1
θ_{2a}	0,0077	2092,2809	0,4384	0,0224	extremidade a do eixo 2
θ_{2b}	0,0031	5236,2455	1,5828	1,4214	extremidade b do eixo 2
θ_{3a}	0,0033	2760,1965	0,6801	0,1815	extremidade a do eixo 3
θ_{3b}	0,0073	3969,1727	1,0203	0,1757	extremidade b do eixo 3
θ_{4a}	0,0049	3013,7693	0,9016	0,1780	extremidade a do eixo 4
θ_{4b}	0,0049	3635,2141	0,7696	0,1792	extremidade b do eixo 4

Tabela 4.30: Dados “pseudo experimentais” gerados pelo Modelo II com θ^{est} para o 1º experimento.

t	\bar{M}_n	\bar{M}_w	IPD	X	t	\bar{M}_n	\bar{M}_w	IPD	X
min	g/mol	g/mol		%	min	g/mol	g/mol		%
4	119.900,0	190.810,0	2,01	2,45	64	150.420,0	388.570,0	1,95	106,45
8	124.130,0	249.210,0	2,01	11,27	68	200.130,0	418.390,0	2,43	111,31
12	165.320,0	293.040,0	2,03	22,05	72	180.920,0	490.160,0	2,37	88,51
16	175.690,0	347.540,0	1,96	38,18	76	187.650,0	479.470,0	2,39	105,24
20	132.860,0	334.410,0	2,27	44,46	80	204.270,0	400.560,0	2,39	78,95
24	151.690,0	330.150,0	2,44	52,52	84	170.510,0	440.480,0	2,01	110,14
28	184.090,0	348.290,0	2,02	69,60	88	206.290,0	479.300,0	2,19	91,62
32	195.950,0	330.150,0	2,11	70,49	92	200.950,0	320.650,0	2,43	98,24
36	185.650,0	382.930,0	2,22	83,27	96	135.640,0	435.680,0	2,62	106,77
40	196.200,0	368.950,0	2,20	74,35	100	220.110,0	453.280,0	2,30	72,86
44	203.650,0	403.120,0	1,97	96,34	104	207.180,0	517.510,0	2,22	103,00
48	217.850,0	456.440,0	2,53	100,61	108	147.950,0	436.320,0	2,54	110,05
52	196.620,0	437.760,0	2,20	103,85	112	201.450,0	386.350,0	2,35	96,22
56	191.640,0	319.140,0	2,12	95,67	116	197.230,0	512.350,0	2,21	106,61
60	200.440,0	366.160,0	2,13	100,24	120	207.340,0	409.090,0	2,33	89,76

Os valores de \bar{M}_n , \bar{M}_w , IPD e X ao longo do tempo reacional, apresentados na

Tabela 4.30, foram obtidos utilizando o conjunto de parâmetros θ^{est} pelo Modelo II para a geração dos dados “pseudo experimentais” com a condição inicial 1mol Nd:100Kg Bd e que depois foram perturbados, como descrito no início da Seção 3.4.

Com os dados da Tabela 4.30, foi realizado o procedimento de discriminação dos três modelos candidatos. Na Tabela 4.31, encontram-se os resultados das avaliações dos modelos após esse processo.

Tabela 4.31: Resultados da avaliação dos modelos, após o experimento 1, com o uso de θ^{est} e tendo o Modelo II como o “modelo verdadeiro”.

Experimento	Modelo	F _{obj}	χ_{inf}^2	χ_{sup}^2	ϕ (%)	P (%)
Exp. 1	Modelo I	132,1	88,1	147,7	14,54	48,97
	Modelo II	131,7	88,1	147,7	15,15	51,03
	Modelo III	198,8	89,0	148,8	0,00	0,00

As probabilidades absolutas (ϕ_m) dos Modelos I e II estão entre 2,5% e 97,5%, indicando que o teste- χ^2 os valida. O Modelo III apresentou probabilidade absoluta inferior a 2,5% e, por isso, foi considerado ruim, sendo eliminado do procedimento de discriminação. As Figuras 4.7 e 4.8 ilustram os resultados da evolução ao longo do tempo das massas molares médias numérica e ponderal, do índice de polidispersão e da conversão desse experimento para os Modelos I, II e III. Os resultados confirmam as análises da seção anterior e mostram que os modelos podem não ser capazes de adaptar os dados de GPC às respectivas estruturas quando existem ramificações.

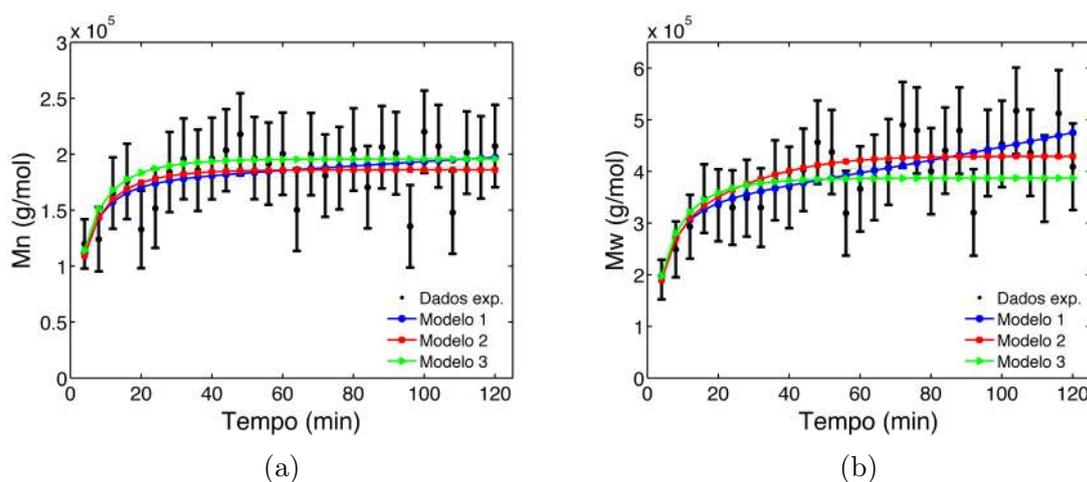


Figura 4.7: Evolução de \bar{M}_n (Fig. 4.7a) e \bar{M}_w (Fig. 4.7b) pseudo experimentais com o tempo, para o experimento 1, com o uso de θ^{est} e tendo o Modelo II como o modelo verdadeiro.

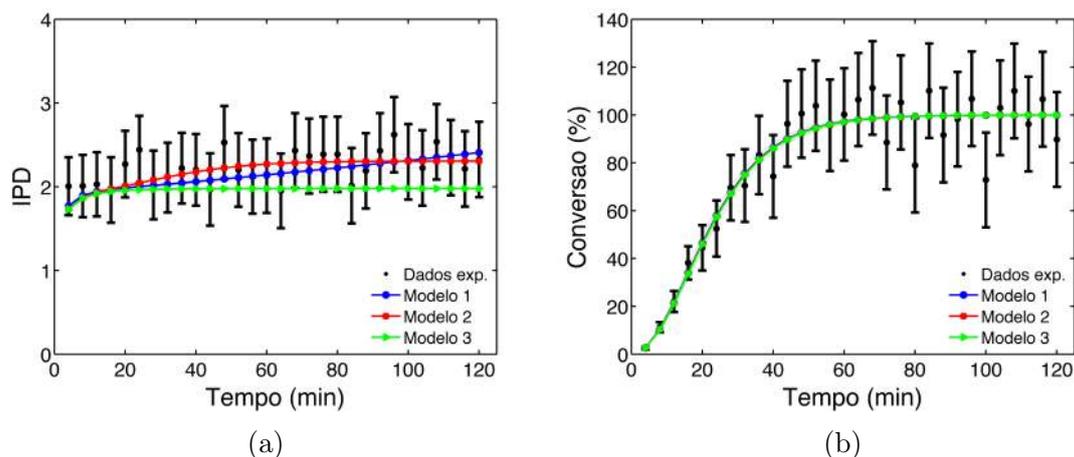


Figura 4.8: Evolução de IPD (Fig. 4.8a) e X (Fig. 4.8b) pseudo experimentais com o tempo, para o experimento 1, com o uso de θ^{est} e tendo o Modelo II como o modelo verdadeiro.

Na Figura 4.7, pode-se observar que as massas molares médias e o índice de polidispersão (Fig. 4.7b e 4.8a) mostram que o Modelo III foi o único que não conseguiu prever bem os dados experimentais iniciais, enquanto os Modelos I e II tiveram respostas equivalentes estatisticamente às medidas experimentais, impedindo a discriminação entre estes e descartando o Modelo III do conjunto de modelos candidatos à representação dos dados. Na Tabela 4.32, estão os valores dos parâmetros estimados dos três modelos nesse procedimento de discriminação.

Tabela 4.32: Resultados da estimação dos parâmetros dos modelos, após o experimento 1, com o uso de θ^{est} e tendo o Modelo II como o “modelo verdadeiro”.

Experimento	Modelo	k_1	k_p	$L/$ (min · mol)		
				k_t	k_p	k_{tp}
Exp. 1	Modelo I	0,00437	3569,7	0,949	0,016	-
	Modelo II	0,00485	3186,2	0,800	-	0,204
	Modelo III	0,00464	3294,2	0,785	-	-

- o parâmetro não faz parte do modelo.

Como a discriminação entre os Modelos I e II não foi possível com os dados iniciais, houve a necessidade de planejar mais um experimento. A nova condição experimental selecionada, dentre todas as condições possíveis que formam a malha experimental da Figura 3.7, foi 0,0001 mol Nd e 3 mol Bd, que correspondem aos valores mínimo de Nd e máximo de Bd da malha. Aplicando essa nova condição foram gerados, pelo Modelo II com o conjunto θ^{est} , os dados referentes ao 2º experimento. Esses dados foram, então, perturbados, gerando os valores apresentados na Tabela 4.33.

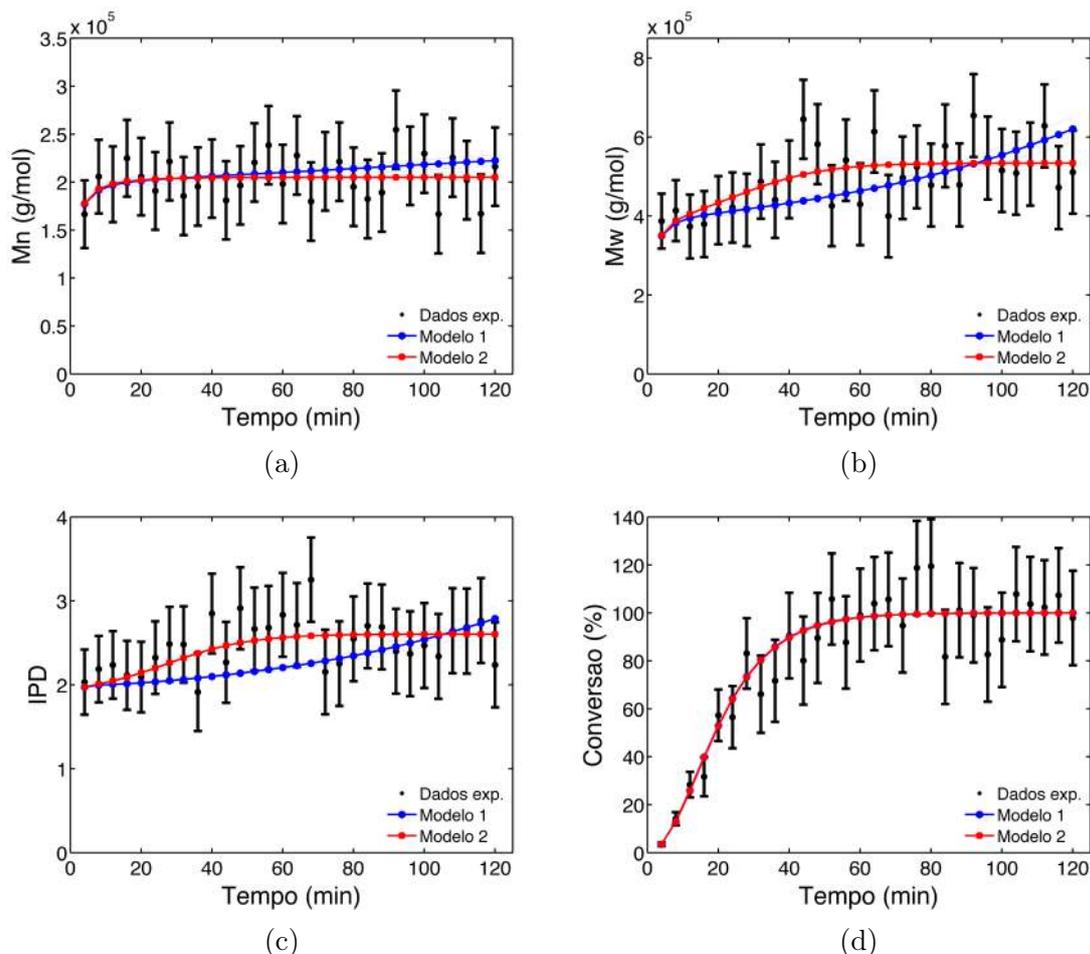
Novamente, todo o processo de discriminação dos modelos foi repetido, agora com dois conjuntos de dados pseudo experimentais (experimentos 1 e 2), resultando nos dados da Tabela 4.34 referentes às avaliações dos modelos candidatos após a execução do novo experimento e na Tabela 4.35 que mostra os valores estimados dos parâmetros dos modelos participantes da discriminação. O Modelo I foi considerado ruim por apresentar probabilidade absoluta aproximadamente igual a zero. Desse modo, a discriminação ocorre, resultando no Modelo II como o único modelo adequado para a representação dos dados pseudo experimentais. A Figura 4.9 corrobora as conclusões anteriores, tendo em vista que demonstra que o Modelo I não foi capaz de prever adequadamente os dados nos gráficos das massas molares médias numérica e ponderal e do índice de polidispersão. Os resultados obtidos mostram que é possível discriminar modelos mecanísticos de ramificação, desde que os dados experimentais sejam gerados em condições adequadas, apenas com medidas resultantes de análises de GPC.

Tabela 4.33: Dados “pseudo experimentais” gerados pelo Modelo II com θ^{est} para o 2º experimento.

t	\bar{M}_n	\bar{M}_w	IPD	X	t	\bar{M}_n	\bar{M}_w	IPD	X
min	g/mol	g/mol		%	min	g/mol	g/mol		%
4	166.590,0	387.110,0	2,03	3,45	64	227.880,0	614.000,0	2,71	103,89
8	205.810,0	413.690,0	2,19	14,20	68	179.850,0	399.720,0	3,25	105,64
12	197.820,0	373.450,0	2,24	28,38	72	211.310,0	496.950,0	2,15	94,74
16	224.940,0	379.340,0	2,11	31,70	76	221.410,0	524.280,0	2,25	118,79
20	205.740,0	414.610,0	2,09	57,29	80	195.150,0	478.320,0	2,55	119,45
24	190.860,0	421.540,0	2,32	56,51	84	182.400,0	577.690,0	2,70	81,66
28	221.550,0	415.300,0	2,49	83,11	88	189.250,0	478.810,0	2,69	101,16
32	185.470,0	487.320,0	2,48	66,08	92	254.680,0	654.370,0	2,40	99,03
36	195.440,0	440.940,0	1,91	71,71	96	217.110,0	546.880,0	2,37	82,67
40	203.760,0	492.770,0	2,85	90,53	100	229.740,0	515.360,0	2,47	88,78
44	181.060,0	644.840,0	2,27	80,13	104	166.670,0	508.370,0	2,34	107,86
48	196.630,0	581.970,0	2,91	89,56	108	225.640,0	531.470,0	2,65	103,71
52	220.550,0	425.840,0	2,67	105,78	112	202.100,0	628.270,0	2,64	102,34
56	238.520,0	541.360,0	2,68	87,72	116	167.130,0	471.940,0	2,77	107,33
60	198.120,0	430.020,0	2,83	99,08	120	216.250,0	510.990,0	2,24	97,89

Tabela 4.34: Resultados da avaliação dos modelos, após o experimento 2, com o uso de θ^{est} e tendo o Modelo II como o “modelo verdadeiro”.

Experimento	Modelo	F_{obj}	χ_{inf}^2	χ_{sup}^2	ϕ (%)	P (%)
Exp. 2 (0,0001mol Nd : 3mol Bd)	Modelo I	350,3	195,3	280,4	0,00	0,00
	Modelo II	275,3	195,3	280,4	4,04	100,00
	Modelo III					Modelo Descartado


 Figura 4.9: Evolução de \bar{M}_n (Fig. 4.9a), \bar{M}_w (Fig. 4.9b), IPD (Fig. 4.9c) e X (Fig. 4.9d) pseudo experimentais com o tempo, para o experimento 2, com o uso de θ^{est} e tendo o Modelo II como o “modelo verdadeiro”.

Pela observação da Figura 4.9d, percebe-se que novamente os dados de conversão não são úteis para o procedimento de discriminação, visto que se os Modelos I e II fossem comparados pela conversão somente, erroneamente o Modelo I seria considerado adequado, pois foi capaz de representar os dados de conversão pseudo experimentais dentro da faixa de erros, assim como o Modelo II. No entanto, ao observar as curvas de \bar{M}_w e IPD (Figuras 4.9b e 4.9c) percebe-se que somente o

Modelo II conseguiu representar de modo satisfatório os dados pseudo experimentais, confirmando a conclusão obtida pela Tabela 4.34.

Tabela 4.35: Resultados da estimação dos parâmetros dos modelos, após o experimento 2, com o uso de θ^{est} e tendo o Modelo II como o “modelo verdadeiro”.

Experimento	Modelo	k_1	k_p	k_t	k_b	k_{tp}
Exp. 2	Modelo I	0,00432	3545,8	0,916	0,011	-
	Modelo II	0,00449	3404,2	0,869	-	0,198
	Modelo III	Modelo Descartado				

- o parâmetro não faz parte do modelo.

Os 4 eixos da região de confiança dos parâmetros foram expandidos nas 8 direções características, mostradas na Tabela 4.14, pelo processo descrito na Seção 3.4.3. Cada elemento do vetor γ , reescrito na Seção 4.2.1, foi responsável pela geração de mais 10 conjuntos de parâmetros em cada direção expandida.

Retornando à análise da matriz de correlação dos parâmetros $V_{\text{correlação}}$ (Equação 4.6), é possível relacionar a correlação existente entre os parâmetros com o grau de mudança dos mesmos durante a expansão nas direções características da região de confiança paramétrica. Como os parâmetros k_1 , k_p e k_t do Modelo II foram os que apresentaram alta correlação entre eles, cenário equivalente ao que ocorreu quando o Modelo I foi considerado “verdadeiro”, as mesmas conclusões para o caso em que o Modelo II é considerado o “modelo verdadeiro” podem ser feitas em relação às mudanças nos valores desses parâmetros quando determinadas direções características são expandidas. Os valores dos parâmetros expandidos na direção 1a do eixo da região de confiança paramétrica, o número de experimentos executados e os resultados das discriminações dos modelos estão apresentados na Tabela 4.36.

Como é possível notar pela análise da Tabela 4.36, a partir do conjunto de parâmetros θ_{1a_9} , a discriminação passa a não ser mais possível. Esse fato não era esperado, pois os valores de k_{tp} nos conjuntos θ_{1a_9} e $\theta_{1a_{10}}$ são os mais elevados e é justamente esse o parâmetro responsável pela diferenciação dos modelos candidatos. No entanto, ao observar os valores de k_p e k_t , nota-se que, nos dois últimos conjuntos, tais parâmetros apresentam valores extremamente baixos e, possivelmente, alcançou-se um valor limite que, mesmo tendo valores altos para a constante cinética de transferência para o polímero, responsável pela formação de ramificações de cadeias longas, a discriminação passa a não ser possível por conta dos outros parâmetros, o que não permite a diferenciação dos modelos. O aumento relativo pronunciado da constante da etapa de ramificação dá origem a moléculas hiper-ramificadas, tornando difícil a discriminação dos modelos. Experimentalmente ocorreria fenômeno similar,

pois o polímero passaria a ser insolúvel no meio reacional, tornando a análise de GPC inútil. Isso mostra que existe uma janela bem definida de frequências de ramificação que permite a discriminação apropriada dos modelos cinéticos apenas baseada em dados de GPC.

Tabela 4.36: Conjuntos de parâmetros expandidos na direção 1a considerando o Modelo II como o “modelo verdadeiro”.

θ	N ^o Exp.	Discriminou?	k_1	k_p	k_t	k_{tp}	γ
θ^{est}	2	D	0,0049	3309,9391	0,8330	0,1786	-
θ_{1a}	2	D	0,0212	878,7999	0,1735	0,5358	-
θ_{1a_1}	2	D	0,0228	822,4131	0,1604	0,5660	1,05
θ_{1a_2}	2	D	0,0263	720,2778	0,1371	0,6318	1,15
θ_{1a_3}	2	D	0,0305	630,8121	0,1172	0,7051	1,25
θ_{1a_4}	4	D	0,0353	552,4717	0,1002	0,7870	1,35
θ_{1a_5}	4	D	0,0408	483,8603	0,0856	0,8784	1,45
θ_{1a_6}	3	D	0,0439	452,8142	0,0792	0,9280	1,55
θ_{1a_7}	3	D	0,0546	371,1334	0,0626	1,0942	1,65
θ_{1a_8}	3	D	0,0632	325,0424	0,0535	1,2213	1,75
θ_{1a_9}	10	N.D.	0,0731	284,6689	0,0457	1,3631	1,85
$\theta_{1a_{10}}$	10	N.D.	0,0846	249,3159	0,0391	1,5214	1,95

- não foram expandidos.

A Tabela 4.37 apresenta as avaliações dos modelos, após o terceiro experimento gerado pelo modelo verdadeiro com o conjunto θ_{1a_8} , e a Tabela 4.38 apresenta a evolução paramétrica ao longo dos experimentos e também as condições iniciais selecionadas pelo procedimento de planejamento de experimentos.

Tabela 4.37: Resultados da avaliação dos modelos, após o experimento 3, com o uso de θ_{1a_8} e tendo o Modelo I como o “modelo verdadeiro”.

Experimento	Modelo	F_{obj}	χ_{inf}^2	χ_{sup}^2	ϕ (%)	P (%)
Exp. 3	Modelo I	526,7	305,6	410,2	0,00	0,00
(0,0001mol Nd : 3mol Bd)	Modelo II	344,3	305,6	410,2	66,18	100,00
	Modelo III	588,4	306,5	411,2	0,00	0,00

Pela análise da Tabela 4.37, percebe-se que os Modelos I e III podem ser descartados do processo de discriminação pelo fato de apresentarem probabilidades

absolutas inferiores a 2,5%. Por conta disso, somente o Modelo II permaneceu como modelo candidato.

Tabela 4.38: Resultados da estimação dos parâmetros dos modelos com o uso de θ_{1a8} e tendo o Modelo II como o “modelo verdadeiro”.

Experimento	Modelo	k_1	k_p	k_t	k_b	k_{tp}
Exp. 1 (0,00035mol Nd : 0,6471mol Bd)	Modelo I	0,05757	331,3	0,0598	0,00033	-
	Modelo II	0,05722	332,5	0,0600	-	0,0000001
	Modelo III	0,05727	332,0	0,0600	-	-
Exp. 2 (0,0004mol Nd : 3,0mol Bd)	Modelo I	0,05825	331,6	0,0568	0,00042	-
	Modelo II	0,05898	328,5	0,0551	-	0,1081
	Modelo III	0,05770	331,5	0,0555	-	-
Exp. 3 (0,0001mol Nd : 3,0mol Bd)	Modelo I	0,06306	321,1	0,0543	0,00201	-
	Modelo II	0,06041	319,6	0,0535	-	1,097876
	Modelo III	0,05863	324,5	0,0512	-	-

- o parâmetro não faz parte do modelo.

As Figuras 4.10 e 4.11 ilustram as discrepâncias existente entre os Modelos I e II, para o experimento 3, sobretudo quanto à variável \bar{M}_w .

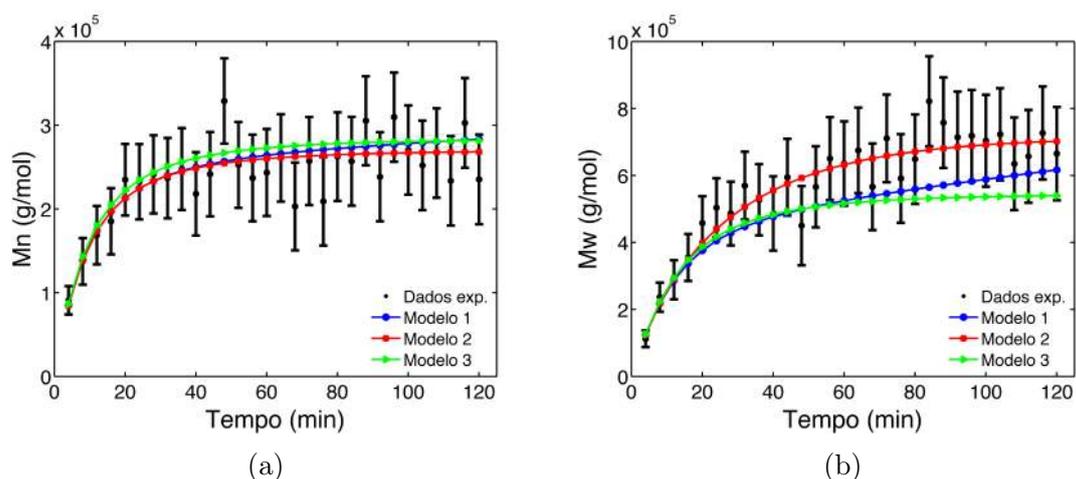


Figura 4.10: Evolução de \bar{M}_n (Fig. 4.10a) e \bar{M}_w (Fig. 4.10b) pseudo experimentais com o tempo, para o experimento 3, com o uso de θ_{1a8} e tendo o Modelo II como o “modelo verdadeiro”.

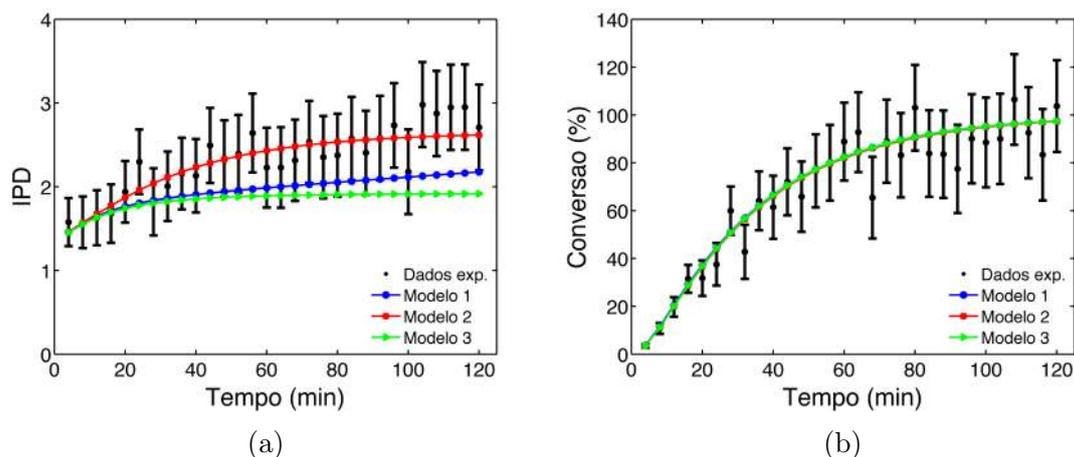


Figura 4.11: Evolução de IPD (Fig. 4.11a) e X (Fig. 4.11b) pseudo experimentais com o tempo, para o experimento 3, com o uso de θ_{1a_8} e tendo o Modelo II como o “modelo verdadeiro”.

Analisando somente as Figuras 4.10a e 4.11b, pareceria correto dizer que todos os modelos predizem de modo adequado os dados experimentais, tendo em vista que todos os modelos conseguiram reproduzir os dados de massa molar média numérica e conversão dentro da faixa dos erros experimentais. No entanto, pela observação das Figuras 4.10b e 4.11a, percebe-se que somente os resultados produzidos pelo Modelo II podem ser considerados como equivalentes aos dados pseudo experimentais, uma vez que os erros de predição desse modelo se sobrepuseram aos erros experimentais. O mesmo não ocorreu com os Modelos I e III, justificando porque esses dois modelos foram classificados como ruins.

Tabela 4.39: Resultados da avaliação dos modelos, após os experimentos 2 e 10, com o uso de θ_{1a_9} e tendo o Modelo II como o “modelo verdadeiro”.

Experimento	Modelo	F_{obj}	χ_{inf}^2	χ_{sup}^2	ϕ (%)	P (%)
Exp. 2 (0,0001mol Nd : 3mol Bd)	Modelo I	255,7	195,3	280,4	18,03	34,89
	Modelo II	244,9	195,3	280,4	33,10	64,05
	Modelo III	296,0	196,3	281,5	0,55	1,06
Exp. 10 (0,0001mol Nd : 3mol Bd)	Modelo I	1185,0	1102,0	1294,0	58,04	39,04
	Modelo II	1132,0	1102,0	1294,0	90,61	60,96
	Modelo III		Modelo Descartado			

A fim de entender essa mudança de ocorrência da discriminação dos modelos para a não discriminação, os resultados das avaliações dos modelos, após os experimentos 2 e 10, com o uso de θ_{1a_9} , estão apresentados na Tabela 4.39. O Modelo III foi logo descartado do grupo de modelos candidatos à representação dos dados no segundo

experimento, por ter apresentado probabilidade absoluta menor que 2,5%. Já os Modelos I e II não conseguiram ser discriminados, mesmo após a realização de dez experimentos. As probabilidades absolutas ficaram sempre na faixa de 2,5% a 97,5% de acordo com o teste- χ^2 .

A Figura 4.12 ilustra os resultados do décimo experimento para os modelos I e II. Ela mostra que ambos conseguem representar adequadamente os dados desse experimento, o que impossibilita que as respostas possam ser classificadas como distintas das medidas experimentais. Desse modo, o procedimento de discriminação foi encerrado, porém não foi capaz de indicar, com dez experimentos, qual dos dois modelos é o mais adequado. Observa-se que a transferência frequente para o polímero tem efeito similar à transferência de cadeia para um agente de transferência, resultando em índices de polidispersão próximos de 2, o que não parece ter sido ainda discutido de forma sistemática na literatura. Isso explica a dificuldade de discriminação.

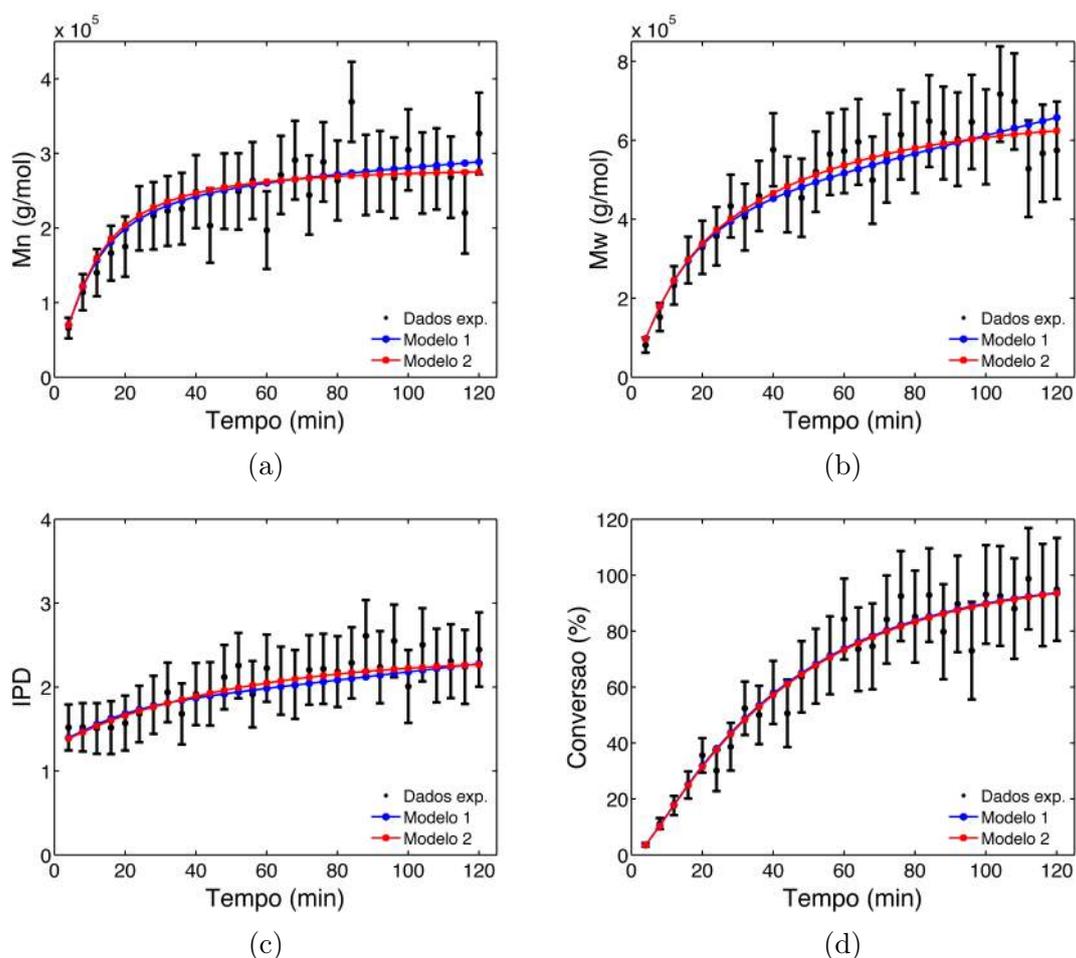


Figura 4.12: Evolução de \bar{M}_n (Fig. 4.12a), \bar{M}_w (Fig. 4.12b), IPD (Fig. 4.12c) e X (Fig. 4.12d) pseudo experimentais com o tempo, para o experimento 10, com o uso de θ_{1a9} e tendo o Modelo II como o “modelo verdadeiro”.

A expansão dos parâmetros na direção 1b do eixo da região de confiança

paramétrica, correspondente ao parâmetro k_{tp} , resultou nos valores de parâmetros mostrados na Tabela 4.40.

Tabela 4.40: Conjuntos de parâmetros expandidos na direção 1b considerando o Modelo II como o “modelo verdadeiro”.

θ	N ^o Exp.	Discriminou?	k_1	k_p	k_t	k_{tp}	$-\gamma$
θ^{est}	2	D	0,0049	3309,9391	0,8330	0,1786	-
θ_{1b}	5	D	0,0011	12466,9438	3,9996	0,0595	-
θ_{1b_1}	10	N.D.	0,0011	13321,4040	4,3260	0,0564	-1,05
θ_{1b_2}	10	N.D.	0,0009	15210,7280	5,0608	0,0505	-1,15
θ_{1b_3}	10	N.D.	0,0008	17367,6077	5,9205	0,0452	-1,25
θ_{1b_4}	10	N.D.	0,0007	19830,3327	6,9262	0,0405	-1,35
θ_{1b_5}	10	N.D.	0,0006	22642,7932	8,1027	0,0363	-1,45
θ_{1b_6}	10	N.D.	0,0006	24194,6865	8,7639	0,0344	-1,55
θ_{1b_7}	10	N.D.	0,0004	29519,5682	11,0892	0,0292	-1,65
θ_{1b_8}	10	N.D.	0,0004	33706,2160	12,9730	0,0261	-1,75
θ_{1b_9}	10	N.D.	0,0003	38485,7540	15,1768	0,0234	-1,85
$\theta_{1b_{10}}$	10	N.D.	0,0003	43943,0301	17,7546	0,0210	-1,95

- não foram expandidos.

Nota-se que apenas com o conjunto θ_{1b} , ao longo dessa direção dos eixos da R.C., a discriminação dos modelos foi possível. A partir do momento em que os valores de k_1 e k_{tp} foram diminuídos e k_p e k_t foram aumentados, a discriminação não foi mais viável. Esse fato pode ser justificado especialmente pelos baixos valores de k_{tp} que, quando diminuídos, foram responsáveis por produzirem dados pseudo experimentais com poucas ramificações de cadeias longas, possibilitando que o Modelo I conseguisse reproduzir esses dados por meio da etapa de reincorporação do macrômero e permitiu que o Modelo III, mesmo sem gerar polímero ramificado, alcançasse valores de massas molares dentro da faixa de erros experimentais. Esse resultado reforça as análises anteriores e mostra de forma clara que existe uma janela paramétrica onde a discriminação é possível desde que a frequência de ramificações não seja muito alta nem muito baixa.

A Tabela 4.41 apresenta os resultados da avaliação dos modelos, após o terceiro experimento, para o único caso em que ocorreu a discriminação (conjunto de parâmetros θ_{1b}).

Tabela 4.41: Resultados da avaliação dos modelos, após o experimento 3, com o uso de θ_{1b} e tendo o Modelo II como o “modelo verdadeiro”.

Experimento	Modelo	F_{obj}	χ_{inf}^2	χ_{sup}^2	ϕ (%)	P (%)
Exp. 3 (0,0001mol Nd : 3mol Bd)	Modelo I	377,9	305,6	410,2	20,38	31,59
	Modelo II	359,3	305,6	410,2	44,09	68,32
	Modelo III	450,6	306,5	411,2	0,06	0,09

O Modelo III foi o único que apresentou probabilidade absoluta inferior a 2,5%, sendo classificado como um modelo ruim e descartado do procedimento de discriminação. A Figura 4.13 ilustra esse experimento.

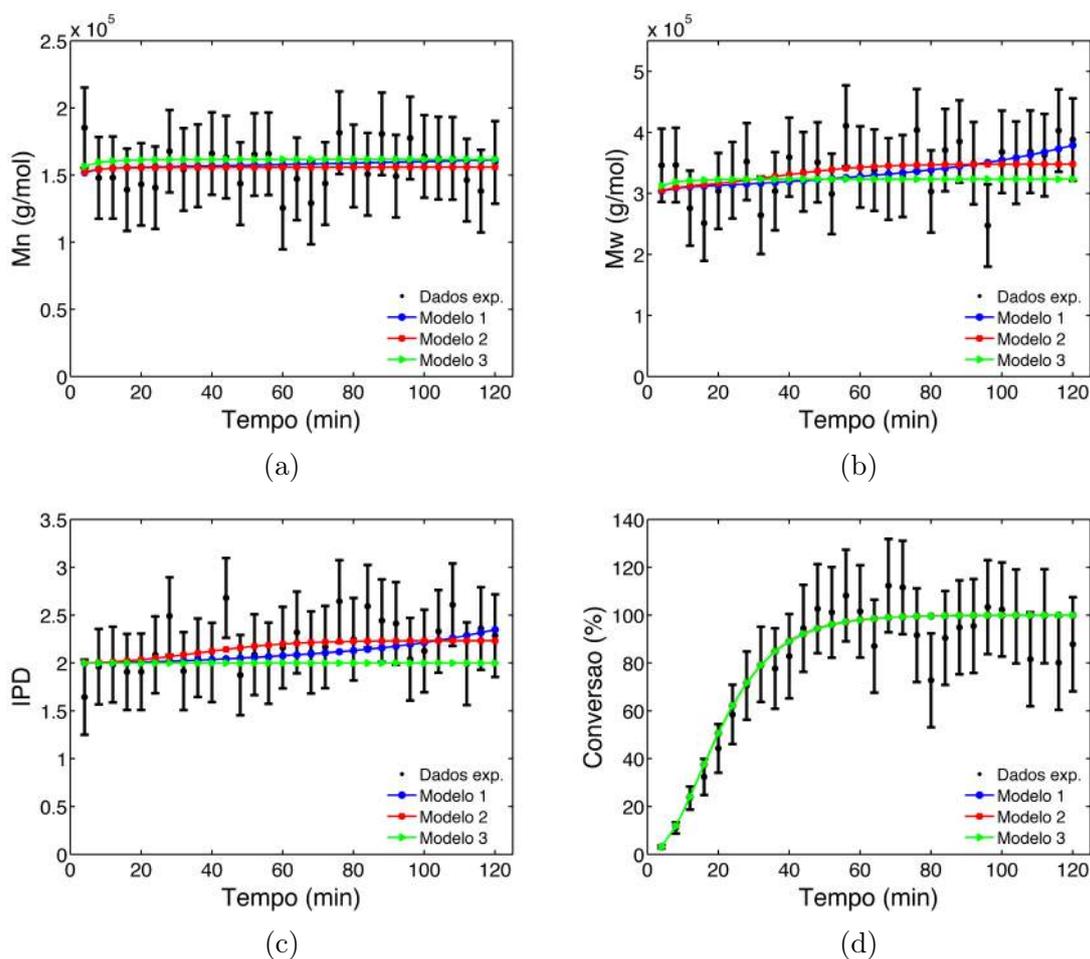


Figura 4.13: Evolução de \bar{M}_n (Fig. 4.13a), \bar{M}_w (Fig. 4.13b), IPD (Fig. 4.13c) e X (Fig. 4.13d) pseudo experimentais com o tempo, para o experimento 3, com o uso de θ_{1b} e tendo o Modelo II como o “modelo verdadeiro”.

Pela análise das Figuras 4.13a e 4.13d, todos os modelos parecem prever de modo correto os dados experimentais. Contudo, as Figuras 4.13b e 4.13c mostram que apenas os resultados gerados pelos Modelos I e II são considerados

equivalentes às medidas experimentais, pois os erros de predição se sobrepõem aos erros experimentais. Desse modo, como continuou existindo mais do que um modelo candidato para representar os dados, fez-se o planejamento de um novo experimento. Com a realização de quatro experimentos, os Modelos I e II continuaram sendo classificados como modelos adequados para a representação dos dados pseudo experimentais, justificando então o planejamento de um outro experimento. A nova condição inicial selecionada foi de 0,0004 mol Nd e 3,0 mol de butadieno. Com essa condição, foi gerado o quinto conjunto de dados pseudo experimentais pelo Modelo II e novamente o procedimento de discriminação foi executado. Após a realização de cinco experimentos, a discriminação foi finalmente alcançada como mostra a Tabela 4.42.

Tabela 4.42: Resultados da avaliação dos modelos, após o experimento 5, com o uso de θ_{1b} e tendo o Modelo II como o “modelo verdadeiro”.

Experimento	Modelo	F_{obj}	χ_{inf}^2	χ_{sup}^2	ϕ (%)	P (%)
Exp. 5 (0,0004mol Nd : 3mol Bd)	Modelo I	71100,0	530,2	665,5	0,00	0,00
	Modelo II	597,7	530,2	665,5	47,25	100,00
	Modelo III		Modelo Descartado			

O Modelo I pôde ser classificado como um modelo ruim, tendo em vista que apresentou probabilidade absoluta menor que 2,5%. Assim, o Modelo II foi considerado o único modelo correto, finalizando o procedimento de discriminação. As Figuras 4.14 e 4.15 ilustram esse caso em que o Modelo I não conseguiu mais prever adequadamente os dados pseudo experimentais e, por isso, foi eliminado.

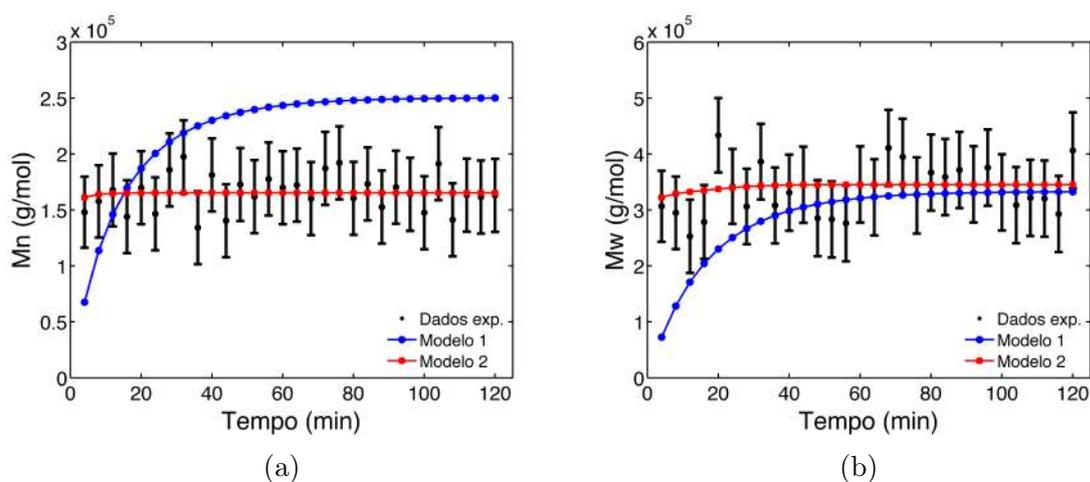


Figura 4.14: Evolução de \bar{M}_n (Fig. 4.14a) e \bar{M}_w (Fig. 4.14b) pseudo experimentais com o tempo, para o experimento 6, com o uso de θ_{1b} e tendo o Modelo II como o modelo verdadeiro.

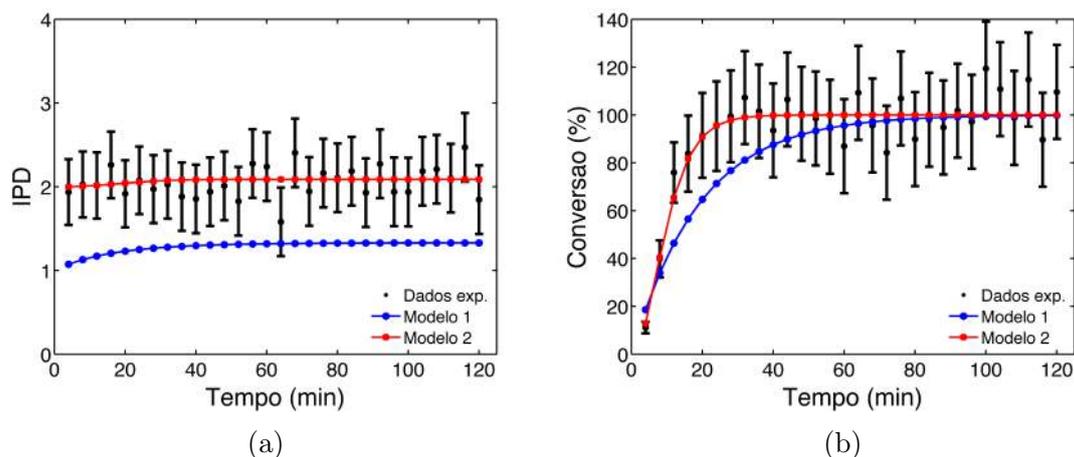


Figura 4.15: Evolução de IPD (Fig. 4.15a) e X (Fig. 4.15b) pseudo experimentais com o tempo, para o experimento 6, com o uso de θ_{1b} e tendo o Modelo II como o modelo verdadeiro.

Com o objetivo de comprovar essa mudança na possibilidade de discriminação na passagem do conjunto θ_{1b} para θ_{1b_1} , foram apresentados na Tabela 4.43 os resultados da avaliação dos três modelos, no experimento 10, com o emprego de θ_{1b_1} na geração dos dados pseudo experimentais. Pela leitura da Tabela 4.43, pode-se concluir que os três modelos, por apresentarem probabilidades absolutas maiores que 2,5% e menores que 97,5%, são considerados modelos adequados para a representação dos dados experimentais. As Figuras 4.16 e 4.17 corroboram essa conclusão, pois ilustram que todos os modelos predizem os dados corretamente dentro da faixa de erros experimentais, não podendo ser classificados como modelos inadequados nas condições aplicadas.

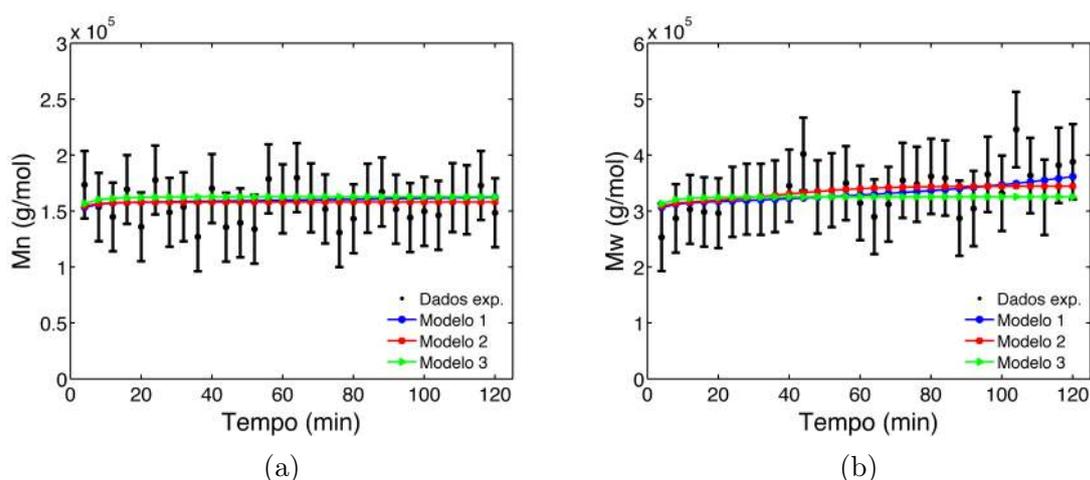


Figura 4.16: Evolução de \bar{M}_n (Fig. 4.16a) e \bar{M}_w (Fig. 4.16b) pseudo experimentais com o tempo, para o experimento 10, com o uso de θ_{1b_1} e tendo o Modelo II como o “modelo verdadeiro”.

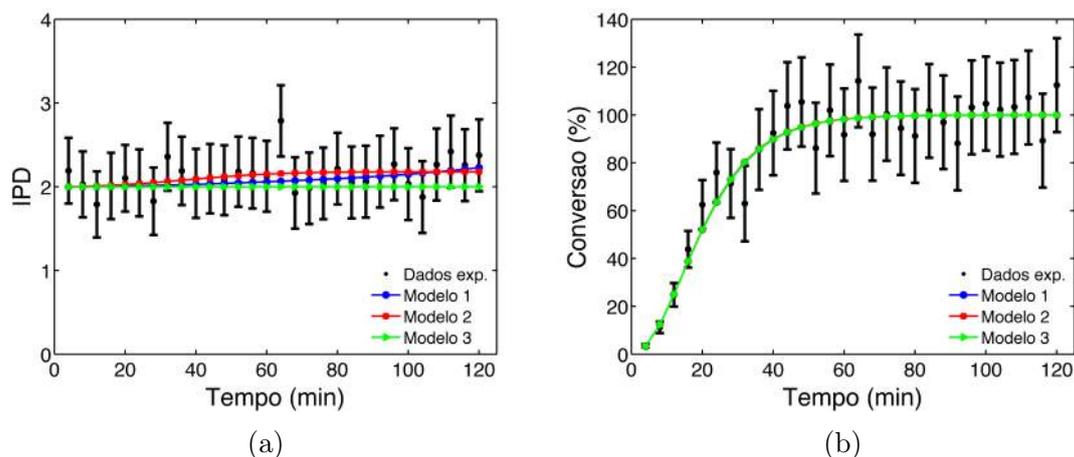


Figura 4.17: Evolução de IPD (Fig. 4.17a) e X (Fig. 4.17b) pseudo experimentais com o tempo, para o experimento 10, com o uso de θ_{1b_1} e tendo o Modelo II como o “modelo verdadeiro”.

Tabela 4.43: Resultados da avaliação dos modelos, após o experimento 10, com o uso de θ_{1b_1} e tendo o Modelo II como o “modelo verdadeiro”.

Experimento	Modelo	F_{obj}	χ_{inf}^2	χ_{sup}^2	ϕ (%)	P (%)
Exp. 10 (0,0001mol Nd : 3mol Bd)	Modelo I	1147,0	1102,0	1294,0	82,27	45,45
	Modelo II	1099,0	1102,0	1294,0	97,82	52,76
	Modelo III	1288,0	1103,0	1295,0	3,31	1,78

As informações fornecidas pela Tabela 4.44, resultantes da expansão dos parâmetros nas direções 2a dos eixos da região de confiança paramétrica, apresentam resultados da viabilidade da discriminação dos modelos equivalentes aos obtidos pelo Modelo I, quando considerado como “modelo verdadeiro”. Como pode ser observado, a discriminação não foi possível com nenhum dos conjuntos de parâmetros expandidos. Acredita-se que a não ocorrência da discriminação é por conta dos baixos valores de k_{tp} (parâmetro responsável pela geração de ramos longos), tornando os três modelos candidatos mais similares por apresentarem quase nenhuma ramificação de cadeia longa. Desse modo, os dados de massas molares médias fornecidos pelo GPC não foram capazes de permitir a discriminação de modelos mesmo após a realização de dez experimentos por conta dos baixos valores de k_{tp} .

Tabela 4.44: Conjuntos de parâmetros expandidos na direção 2a considerando o Modelo II como o “modelo verdadeiro”.

θ	N° Exp.	Discriminou?	k_1	k_p	k_t	k_{tp}	γ
θ^{est}	2	D	0,0049	3309,9391	0,8330	0,1786	-
θ_{2a}	10	N.D.	0,0077	2092,2809	0,4384	0,0224	-
θ_{2a_1}	10	N.D.	0,0079	2044,8431	0,4246	0,0202	1,05
θ_{2a_2}	10	N.D.	0,0083	1953,1698	0,3982	0,0164	1,15
θ_{2a_3}	10	N.D.	0,0087	1865,6063	0,3734	0,0134	1,25
θ_{2a_4}	10	N.D.	0,0091	1781,9684	0,3502	0,0109	1,35
θ_{2a_5}	10	N.D.	0,0095	1702,0801	0,3284	0,0088	1,45
θ_{2a_6}	10	N.D.	0,0097	1663,4893	0,3180	0,0080	1,55
θ_{2a_7}	10	N.D.	0,0104	1552,8875	0,2889	0,0058	1,65
θ_{2a_8}	10	N.D.	0,0109	1483,2693	0,2709	0,0047	1,75
θ_{2a_9}	10	N.D.	0,0114	1416,7721	0,2541	0,0038	1,85
$\theta_{2a_{10}}$	10	N.D.	0,0119	1353,2561	0,2383	0,0031	1,95

- não foram expandidos.

A Tabela 4.45 apresenta os resultados da avaliação dos modelos, após o procedimento de discriminação com o décimo conjunto de dados pseudo experimentais gerados com o conjunto de parâmetros θ_{2a} pelo Modelo II (“modelo verdadeiro”), mostrando que nenhum modelo foi descartado, tendo em vista que todos os modelos candidatos à representação dos dados apresentaram probabilidade absoluta superior a 2,5% e inferior a 97,5% e, por isso, eles continuam sendo adequados para prever os dados pseudo experimentais. A Figura 4.18 comprova que, após a execução de 10 experimentos, os Modelos I, II e III não produzem resultados distintos estatisticamente dos dados pseudo experimentais, sendo todos eles considerados modelos viáveis para a representação dos dados.

 Tabela 4.45: Resultados da avaliação dos modelos, após o experimento 10, com o uso de θ_{2a} e tendo o Modelo II como o “modelo verdadeiro”.

Experimento	Modelo	F_{obj}	χ_{inf}^2	χ_{sup}^2	ϕ (%)	P (%)
Exp. 10	Modelo I	1112,0	1102,0	1294,0	95,87	48,01
(0,0001mol Nd : 3mol Bd)	Modelo II	1097,0	1102,0	1294,0	98,05	49,11
	Modelo III	1275,0	1103,0	1295,0	5,75	2,88

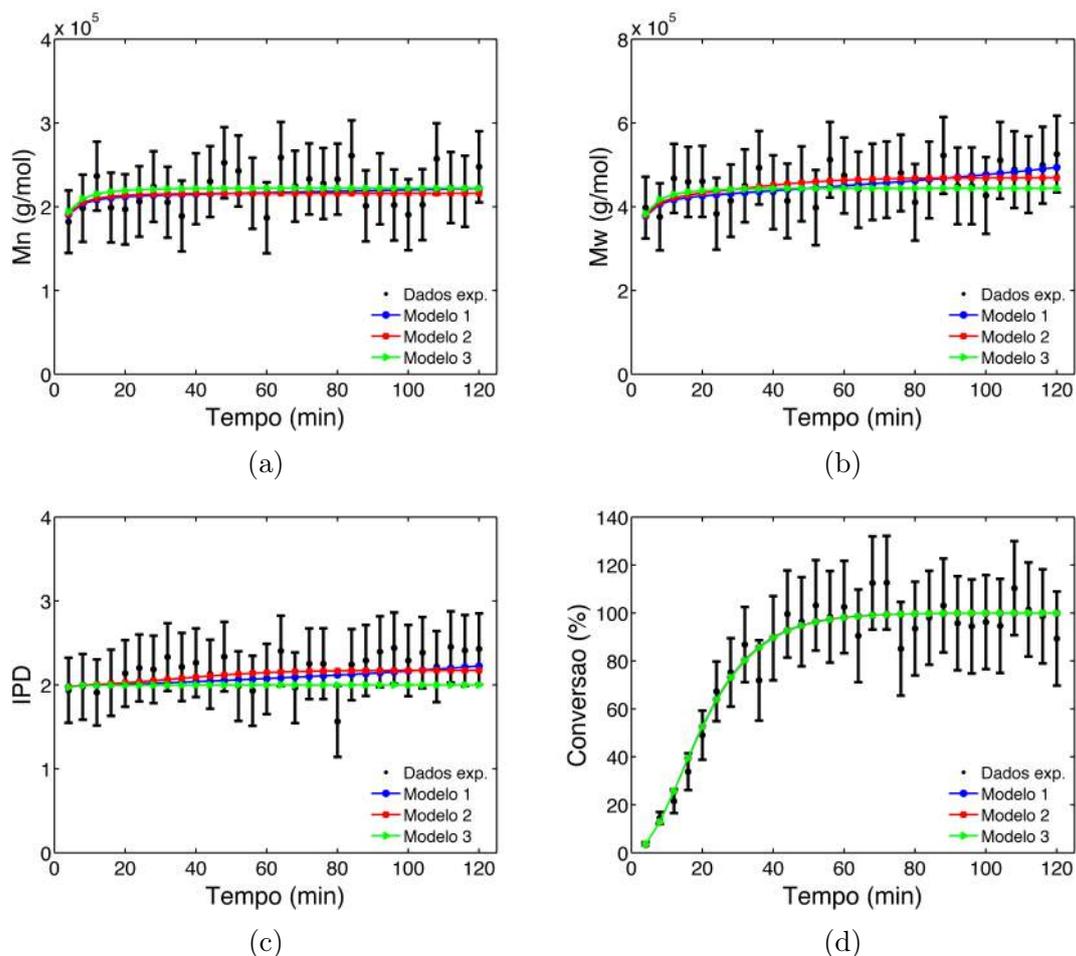


Figura 4.18: Evolução de \bar{M}_n (Fig. 4.18a), \bar{M}_w (Fig. 4.18b), IPD (Fig. 4.18c) e X (Fig. 4.18d) pseudo experimentais com o tempo, para o experimento 10, com o uso de θ_{2a} e tendo o Modelo II como o “modelo verdadeiro”.

A discriminação dos modelos, para os casos da expansão dos parâmetros nas direções 2b, 3a, 3b, 4a e 4b dos eixos da região de confiança paramétrica, sempre foi possível. Como esses resultados foram semelhantes aos obtidos e já discutidos, quando o Modelo I foi considerado como o modelo verdadeiro, as tabelas com os valores desses parâmetros expandidos, assim como o número de experimentos executados para possibilitar a discriminação, encontram-se no Apêndice A desta dissertação.

4.3 A Frequência de Ramificações

Em muitos casos, tanto para o caso em que o Modelo I é considerado “verdadeiro”, quanto para o caso em que o Modelo II é considerado “verdadeiro”, a discriminação não foi possível com a utilização de dados de massas molares médias fornecidas pelo GPC, índice de polidispersão e conversão. A fim de identificar que outros meios possibilitam a discriminação sem que se exceda o número estabelecido como

máximo de experimentos (10), foi proposta a comparação entre as respostas dos modelos candidatos quanto ao número de ramos por átomos de carbono. Caso os modelos apresentem respostas experimentais que possam ser identificadas pela técnica de ^{13}C RMN e que sejam distintas, a realização dessas análises pode ser de extrema valia para a discriminação dos modelos nos casos em que somente os dados de GPC não permitem tal distinção.

4.3.1 Quantificação de RCL considerando o Modelo I como o “verdadeiro”

O primeiro caso, reportado na Seção 4.2.1, em que não houve discriminação foi quando o conjunto θ_{1a_5} (Tabela 4.15) foi usado pelo Modelo I para gerar os dados pseudo experimentais. A evolução do número de ramos por C, durante o experimento 1, com o uso desse conjunto de parâmetros está ilustrada na Figura 4.19.

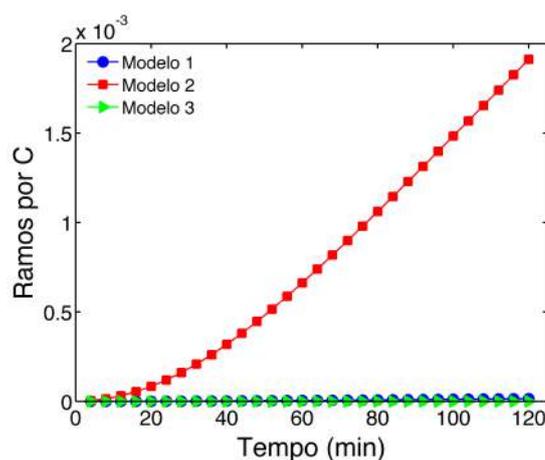


Figura 4.19: Evolução do número de ramos por C, para o experimento 1, com o uso de θ_{1a_5} (Tabela 4.15) e tendo o Modelo I como o “modelo verdadeiro”.

De acordo com KLIMKE *et al.* (2006), o método ^{13}C RMN é capaz de identificar até 2 ramos para cada 100.000 átomos de carbono, o que torna possível discriminar o Modelo 2 dos modelos restantes com um único experimento apenas. A Figura 4.5 mostrou que os Modelos I e II não puderam ser discriminados com o uso de dados de massas molares médias, IPD e conversão nem com a realização de 10 experimentos. No entanto, a análise do número de ramos por C diz que, com um único experimento, o Modelo II pode ser discriminado dos outros dois, sendo ele descartado do conjunto de modelos candidatos à representação dos dados, ficando apenas os Modelos I e III.

Desse modo, retornando à análise dos dados de \bar{M}_n , \bar{M}_w , IPD e X, com a realização de dois experimentos, o Modelo I seria o único modelo adequado, já que com esse número de experimentos o Modelo III, de acordo com a Tabela 4.18, foi classificado como ruim. A Figura 4.20 ilustra o número de ramos por C gerados

pelos modelos candidatos no experimento 2, e indica o limite mínimo de detecção da técnica ^{13}C RMN (linha pontilhada)³. Segundo essa análise o Modelo II continua sendo o único com dados de ramificações detectáveis pelo método ^{13}C RMN, não sendo possível discriminar os Modelos I e III, tendo em vista que o número de ramos por C produzidos pelo Modelo I não pode ser identificado por ^{13}C RMN.

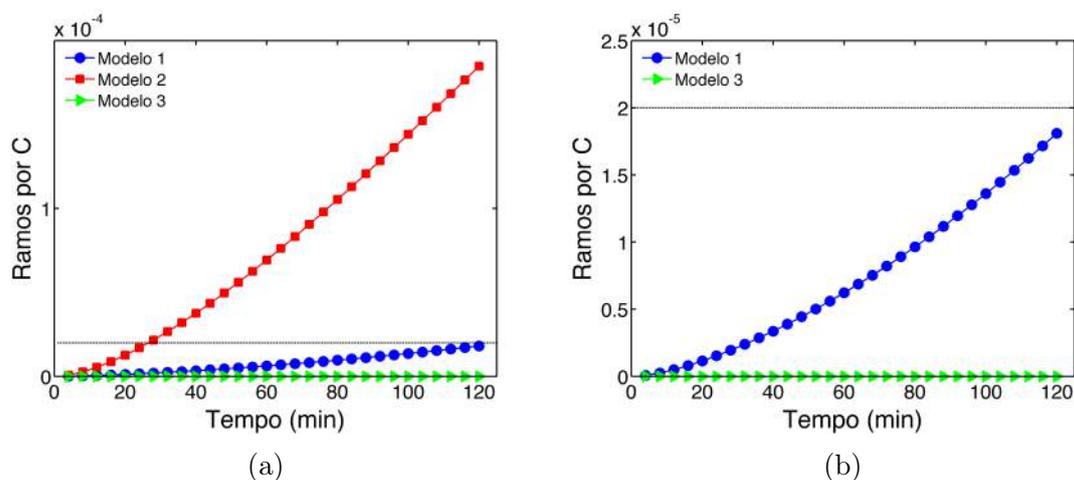


Figura 4.20: Evolução do número de ramos por C, para o experimento 2, com o uso de θ_{1a_5} e tendo o Modelo I como o “modelo verdadeiro”.

A Figura 4.21a possibilita obter conclusão semelhante à discutida para o conjunto θ_{1a_5} (Tabela 4.15), uma vez que a análise de ramos por C com o método ^{13}C RMN consegue discriminar o Modelo II logo no primeiro experimento executado, utilizando o conjunto θ_{2a} (Tabela 4.21). Contudo, como mostrado pela Figura 4.6 e Tabela 4.22, o Modelo III manteve-se como modelo candidato até no décimo experimento e a sua discriminação com o Modelo I continuou não sendo possível com a técnica ^{13}C RMN, tendo em vista que, nesse caso, o número de ramos por C dos três modelos alcançou seus maiores valores no primeiro experimento. Logo, discriminar os Modelos I e III, tanto com GPC, sem detectores específicos, quanto com ^{13}C RMN, não é possível. O método ^{13}C RMN só consegue discriminar o Modelo II.

Essa análise indica que a inserção de dados de RMN no conjunto amostral não garante a discriminação dos modelos de ramificação, se a frequência de ramificações não for suficientemente alta. Esse ponto reforça uma vez mais a necessidade de planejar de forma adequada os experimentos, para identificação dos mecanismos de ramificação.

³Toda vez que aparecer uma linha pontilhada, paralela ao eixo das abcissas, nos gráficos número de ramos por C em função do tempo, ela estará indicando o limite mínimo de detecção do método ^{13}C RMN.

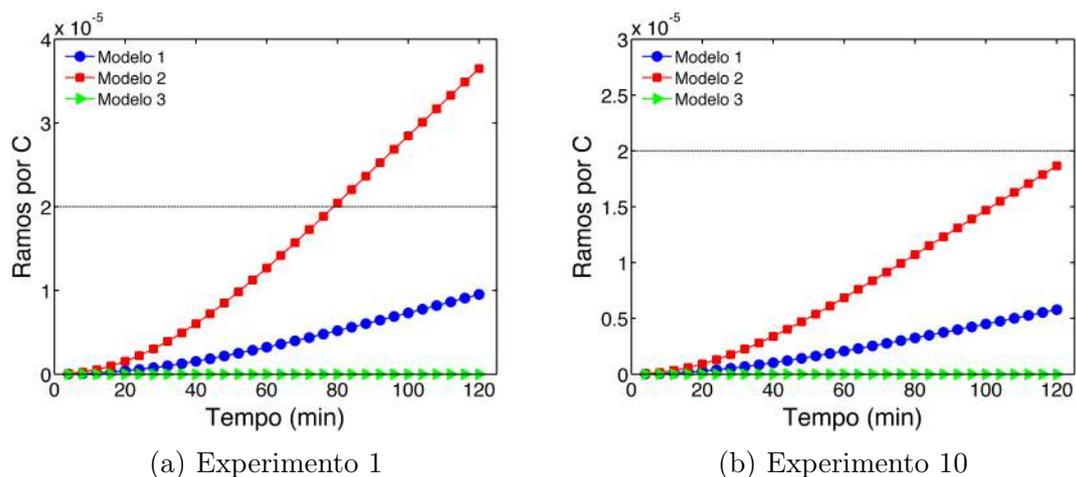


Figura 4.21: Evolução do número de ramos por C, para os experimentos 1 e 10, com o uso de θ_{2a} (Tabela 4.21) e tendo o Modelo I como o “modelo verdadeiro”.

4.3.2 Quantificação de RCL considerando o Modelo II como o “verdadeiro”

O primeiro caso apresentado na Seção 4.2.2 em que não ocorreu a discriminação foi quando o conjunto θ_{1a9} (Tabela 4.36) foi usado pelo Modelo II para a geração dos dados pseudo experimentais. A evolução do número de ramos por átomo de carbono, durante o experimento 1, com o uso desse conjunto de parâmetros está ilustrada na Figura 4.22.

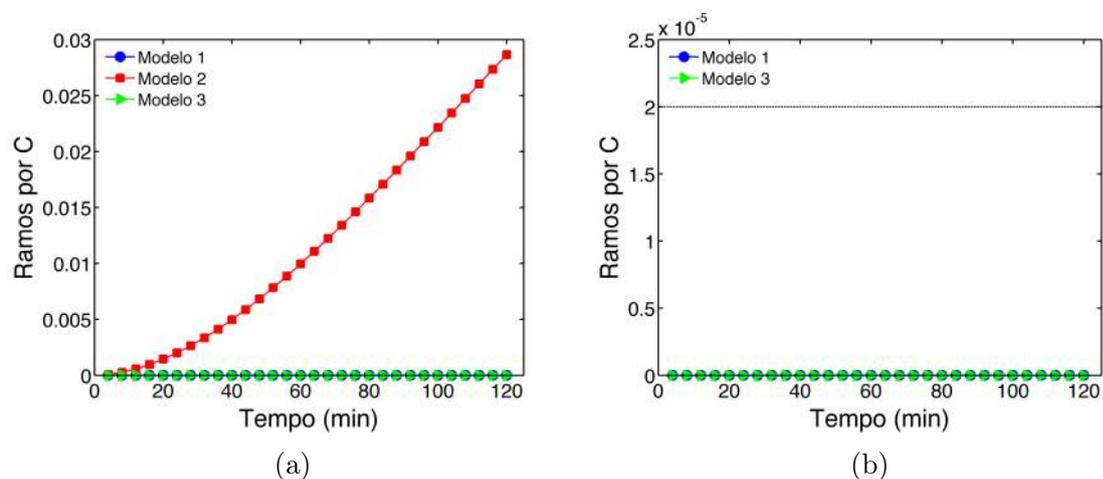


Figura 4.22: Evolução do número de ramos por C, para o experimento 1, com o uso de θ_{1a9} (Tabela 4.36) e tendo o Modelo II como o “modelo verdadeiro”.

Como já era esperado, o número de ramificações de cadeias longas por átomos de carbono produzidas pelo Modelo II foi bastante significativo, por conta do valor elevado do parâmetro cinético k_{tp} pertencente ao conjunto θ_{1a9} usado para gerar os dados pseudo experimentais. Assim, o Modelo II conseguiu reproduzir adequadamente os dados de ramificação e, caso tivessem sido gerados dados de

ramos por C, esse modelo teria sido o único a prever de modo correto os dados com apenas a realização de um único experimento. Os Modelos I e III não produziram quase nenhuma ramificação, como pode ser visto na Figura 4.22b. Isto comprova que, para esse caso, o fator determinante para a não discriminação dos modelos não foi o parâmetro responsável pela formação de ramos, mas sim os de propagação e transferência para o monômero, que possibilitaram com que os Modelos I e III produzissem dados de \overline{M}_n , \overline{M}_w , IPD e X semelhantes aos dados experimentais e dentro da faixa de erros.

Outro caso em que não ocorreu a discriminação foi quando o conjunto de parâmetros θ_{1b_1} (Tabela 4.40) foi aplicado para a geração dos dados pseudo experimentais pelo modelo verdadeiro. A Figura 4.23 ilustra os resultados de ramos por C ao longo do tempo de polimerização gerados pelos modelos candidatos.

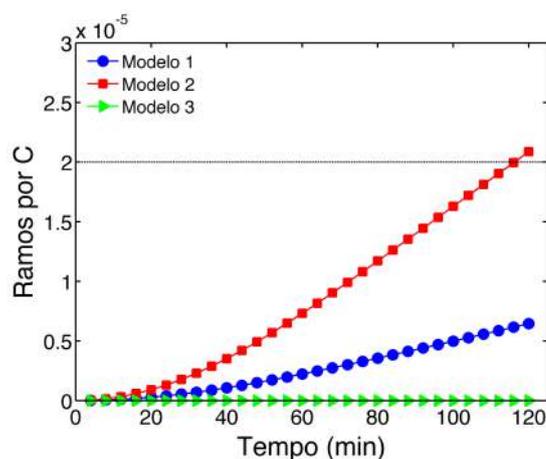


Figura 4.23: Evolução do número de ramos por C, para o experimento 1, com o uso de θ_{1b_1} e tendo o Modelo II como o “modelo verdadeiro”.

Pode-se observar que o Modelo II, logo no primeiro experimento, seria discriminado dos outros, caso fossem utilizados dados experimentais de ramos por C na discriminação, tendo em vista que, ao fim do experimento, o Modelo II apresenta aproximadamente 2,3 ramos para cada 100.000 C, valor um pouco superior ao limite de detecção do método ^{13}C RMN.

Para o caso em que θ_{2a} (Tabela 4.44) foi usado na geração dos dados pseudo experimentais, a discriminação do Modelo II diante dos outros modelos também seria possível com apenas um único experimento, como pode ser comprovado pela Figura 4.24.

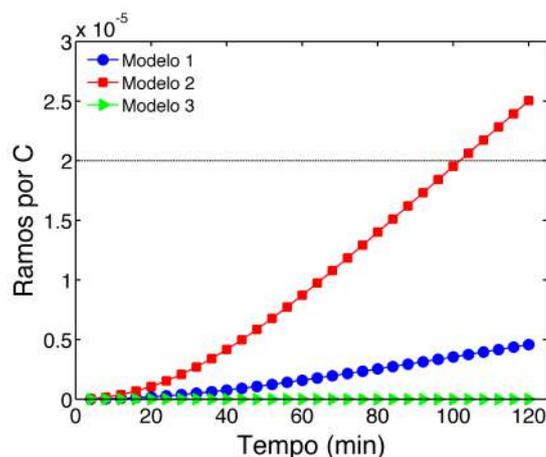


Figura 4.24: Evolução do número de ramos por C, para o experimento 1, com o uso de θ_{2a} e tendo o Modelo II como o “modelo verdadeiro”.

Conclui-se, portanto, que a disponibilidade de dados de frequência de ramificação alarga a janela de condições experimentais onde a discriminação é possível, embora não garanta a discriminação, caso a frequência de ramificações seja exageradamente alta ou baixa.

4.4 As Distribuições de Massas Molares

Assim como a análise do número de ramos por átomos de carbono foi proposta como alternativa para possibilitar a discriminação, a análise e comparação das curvas de distribuição de massas molares também foi proposta. Contudo, como a disponibilidade de dados de ramificação são mais difíceis de serem obtidos numa base rotineira, devido aos maiores custos das análises, a aquisição de dados de DMM’s poderia constituir uma boa alternativa, pois apresenta a vantagem de também ser fornecida pelo mesmo equipamento que gera os dados de massa molar média: o GPC.

Foram inicialmente realizados testes de convergência para avaliar o número mínimo de pontos de colocação que devem ser usados. A partir do momento que as DMM’s se sobrepõem, a escolha do número de pontos resulta no mesmo cálculo da DMM.

Esse teste foi feito para os três modelos com os valores de parâmetros empregados na geração do primeiro conjunto de experimentos apresentados na Tabela 4.1. Todos os modelos obtiveram curvas de DMM sobrepostas com apenas 2 pontos de colocação. Com base nesses resultados, foram escolhidos, para a geração das DMM’s apenas 5 pontos de colocação, com monitoramento permanente da qualidade de representação.

4.4.1 Geração de DMM com o Modelo I como o “verdadeiro”

As curvas de distribuição de massa molar, para os casos em que o Modelo I foi considerado como o “modelo verdadeiro” e foi usado o conjunto θ_{1a_5} para a geração dos dados pseudo experimentais, possibilitaram a discriminação com a realização de apenas 2 experimentos. Na Figura 4.25b, pode-se identificar separadamente a curva de cada modelo. Se dados de DMM fossem utilizados no procedimento de discriminação, o Modelo I seria discriminado logo no segundo experimento, tendo em vista que, no primeiro experimento, as DMM’s dos três modelos se sobrepõem, como mostra a Figura 4.25a.

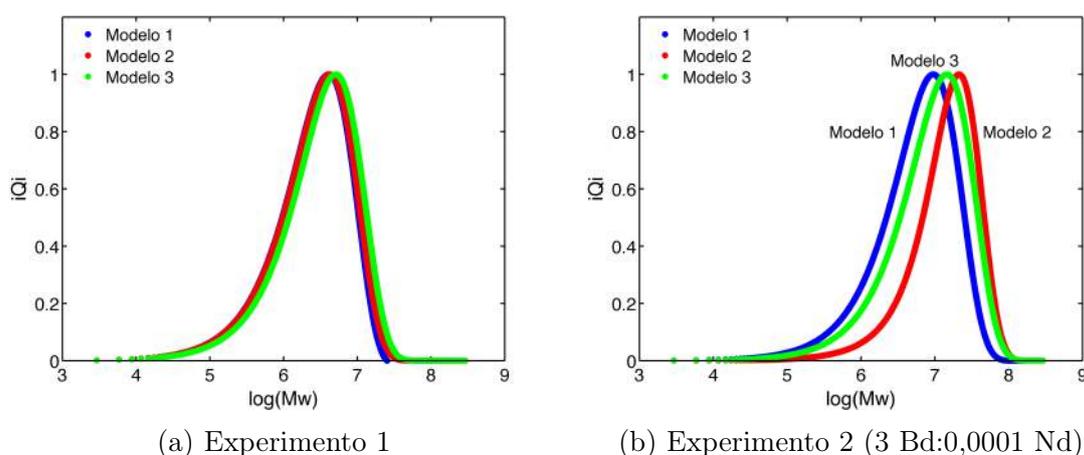


Figura 4.25: DMM gerada com o uso de θ_{1a_5} e tendo o Modelo I como o “modelo verdadeiro”.

Já para o caso em que θ_{2a} foi empregado para a reprodução dos dados pseudo experimentais, considerando o Modelo I como o modelo verdadeiro, as análises das DMM’s não viabilizaram a discriminação, tendo em vista que com 1 e 10 experimentos as curvas dos três modelos se sobrepuseram, como pode ser visualizado na Figura 4.26. Então, se dados de DMM fossem aplicados no procedimento de discriminação, para esse caso, as respostas dos modelos não poderiam ser consideradas estatisticamente diferentes das medidas experimentais, pois provavelmente a curva de distribuição de massas molares dos dados gerados também estariam sobrepostas às curvas geradas pelos modelos ou então estas estariam dentro da faixa de erros experimentais.

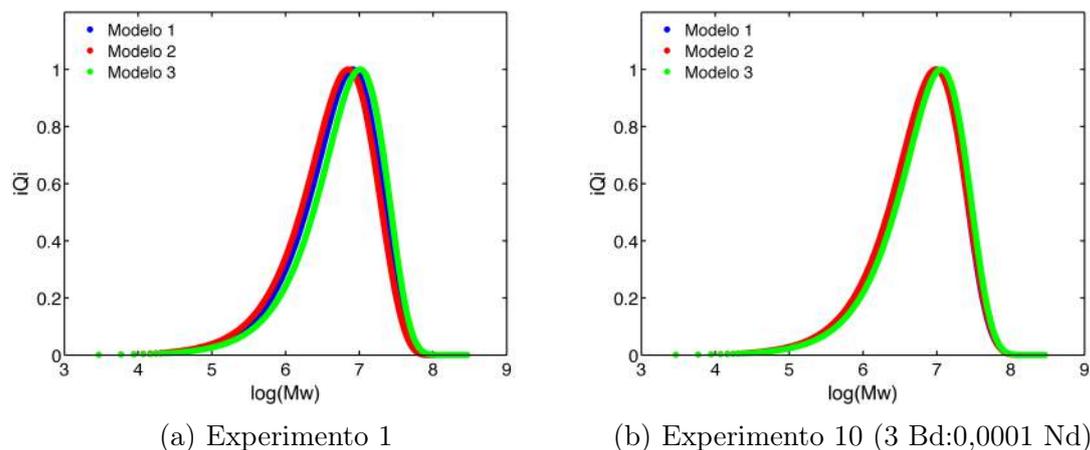


Figura 4.26: DMM gerada com o uso de θ_{2a} e tendo o Modelo I como o “modelo verdadeiro”.

Conclui-se, portanto, como no caso da análise da disponibilidade de dados de frequência de ramificação, que o uso de distribuições de massas molares para fins de discriminação de modelos de ramificação alarga a janela operacional onde a discriminação é possível, embora não garanta que a discriminação ocorra. Isso reforça a necessidade de planejar de forma adequada os experimentos a serem usados por esses modelos para fins de representação da evolução de ramos longos.

4.4.2 Geração de DMM com o Modelo II como o “verdadeiro”

O único caso em que a análise e comparação das curvas de distribuição de massa molar geradas, quando o Modelo II foi considerado como o “modelo verdadeiro”, resultaria em sucesso na discriminação do Modelo II diante dos demais candidatos foi quando o conjunto de parâmetros θ_{1a9} (Tabela 4.36) foi empregado para a geração dos dados pseudo experimentais, como pode ser observado na Figura 4.27.

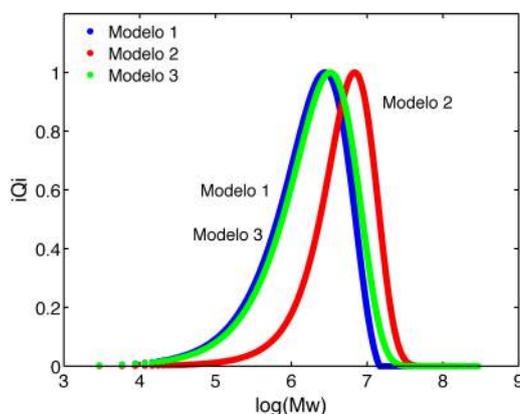


Figura 4.27: DMM gerada com o uso de θ_{1a9} (Tabela 4.36), para o experimento 1, tendo o Modelo II como o “modelo verdadeiro”.

Nas Figuras 4.28 e 4.29, a discriminação dos modelos continuou não sendo possível, uma vez que as curvas de DMM ficaram sobrepostas, indicando que, se dados de DMM fossem utilizados no procedimento de discriminação, os três modelos seriam considerados adequados para prever esses dados.

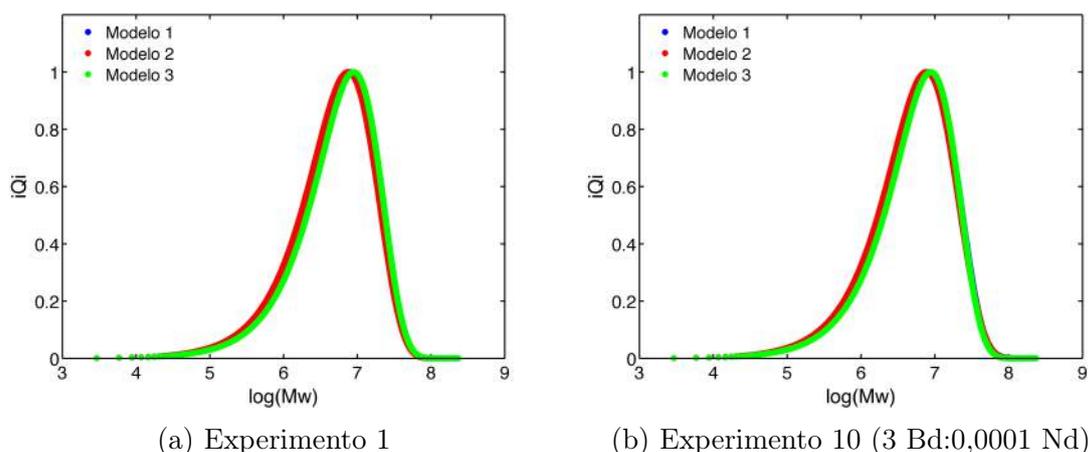


Figura 4.28: DMM gerada com o uso de θ_{1b_1} (Tabela 4.40) e tendo o Modelo II como o “modelo verdadeiro”.

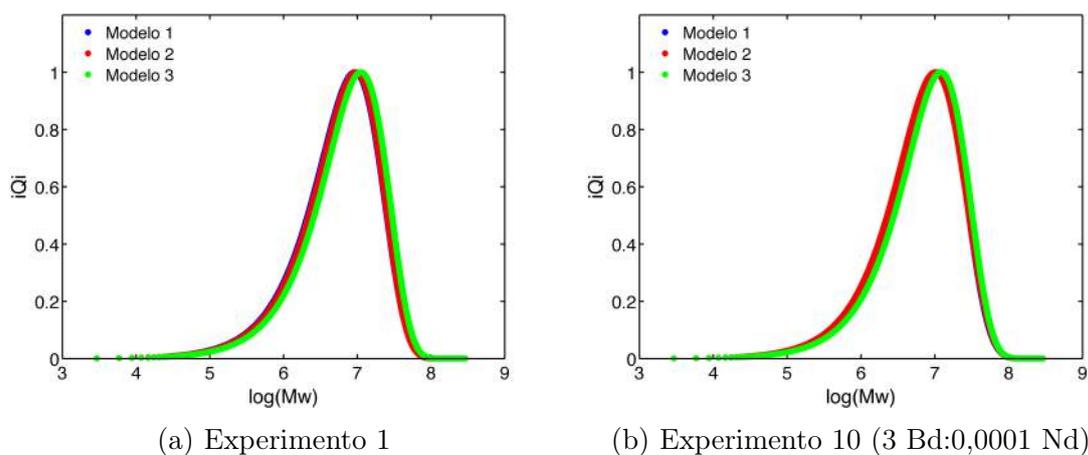


Figura 4.29: DMM gerada com o uso de θ_{2a} (Tabela 4.44) e tendo o Modelo II como o “modelo verdadeiro”.

Em comparação aos resultados obtidos pelas análises do número de ramos por átomos de carbono, quando o Modelo II foi considerado o “modelo verdadeiro”, a discriminação pela comparação das curvas de DMM se mostrou menos eficiente, tendo em vista que só conseguiu discriminar um (θ_{1a_9}) dos três casos que não foi possível realizar a discriminação com somente dados de massas molares fornecidas pelo GPC. Por outro lado, a análise do número de ramos por C viabilizou a discriminação do Modelo II, com a execução de um único experimento, em todas

as situações em que não era possível distinguir os modelos com somente dados de GPC. Os dados obtidos reforçam as observações anteriores.

Capítulo 5

Conclusões e Sugestões

Foi mostrado que é possível discriminar modelos de polimerização que envolvem etapas de ramificação, para uma ampla faixa de valores de parâmetros, usando apenas dados de massas molares médias e de índice de polidispersão, como usualmente disponível em laboratórios que estudam o desempenho cinético de sistemas de polimerização associados à modelagem dos sistemas.

Embora esse resultado seja um alento para os estudos cinéticos, por requerer um aparato experimental mais simples, a disponibilidade de dados de ramificação obviamente permite uma discriminação mais eficiente desses modelos mecanísticos, embora sejam mais caros e mais difíceis de serem obtidos numa base rotineira.

Como alternativa à obtenção de dados de ramos por átomos de carbono, foi proposta a aquisição de dados de distribuição de massa molar por meio do GPC. A disponibilidade desses dados permite uma discriminação com eficiência similar à alcançada quando se possui dados de ramos por C e não requerem custos mais elevados do que os exigidos para a obtenção de dados de massas molares médias. Porém, em alguns casos, foi mostrado que a comparação das curvas de DMM não permitiu discriminar os modelos, enquanto que, com dados de ramos por C, essa discriminação era possível.

Além disso, foi também demonstrado que a discriminação ocorre numa janela operacional bem definida, dependendo dos valores dos parâmetros estimados para o modelo considerado como “verdadeiro”. Geralmente, o parâmetro que mais influencia a discriminação é o responsável pela formação de ramificações de cadeias longas. A baixa frequência de ramificação impede a discriminação dos modelos por conta da pequena distinção da arquitetura molecular obtida. Por outro lado, a frequência elevada de ramificação pode gerar estruturas hiper-ramificadas que não podem ser discriminadas de forma eficiente com as ferramentas desenvolvidas.

Como importante conclusão, pode-se dizer que se um pesquisador possuir mais do que um modelo para a representação dos dados experimentais que dispõe e se os seus modelos forem similares aos desenvolvidos neste trabalho de mestrado, se ele

realizar até 4 experimentos e não conseguir discriminar os modelos usando dados de massas molares médias e de índice de polidispersão, ele não deve realizar mais experimentos, mas sim buscar outros meios que possam promover essa discriminação, como a obtenção de dados de frequência de ramos por átomos de carbono ou de dados de distribuição de massas molares.

Este trabalho mostrou a importância do uso da modelagem e estimação de parâmetros como ferramentas fundamentais para a discriminação de fenômenos que ocorrem no sistema. Mesmo sem o auxílio de detectores específicos, é possível obter a discriminação de modelos com simples análises de GPC, mediante a análise matemática da predição dos modelos obtidos e planejamento adequado das condições experimentais, de acordo com os diferentes mecanismos propostos.

5.1 Sugestões para Trabalhos Futuros

Como sugestões para futuros trabalhos, podem ser apresentadas várias propostas.

Por exemplo, pode-se estudar o processo de discriminação utilizando dados não apenas das massas molares médias, do índice de polidispersão e de conversão, mas também dados das distribuições de massas molares e de dados de ramificações por átomo de carbono, com o objetivo de caracterizar as mudanças das janelas em que a discriminação é possível.

Uma outra sugestão é incluir outros modelos como candidatos a modelos corretos para a representação dos dados experimentais no problema de discriminação. Esses modelos devem conter outras etapas cinéticas, como as transferências espontânea e para o agente de transferência, formação de espécie cis e trans, reincorporação pelas duplas internas e terminais, entre outras.

Pode-se ainda considerar na modelagem o balanço de energia, tendo em vista que as polimerizações por coordenação são muito exotérmicas. Isso permitiria investigar os efeitos adicionais relativos às mudanças de temperatura.

Referências Bibliográficas

- AHMAD, N. M., HEATLEY, F., LOVELL, P. A., 1998, “Chain Transfer to Polymer in Free-Radical Solution Polymerization of n-Butyl Acrylate Studied by NMR Spectroscopy.” *Macromolecules*, v. 31, pp. 2822–2827.
- ALBERTON, A. L., SCHWAAB, M., LOBÃO, M. W. N., et al., 2011, “Experimental design for the joint model discrimination and precise parameter estimation through information measures”, *Chemical Engineering Science*, v. 66, pp. 1940–1952.
- ALBERTON, A. L., 2010, *Estimação de Parâmetros e Planejamento de Experimentos: Estudo de incertezas e Funções de Informação*. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.
- ALSHAIBAN, A., SOARES, J. A. B. P., 2009, “Simulation of Propylene Polymerization in Industrial Reactors Using Ziegler-Natta Catalysts in the Presence of Electron Donors”, *Macromolecular Symposia*, v. 285, pp. 8–22.
- ALSHAIBAN, A., SOARES, J. A. B. P., 2011, “Mathematical Modeling of the Microstructure of Poly(propylene) Made with Ziegler-Natta Catalysts in the Presence of Electron Donors”, *Macromolecular Reaction Engineering*, v. 5, n. 2, pp. 96–116.
- ANDERSON, T. F., ABRAMS, D. S., GRENS II, E. A., 1978, “Evaluation of Parameters for Nonlinear Thermodynamic Models”, *AIChE Journal*, v. 24, n. 1, pp. 20–29.
- ASKELAND, D. R., PHULÉ, P. P., 2011, *Ciência e Engenharia dos Materiais*. 2^a ed. São Paulo, Brasil, Cengage Learning. Capítulo 16.
- ASUA, J., SOARES, J. A. B., MCKENNA, T., et al., 2007, *Polymer Reaction Engineering*. Blackwell Publishing. ISBN: 9781405144421.
- BARD, Y., 1974, *Nonlinear Parameter Estimation*. San Diego, Academic Press Inc.

- BEIGZADEH, D., SOARES, J. B. P., HAMIELEC, A. E., 1999, "Recipes for Synthesizing Polyolefins with Tailor-Made Molecular Weight , Polydispersity Index , Long-Chain Branching Frequencies , and Chemical Composition Using Combined Metallocene Catalyst Systems in a CSTR at Steady State", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 71, pp. 1753–1770.
- BEIGZADEH, D., 2003, "Monte Carlo Simulation of Long-Chain Branched Polyethylene Chains Synthesized with Dual-Site-Type Catalyst Systems", *Macromolecular Theory and Simulations*, v. 12, n. 2/3, pp. 174–183.
- BEIGZADEH, D., SOARES, J. A. B. P., DUEVER, T. A., 2001, "Production of Polyolefins with Controlled Long Chain Branching and Molecular Weight Distributions Using Mixed Metallocene Catalysts", *Macromol. Symp.*, v. 173, pp. 179–194.
- BERNARDO, J. M., SMITH, A. F. M., 2000, *Bayesian Theory*. 2^a ed. , John Wiley & Sons. ISBN: 0471924164.
- BOX, G. E. P., HILL, W. J., 1967, "Discrimination Among Mechanistic Models", *Technometrics*, v. 9, pp. 57–71.
- BRITOVSEK, G. J. P., GIBSON, V. C., WASS, D. F., 1999, "The Search for New-Generation Olefin Polymerization Catalysts: Life beyond Metallocenes", *Angewandte Chemie International Edition*, v. 38, pp. 428–447.
- BURCHARD, W., 1999, "Solution Properties of Branched Macromolecules", *Advances in Polymer Science*, v. 143, pp. 113–194.
- BUZZI-FERRARIS, G., FORZATTI, P., EMIG, G., et al., 1984, "Sequential experimental design for model discrimination in the case of multiple responses", *Chemical Engineering Science*, v. 39, n. I, pp. 81–85.
- BUZZI-FERRARIS, G., FORZATTI, P., CANU, P., 1990, "An Improved Version of a Sequential Design Criterion for Discriminating among Rival Multiresponse Models", *Chemical Engineering Science*, v. 45, pp. 447–481.
- BUZZI-FERRARIS, G., 1983, "A New Sequential Experimental Design Procedure for Discriminating Among Rival Models", *Chemical Engineering Science*, v. 38, n. 2, pp. 225–232.
- CARVALHO, A. B., GLOOR, P. E., HAMIELEC, A. E., 1989, "A Kinetic Mathematical Model for Heterogeneous Ziegler-Natta Copolymerization", *Polymer*, v. 30, pp. 280–296.

- COSTA, M. R. P., DIAS, R. C., 2007, “Prediction of mean square radius of gyration of tree-like polymers by a general kinetic approach”, *Polymer*, v. 48, pp. 1785–1801.
- COSTEUX, S., WOOD-ADAMS, P. M., BEIGZADEH, D., 2002, “Molecular Structure of Metallocene- Catalyzed Polyethylene: Rheologically Relevant Representation of Branching Architecture in Single Catalyst and Blended Systems”, *Macromolecules*, v. 35, pp. 2514–2528.
- COUTINHO, F. M. B., OLIVEIRA, C. M. F., 2006, *Reações de Polimerização em Cadeia. Mecanismo e Cinética*. 1ª ed. Rio de Janeiro, Brasil, Editora Interciência. Capítulo 1.
- DUMEZ, F. J., HOSTEN, L. H., FROMENT, G. F., 1977, “The Use of Sequential Discrimination in the KCriterion, Model Adequacyinetic Study of 1 - Butene Dehydrogenation”, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, v. 16, n. 2, pp. 298–301.
- FERREIRA JR., L. C., MELO JR, P. A., CROSSETTI, G. L., et al., 2010a, “Polymerization of Ethylene by (α -Diimine) Nickel Catalyst and Statistical Analysis of the Effects of Reaction Conditions”, *Polymer Engineering and Science*, v. 50, pp. 1797–1808.
- FERREIRA JR., L. C., 2009, *Estudo Experimental e Simulação de Propriedades Finais do Polibutadieno Alto-Cis Produzido por Sistemas Catalíticos à Base de Neodímio*. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.
- FERREIRA JR., L. C., NELE, M., COSTA, M. A. S., et al., 2010b, “Mathematical Modeling of MWD and CBD in Polymerizations with Macromonomer Reincorporation and Chain Running”, *Macromolecular Theory and Simulations*, v. 19, pp. 496–513.
- FORZATTI, P., BUZZI-FERRARIS, G., TRONCONI, E., 1986, “Sequential Design of Experiments. I - A Review of the Procedures for Discriminating Between Rival Models”, *Chimica & L’Industria*, v. 68, pp. S8–S11.
- GABORIEAU, M., CASTIGNOLLES, P., 2011, “Size-exclusion chromatography (SEC) of branched polymers and polysaccharides.” *Analytical and bioanalytical chemistry*, v. 399, n. 4, pp. 1413–23.
- GALVAN, R., TIRRELL, M., 1986, “Molecular Distribution Predictions for Ziegler-Natta Polymerization Using a Two-Site Model”, *Chemical Engineering Science*, v. 41, n. 9, pp. 2385–2393.

- GRUENDLING, T., GUILHAUS, M., BARNER-KOWOLLIK, C., 2009, “Fast and Accurate Determination of Absolute Individual Molecular Weight Distributions from Mixtures of Polymers via Size Exclusion Chromatography Electrospray Ionization Mass Spectrometry”, *Macromolecules*, v. 42, pp. 6366–6374.
- HAMIELEC, A. E., SOARES, J. B. P., 1996, “Polymerization Reaction Engineering - Metallocene Catalysts”, *Prog. Polym. Sci.*, v. 21, pp. 651–706.
- HIMMELBLAU, D. M., EDGAR, T. F., LASDON, L. S., 2001, *Optimization of Chemical Processes*. New York, McGraw-Hill.
- HULBURT, H. M., KATZ, S., 1964, “Some Problems in Particle Technology. A Statistical Mechanical Formulation.” *Chemical Engineering Science*, v. 19, pp. 555–574.
- HUNTER, W. G., REINER, A. M., 1965, “Design for Discriminating Between Two Rival Models”, *Macromolecular Theory and Simulations*, v. 7, pp. 307–323.
- HUTCHINSON, R. A., 2001, “Modeling of Chain Length and Long-Chain Branching Distributions in Free-Radical Polymerization”, *Macromolecular Theory and Simulations*, v. 10, pp. 144–157.
- KENNEDY, J., EBERHART, R., 1995, “Particle Swarm Optimization”, *Proc IEEE International Conference on Neural Networks*, pp. 1942–1948.
- KIPARISSIDES, C., 1996, “Polymerization Reactor Modeling: A Review of Recent Developments and Future Directions”, *Chemical Engineering Science*, v. 51, n. 10, pp. 1637–1659.
- KLIMKE, K., PARKINSON, M., PIEL, C., et al., 2006, “Optimisation and Application of Polyolefin Branch Quantification by Melt-State ¹³C NMR Spectroscopy”, *Macromolecular Chemistry and Physics*, v. 207, pp. 382–395.
- KOLODKA, E., WANG, W.-J., ZHU, S., et al., 2004, “Rheological and Thermo-mechanical Properties of Long-Chain-Branched Polyethylene Prepared by Slurry Polymerization with Metallocene Catalysts”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 92, pp. 307–316.
- KREYSIG, E., 1989, *Introductory Functional Analysis With Applications*. John Wiley & Sons. ISBN: 0471507318.

- LAW, V. J., BAILEY, R. V., 1963, “A Method for the Determination of Approximate System Transfer Functions”, *Chemical Engineering Science*, v. 18, pp. 189–202.
- LO, D. P., RAY, W. H., 2006, “Dynamic Modeling of Polyethylene Grade Transitions in Fluidized Bed Reactors Employing Nickel-Diimine Catalysts”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 45, pp. 993–1008.
- LUCAS, E. F., SOARES, B. G., MONTEIRO, E., 2001, *Caracterização de Polímeros. Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica*. 1^a ed. Rio de Janeiro, Brasil, E-papers. Capítulo 1.
- MANUIKO, G. V., SALAKHOV, I. I., AMINOVA, G. A., et al., 2010, “Mathematical modeling of 1,3-butadiene polymerization over a neodymium-based catalyst in a batch reactor with account taken of the multisite nature of the catalyst and chain transfer to the polymer”, *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, v. 44, n. 2, pp. 139–149.
- MECKING, S., 2001, “Olefin Polymerization by Late Transition Metal Complexes—A Root of Ziegler Catalysts Gains New Ground.” *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, v. 40, n. 3, pp. 534–540.
- NELE, M., SOARES, J. A. B. P., 2002, “Long-Chain Branching with Metallocene Catalysts: Is a Purely Kinetic Mechanism for Terminal Branching Sufficient?” *Macromolecular Theory and Simulations*, v. 11, pp. 939–943.
- NELE, M., SAYER, C., PINTO, J. C., 1999, “Computation of molecular weight distributions by polynomial approximation with complete adaptation procedures”, *Macromolecular Theory and Simulations*, v. 8, n. 3, pp. 199–213.
- NELE, M., SOARES, J. A. B. P., PINTO, J. C., 2003, “Evolution of Molecular Weight and Long Chain Branch Distributions in Olefin–Diene Copolymerization”, *Macromolecular Theory and Simulations*, v. 12, pp. 582–592.
- ODIAN, G., 2004, *Principles of Polymerization*. 4^a ed. New York, John Wiley & Sons. ISBN: 3175723993.
- OROPEZA, M. V. C., 2011, *Síntese e Caracterização de Nanopartículas núcleo-casca de Poliestireno e Polimetacrilato de Metila Obtidas por polimerização em Emulsão sem Emulsificante e Fotoiniciada*. Tese de Doutorado, USP, São Paulo, Brasil.

- PEREIRA, J. O., 2012, *Modelagem e Simulação de Reatores de Polimerização em Massa de Estireno com Iniciadores Multifuncionais*. Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.
- PETZOLD, L. R., 1982, “A Description of DASSL : A Differential/Algebraic System Solver”. In: *IMACS World Congress*, Montreal, Canada.
- PINTO, J. C., BISCAIA JR., E. C., 1996, “An Adaptative Orthogonal Collocation Technique for Discrete Distributions on Finite Domains”, *Latin American Applied Research*, v. 26, pp. 1–20.
- PLADIS, P., KIPARISSIDES, C., 1998, “A Comprehensive Model for the Calculation of Molecular Weight–Long-Chain Branching Distribution in Free-Radical Polymerizations”, *Chemical Engineering Science*, v. 53, n. 18, pp. 3315–3333.
- PODZIMEK, S., VLCEK, T., 2001, “Characterization of branched polymers by SEC coupled with a multiangle light scattering detector. II. Data processing and interpretation”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 82, n. 2, pp. 454–460.
- RLCKER, N. L., 1984, “Comparison of Methods for Nonlinear Parameter Estimation”, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, v. 23, pp. 283–286.
- SANTOS, T., PINTO, J., 1998, “ Taking Variable Correlation into Consideration during Parameter Estimation ”, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 15.
- SCHWAAB, M., PINTO, J. C., 2007, *Análise de Dados Experimentais I, Fundamentos de Estatística e Estimação de Parâmetros*. Rio de Janeiro, E-papers Serviços Editoriais Ltda. ISBN: 8576500884.
- SCHWAAB, M., PINTO, J. C., 2011, *Análise de Dados Experimentais II, Planejamento de Experimentos*. Rio de Janeiro, E-papers Serviços Editoriais Ltda.
- SCHWAAB, M., 2005, *Avaliação de Algoritmos Heurísticos de Otimização em Problemas de Estimação de Parâmetros*. Tese de Doutorado, Rio de Janeiro, Brasil.
- SCHWAAB, M., SILVA, F. M., QUEIPO, C. A., et al., 2006, “A new approach for sequential experimental design for model discrimination”, *Chemical Engineering Science*, v. 61, pp. 5791–5806.

- SCHWAAB, M., BISCAIA, JR., E. C., MONTEIRO, J. L., et al., 2008a, “Nonlinear parameter estimation through particle swarm optimization”, *Chemical Engineering Science*, v. 63, pp. 1542–1552.
- SCHWAAB, M., LUIZ MONTEIRO, J., CARLOS PINTO, J., 2008b, “Sequential experimental design for model discrimination taking into account the posterior covariance matrix of differences between model predictions”, *Chemical Engineering Science*, v. 63, pp. 2408–2419.
- SEPPALA, J., GABRIEL, C., KOKKO, E., et al., 2002, “Analytical and Rheological Characterization of Long-Chain Branched Metallocene-Catalyzed Ethylene Homopolymers”, *Polymer*, v. 43, pp. 6383–6390.
- SIMON, L. C., SOARES, J. A. B. P., 2005, “Monte Carlo Simulation of Long-Chain Branched Polyolefins Made with Dual Catalysts: A Classification of Chain Structures in Topological Branching Families”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 44, pp. 2461–2468.
- SIMON, L. C., SOARES, J. B. P., 2002, “Polyethylene Made with Combinations of Single-Site-Type Catalysts: Monte Carlo Simulation of Long-Chain Branch Formation”, *Macromolecular Theory and Simulations*, v. 11, pp. 222–232.
- SOARES, J. B. P., 2001, “Mathematical Modelling of the Microstructure of Polyolefins Made by Coordination Polymerization: A Review”, *Chemical Engineering Science*, v. 56, pp. 4131–4153.
- SOARES, J. A. B. P., 2002, “Mathematical Modeling of the Long-Chain Branch Structure of Polyolefins Made with Two Metallocene Catalysts: An Algebraic Solution”, *Macromolecular Theory and Simulations*, v. 11, n. 2, pp. 184–198.
- SOARES, J. A. B. P., 2004, “Polyolefins with Long Chain Branches Made with Single-Site Coordination Catalysts: A Review of Mathematical Modeling Techniques for Polymer Microstructure”, *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 289, n. 1, pp. 70–87.
- SUÁREZ, I., COTO, B., 2013, “Determination of long chain branching in PE samples by GPC-MALS and GPC-VIS: Comparison and uncertainties”, *European Polymer Journal*, v. 49, pp. 492–498.
- TAEKX, P., TAEX, J. C. J. F., 1998, “Chain architecture of LDPE as a function of molar mass using size exclusion chromatography and multi-angle laser light scattering (SEC-MALLS)”, *Polymer*, v. 39, n. 14, pp. 3109–3113.

- TOBITA, H., 2001, “Simultaneous Long-Chain Branching and Random Scission: I. Monte Carlo Simulation”, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v. 39, pp. 391–403.
- TOBITA, H., 2013, “Free-Radical Polymerization with Long-Chain Branching and Scission in a Continuous Stirred-Tank Reactor”, *Macromolecular Reaction Engineering*, v. 7, pp. 181–192.
- TRIBE, K., SAUNDERS, G., MEISSNER, R., 2006, “Characterization of Branched Polyolefins by High Temperature GPC Utilizing Function Specific Detectors Branching in Polyolefins”, *Macromol. Symp.*, v. 236, pp. 228–234.
- TSALLIS, C., 1988, “Possible Generalization of Boltzmann-Gibbs Statistics”, *Journal of Statistical Physics*, v. 52, n. 1/2, pp. 479–487.
- WOO, T. K., MARGL, P. M., ZIEGLER, T., et al., 1997, “Static and ab Initio Molecular Dynamics Study of the Titanium (IV) -Constrained Geometry Catalyst (CpSiH₂NH)Ti-R+. 2. Chain Termination and Long Chain Branching”, v. 16, pp. 3454–3468.
- YANG, Q., JENSEN, M. D., MCDANIEL, M. P., 2010, “Alternative View of Long Chain Branch Formation by Metallocene Catalysts”, *Macromolecules*, v. 43, n. 21, pp. 8836–8852.
- YU, Y., DESLAURIERS, P. J., ROHLFING, D. C., 2005, “SEC-MALS method for the determination of long-chain branching and long-chain branching distribution in polyethylene”, *Polymer*, v. 46, pp. 5165–5182.
- ZIMM, B. H., STOCKMAYER, W. H., 1949, “ The dimensions of chain molecules containig branches and rings ”, *The Journal of Chemical Physics*, v. 17, n. 12, pp. 1301 – 1314.

Apêndice A

Tabelas com os resultados da expansão dos parâmetros tendo o Modelo II como “verdadeiro”

Tabela A.1: Conjuntos de parâmetros expandidos na direção 2b considerando o Modelo II como o “modelo verdadeiro”.

θ	N ^o Exp.	Discriminou?	k_1	k_p	k_t	k_{tp}	$-\gamma$
θ^{est}	2	D	0,0049	3309,9391	0,8330	0,1786	-
θ_{2b}	1	D	0,0031	5236,2455	1,5828	1,4214	-
θ_{2b_1}	1	D	0,0031	5357,7198	1,6344	1,5767	-1,05
θ_{2b_2}	1	D	0,0029	5609,1880	1,7428	1,9402	-1,15
θ_{2b_3}	1	D	0,0028	5872,4591	1,8583	2,3874	-1,25
θ_{2b_4}	1	D	0,0027	6148,0869	1,9815	2,9377	-1,35
θ_{2b_5}	1	D	0,0025	6436,6516	2,1129	3,6149	-1,45
θ_{2b_6}	1	D	0,0025	6585,9738	2,1818	4,0099	-1,55
θ_{2b_7}	1	D	0,0023	7055,0484	2,4023	5,4734	-1,65
θ_{2b_8}	1	D	0,0022	7386,1819	2,5615	6,7351	-1,75
θ_{2b_9}	1	D	0,0021	7732,8574	2,7314	8,2876	-1,85
$\theta_{2b_{10}}$	1	D	0,0020	8095,8043	2,9124	10,1979	-1,95

- não foram expandidos.

Tabela A.2: Conjuntos de parâmetros expandidos na direção 3a considerando o Modelo II como o “modelo verdadeiro”.

θ	N ^o Exp.	Discriminou?	k_1	k_p	k_t	k_{tp}	γ
θ^{est}	2	D	0,0049	3309,9391	0,8330	0,1786	-
θ_{3a}	2	D	0,0033	2760,1965	0,6801	0,1815	-
θ_{3a_1}	2	D	0,0032	2735,2687	0,6732	0,1817	1,05
θ_{3a_2}	2	D	0,0031	2686,0247	0,6597	0,1820	1,15
θ_{3a_3}	2	D	0,0030	2637,6672	0,6465	0,1823	1,25
θ_{3a_4}	2	D	0,0029	2590,1803	0,6335	0,1826	1,35
θ_{3a_5}	1	D	0,0028	2543,5484	0,6208	0,1829	1,45
θ_{3a_6}	2	D	0,0027	2520,5772	0,6145	0,1830	1,55
θ_{3a_7}	2	D	0,0026	2452,8444	0,5961	0,1835	1,65
θ_{3a_8}	2	D	0,0025	2408,6850	0,5841	0,1838	1,75
θ_{3a_9}	3	D	0,0024	2365,3205	0,5724	0,1841	1,85
$\theta_{3a_{10}}$	4	D	0,0023	2322,7368	0,5609	0,1844	1,95

- não foram expandidos.

Tabela A.3: Conjuntos de parâmetros expandidos na direção 3b considerando o Modelo II como o “modelo verdadeiro”.

θ	N ^o Exp.	Discriminou?	k_1	k_p	k_t	k_{tp}	$-\gamma$
θ^{est}	2	D	0,0049	3309,9391	0,8330	0,1786	-
θ_{3b}	2	D	0,0073	3969,1727	1,0203	0,1757	-
θ_{3b_1}	2	D	0,0074	4005,4379	1,0307	0,1756	-1,05
θ_{3b_2}	2	D	0,0077	4078,7774	1,0518	0,1753	-1,15
θ_{3b_3}	2	D	0,0081	4153,5553	1,0734	0,1750	-1,25
θ_{3b_4}	2	D	0,0084	4229,7042	1,0954	0,1747	-1,35
θ_{3b_5}	4	D	0,0087	4307,2492	1,1178	0,1744	-1,45
θ_{3b_6}	2	D	0,0089	4346,5032	1,1292	0,1743	-1,55
θ_{3b_7}	2	D	0,0094	4466,6302	1,1641	0,1739	-1,65
θ_{3b_8}	2	D	0,0098	4548,4141	1,1879	0,1736	-1,75
θ_{3b_9}	4	D	0,0102	4631,8022	1,2123	0,1733	-1,85
$\theta_{3b_{10}}$	3	D	0,0106	4716,7190	1,2371	0,1730	-1,95

- não foram expandidos.

Tabela A.4: Conjuntos de parâmetros expandidos na direção 4a considerando o Modelo II como o “modelo verdadeiro”.

θ	N ^o Exp.	Discriminou?	k_1	k_p	k_t	k_{tp}	γ
θ^{est}	2	D	0,0049	3309,9391	0,8330	0,1786	-
θ_{4a}	3	D	0,0049	3013,7693	0,9016	0,1780	-
θ_{4a_1}	1	D	0,0049	2999,7150	0,9052	0,1780	1,05
θ_{4a_2}	1	D	0,0049	2971,6660	0,9124	0,1779	1,15
θ_{4a_3}	1	D	0,0049	2943,9471	0,9196	0,1779	1,25
θ_{4a_4}	2	D	0,0049	2916,4867	0,9269	0,1778	1,35
θ_{4a_5}	4	D	0,0049	2889,2825	0,9343	0,1778	1,45
θ_{4a_6}	3	D	0,0049	2875,8087	0,9380	0,1777	1,55
θ_{4a_7}	2	D	0,0049	2835,6329	0,9492	0,1776	1,65
θ_{4a_8}	2	D	0,0049	2809,1828	0,9567	0,1776	1,75
θ_{4a_9}	2	D	0,0049	2782,9795	0,9643	0,1775	1,85
$\theta_{4a_{10}}$	2	D	0,0049	2757,0205	0,9720	0,1775	1,95

- não foram expandidos.

Tabela A.5: Conjuntos de parâmetros expandidos na direção 4b considerando o Modelo II como o “modelo verdadeiro”.

θ	N ^o Exp.	Discriminou?	k_1	k_p	k_t	k_{tp}	$-\gamma$
θ^{est}	2	D	0,0049	3309,9391	0,8330	0,1786	-
θ_{4b}	2	D	0,0049	3635,2141	0,7696	0,1792	-
θ_{4b_1}	2	D	0,0049	3652,3299	0,7666	0,1792	-1,05
θ_{4b_2}	2	D	0,0049	3686,7187	0,7605	0,1793	-1,15
θ_{4b_3}	2	D	0,0049	3721,4312	0,7546	0,1793	-1,25
θ_{4b_4}	2	D	0,0049	3756,4707	0,7486	0,1794	-1,35
θ_{4b_5}	2	D	0,0049	3791,8400	0,7427	0,1794	-1,45
θ_{4b_6}	3	D	0,0049	3809,6932	0,7398	0,1795	-1,55
θ_{4b_7}	2	D	0,0049	3863,5808	0,7310	0,1796	-1,65
θ_{4b_8}	2	D	0,0049	3899,9586	0,7253	0,1796	-1,75
θ_{4b_9}	2	D	0,0049	3936,7696	0,7196	0,1797	-1,85
$\theta_{4b_{10}}$	2	D	0,0049	3973,8366	0,7139	0,1797	-1,95

- não foram expandidos.