

# ANÁLISE MATEMÁTICA DE MODELOS DE POLIMERIZAÇÃO

Heloísa Lajas Sanches

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Aprovada por:

---

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

---

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

---

Prof. Evaristo Chalbaud Biscaia Jr., D.Sc.

---

Prof. Eduardo Gomes Dutra do Carmo, D.Sc.

---

Prof. Pedro Henrique Hermes de Araújo, D.Sc.

---

Dr. Marcelo do Amaral Martins, Ph.D.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

SETEMBRO DE 2007

SANCHES, HELOÍSA LAJAS

Análise Matemática de Modelos de  
Polimerização [Rio de Janeiro] 2007

XIV, 246 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ,  
D.Sc., Engenharia Química, 2007)

Tese - Universidade Federal do  
Rio de Janeiro, COPPE

1. Modelos de Polimerização

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

*A meus pais, Beatriz e José, a meus irmãos,  
José Afonso e Ricardo, e a meus amigos*

A Polidoro mata o rei Treício,  
Só por ficar senhor do grão tesouro;  
Entra, pelo fortíssimo edifício,  
Com a filha de Acriso a chuva de ouro;  
Pode tanto em Tarpéia avaro vício  
Que, a troco do metal luzente e louro,  
Entrega aos inimigos a alta torre,  
Do qual quase afogada em pago morre.

Este rende munidas fortalezas;  
Faz tredoros e falsos os amigos;  
Este a mais nobres faz fazer vilezas,  
E entrega Capitães aos inimigos;  
Este corrompe virginais purezas,  
Sem temer de honra ou fama alguns perigos;  
Este deprava às vezes as ciências,  
Os juízos cegando e as consciências.

(Luís de Camões, *Os Lusíadas*, Canto Oitavo, estrofes 97 e 98)

## **Agradecimentos**

Ao maior dos Mestres, Ele que é o Caminho, a Verdade e a Vida.

A meus pais Beatriz e José, e a meus irmãos José Afonso e Ricardo, que sempre comemoraram comigo os momentos de vitória e me sustentaram nos momentos de derrota. Ao tio Maurício por todo o seu carinho inabalável pela distância.

A meus orientadores Zé e Príamo, pela amizade e pelos seus ensinamentos.

Àqueles que me acolheram durante estes anos: Paulinha, Edu Lima, Suzy, Arthur, Beth, Carla, Raquel, Edla e Ronaldo, Bernardo Ribeiro, Márcia e Marcelo Castoldi, Annita, Marília, Ísis e Augusto, Julia, Leandro Barbosa, Hellen, Fred Kronemberger, José da Paixão, Diego, Luiz Fernando, Clarissa, Aline Priscila, Aline Viero, Christian e Elvira, Eduardo Lemos, Jackson, Rossano, Bianca, Viviane, Schwaab e Elisa, Cris e Álvaro, Cristina Almeida, Nilson, Fabiane...

Aos colegas do LMSCP – o Lar dos Trogloditas.

À CAPES, pela bolsa de doutorado.

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

## ANÁLISE MATEMÁTICA DE MODELOS DE POLIMERIZAÇÃO

Heloísa Lajas Sanches

Setembro/2007

Orientadores: Príamo Albuquerque Melo Jr.

José Carlos Costa da Silva Pinto

Programa: Engenharia Química

Neste trabalho, analisam-se as propriedades matemáticas de modelos lineares que descrevem a cinética de polimerização, considerando que as soluções das equações destes modelos podem ser representadas como o resultado da aplicação sucessiva de um operador linear a um determinado elemento. Combinando-se esta abordagem e alguns teoremas de ponto fixo, são obtidas desigualdades que limitam a distribuição de tamanhos de cadeia do polímero para tais modelos, as quais se assemelham a distribuições de Schulz-Flory. Apresenta-se, ainda, uma nova técnica para o fechamento das equações dos momentos da distribuição de tamanhos em balanços populacionais derivados de mecanismos de polimerização, na qual não é necessário pressupor que a distribuição é representada por uma determinada distribuição de referência.

Abstract of thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

## MATHEMATICAL ANALYSIS OF POLYMERIZATION MODELS

Heloísa Lajas Sanches

September/2007

Advisors: Príamo Albuquerque Melo Jr.

José Carlos Costa da Silva Pinto

Department: Chemical Engineering

In this work, the mathematical properties of linear models that describe the polymerization kinetics are analyzed. Analysis is performed by considering that the mathematical description of the growth of polymer chains is equivalent to the successive application of a linear operator. By combining this approach and fixed-point theorems, one shows that the chain size distribution is bounded by an expression that resembles a Schulz-Flory distribution. Furthermore, a new technique is presented for the closure of moment equations of population balances polymerization problems. This technique provides a closure for the moment equations without assuming that the chain size distribution is described by a known reference distribution.

## ÍNDICE

<b>LISTA DE SÍMBOLOS</b>	xi
<b>INTRODUÇÃO</b>	1
<b>CAPÍTULO 1 – A DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DE CADEIA</b>	4
<b>1.1 – Polímeros e a distribuição de tamanhos de cadeia</b>	4
<b>1.2 – Os balanços de massa de sistemas de polimerização</b>	9
1.2.1 – As hipóteses cinéticas para reações de polimerização	10
<b>1.3 – A predição teórica da distribuição de tamanhos de cadeia</b>	13
1.3.1 – A inspiração estocástica para obtenção da DTC	13
1.3.2 – Resolução dos balanços de massa	22
1.3.3 - Método dos momentos e reconstrução	35
<b>CAPÍTULO 2 – A ESTRUTURA E ANÁLISE MATEMÁTICA DA CINÉTICA DE REAÇÕES QUÍMICAS</b>	42
<b>2.1 – A cinética química formal</b>	42
<b>2.2 – A estrutura matemática da cinética de reações</b>	45
2.2.1 – O tratamento axiomático de sistemas reacionais	45
2.2.2 – Os prolegômenos da análise de reações químicas	47
2.2.3 – A cinética geral de ação das massas	53
2.2.4 – Teoria de grafos	66
<b>2.3 - A análise matemática de modelos de cinética de reações</b>	70
2.3.1 – A estrutura e a análise de sistemas reacionais complexos	71
2.3.2 – A análise das regiões de composição atingíveis em reatores químicos	74
<b>2.4 - Comentários sobre as estruturas dos sistemas químicos</b>	76
2.4.1 – Compatibilidade entre a cinética e a termodinâmica	76
2.4.1 – Existência de oscilações e dinâmica exótica	79
<b>CAPÍTULO 3 – ANÁLISE PRELIMINAR DE MODELOS LINEARES</b>	86

## **DE POLIMERIZAÇÃO**

<b>3.1 – A interpretação de polimerizações lineares através de um mecanismo linear genérico</b>	86
3.1.1 – A representação matricial de modelos lineares de polimerização: estado estacionário	89
3.1.2 – A representação matricial de modelos lineares de polimerização: estado transiente	95
<b>3.2 – A distribuição de tamanhos de cadeia como seqüência</b>	117
<b>3.3 – Exemplos específicos do comportamento de modelos lineares de polimerização</b>	121
3.3.1 – Dinâmica oscilatória em sistemas de copolimerização	122
3.3.2 – Análise de periodicidades na DTC de um homopolímero	132
<b>CAPÍTULO 4 – ANÁLISE DE PONTO FIXO DE MODELOS DE POLIMERIZAÇÕES LINEARES</b>	121
<b>4.1 – A teoria do ponto fixo</b>	145
4.1.1 – Aproximações para seqüências geradas através de iterações sucessivas	147
<b>4.2 – Os mapeamentos contractivos relacionados à distribuição de tamanhos de cadeia</b>	148
<b>4.3 – A análise de ponto fixo para um mecanismo linear genérico</b>	151
4.3.1 – A análise de ponto fixo para um conjunto de mecanismos	151
4.3.2 – O ponto fixo do operador $T_i$ , dependente de $i$	178
<b>CAPÍTULO 5 - DESENVOLVIMENTO DE UMA REGRA DE FECHAMENTO DOS MOMENTOS</b>	182
<b>5.1 – A utilização da técnica dos momentos</b>	182
<b>5.2 – O fechamento das equações dos momentos</b>	182
<b>5.3 – Os momentos negativos de uma distribuição</b>	183
5.3.1 – A função Zeta de Riemann	184
<b>5.4 – Um exemplo simples de fechamento</b>	186



<b>5.5 – Os números harmônicos</b>	189
<b>5.6 - As séries assintóticas e a fórmula de Euler-Maclaurin</b>	190
<b>5.7 - A aplicação da técnica proposta a um problema de degradação de um polímero</b>	192
5.7.1 – Uma correção das equações dos momentos negativos	195
5.7.2 – As equações dos momentos positivos e negativos	197
5.7.3 – As condições iniciais referentes a $P_1$	203
5.7.4 – O cálculo de $\lambda_2$	204
<b>5.8 – Soluções para o problema de degradação utilizando a nova técnica</b>	205
5.8.1 – Degradação de um polímero com distribuição inicial de Schulz-Flory	206
5.8.2 – Degradação de um polímero com outra distribuição inicial	213
<b>CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES</b>	216
<b>Sugestões para trabalhos futuros</b>	216
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	218
<b>APÊNDICE 1 – SOBRE A NORMA UTILIZADA NO CAPÍTULO 4</b>	231
<b>APÊNDICE 2 – SOBRE OS SOMATÓRIOS LOGARÍTMICOS NO CAPÍTULO 5</b>	235

## LISTA DE SÍMBOLOS

### Símbolos Latinos

$a_j$	Massa da espécie química $j$ - Equação (2.2).
$A$	Comonômero ou sua quantidade.
$A$	Matriz de consumo de cadeias vivas - Equação (3.9).
$A_j$	Espécie química.
$b_j$	Concentração da espécie $j$ em um sistema de coordenadas transformado – Seção (2.3.1).
$B$	Comonômero ou sua quantidade.
$B_j$	Elemento químico – Equação (2.9).
$c$	Vetor de concentrações – Equação (2.22).
$C_j$	Complexo – Seção (2.2.3).
$c_k(t)$	Coefficiente da expansão de $P(i, t)$ em termos dos $p_k(i)$ – Equação (1.42).
$d(\mathbf{P}_i, \mathbf{P}_j)$	Distância induzida pela norma $\ \mathbf{P}_i\ $ .
$D$	Vetor de produtos da reação – Equação (3.1).
$D_i$	Cadeia morta de polímero de tamanho $i$ ou sua quantidade – Equação (1.5).
$e^{Mt}$	Exponencial da matriz $Mt$ - Equação (4.30).
$f_i^k$	Vazão de alimentação da espécie de tamanho $i$ e tipo $k$ .
$f_0$	Vetor que contém as taxas de formação das espécies de tamanho zero – Equação (3.20).
$f_i$	Vetor de vazões de alimentação – Equação (3.3).
$F$	Matriz de dimensão $(NS \times NF)$ , cujas $NF$ colunas $f^{(k)}$ representam as composições das $NF$ correntes de alimentação independentes – Equação (3.60).
$H_i^{(k)}$	Número harmônico de ordem $k$ .
$i$	Tamanho de cadeia.
$I$	Matriz identidade.

$i_{MAX}$	Tamanho máximo de cadeia.
$\bar{i}_n$	Tamanho de cadeia médio por número – Equação (1.58).
$\bar{i}_w$	Tamanho de cadeia médio por peso – Equação (1.58).
$k_{c,i}$	Constante de taxa da reação de terminação por combinação relativa a uma cadeia de tamanho $i$ .
$k_{d,i}$	Constante de taxa da reação de terminação por desproporcionamento relativa a uma cadeia de tamanho $i$ .
$k_{ij}$	Constantes cinéticas – Capítulo 2.
$k_p$	Constante de taxa da reação de propagação.
$k_{p,i}$	Constante de taxa da reação de propagação relativa a uma cadeia de tamanho $i$ .
$k_{s,i}$	Constante de taxa da reação de terminação espontânea relativa a uma cadeia de tamanho $i$ .
$k_{tf,i}$	Constante de taxa da reação de transformação relativa a uma cadeia de tamanho $i$ .
$Kd_j^k$	Constante de desativação: cadeias vivas do tipo $k$ reagem com a espécie de baixo peso molecular $X_j$ - Equação (3.1).
$Ki_j^{k,l}$	Constante de interrupção: cadeias vivas do tipo $k$ tornam-se do tipo $l$ , através da reação com $X_j$ - Equação (3.1).
$Kp_j^{k,l}$	Constante de propagação: cadeias vivas do tipo $k$ tornam-se do tipo $l$ , através da reação com $X_j$ - Equação (3.1).
$Kt_j^{k,l}$	Constante de transformação: cadeias vivas do tipo $k$ tornam-se do tipo $l$ , através da reação com $X_j$ - Equação (3.1).
<b><math>K</math></b>	Matriz de constantes de taxa – Equação (2.1).
<b><math>Kt</math></b>	Matriz de transformação - Equação (3.3).
<b><math>Kp</math></b>	Matriz de propagação - Equação (3.3).
$l$	Número de classes de ligação – Seção (2.2.3).
$M$	Monômero ou sua quantidade.
$M_i$	Peso molecular da cadeia de tamanho $i$ .
$\bar{M}_n$	Peso molecular médio por número – Equação (1.1)
$\bar{M}_w$	Peso molecular médio por peso – Equação (1.1)

$n$	Número de complexos – Seção (2.2.3).
$N_i$	Número de cadeias de tamanho $i$ - Equação (1.1)
$NC$	Número de espécies de baixo peso molecular.
$NS$	Número de tipos de cadeia polimérica.
$PD$	Polidispersão – Equação (1.3)
$P_i$	Cadeia viva de polímero de tamanho $i$ ou sua quantidade.
$\mathbf{P}_i$	Vetor que contém as quantidades $P_i^k$ - Equação (3.3).
$P_i^k$	Cadeia viva de polímero de tamanho $i$ e do tipo $k$ .
$p_k(i)$	Elemento da base do subespaço em que se encontra $P(i,t)$ - equação (1.42).
$P(i)$	Representação de $P_i$ , considerando que $i$ é uma variável contínua.
$P(i,t)$	Representação de $P_i$ , considerando que $i$ é uma variável contínua – Equação (1.42).
$P^0(i,t)$	Aproximação para $P(i,t)$ - Equação (1.43).
$P_{AA}, P_{BB},$ $P_{AB}, P_{BA}$	Cadeias de copolímero – Equação (3.107).
$P_{ij}$	Probabilidade de transição (Cadeias de Markov) – Equação (1.17).
$P_{tot}$	Quantidade total de cadeias poliméricas ativas.
$\mathbf{Po}, \mathbf{Po}_i$	Vetor de quantidades iniciais de cadeias vivas de tamanho $i$ .
$\mathbf{Po}^N$	Vetor que está no espaço nulo de $\mathbf{Q}(\infty)$ .
$\mathbf{Po}^\perp$	Vetor que está no complemento ortogonal de $\mathbf{Q}(\infty)$ .
$P^R(\mathbf{Po})$	Conjunto de composições atingíveis através de política de alimentação com etapa única – Figura (3.2).
$\overline{P^R(\mathbf{Po})}$	Conjunto de composições atingíveis através de política de alimentação com etapas múltiplas – Figura (3.3).
$\ \mathbf{P}_i\ _1$	Norma “1” do vetor $\mathbf{P}_i$ .
$\ \mathbf{P}_i\ $	Norma do vetor $\mathbf{P}_i$ - Equação (4.20).
$\mathbf{P}_\infty$	Ponto fixo da seqüência $(\mathbf{P}_i)$ - Teorema 1, Capítulo 4.
$q$	Probabilidade de propagação da distribuição de Schulz-Flory – Equação (1.13).
$q_n(x)$	Distribuição de probabilidades (Cadeias de Markov).

$\mathbf{q}_n$	Vetor de distribuição de probabilidades no tempo $n$ (Cadeias de Markov).
$Q_i$	Cadeia viva de polímero de tamanho $i$ .
$r$	Taxa de reação.
$r_{c,i}$	Taxa da reação de combinação relativa a uma cadeia de tamanho $i$ .
$r_{p,i}$	Taxa da reação de propagação relativa a uma cadeia de tamanho $i$ .
$\mathbf{R}(c)$	Matriz de taxas de formação de espécies – Seção (2.2.3).
$R_j$	Reação química – Equação (2.15).
$s$	Dimensão do espaço estequiométrico – Seção (2.2.3).
$S$	Número total de espécies químicas – Seção (2.2.2).
	Espaço estequiométrico – Seção (2.2.3).
$\mathbf{S}(t)$	Operador matricial relacionado à formação da seqüência $(Q_i)$ - Equação (4.87).
$\sup_J f(t)$	Valor supremo que a função $f(t)$ atinge no intervalo $J$ .
$t$	Tempo.
$T$	Temperatura – Equação (1.5)
	Número de elementos químicos presentes no sistema – Seção (2.2.2).
$\mathbf{T}$	Operador – Equação (3.98).
$\mathbf{T}_i$	Operador que depende do tamanho de cadeia $i$ – Equação (3.91).
$V$	Espaço das espécies – Seção (2.2.3).
$W$	Espaço dos complexos – Seção (2.2.3).
$W_i$	Cadeia viva de polímero de tamanho $i$ .
$\mathbf{x}$	Vetor de dimensão $NF$ cujo $k$ -ésimo elemento é a vazão da corrente da alimentação de composição $\mathbf{f}^{(k)}$ – Equação (3.60).
$X_j$	Espécie de baixo peso molecular do tipo $j$ .
$\mathbf{y}_j$	Vetor do complexo $C_j$ - Equação (2.20).
$\mathbf{Y}$	Matriz de taxas de formação de complexos – Seção (2.2.3).

### Símbolos Gregos

$\alpha$	Constante da definição de contração ou mapeamento contractivo.
----------	--

$\alpha$	Vetor com as concentrações de espécies químicas – Equação (2.42).
$\beta$	Vetor das concentrações em um sistema de coordenadas transformado – Seção (2.3.1).
$\delta$	Deficiência de um mecanismo – Seção (2.2.3).
$\gamma$	Constante de Euler-Maclaurin – Capítulo 5.
$\varepsilon$	Resíduo da Equação (1.44).
$\lambda$	Valor característico – Equação (3.111).
$\lambda_k$	Momento de ordem $k$ da distribuição de tamanhos de cadeia - Capítulo 5.
$A$	Matriz diagonal – Seção (2.3.1).
$\mu_1 [M]$	Medida ou norma logarítmica da matriz $M$ em relação à sua norma “1” - Equação (4.33).
$\mathbf{vp}_{i,j}^k$	Vetor de coeficientes estequiométricos relacionados à reação de propagação – Equação (3.1).
$\mathbf{vt}_{i,j}^k$	Vetor de coeficientes estequiométricos relacionados à reação de transformação – Equação (3.1).
$\mathbf{vi}_{i,j}^k$	Vetor de coeficientes estequiométricos relacionados à reação de interrupção – Equação (3.1).
$\mathbf{vd}_{i,j}^k$	Vetor de coeficientes estequiométricos relacionados à reação de desativação – Equação (3.1).
$\theta(t)$	Função de referência para a colocação ortogonal – Equação (1.52).
$\tau$	Tempo característico.
	Parâmetro da distribuição de Poisson – Equação (1.28).
$\zeta(n)$	Função Zeta de Riemann – Equação (5.6).
$\Omega(t, \tau)$	Matrizante de $-(A - Kt)$ .
$\Omega(\infty)$	Limite do matrizante de $-(A - Kt)$ para $t \rightarrow \infty$ - Equação (3.34).
$\Omega^0(\tau)$	Parcela do matrizante tal que a integral no intervalo $[0, \infty[$ de $\Omega^0(\tau) f(\tau)$ é finita – Equação (3.35).
$\Omega^1(\tau)$	Parcela do matrizante tal que a integral no intervalo $[0, \infty[$ de $\Omega^1(\tau) f(\tau)$ é infinita – Equação (3.35).

## INTRODUÇÃO

É inegável que o emprego dos polímeros sintéticos modificou e facilitou a vida no mundo atual. As propriedades físico-químicas destas grandes moléculas e a possibilidade de se manipular a distribuição de tamanhos destas tornam os materiais poliméricos úteis para grande variedade de aplicações, cujo número cresce a cada dia, fato favorecido pelas vastas pesquisas neste campo.

E são precisamente estas propriedades distintas que tornam a produção de polímeros e o estudo das reações de polimerização tarefas por vezes complicadas. Na produção industrial de alguns polímeros, por exemplo, não é incomum enfrentarem-se problemas causados pela alta viscosidade do meio reacional, que dificulta a transferência de massa e calor no reator. As técnicas para processamento dos materiais poliméricos devem também levar em conta estas propriedades.

Além disto, os polímeros produzidos devem ser adequados ao uso final a que se destinam. Conseqüentemente, devem-se conhecer previamente a composição e a distribuição de tamanhos que o polímero possuirá ao sair do reator industrial, de forma que ele seja destinado a um uso coerente com suas características. Para esta predição das características do polímero são de grande valor as atividades de modelagem e simulação da polimerização.

A modelagem matemática da cinética de reações de polimerização possui particularidades que a tornam mais difícil, em relação à modelagem de muitas outras reações: o grande tamanho das moléculas envolvidas pode fazer com que modelos consagrados para as taxas de reação sejam inadequados, e a variedade de tamanhos que as moléculas dos polímeros apresentam tornam o número de equações do modelo extremamente grande. Assim, nem sempre é possível resolver analiticamente as equações destes modelos.

Como a resolução das equações dos modelos de polimerização é geralmente difícil, a análise matemática destas equações pode ser proveitosa para a determinação de quantidades e comportamentos limitantes relativos a estas reações, sem que seja

necessário resolver as equações. Evidentemente, a análise matemática não provê soluções para modelos complicados, mas resultados que podem até mesmo auxiliar a procura das soluções numéricas de tais problemas.

Nesta tese, propõe-se a análise matemática de um determinado conjunto de modelos que descrevem reações de polimerização lineares. Os objetivos desta análise são revelar características de modelos lineares de polimerização e estudar uma nova técnica para fechamento das equações dos momentos da distribuição de tamanhos das cadeias poliméricas.

No Capítulo 1 encontra-se uma breve revisão sobre a modelagem de reações de polimerização e os métodos mais comuns para obter a distribuição de pesos moleculares a partir das equações que descrevem os balanços de massa nestes sistemas de polimerização.

O Capítulo 2 trata de uma revisão sobre trabalhos cujos autores buscaram, via análise matemática, “leis fundamentais” que descrevem características do comportamento de sistemas reacionais genéricos, como a estabilidade de pontos de equilíbrio e a possibilidade de o sistema apresentar dinâmica exótica. Neste caso, os autores adotaram modelos genéricos que descrevessem um número razoável de sistemas químicos para sua análise, de forma que as conclusões obtidas também fossem compartilhadas por todos estes. Eles propuseram, ainda, definições e conceitos que buscam conciliar os resultados baseados em conceitos de cinética de reações e aqueles baseados em conceitos termodinâmicos.

O Capítulo 3 mostra alguns resultados obtidos nesta tese, que são resultantes da análise preliminar de modelos lineares genéricos de polimerização. Também são mostrados, neste capítulo, dois exemplos específicos de análise sistemas de polimerização, os quais apresentam características não-triviais que poderiam ser ignoradas sem a análise proposta neste trabalho.

Uma análise mais genérica de modelos lineares de polimerização é mostrada no Capítulo 4. Neste caso, admite-se que a distribuição de tamanhos de cadeia é obtida



através de um processo iterativo. Através de conceitos da Teoria do Ponto Fixo, estudam-se algumas particularidades destas distribuições.

No Capítulo 5, é proposta uma nova técnica para o fechamento das equações que descrevem a dinâmica dos momentos da distribuição de tamanhos de cadeia. Este assunto é particularmente importante quando se abordam mecanismos não-lineares de polimerização, para os quais a obtenção da distribuição de tamanhos de cadeia completa pode ser muito trabalhosa.

Finalmente, apresentam-se, no Capítulo 6, as principais conclusões obtidas nesta tese, assim como sugestões para trabalhos futuros que dêem continuação a este assunto.

## CAPÍTULO 1 – A DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DE CADEIA

Neste capítulo, são apresentados alguns conceitos básicos sobre polímeros e sobre a modelagem matemática de reações de polimerização. Posteriormente, são examinadas algumas estratégias desenvolvidas para a predição da distribuição de tamanhos de cadeia de polímeros.

### **1.1 – Polímeros e a distribuição de tamanhos de cadeia**

Os polímeros são moléculas de alto peso molecular, formadas pela combinação de unidades mais simples (os meros), que são oriundos de moléculas de pequeno peso molecular (os monômeros). Apesar da utilização imemorial de polímeros naturais como a celulose e do conhecimento sobre a produção de alguns polímeros inteiramente sintéticos a partir da primeira década do século XX, não havia consenso sobre a existência de moléculas de alto peso molecular - as macromoléculas - até 1920 [1].

Os numerosos tipos de reações de polimerização estão divididos em dois grandes grupos: o das polimerizações em cadeia e o das polimerizações por etapas. Nas *polimerizações em cadeia*, a molécula de polímero cresce através de reações em cadeia, em que estão usualmente envolvidos íons ou radicais livres. Representa-se, na Figura (1.1), a polimerização do etileno via radicais livres, como exemplo de polimerização em cadeia [1, 2].

Nas *polimerizações por etapas*, as reações que promovem o aumento da cadeia acontecem entre duas moléculas polifuncionais e produzem uma molécula maior (também polifuncional), e, quase sempre, uma molécula de baixo peso molecular. Neste caso, duas espécies moleculares de tamanhos quaisquer podem reagir, e, por isto, uma cadeia polimérica pode crescer aos saltos, ou seja, de mais de uma unidade por vez [1]. A formação do poli(tereftalato de etileno), ou PET, acontece por uma polimerização em etapas, representada na Figura (1.2).



Freqüentemente, os materiais poliméricos são constituídos por moléculas de tamanhos distintos, formadas pelas mesmas unidades de repetição. Assim, o número de unidades méricas incorporadas a uma cadeia – também conhecido como *tamanho de cadeia* – varia entre as cadeias poliméricas.

A *distribuição de tamanhos de cadeia* (DTC) relaciona o tamanho de cadeia  $i$  à quantidade de cadeias que possuem este tamanho. Esta variedade de tamanhos de cadeia pode ser representada também pela *distribuição mássica* (ou ponderal) *de tamanhos de cadeia*, que relaciona o tamanho de cadeia  $i$  à massa de cadeias que têm tamanho  $i$ . É possível, ainda, utilizar as distribuições de massas molares por número e por peso, que relacionam a massa molar da molécula de polímero à sua quantidade ou a seu peso [1,3].

Algumas quantidades são úteis para caracterizar a distribuição de tamanhos de cadeia, como a *massa molar média em número*, que é definida por

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} M_i N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i}, \quad (1.1)$$

em que  $M_i$  é a massa molar das cadeias de polímero com  $i$  meros, e  $N_i$  é o número de cadeias com  $i$  meros. Pode-se, ainda, definir uma outra média para esta distribuição: a *massa molar ponderal média*, que é dada por

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} M_i^2 N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} M_i N_i}. \quad (1.2)$$

A *polidispersão* (ou índice de polidispersão) é uma medida do espalhamento da distribuição de tamanhos de cadeia e é definida como uma razão entre aquelas duas médias:

$$PD = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}. \quad (1.3)$$

Se  $PD = 1$ , o polímero é monodisperso, ou seja, todas as suas moléculas são do mesmo tamanho.

Existem métodos experimentais para a medição direta das médias dadas pelas Equações (1.1), (1.2) e (1.3), como a osmometria, o espalhamento de luz e a ultracentrifugação [4]. A cromatografia por permeação em gel (GPC) é um método experimental para determinação da distribuição de tamanhos de cadeia como um todo, a partir da qual podem ser calculadas as médias descritas anteriormente [3, 4, 5].

É importante determinar as distribuições de tamanho ou suas médias, uma vez que estas podem ser relacionadas a propriedades finais de interesse apresentadas pelo polímero, como a sua temperatura de transição vítrea  $T_g$ . Existem correlações, por exemplo, para  $T_g$  em função de  $\overline{M}_n$ , do tipo [6]

$$T_g = T_{g,\infty} - \frac{K}{\overline{M}_n}, \quad (1.4)$$

em que  $K$  é uma constante.

Sabe-se que muitas outras propriedades do polímero, como a resistência ao impacto e a solubilidade, estão relacionadas à forma de sua DTC. Propriedades termofísicas, mecânicas, elétricas, ópticas, reológicas, de degradação e de processamento foram descritas como funções da massa molar média e da polidispersão através de várias correlações empíricas [6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14]. Contudo, duas DTCs diferentes, que descrevam polímeros com propriedades diferentes, podem apresentar os mesmos  $\overline{M}_n$  e  $PD$ , o que poderia levar à predição errônea das propriedades destes polímeros através de tais correlações. Por isto, ainda são necessárias mais investigações sobre a influência da DTC como um todo sobre as propriedades do material polimérico.

As propriedades do polímero produzido estão ligadas não somente à distribuição de tamanhos de cadeia, mas também à composição das cadeias (se o polímero é formado por mais de um tipo de monômero) e à sua estrutura molecular. O conhecimento e o controle da estrutura do polímero são importantes, pois polímeros constituídos por cadeias lineares – aquelas que não estão dispostas em forma ramificada – fundem-se, dissolvem-se e escoam mais facilmente que aqueles constituídos por cadeias reticuladas, por exemplo.

Há ainda, em alguns tipos de polimerização, a possibilidade de as unidades de repetição se disporem segundo uma determinada configuração estereoquímica: poliolefinas como o polipropileno podem existir, por exemplo, nas estruturas regulares isotática e sindiotática, representadas na Figura (1.3) [3]. Esta diferença na configuração espacial determina diferenças nas propriedades do material polimérico. O polipropileno isotático, por exemplo, apresenta resistência mecânica mais elevada do que o sindiotático [15].

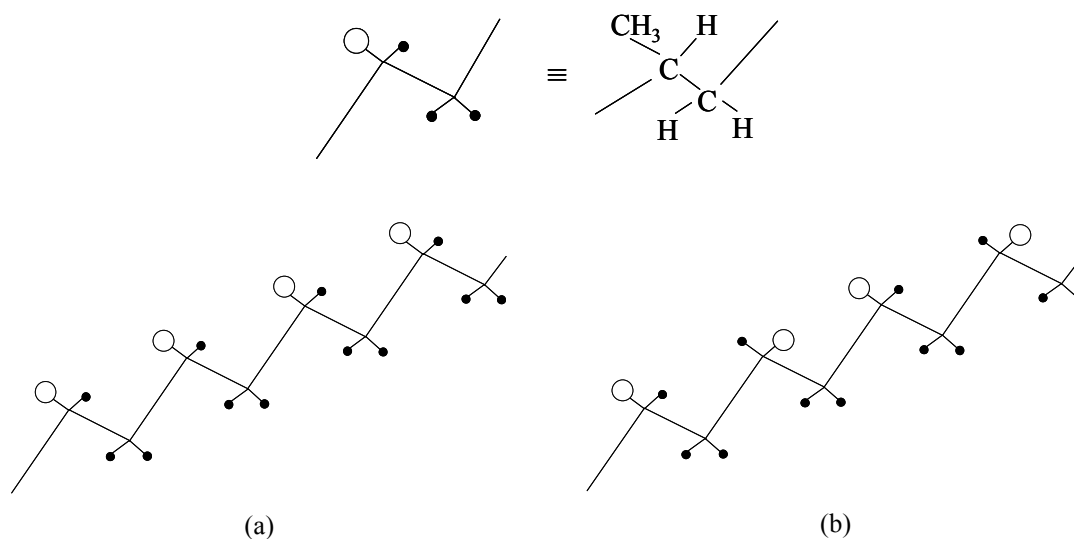


Figura (1.3) – Representação de cadeias de polipropileno, na configuração (a) isotática e (b) sindiotática.

Assim, é importante desenvolver ferramentas que permitam a previsão da DTC, da composição e da estrutura do polímero produzido, uma vez que estas influenciam suas propriedades, as quais devem ser adequadas ao processamento do polímero e a seu uso final.

## 1.2 – Os balanços de massa de sistemas de polimerização

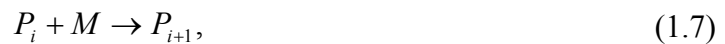
Os modelos matemáticos que descrevem reações de polimerização incluem as equações de balanço de massa das espécies envolvidas e o balanço de energia. Para uma reação de polimerização em cadeia que ocorre em estado transiente, os balanços de massa para as espécies vivas ( $P_i$ ), mortas ( $D_i$ ) e de baixo massa molar ( $X_i$ ) e o balanço de energia podem ser escritos na forma genérica

$$\begin{aligned}\frac{\partial P_i}{\partial t} &= f_1(P_j, X_i, t, T, \text{reator}); \\ \frac{\partial D_i}{\partial t} &= f_2(P_i, X_i, t, T, \text{reator}); \\ \frac{\partial X_i}{\partial t} &= f_3(P_i, X_i, t, T, \text{reator}); \\ \frac{\partial T}{\partial t} &= f_4(P_i, X_i, t, T, \text{reator}).\end{aligned}\tag{1.5}$$

A forma das funções que estão no lado direito da Equação (1.5) depende das expressões que denotam as taxas das reações de polimerização. O balanço de massa da espécie  $P_i$  (polímero de tamanho de cadeia  $i$ ) em um reator em batelada é escrito como

$$\frac{dP_i}{dt} = (\text{taxa de formação de } P_i) - (\text{taxa de consumo de } P_i).\tag{1.6}$$

Para uma polimerização em cadeia, em que uma reação de propagação é, por exemplo, dada por



a taxa de formação da espécie  $P_{i+1}$  (a massa de  $P_{i+1}$  formada por unidade de tempo) através desta reação é, geralmente, descrita pela equação

$$r_{p,i} = k_{p,i} P_i M,\tag{1.8}$$

que é a representação da taxa da reação mencionada em termos de um modelo de "ação das massas". O modelo de "ação das massas" para descrever a taxa de uma reação química teve seu maior êxito na predição de taxas de reações entre gases diluídos, caso para o qual foi originalmente desenvolvido. Mas a simplicidade de suas expressões de taxa fez com que a forma do modelo de ação das massas fosse usada, com algumas modificações, para a descrição de taxas de muitas reações, inclusive as de polimerização. Assim, modelos do tipo "ação das massas" são utilizados como correlações empíricas para a taxa de reação, com parâmetros ajustados através de dados experimentais [16, 17].

A Tabela (1.1) mostra alguns tipos de reação comuns em polimerizações em cadeia e por etapas. A expressão de taxa de "ação das massas" para a reação de terminação por combinação, por exemplo, torna o balanço para a espécie  $P_i$  uma equação diferencial não-linear. Isto ocorre porque a taxa de consumo de  $P_i$  promovida por reações de terminação por combinação com todas as espécies vivas  $P_j$  é

$$r_{c,i} = k_{c,i} P_i \sum_{j=1}^{\infty} P_j = k_{c,i} \left[ P_i \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{\infty} P_j + P_i P_i \right]. \quad (1.9)$$

É possível adotar, ainda, na modelagem de reações de polimerização, constantes cinéticas que variam com o tamanho de cadeia, uma vez que a taxa da reação é menor para cadeias poliméricas de tamanho maior.

### 1.2.1 – As hipóteses cinéticas para reações de polimerização

Nos sistemas de polimerização, há, freqüentemente, espécies poliméricas de tamanho de cadeia  $i = 10^4$ . Se forem escritos os balanços de massa para as espécies poliméricas de tamanhos de  $i = 1$  a  $i = 10^4$ , haverá, sem se considerarem os outros balanços,  $10^4$  equações a serem resolvidas. Portanto, os modelos de sistemas de polimerização são caracterizados por um grande número de equações, o que certamente dificulta sua resolução – especialmente se elas são acopladas e não-lineares.



Tabela (1.1) – Reações comuns em sistemas de polimerização [2, 18, 19].

Polimerização em cadeia	Iniciação	$M \xrightarrow{k_i} P_1$
	Propagação	$P_i + M \xrightarrow{k_{p,i}} P_{i+1}$
	Transferência de cadeia	$P_i + X_i \xrightarrow{k_{tf,i}} P_1 + D_i$
	Terminação espontânea	$P_i \xrightarrow{k_{s,i}} D_i$
	Terminação por combinação	$P_i + P_j \xrightarrow{k_{ci}} D_{i+j}$
	Terminação por desproporcionamento	$P_i + P_j \xrightarrow{k_{di}} D_i + D_j$
Polimerização por etapas	Policondensação	$P_i + P_j \rightleftharpoons P_{i+j} + C$
	Adição de polímeros	$P_i + P_j \rightleftharpoons P_{i+j}$
	Adição de anéis	$P_i + R_j \rightleftharpoons P_{i+j}$
	Desativação de grupo funcional	$P_i + Z \rightleftharpoons P_i'$
	Degradação por cisão	$P_i \rightleftharpoons P_{i-k} + P_k$
	Abertura de anéis	$R_i + C \rightleftharpoons P_i$

Por isto, adotam-se, às vezes, algumas hipóteses cinéticas que simplificam a forma matemática das equações de balanço de massa e permitem a obtenção de uma solução aproximada para estas. As hipóteses mais utilizadas para as equações de balanços em polimerizações são descritas a seguir.

A aproximação de estado pseudo-estacionário: esta aproximação baseia-se no fato de que cadeias vivas, como aquelas que contêm radicais livres na Figura (1.1), são espécies muito reativas – que são consumidas rapidamente após serem formadas. Assim, admite-se que não há acúmulo apreciável destas espécies com o passar do tempo, ou seja, que a derivada de tais concentrações no tempo é nula [17, 20]. Com esta hipótese, o balanço de massa de cadeias vivas  $P_i$  em um reator batelada fica na forma

$$\frac{dP_i}{dt} = r_{\text{formação}} - r_{\text{consumo}} \approx 0. \quad (1.10)$$

Então, esta aproximação é equivalente à suposição de que a taxa de formação de  $P_i$  é igual à sua taxa de consumo [4]:

$$r_{\text{formação}} \approx r_{\text{consumo}} \quad (1.11)$$

A aproximação de estado estacionário de fato simplifica o sistema de equações a ser resolvido, pois equações diferenciais como o balanço na Equação (1.10) passam a ser algébricas. Sua utilização, entretanto, é sujeita a algumas críticas, principalmente porque contradiz o fato de que há uma taxa finita com a qual o monômero pode ser adicionado ao polímero ativado, através da reação de propagação [21].

A aproximação de cadeias longas: com desta, admite-se que a maior parte das moléculas de monômero é consumida em reações de propagação e que apenas uma pequena fração destas é consumida nas reações de iniciação e transferência de cadeia [4, 17, 20]. Esta aproximação pode ser descrita matematicamente como uma razão entre as taxas destas reações [22]:

$$\frac{r_{\text{propagação}}}{r_{\text{iniciação}} + r_{\text{transf. cadeia}}} \gg 1. \quad (1.12)$$

A validade da aproximação de cadeias longas pode ser confirmada através de uma observação experimental: se esta hipótese não fosse válida, não se produziria polímero com cadeias de tamanho de cadeia grande [4].

Princípio da reatividade igual: a reatividade das cadeias poliméricas depende dos grupos funcionais, radicais livres, cargas elétricas ou complexos com catalisadores existentes em suas extremidades. O princípio da reatividade igual determina que a reatividade de cadeias de polímero quimicamente semelhantes é determinada somente pela natureza de suas extremidades, e independente do tamanho destas cadeias [4].

Este princípio implica que a constante da expressão de taxa do tipo "ação das massas" não deveria depender do tamanho de cadeia. Mesmo assim, constantes cinéticas que variam com  $i$  são utilizadas em alguns modelos de polimerização [23], apesar de a adoção de constantes cinéticas que dependem do tamanho aumentar o número de parâmetros no modelo; isto pode torná-lo, por vezes, matematicamente intratável.

### 1.3 – A predição teórica da distribuição de tamanhos de cadeia

Para sistemas mais simples de polimerização, é possível obter-se a distribuição de tamanhos de cadeia através de considerações estocásticas, ou seja, ao se considerar que a reação química entre duas espécies é um evento que acontece segundo uma certa probabilidade. A partir deste modo de se interpretarem as reações de polimerização, tem-se, por exemplo, a gênese da célebre DTC de Schulz-Flory [24]

Também é possível obter-se a DTC através da resolução direta das equações de balanço de massa do modelo que descreve a reação de polimerização, ou seja, organizar-se a relação  $i \rightarrow P_i$ , a partir de princípios analíticos ou numéricos [25]

Como a resolução direta de todas as equações do modelo pode ser trabalhosa, são utilizados para este fim alguns métodos que consideram o tamanho de cadeia  $i$  como variável contínua e a concentração de polímero  $P_i$  como uma função contínua  $P(i)$ . Desta forma, é possível reduzir-se o número de equações a serem resolvidas. Alguns métodos numéricos utilizados para se resolverem estas equações, como o de colocação ortogonal, também se baseiam na hipótese de  $P(i)$  poder ser escrita como função contínua [26].

Se é necessário conhecerem-se somente quantidades como a massa molar média e a polidispersão da DTC, ou se a DTC pode ser reconstruída através do conhecimento destas quantidades, o uso do método dos momentos pode ser conveniente [27]. Estas diferentes formas de se prever a DTC a partir do modelo da polimerização são descritas nesta seção.

#### 1.3.1 – A inspiração estocástica para obtenção da DTC

Alguns sistemas físicos podem ser descritos por modelos matemáticos determinísticos ou por modelos estocásticos ou probabilísticos. Quando se considera que um sistema é constituído por processos determinísticos, admite-se que seu comportamento é previsto exatamente pelas equações do modelo. Os processos

estocásticos são abstrações matemáticas de um processo cujo desenvolvimento é governado por leis estatísticas. Assim, não se menciona qual será o estado futuro do sistema, mas a probabilidade de o sistema atingir este estado no futuro. Pode-se considerar, por exemplo, que reações químicas são processos estocásticos, e que cada etapa da reação é um evento ao qual se relaciona uma probabilidade. [28].

### A distribuição de tamanho de cadeia de Schulz-Flory

A *distribuição de tamanho de cadeia de Schulz-Flory* também é conhecida como a “*distribuição mais provável*”, uma vez que é a DTC de polímeros produzidos em vários sistemas de polimerização, por etapas e em cadeia [29]. Uma DTC genérica de Schulz-Flory possui a forma [3, 5, 24, 29]

$$P_i = P_{tot} q^{i-1} (1-q), \quad (1.13)$$

em que  $P_{tot}$  é a quantidade total de cadeias poliméricas no meio. A quantidade  $q$ , às vezes denominada “probabilidade de propagação”, está relacionada à tendência de haver crescimento da cadeias. A Figura (1.4) mostra uma representação gráfica da função  $P_i$  na Equação (1.13).

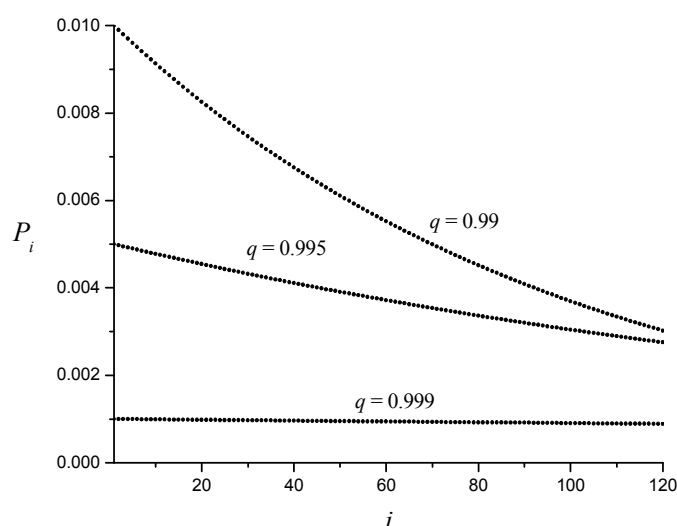


Figura (1.4) – Representação gráfica de uma DTC de Schulz-Flory, para vários valores de  $q$  e  $P_{tot} = 1$ .

Originalmente, a distribuição de Schulz-Flory foi obtida para polimerizações por condensação, ao se considerar que o crescimento de cadeia polimérica é uma série de

eventos – as sucessivas reações entre cadeias menores – e que a hipótese de igual reatividade das cadeias é válida [5, 24]. Seja, por exemplo, a polimerização por condensação em que o monômero é bifuncional (como um  $\alpha$ -hidroxi-ácido, por exemplo). A reação de polimerização acontece conforme a representação da Figura (1.5).

Seja  $q$  a probabilidade de haver a reação de esterificação entre os grupos funcionais carboxila e hidroxila. Deseja-se saber qual é a probabilidade de existir uma cadeia polimérica com  $i$  unidades, como a representada na Figura (1.6) [24]. A probabilidade de ter havido a reação de esterificação que formou a unidade número 1 da Figura (1.6) é  $q$ . A probabilidade de haver a incorporação da segunda unidade, e de todas as outras unidades, é também  $q$ , pois se admite o princípio da igual reatividade. Assim, a probabilidade de se formar uma cadeia com  $i$  unidades é igual a  $q^{i-1}$ , pois houve  $i-1$  incorporações. A probabilidade de a carboxila terminal permanecer sem reagir – o que limita o tamanho de cadeia a  $i$  unidades – é  $1-q$ . Conseqüentemente, a probabilidade de a molécula em questão ser composta de exatamente  $i$  unidades é  $q^{i-1}(1-q)$ . Esta probabilidade pode ser interpretada como a fração de moléculas no meio reacional que possuem tamanho  $i$  (dada por  $P_i/P_{tot}$ ). Deste fato, obtém-se a Equação (1.13).

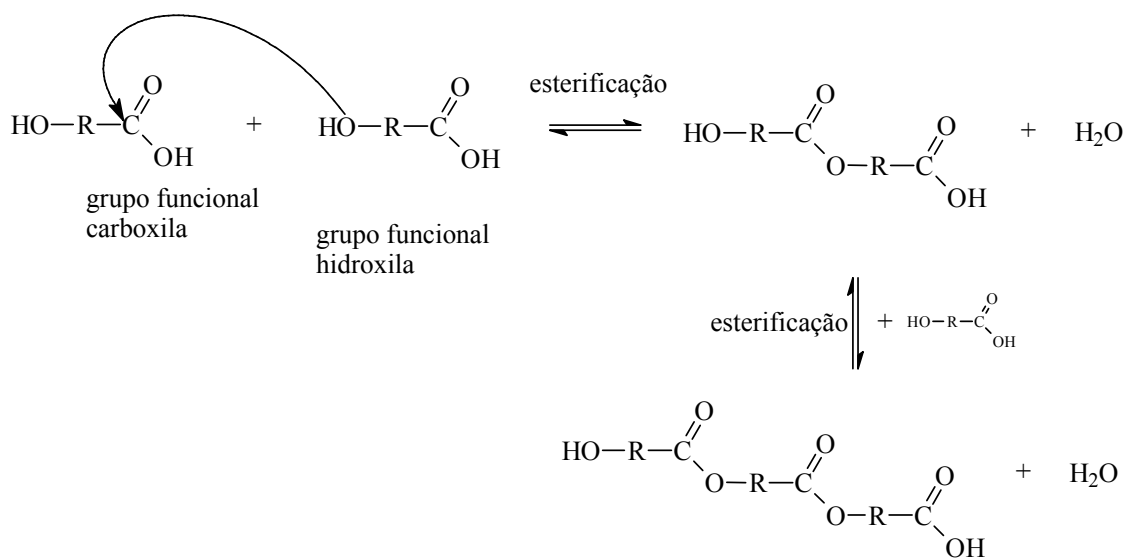


Figura (1.5) – Mecanismo de polimerização por condensação de um hidroxi-ácido.

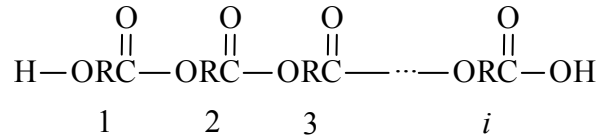


Figura (1.6) – Tamanho de uma molécula (cadeia) de polímero formado por condensação de um hidróxi-ácido.

### As cadeias de Markov

Seja um processo estocástico em tempo discreto considerado como um conjunto de variáveis aleatórias  $\{X_n, n = 0, 1, 2, \dots\}$ , sendo que  $n$  é o tempo discreto ao longo do qual o sistema evolui, e  $X_0, X_1, \dots, X_n$  representam os estados atingíveis ao longo do tempo [28]. As variáveis  $X_n$  são definidas no conjunto enumerável  $X$ , que contém todos os valores possíveis que as variáveis aleatórias  $X_n$  possam vir a ter. O conjunto  $X$  é chamado *conjunto de estados do processo*, e os elementos  $x \in X$  são chamados *estados do processo*.

O objetivo de se construírem modelos estocásticos como este é obter uma expressão  $f(x)$  para a probabilidade de a variável  $X_n$  assumir o estado  $x$ , como na Equação (1.14).

$$P\{X_n = x\} = f(x), \quad n = 0, 1, \dots \quad (1.14)$$

Em cada instante do tempo discreto  $n+1$ , pode-se definir uma distribuição de probabilidades  $q_{n+1}(x)$ , conforme a Equação (1.15). Assim, o valor  $q_{n+1}(x)$  significa a probabilidade da variável  $X_{n+1}$  assumir o estado  $x$ .

$$q_{n+1}(x) = P\{X_{n+1} = x\} \quad (1.15)$$

Entretanto, a probabilidade de a variável  $X_{n+1}$  assumir o valor  $x$  pode depender dos valores das variáveis  $X_k, k < n+1$ . Neste caso, a probabilidade expressa na Equação (1.15) é uma *probabilidade condicional* e obedece às condições expressas na Equação (1.16):

$$0 \leq q_{n+1}(x) \leq 1 \quad \text{e} \quad \sum_{x=1}^{\infty} q_{n+1}(x) = 1, \quad \forall n \quad (1.16)$$

Desta forma, as cadeias ou processos de Markov são uma classe de processos estocásticos em que a distribuição de probabilidade condicional de  $X_{n+1}$  ( $q_{n+1}(x)$ ) depende somente do estado de  $X_n$  e por isto independe de todos os valores prévios  $X_k, k < n$ . Com isto, pode-se definir, na Equação (1.17), a probabilidade condicional  $p_{ij}$  como a probabilidade de  $X_{n+1}$  atingir o estado  $j$ , dado que  $X_n$  atingiu o estado  $i$  [28].

$$p_{ij} = \mathcal{P}\{X_{n+1} = j \mid X_n = i\} \quad (1.17)$$

A probabilidade  $p_{ij}$  é chamada *probabilidade de transição* do estado  $i$  para o estado  $j$ . As probabilidades de transição  $p_{ij}$  podem ser organizadas na forma da *matriz de probabilidades de transição*  $\mathbf{M}$ , mostrada na Equação (1.18) [28]:

$$\mathbf{M} = \begin{bmatrix} p_{11} & p_{12} & p_{13} & \dots \\ p_{21} & p_{22} & p_{23} & \dots \\ p_{31} & p_{32} & p_{33} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \quad (1.18)$$

A matriz  $\mathbf{M}$  é denominada matriz estocástica ou *matriz de Markov*, uma vez que possui as seguintes características:

- é matriz quadrada (que pode ter dimensão infinita, se o número de estados é enumerável, ou seja, equivalente ao conjunto dos números naturais);
- seus elementos são não-negativos:  $p_{ij} \geq 0, \forall i, j$ ;
- a soma de cada linha é igual à unidade:  $\sum_{j=1}^N p_{ij} = 1, \forall i$ .

Assim, uma cadeia de Markov é completamente determinada pela matriz de probabilidades de transição e por um vetor linha  $\mathbf{q}_0 = [q_0(1) \ q_0(2) \ \dots]$ , o qual contém a distribuição de probabilidades para os estados  $x=1,2,\dots$ , no tempo  $n=0$ . A multiplicação mostrada na Equação (1.19) tem como resultado o vetor coluna  $\mathbf{q}_1$ , que representa a distribuição de probabilidades no tempo  $n=1$  [28].

$$\mathbf{q}_1 = \mathbf{q}_0 \mathbf{M} \quad (1.19)$$

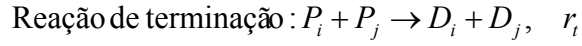
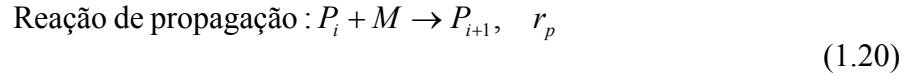
A teoria das cadeias de Markov pode ser adaptada a problemas de obtenção da distribuição de tamanho de cadeia, se as reações de polimerização são consideradas como processos estocásticos. O crescimento das cadeias é, então, considerado um processo seqüencial, como um processo de Markov. Neste caso, os instantes do tempo discreto  $i=0,1,\dots$  são os instantes em que pode ocorrer transformação (como propagação ou terminação) das cadeias poliméricas. Assim, os elementos da matriz  $\mathbf{M}$  regulam as transições e exercem papel equivalente ao das expressões de taxas de reação.

O uso das cadeias de Markov permite que sejam considerados problemas de polimerização em que cadeias de um mesmo tamanho  $i$  assumem estados distintos. Cadeias de um homopolímero simples podem estar no estado “vivo” ou “morto”. Se efeitos de taticidade são considerados, as cadeias podem estar nos estados “atático”, “isotático” ou “sindiotático”. Para os copolímeros, cadeias de um mesmo tamanho  $i$  podem estar nos estados “última unidade adicionada à cadeia vem do comonômero A” ou “última unidade adicionada à cadeia vem do comonômero B”. Uma vez que o número de estados possíveis para uma cadeia polimérica de tamanho  $i$  é finito, a matriz de transição de probabilidades e os vetores  $\mathbf{q}_n$  possuem dimensão finita. Os vetores de distribuição de probabilidades  $\mathbf{q}_n$ , por sua vez, são interpretados como vetores que contêm as frações das cadeias de tamanho  $i$  pertencentes aos estados considerados, as quais são também números no intervalo  $[0,1]$ .

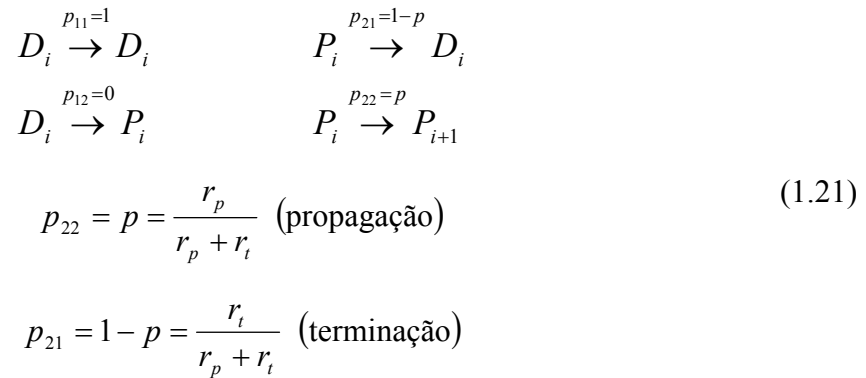
Seja, por exemplo, um problema de polimerização em que uma cadeia polimérica de tamanho  $i$  pode ser viva ( $P_i$ ) ou morta ( $D_i$ ), ou seja, há  $N=2$  estados aos



quais estas cadeias podem pertencer. Seja, ainda, o mecanismo deste sistema polimerização dado por



em que  $r_p$  e  $r_t$  são as expressões para taxas das reações de propagação e terminação, respectivamente. Considera-se, neste modelo, que as cadeias vivas reagem segundo duas possibilidades distintas e que as cadeias mortas não reagem. Estas condições podem ser representadas pela Equação (1.21), em que  $p_{jk}$  é a probabilidade de determinada reação ocorrer:



A matriz de transição de probabilidades para esta polimerização é, então, dada por

$$\mathbf{M} = \begin{bmatrix} p_{11} & p_{12} \\ p_{21} & p_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 1-p & p \end{bmatrix}, \quad (1.22)$$

em que o elemento  $p_{22}$  da matriz é a probabilidade de haver uma reação de propagação, em que uma cadeia viva permanece viva. O elemento  $p_{11}$ , por sua vez, representa a probabilidade de uma cadeia morta continuar morta.

O vetor  $\mathbf{q}_0$  representa as probabilidades de serem encontradas as cadeias de um determinado tipo ao início da reação. Se, no início da reação, só há cadeias vivas, por exemplo, tem-se  $\mathbf{q}_0 = [0 \ 1]$ . Após  $i$  "tentativas de reação", o vetor de probabilidades  $\mathbf{q}_i$  é

$$\mathbf{q}_i = \mathbf{q}_0 \mathbf{M}^i, \quad (1.23)$$

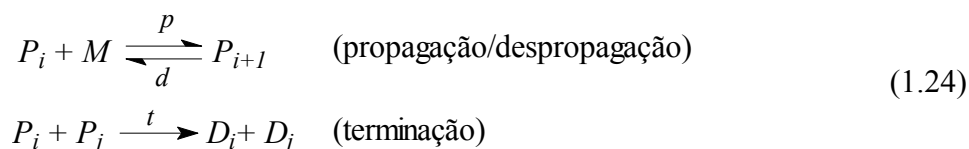
que é o vetor que contém as probabilidades de existência de cadeias mortas e vivas que tenham tamanho  $i$ , equivalentes às frações molares de cada um dos tipos de cadeia após  $i$  tentativas. Assim, a DTC é construída ao se relacionar cada uma destas probabilidades ao número  $i$ , equivalente ao tamanho de cadeia.

Muitas vezes, contudo, as taxas  $r_j$  das reações do mecanismo podem ser funções complicadas do tempo e de outras variáveis (como o tamanho de cadeia). Desta forma, as probabilidades  $p_{jk}$  podem ser também complicadas, o que pode inviabilizar o uso da matriz de transição de probabilidades e limitar o uso da técnica de cadeias de Markov para a descrição de distribuições de tamanho de cadeia [25, 30].

### **O Método de Monte Carlo**

Os enfoques de Schulz-Flory e das cadeias de Markov para a cinética de polimerização são utilizados para a descrição da DTC de polímeros em sistemas simples. Entretanto, a descrição da DTC em sistemas que envolvem um grande número de reações ou em sistemas em que há muitos estados possíveis para as cadeias é uma tarefa mais difícil. Nestes casos, as expressões explícitas para a probabilidade de se encontrarem cadeias de um determinado tipo e de tamanho  $i$  tornam-se muito complicadas. O *método de Monte Carlo* pode ser útil para a obtenção da DTC quando a cinética de polimerização é mais complexa [30, 31].

Seja o mecanismo de uma polimerização representado por [31]



em que  $p$ ,  $d$  e  $t$  são, respectivamente, as probabilidades de propagação, despropagação e terminação, tais que  $p + d + t = 1$ . Assim, uma cadeia viva pode se modificar de acordo com três reações químicas neste caso.

O método de Monte Carlo para a obtenção da DTC baseia-se no algoritmo descrito a seguir. Inicialmente, é escolhido um número  $N$  de cadeias poliméricas de tamanho  $i = 1$ , bem como valores para  $p$ ,  $d$  e  $t$ , os quais estão relacionados às taxas destas reações, como no caso das cadeias de Markov. Seleciona-se a primeira destas cadeias e sorteia-se um número aleatório  $na$  entre 0 e 1. A Figura (1.7) mostra as ações previstas pelo algoritmo, a depender do valor de  $na$ .

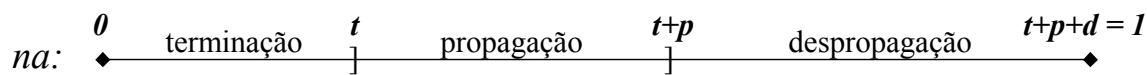


Figura (1.7) – Ações tomadas pelo algoritmo de Monte Carlo para as cadeias do mecanismo da Equação (1.24), segundo o valor do número aleatório.

Quando a primeira das  $N$  cadeias sofrer terminação, passa-se para a "construção" da segunda, e assim por diante. Quando todas as  $N$  cadeias tiverem sido "construídas" e terminadas, pode-se examinar a DTC deste grupo de cadeias de polímero morto. A Figura (1.8) mostra o fluxograma que descreve este algoritmo.

O método de Monte Carlo mostrou-se adequado para a obtenção da DTC de sistemas de polimerização mais complexos, como, por exemplo, polimerizações via radicais livres e em batelada que incluem muitas reações, como as de iniciação, propagação, transferência de cadeia para o polímero, transferência de cadeia para o monômero, transferência de cadeia para pequenas moléculas, terminação por combinação e terminação por desproporcionamento [32]. No caso de polimerizações via radicais livres em emulsão, as taxas de transferência de massa entre as partículas de polímero e a fase aquosa também devem ser consideradas. Desta forma, a DTC obtida

pelo método de Monte Carlo depende das probabilidades das reações que ocorrem dentro das partículas e das probabilidades de transferência de radicais entre as fases do sistema [33].

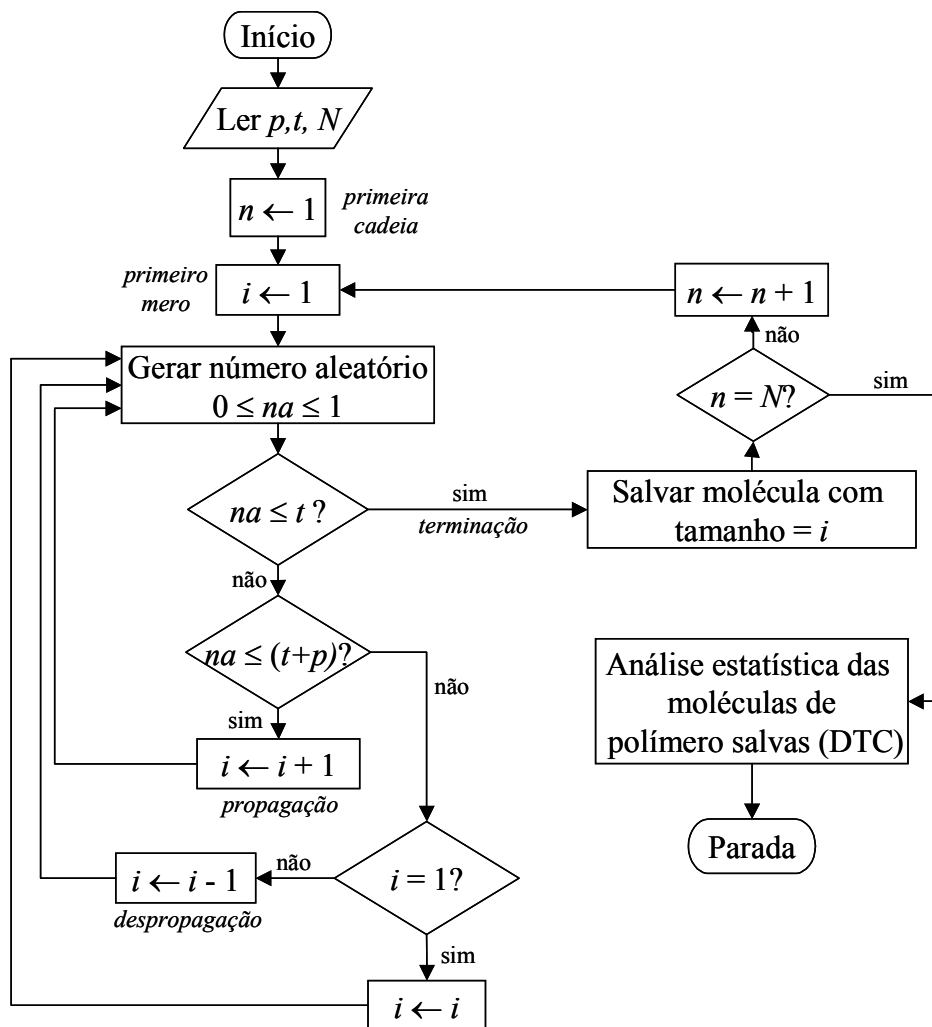


Figura (1.8) – Obtenção da DTC do polímero formado através do mecanismo da Equação (1.24), pelo método de Monte Carlo [31].

### 1.3.2 – Resolução dos balanços de massa

Em geral, a idéia dos métodos estocásticos para a obtenção da DTC é simples, mas sua implementação exige cuidados. As rotinas computacionais do método de Monte Carlo podem ser extensas para polimerizações com muitos fenômenos envolvidos, e sua execução adequada necessita de algum esforço computacional. Por isto, em alguns casos (como naqueles em que as propriedades do sistema variam com o tempo, ou em

que a cadeia polimérica pode sofrer vários tipos de reação), é mais conveniente resolverem-se diretamente as equações de balanço que compõem o modelo do sistema de polimerização.

Um exemplo muito simples de obtenção da DTC através da resolução direta dos balanços é mostrado a seguir. Seja o mecanismo de polimerização descrito por



em que  $k_p$  é a constante de taxa para a reação de propagação,  $M$  é o monômero e  $P_i$  é uma cadeia polimérica de tamanho  $i$ . Os balanços de massa para as cadeias poliméricas e para o monômero formam o sistema de equações diferenciais ordinárias

$$\begin{aligned} \frac{dP_1}{dt} &= -k_p P_1 M, \quad P_1(0) = P_{tot} \\ \frac{dP_i}{dt} &= -k_p P_i M + k_p P_{i-1} M, \quad P_i(0) = 0, i > 1 \\ \frac{dM}{dt} &= -k_p \sum_{i=1}^{\infty} P_i M = -k_p P_{tot} M, \quad M(0) = M_0 \\ \frac{d \sum_{i=1}^{\infty} P_i}{dt} &= \frac{dP_{tot}}{dt} = 0 \end{aligned} \quad (1.26)$$

em que  $M$  e  $P_i$  representam também as quantidades de monômero e cadeias de tamanho  $i$ . Este sistema de EDOs pode ser simplificado ao se adotar uma "transformação de tempo característico" dada por  $d\tau = k_p M dt$  e ao se escolher  $\tau(t=0) = 0$  [25]. O "tempo característico"  $\tau$  é também uma forma de se medir o progresso da reação, uma vez que está relacionado ao consumo do monômero. O sistema de EDOs a ser resolvido é, então,

$$\begin{aligned}
\frac{dP_1}{d\tau} &= -P_1, & P_1(0) &= P_{tot} \\
\frac{dP_i}{d\tau} &= -P_i + P_{i-1}, & P_i(0) &= 0 \\
\frac{dM}{d\tau} &= -P_{tot}, & M(0) &= M_0
\end{aligned} \tag{1.27}$$

Para o mecanismo da Equação (1.25), a quantidade total de cadeias vivas não varia com o tempo, uma vez que estas sofrem somente transformações entre si, e o mecanismo não prevê terminação – o que faz com que esta polimerização seja denominada "viva". No início da polimerização, quando ainda não houve propagação, todas as cadeias possuem tamanho  $i = 1$ .

Estas equações diferenciais ordinárias podem ser resolvidas recursivamente, e disto resulta a distribuição de Poisson

$$P_i(\tau) = P_{tot} \frac{\exp(-\tau) \tau^{i-1}}{(i-1)!} \tag{1.28}$$

É possível obterem-se expressões analíticas para a DTC para muitos modelos de polimerização simplificados. A distribuição de tamanhos de cadeia de Schulz-Flory, por exemplo, é obtida também pela resolução dos balanços de massa de polimerizações em cadeia com taxa de iniciação constante, concentração de monômero constante e terminação por desproporcionamento [4, 29].

### **Aproximações contínuas**

Não é sempre possível, porém, obterem-se expressões analíticas para a DTC de polímeros para muitos modelos de polimerização, principalmente porque estes podem encerrar um grande número de equações acopladas entre si. Ao se considerar que  $i$  é uma variável contínua e que a quantidade  $P_i$  pode ser aproximada por uma função contínua de  $i$  (denotada por  $P(i)$ ) é possível diminuir-se o número de equações a serem resolvidas. Para se obter a DTC através da transformação dos balanços de massa em

equações íntegro-diferenciais parciais, pode ser necessário utilizarem-se técnicas numéricas para a resolução destas equações. É possível, ainda, obterem-se aproximações polinomiais para a DTC sem que os balanços de massa sejam transformados em suas versões contínuas, através de métodos como o da colocação ortogonal e de elementos finitos.

### *Equações íntegro-diferenciais*

Seja o mecanismo de polimerização por adição linear descrito pelas etapas da Equação (1.29):



No caso deste mecanismo, admite-se que as constantes de taxa das reações variam com o tamanho de cadeia das espécies que reagem. A taxa de formação de  $P_i$ , obtida a partir das reações da Equação (1.29) é:

$$r_i = k_{p,i-1}MP_{i-1} - k_{p,i}MP_i - k_{t,i}P_i \sum_{j=1}^{\infty} P_j \quad (1.30)$$

Se o domínio do tamanho de cadeia for considerado contínuo, as constantes de taxa  $k_{p,i}$  passam a ser  $k_p(i)$ , e as quantidades  $P_i$  das cadeias de tamanho  $i$  passam a ser  $P(i)$ . Assim, a versão contínua da taxa de formação da Equação (1.30) envolve o termo  $k_p(i-1)P(i-1)$ . Este termo, referente às reações de propagação, pode ser escrito em termos de  $k_p(i)P(i)$  somente, se a aproximação em série de Taylor de primeira ordem [18]

$$k_p(i-1)P(i-1) \approx k_p(i)P(i) - \frac{d[k_p(i)P(i)]}{di} \quad (1.31)$$

é utilizada. O somatório das quantidades de cadeias de todos os tamanhos presente na Equação (1.30) pode ser aproximado por uma função contínua de  $i$  através da fórmula de Euler-Maclaurin, ou seja,

$$P_T = \sum_{j=1}^{\infty} P_j \approx \int_1^{\infty} P(j) dj + \frac{1}{2} [P(1) + P(\infty)] = \int_1^{\infty} P(j) dj + \frac{P(1)}{2}, \quad (1.32)$$

em que termos de maior ordem foram negligenciados. Admite-se previamente que  $P(\infty) = 0$ , uma vez que as quantidades de cadeias devem tender a zero conforme o tamanho de cadeia tende a infinito, se o modelo matemático representa adequadamente a situação física. A versão contínua da Equação (1.30) pode ser escrita como [18],

$$\begin{aligned} r(i) &= \left[ k_p(i)P(i) - \frac{d[k_p(i)P(i)]}{di} - k_p(i)P(i) \right] M - k_t(i)P(i) \left[ \int_1^{\infty} P(j) dj + \frac{P(1)}{2} \right] \\ &= \left[ -\frac{d[k_p(i)P(i)]}{di} \right] M - k_t(i)P(i) \left[ \int_1^{\infty} P(j) dj + \frac{P(1)}{2} \right] \end{aligned} \quad (1.33)$$

Os balanços de massa para a espécie  $P_i$  em um CSTR, por exemplo, são

$$\frac{dP(i)}{dt} = r(i) - P(i) \frac{Q}{V}, \quad (1.34)$$

em que  $Q$  é a vazão volumétrica da corrente de retirada do reator, e  $V$  o volume do reator. Definindo-se o tempo de residência médio no reator como  $\theta = V/Q$ , e considerando-se os balanços no caso estacionário, obtém-se a equação íntegro-diferencial em  $P(i)$ :

$$\theta \left[ -\frac{d[k_p(i)P(i)]}{di} \right] M - \theta k_t(i)P(i) \left[ \int_1^{\infty} P(j) dj + \frac{P(1)}{2} \right] - P(i) = 0. \quad (1.35)$$

A distribuição de massas molares pode também ser representada pela definição [18]



$$W(i) = \frac{\text{massa de polímero (vivo + morto) de tamanho } i}{\text{massa total de polímero}} \quad (1.36)$$

No caso em que as constantes de taxa não variam com  $i$ , ou seja, quando  $k_p(i) = k_p$ ,  $k_t(i) = k_t \quad \forall i$ , a distribuição de massas molares obtida através da resolução dos balanços da Equação (1.35) é dada por [18]

$$W(i) = ie^{-\alpha(i-1)} \left[ 1 + \frac{\theta k_t P_T}{2} (i-1) e^\alpha \right] \frac{P(1)}{M_1^{(0)} - M_1}, \quad (1.37)$$

$$\alpha = \frac{1 + \theta k_t P_T}{\theta k_p M_1}.$$

As equações de balanço resultantes podem ser bastante complicadas se o mecanismo envolve muitas reações, ou se outros tipos de reator são utilizados. Esta abordagem foi aplicada também a polimerizações em uma bateria de CSTRs e a polimerizações em batelada. Neste último caso, as equações envolvem também as derivadas de  $P(i)$  com o tempo, e os balanços podem ser equações diferenciais parciais com termos integrais na variável  $i$  [18]. A abordagem de problemas de copolimerização e de formação de cadeias ramificadas também é possível através desta técnica [21, 26].

É possível a adoção de aproximações contínuas com mais termos, visando a aperfeiçoar a solução destes problemas de polimerização [21, 26]. Se a aproximação em série de Taylor na Equação (1.31) e a fórmula de Euler-Maclaurin na Equação (1.32) são escritas com três termos, tornam-se:

$$k_p(i-1)P(i-1) \approx k_p(i)P(i) - \frac{d[k_p(i)P(i)]}{di} + \frac{1}{2} \frac{d^2[k_p(i)P(i)]}{di^2}; \quad (1.38)$$

$$P_T = \sum_{j=1}^{\infty} P_j \approx \int_1^{\infty} P(j) dj + \frac{1}{2} [P(1) + P(\infty)] = \int_1^{\infty} P(j) dj + \frac{P(1)}{2} + \frac{1}{12} \frac{dP(i)}{di} \Big|_{i=1}.$$

Em geral, os balanços de massa com os novos termos devem ser resolvidos por técnicas numéricas. Neste caso, as vantagens desta técnica devem ser confrontadas com

as vantagens da resolução das equações em sua forma original, especialmente se muitos subintervalos de discretização são necessários para que se obtenha uma solução numérica adequada. Há, entretanto, casos de reações de polimerização mais simples cujas versões contínuas dos balanços de massa podem ser resolvidas analiticamente por transformadas de Laplace e outras técnicas [18, 21, 26].

Mesmo que não seja possível resolverem-se analiticamente as equações geradas pelas aproximações contínuas no domínio  $i$ , estas equações podem ser úteis para a análise de algumas características do sistema reacional. Para polimerizações em batelada, por exemplo, pode-se detectar a existência de um "tempo morto" na equação que descreve a variação temporal da quantidade de cadeias de tamanho  $i$ , ou seja [18, 21],

$$\begin{aligned} P(i,t) &= 0, & t < t_m; \\ P(i,t) &\neq 0, & t > t_m. \end{aligned} \tag{1.39}$$

Esta observação é consistente com o fato de que, em uma polimerização por adição em batelada, o tamanho das cadeias aumenta paulatinamente, e cadeias longas não são formadas em tempos curtos. A técnica mostrou-se útil para analisar a conexão entre o comportamento de sistemas de polimerização e variáveis como a alimentação de catalisador e as taxas das reações de terminação que existem no sistema [21, 26]. Este tipo de aproximações contínuas, contudo, pode induzir desvios na natureza do problema de polimerização: é possível mostrar que, para o sistema dado pelas Equações (1.25) e (1.27), os momentos de ordem 0 e 1 da distribuição "contínua" representam bem os momentos da DTC de Poisson, que é a solução analítica para a DTC do problema. Porém, o momento de ordem 2 apresenta um erro grande em relação ao da DTC de Poisson, se a aproximação contínua é de segunda ordem [34].

#### *Métodos de resíduos ponderados*

É possível a adoção de uma aproximação contínua para  $P_i$  sem se escreverem explicitamente os balanços de massa na forma de equações íntegro-diferenciais: pode-se

admitir, por exemplo, que  $P_i$  é aproximada por um polinômio  $P(i)$  e calcularem-se os coeficientes de forma que se minimize o erro desta aproximação [35, 36].

Seja um balanço de massa para  $P_i$  representado por uma EDO com um termo não-homogêneo

$$\frac{dP_i}{dt} = f_i(t, P_i, P_{j \neq i}) + g_i(t) \quad i = 1, 2, 3, \dots \quad (1.40)$$

Se a seqüência de funções  $P_1(t), P_2(t), P_3(t) \dots$  é aproximada por uma função de duas variáveis  $P(i, t)$  - ou seja, a variável  $i$  passa a ser considerada como contínua - a Equação (1.40) pode ser substituída pela única equação

$$\frac{\partial P(i, t)}{\partial t} = f[i, t, P(i, t)] + g(i, t) \quad (1.41)$$

o que pode ser uma vantagem em determinados casos.

Para que a função  $P(i, t)$  seja encontrada, pode-se resolver a EDP, conforme foi mostrado na seção anterior. Mas pode-se fazer uma aproximação também contínua para  $P(i, t)$ , porém matematicamente mais simples. Uma vez que se admite que  $P(i, t)$  é contínua em  $i$ , admite-se que ela pode ser descrita por uma soma dos infinitos elementos  $p_k(i)$  de uma base para as funções contínuas em  $i$ . Esta base pode ser, por exemplo, formada por polinômios em  $i$  que sejam ortogonais entre si. A expansão de  $P(i, t)$  em termos dos elementos da base é

$$P(i, t) = \sum_{k=1}^{\infty} c_k(t) p_k(i) \quad (1.42)$$

Ao se truncar a soma da Equação (1.42) com  $N$  termos, é obtida uma aproximação de  $P(i, t)$  na forma

$$P^0(i, t) = \sum_{k=1}^N c_k(t) p_k(i). \quad (1.43)$$

Se a aproximação da Equação (1.43) for substituída na versão contínua dos balanços de massa na Equação (1.41), tem-se que

$$\begin{aligned} \frac{\partial P^0(i, t)}{\partial t} &= f[i, t, P^0(i, t)] - g(i, t) + \varepsilon \\ \varepsilon &= \frac{\partial P^0(i, t)}{\partial t} - f[i, t, P^0(i, t)] - g(i, t). \end{aligned} \quad (1.44)$$

em que  $\varepsilon$  é o resíduo da equação quando  $P(i, t)$  é aproximada por  $P^0(i, t)$ . O objetivo dos métodos de resíduos ponderados é minimizar-se este resíduo ao longo da variável  $i$ , segundo um critério determinado.

#### *O método de Galerkin*

Espera-se que o resíduo  $\varepsilon$  não seja identicamente nulo; mas pode-se impor que ele seja ortogonal a todos os elementos  $p_k(i)$  da base utilizada para descrever a aproximação  $P^0$ . Assim, a projeção de  $\varepsilon$  no subespaço gerado pelos  $N$  elementos  $p_k(i)$  será o vetor nulo, e, para  $\varepsilon$  ortogonal, a representação  $P^0$  de  $P$  neste subespaço será a melhor possível. Esta é a idéia do método de Galerkin [37, 38, 39], que pode ser descrita matematicamente como

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon, p_k(i) \rangle &= 0, \quad k = 1, 2, 3, \dots, N \\ &\Downarrow \\ \left\langle \frac{\partial P^0(i, t)}{\partial t}, p_k(i) \right\rangle - \langle f[i, t, P^0(i, t)], p_k(i) \rangle - \langle g(i, t), p_k(i) \rangle &= 0, \quad k = 1, 2, 3, \dots, N \end{aligned} \quad (1.45)$$

em que há uma restrição de ortogonalidade para cada  $p_k(i)$  utilizado na aproximação.

O produto interno para este espaço de funções contínuas no intervalo  $[1, \infty[$  a ser utilizado na definição de ortogonalidade pode ser definido, por exemplo, como [40, 41]

$$\langle f_1(i), f_2(i) \rangle = \int_1^{\infty} f_1(i) f_2(i) di \quad (1.46)$$

Assim, o primeiro produto interno na Equação (1.45) fica, ao se substituir a definição de  $P^0$ ,

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{\partial P^0(i,t)}{\partial t}, p_k(i) \right\rangle &= \int_1^{\infty} \frac{\partial P^0(i,t)}{\partial t} p_k(i) di \\ &= \int_1^{\infty} \frac{\partial \sum_{k=1}^N c_k(t) p_k(i)}{\partial t} p_k(i) di \end{aligned} \quad (1.47)$$

Uma vez que somente os coeficientes  $c_k$  da aproximação são funções do tempo, a Equação (1.47) pode ser reescrita como

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{\partial P^0(i,t)}{\partial t}, p_j(i) \right\rangle &= \int_1^{\infty} p_j(i) \sum_{k=1}^N \frac{dc_k}{dt} p_k(i) di \\ &= \sum_{k=1}^N \frac{dc_k}{dt} \int_1^{\infty} p_j(i) p_k(i) di, \quad j=1,2,\dots,N \end{aligned} \quad (1.48)$$

Se os  $N$  polinômios escolhidos são mutuamente ortogonais, as integrais que aparecem na Equação (1.48) são nulas se  $i \neq j$ , ou seja,

$$\int_1^{\infty} p_j(i) p_k(i) di = 0, \text{ se } i \neq j \quad (1.49)$$

Assim, do somatório da Equação (1.48), só resta um termo:

$$\left\langle \frac{\partial P^0(i,t)}{\partial t}, p_j(i) \right\rangle = \frac{dc_j}{dt} \int_1^{\infty} [p_j(i)]^2 di, \quad j=1,2,\dots,N \quad (1.50)$$

Desta forma, cada uma das equações impostas em (1.45) será uma EDO nos coeficientes  $c_j$ ,  $j = 1, \dots, N$ . Ao se resolver o sistema de EDOs formado pelas  $N$  equações, encontram-se os valores dos  $c_j$ , utilizando-se as condições iniciais baseadas na DTC inicial. Estas equações podem ser lineares ou não-lineares, a depender da natureza dos termos de produto interno de  $f[i, t, P^0(i, t)]$  e  $g(i, t)$  com os  $p_k(i)$ . Sistemas de EDOs não-lineares podem ser linearizados, e sua solução, neste caso, pode ser obtida iterativamente. [23].

### *O método da colocação ortogonal*

Pode-se impor também que as  $N$  condições de ortogonalidade  $\langle \varepsilon, p_k(i) \rangle = 0$  sejam satisfeitas ao se fazer

$$\varepsilon_k = 0, \quad k = 1, 2, \dots, N \quad (1.51)$$

em  $N$  pontos distintos quaisquer do domínio. Esta é a idéia dos métodos de colocação, que geram também  $N$  EDOs a serem resolvidas para os coeficientes  $c_k$  [42].

As integrais que surgem pela aplicação do produto interno aos termos da Equação (1.44) podem ser aproximadas por quadraturas. Se os elementos da base utilizada são ortogonais e os pontos de colocação são aqueles utilizados para o cálculo das quadraturas, este é o método de *colocação ortogonal* [23, 35, 36].

Quando as EDOs representadas pela Equação (1.51) são não-lineares, a convergência pode ser difícil e lenta, mas pode ser melhorada através do emprego de outro tipo de aproximação  $P^0$  para a solução da Equação (1.41) [23]:

$$P^0(i, t) = \theta(t) \sum_{k=1}^N c_k(t) p_k(i) \quad (1.52)$$

Na Equação (2.3.30),  $\theta(i)$  é uma função de referência, estritamente positiva e integrável. A função de referência na Equação (1.52) é útil para se manter  $P^0$  sempre

limitada no domínio de interesse, propriedade que não é verificada com o uso da aproximação da Equação (1.43). Além disto, a convergência pode ser acelerada e a acurácia aumentada, se for escolhida, no início das iterações, uma função  $\theta(i)$  parecida com aquela que se espera obter. Em muitos problemas de polimerização, é possível utilizar, por exemplo, uma distribuição de Schulz-Flory como função de referência [23].

Contudo, a cada passo de iteração (nos casos não-lineares) ou integração numérica das EDOs, algumas características da solução para a DTC podem mudar rapidamente. Então se a função de referência ou os pontos de colocação utilizados forem os mesmos ao longo de todas as iterações ou passos de integração, as soluções obtidas podem ser imprecisas. Desta forma, foram propostos métodos de *colocação ortogonal adaptativa*, nos quais se mostra que a atualização dos pontos de colocação e da função de referência a cada passo de integração melhora a qualidade das aproximações [23, 36, 43].

#### *O método dos elementos finitos*

O método de Galerkin, mencionado anteriormente, é um método espectral, pois nele se utilizam bases que têm suporte (o fecho do conjunto dos valores para os quais a função não é nula) global - ou seja, seus elementos não são identicamente nulos em todo o domínio do problema. A vantagem do uso de métodos espectrais é a obtenção de uma expressão para a solução aproximada que é válida em todo o domínio do problema.

Quando se utilizam bases de suporte compacto, cujos elementos são identicamente nulos em alguma parte do domínio, os métodos de resíduos ponderados são chamados de *métodos de elementos finitos* [42]. Nestes métodos, o objetivo é resolver-se a Equação (1.41), admitindo-se desde o início que  $i$  é uma variável contínua e  $P$  é uma função contínua, em vez de se considerar a seqüência  $P_i$ . Em geral, utilizam-se polinômios de grau pequeno e com suporte local para a representação da solução, e o domínio é discretizado em  $J$  subdomínios.

Se os elementos da base  $p_j(i)$  escolhidos para aproximar a solução são polinômios lineares, com suporte igual à extensão de cada subdomínio, eles podem ser descritos como

$$p_j(i) = \begin{cases} \frac{i - i_{j-1}}{i_j - i_{j-1}}, & i \in [i_{j-1}, i_j] \\ \frac{i_{j+1} - i}{i_{j+1} - i_j}, & i \in [i_j, i_{j+1}] \\ 0, & i \notin [i_{j-1}, i_j] \end{cases} \quad j = 0, 1, \dots, J \quad (1.53)$$

Nota-se que estes polinômios obedecem à relação

$$p_j(i_k) = \begin{cases} 1, & k = j \\ 0, & k \neq j \end{cases} \quad (1.54)$$

A representação dos  $p_j(i_k)$  encontra-se na Figura (1.9).

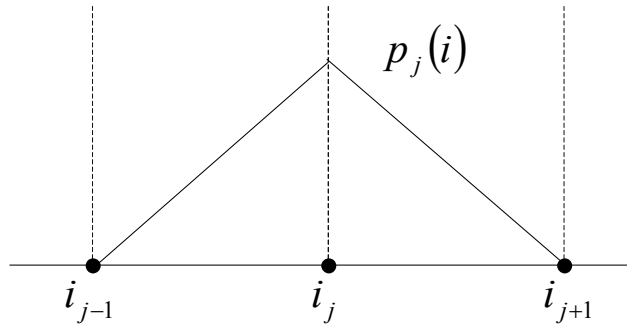


Figura (1.9) – Representação gráfica de um elemento da base para o método dos elementos finitos de Galerkin.

Assim, a aproximação  $P^0$  pode ser escrita como uma combinação linear destes elementos  $p_j(i)$  na forma

$$P^0(i, t) = \sum_{j=0}^J P_j(t) p_j(i) \quad (1.55)$$



ou seja, para valores do domínio compreendidos no intervalo  $[i_j, i_{j+1}]$ , a aproximação é uma combinação linear dos valores da função  $P$  nas extremidades  $i_j$  e  $i_{j+1}$  do intervalo. Portanto, a aproximação obtida pelo método dos elementos finitos representa os valores da função de interesse em um número determinado de pontos. Busca-se, então, a determinação dos coeficientes  $P_j(t)$ , ao se substituir a aproximação da Equação (1.55) na expressão do resíduo, na Equação (1.44), e ao se impor a relação de ortogonalidade da Equação (1.45) [37, 44].

### 1.3.3 - Método dos momentos e reconstrução

Em muitos casos, deseja-se caracterizar o polímero produzido somente por valores como a massa molar média e a polidispersão da distribuição. Estes valores não representam a DTC como um todo, mas podem ser obtidos com facilidade relativa através do método dos momentos, no qual não se resolvem todos os balanços de massa, mas um número pequeno de equações [25, 30]. O *momento de ordem  $k$*  de uma distribuição de tamanhos de cadeia de um polímero pode ser definido como [14, 25, 30]

$$\lambda_k = \sum_{i=1}^{\infty} i^k P_i, \quad (1.56)$$

em que  $P_i$  é a quantidade de polímero de tamanho  $i$ . O momento é representado como um somatório, uma vez que a DTC é uma distribuição discreta. Se em um problema específico a DTC for aproximada por uma função contínua, é possível escrever-se o momento de ordem  $k$  como

$$\lambda_k = \int_1^{\infty} i^k P(i) di. \quad (1.57)$$

Se  $P_i$  é expressa em mols por volume, o momento de ordem zero  $\lambda_0$  é equivalente ao número total de mols de polímero por volume, enquanto o momento de ordem um  $\lambda_1$  representa a quantidade total de meros por volume no polímero [14, 25].

É possível mostrar-se que as relações entre o tamanho de cadeia médio por número  $\bar{i}_n$ , o tamanho de cadeia médio por peso  $\bar{i}_w$ , a polidispersão  $PD$  e os momentos de ordens 0, 1 e 2 são

$$\bar{i}_n = \frac{\lambda_1}{\lambda_0}, \bar{i}_w = \frac{\lambda_2}{\lambda_1}, PD = \frac{\bar{i}_w}{\bar{i}_n} = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = \frac{\lambda_2 \lambda_0}{\lambda_1^2}. \quad (1.58)$$

Os momentos de ordem mais alta estão associados a outras características da DTC que não possuem interpretação tão imediata quanto  $\bar{i}_n$ ,  $\bar{i}_w$  e  $PD$ . Quanto mais momentos forem calculados, maior o conteúdo de informação sobre a distribuição; porém, são utilizados, usualmente, apenas os três primeiros momentos  $\lambda_0$ ,  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$ , suficientes para o cálculo dos usuais  $\bar{i}_n$ ,  $\bar{i}_w$  e  $PD$  [14, 30].

De maneira semelhante, é possível definirem-se momentos de uma distribuição para copolímeros. Neste caso, o momento de ordem  $k + l$  é definido por

$$\lambda_{k,l} = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{l=1}^{\infty} i^k j^l P_{i,j}, \quad (1.59)$$

em que  $i$  é o número de unidades no polímero oriundas de um dos monômeros e  $j$  é o número de unidades oriundas do outro [19, 30].

A técnica dos momentos pode ser aplicada, por exemplo, ao sistema cujo mecanismo encontra-se na Equação (1.25). Ao se multiplicarem as EDOs referentes a cada  $P_i$  da Equação (1.27) pela sua respectiva potência  $i^k$ , têm-se as novas equações

$$\begin{aligned} \frac{d i^k P_1}{d\tau} &= -i^k P_1 \\ \frac{d i^k P_i}{d\tau} &= -i^k P_i + i^k P_{i-1}, \quad i = 2, 3, \dots \end{aligned} \quad (1.60)$$

As condições iniciais também podem ser multiplicadas por  $i^k$ :

$$\begin{aligned}
1^k P_1(0) &= 1^k P_{tot} = P_{tot} \\
i^k P_i(0) &= i^k 0 = 0
\end{aligned}
\tag{1.61}$$

A soma das EDOs da Equação (1.60) para todo valor de  $i = 1, 2, 3, \dots$  é

$$\begin{aligned}
\frac{d \sum_{i=1}^{\infty} i^k P_i}{d\tau} &= - \sum_{i=2}^{\infty} i^k P_i + \sum_{i=1}^{\infty} i^k P_{i-1} \\
\Leftrightarrow \frac{d \lambda_k}{d\tau} &= -\lambda_k + \sum_{i=2}^{\infty} i^k P_{i-1}
\end{aligned}
\tag{1.62}$$

O último somatório na Equação (1.62) é equivalente a

$$\sum_{i=2}^{\infty} i^k P_{i-1} = \sum_{i=1}^{\infty} (i+1)^k P_i
\tag{1.63}$$

Este somatório pode ser relacionado aos momentos, dependendo do valor de  $k$  :

$$\begin{aligned}
k = 0 &\Rightarrow \sum_{i=1}^{\infty} (i+1)^k P_i = \sum_{i=1}^{\infty} P_i = \lambda_0 \\
k = 1 &\Rightarrow \sum_{i=1}^{\infty} (i+1)^k P_i = \sum_{i=1}^{\infty} (i+1) P_i = \lambda_1 + \lambda_0 \\
k = 2 &\Rightarrow \sum_{i=1}^{\infty} (i+1)^k P_i = \sum_{i=1}^{\infty} (i+1)^2 P_i = \lambda_2 + 2\lambda_1 + \lambda_0
\end{aligned}
\tag{1.64}$$

Conseqüentemente, as equações para os momentos de ordens 0, 1 e 2 ficam, para este sistema de polimerização,

$$\begin{aligned}
\frac{d\lambda_0}{d\tau} &= 0 & , & \lambda_0(0) = P_{tot} \\
\frac{d\lambda_1}{d\tau} &= \lambda_0 & , & \lambda_1(0) = P_{tot} \\
\frac{d\lambda_2}{d\tau} &= (2\lambda_1 + \lambda_0) & , & \lambda_2(0) = P_{tot}
\end{aligned}
\tag{1.65}$$

A solução do sistema da Equação (1.65) em termos de  $\tau$  encontra-se na Equação (1.66).

$$\begin{aligned}
\lambda_0 &= P_{tot} \\
\lambda_1 &= P_{tot}(1 + \tau) \\
\lambda_2 &= P_{tot}(1 + 3\tau + \tau^2)
\end{aligned}
\tag{1.66}$$

As equações para os momentos da distribuição de tamanho de cadeia podem ser obtidas ao se multiplicarem as equações dos balanços de massa por  $i^k$  e ao se realizar o somatório de todas elas. Entretanto, pode ser necessário algum algebrismo para que estes apareçam explicitamente. Para sistemas de polimerização com balanços mais complicados, as equações dos momentos podem ser obtidas através do uso de funções geratrizes [25, 30].

### **A reconstrução da distribuição**

A reconstrução da distribuição através de seus momentos baseia-se na hipótese de que se conhece a forma da distribuição, mas seus parâmetros são desconhecidos e devem ser determinados através do conhecimento dos momentos. Suponha-se que são conhecidos os momentos  $\lambda_0$  e  $\lambda_1$  de uma DTC de um polímero. Se também se supõe que a DTC do polímero é a DTC de Schulz-Flory, dada pela Equação (1.13), tem-se que o seu momento de ordem zero é

$$\begin{aligned}
\lambda_0 &= \sum_{i=1}^{\infty} P_i = \sum_{i=1}^{\infty} P_{tot} p^{i-1} (1-p) \\
&= P_{tot} (1-p) \sum_{i=1}^{\infty} p^{i-1} = P_{tot}
\end{aligned}
\tag{1.67}$$

O momento de ordem um é dado por

$$\begin{aligned}
\lambda_1 &= \sum_{i=1}^{\infty} iP_i = \sum_{i=1}^{\infty} iP_{tot} p^{i-1} (1-p) \\
&= P_{tot} (1-p) \sum_{i=1}^{\infty} i p^{i-1} \\
&= \lambda_0 \left( \frac{1}{1-p} \right)
\end{aligned}
\tag{1.68}$$

A partir das Equações (1.67) e (1.68), conclui-se que, para uma distribuição de Schulz-Flory,  $P_{tot} = \lambda_0$  e  $p = (\lambda_1 - \lambda_0)/\lambda_1$ . Então, se  $\lambda_0$  e  $\lambda_1$  forem obtidos através do método dos momentos ou experimentalmente, é conhecida também a distribuição de Schulz-Flory que possui momentos  $\lambda_0$  e  $\lambda_1$ .

Contudo, a DTC procurada pode não ser parecida com a de Schulz-Flory, e pode necessitar de um maior número de momentos para ser descrita adequadamente. Nestes casos, deve-se utilizar uma distribuição hipotética descrita por mais parâmetros. Uma vez que o procedimento de reconstrução pode falhar se a distribuição "real" for pouco simétrica ou se apresentar multimodalidade [25, 37], geralmente deve-se usar um número razoável de momentos para a reconstrução da DTC.

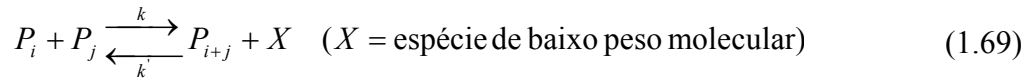
O fato de a reconstrução da DTC ser difícil em alguns sistemas de polimerização em que há efeito gel e multimodalidade levou ao desenvolvimento de técnicas como a de fracionamento numérico [45, 46]. Esta técnica baseia-se na segregação numérica da população de cadeias poliméricas em subpopulações, ou "gerações". Em alguns problemas, por exemplo, os elementos de cada subpopulação possuem tamanhos de cadeia de ordens muito diferentes, e a DTC reconstruída com os primeiros momentos não descreve bem a DTC "real" em todo o domínio dos tamanhos de cadeia. Assim, propõe-se que o método dos momentos seja aplicado a cada uma destas gerações, e não

à distribuição inteira. A cada geração é atribuído um conjunto de momentos, e o procedimento de reconstrução é aplicado a cada uma delas; cada geração possui, então, uma DTC que a descreva. Conhecidas as distribuições individuais das gerações, a distribuição total é obtida ao se somarem as distribuições individuais, devidamente ponderadas pela quantidade de polímero existente em cada geração [45].

### O problema do fechamento

Para alguns mecanismos, as equações utilizadas para se calcularem os momentos dependem de outros momentos de ordem superior que não são conhecidos. Diz-se que estas equações de momentos não são fechadas [25].

Para uma polimerização reversível em etapas de um monômero bifuncional (como um  $\alpha$ -hidroxi-ácido), representada por



o balanço de massa é, para um processo isotérmico e em batelada,

$$\frac{dP_i}{dt} = \frac{k}{2} \left( \sum_{n=1}^{\infty} P_n P_{i-n} \right) - k P_i \sum_{n=1}^{\infty} P_n - k' X (i-1) P_i + 2k' X \sum_{n=i+1}^{\infty} P_n \quad (1.70)$$

Pode-se mostrar que [25] as equações dos momentos, para as EDOs representadas pela Equação (1.70), são

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_0}{dt} &= -\frac{k}{2} (\lambda_0)^2 + k' X (\lambda_1 - \lambda_0) \\ \frac{d\lambda_1}{dt} &= 0 \\ \frac{d\lambda_2}{dt} &= k (\lambda_1)^2 - \frac{k' X}{3} (\lambda_3 - \lambda_1) \end{aligned} \quad (1.71)$$

em que se nota que a EDO para o momento de ordem 2 depende do momento de ordem 3. Neste caso, deve-se buscar uma equação algébrica de fechamento, que relacione o momento de ordem 3 aos momentos de ordem zero e um. Ao se admitir que a distribuição  $P_i$  pode ser expandida em uma série de polinômios de Laguerre – cujos coeficientes dependem dos momentos – qualquer momento pode ser calculado em termos dos outros momentos. Pode-se calcular a expressão do momento de ordem três e truncá-la, de forma que se obtém a aproximação [25, 47]

$$\lambda_3 \approx \frac{\lambda_2}{\lambda_0 \lambda_1} (2\lambda_2 \lambda_0 - \lambda_1^2) \quad (1.72)$$

Com a Equação (1.72), é possível resolver o sistema da Equação (1.71). O problema da Equação (1.71) também pode ser resolvido através do uso de outras regras de fechamento, que admitem previamente outras formas para a DTC [14]. Momentos de ordem superior também podem ser calculados em problemas nos quais não há fechamento, ao se admitir que a seqüência de momentos pode ser aproximada por uma função contínua, obtida pelo método da colocação ortogonal [23]. Observa-se que o fechamento só é possível se, neste caso, se admite que a DTC é descrita adequadamente por uma certa expansão funcional, o que nem sempre é verdade.

Desta forma, mostraram-se várias estratégias para a obtenção da distribuição de cadeia, cada qual mais adequada a um tipo de sistema de polimerização. Procura-se, com estas técnicas, e quando necessário, contornar-se o grande problema da modelagem de reações de polimerização – o grande número de equações de balanço, que, em geral, não possuem solução analítica. Entretanto, a obtenção da DTC pode ser trabalhosa mesmo com o uso destas técnicas. Por isto, parece interessante procurar características matemáticas úteis destes modelos sem a resolução de suas equações, mas através de sua análise.

## CAPÍTULO 2 – A ESTRUTURA E ANÁLISE MATEMÁTICA DA CINÉTICA DE REAÇÕES QUÍMICAS

O objetivo deste capítulo é a apresentação de sínteses de alguns trabalhos em que se propuseram análises de modelos de sistemas cinéticos (com maior ou menor grau de generalidade). Estas análises baseiam-se na busca de certas propriedades matemáticas destes modelos que podem ser estudadas sem a resolução de suas equações. Mostram-se também alguns resultados que provêm destas análises, bem como alguns pontos em comum abordados pelos diferentes autores.

### **2.1 - A cinética química formal**

Às numerosas observações experimentais das características dinâmicas e de equilíbrio de muitos tipos de reações químicas seguiram-se esforços para a descrição e previsão estas características matematicamente. Os primeiros autores de trabalhos deste tipo consideravam uma cinética química (relacionada a um sistema reacional específico) como definida na seguinte frase:

*"Uma cinética química define a variação da composição de um sistema químico com o tempo." [48]*

Houve, ainda, autores que fizeram distinção entre a cinética pura, tipicamente estudada pelos químicos, e a cinética aplicada, tipicamente estudada pelos engenheiros químicos:

*"A cinética de reações pura diz respeito à dinâmica destas mudanças [de concentração] e aos mecanismos e taxas de reação, enquanto a cinética de reações aplicada considera o que acontece quando as equações resultantes são resolvidas dentro das condições físicas de um tipo de reator em particular." [49]*

Não se tardou a notar que havia classes de sistemas químicos descritos por equações que guardavam entre si certo grau de semelhança. Isto levou alguns a imaginarem a possibilidade de construção de estruturas lógico-matemáticas que



descrevessem, de forma generalizada, um grande número de sistemas químicos, ou talvez todos eles. Uma estrutura, neste texto, significa um conjunto de definições e equações que representem classes de sistemas químicos.

Desta forma, ao examinar a estrutura do sistema, alguns autores esperavam, sem resolver os balanços de massa para um conjunto específico de parâmetros, inferir sobre a dinâmica ou o equilíbrio deste sistema. Assim como se criou um ramo da Mecânica em que se analisavam as estruturas de seus sistemas – a Mecânica Racional –, procurou-se subdividir a cinética química em "experimental" e "formal":

*"Pode ser útil introduzir o termo 'cinética química formal' para denotar o segmento da filosofia natural que trata dos aspectos da cinética química que são independentes da natureza específica das substâncias que tomam parte em uma reação." [20]*

Entre as vantagens mais óbvias de se construir uma estrutura geral para a análise do comportamento de sistemas químicos está o fato de que as conclusões obtidas são válidas para todos os sistemas que ela compreende. Além disso, o entendimento de tais estruturas genéricas pode ser um auxílio valioso para o planejamento adequado de experimentos e para a preparação de programas computacionais que forneçam as soluções dos balanços de massa do sistema. Estas conclusões podem ser obtidas sem que necessariamente se resolvam os balanços de massa. No entanto, a análise não provê as soluções para modelos específicos e nem este é o seu objetivo; mas pode ser útil para o estudo da estabilidade e da convergência dos métodos utilizados para a resolução do modelo, por exemplo.

Entender-se o comportamento de sistemas complexos é importante, por exemplo, para o projeto de processos e para a predição do comportamento destes processos quando as variáveis de processo são mudadas [50]. A elaboração de tais estruturas depende, contudo, de algumas etapas anteriores no estudo da cinética de reações, como indica a Figura (2.1).

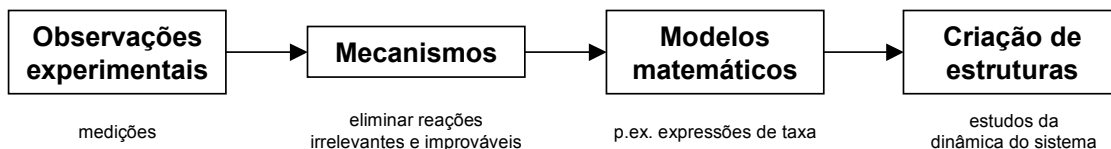


Figura (2.1) – Os vários aspectos de estudos da Cinética Química.

Em uma estrutura geral que represente sistemas com cinética de primeira ordem, por exemplo, deve-se mencionar que os balanços de massa para estes sistemas obedecem a um sistema de EDOs lineares [50, 51]

$$\frac{d\alpha}{dt} = K\alpha. \quad (2.1)$$

Um dos objetivos de tais estudos é, ainda, a previsão comportamentos cinéticos que estejam de acordo com a Termodinâmica. Se for considerada a estrutura dos sistemas de primeira ordem em que só há reações reversíveis entre as espécies, mais a condição de balanceamento detalhado – oriunda de considerações termodinâmicas e que será discutida posteriormente –, foi possível escrever a importante conclusão [17, 50, 51]:

*"As concentrações das espécies de sistemas reacionais fechados que apresentam cinética de primeira ordem e reações reversíveis não oscilam com o tempo."*

Assim como os trabalhos que tratam dos sistemas de cinética de primeira ordem, há trabalhos que tratam de análises profundas das propriedades de outros sistemas reacionais específicos, cujos balanços de massa possuem determinada forma. Em outros trabalhos, são propostas estruturas aplicáveis a todo tipo de reação química [48, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62] e são apresentadas conclusões menos específicas, mas não menos relevantes. A Figura (2.2) mostra a abrangência de cada uma das estruturas.

Nesta segunda classe de trabalhos, os autores importaram algumas noções da Análise Matemática para a Cinética Química para a construção de tais estruturas. Ao considerarem entidades físicas como elementos de conjuntos, definiram também relações entre estes elementos. Moléculas foram consideradas como relações entre os elementos de um conjunto de átomos; complexos (os lados esquerdo e direito das

reações) foram considerados como relações entre moléculas; e reações foram consideradas como relações entre complexos. A natureza destes conjuntos e das relações entre seus elementos permitiu-lhes fazer observações sobre a dependência linear de balanços de massa [49] ou sobre a dinâmica do sistema [53, 58], sem mesmo escrever os balanços de massa específicos destes sistemas.

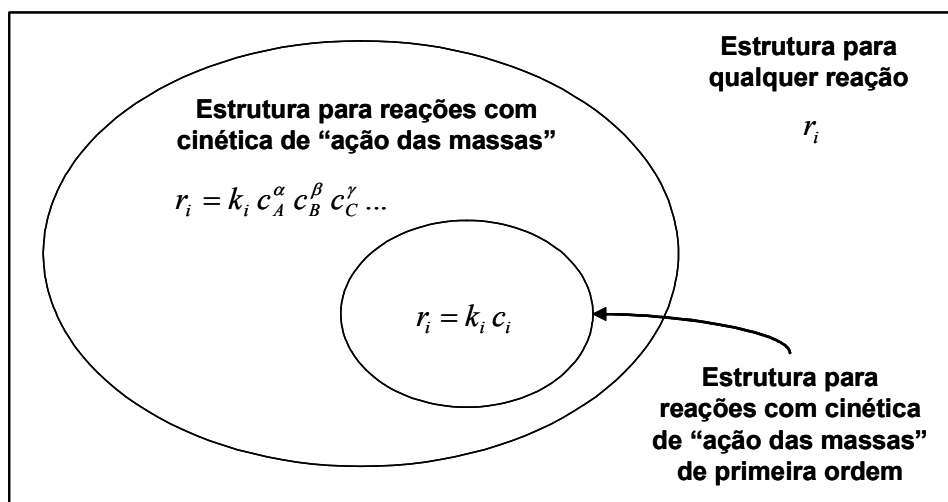


Figura (2.2) – Representação da abrangência das diferentes estruturas propostas para o estudo da cinética de reações.

## 2.2 - A estrutura matemática da cinética de reações

### 2.2.1 – O tratamento axiomático de sistemas reacionais [48, 50]

Ao se observar experimentalmente o comportamento dos sistemas reacionais, é possível a proposição alguns axiomas para a construção de uma estrutura para a cinética destes sistemas. Todas as estruturas matemáticas de sistemas cinéticos fechados com  $n$  espécies (sendo  $a_i$  a massa de cada espécie) químicas devem obedecer aos seguintes cinco axiomas:

1) A massa total se conserva, ou seja,

$$\sum_{i=1}^n a_i = \text{constante} \quad (2.2)$$

2) As concentrações são não-negativas:

$$a_i \geq 0. \quad (2.3)$$

3) A taxa de variação das massas é função contínua de todas as massas:

$$\frac{da_i}{dt} = f_i(a_1, a_2, \dots, a_n). \quad (2.4)$$

Os balanços de massa das espécies do sistema podem ser escritos na forma vetorial

$$\frac{d\mathbf{a}}{dt} = \mathbf{f}(\mathbf{a}), \quad (2.5)$$

em que  $\mathbf{a} = [a_1, \dots, a_n]^T$  é o vetor coluna que contém as concentrações das espécies e  $\mathbf{f} = [f_1, \dots, f_n]^T$  contém as taxas de reação.

Utilizando-se os três axiomas anteriores, é possível mostrar-se que o sistema possui (ao menos) um ponto de equilíbrio (ou ponto fixo no tempo), com o uso do teorema do ponto fixo de Brouwer. A existência de pontos de equilíbrio não significa por si só, contudo, que o sistema convergirá para um destes pontos. Há uma composição  $\mathbf{a}^*$ , correspondente a um ponto de equilíbrio, que não muda com o tempo, ou seja, em  $\mathbf{a}^*$ ,

$$\frac{d\mathbf{a}^*}{dt} = \mathbf{f}(\mathbf{a}^*) = \mathbf{0}. \quad (2.6)$$

4) No ponto de equilíbrio, as taxas de transformação entre duas espécies quaisquer são exatamente iguais. Esta condição é conhecida como reversibilidade microscópica (ou, no caso da cinética, como balanceamento detalhado), a qual, de certa forma, concilia os modelos cinéticos e algumas observações termodinâmicas sobre o sistema.

5) Existe uma função de Liapunov apropriada para as equações diferenciais que representam a evolução dinâmica do sistema reacional. A existência desta função assegura a estabilidade dos pontos de equilíbrio e a convergência do sistema para um ponto de equilíbrio, para qualquer condição inicial. Para sistemas reacionais isotérmicos, a energia livre de Gibbs é uma função de Liapunov. A entropia é uma função de Liapunov para sistemas adiabáticos. Porém, não necessariamente estas funções da Termodinâmica Clássica serão funções de Liapunov para qualquer sistema químico.

Apesar de este axioma impor a estabilidade dos pontos de equilíbrio do sistema, existem sistemas reacionais idealizados cujos pontos de equilíbrio podem não exibir esta estabilidade. Como exemplo, pode-se citar o sistema com autocatálise descrito pela reação



Os balanços de massa para este sistema fechado são

$$\begin{cases} \frac{da_1}{dt} = -ka_1a_2 \\ \frac{da_2}{dt} = ka_1a_2 \end{cases}. \quad (2.8)$$

Pode-se mostrar que, se o ponto fixo  $(a_1, a_2) = (1, 0)$  sofre uma pequena perturbação, a composição tende a atingir o ponto fixo estável  $(a_1, a_2) = (0, 1)$ .

Porém, a existência de funções de Liapunov não é suficiente para se determinarem os caminhos de reação, mas só para se garantir a convergência para os pontos de equilíbrio. Ou seja, a função de Liapunov representada pela energia livre de Gibbs não proíbe, por si só, caminhos de reação que sejam inconsistentes com as outras funções de Liapunov, isto é, que estejam relacionados ao mesmo tempo a uma diminuição da energia livre de Gibbs e a um aumento de uma outra função de Liapunov [50].

### 2.2.2 – Os prolegômenos da análise de reações químicas [20, 49, 52, 63]

Os conceitos de Álgebra Linear mostram-se bastante convenientes para consolidar a análise da estrutura de um sistema químico. O conceito de espaço vetorial pode ser aplicado à Cinética Química, por exemplo, ao se considerar um espaço das espécies químicas envolvidas em determinada reação [20, 49, 52], de forma que estas espécies químicas passem a possuir uma representação matemática.

Seja um sistema reacional em que ocorrem reações entre espécies químicas que contêm apenas átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio. Cada espécie pode ser considerada como uma "combinação linear" destes tipos de átomos, ou seja,  $CO_2$  é o resultado da combinação linear  $1 \times C + 0 \times H + 2 \times O$ . Os coeficientes das combinações lineares que representam as espécies químicas são sempre números inteiros. Além disso, assim como no espaço  $R^2$   $[1,1]^T$  e  $[1,2]^T$  são vetores diferentes,  $CO_2$  e  $CH_2O$  são "vetores" distintos no espaço de espécies. Ainda considerando este espaço, percebe-se que  $CO_2$ ,  $H_2O$  e  $H_2CO_3$  são espécies "linearmente dependentes", uma vez que a operação de "soma" entre  $CO_2$  e  $H_2O$  resulta na espécie  $H_2CO_3$  [63].

Para que o conjunto de espécies químicas formadas pela combinação linear de átomos seja um espaço vetorial, um de seus elementos deste espaço deve ser o zero ou elemento neutro. Este elemento é a "espécie trivial", com zero átomos, que para o exemplo mencionado acima seria equivalente à combinação linear  $0 \times C + 0 \times H + 0 \times O$ . O total de espécies moleculares formadas a partir de  $C$ ,  $O$  e  $H$  forma, então, um espaço vetorial de dimensão igual a três, uma vez que são três os elementos de sua base [63].

A aplicação de conceitos matemáticos abstratos à cinética permite até mesmo a representação de espécies que não existem, se assim for vantajoso: apesar de a espécie  $C_{31}O_{23}$  não possuir necessariamente um significado químico, esta substância faz parte do espaço de espécies considerado, uma vez que é obtida pela combinação linear  $31 \times C + 0 \times H + 23 \times O$ . Desta forma, infinitas substâncias podem ser formadas a partir de combinações lineares dos elementos da "base" deste espaço, que é formada, neste caso, pelos átomos  $C$ ,  $O$  e  $H$  [63].

De modo genérico, pode-se definir uma espécie molecular  $A_s$  como uma entidade da forma [52]

$$A_s = \sum_{t=1}^T \beta_s^t B_t, \quad (2.9)$$

em que  $\beta_s^t$  é um número inteiro maior que zero e é o elemento da matriz  $\beta$  localizado na linha  $s$  e na coluna  $t$ . Os símbolos  $B_t$ , para  $t = 1, 2, \dots, T$  representam os elementos químicos ou espécies atômicas,  $T$  sendo o número de elementos presentes no sistema a ser estudado. Para o sistema em que ocorre a reação  $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ , em que estão envolvidos os átomos  $H$  e  $O$  e as três espécies  $H_2$ ,  $O_2$  e  $H_2O$  [63], temos

$$\begin{bmatrix} H_2 \\ O_2 \\ H_2O \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \\ 2 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} H \\ O \end{bmatrix} = \beta \begin{bmatrix} H \\ O \end{bmatrix}, \quad (2.10)$$

sendo que, neste caso,  $T = 2$ .

Se todos os  $\beta_s^t$  associados a uma espécie forem nulos, tem-se a "espécie nula" ou "espécie trivial". A Equação (2.9) permite a definição de uma "pseudo-espécie", a qual apresenta um ou mais de seus  $\beta_s^t$  negativos [52].

Utilizando as definições anteriores, é possível enunciar o seguinte teorema [52].

*Teorema: o conjunto de todas as espécies moleculares formadas a partir das espécies atômicas  $B_1, \dots, B_T$  constitui um espaço vetorial  $U_T$  de dimensão  $T$  sobre o conjunto dos números inteiros. ■*

É possível verificar-se que este conjunto de espécies moleculares possui todas as propriedades de um espaço vetorial, no qual a operação de soma "+" de duas espécies  $A_s$  e  $A_s$ , é definida por [52]

$$A_s + A_{s'} = \sum_{t=1}^T (\beta_s^t + \beta_{s'}^t) B_t, \quad (2.11)$$

e a operação de multiplicação " $\times$ " por um número inteiro  $\gamma$ , definida por:

$$\gamma \times A_s = \sum_{t=1}^T (\gamma \beta_s^t) B_t. \quad (2.12)$$

Um outro exemplo da aplicação de tais conceitos de Álgebra Linear à Cinética Química é a definição da independência linear de reações químicas. Quando um conjunto de reações é linearmente independente, não há forma de se expressar qualquer uma das reações envolvidas como combinação linear das outras [49].

Propõe-se, por exemplo, que as duas etapas que constituem a reação global  $2NO + 2H_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$  [17], ou seja,



sejam representadas sob uma forma vetorial "simbólica", na qual cada linha do vetor resultante da multiplicação representa uma das reações químicas, com coeficientes estequiométricos negativos atribuídos aos reagentes [49]:

$$\begin{bmatrix} -2 & -1 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & -1 & 2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} NO \\ H_2 \\ N_2 \\ H_2O_2 \\ H_2O \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}. \quad (2.14)$$

O posto da matriz na Equação anterior é igual a 2, que é também o número total de reações. A igualdade entre o posto desta matriz e o total de reações caracteriza a independência linear do conjunto de reações químicas [49].



A importância de se conhecer o número de reações linearmente independentes consiste na possibilidade de se reduzir o número de equações de balanço a serem resolvidas. Se há  $R$  reações independentes e  $S$  espécies  $B_1 \dots B_S$  envolvidas nestas equações, sendo que  $R \leq S$ , os  $S$  balanços de massa de cada espécie podem ser escritos em termos dos  $R$  graus de avanço de cada reação. A dependência linear de reações pode, ainda, ser detectada experimentalmente, através de medidas das concentrações das espécies envolvidas em vários instantes de tempo [49].

Assim, as  $R$  reações químicas que ocorrem no sistema podem ser consideradas como relações entre estas espécies moleculares. Mais especificamente, uma reação  $R_r$  é considerada como um funcional linear [52] dado por

$$R_r = \sum_{s=1}^S \alpha^s A_s, \quad r = 1, \dots, R, \quad (2.15)$$

em que  $\alpha^s$  são os coeficientes estequiométricos, que são positivos para os produtos e negativos para os reagentes. Se todos os  $\alpha^s$  são nulos, tem-se a "reação trivial". Se  $\sum_{s=1}^S \alpha^s \beta_s^t = 0$ , tem-se a chamada "reação própria", em que há balanceamento dos átomos [52].

Pode-se definir uma operação de "soma" entre estes objetos matemáticos chamados reações. Esta operação, denominada "+", é dada por

$$R_r + R_{r'} = \sum_{s=1}^S (\alpha_r^s + \alpha_{r'}^s) A_s. \quad (2.16)$$

Nota-se que a operação de soma entre reações definida na Equação (2.16) é diferente da soma entre espécies, definida na Equação (2.11). A outra operação definida para as reações é a de multiplicação de uma reação por um escalar (real), representada por "×" [52]:

$$\gamma \times R_r = \sum_{s=1}^S (\gamma \alpha_r^s) A_s . \quad (2.17)$$

Desta forma, o conjunto de todas as reações possíveis sobre um dado conjunto de espécies  $\{A_s\}$ ,  $s = 1, \dots, S$  é um espaço vetorial  $V$  de dimensão  $R$  sobre o campo dos números inteiros. O conjunto de todas as reações possíveis, nesta interpretação formal do sistema químico, é o conjunto de todos os funcionais lineares definidos na Equação (2.15) possíveis para um determinado sistema químico – e não o conjunto de todas as reações quimicamente plausíveis para o sistema [52].

A partir destas definições, é possível escrever um teorema [52]:

*Teorema: as reações sobre o conjunto das espécies  $\{A_s\}$  estão em um subespaço de  $V$  cuja dimensão é  $(S - T')$ , em que  $T'$  é a dimensão do subespaço de  $U_T$  em que se encontra o conjunto  $\{A_s\}$ . ■*

Este teorema possui uma consequência direta [52]:

*Corolário: pode haver, no máximo,  $S - 1$  reações entre  $S$  espécies (moleculares) não-triviais para  $T' > 1$ , a não ser que todos os  $\beta_s^t$  sejam iguais a zero. ■*

Conforme já havia sido comentado em trabalhos anteriores [49], é possível mostrar que um dos conjuntos de reações linearmente independentes do sistema é suficiente para descrever sua cinética [52]:

*Teorema: as mudanças de composição de um sistema químico regido pelo conjunto de reações  $\{R_r\}$ ,  $r = 1, \dots, R$ , podem ser completamente descritas por um subconjunto de reações independentes. ■*

Uma vez propostos os rudimentos da estrutura de sistemas químicos, foi um passo natural tentar expandir-se esta estrutura de forma a se definirem algumas propriedades de equilíbrio através de conceitos termodinâmicos. Uma estrutura

admissível para um sistema químico deve levar em conta algumas questões de cunho termodinâmico, como a existência e estabilidade de pontos de equilíbrio [48]. Assim, pode-se definir que a reação própria  $\sum_{s=1}^S \alpha^s A_s = 0$  irá ao equilíbrio quando [52]

$$\sum_{s=1}^S \alpha^s \ln(c^s) = \chi, \quad (2.18)$$

em que  $\chi$  é uma constante que depende somente de variáveis termodinâmicas como temperatura e pressão. A Equação (2.18) é a condição de equilíbrio termodinâmico em um sistema ideal (em que a fração molar  $c^s$  é igual à atividade da espécie  $s$ ), a qual pode ser descrita através dos potenciais químicos, ou seja,

$$\sum_{s=1}^S \alpha^s \mu_s = 0. \quad (2.19)$$

As definições desta seção [20, 49, 52, 63] e os axiomas da seção anterior [48] são estruturas básicas e elementares para a interpretação matemática de qualquer tipo de reação química, com definições e conclusões que, por vezes, se equivalem.

### 2.2.3 – A Cinética Geral de Ação das Massas

Nos trabalhos de que se trata nesta seção busca-se uma estrutura geral para a cinética de sistemas químicos, bem como salientar sua aplicação a um subconjunto importante dos sistemas reacionais: aqueles cujas expressões de taxa obedecem à "lei de ação das massas". A utilização de tais expressões nos balanços de massa é criticada por ser, às vezes, inconsistente com a Termodinâmica, mesmo que descreva bem o comportamento cinético. Apesar disto, este tipo de expressão de taxa é muito utilizado para descrever a cinética de numerosas reações [64].

Da mesma forma que em trabalhos anteriores [48], a construção desta estrutura inicia-se pela exposição de alguns axiomas. Diz-se que uma estrutura de sistemas químicos fechados com misturas ideais é consistente com a estequiometria e a termodinâmica se obedece aos seguintes quatro requerimentos [53]:

- 1) A expressão de taxa de cada reação elementar é da forma de ação das massas;
- 2) Os coeficientes estequiométricos são tais que a massa é conservada em cada reação elementar;
- 3) As constantes cinéticas nas expressões de taxa são restritas de tal forma que o princípio do balanceamento detalhado seja satisfeito;
- 4) Os coeficientes estequiométricos são números inteiros e não-negativos.

Então, um sistema que não obedeça a estes quatro axiomas simultaneamente não é considerado estritamente coerente com a realidade física. Porém, tenciona-se que a estrutura abstrata também permita a interpretação de sistemas idealizados. Um sistema possui cinética de ação das massas generalizada se somente a condição (1) for satisfeita.

Se a condição (2) não precisar ser satisfeita, sistemas abertos podem ser descritos por esta estrutura. E, em sistemas abertos, não há razões para se requerer que o comportamento cinético seja coerente com os requerimentos termodinâmicos dos sistemas fechados. Portanto, nestes sistemas, não é necessária a condição (3), a qual impõe que em cada reação de um sistema em equilíbrio, a taxa da reação no sentido direto é igual à taxa da reação no sentido inverso [53].

Para a exposição das idéias desta seção, algumas definições são necessárias:

*Espécies e espécies externas:* as reações ocorrem entre as espécies  $A_i$ , sendo que pode haver espécies externas  $B_i$ , cujas concentrações são consideradas constantes. O número de espécies é igual a  $m$  [53].

*Complexos:* os lados dos reagentes e os lados dos produtos em cada reação química. O número de complexos é igual a  $n$ . Matematicamente, um complexo é definido por [53]

$$C_j = \sum_{i=1}^m y_j^i A_i, \quad (2.20)$$

sendo que  $\mathbf{y}_j = [y_j^1 \quad y_j^2 \quad \dots \quad y_j^m]$  é o vetor do complexo  $C_j$ . Seus elementos são  $y_j^i$ , os coeficientes estequiométricos das espécies  $A_i$  no complexo  $C_j$ . Logo, as espécies que não aparecem no complexo  $C_j$  terão  $y_j^i = 0$ .

Estas definições estão ilustradas no exemplo da Figura (2.3).

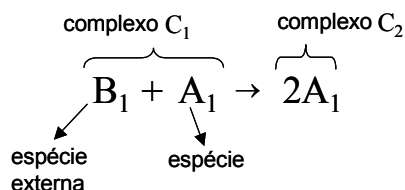


Figura (2.3) – Representação das reações químicas na estrutura proposta por Horn e Jackson [53].

*Espaço das espécies:* é aquele gerado por vetores do espaço de espécies, que possuem dimensão  $m$ . O vetor do espaço de espécies relacionado à espécie  $A_i$  é composto de zeros, exceto pelo elemento na posição  $i$ , que é igual a 1. Assim, o espaço das espécies é igual a  $V = R^m$  [53].

*Espaço dos complexos:* os  $n$  vetores que formam a base para este espaço são associados a cada complexo  $C_j$  - possuem todos os seus elementos iguais a zero, exceto pelo de índice  $j$ . O espaço dos complexos é  $W = R^n$  [53].

Pode-se mostrar que qualquer concentração que possa ser atingida pelo sistema pode ser representada como uma combinação linear dos vetores da base de  $V$ , ou seja, as concentrações atingíveis estão em um subespaço de  $V$ . Como as concentrações são sempre não-negativas, diz-se que o vetor  $c$  pertence a  $\bar{V}^+$ , que é o ortante positivo de  $V$ .

*Matriz dos complexos:* é aquela cujas colunas são os vetores dos complexos  $\mathbf{y}_j$ , ou seja:

$$\mathbf{Y} = \begin{bmatrix} y_1^1 & \dots & y_n^1 \\ \vdots & \dots & \vdots \\ y_1^m & \dots & y_n^m \end{bmatrix}. \quad (2.21)$$

A matriz  $\mathbf{Y}$  representa uma transformação linear do espaço dos complexos  $\mathcal{W}$  para o espaço das espécies  $\mathcal{V}$  [53].

*Vetor de formação das espécies:* é designado por  $\mathbf{f}$  e representa o lado direito do sistema de equações de balanços de massa, que são

$$\frac{d\mathbf{c}}{dt} = \mathbf{f}(\mathbf{c}) \quad (2.22)$$

O vetor  $\mathbf{f}$  tem a mesma dimensão de  $\mathbf{c}$ . Logo,  $\mathbf{f} \in \mathcal{V}$  [53].

*Vetor de formação de complexos:* pode-se escrever um "balanço de complexos" se a Equação (2.22) é multiplicada pela inversa da matriz  $\mathbf{Y}$ , isto é,

$$\frac{d\mathbf{Y}^{-1}\mathbf{c}}{dt} = \mathbf{Y}^{-1}\mathbf{f}(\mathbf{c}) = \mathbf{g}(\mathbf{c}). \quad (2.23)$$

O vetor  $\mathbf{g}(\mathbf{c})$  é chamado vetor de formação de complexos, e pode-se mostrar que  $\mathbf{g} \in \mathcal{W}$  [53].

*Vetor de reação elementar:* para uma reação escrita em termos de seus complexos, como  $C_j \rightarrow C_i$ , o vetor desta reação elementar é  $\mathbf{x} = \mathbf{y}_i - \mathbf{y}_j$ . Ele é uma representação vetorial da variação dos coeficientes estequiométricos da reação [53].

*Taxas e matriz de taxas:* à reação  $C_j \rightarrow C_i$  está associada uma taxa  $r_{ij}$ , que é função de  $\mathbf{c}$ . A matriz de taxas  $\mathbf{R}(\mathbf{c})$  é constituída pelos elementos  $r_{ij}(\mathbf{c})$  e possui dimensões  $n \times n$  [53].

*Espaço estequiométrico:* é o espaço  $S$  (de dimensão  $s$ ), que é gerado por todos os vetores de reações elementares. Assim,  $S$  é um subespaço de  $V$ . Um vetor de reação é qualquer vetor contido em  $S$  [53].

*Sistema conservativo:* aquele em que há um vetor no complemento ortogonal de  $S$  ( $S^\perp$ ) que também esteja no ortante positivo  $V^+$ . Isto significa que para todo vetor  $\mathbf{v} \in S$  há um  $\bar{\mathbf{v}} \in S^\perp$  composto exclusivamente por elementos positivos (ou seja, excluindo elementos nulos), e, como os subespaços  $S^\perp$  e  $S$  são ortogonais,

$$\langle \bar{\mathbf{v}}, \mathbf{v} \rangle = 0. \quad (2.24)$$

Ou seja, alguma combinação linear entre os elementos de  $\mathbf{v}$  é igual a zero, o que diz que não "sobram" espécies em uma reação que envolva os complexos  $C_j$  e  $C_i$ , isto é, que existe alguma combinação linear dos coeficientes estequiométricos de uma reação tal que seu resultado seja nulo [53].

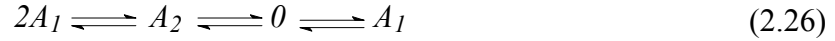
No sistema químico fechado representado pela reação



há dois complexos:  $C_1 = 2A_1$  e  $C_2 = A_2$ . Os vetores dos complexos são  $\mathbf{y}_1 = [2 \ 0]^T$  e  $\mathbf{y}_2 = [0 \ 1]^T$ . O único vetor de reação elementar é  $\mathbf{x} = \mathbf{y}_2 - \mathbf{y}_1 = [-2 \ 1]^T$ .

Neste caso, o espaço estequiométrico é formado por todos os múltiplos do vetor  $[-2 \ 1]^T$ , ou seja,  $S$  é uma linha no espaço  $R^2$ . O complemento ortogonal de  $S$  é o espaço formado pelos múltiplos do vetor  $[1 \ 2]^T$ , os quais são ortogonais aos múltiplos de  $[-2 \ 1]^T$ . Desta forma, pela Equação (2.24), pode-se classificar o sistema químico de (2.25) como conservativo.

Mas, se a mesma reação química ocorre em um sistema aberto, em que há alimentação e retirada das espécies do reator, esta estrutura permite escrever a "pseudo-reação"



em que as reações envolvendo o "complexo zero" representam a alimentação e a retirada de espécies. A semi-reação



representa a retirada da espécie  $A_1$  do meio, por exemplo. Para o sistema da Equação (2.26), têm-se quatro complexos:  $2A_1$ ,  $A_2$ ,  $0$  e  $A_1$ . Os vetores dos complexos serão

$$\mathbf{y}_1 = \begin{bmatrix} 2 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \mathbf{y}_2 = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \mathbf{y}_3 = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \mathbf{y}_4 = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}. \quad (2.28)$$

Os vetores das reações elementares serão

$$\mathbf{x}_1 = \mathbf{y}_2 - \mathbf{y}_1 = \begin{bmatrix} -2 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \mathbf{x}_2 = \mathbf{y}_3 - \mathbf{y}_2 = \begin{bmatrix} 0 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \mathbf{x}_3 = \mathbf{y}_4 - \mathbf{y}_3 = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}. \quad (2.29)$$

Um vetor ortogonal a  $\mathbf{x}_1$  é qualquer vetor da forma  $[a \ 2a \ b \ c]^T$ , e para  $a, b$  e  $c$  positivos este vetor contém exclusivamente elementos positivos. Já os vetores ortogonais a  $\mathbf{x}_2$  e  $\mathbf{x}_3$  têm as formas  $[a \ 0 \ b \ c]^T$  e  $[0 \ a \ b \ c]^T$ , que contêm elementos iguais a zero. Como não existe vetor ortogonal estritamente positivo para  $\mathbf{x}_2$  e também para  $\mathbf{x}_3$ , o sistema é não-conservativo. Na verdade, os sistemas com espécies externas e com o "complexo zero" não são necessariamente conservativos. A grande



vantagem da introdução do complexo zero é, contudo, a possibilidade da representação de sistemas abertos, conforme ocorre em vários tipos de reatores químicos [59].

*Simplex de reação*: formado pela interseção de  $V^+$  com o conjunto formado pela soma de todos os vetores  $\nu \in S$  à composição inicial  $c_0$ . Os vetores do simplex de reação com elementos não-negativos formam o simplex de reação positivo, ou seja, o conjunto de todas as concentrações atingíveis pelo sistema químico [53].

Estas definições, meramente baseadas em observações sobre a estequiometria e a cinética do sistema, também se aplicam ao exame do equilíbrio do sistema. Definem-se, então, para um determinado sistema químico:

*Conjunto de concentrações de equilíbrio*  $E$ : inclui todas as concentrações  $c \in V^+$  tais que  $f(c) = 0$  [53].

*Conjunto de concentrações em que há balanceamento dos complexos*  $C$ :  $c \in V^+$  tais que  $g(c) = 0$  [53].

*Conjunto de concentrações em que há balanceamento detalhado*  $D$ :  $c \in V^+$  tais que  $R(c) = R^T(c)$  (ou seja, a taxa de uma reação é igual à taxa da reação inversa) [53].

Pode-se notar que  $D \subset C \subset E$ .

*Sistema de ação das massas quase-termostático*: um sistema quase-termostático com respeito a um vetor  $a \in V^+$  é aquele em que as concentrações de equilíbrio obedecem à restrição

$$\begin{aligned} & [\ln(c_1) \ \ln(c_2) \ \dots \ \ln(c_m)] - [\ln(a_1) \ \ln(a_2) \ \dots \ \ln(a_m)] = \\ & \ln(c) - \ln(a) \in S^\perp. \end{aligned} \tag{2.30}$$

Esta restrição está diretamente relacionada à condição de equilíbrio termodinâmico

$$\sum(\text{coef. estequiométrico}) \cdot (\text{potencial químico}) = 0, \quad (2.31)$$

sendo que  $\mathbf{a}$  seria como o estado padrão da definição do potencial químico, o qual é função de  $\ln(\mathbf{c})$  em sistemas ideais [53]. Esta é uma formulação mais abstrata da condição de equilíbrio termodinâmico encontrada em outros trabalhos de cinética química formal [52].

*Sistema de ação das massas quase-termodinâmico:* existe  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{a} \in V^+$  tal que

- a) o sistema é quase-termostático com relação a  $\mathbf{a}$ ;
- b) para todo  $\mathbf{c} \in V^+$ , e se  $\mathbf{c}$  não é uma concentração de equilíbrio,

$$(\ln(\mathbf{c}) - \ln(\mathbf{a})) \cdot \mathbf{f}(\mathbf{c}) < 0, \quad (2.32)$$

A condição b) é uma medida de espontaneidade da reação, relacionada à condição  $\Delta G < 0$  [53].

Estas características "termodinâmicas" do sistema químico são úteis para se obter as seguintes conclusões [53]:

*Lema:* se um sistema de ação das massas é quase-termostático com relação a  $\mathbf{a}$ , então cada simplex de reação contém precisamente uma concentração de equilíbrio  $\mathbf{c}^*$ , em que  $\mathbf{f}(\mathbf{c}^*) = \mathbf{0}$ . ■

*Lema:* se um sistema de ação das massas é quase-termodinâmico, então qualquer caminho de reação  $\mathbf{c}(t)$  que se origina em uma concentração  $\mathbf{c}_0$  em  $V^+$  permanece no simplex de reação positivo que contém  $\mathbf{c}_0$ . Além disso,

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \mathbf{c}(t) = \mathbf{c}^*, \quad (2.33)$$

em que  $c^*$  é a concentração de equilíbrio única, a qual está no simplex de reação positivo. ■

Ou seja, se o sistema é quase-termodinâmico, garante-se que o modelo dinâmico não levará à predição de mais de um ponto de equilíbrio e que o sistema químico convergirá para o ponto de equilíbrio único. Procurou-se, contudo, se havia alguma outra característica apresentada pelos sistemas químicos tal que ela implicasse serem estes quase-termodinâmicos. O próximo teorema trata desta questão [53].

*Teorema: se um sistema de ação das massas tem os complexos balanceados (ou seja,  $g(c) = 0$ ) em uma concentração  $a$  no ortante positivo do espaço das espécies, então o sistema é quase-termodinâmico com respeito a  $a$ . Além disto, o sistema tem os complexos balanceados em todas as concentrações de equilíbrio e é, portanto, um sistema de ação das massas com os complexos balanceados. ■*

A importância deste teorema reside no fato de que se um sistema cinético é quase-termodinâmico, certas propriedades de estabilidade global para a dinâmica química deste estão asseguradas. É possível, então, que se façam inferências sobre a dinâmica química, que não exibirá certos fenômenos exóticos como oscilações sustentadas ou biestabilidade [54].

### **A deficiência de um mecanismo**

O balanceamento dos complexos em uma rede de reações mostrou-se ser um atributo cuja consequência era ser o sistema em questão quase-termodinâmico, o que significa não possuir fenômenos dinâmicos "exóticos". Nota-se que a condição de balanceamento dos complexos é mais "fraca" que a do balanceamento detalhado.

Assim, investigaram-se também as condições necessárias e suficientes para que os complexos de um mecanismo sejam balanceados. Para estes estudos foi necessária a elaboração de mais algumas definições.

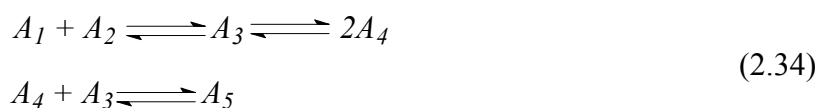
*Sistema cinético:* é uma coleção contendo os seguintes objetos [54].

- um conjunto finito  $M$  que contém todas as espécies, com  $m \geq 1$  elementos;
- um conjunto finito  $N$  que contém todos os complexos, com  $n \geq 2$  elementos;
- o espaço das espécies  $V = R^m$ ;
- o espaço dos complexos  $W = R^n$ ;
- a matriz de complexos  $Y$ , sendo que  $Y : W \rightarrow V$ ;
- o conjunto não-vazio  $\Gamma$ , que é o domínio do sistema cinético ( $\Gamma \subset \bar{V}^+$ );
- a matriz de taxas  $R$ , de dimensões  $n \times n$ , e com elementos  $r_{ij}$ .

*Mecanismo*: é o conjunto de pseudo-reações, para sistemas abertos e fechados [58].

*Sistema (ou subsistema) cinético reversível*: aquele em que todos os complexos são ligados através de reações reversíveis [54].

*Sistema (ou subsistema) cinético fracamente reversível*: aquele em que todos os complexos estão ligados por reações reversíveis ou irreversíveis, mas em que, se "partindo" de um complexo, sempre é possível "voltar-se" a ele através de reações entre os outros complexos. Todos os complexos ligados desta maneira formam as classes de ligação do sistema. Por exemplo, o sistema [60]



é reversível, enquanto o sistema



é somente fracamente reversível. Nota-se que a reversibilidade implica reversibilidade fraca.

*Classe de ligação em um mecanismo:* um conjunto de complexos que têm a propriedade de todos os complexos do conjunto serem ligados entre si (diretamente ou indiretamente, sem considerar a direção das setas), e de nenhum destes complexos ser ligado a qualquer outro fora deste conjunto. [58]

Para o mecanismo da Equação (2.35), o número de classes de ligação é  $l = 2$ .

*Deficiência de um mecanismo:* a deficiência é definida por  $\delta = n - l - s$ , em que  $n$  é o número de complexos,  $l$  o número de classes de ligação e  $s$  a dimensão do espaço estequiométrico  $S$  ( $s$  mede o número de reações linearmente dependentes). A deficiência é uma quantidade não-negativa [54, 58]

O mecanismo da Equação (2.35) possui  $n = 5$  complexos ( $2A_1, A_2, A_2 + A_3, A_4$  e  $A_5$ ). Os vetores de reações elementares associados a este mecanismo são

$$\mathbf{x}_1 = \begin{bmatrix} -2 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \mathbf{x}_2 = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ -1 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix}, \mathbf{x}_3 = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ -1 \\ 1 \end{bmatrix}, \mathbf{x}_4 = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ -1 \end{bmatrix}. \quad (2.36)$$

O conjunto de todas as combinações lineares destes vetores forma o espaço estequiométrico  $S$  do mecanismo em questão. Vê-se, porém, que  $-(\mathbf{x}_2 + \mathbf{x}_3) = \mathbf{x}_4$ , isto é, do conjunto de quatro vetores da Equação (2.36), há somente três linearmente independentes. Logo, o espaço estequiométrico, neste caso, possui dimensão  $s = 3$ . O mecanismo possui, então, deficiência  $\delta = 5 - 2 - 3 = 0$ .

É possível mostrar-se que o fato de a deficiência de um mecanismo ser igual a zero leva a uma conseqüência importante: os complexos neste mecanismo são balanceados, e, portanto, ele é quase-termodinâmico [54].

*Teorema: um mecanismo tem seus complexos balanceados se e somente se as duas condições são satisfeitas:*

- a) O mecanismo é fracamente reversível;*
- b) A deficiência do mecanismo é zero, isto é,  $s = n - l$ . ■*

O mecanismo de Lotka, descrito por



Possui deficiência  $\delta = 6 - 3 - 2 = 1$ . Este mecanismo pode apresentar, para certos conjuntos de parâmetros, oscilações sustentadas em torno de um ponto de equilíbrio [59].

### **O teorema da deficiência zero**

O grande número de mecanismos com deficiência zero, e a constatação de que eles apresentam dinâmica "bem-comportada" levou à formulação de um teorema mais consistente sobre tais mecanismos [59].

*O teorema da deficiência zero: considere um mecanismo para o qual o número de complexos é  $n$ , o número de classes de ligação é  $l$  e o subespaço estequiométrico possui dimensão  $s$ . Suponha que  $n - l - s = 0$ , ou seja, que o mecanismo possui deficiência zero. Então as seguintes afirmações são verdadeiras:*

*a) Para cinética arbitrária (ação das massas ou outra), pode existir uma composição de equilíbrio em  $V^+$  (ou seja, com todas as concentrações positivas) somente se o mecanismo é fracamente reversível.*

*b) Se o mecanismo é fracamente reversível, então, para cinética de ação das massas, com qualquer escolha (positiva) para as constantes de taxa:*

- *existe, em cada classe de compatibilidade estequiométrica de  $V^+$ , exatamente uma composição de equilíbrio;*
- *toda composição de equilíbrio em  $V^+$  é assintoticamente estável em relação à classe de compatibilidade estequiométrica em que ela reside;*
- *as equações dinâmicas não podem dar origem a soluções periódicas sustentadas em  $V^+$  (com exceção da solução trivial  $c(t) = \text{constante}$ ). ■*

A importância deste resultado levou o autor a afirmar que "Assim, para um sistema cinético fracamente reversível, a equação  $s = n - l$  serve de condição (...) para excluir ou não a possibilidade deste conjunto de equações dar origem a oscilações sustentadas e outros fenômenos interessantes. (...) esta condição parece ser satisfeita para a maioria dos conjuntos de reações químicas que aparecem nos textos-padrão de cinética química." [58]

É interessante, ainda, investigar as condições para que haja ciclos na dinâmica do sistema químico [61]:

*Teorema: para um mecanismo de deficiência zero que não é fracamente reversível, nenhum tipo de cinética pode dar origem a um ponto de equilíbrio em  $V^+$  ou a um ciclo de composições em  $\bar{V}^+$  com um ponto em  $V^+$ . ■*

Assim, pode-se assegurar a dinâmica "bem-comportada" de um sistema químico de formas equivalentes: averiguando se ele é quase-termodinâmico, se possui os complexos balanceados ou se possui deficiência zero. Pode-se, ainda, garantir uma dinâmica não-exótica através de outro critério: o da coincidência entre o espaço estequiométrico  $S$  e o subespaço cinético  $S'$ , sendo que  $S' \subset S$ . O subespaço cinético é o menor subespaço vetorial que contém a imagem da função de formação de espécies  $f(c)$ , ou seja,  $S' = \text{span}(\text{Im}(f))$  [60].

O subespaço cinético, portanto, depende da cinética do sistema; se as expressões de taxa utilizadas para o sistema químico forem muito complicadas, encontrar  $S'$  também é complicado. O espaço estequiométrico, por sua vez, depende somente do

mecanismo proposto e é simples determiná-lo. Se  $S' = S$ , é possível enxergar mais claramente qual é a imagem da função de formação de espécies  $f(c)$ . Além disso, um sistema químico só pode ser quase-termodinâmico se  $S' = S$  [60].

O critério da deficiência dos mecanismos mostrou-se bastante objetivo e simples para o propósito de conhecer algo sobre a dinâmica do sistema sem se resolverem seus balanços de massa. Porém, se a deficiência do mecanismo é diferente de zero, sua dinâmica pode ser exótica, mas não necessariamente o será. O teorema da deficiência enumera algumas condições para que um mecanismo de deficiência igual a um possua um único estado estacionário (ou equilíbrio, para os sistemas fechados) [62].

#### 2.2.4 – Teoria de grafos [55, 56, 57]

Os *grafos* são entidades matemáticas muito utilizadas em problemas discretos, em que se estudam os problemas que envolvem arranjos entre certos objetos e as possíveis relações entre estes objetos [65]. Os autores que realizaram estudos sobre a estrutura de sistemas reacionais procuraram evidenciar, em suas análises, os "objetos" e as "relações" existentes nestes sistemas. Os grafos surgiram, então, como alternativa para a representação pictográfica destes objetos e relações.

Em um grafo, cada vértice representa um objeto do sistema a ser considerado, e uma aresta representa uma relação entre dois objetos. Baseando-se nisto, pode-se representar uma molécula como um grafo, admitindo-se que os átomos são seus vértices e as ligações químicas, suas arestas [65]. Pode-se representar também um complexo (no sentido proposto por Horn [53]) como um grafo em que os vértices são as espécies e as arestas ligam espécies que formam um complexo.

A teoria de grafos foi utilizada por alguns para a melhor compreensão de alguns mecanismos químicos mais complexos que envolvem um certo número de intermediários [66, 67]. Neste caso, os vértices do grafo são os intermediários das etapas do mecanismo, as quais são representadas pelas arestas. Com este uso dos grafos, foi possível propor um método para se escreverem as equações de taxa do mecanismo;



além disso, com base na forma dos grafos resultantes, foi proposta uma classificação determinados mecanismos químicos como catalíticos, não-catalíticos e mistos.

Os grafos também foram utilizados com êxito para a representação dos complexos pequenos [55, 56, 57], que são aqueles que podem ser representados como a soma de duas espécies (não necessariamente distintas). Ou seja, um complexo pequeno só pode ser representado na forma  $A_i + A_j$  ou  $2A_i$ . Para os complexos pequenos, a representação de um sistema reacional em forma de grafo pode ser feita da seguinte forma: cada vértice representa uma espécie. As espécies que formam o complexo pequeno estão ligadas por arestas [56]. Se o complexo for da forma  $2A_i$ , ele é representado como um vértice com uma aresta que sai e chega neste mesmo vértice. A Figura (2.4) mostra um mecanismo de reação constituído somente por complexos pequenos e o grafo que o representa (o *grafo dos complexos* do mecanismo).

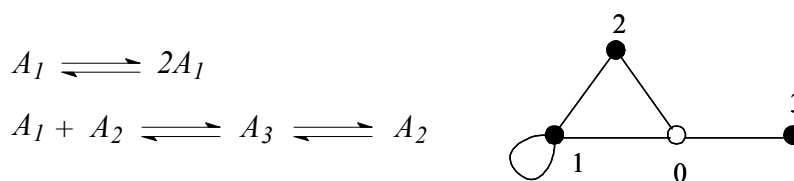


Figura (2.4) – Um sistema reacional e sua representação por um grafo [56, 57].

O "vértice zero" é a raiz do grafo da Figura (2.4). O complexo pequeno formado pelos vértices 0 e 2 e a aresta que os liga é simplesmente  $A_2$ . Se o "complexo zero" faz parte de algum mecanismo, ele pode ser representado em seu grafo como uma aresta que sai do vértice zero e chega a ele mesmo.

O objetivo de se representar desta forma era investigar a possibilidade de se deduzir propriedades dinâmicas deste sistema químico ao se olhar somente o tipo de grafo gerado. Um haltere, representado na Figura (2.5), é um tipo de grafo que pode ser gerado pela representação de um sistema com complexos pequenos [56].

Um haltere ímpar é aquele que contém ciclos com um número ímpar de vértices. No caso da Figura (2.5), os ciclos do haltere possuem três vértices. Um sistema químico

cujo mecanismo é representado por um haltere ímpar apresenta peculiaridades em sua dinâmica, conforme o teorema e o corolário a seguir.

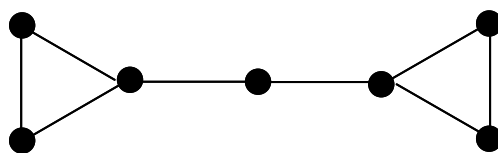


Figura (2.5) – O haltere, um tipo de grafo.

*Teorema 1: se o grafo dos complexos de um sistema de ação das massas com complexos pequenos não contém um ciclo par ou um haltere ímpar, então as seguintes propriedades se verificam para este sistema:*

*a) reversibilidade fraca implica comportamento quase-termodinâmico.*

*b) a violação da reversibilidade fraca implica a não-existência de estados estacionários em que todas as concentrações são positivas, e violação do comportamento quase-termodinâmico. ■*

*Corolário: o grafo dos complexos de um sistema de ação das massas fracamente reversível contém um ciclo par ou um "haltere" ímpar se o seu comportamento mostra um ponto de equilíbrio instável, mais de um ponto de equilíbrio no mesmo simplex de reação ou soluções periódicas para as quais as concentrações são positivas. ■*

É possível mostrar-se, ainda, que o grafo de um mecanismo que não contenha um haltere ímpar ou um ciclo par possui deficiência zero [56]. O menor haltere ímpar possível está representado na Figura (2.6).

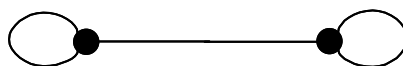


Figura (2.6) – O menor haltere ímpar possível.

O mecanismo representado pela Figura (2.6) possui duas espécies (representadas pelos nós) e  $n = 3$  complexos pequenos:  $A_1 + A_2$ ,  $2A_1$  ou  $2A_2$ . Necessariamente, só existe uma classe de ligação em tal sistema (constituído somente por complexos

pequenos), uma vez que uma reação deve envolver dois complexos (o que sobra deve estar relacionado a um dos outros da primeira reação). Desta forma,  $l = 1$ . O mecanismo mais geral que pode ser representado pelo grafo da Figura (2.6) é [57]



o qual pode, por exemplo, representar um sistema em que há isomerização. Neste caso, os vetores dos complexos são

$$\begin{aligned}
 \mathbf{y}_1 &= \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix}, \quad C_1 = A_1 + A_2 \\
 \mathbf{y}_2 &= 2 \cdot \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad C_2 = 2A_1 \\
 \mathbf{y}_3 &= 2 \cdot \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 2 \end{bmatrix}, \quad C_3 = 2A_2
 \end{aligned}
 \quad (2.39)$$

Somente dois destes vetores são linearmente independentes. Os vetores de reações elementares serão

$$\begin{aligned}
 \mathbf{x}_1 &= \mathbf{y}_2 - \mathbf{y}_1 = \begin{bmatrix} 2 \\ 0 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \end{bmatrix} \\
 \mathbf{x}_2 &= \mathbf{y}_3 - \mathbf{y}_2 = \begin{bmatrix} 0 \\ 2 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} 2 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -2 \\ 2 \end{bmatrix} \\
 \mathbf{x}_3 &= \mathbf{y}_1 - \mathbf{y}_3 = \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} 0 \\ 2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \end{bmatrix}
 \end{aligned}
 \quad (2.40)$$

Estes três vetores são linearmente dependentes. O espaço estequiométrico, varrido por  $x_1$ ,  $x_2$  e  $x_3$ , tem dimensão  $s=1$ . Desta forma, a deficiência deste mecanismo é  $\delta = n - l - s = 1$ , o que poderia significar oscilações ou múltiplos pontos de equilíbrio. Os balanços de massa para o sistema representado por (2.38) são, se as constantes cinéticas forem definidas em relação a 1 mol de  $A_1$ ,

$$\begin{aligned} \frac{dA_1}{dt} &= -(k_{21} + 2k_{31})A_1^2 + (k_{12} - k_{32})A_1A_2 + (2k_{13} + k_{23})A_2^2; \\ \frac{dA_2}{dt} &= -\frac{dA_1}{dt}, \end{aligned} \tag{2.41}$$

em que  $A_1$  e  $A_2$  representam as concentrações das respectivas espécies. Da Equação (2.41), é possível mostrar que são preditas duas concentrações de equilíbrio ao se igualarem as derivadas a zero na Equação (2.41), mas que uma destas é positiva e a outra é negativa. Assim, as equações da cinética predizem somente um ponto de equilíbrio no simplex de reação, apesar de o mecanismo em questão possuir deficiência igual a 1.

### **2.3 - A análise matemática de modelos de cinética de reações**

A análise de estruturas mais específicas de sistemas químicos baseia-se também na análise das equações que regem a dinâmica e o equilíbrio do sistema. Neste caso, as equações a serem analisadas possuem caráter menos genérico e com propriedades matemáticas mais definidas do que aquelas examinadas nos trabalhos mencionados na seção anterior; assim, podem-se obter conclusões mais profundas sobre o sistema em questão, ainda que se perca em generalidade.

Uma vez que as equações que descrevem o sistema químico são apresentadas com maior precisão neste caso, a análise destas pode ser feita ao se utilizarem resultados de diferentes áreas da matemática, como a Álgebra Linear, a Teoria de Equações Diferenciais ou a Análise Combinatória [20].

### 2.3.1 – A estrutura e a análise de sistemas reacionais complexos [50]

Os conceitos de Álgebra Linear mostraram-se adequados para a análise da estrutura de muitas classes de sistemas químicos, dentre as quais encontram-se as dos sistemas monomoleculares e pseudo-monomoleculares. Nos sistemas monomoleculares, há apenas expressões de taxa de primeira ordem, enquanto nos sistemas pseudo-monomoleculares as expressões de taxa são de pseudo-primeira ordem.

As equações de balanço em sistemas monomoleculares irreversíveis também formam sistemas lineares. Sistemas contendo reações irreversíveis são uma idealização, mas podem ser boas aproximações da realidade se as reações envolvidas apresentam uma grande variação na energia livre. Em teoria, sistemas com reações irreversíveis podem apresentar infinitos pontos de equilíbrio, a depender da concentração inicial. Mas, na realidade, após um tempo suficientemente longo, todos os experimentos devem apresentar um único ponto de equilíbrio.

Os balanços de massa para as espécies destas classes de sistemas são equações lineares, ou seja,

$$\frac{d\alpha}{dt} = K\alpha, \quad (2.42)$$

se os sistemas são fechados e suas propriedades não variam com o espaço. A seguir, exemplifica-se a aplicação de conceitos de Álgebra Linear às equações lineares próprias de sistemas monomoleculares reversíveis.

#### **Sistemas monomoleculares reversíveis**

Um sistema monomolecular reversível é aquele em que a interação entre as espécies acontece somente através de reações reversíveis de primeira ordem, e as equações de balanço de massa do sistema são equações diferenciais ordinárias lineares. O "sistema triangular" da Equação (2.43), por exemplo, é monomolecular e reversível.



Os balanços de massa para este sistema são, se todas as reações são de primeira ordem e se o "sistema triangular" é fechado,

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -(k_{21} + k_{31}) & k_{12} & k_{13} \\ k_{21} & -(k_{12} + k_{32}) & k_{23} \\ k_{31} & k_{32} & -(k_{13} + k_{23}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{bmatrix}. \quad (2.44)$$

O sistema de EDOs da Equação (2.44) pode sofrer uma transformação matemática que facilite a análise de sua dinâmica e a estimação dos valores das constantes de taxa  $k_{ij}$  a partir de dados experimentais. No sistema de equações transformado, as EDOs são desacopladas. As EDOs do "sistema triangular" ficam

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} b_0 \\ b_1 \\ b_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\lambda_1 & 0 \\ 0 & 0 & -\lambda_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} b_0 \\ b_1 \\ b_2 \end{bmatrix}, \quad (2.45)$$

ou seja, o sistema de equações foi diagonalizado. O sistema de EDOs da Equação (2.45) descreve um sistema químico hipotético, o "sistema característico", cujas concentrações  $b_i$  podem ser interpretadas como representações das concentrações  $a_i$  em um sistema de coordenadas diferente.

O sistema de EDOs da Equação (2.45) é escrito em termos de uma matriz singular, o que se deve à existência de uma reação dependente das outras duas. Portanto, um dos valores característicos é nulo no sistema característico representado pela Equação (2.45), associado à concentração  $b_0$ , que não muda com o tempo. Desta maneira,  $b_0$  é a concentração de uma espécie que representa a massa total do "sistema característico".

Para um sistema reacional qualquer, a diagonalização, portanto, transforma o sistema químico "real" em um sistema "característico" conforme a equação

$$\frac{d\alpha}{dt} = \mathbf{K}\alpha \Leftrightarrow \frac{d\beta}{dt} = \mathbf{A}\beta, \quad (2.46)$$

em que  $\mathbf{A}$  é a matriz diagonal que contém os valores característicos da matriz  $\mathbf{K}$ . Assim, a possibilidade de diagonalização é equivalente à existência de uma matriz  $\mathbf{P}$  tal que  $\mathbf{P}^{-1}\mathbf{K}\mathbf{P} = \mathbf{A}$ . Pode-se, ainda, realizar uma transformação adicional tal que o sistema característico obedeça a um sistema de coordenadas ortogonal.

Esta diagonalização permite que algumas características interessantes da dinâmica do sistema sejam percebidas com mais clareza. Por exemplo, em determinadas circunstâncias, o caminho de reação (a curva que o ponto de composição traça enquanto tende ao ponto de equilíbrio) pode ser uma reta. O caminho de reação está no simplex de reação do sistema característico, que é a superfície que contém todas as composições possíveis para este sistema.

Pode-se mostrar que os caminhos de reação retos são aqueles que estão nas direções características do sistema. No equilíbrio, tem-se que

$$\frac{d\alpha^*}{dt} = \mathbf{K}\alpha^* = \mathbf{0} = 0 \cdot \alpha^*. \quad (2.47)$$

Assim, a composição de equilíbrio  $\alpha^*$  é um vetor característico da matriz  $\mathbf{K}$ , o qual está associado ao valor característico  $\lambda = 0$ . Há ainda os outros vetores característicos, que determinarão as direções características do sistema. Cada uma das concentrações  $\alpha_j$  que venha a ser um vetor em uma das direções características do sistema obedece a

$$\frac{d\alpha_j}{dt} = \mathbf{K}\alpha_j = \lambda_j \alpha_j \quad (2.48)$$

Ou seja, a variação temporal dos elementos do vetor  $\alpha_j$  é proporcional ao próprio  $\alpha_j$ . Ao se reescrever a Equação (2.48) como

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\alpha_j(t + \Delta t) - \alpha_j(t)}{\Delta t} = \lambda \alpha_j(t), \quad (2.49)$$

vê-se que o vetor  $\alpha_j(t + \Delta t)$  será um múltiplo de  $\alpha_j(t)$ . Isto significa que, no simplex de reação, a composição  $\alpha_j(t)$  seguirá por uma linha reta, se o vetor  $\alpha_j(t)$  estiver sobre uma das direções características.

### **Determinação experimental das constantes de taxa**

O fato de se conhecerem os caminhos de reação retos não é mera sutileza sobre o comportamento do sistema, mas pode ser aplicado à estimação das constantes de taxa a partir de dados experimentais. É mais adequado determiná-las através da determinação dos valores e vetores característicos do sistema do que através da solução geral do sistema original da Equação (2.44). Os vetores característicos podem ser obtidos experimentalmente através de algumas tentativas, até que o caminho de reação verificado para uma certa condição seja uma reta. Os dados da variação da composição com o tempo também serão utilizados para a determinação dos valores característicos. Com os valores e vetores característicos, o sistema está completamente descrito, e através de um método que realize a transformação inversa, pode-se encontrar a matriz de constantes de taxa  $K$ .

#### 2.3.2 – A análise das regiões de composição atingíveis em reatores químicos

Um tipo ainda mais aplicado do estudo da estrutura de um determinado sistema reacional é a análise das regiões de composição atingíveis deste sistema. Esta análise mais aplicada de modelos de reações químicas é adequada para propósitos de otimização, como, por exemplo, a escolha do melhor reator ou das melhores condições de operação para a reação de interesse [68].

Seja o sistema reacional





Suponha-se que é necessário maximizar uma função  $M(x_1, x_2)$ , em que  $x_1$  é a conversão de  $A$  na primeira reação e  $x_2$  a conversão de  $A$  na segunda. Em um sistema reacional como este, pode-se construir, em um gráfico  $x_1$  versus  $x_2$ , uma região com todos os pontos correspondentes a reatores realizáveis. Esta é a região atingível, que pode ser assinalada através da realização de simulações do comportamento dinâmico do sistema químico em vários tipos de reatores e em várias condições de concentrações iniciais, temperaturas e políticas de alimentação diferentes [68].

Estas condições para as simulações podem ser escolhidas aleatoriamente, mas procedimentos mais sistemáticos para sua escolha são, em geral, mais eficientes. A região atingível pode também ser determinada ao se delimitarem suas bordas, as quais representam casos limites das condições do processo e, por isto, dependentes de menor número de parâmetros. [68]

Esta técnica pode ser aplicada a problemas de otimização em reatores de polimerização, em que se pode buscar, por exemplo, uma região atingível para a massa molar média, função dos valores atingíveis de dois momentos da distribuição de tamanho de cadeia do polímero produzido:  $\lambda_0$  e  $\lambda_1$ . Pode-se buscar também uma região atingível para a polidispersão, obtida ao se considerarem as variáveis  $\lambda_0$ ,  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$ . Os momentos, por sua vez, dependem de variáveis como as conversões, a concentração residual de iniciador e os tempos de residência nos reatores [69].

A obtenção da região atingível é uma técnica geométrica. Por exemplo: a mistura de duas correntes que contêm polímeros diferentes pode ser representada por uma linha reta ligando as composições misturadas. É gerada ao se usarem os perfis dos reatores e estas linhas de mistura até que a maior região convexa possível seja atingida (se a região não for convexa, não será a maior região atingível possível, pois uma operação de mistura entre correntes poderá aumentar esta região) [69].

## 2.4 - Comentários sobre as estruturas dos sistemas químicos

### 2.4.1 – Compatibilidade entre a cinética e a termodinâmica

Uma das discussões em torno do uso de expressões de taxa como a da ação das massas na Cinética Química diz respeito à sua compatibilidade com a Termodinâmica. É possível, por exemplo, calcular os pontos de equilíbrio do sistema através das equações dinâmicas de balanço de massa; porém, alguns dos pontos de equilíbrio encontrados podem não existir ou ser instáveis.

A Termodinâmica de Processos Irreversíveis surgiu para o tratamento de sistemas que envolvem taxas de reação, desde que estes não estejam "muito longe" do equilíbrio. Esta teoria é baseada no princípio termodinâmico de que, em todo processo irreversível (isto é, em todo processo acontecendo a uma taxa finita) é criada entropia. Então, um dos conceitos centrais da teoria é a taxa de produção de entropia [51, 70], ou

$$\sigma = \frac{dS}{dt}. \quad (2.51)$$

Este princípio é usado conjuntamente com o fato de que a entropia de um sistema isolado atinge o máximo no equilíbrio. Supõe-se, ainda, que sistemas ligeiramente deslocados do equilíbrio podem ser estatisticamente descritos quase da mesma forma que os sistemas em equilíbrio [70]. Um aspecto interessante desta teoria é que se exige a existência de certas relações entre as constantes de taxa em sistemas com reações acopladas, que não estejam "muito longe" do equilíbrio [70].

Um outro princípio utilizado no estudo de reações químicas em sistemas fechados é o princípio da reversibilidade microscópica. Este determina que, em um sistema em equilíbrio, qualquer processo molecular ocorre à mesma taxa (na média) que o processo inverso a ele [17, 70]. Este princípio foi formulado com base em conceitos de mecânica estatística [17], e tem como consequência o princípio do balanceamento detalhado: no equilíbrio, a taxa de conversão de um estado I a um estado II deve igualar-se exatamente a taxa de conversão do estado II para o estado I [17, 71, 72].

Considere-se o "sistema triangular" da Equação (2.43) [50, 51, 73] e seus balanços de massa, na Equação (2.44). Este sistema é composto por duas reações reversíveis linearmente independentes e uma reação dependente. As concentrações de equilíbrio podem ser calculadas através dos balanços de massa, fazendo-se  $da_i/dt = 0$ . Desta forma, calculam-se as concentrações de equilíbrio com base somente em considerações cinéticas, e não em considerações termodinâmicas.

$$\begin{aligned}
 -(k_{21} + k_{31})a_{1,eq} + k_{12}a_{2,eq} + k_{13}a_{3,eq} &= 0 \\
 k_{21}a_{1,eq} - (k_{12} + k_{32})a_{2,eq} + k_{23}a_{3,eq} &= 0 \\
 k_{31}a_{1,eq} + k_{32}a_{2,eq} - (k_{13} + k_{23})a_{3,eq} &= 0
 \end{aligned} \tag{2.52}$$

O sistema da Equação (2.52) é linear e, assim como no caso das reações químicas, somente duas de suas equações são linearmente independentes. Assim, não é possível encontrar  $a_{1,eq}$ ,  $a_{2,eq}$  e  $a_{3,eq}$  somente através da resolução do sistema da Equação (2.52), mas é possível encontrar as relações entre as concentrações de equilíbrio, que são

$$\begin{aligned}
 \frac{a_{3,eq}}{a_{2,eq}} &= \frac{k_{12}k_{31} + k_{21}k_{32} + k_{31}k_{32}}{k_{13}k_{21} + k_{21}k_{23} + k_{23}k_{31}}, \\
 \frac{a_{2,eq}}{a_{1,eq}} &= \frac{k_{13}k_{21} + k_{21}k_{23} + k_{23}k_{31}}{k_{12}k_{13} + k_{12}k_{23} + k_{13}k_{32}}, \\
 \frac{a_{3,eq}}{a_{1,eq}} &= \frac{k_{12}k_{31} + k_{21}k_{32} + k_{31}k_{32}}{k_{12}k_{13} + k_{12}k_{23} + k_{13}k_{32}}.
 \end{aligned} \tag{2.53}$$

O princípio do balanceamento detalhado exige que, em cada uma das reações, a taxa de formação de uma espécie seja igual à sua taxa de consumo, ou seja, que cada uma das três reações está individualmente em equilíbrio. Ao se igualarem estas taxas, surgem as seguintes relações entre as concentrações de equilíbrio:

$$k_{32}a_{2,eq} = k_{23}a_{3,eq} \Leftrightarrow \frac{a_{3,eq}}{a_{2,eq}} = \frac{k_{32}}{k_{23}},$$

$$k_{12}a_{2,eq} = k_{21}a_{1,eq} \Leftrightarrow \frac{a_{2,eq}}{a_{1,eq}} = \frac{k_{21}}{k_{12}}, \quad (2.54)$$

$$k_{31}a_{1,eq} = k_{13}a_{3,eq} \Leftrightarrow \frac{a_{3,eq}}{a_{1,eq}} = \frac{k_{31}}{k_{13}}.$$

Nota-se que as relações previstas pela Equação (2.54) são diferentes daquelas previstas pela Equação (2.53). Mas, ao se combinarem as relações da Equação (2.54) entre si, obtém-se

$$k_{21}k_{13}k_{32} = k_{12}k_{31}k_{23} \quad (2.55)$$

ou seja, segundo o princípio do balanceamento detalhado, existe uma restrição para os valores das constantes cinéticas neste sistema fechado. Considerada a restrição da Equação (2.55), as três relações "cinéticas" obtidas na Equação (2.53) reduzem-se às relações da Equação (2.54). Então, admitir o princípio do balanceamento detalhado torna as relações da Equação (2.53), que foram preditas por considerações "cinéticas", compatíveis com os conceitos termodinâmicos de equilíbrio, para sistemas fechados.

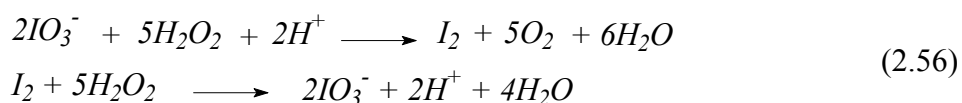
O "sistema triangular" é um dos exemplos de sistemas fechados que exemplificavam o "paradoxo de Wegscheider". Wegscheider mostrou, em 1902, que a condição de a taxa tender a zero nas equações de balanço não coincide necessariamente com a condição de equilíbrio termodinâmico, quando há muitas reações elementares linearmente independentes (mesmo que suas expressões de taxa sejam de ação das massas) [51, 53]. Ele afirmou que só haveria concordância entre estas condições se as constantes de taxa obedecessem a certas relações, como a da Equação (2.55). Somente em 1925, Lewis relacionou a necessidade da existência destas relações ao princípio do balanceamento detalhado [51].

De fato, as equações da dinâmica química podem originar outras incoerências termodinâmicas [48]. Por isto, em alguns trabalhos que propuseram estruturas para a análise de sistemas reacionais, buscaram-se as características necessárias para que as expressões de taxa mais comuns fossem consistentes com exigências termodinâmicas [20, 48, 52, 53, 54, 55, 58, 59, 60, 61, 62].

#### 2.4.2 – Existência de oscilações e dinâmica exótica

As oscilações das concentrações das espécies ocorrem em muitos sistemas químicos. Podem acontecer, ainda que raramente, em sistemas químicos fechados, isotérmicos e homogêneos, como o sistema de Bray-Liebhafsky, mas são comuns em sistemas químicos fechados, isotérmicos e heterogêneos, nos quais pode haver acoplamento das reações a fenômenos de difusão e adsorção [51, 73]. Reações químicas que não apresentam oscilações em sistemas fechados e isotérmicos podem apresentá-las em reatores químicos abertos, a depender das vazões de alimentação e retirada das espécies, da concentração dos reagentes e da temperatura [20, 73]. Comportamentos oscilatórios são abundantes, contudo, em sistemas bioquímicos existentes nos seres vivos [73].

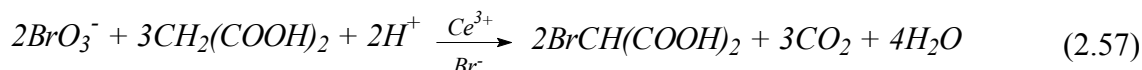
Entre as reações oscilatórias que ocorrem em sistemas fechados, isotérmicos e homogêneos, podem ser citadas as reações de Bray-Liebhafsky e a de Belousov-Zhabotinsky. As reações globais do sistema de Bray-Liebhafsky são



Verificou-se que, durante a reação, a cor marrom característica do iodo e as bolhas de oxigênio eram intermitentes, e o período com que estas apareciam e desapareciam podia ser de cerca de dez dias [50, 73]. A oscilação das concentrações também foi verificada através de espectrometria de massas [74]. A existência de oscilações neste sistema reacional supostamente homogêneo foi um assunto polêmico entre os que a estudavam; seu mecanismo não era bem conhecido até a década de 70, e muitos acreditavam que a reação não era verdadeiramente homogênea, em virtude das

bolhas formadas no meio e da possível existência de impurezas sólidas [51, 75]. Atualmente, considera-se esta reação como um "oscilador químico" genuíno [73, 75, 76].

A reação de Belousov-Zhabotinsky é um outro exemplo de reação oscilatória homogênea. Na reação em uma solução de bromato, ácido cítrico e íons cérico  $Ce^{4+}$ ,



Belousov esperava ver a conversão monotônica de  $Ce^{4+}$  (amarelo) em  $Ce^{3+}$  (incolor), mas a solução oscilava entre o amarelo e o incolor repetidamente [73, 77].

Assim, muitos propuseram mecanismos químicos e modelos matemáticos verossímeis para estas reações com base nas observações experimentais dos sistemas. A observação experimental de sistemas químicos fechados sabidamente descritos pelo "sistema triangular", por exemplo, não indicava que houvesse oscilações das concentrações nestes sistemas, apesar de os balanços de massa da Equação (2.44) não proibirem oscilações, quando tomados isoladamente (sem a restrição da Equação (2.55)).

É necessário, todavia, averiguar se as oscilações previstas pelas equações de taxa são termodinamicamente coerentes. Para o "sistema triangular" da Equação (2.43), sabe-se que, se os valores característicos da matriz das constantes de taxa da Equação (2.44) forem números complexos, a reação tende ao equilíbrio com oscilações. Os valores característicos são dados pelas equações

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= 0; \\ \lambda^2 + (k_{12} + k_{13} + k_{21} + k_{23} + k_{31} + k_{32})\lambda + \\ &+ (k_{21}k_{32} + k_{21}k_{23} + k_{31}k_{12} + k_{31}k_{32} + k_{31}k_{23} + k_{12}k_{13} + k_{12}k_{23} + k_{32}k_{13} + k_{21}k_{13}) = 0 \end{aligned} \quad (2.58)$$

Pela regra dos sinais de Descartes, percebe-se que as raízes da equação em  $\lambda$  são negativas. Para que elas sejam complexas, é necessário que

$$(k_{12} + k_{13} + k_{21} + k_{23} + k_{31} + k_{32})^2 - 4(k_{21}k_{32} + k_{21}k_{23} + k_{31}k_{12} + k_{31}k_{32} + k_{31}k_{23} + k_{12}k_{13} + k_{12}k_{23} + k_{32}k_{13} + k_{21}k_{13}) < 0 \quad (2.59)$$

A expressão no lado esquerdo da Equação (2.59) pode ser negativa para alguns valores arbitrários das constantes cinéticas. Mas, se a restrição da Equação (2.55) for obedecida, o mínimo desta expressão é sempre um número positivo [51]. É possível mostrar-se que, para sistemas fechados de primeira ordem, os valores característicos são sempre reais e não há oscilações, se o princípio do balanceamento detalhado é imposto [20, 50, 51].

Conseqüentemente, tanto os pontos de equilíbrio quanto as oscilações (e outros fenômenos da dinâmica) determinados pelas equações de balanço devem ter também fundamento termodinâmico, quando se trata de sistemas fechados. Quando uma reação química oscila, nunca passa pelo seu ponto de equilíbrio; ao contrário, a oscilação química é um fenômeno que ocorre longe do equilíbrio. A Figura (2.7) mostra oscilações imagináveis para as concentrações e energias livres das espécies em um sistema químico fechado [73].

Entretanto, em um sistema fechado com várias espécies, a concentração de uma destas pode oscilar passando pelo seu ponto de equilíbrio, conforme a hipótese (a) da Figura (2.7), desde que a energia livre decresça e que nem todas as concentrações oscilem em torno de seus pontos de equilíbrio [73].

Salienta-se que, em sistemas abertos, o princípio de balanceamento detalhado não impõe restrições quanto à existência de oscilações e à quantidade e estabilidade de "pontos de equilíbrio" (ou, mais adequadamente, estados estacionários) preditos pelos balanços de massa, pois é possível manipular as vazões de alimentação e retirada das espécies ou a temperatura de modo que estas excentricidades ocorram [59]. Por isto, alguns analisaram a diversidade de comportamentos da cinética das reações, admitindo que as constantes de taxa possam assumir qualquer valor, de forma que estas análises ilustrassem também comportamentos plausíveis para sistemas abertos. Outrossim, isto permite que sejam estudados mecanismos mais abstratos, que não representam necessariamente reações químicas reais, como o de Lotka-Volterra [59].

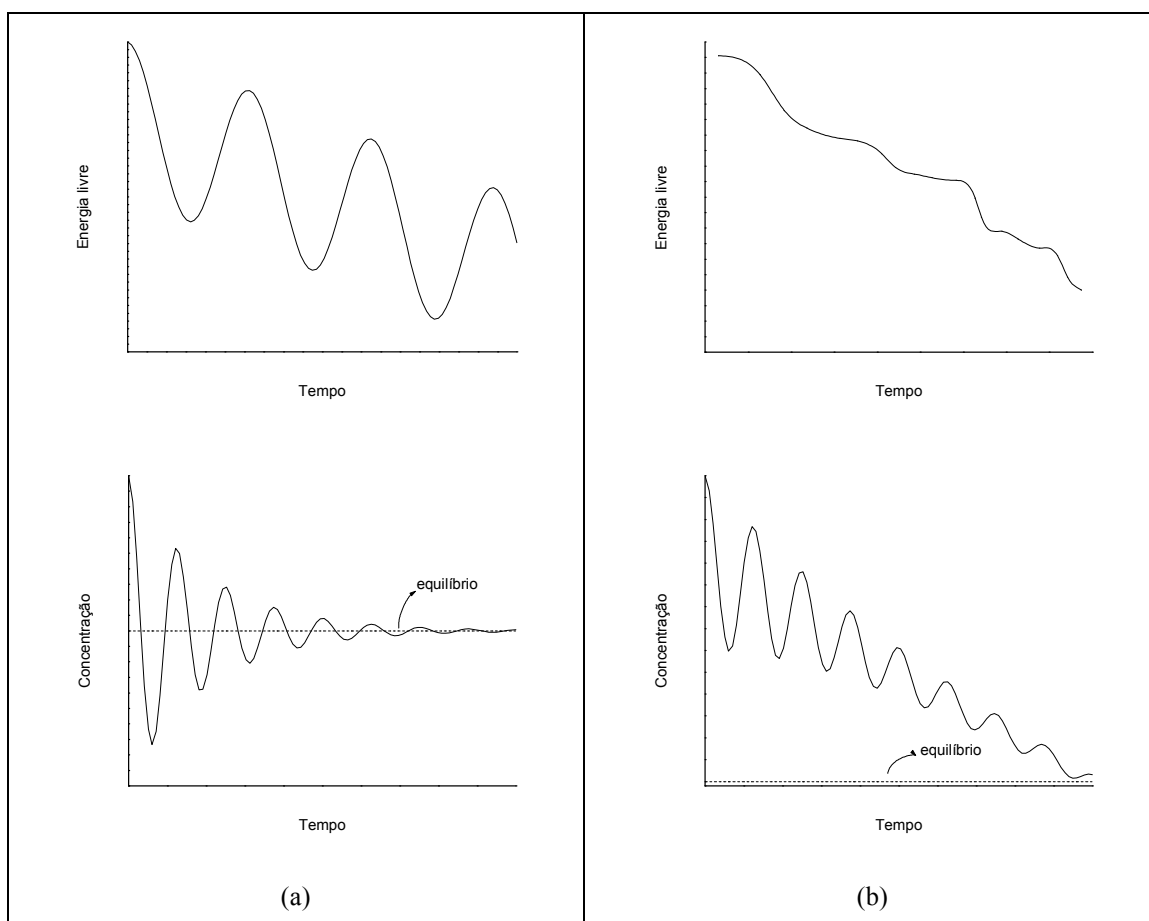


Figura (2.7) – Oscilações imagináveis para sistemas químicos fechados. (a) Oscilação em torno do equilíbrio (não consistente com a segunda lei da Termodinâmica, pois a energia livre deve decrescer monotonicamente até o valor de equilíbrio); (b) oscilações que caminham até o equilíbrio (consistentes com a segunda lei) [73].

Um dos objetivos dos trabalhos que propuseram estruturas para a cinética de reações foi averiguar as condições para que os sistemas químicos não apresentassem oscilações. Mostrou-se, por exemplo, que mecanismos com deficiência igual a zero não apresentam oscilações, sendo eles abertos ou fechados [54, 58, 59]. Entretanto, em mecanismos descritos por equações de taxa de pseudo-primeira ordem, as quantidades de espécies podem apresentar oscilações [51], conforme ilustrado pelo exemplo de copolimerização do Capítulo 3.

Mecanismos mais complexos e afastados da idealidade, como os de reações de polimerização, apresentam grande variedade de comportamentos dinâmicos em sistemas abertos. Reações de polimerização podem exibir oscilações porque a dependência que a



viscosidade do meio apresenta com a temperatura está acoplada à dependência que as constantes de taxa têm com a viscosidade [73]. Há, ainda, muitos outros efeitos que influenciam o comportamento dos reatores de polimerização, em escala de laboratório e industrial; através da análise de bifurcação de alguns sistemas, foram encontrados fenômenos como multiplicidade de estados estacionários, oscilações sustentadas e caos [78, 79, 80].

Alguns mecanismos simplificados ilustram tipos mais complexos de dinâmica, caracterizados pela existência de oscilações sustentadas; entre eles, há o mecanismo de Lotka-Volterra, o "Brusselator" e o "Oregonator" (o qual é uma representação simplificada da reação de Belousov-Zhabotinsky) [59, 73, 81].

O sistema de Lotka-Volterra não representa nenhum sistema químico real, mas se propõe a representar um sistema ecológico em que se consideram as populações de grama, coelhos e lince [59, 73]. O mecanismo é dado por



em que  $A$  representa a quantidade de grama,  $X$  a de coelhos,  $Y$  a de lince e  $P$  a matéria orgânica resultante da morte dos lince. Todavia, o mecanismo pode ser interpretado como uma reação abstrata, em que coelhos e lince se reproduzem autocataliticamente, e em que as reações são irreversíveis, pois coelhos não viram grama e os animais não ressuscitam. O modelo matemático para o sistema de Lotka-Volterra é

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k_x ax - k_y xy; \\ \frac{dy}{dt} &= k_y xy - k_d y, \end{aligned} \quad (2.61)$$

em que  $a$  é a quantidade de grama,  $x$  a de coelhos e  $y$  a de lincos. A quantidade de grama  $a$  é considerada constante, pois é muito maior que a dos animais. Na Figura (2.8) mostra-se, no plano de fase  $xy$ , a solução do sistema da Equação (2.61).

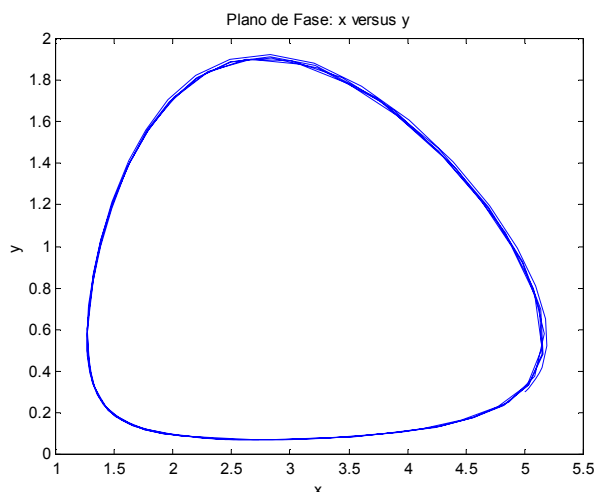


Figura (2.8) – Resolução das EDOs características do sistema de Lotka-Volterra, para  $k_x = 1.0$ ,  $k_y = 0.9$ ,

$$k_d = 2.5, a = 0.5, x(0) = 5.0 \text{ e } y(0) = 0.3.$$

Assim, foram apresentados, neste capítulo, vários enfoques diferentes para a análise de modelos para a cinética química e para a criação de metodologias e estruturas gerais para esta análise. Finalmente, nota-se a relevância de tais ações ao se observar a quantidade de resultados úteis que foi gerada para o estudo dos sistemas químicos.

Portanto, a partir do exame dos trabalhos apresentados neste capítulo, depreende-se que é possível fazer inferências sobre o comportamento de sistemas reacionais através da análise das equações de seus modelos matemáticos. Para esta análise, não é necessário que estas equações sejam resolvidas, o que pode ser útil nos casos em que a resolução das equações do modelo é trabalhosa.

Como os modelos de reações de polimerização possuem muitas equações, cuja resolução não é geralmente trivial, a análise destes modelos pode ser importante para o estudo do comportamento destas reações. Há algumas questões relativas às reações de polimerização que são potencialmente analisáveis através deste enfoque, como:

- a possibilidade de existência de oscilações das quantidades de polímeros com o tempo;
- a possibilidade de existência de periodicidades na distribuição de tamanhos de cadeia;
- a averiguação de existência e unicidade de soluções para os balanços de massa transientes;
- a averiguação de fatos que fazem a DTC prevista pelo modelo possuir sentido físico. A DTC deve, por exemplo, tender a zero conforme o tamanho de cadeia tende a infinito;
- a procura de cotas superiores para a distribuição de tamanhos de cadeia;
- a procura de cotas superiores e inferiores para as massas molares médias;
- o estudo de algumas particularidades do método dos momentos, em especial quando não há fechamento das equações.

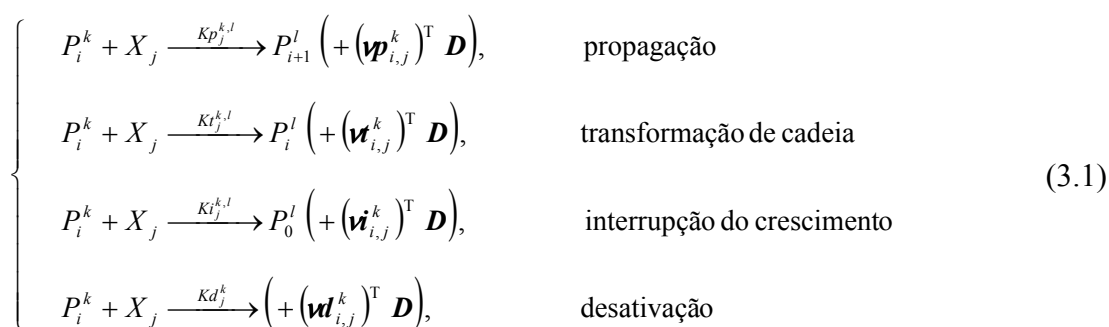
Neste trabalho, algumas destas questões são abordadas, para classes específicas de modelos de polimerização. Certamente existem muitas outras questões sobre os modelos de polimerização que podem ser clareadas através da análise.

## CAPÍTULO 3 – ANÁLISE PRELIMINAR DE MODELOS LINEARES DE POLIMERIZAÇÃO

O Capítulo 2 tratou de alguns exemplos de análise e elaboração de estruturas para sistemas químicos, e nele apresentaram-se algumas das importantes conclusões obtidas em tais estudos. Neste capítulo, será apresentada a análise de mecanismos de polimerização lineares, baseada em um mecanismo que é capaz de representar várias reações de polimerização. O objetivo desta análise é, primeiramente, escrever as propriedades mais básicas das equações de balanços de massa, como a existência e unicidade de suas soluções. Verifica-se, ainda, a influência das políticas de alimentação de espécies ativas sobre as composições finais obtidas em reatores de polimerização. Finalmente, apresentam-se análises de dois modelos de polimerização específicos, para ilustrar-se a utilidade deste tipo de trabalho para a melhor compreensão de tais sistemas reacionais.

### 3.1 – A interpretação de polimerizações lineares através de um mecanismo linear genérico [82]

Os mecanismos de polimerização também podem ser distribuídos em classes, apesar de sua complexidade e variabilidade. O mecanismo genérico



é capaz de representar vários problemas de polimerização linear, como homopolimerizações e copolimerizações por radicais livres, polimerizações por inserção múltipla e análise das distribuições de políadas ("n-ads"). Este mecanismo permite a representação de polimerizações em que há cadeias de mesmo tamanho, mas com características diferentes (porque possuem, por exemplo, configurações espaciais

diferentes ou composição global diferente). Assim, na Equação (3.1),  $P_i^k$  é uma cadeia viva do tipo  $k$  e tamanho  $i$ , que reage com  $X_j$ , que é um reagente de baixo peso molecular do tipo  $j$ . O reagente  $X_j$  pode ser o monômero, ou uma impureza que interrompe o crescimento da cadeia polimérica.

Admite-se que o sistema segue uma cinética de “ação das massas”, em que  $Kp_j^{k,l}$ ,  $Kt_j^{k,l}$ ,  $Ki_j^{k,l}$  e  $Kd_j^k$  são as constantes cinéticas das reações de propagação, transformação, interrupção e desativação, em que uma cadeia de tipo  $k$  e tamanho  $i$  reage com um reagente de tipo  $j$ , levando à formação de uma cadeia de tamanho  $l$ .

O vetor  $\mathbf{D}$  contém as espécies químicas produzidas ou propriedades do polímero, isto é, ele representa as espécies que são formadas na reação com exceção do polímero vivo. Este vetor pode conter, por exemplo, os diferentes tipos de cadeias de polímero morto. Os elementos dos vetores  $\mathbf{v}p_{i,j}^k$ ,  $\mathbf{v}t_{i,j}^k$ ,  $\mathbf{v}i_{i,j}^k$  e  $\mathbf{v}d_{i,j}^k$  são os coeficientes estequiométricos relacionados à formação dos elementos de  $\mathbf{D}$ . O produto  $(\mathbf{v}p_{i,j}^k)^T \mathbf{D}$  na Equação (3.1) representa os termos da reação química que denotam as espécies formadas, multiplicadas por seus respectivos coeficientes estequiométricos.

No caso deste mecanismo, os balanços de massa para as espécies poliméricas vivas  $P_i^k$  são

$$\begin{aligned} \frac{dP_i^k}{dt} = & f_i^k + \\ & + \sum_{l=1}^{NS} \sum_{j=1}^{NC} (Kp_j^{lk} X_j) P_{i-1}^l + \sum_{l=1}^{NS} \sum_{j=1}^{NC} (Kt_j^{lk} X_j) P_i^l \\ & - \sum_{l=1}^{NS} \sum_{j=1}^{NC} (Kp_j^{kl} X_j) P_i^k - \sum_{l=1}^{NS} \sum_{j=1}^{NC} (Kt_j^{kl} X_j) P_i^k \\ & - \sum_{l=1}^{NS} \sum_{j=1}^{NC} (Ki_j^{kl} X_j) P_i^k - \sum_{j=1}^{NC} (Kd_j^k X_j) P_i^k, \end{aligned} \quad (3.2)$$

em que  $Kp_j^{k,l}$ ,  $Kt_j^{k,l}$ ,  $Ki_j^{k,l}$  e  $Kd_j^k$  são as constantes cinéticas de propagação, terminação, interrupção e desativação, como na Equação (3.1). Em notação matricial, os balanços ficam

$$\frac{dP_i}{dt} + (A - Kt)P_i = f_i + Kp P_{i-1}, \quad (3.3)$$

em que o vetor  $P_i$  é formado pelas massas das espécies  $P_i^k$ , também representadas por este último símbolo:

$$P_i^T = (P_i^1 \quad \dots \quad P_i^{NS}). \quad (3.4)$$

As condições iniciais para as EDOs da Equação (3.3) são

$$\begin{aligned} P_i^k(0) &= P_{o_i}^k, \text{ ou} \\ P_i(0) &= P_{o_i}. \end{aligned} \quad (3.5)$$

Admite-se também que as vazões de alimentação das espécies  $P_i^k$  são conhecidas; elas são denotadas por  $f_i^k$ , e constituem o vetor  $f_i$ :

$$f_i^T = (f_i^1 \quad \dots \quad f_i^{NS}). \quad (3.6)$$

Nas Equações (3.4) e (3.6),  $NS$  é o número de tipos diferentes de uma cadeia de tamanho  $i$ . Os elementos das matrizes  $A$ ,  $Kt$  e  $Kp$ , apresentadas nas Equações (3.7)-(3.9), são funções das constantes cinéticas e das concentrações dos reagentes  $X_j$ . Os elementos da matriz de propagação  $Kp$  são dados por

$$Kp = [Kp_{mn}], \quad Kp_{mn} = \sum_{j=1}^{NC} (Kp_j^{n,m} X_j). \quad (3.7)$$

Os elementos da matriz de transformação  $Kt$  são

$$\mathbf{Kt} = [\mathbf{Kt}_{mn}], \quad \mathbf{Kt}_{mn} = \sum_{j=1}^{NC} (\mathbf{Kt}_j^{n,m} X_j), \quad (3.8)$$

E os da matriz de consumo  $\mathbf{A}$  são

$$\mathbf{A} = [\mathbf{A}_{mm}]$$

$$\mathbf{A}_{mm} = \sum_{j=1}^{NC} \left\{ \left[ \sum_{l=1}^{NS} (\mathbf{Kp}_j^{m,l} + \mathbf{Kt}_j^{m,l} + \mathbf{Ki}_j^{m,l}) \right] + \mathbf{Kd}_j^m \right\} X_j. \quad (3.9)$$

Nas Equações (3.7), (3.8) e (3.9),  $NC$  é o número de espécies de baixo peso molecular  $X_j$ .

Alguns sistemas de polimerização podem ser representados pelo mecanismo genérico usando-se artifícios como as *condições de deslocamento*. Considere-se o mecanismo



o qual inclui uma etapa de despolimerização. Neste caso,  $M$  é o monômero. Para que se possa escrevê-lo na forma da Equação (3.1), pode-se interpretar a cadeia  $P_{i+1}$  como o segundo elemento do vetor  $\mathbf{P}_i$ , o que é a condição de deslocamento. Então, neste caso,

$$\mathbf{P}_i^T = [P_i^1 \quad P_i^2], \quad P_i^2 = P_{i+1}. \quad (3.11)$$

### 3.1.1 – A representação matricial de modelos lineares de polimerização: estado estacionário[82]

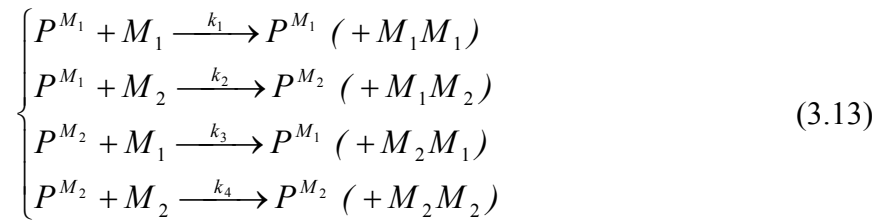
Para este mecanismo genérico, os balanços de massa *estacionários* para as espécies vivas  $P_i^k$ ,  $i > 1$ , são representados por

$$(A - Kt)P_i = Kp P_{i-1} , \quad (3.12)$$

caso para o qual as vazões de alimentação são nulas. Para a análise do comportamento das reações de polimerização descritas pelo mecanismo da Equação (3.1), devem-se examinar as propriedades das matrizes  $(A - Kt)$  e  $Kp$ . Foram examinados alguns modelos, classificados segundo as características de suas matrizes de propagação  $Kp$ .

**Quando  $Kp = 0$ :**

É possível interpretar um sistema de polimerização em que somente se considera a composição das cadeias poliméricas, e não o seu tamanho, utilizando o mecanismo da Equação (3.1), ao se fazer  $Kp = 0$ . Uma copolimerização com dois comonômeros pode ser interpretada como na Equação (3.13),



em que  $P^{M_1}$  e  $P^{M_2}$  são cadeias poliméricas cujos últimos meros, são provenientes dos comonômeros  $M_1$  e  $M_2$ , respectivamente. Os símbolos entre parênteses na Equação (3.13) são as díadas formadas em cada uma das reações do mecanismo. O vetor  $P_i$ , neste caso, passa a ser simplesmente  $P$ , que é definido por

$$P^T = [P^{M_1} \quad P^{M_2}]. \quad (3.14)$$

O balanço de massa em termos deste vetor fica

$$(A - Kt)P = 0 . \quad (3.15)$$



Pode-se afirmar que, quando  $Kp = 0$  e as constantes de taxa de desativação  $Kd_j^m$  são diferentes de zero, a matriz  $(A - Kt)$  possui dominância diagonal nas colunas, se não são utilizadas condições de deslocamento. Assim, segundo o Teorema de Gershgorin [40, 83], a matriz  $(A - Kt)$  é inversível e possui valores característicos de parte real positiva, neste caso. O enunciado deste teorema é

*Teorema (Gershgorin): seja a matriz quadrada  $C$ , de dimensão  $n \times n$ , cujo elemento na linha  $j$  e coluna  $k$  é dado por  $c_{jk}$ . Se  $\lambda$  é um valor característico de  $C$ , então, para algum  $j$  tal que  $1 \leq j \leq n$ , tem-se*

$$|c_{jj} - \lambda| \leq \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^n |c_{jk}|. \quad \blacksquare \quad (3.16)$$

Ou seja, o Teorema de Gershgorin mostra que a distância entre um valor característico  $\lambda = a + bi$  e o elemento da diagonal da matriz na linha  $j$  é menor que a soma dos outros elementos desta mesma linha. O Teorema de Gershgorin está ilustrado na Figura (3.1), para matriz que possui dominância diagonal nas linhas.

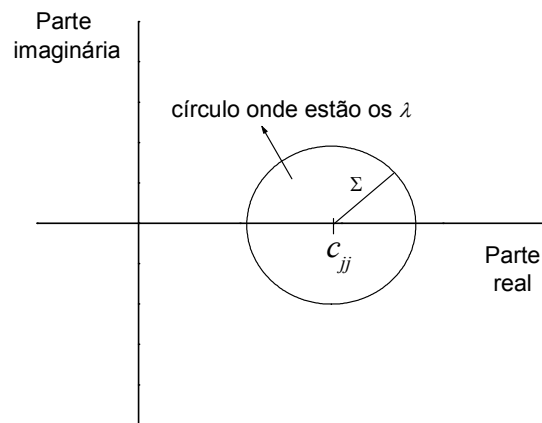


Figura (3.1) – Ilustração do Teorema de Gershgorin, para matriz com dominância diagonal nas linhas, em que  $\Sigma$  é o somatório presente na Equação (3.16).

Como  $c_{jj}$  é real, sua distância à parte real  $a$  de  $\lambda$  é menor do que a distância a  $\lambda$ , que pode ter parte complexa diferente de zero. A Equação (3.16) pode ser reescrita como a Equação (3.17):

$$\begin{aligned} |c_{jj} - \operatorname{Re}(\lambda)| &\leq |c_{jj} - \lambda| \leq \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^n |c_{jk}|; \\ |c_{jj} - \operatorname{Re}(\lambda)| &= |c_{jj} - a| \leq \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^n |c_{jk}|; \\ -\sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^n |c_{jk}| &\leq c_{jj} - a \leq \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^n |c_{jk}|. \end{aligned} \quad (3.17)$$

Assim, são válidas as seguintes desigualdades para os valores característicos:

$$c_{jj} - \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^n |c_{jk}| \leq a \leq c_{jj} + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^n |c_{jk}|. \quad (3.18)$$

Para matrizes que possuem dominância diagonal nas linhas, como é o caso da transposta  $(A - \mathbf{K}t)^T$ , o elemento da diagonal é maior que a soma dos módulos dos outros elementos da mesma linha. Portanto, a expressão  $c_{jj} - \sum |c_{jk}|$ , presente no lado esquerdo da Equação (3.18), representa um número necessariamente maior do que zero. Uma vez que os valores característicos de  $(A - \mathbf{K}t)^T$  são iguais aos de  $(A - \mathbf{K}t)$ , o Teorema de Gershgorin assegura que  $(A - \mathbf{K}t)$  é inversível e possui valores característicos de parte real positiva nestas condições.

Portanto, para que seja obtida uma solução única e não-trivial da Equação (3.15), é necessário utilizar uma condição de contorno da forma da Equação (3.19), que é a equação de balanço de massa da espécie de tamanho zero (ou o iniciador da reação) de tipo  $k$ :

$$\begin{aligned}
& \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{l=1}^{NS} \sum_{j=1}^{NC} (Kl_j^{kl} X_j) P_i^k + f_0^k = \sum_{l=1}^{NS} \sum_{j=1}^{NC} (Kp_j^{lk} X_j) P_0^l \\
& + \sum_{l=1}^{NS} \sum_{j=1}^{NC} (Kt_j^{kl} X_j) P_0^k + \sum_{l=1}^{NS} \sum_{j=1}^{NC} (Ki_j^{kl} X_j) P_0^k \\
& + \sum_{j=1}^{NC} (Kd_j^k X_j) P_0^k .
\end{aligned} \tag{3.19}$$

Desta forma, a solução  $\mathbf{P}$  é tal que

$$\mathbf{P} = (\mathbf{A} - \mathbf{Kt})^{-1} \mathbf{f}_0, \tag{3.20}$$

em que  $\mathbf{f}_0$  é o vetor que contém as taxas de formação das espécies de tamanho zero. No entanto, se algumas das constantes  $Kd_j^m$  forem nulas,  $(\mathbf{A} - \mathbf{Kt})$  pode ser singular. Desta forma, o sistema linear da Equação (3.15) teria infinitas soluções, as quais pertenceriam ao espaço nulo da matriz  $(\mathbf{A} - \mathbf{Kt})$ . Para que se obtenha solução única, utiliza-se o seguinte procedimento: calcula-se o posto da matriz  $(\mathbf{A} - \mathbf{Kt})$ ; se este é menor do que  $NS$ , isto é, se é um número natural  $NS - NB$ , (em que  $NB > 0$ ), são necessárias  $NB$  condições de contorno da forma da Equação (3.21), a qual estabelece que a quantidade total de espécies ativas é conhecida [82]:

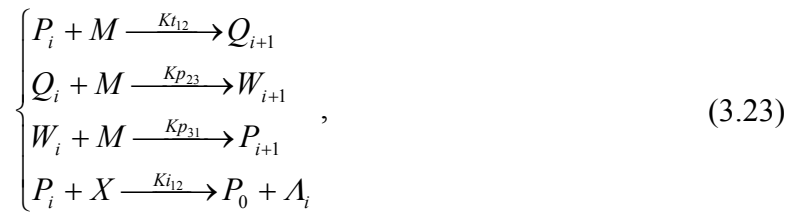
$$\sum_{i=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{NS} P_i^k = f_0. \tag{3.21}$$

### Para $\mathbf{Kp}$ não-singular, sem condições de deslocamento

No caso em que  $\mathbf{Kp} \neq \mathbf{0}$  e é não-singular, a matriz  $(\mathbf{A} - \mathbf{Kt})$  possui dominância diagonal nas colunas. Utilizando-se novamente o Teorema de Gershgorin, conclui-se que a matriz  $(\mathbf{A} - \mathbf{Kt})$  possui valores característicos de parte real positiva. Estas características são importantes para a análise, pois neste caso os balanços de massa podem ser escritos como

$$P_i = (\mathbf{A} - \mathbf{Kt})^{-1} \mathbf{Kp} P_{i-1}. \tag{3.22}$$

A forma da distribuição de tamanhos de cadeia depende, principalmente, das propriedades da matriz  $(A - Kt)^{-1} Kp$ . cujos valores característicos sempre possuem módulo menor do que 1. Isto garante que os elementos de  $P_i$  tendem a zero conforme  $i$  tende a infinito. Os valores característicos de  $(A - Kt)^{-1} Kp$  podem ser negativos; assim, os elementos do vetor  $P_i$  podem tender a zero de forma oscilatória conforme  $i$  aumenta. Os valores característicos podem, ainda, ser números complexos: um exemplo de mecanismo em que isto acontece



o qual representa uma polimerização em que deve haver a formação de complexos de transição antes que a incorporação do monômero ocorra. Neste caso, é possível mostrar que a matriz  $(A - Kt)^{-1} Kp$  tem um valor característico real e positivo e dois complexos de parte real negativa. Logo, a distribuição de tamanho de cadeia prevista por este modelo também é oscilatória, porém mais complicada do que aquelas geradas pela existência somente de valores característicos reais e negativos.

As distribuições de tamanhos de cadeia no caso em que  $Kp$  é não-singular e  $Kp \neq 0$  podem ser escritas como distribuições de Schulz-Flory generalizadas, na forma

$$P_{i+n} = V A^n V^{-1} P_i, \quad (3.24)$$

em que  $V$  é a matriz dos vetores característicos de  $(A - Kt)^{-1} Kp$ , e  $A$  a matriz de seus valores característicos.

### **Para $Kp$ singular, ou quando condições de deslocamento são necessárias**

Quando a matriz  $Kp$  é singular, algumas das quantidades das espécies ativas  $P_i^k$  podem ser obtidas como combinações lineares das outras, isto é, a dimensão do sistema de equações de balanço é reduzida. Neste caso, não se garante que os valores característicos de  $(A - Kt)^{-1} Kp$  possuam módulo menor do que 1, nem que  $(A - Kt)$  possua dominância diagonal. Estes fatos também não são garantidos se condições de deslocamento como a da Equação (3.11) são utilizadas.

Os valores característicos de  $(A - Kt)^{-1} Kp$  com módulo maior que 1 não representam adequadamente o problema real, pois levam a distribuições de tamanho de cadeia em que os  $P_i^k$  tendem a infinito conforme  $i$  tende a infinito. Portanto, são chamados de modos de crescimento espúrios, os quais podem ser eliminados com a manipulação das equações.

#### 3.1.2 – A representação matricial de modelos lineares de polimerização: estado transiente

Antes de se fazer uma análise de modelos lineares específicos de polimerização, é importante que se façam algumas considerações sobre as soluções da Equação (3.3).

### **Existência e unicidade de soluções da Equação (3.3)**

Um sistema de equações diferenciais ordinárias tem somente uma solução se os elementos da matriz  $(A - Kt)$  e do vetor  $(f_i + KpP_{i-1})$  são integráveis no domínio de tempo considerado [85]. Conforme será mostrado abaixo, a Equação (3.3) satisfaz a estes requisitos, e tem, portanto, uma única solução.

Segundo as Equações (3.7), (3.8) e (3.9), os elementos de  $(A - Kt)$  e  $Kp$  são produtos de constantes de taxa e quantidades de espécies de baixo peso molecular, que são tomadas como funções contínuas por partes; acredita-se que não é possível manipular fisicamente as condições do sistema de modo que estas funções sejam, por

exemplo, descontínuas em todos os pontos. Portanto, os elementos de  $(A - Kt)$  e  $Kp$  são funções contínuas por partes no tempo, e, por isto, são integráveis no intervalo de tempo.

Os elementos do vetor  $f_i$ , que são vazões de alimentação, podem ser funções descontínuas do tempo, a depender da política de alimentação empregada no processo de polimerização. Admite-se, contudo, que na prática não é possível manipular as vazões de alimentação de tal forma que estas sejam funções do tempo descontínuas em todos os pontos, por exemplo. Então, se os elementos de  $f_i$  forem considerados como funções contínuas por partes, serão também integráveis.

Assim, para se garantir a existência e unicidade de soluções para a Equação (3.3), resta mostrar que  $P_{i-1}$  é uma função integrável. Isto será feito ao se considerar, primeiramente, o balanço de massa para  $P_1$ :

$$\frac{dP_1}{dt} + (A - Kt)P_1 = f_1 + f_0, \quad (3.25)$$

em que  $f_0$  é a taxa de transformação do iniciador ou do catalisador nas espécies  $P_1^k$ . Por um ponto de vista puramente matemático, a formação de  $P_i^k$  através de uma reação química é equivalente à sua alimentação através de uma corrente com vazão  $f_0$ . Se  $f_0$  é integrável, pelos mesmas razões práticas discutidas acima para  $f_i$ , os elementos de  $P_1$  são funções contínuas e integráveis, uma vez que os termos homogêneo e não-homogêneo da Equação (3.25) são integráveis. Se  $P_1$  é integrável,  $P_2$  também é integrável, uma vez que os elementos dos vetores  $KpP_1$  na Equação (3.3) para  $i = 2$  são integráveis.

Ao se repetir este raciocínio indefinidamente para  $i = 3, 4, 5, \dots$ , conclui-se que  $P_{i-1}$  é uma função contínua e integrável do tempo para todo  $i$ , o que permite concluir, finalmente, que existe uma única solução  $P_i$  para a Equação (3.3).

Deste modo, as trajetórias dinâmicas das distribuições de tamanho de cadeia são unicamente determinadas pelas políticas de alimentação e pelas características cinéticas do sistema. Portanto, para se alterarem as trajetórias das distribuições de tamanho de cadeia e, com isto, se manipularem as propriedades do material polimérico, é necessário alterar também as políticas de alimentação, para um dado conjunto de constantes cinéticas.

Este resultado é válido para todas os mecanismos de polimerização linear que não incluem etapas de despolimerização, ou seja, em que não são necessárias condições de deslocamento como a da Equação (3.11).

### As soluções da Equação (3.3) são não-negativas

Na Equação (3.3), os elementos do vetor  $\mathbf{P}_i$  devem ser sempre não-negativos quando os elementos do vetor de condições iniciais  $\mathbf{P}_0$  são não-negativos. Se os elementos  $P_i^k$  do vetor  $\mathbf{P}_i$  são nulos, isto é se  $P_i^k = 0$  em qualquer tempo  $t$ , a Equação (3.3) fica

$$\frac{dP_i^k}{dt} = -\sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^{NS} (A - \mathbf{K}t)_{kl} P_i^l + f_i^k + \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^{NS} \mathbf{Kp}_{kl} P_{i-1}^l. \quad (3.26)$$

De acordo com a Equação (3.9),  $A_{kl} = 0$  quando  $k \neq l$ . Ao se substituir a relação  $A_{kl} = 0$  na Equação (3.26), tem-se

$$\frac{dP_i^k}{dt} = \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^{NS} (\mathbf{K}t)_{kl} P_i^l + f_i^k + \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^{NS} \mathbf{Kp}_{kl} P_{i-1}^l. \quad (3.27)$$

Uma vez que os vetores  $\mathbf{P}_{i-1}$  e  $\mathbf{f}_i$  e a matriz  $\mathbf{Kp}$  contêm somente elementos não-negativos, a derivada  $dP_i^k/dt$  é positiva sempre que  $P_i^k = 0$ . Assim, quando  $P_i^k$  é igual a zero, tende a crescer a partir deste ponto; logo,  $P_i^k$  não pode ser negativa. Então,  $\mathbf{P}_i$  é não-negativo se  $\mathbf{P}_{i-1}$  é não-negativo.

Por conseguinte, se  $\mathbf{P}_1$  é não-negativo,  $\mathbf{P}_2$  é também não-negativo, e, por indução,  $\mathbf{P}_i$  é não-negativo para todo  $i > 1$ . Isto significa que as soluções da Equação (3.3) sempre terão significado físico no que diz respeito à não-negatividade das soluções, se o vetor  $\mathbf{P}_1$ , que é diretamente dependente das condições iniciais, é não-negativo.

A análise dos últimos parágrafos baseou-se na forma diferencial dos balanços de massa, presente na Equação (3.3). Deste ponto em diante, as análises serão feitas utilizando-se a forma integral dos balanços de massa, isto é,

$$\mathbf{P}_i(t) = \mathbf{\Omega}(t,0) \mathbf{P}o_i + \int_0^t \mathbf{\Omega}(t,\tau) [\mathbf{f}_i(\tau) + \mathbf{Kp} \mathbf{P}_{i-1}(\tau)] d\tau, \quad (3.28)$$

em que  $\mathbf{\Omega}(t,\tau)$  é o matrizante ou matriz fundamental do sistema de equações diferenciais. O matrizante é calculado através da expressão [85, 86, 87]

$$\mathbf{\Omega}(t,\tau) = \lim_{j \rightarrow \infty} \left\{ \mathbf{I} + \sum_{k=0}^{j-1} \int_{\tau}^t [-(\mathbf{A} - \mathbf{Kt})] \int_{\tau}^{t_1} [-(\mathbf{A} - \mathbf{Kt})] \dots \int_{\tau}^{t_k} [-(\mathbf{A} - \mathbf{Kt})] dt_{k+1} \dots dt_1 \right\}, \quad (3.29)$$

na qual  $\mathbf{I}$  é a matriz identidade. Se os elementos  $-(\mathbf{A} - \mathbf{Kt})_{ij}$  da matriz  $-(\mathbf{A} - \mathbf{Kt})$  forem constantes com o tempo, o matrizante se reduz à exponencial da matriz  $e^{-(\mathbf{A} - \mathbf{Kt})(t-\tau)}$  [83], dada por

$$\begin{aligned} \mathbf{\Omega}(t,\tau) &= \exp[-(\mathbf{A} - \mathbf{Kt})(t - \tau)] = \\ & \mathbf{I} - (\mathbf{A} - \mathbf{Kt})(t - \tau) + \frac{[(\mathbf{A} - \mathbf{Kt})(t - \tau)]^2}{2!} - \frac{[(\mathbf{A} - \mathbf{Kt})(t - \tau)]^3}{3!} + \dots \end{aligned} \quad (3.30)$$



### O efeito das vazões de alimentação na solução do modelo, para $Kp = 0$ [84]

A solução do modelo de polimerização, dada pelas Equações (3.28) e (3.29), pode ser vista como a soma de dois termos distintos. O primeiro termo do lado direito da Equação (3.28) depende, principalmente, da cinética de polimerização e das condições iniciais. O segundo termo no lado direito da Equação (3.28), entretanto, depende principalmente da forma de operação de alimentação. Esta contribuição da operação do reator à solução é também influenciada pelas características cinéticas inerentes do sistema, pois depende de  $\Omega(t, \tau)$ ; o matrizante, por sua vez, depende de  $(A - Kt)$ . Conforme visto na Equação (3.18), os valores característicos da matriz  $(A - Kt)$  são iguais a zero ou são números complexos com parte real positiva. Nota-se que se suas partes imaginárias não são nulas, as soluções podem apresentar oscilações no tempo. Tais oscilações são o assunto do exemplo que trata de uma reação de copolimerização que será mostrado posteriormente.

*Exemplo:* estas oscilações também podem ser previstas em outras reações de polimerização, como aquelas representadas pelo mecanismo



Este mecanismo representa uma reação de polimerização em que as cadeias ativas podem assumir múltiplos estados, como em polimerizações de olefinas iniciadas por catalisadores [82]. A matriz  $(A - Kt)$  referente a este mecanismo é

$$(A - Kt) = \begin{bmatrix} Kt_1^{1,2} & 0 & -Kt_1^{3,1} \\ -Kt_1^{1,2} & Kt_1^{2,3} & 0 \\ 0 & -Kt_1^{2,3} & Kt_1^{3,1} \end{bmatrix} \quad (3.32)$$

Os valores característicos de  $(A - Kt)$  são as raízes de

$$\lambda^3 - (Kt_1^{2,1} + Kt_1^{2,3} + Kt_1^{1,2})\lambda^2 + (Kt_1^{1,2}Kt_1^{2,3} + Kt_1^{1,2}Kt_1^{3,1} + Kt_1^{2,3}Kt_1^{3,1})\lambda = 0, \quad (3.33)$$

as quais podem ser números complexos [84]. ■

A forma do matrizante  $\mathbf{\Omega}(t, \tau)$  depende do mecanismo considerado e estabelece a influência das vazões de alimentação sobre o comportamento da reação de polimerização. Através da Equação (3.29), é possível observar que  $\mathbf{\Omega}(t, \tau)$  converge para a matriz constante  $\mathbf{\Omega}(\infty)$ , conforme  $t$  tende a infinito. Esta matriz  $\mathbf{\Omega}(\infty)$  é nula se todos os valores característicos de  $(\mathbf{A} - \mathbf{Kt})$  têm parte real positiva. Porém, ela pode não ser nula se pelo menos um dos valores característicos de  $(\mathbf{A} - \mathbf{Kt})$  é identicamente igual a zero [82]. Se  $\mathbf{\Omega}(\infty)$  é diferente da matriz nula, a solução  $\mathbf{P}(t)$  pode ser escrita como

$$\begin{aligned} \mathbf{P}(t) &= \mathbf{\Omega}(t, 0) \mathbf{Po} + \int_0^t \mathbf{\Omega}(t, \tau) \mathbf{f}(\tau) d\tau; \\ \lim_{t \rightarrow \infty} \mathbf{P}(t) &= \mathbf{\Omega}(\infty) \mathbf{Po} + \int_0^{\infty} \mathbf{\Omega}(\infty, \tau) \mathbf{f}(\tau) d\tau. \end{aligned} \quad (3.34)$$

É conveniente escrever-se  $\mathbf{\Omega}(\infty)$  como a soma  $\mathbf{\Omega}^0(\tau) + \mathbf{\Omega}^1(\tau)$ , ou seja,

$$\begin{aligned} \lim_{t \rightarrow \infty} \mathbf{P}(t) &= \mathbf{\Omega}(\infty) \mathbf{Po} + \int_0^{\infty} (\mathbf{\Omega}^0(\tau) + \mathbf{\Omega}^1(\tau)) \mathbf{f}(\tau) d\tau \\ &= \mathbf{\Omega}(\infty) \mathbf{Po} + \int_0^{\infty} \mathbf{\Omega}^0(\tau) \mathbf{f}(\tau) d\tau + \int_0^{\infty} \mathbf{\Omega}^1(\tau) \mathbf{f}(\tau) d\tau \end{aligned} \quad (3.35)$$

As parcelas  $\mathbf{\Omega}^0(\tau)$  e  $\mathbf{\Omega}^1(\tau)$  são geradas, respectivamente, pelos valores característicos nulos e não-nulos de  $(\mathbf{A} - \mathbf{Kt})$ . Para que a solução  $\mathbf{P}(t)$  seja finita, a integral de  $\mathbf{\Omega}^0(\tau) \mathbf{f}(\tau)$  na Equação (3.35) também deve ser finita.

*Exemplo:* se todos os elementos da matriz  $(\mathbf{A} - \mathbf{Kt})$  mostrada na Equação (3.32) são iguais à constante  $K = 1$ , o matrizante de  $(\mathbf{A} - \mathbf{Kt})$  é igual a

$$\mathbf{\Omega}(t, \tau) = \frac{1}{3} \begin{bmatrix} 2\omega_3\omega_2 + 1 & \sqrt{3}\omega_3\omega_1 - \omega_3\omega_2 + 1 & -\sqrt{3}\omega_3\omega_1 - \omega_3\omega_2 + 1 \\ -\sqrt{3}\omega_3\omega_1 - \omega_3\omega_2 + 1 & 2\omega_3\omega_2 + 1 & \sqrt{3}\omega_3\omega_1 - \omega_3\omega_2 + 1 \\ \sqrt{3}\omega_3\omega_1 - \omega_3\omega_2 + 1 & -\sqrt{3}\omega_3\omega_1 - \omega_3\omega_2 + 1 & 2\omega_3\omega_2 + 1 \end{bmatrix}. \quad (3.36)$$

Os termos  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  e  $\omega_3$  são dados por

$$\omega_1 = \sin\left(\frac{-\sqrt{3}}{2}(t - \tau)\right); \quad (3.37)$$

$$\omega_2 = \cos\left(\frac{-\sqrt{3}}{2}(t - \tau)\right); \quad (3.38)$$

$$\omega_3 = \exp\left[-\frac{3}{2}(t - \tau)\right]. \quad (3.39)$$

O matrizante na Equação (3.36) pode ser escrito como a soma das duas parcelas  $\mathbf{\Omega}^0(t, \tau)$  e  $\mathbf{\Omega}^1(t, \tau)$ :

$$\begin{aligned} \mathbf{\Omega}(t, \tau) &= \mathbf{\Omega}^0(t, \tau) + \mathbf{\Omega}^1(t, \tau) \\ &= \frac{1}{3} \underbrace{\begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{bmatrix}}_{\mathbf{\Omega}^0(t, \tau)} + \frac{1}{3} \underbrace{\begin{bmatrix} 2\omega_3\omega_2 & \sqrt{3}\omega_3\omega_1 - \omega_3\omega_2 & -\sqrt{3}\omega_3\omega_1 - \omega_3\omega_2 \\ -\sqrt{3}\omega_3\omega_1 - \omega_3\omega_2 & 2\omega_3\omega_2 & \sqrt{3}\omega_3\omega_1 - \omega_3\omega_2 \\ \sqrt{3}\omega_3\omega_1 - \omega_3\omega_2 & -\sqrt{3}\omega_3\omega_1 - \omega_3\omega_2 & 2\omega_3\omega_2 \end{bmatrix}}_{\mathbf{\Omega}^1(t, \tau)} \end{aligned} \quad (3.40)$$

A parcela  $\mathbf{\Omega}^1(t, \tau)$  tende à matriz nula quando  $t$  tende a infinito, porque o termo  $\omega_3$  tende a zero conforme  $t$  tende a infinito, pois  $\tau \leq t$ . Deste modo, a matriz  $\mathbf{\Omega}(\infty, \tau)$  pode ser escrita como

$$\mathbf{\Omega}(\infty, \tau) = \mathbf{\Omega}^0(\tau) + \mathbf{\Omega}^1(\tau) = \frac{1}{3} \underbrace{\begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{bmatrix}}_{\mathbf{\Omega}^0(\tau)} + \frac{1}{3} \underbrace{\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}}_{\mathbf{\Omega}^1(\tau)} \quad (3.41)$$

Se, na Equação (3.35), a integral de  $\mathbf{\Omega}^0(\tau) \mathbf{f}(\tau)$  é finita no domínio  $[0, \infty[$ , as soluções da Equação (3.34) são limitadas e têm sentido físico. Esta condição é sempre satisfeita se  $\mathbf{f}(\tau)$  está no espaço nulo de  $\mathbf{\Omega}^0(\tau)$ . Neste exemplo, o espaço nulo de  $\mathbf{\Omega}^0(\tau)$  é composto pelos vetores  $\mathbf{f}(\tau)$  tais que seus elementos  $f^1, f^2$  e  $f^3$  satisfaçam a Equação (3.42):

$$f^1 + f^2 + f^3 = 0. \quad (3.42)$$

Uma vez que os elementos de  $\mathbf{f}$  devem ser não-negativos,  $\mathbf{f}(\tau)$  está no espaço nulo de  $\mathbf{\Omega}^0(\tau)$  – e a solução  $\mathbf{P}$  é finita – se  $f_1, f_2$ , e  $f_3$  são nulos. Se  $\mathbf{f}(\tau)$  não está no espaço nulo de  $\mathbf{\Omega}^0(\tau)$ , soluções limitadas podem ser obtidas somente se  $\mathbf{f}(\tau)$  tende a zero conforme  $\tau$  aumenta. ■

Desta forma, as vazões de alimentação de espécies ativas devem ser projetadas de acordo com as propriedades de  $\mathbf{\Omega}^0(\tau)$ . Se  $\mathbf{\Omega}^0(\tau)$  não é nula e não se deseja a acumulação contínua de espécies ativas, por exemplo, não se devem utilizar vazões de alimentação constantes.

### Sistemas auto-extinguíveis e auto-sustentáveis

Se  $\mathbf{\Omega}(\infty)$  é igual à matriz nula, então  $\mathbf{\Omega}^0(\tau)$  é também igual à matriz nula; neste caso, as soluções  $\mathbf{P}(t)$  serão não-triviais somente se  $\mathbf{f}(\tau)$  for diferente do vetor nulo. Assim, se  $\mathbf{f}(\tau) \neq \mathbf{0}$ , a Equação (3.35) se transforma em

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \mathbf{P}(t) = \int_0^{\infty} \mathbf{\Omega}^1(\tau) \mathbf{f}(\tau) d\tau; \quad (3.43)$$

esta solução no infinito não depende das condições iniciais, mas somente na política de alimentação. Neste caso, o sistema pode ser chamado *auto-extinguível*, uma vez que as quantidades finais das espécies ativas são iguais a zero, se o vetor de alimentações é nulo. Portanto, a polimerização só pode ser continuada neste sistema se o reator é operado em semibatelada ou batelada alimentada.

Se  $\Omega(\infty)$  não é igual à matriz nula, soluções finitas podem ser obtidas mesmo quando  $f(\tau) = \mathbf{0}$ , uma vez que

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \mathbf{P}(t) = \Omega(\infty) \mathbf{P}\mathbf{o} = \Omega(\infty) (\mathbf{P}\mathbf{o}^N + \mathbf{P}\mathbf{o}^\perp) = \Omega(\infty) \mathbf{P}\mathbf{o}^\perp. \quad (3.44)$$

Na Equação (3.44),  $\mathbf{P}\mathbf{o}^N$  e  $\mathbf{P}\mathbf{o}^\perp$  são vetores que estão, respectivamente, no espaço nulo de  $\Omega(\infty)$  e no seu complemento ortogonal. A Equação (3.44) mostra que o sistema é *auto-sustentável* e a solução do modelo de polimerização está no complemento ortogonal no espaço nulo de  $\Omega(\infty)$ . A solução permanece constante e diferente de zero, se as condições iniciais apresentam projeções não-nulas sobre este espaço. Por conseguinte, algumas polimerizações podem ser mantidas mesmo quando as vazões de alimentação são nulas [84].

### Mantendo a composição constante

Muitas vezes deseja-se que o polímero produzido tenha características uniformes ao longo da reação, ou seja, deseja-se que a sua composição permaneça constante com o tempo. Neste caso, a Equação (3.12) torna-se

$$(\mathbf{A} - \mathbf{K}t) \mathbf{P} = \mathbf{f}, \quad (3.45)$$

em que se admite que  $\mathbf{P}\mathbf{o} = \mathbf{P}$ . Pretende-se averiguar se é possível definir uma política com vazão de alimentação constante  $\mathbf{f}$  de modo que  $\mathbf{P}$  seja constante. Nota-se que somente são aceites componentes não-negativas para  $\mathbf{f}$  e  $\mathbf{P}$ , de forma que o conjunto de desigualdades

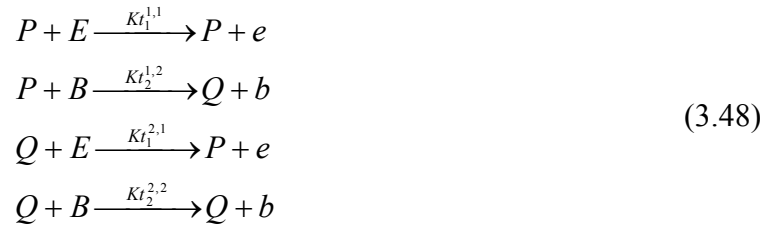
$$A_{jj} P^j - \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^{NS} K t_{jk} P^k \geq 0, \quad \forall P^k \geq 0, \quad j, k = 1, \dots, NS \quad (3.46)$$

deve ser satisfeito. A fronteira de cada uma destas desigualdades descreve um hiperplano no espaço vetorial de dimensão  $NS$ . Estes hiperplanos cruzam a origem e o ortante positivo, uma vez que são descritos pelas expressões

$$P^j = \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^{NS} \frac{Kt_{jk}}{A_{jj}} P^k, \quad \forall P^k \geq 0, \quad k = 1, \dots, NS. \quad (3.47)$$

Os hiperplanos da Equação (3.47) dividem o ortante positivo em duas regiões distintas: aquela formada por pontos que satisfazem e aquela formada por pontos que não satisfazem à desigualdade na Equação (3.46). Logo, pode-se concluir que a solução  $\mathbf{P}$  não está arbitrariamente localizada no ortante positivo (a não no caso em que  $Kt_{jk}=0$ ,  $j, k=1, \dots, NS$ ), mas deve estar no conjunto de composições definido pela Equação (3.46). Assim, só será possível manter-se a composição  $\mathbf{P}$  constante se as vazões de alimentação são tais que  $\mathbf{P}$  esteja neste conjunto.

Exemplo: seja o mecanismo de polimerização mostrado na Equação (3.48), em que  $P$  e  $Q$  são cadeias poliméricas de tipos diferentes;  $E$  e  $B$  representam os comonômeros etileno e 1-buteno, respectivamente. Os símbolos  $e$  e  $b$  aparecem na reação para denotar as moléculas incorporadas de etileno e 1-buteno:



A matriz  $(A - \mathbf{K}t)$ , neste caso, é

$$(A - \mathbf{K}t) = \begin{bmatrix} +Kt_2^{1,2} & -Kt_1^{2,1} \\ -Kt_2^{1,2} & Kt_1^{2,1} \end{bmatrix} \quad (3.49)$$

A região no plano  $(P, Q)$  que consiste das composições possíveis e constantes  $P$  e  $Q$  é restrita pelas desigualdades

$$Kt_2^{1,2}P - Kt_1^{2,1}Q \geq 0 \quad \text{e} \quad -Kt_2^{1,2}P + Kt_1^{2,1}Q \geq 0 \quad (3.50)$$

as quais podem ser satisfeitas somente se  $f^1$  e  $f^2$  são, simultaneamente, iguais a zero e se  $P = \frac{Kt_1^{2,1}}{Kt_2^{1,2}}Q$ . Esta é a expressão que define a interseção entre os conjuntos de pontos restritos pelas desigualdades, dada, neste caso, por uma linha. A produção deste copolímero com composição constante, portanto, só é possível em um número restrito de casos – aqueles em que as composições se encontram sobre esta linha, no plano  $(P, Q)$ , e em que as alimentações são nulas.

### Alcançando um conjunto especificado de pontos

Se for desejável que a composição do polímero seja constante com o tempo, primeiro é necessário garantir-se que esta pode ser alcançada a partir de um certo conjunto de condições iniciais. Seja a Equação (3.45) escrita em forma discretizada:

$$\mathbf{P}_{t+\Delta t} = [\mathbf{I} - (\mathbf{A}_t - \mathbf{K}t_t)\Delta t]\mathbf{P}_t + \mathbf{f}_t \Delta t = \mathbf{P}_b + \mathbf{f}_t \Delta t. \quad (3.51)$$

Na Equação (3.51),  $\mathbf{P}_b$  é a solução obtida quando as vazões de alimentação são nulas, e  $\Delta t$  representa o intervalo de tempo analisado (o qual se admite pequeno). Conforme a Equação (3.51), um conjunto de composições  $\mathbf{P}$  é alcançável através de uma única etapa de alimentação se, ao longo da trajetória  $\mathbf{P}_b(t)$ , o vetor  $[\mathbf{P} - \mathbf{P}_b(t)]$  contém somente componentes não-negativas, uma vez que os componentes de  $\mathbf{f}_t \Delta t$  devem ser positivos. Logo, para um conjunto de condições iniciais  $\mathbf{P}_0$ , há um conjunto bem definido de composições alcançáveis através de uma única etapa de alimentação, denominado  $P^R(\mathbf{P}_0)$  e ilustrado na Figura (3.2).

Antes de se propor uma estratégia para o controle das condições de reação, é necessário garantir que a composição desejada  $\mathbf{P}$  pertença ao conjunto  $P^R(\mathbf{P}_0)$ . A operação do reator pode, então, ser dividida em duas etapas: na primeira, a composição desejada deve ser alcançada a partir das condições iniciais. Na segunda, esta

composição deve ser mantida; ela deve estar no conjunto de composições atingíveis através da política de alimentação escolhida.

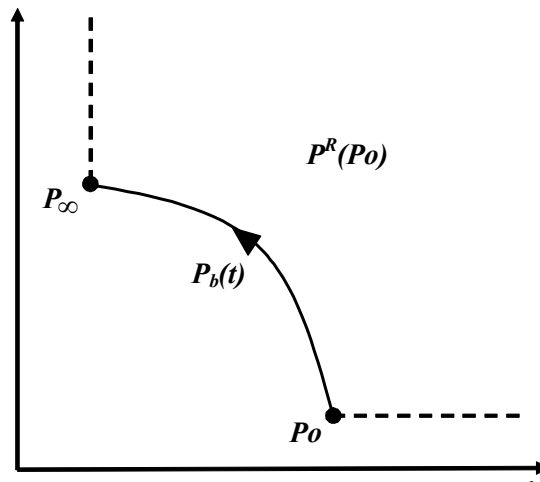


Figura (3.2) – Representação do conjunto de composições atingíveis  $P^R(P_0)$ .

Pode-se questionar que composições  $P$  podem ser atingidas através de políticas de alimentação mais complexas formadas por mais de uma etapa de alimentação. Utilizando-se a Equação (3.51), é possível construir o conjunto  $P^R(P_0)$ , que consiste dos vetores

$$P = \Omega(t,0)P_0 + m, \text{ tais que } m = \int_0^t \Omega(t,\tau)f(\tau)d\tau. \quad (3.52)$$

Na Equação (3.52),  $m$  é um vetor de elementos não-negativos. Se a política de alimentação é dividida em duas etapas distintas (representadas por  $f_1$  e  $f_2$ ), o vetor de composições desejadas  $P$  é alcançado a partir de um vetor de composições intermediário  $P_1$ , ou seja,

$$P = \Omega(t,t_1)P_1 + m_2 = \Omega(t,t_1)(\Omega(t_1,0)P_0 + m_1) + m_2. \quad (3.53)$$

Utilizando-se a propriedade da multiplicação de matrizes descrita pela equação  $\Omega(t,t_1)\Omega(t_1,0) = \Omega(t,0)$ , a Equação (3.53) torna-se



$$\mathbf{P} = \mathbf{\Omega}(t,0) \mathbf{P}o + \mathbf{m}_3, \quad (3.54)$$

em que

$$\begin{aligned} \mathbf{m}_3 &= \mathbf{\Omega}(t, t_1) \mathbf{m}_1 + \mathbf{m}_2 \\ &= \mathbf{\Omega}(t, t_1) \int_0^{t_1} \mathbf{\Omega}(t_1, \tau) \mathbf{f}_1(\tau) d\tau + \int_{t_1}^t \mathbf{\Omega}(t, \tau) \mathbf{f}_2(\tau) d\tau \\ &= \int_0^{t_1} \mathbf{\Omega}(t, \tau) \mathbf{f}_1(\tau) d\tau + \int_{t_1}^t \mathbf{\Omega}(t, \tau) \mathbf{f}_2(\tau) d\tau. \end{aligned} \quad (3.55)$$

Pode-se considerar que as componentes de  $\mathbf{f}_1(\tau)$  são nulas após o tempo  $t_1$  e que as componentes de  $\mathbf{f}_2(\tau)$  são nulas de 0 a  $t_1$ . Assim,  $\mathbf{m}_3$  é igual

$$\begin{aligned} \mathbf{m}_3 &= \int_0^{t_1} \mathbf{\Omega}(t, \tau) \mathbf{f}_1(\tau) d\tau + \int_{t_1}^t \mathbf{\Omega}(t, \tau) \mathbf{f}_2(\tau) d\tau \\ &= \int_0^t \mathbf{\Omega}(t, \tau) \mathbf{f}_1(\tau) d\tau + \int_0^t \mathbf{\Omega}(t, \tau) \mathbf{f}_2(\tau) d\tau \\ &= \int_0^t \mathbf{\Omega}(t, \tau) [\mathbf{f}_1(\tau) + \mathbf{f}_2(\tau)] d\tau \\ &= \int_0^t \mathbf{\Omega}(t, \tau) \mathbf{f}_3(\tau) d\tau. \end{aligned} \quad (3.56)$$

Pela Equação (3.56), percebe-se que  $\mathbf{m}_3$  pode ser obtido através de uma política de alimentação com uma única etapa, na qual o vetor de alimentações  $\mathbf{f}_3$  é equivalente à soma dos vetores  $\mathbf{f}_1 + \mathbf{f}_2$ . Desta forma, se  $\mathbf{\Omega}(t,0)$  não depende da composição inicial  $\mathbf{P}o$ , o conjunto de composições atingíveis não pode ser modificado por políticas de alimentação com múltiplas etapas. Isto é, o vetor  $\mathbf{P}$  obtido através da política de alimentação representada por  $\mathbf{m}_1$  seguido de  $\mathbf{m}_2$  também pertence ao conjunto  $P^R(\mathbf{P}o)$ , assim como  $\mathbf{m}_3$  (e  $\mathbf{m}$ , na Equação (3.52)).

Na prática, porém, o vetor de composições iniciais  $\mathbf{P}o$  pode influenciar a dinâmica de reatores de polimerização reais de forma significativa. Por exemplo, vetores  $\mathbf{P}o$  diferentes poderiam levar a perfis de temperatura diferentes, que poderiam,

por sua vez, levar a comportamentos diferentes para os parâmetros cinéticos. Se o matrizante também depende de  $\mathbf{Po}$ , as Equações (3.52) e (3.53) poderiam ser reescritas como

$$\mathbf{P} = \mathbf{\Omega}(t,0; \mathbf{Po}) \mathbf{Po} + \mathbf{m}; \quad (3.57)$$

$$\mathbf{P} = \mathbf{\Omega}(t, t_1; \mathbf{P}_1) \mathbf{P}_1 + \mathbf{m}_2 = \mathbf{\Omega}(t, t_1; \mathbf{\Omega}(t_1,0) \mathbf{Po} + \mathbf{m}_1) (\mathbf{\Omega}(t_1,0; \mathbf{Po}) \mathbf{Po} + \mathbf{m}_1) + \mathbf{m}_2. \quad (3.58)$$

Neste caso, uma política de alimentação com múltiplas etapas poderia levar a composições  $\mathbf{P}$  que não se encontram no conjunto  $P^R(\mathbf{Po})$ , uma vez que, neste caso,  $\mathbf{P}$  não tem a forma  $\mathbf{P} = \mathbf{\Omega}(t,0) \mathbf{Po} + \mathbf{m}_3$ . Na Equação (3.58), a propriedade da multiplicação de matrizantes não é útil para se avaliar o produto  $\mathbf{\Omega}(t, t_1; \mathbf{P}_1) \mathbf{\Omega}(t_1,0; \mathbf{Po})$ , porque os componentes de  $(\mathbf{A} - \mathbf{K}t)$  podem ser diferentes em cada uma das duas etapas de alimentação. Portanto, se a composição inicial modifica a dinâmica do sistema, o conjunto de composições atingíveis relativo a políticas de alimentação com etapa única é diferente daquele obtido para políticas de alimentação em etapas múltiplas.

Então, define-se  $\overline{P^R(\mathbf{Po})}$  como o conjunto de composições que pode ser alcançado a partir de  $\mathbf{Po}$  e de políticas de alimentação com múltiplas etapas. Pode-se construir  $\overline{P^R(\mathbf{Po})}$  iterativamente a partir de  $\mathbf{Po}$ , da seguinte forma: com  $\mathbf{Po}$ , obtém-se  $P^R(\mathbf{Po})$ . Os elementos de  $P^R(\mathbf{Po})$  são usados para se aumentar  $P^R(\mathbf{Po})$ , gerando-se  $P^{R_2}(\mathbf{Po})$  – isto é, obtêm-se as composições em  $P^{R_2}(\mathbf{Po})$  a partir dos pontos de  $P^R(\mathbf{Po})$  e políticas de alimentação adequadas. Este procedimento é, então, repetido por infinitas vezes, e leva à construção de  $\overline{P^R(\mathbf{Po})}$ . Estes conceitos estão ilustrados na Figura (3.3).

Admitiu-se, para a discussão dos parágrafos anteriores, que qualquer vetor  $\mathbf{m}$  é válido, desde que seja não-negativo. Todavia, muitas vezes não é possível ajustar-se a composição da corrente de alimentação a valores arbitrários. Pode também não ser

viável a preparação de uma certa espécie ativa fora do equipamento utilizado para a polimerização, por exemplo.

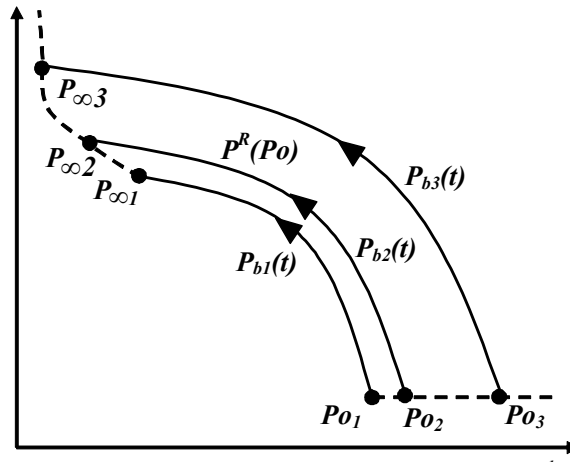


Figura (3.3) – Construção do conjunto de composições atingíveis através de múltiplas etapas  $\overline{P^R(P_0)}$ .

Pode ser necessário, ainda, que a razão entre as vazões de espécies ativas deva ser fixa, por razões práticas. Para que esta restrição seja considerada, o vetor de composições da alimentação, neste caso, é escrito como:

$$\mathbf{f} = \sum_{k=1}^{NF} x_k \mathbf{f}^{(k)} = \mathbf{F}\mathbf{x} . \quad (3.59)$$

Na Equação (3.59),  $\mathbf{F}$  é matriz de dimensão  $(NS \times NF)$ , cujas  $NF$  colunas  $\mathbf{f}^{(k)}$  representam as composições das  $NF$  correntes de alimentação independentes que estão disponíveis. O símbolo  $\mathbf{x}$  representa um vetor de dimensão  $NF$  cujo  $k$ -ésimo elemento é a vazão da corrente da alimentação de composição  $\mathbf{f}^{(k)}$ . As Equações (3.45)-(3.47) podem ser reescritas como

$$(\mathbf{A} - \mathbf{K}\mathbf{t})\mathbf{P} = \mathbf{F}\mathbf{x}; \quad (3.60)$$

$$A_{jj} P^j - \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^{NS} Kt_{jk} P^k = \sum_{k=1}^{NF} f_j^{(k)} x_k, \quad \forall P^k, x_k \geq 0, \quad j, k = 1, \dots, NS; \quad (3.61)$$

$$A_{jj} P^j = \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^{NS} Kt_{jk} P^k + \sum_{k=1}^{NF} f_j^{(k)} x_k, \quad \forall P^k, x_k \geq 0, \quad j, k = 1, \dots, NS. \quad (3.62)$$

Assim, o conjunto de composições constantes e mantidas através de políticas de alimentação adequadas está nas interseções entre os  $NS$  hiperplanos e o ortante positivo do espaço de dimensão  $(NS + NF)$  gerado por  $\mathbf{P}$  e  $\mathbf{x}$ . Uma vez que todos os hiperplanos definidos pela Equação (3.62) cruzam o ortante positivo (pois não há termos independentes de  $P^j$ ,  $P^k$  ou  $x_k$ ), garante-se que as soluções  $(\mathbf{P}, \mathbf{x})$  correspondentes à condição da Equação (3.60) existem. Se a Equação (3.60) é escrita como

$$\left[ \begin{array}{cc} (\mathbf{A} - \mathbf{Kt}) & -\mathbf{F} \end{array} \right] \begin{bmatrix} \mathbf{P} \\ \mathbf{x} \end{bmatrix} = \mathbf{A}_F \begin{bmatrix} \mathbf{P} \\ \mathbf{x} \end{bmatrix} = \mathbf{0}, \quad (3.63)$$

percebe-se que estas soluções  $[\mathbf{P} \ \mathbf{x}]^T$  estão no espaço nulo da matriz estendida  $\mathbf{A}_F$ , a qual combina características da cinética do sistema de polimerização e restrições da operação do reator.

*Exemplo:* suponha-se que, no caso do mecanismo da Equação (3.49), seja necessário admitir-se que  $f_1$  e  $f_2$  seguem a uma restrição de equilíbrio  $f_1 = \alpha f_2$ . A Equação (3.63), quando aplicada a este mecanismo, possui a forma

$$\begin{bmatrix} -Kt_2^{1,2} & Kt_1^{2,1} & \alpha \\ Kt_2^{1,2} & -Kt_1^{2,1} & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} P \\ Q \\ x \end{bmatrix} = \mathbf{0}. \quad (3.64)$$

A condição da Equação (3.64) só é satisfeita se a equação  $P = (Kt_1^{2,1}/Kt_2^{1,2})Q$  (como na Equação (3.50)) é válida e se  $x$  é igual a zero (ou: se não há alimentação ao reator). Assim, percebe-se a influência das restrições de operação sobre o controle do reator: novamente, vê-se que não há alimentação que mantenha a composição constante, neste caso. ■

As Equações (3.52)-(3.55) podem ser modificadas para se definir o conjunto de composições atingíveis quando há restrições para a composição das correntes de alimentação na forma da Equação (3.60). Neste caso, o conjunto  $P^R(\mathbf{P}o)$  consiste dos vetores

$$\mathbf{P} = \mathbf{\Omega}(t,0)\mathbf{P}o + \mathbf{m} , \text{ tal que } \mathbf{m} = \int_0^t \mathbf{\Omega}(t, \tau)\mathbf{F}(\tau)\mathbf{x}(\tau) d\tau . \quad (3.65)$$

O conjunto de composições atingíveis  $\overline{P^R(\mathbf{P}o)}$  através de etapas múltiplas é dado por vetores  $\mathbf{P}$  da forma

$$\begin{aligned} \mathbf{P} &= \mathbf{\Omega}(t, t_1)\mathbf{P}_1 + \mathbf{m}_2 = \mathbf{\Omega}(t, t_1)(\mathbf{\Omega}(t_1, 0)\mathbf{P}o + \mathbf{m}_1) + \mathbf{m}_2 = \\ &\mathbf{\Omega}(t, 0)\mathbf{P}o + \mathbf{\Omega}(t, t_1)\mathbf{m}_1 + \mathbf{m}_2 . \end{aligned} \quad (3.66)$$

Nota-se que o vetor  $\mathbf{m}_3 = \mathbf{\Omega}(t, t_1)\mathbf{m}_1 + \mathbf{m}_2$  possui a forma

$$\begin{aligned} \mathbf{m}_3 &= \mathbf{\Omega}(t, t_1)\mathbf{m}_1 + \mathbf{m}_2 \\ &= \mathbf{\Omega}(t, t_1) \int_0^{t_1} \mathbf{\Omega}(t_1, \tau)\mathbf{F}(\tau)\mathbf{x}_1(\tau) d\tau + \int_{t_1}^t \mathbf{\Omega}(t, \tau)\mathbf{F}(\tau)\mathbf{x}_2(\tau) d\tau \\ &= \int_0^{t_1} \mathbf{\Omega}(t, \tau)\mathbf{F}(\tau)\mathbf{x}_1(\tau) d\tau + \int_{t_1}^t \mathbf{\Omega}(t, \tau)\mathbf{F}(\tau)\mathbf{x}_2(\tau) d\tau . \end{aligned} \quad (3.67)$$

Ao se considerar que o termo  $\mathbf{F}(\tau)\mathbf{x}_1(\tau)$  é nulo após  $t_1$  e que o termo  $\mathbf{F}(\tau)\mathbf{x}_2(\tau)$  é nulo de 0 a  $t_1$ ,  $\mathbf{m}_3$  pode ser escrito como

$$\begin{aligned} \mathbf{m}_3 &= \int_0^{t_1} \mathbf{\Omega}(t, \tau)\mathbf{F}(\tau)\mathbf{x}_1(\tau) d\tau + \int_{t_1}^t \mathbf{\Omega}(t, \tau)\mathbf{F}(\tau)\mathbf{x}_2(\tau) d\tau \\ &= \int_0^t \mathbf{\Omega}(t, \tau)\mathbf{F}(\tau)[\mathbf{x}_1(\tau) + \mathbf{x}_2(\tau)] d\tau \\ &= \int_0^t \mathbf{\Omega}(t, \tau)\mathbf{F}(\tau)[\mathbf{x}_3(\tau)] d\tau . \end{aligned} \quad (3.68)$$

Como  $m_3$  tem a mesma forma de  $m$  na Equação (3.65), pertence ao conjunto  $P^R(\mathbf{Po})$  das composições  $P$  atingíveis através de políticas de alimentação com uma única etapa. Novamente, a política de alimentação com múltiplas etapas é incapaz de aumentar o conjunto das composições atingíveis.

### **Análise das distribuições de tamanhos de cadeia: $Kp \neq 0$**

Quando se considera  $Kp \neq 0$ , as cadeias ativas de polímero são classificadas de acordo com seu tipo e também de acordo com seu tamanho. Neste caso, procura-se obter a distribuição de tamanhos de cadeia completa, ao se levar explicitamente em conta o tamanho das cadeias. Quando  $Kp \neq 0$ , as equações do modelo da reação de polimerização estão representadas na Equação (3.69):

$$P_i(t) = \Omega(t,0) P_{o_i} + \int_0^t \Omega(t,\tau) [f_i(\tau) + Kp P_{i-1}(\tau)] d\tau . \quad (3.69)$$

Na Equação (3.69),  $\Omega(t,\tau)$  é dado pela Equação (3.29). Como a forma da solução geral da Equação (3.69) é semelhante àquela da Equação (3.34), espera-se que esta seja estável e limitada para vazões de alimentação limitadas, como aquela. Por isto, as distribuições de tamanhos de cadeia serão o foco da análise deste caso.

Nas fábricas, é usual serem nulas as condições iniciais  $P_{o_i}, i = 1, \dots, \infty$  e os vetores de alimentação  $f_i, i = 1, \dots, \infty$ , pois, geralmente, as correntes contêm somente catalisadores e não há polímero no reator antes do início da reação. Nestas condições, a Equação (3.69) pode ser reescrita como

$$P_i(t) = \int_0^t \Omega(t,\tau) Kp P_{i-1}(\tau) d\tau . \quad (3.70)$$

Se a Equação (3.70) é válida, a solução geral para o vetor  $P_i(t)$  é

$$P_i(t) = \int_0^t \Omega(t, \tau_1) Kp(\tau_1) \int_0^{\tau_1} \Omega(\tau_1, \tau_2) Kp(\tau_2) \dots \int_0^{\tau_{i-2}} \Omega(\tau_{i-2}, \tau_{i-1}) Kp(\tau_{i-1}) P_1(\tau_{i-1}) d\tau_{i-1} \dots d\tau_2 d\tau_1 \quad (3.71)$$

Considera-se, ainda, que o vetor que contém as quantidades de cadeias de tamanho  $i = 1$ , denotado  $P_1(t)$ , é dada por

$$P_1(t) = \int_0^t \Omega(t, \tau) f_0(\tau) d\tau, \quad (3.72)$$

em que  $f_0$  representa a taxa de formação da espécie responsável pela iniciação da reação de polimerização. Define-se a expressão na Equação (3.71) como a  $i$ -ésima convolução de Schulz-Flory da função  $f_0(t)$  através do núcleo  $\Omega(t, \tau) Kp$ , para o caso em que  $P_{0i} = 0$  e  $f_i = 0$  para todo  $i$ .

Exemplo: seja uma polimerização catiônica com um só tipo de cadeia ativa, com o mecanismo



Admite-se que a taxa de formação de  $P_1$  decresce exponencialmente com o tempo de acordo com a função  $f_0(t) = f_0(t) = k_0 e^{-k_p t}$ . Admite-se também que a quantidade de monômero decai exponencialmente com o tempo de acordo com a função  $M = M_0 e^{-k_p t}$ . Logo, admite-se, implicitamente, que o monômero é consumido através de uma reação de primeira ordem, e que a constante de taxa de iniciação é igual à constante de taxa de propagação. Os balanços de massa para as espécies poliméricas ativas são, neste caso,

$$\frac{dP_i}{dt} + (k_p M_0 e^{-k_p t}) P_i = (k_p M_0 e^{-k_p t}) P_{i-1} \quad i > 1 \quad (3.74)$$

$$\frac{dP_1}{dt} + (k_p M_0 e^{-k_p t}) P_1 = f_0 = k_0 e^{-k_p t} \quad i = 1 \quad (3.75)$$

Este é um mecanismo de polimerização que se enquadra na classe definida através do mecanismo genérico da Equação (3.1), com

$$\begin{aligned} (A - \mathbf{K}t) &= (A - Kt) = k_p M_0 e^{-k_p t}; \\ \mathbf{K}p &= Kp = k_p M_0 e^{-k_p t}. \end{aligned} \quad (3.76)$$

Uma vez que  $(A - Kt)$  é um escalar neste caso, o matrizante é [86]:

$$\mathbf{\Omega}(t, \tau) = \Omega(t, \tau) = \exp\left(\int_{\tau}^t -(A - Kt) dt_1\right) = \exp\left[M_0 \left(e^{-k_p t} - e^{-k_p \tau}\right)\right]. \quad (3.77)$$

Embora a Equação (3.77) possa ser utilizada para o cálculo da  $i$ -ésima convolução da Equação (3.71), é mais conveniente reescrever as Equações (3.74) e (3.75) em termos de uma nova variável  $\theta$  tal que

$$d\theta = k_p M_0 e^{-k_p t} dt \Rightarrow \theta = M_0 (1 - e^{-k_p t}). \quad (3.78)$$

Pode-se notar que  $\theta = 0$  quando  $t = 0$ . Além disto,  $\theta \rightarrow M_0$  quando  $t$  tende a infinito. Os balanços de massa das Equações (3.74) e (3.75) podem, então, ser reescritos em termos da nova variável:

$$\frac{dP_i}{d\theta} + P_i = P_{i-1} \quad i > 1 \quad (3.79)$$

$$\frac{dP_1}{d\theta} + P_1 = \frac{k_0}{k_p M_0} \quad i = 1 \quad (3.80)$$

Assim, através das Equações (3.79) e (3.80), nota-se que é possível escrever-se  $P_i$  como a  $i$ -ésima convolução de Schulz-Flory com a variável transformada  $\theta$ , conforme a Equação (3.81):

$$P_i = \int_0^{\theta} \frac{e^{-\theta}}{e^{-\tau_1}} \int_0^{\tau_1} \frac{e^{-\tau_1}}{e^{-\tau_2}} \int_0^{\tau_2} \frac{e^{-\tau_2}}{e^{-\tau_3}} \cdots \int_0^{\tau_{i-1}} \frac{e^{-\tau_{i-1}}}{e^{-\tau_i}} \cdot \frac{k_0}{k_p M_0} d\tau_i \cdots d\tau_1. \quad (3.81)$$



A Equação (3.81) pode ser simplificada e resulta em

$$P_i = \frac{e^{-\theta} k_0}{k_p M_0} \int_0^\theta \int_0^{\tau_1} \int_0^{\tau_2} \dots \int_0^{\tau_{i-1}} e^{\tau_i} d\tau_i \dots d\tau_1. \quad (3.82)$$

Ao se resolverem as integrais da Equação (3.82), tem-se a seguinte expressão para  $P_i$ :

$$P_i = \frac{e^{-\theta} k_0}{k_p M_0} \left[ e^\theta - 1 - \theta - \dots - \frac{\theta^{i-1}}{(i-1)!} \right] = \frac{e^{-\theta} k_0}{k_p M_0} \left[ e^\theta - \sum_{j=0}^{i-1} \frac{\theta^j}{j!} \right] \quad (3.84)$$

A quantidade  $P_i$  tende a zero quando  $i \rightarrow \infty$ , pois o somatório na Equação (3.84) tende a  $e^\theta$  quando  $i$  tende a infinito. A evolução da distribuição de tamanhos de cadeia representada pela Equação (3.84) é mostrada na Figura (3.4). ■

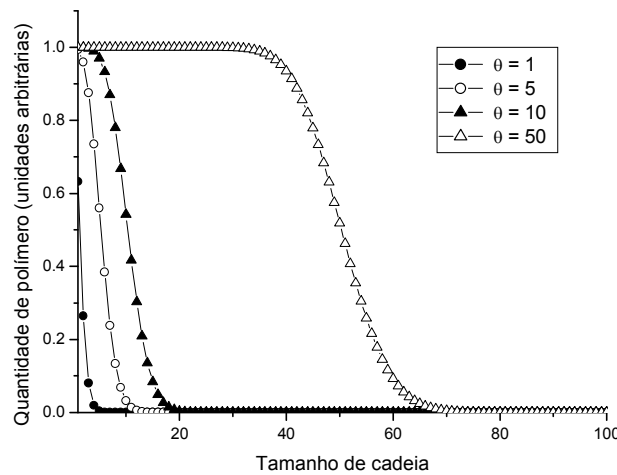


Figura (3.4) – Evolução temporal da DTC dada pela Equação (3.84).

Como  $\mathbf{\Omega}(t, \tau)$  converge exponencialmente para a matriz nula, garante-se que  $\mathbf{P}_i$  converge para o vetor nulo conforme  $i$  cresce, admitindo-se que  $(\mathbf{A} - \mathbf{K}t)$  é inversível e  $\mathbf{K}p(t)$  e  $f_0(t)$  são funções limitadas. Isto assegura que a DTC converge para zero conforme o tamanho de cadeia tende a infinito, o que é condizente com o fato de a massa no reator ser finita. Se a matriz  $(\mathbf{A} - \mathbf{K}t)$  é singular, então  $f_0(\tau)$  deve pertencer ao

espaço nulo de  $\Omega^0(\tau)$  ou deve convergir para zero para que se obtenham soluções  $P_1(t)$  limitadas. Entretanto, isto não é suficiente para que se garanta a convergência dos  $P_i(t)$  para zero, conforme  $i$  aumenta. Isto, porém, contradiria argumentos físicos básicos, como a exigência de que a massa no reator seja finita.

Entretanto, a matriz  $(A - Kt)$  é singular somente se não se permite que algumas das espécies  $P_i^k$  cresçam [82], o que significa que pelo menos uma das colunas da matriz  $Kp(t)$  é nula. Os balanços na forma diferencial na Equação (3.3) podem ser divididos em duas parcelas:

$$\frac{dP_{1i}}{dt} + (A_{11} - Kt_{11}) P_{1i} = Kp_{11} P_{1i-1} + Kt_{12} P_{2i}; \quad (3.85)$$

$$\frac{dP_{2i}}{dt} + (A_{22} - Kt_{22}) P_{2i} = Kp_{21} P_{1i-1} + Kt_{21} P_{1i}. \quad (3.86)$$

Nas Equações (3.85) e (3.86), os vetores  $P_{1i}(t)$  e  $P_{2i}(t)$  contêm, respectivamente, as espécies de cadeias poliméricas que crescem através das reações de propagação e as que não crescem. Assim como na análise anterior, a Equação (3.86) possui soluções limitadas  $P_{2i}(t)$  e tende a zero conforme  $i$  tende a infinito, se  $P_{1i}(t)$  permanece limitado e tende a zero conforme  $i$  tende a infinito. As Equações (3.85) e (3.86) podem ser resolvidas iterativamente conforme se mostra nas Equações (3.87) e (3.88), em que  $k$  indica a iteração:

$$\frac{dP_{1i}^k}{dt} + (A_{11} - Kt_{11}) P_{1i}^k = Kp_{11} P_{1i-1}^k + Kt_{12} P_{2i}^{k-1}; \quad (3.87)$$

$$\frac{dP_{2i}^k}{dt} + (A_{22} - Kt_{22}) P_{2i}^k = Kp_{21} P_{1i-1}^k + Kt_{21} P_{1i}^k. \quad (3.88)$$

Se as iterações são iniciadas com  $P_{2i}^0 = 0$ , a Equação (3.87) leva a soluções limitadas e  $P_{2i}$  converge para zero conforme  $i$  tende a infinito, porque a matriz  $(A_{11} - Kt_{11})$  é inversível (se as constantes cinéticas são limitadas e as vazões de alimentação são ajustadas de forma apropriada). Portanto, a Equação (3.88) também tem

soluções limitadas, que convergem para zero conforme  $i$  tende a infinito. O vetor  $\mathbf{P}_{2i}^1$  pode, então, ser utilizado para se iniciar uma nova iteração, a qual leva, novamente, a soluções limitadas que convergem exponencialmente para zero conforme  $i$  tende a infinito, por causa do comportamento exponencial de  $\mathbf{P}_{2i}^1$ . O procedimento iterativo pode ser repetido infinitas vezes e a convergência de  $\mathbf{P}_i$  até o vetor nulo é assegurada.

Mas, durante transições de tipos de polímeros em séries de reatores de polimerização contínuos, nem  $f_i(t)$  nem  $\mathbf{P}o_i$  são nulos. A análise da convergência de  $\mathbf{P}_i$  a zero é essencialmente a mesma se os elementos  $f_i(t)$  são considerados como funções contínuas por partes e se  $f_i(t)$  e  $\mathbf{P}o_i$  são limitadas. Portanto, conclui-se que as distribuições de tamanhos de cadeia permanecem limitadas e convergem para zero conforme o tamanho de cadeia tende a infinito, quando mecanismos cinéticos lineares são considerados em problemas dinâmicos.

### **3.2 - A distribuição de tamanhos de cadeia como seqüência**

Conforme visto no Capítulo 1, a distribuição de tamanhos de cadeia é formada por um conjunto de pontos  $(i, P_i)$ , ou seja, é uma relação entre o tamanho de cadeia  $i$  e uma quantidade  $P_i$  de cadeias (de todos os tipos ou de um deles) deste tamanho. Neste trabalho, admite-se que há mais de um tipo de cadeia do mesmo tamanho  $i$ , cujas quantidades no meio reacional podem ser organizadas em um vetor, o qual pode variar com o tempo.

Como o tamanho de cadeia  $i$  é, por definição, um número natural, os vetores que contêm as quantidades das cadeias de tamanho  $i$  podem ser organizados logicamente em uma seqüência  $\mathbf{P} = (\mathbf{P}_i) = (\mathbf{P}_1, \mathbf{P}_2, \mathbf{P}_3, \dots)$ . Pode-se considerar que esta seqüência é finita, tendo seu fim no tamanho de cadeia máximo que o polímero atinge no sistema, ou  $i_{MAX}$ . Pode-se também considerar que esta é uma seqüência infinita, em que todos os elementos  $\mathbf{P}_i$  para  $i > i_{MAX}$  são nulos.

Assim, o balanço de massa mais genérico para as espécies de tamanho  $i$  pode ser escrito em termos de um operador  $T_i$  aplicado à seqüência  $\mathbf{P}$ , no caso em que a

equação diferencial para  $P_i$  depende de todos os outros  $P_j, j \neq i$ . Por exemplo, durante o processo de degradação aleatória de cadeias poliméricas, representado por



os balanços de massa para as cadeias são

$$\frac{dP_i}{dt} = 2k \sum_{j=1}^{\infty} P_j - k(i-1)P_i. \quad (3.90)$$

Então, o vetor  $P_i$  pode ser expresso simbolicamente através das equação

$$P_i = T_i[P], \quad (3.91)$$

em que se nota que o operador aplicado à seqüência também pode variar com  $i$ . Isto acontece, por exemplo, quando se considera que as constantes de taxa variam com o tamanho da cadeia polimérica.

Para os mecanismos lineares, o balanço de massa de  $P_i$  só depende de um outro elemento da seqüência, que é  $P_{i-1}$ . Por exemplo, na polimerização viva através de catálise catiônica, representada pela reação



os balanços de massa para as cadeias poliméricas são, simplesmente,

$$\frac{dP_i}{dt} = -Kp_i MP_i + Kp_{i-1} MP_{i-1}. \quad (3.93)$$

A quantidade  $P_i$  pode ser isolada a partir da Equação (3.93), utilizando-se um determinado operador:

$$\left[ \frac{d\bullet}{dt} + Kp_i M \right] P_i = Kp_{i-1} M P_{i-1}. \quad (3.94)$$

$$P_i = T_i(P_{i-1});$$

$$T_i(\bullet) = \left[ \frac{d}{dt} + Kp_i M \right]^{-1} Kp_i M (\bullet). \quad (3.95)$$

Assim, no caso de mecanismos lineares, a Equação (3.91) fica

$$P_i = T_i(P_{i-1}), \quad (3.96)$$

em que o operador  $T_i$ , neste caso, age sobre  $P_{i-1}$  somente, e não sobre toda a seqüência  $P$ . Para um operador como o da Equação (3.96), nota-se que a quantidade  $P_i$  pode ser escrita como a aplicação sucessiva dos operadores  $T_i$  à quantidade  $P_1$ , ou

$$P_i = T_i(T_{i-1}(T_{i-2} \dots (T_3(T_2(P_1)))))) = T_i T_{i-1} T_{i-2} \dots T_3 T_2(P_1). \quad (3.97)$$

Em mecanismos lineares mais simples, o operador que age sobre  $P_{i-1}$  não varia com  $i$ . Neste caso, os balanços de massa podem ser representados como

$$P_i = T(P_{i-1}), \quad (3.98)$$

e, neste caso, a Equação (3.97) se reduz a

$$P_i = TTT \dots TT(P_1) = T^{i-1}(P_1). \quad (3.99)$$

Esta é uma representação genérica das distribuições de tamanhos de cadeia em polimerizações lineares, cuja forma é semelhante à da distribuição de Schulz-Flory da Equação (1.13), em que o operador é simplesmente o escalar  $p$ , ou à distribuição de Schulz-Flory generalizada da Equação (3.24), em que o operador é a matriz  $VAV^{-1} = (A - Kt)^{-1} Kp$ . A DTC prevista pelo processo de Markov da Equação (1.23)

também se encaixa na notação da Equação (3.99), uma vez que a matriz de probabilidades é um operador linear, independente de  $i$ .

Estas últimas são DTCs obtidas para o estado estacionário, mas a Equação (3.91) é adequada também à representação de sistemas transientes. Na distribuição de Poisson, com o mecanismo da Equação (1.25) e os balanços de massa da Equação (1.27). Nota-se que, para este problema de polimerização, os balanços resultam em

$$P_i(\tau) = e^{-\tau} \int_0^{\tau} P_{i-1}(s) e^s ds, \quad i > 1. \quad (3.100)$$

Na Equação (3.100), o operador  $T$  que age sobre a função  $P_{i-1}(\tau)$  é uma integral, de modo que ela também pode ser reescrita como

$$P_i(\tau) = T[P_{i-1}(\tau)], \quad \text{em que} \quad (3.101)$$

$$T(\bullet) = e^{-\tau} \int_0^{\tau} (\bullet) e^s ds.$$

Outros balanços de massa transientes também podem ser representados segundo a forma da Equação (3.91). Os balanços de massa para o mecanismo linear genérico da Equação (3.1) são

$$\frac{dP_i}{dt} + (A - Kt) P_i = f_i + Kp P_{i-1}, \quad (3.102)$$

e sua solução geral é

$$P_i(t) = \Omega(t, 0) P_{o_i} + \int_0^t \Omega(t, \tau) [f_i(\tau) + Kp P_{i-1}(\tau)] d\tau. \quad (3.103)$$

Estes balanços também podem ser escritos na forma  $P_i = T(P_{i-1})$ , para o operador

$$T(\bullet) = \Omega(t,0) P_{o_i} + \int_0^t \Omega(t,\tau) [f_i(\tau) + Kp(\bullet)] d\tau \quad (3.104)$$

Para simplificar a notação, pode-se escrever  $T(P_i) = TP_i$ . Nota-se que, no caso dos mecanismos lineares, os operadores também são lineares. Para os operadores lineares limitados, é válido dizer que

$$\|TP_i\| \leq \|T\| \|P_i\| \quad (3.105)$$

para uma norma qualquer apropriada ao operador e aos vetores  $P_i$  da polimerização em questão [40]. Supondo que para uma determinada polimerização a equação  $P_i = T(P_{i-1})$  é válida, pode-se escrever, para um operador linear limitado,

$$\|P_i\| = \|TP_{i-1}\| \leq \|T\| \|P_{i-1}\| \quad (3.106)$$

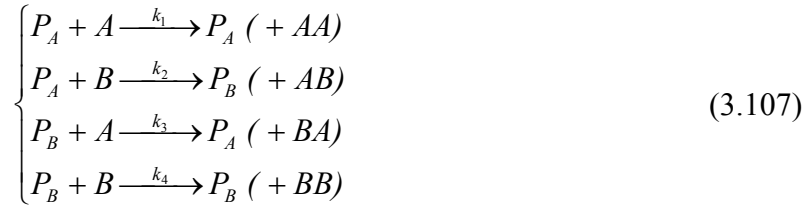
Neste caso, a norma de  $T$  pode ser interpretada como a menor cota superior (o supremo) da "probabilidade de propagação" da reação de polimerização, em analogia à distribuição de Schulz-Flory.

### **3.3 – Exemplos específicos do comportamento de modelos lineares de polimerização**

A utilidade da análise de modelos que descrevem reações de polimerização pode ser demonstrada através de dois exemplos, que são casos especiais do modelo linear genérico da Equação (3.3). No primeiro exemplo, trata-se das condições para que haja oscilações nas quantidades de cadeias com o tempo, em um sistema de copolimerização. No segundo exemplo, trata-se de condições para que haja periodicidades na distribuição de tamanhos de cadeia de um homopolímero.

### 3.3.1 – Dinâmica oscilatória em sistemas de copolimerização

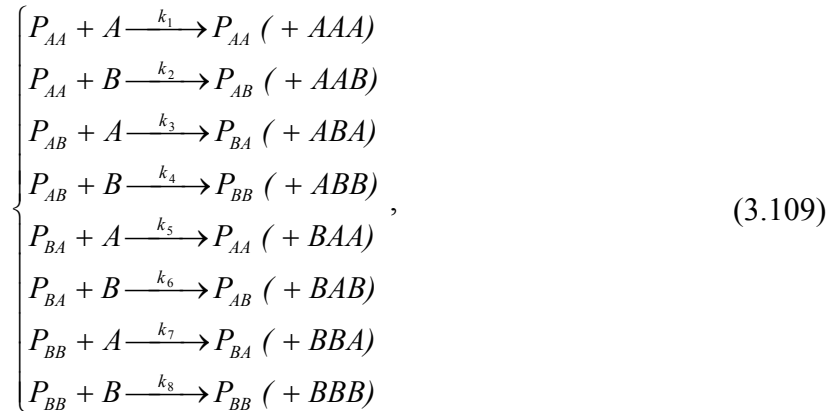
Se, em um problema de copolimerização, deseja-se calcular as composições das cadeias sem considerar a distribuição de tamanhos de cadeia, pode-se fazer a matriz  $Kp$  nula na Equação (3.3). O modelo terminal, descrito por



é utilizado para descrever algumas reações de copolimerização. No caso do modelo terminal, a matriz  $(A - Kt)$  e o vetor de composições são dados por

$$(A - Kt) = \begin{bmatrix} k_2 B & -k_3 A \\ -k_2 B & k_3 A \end{bmatrix}, \quad P = \begin{bmatrix} P_A \\ P_B \end{bmatrix} \quad (3.108)$$

Os valores característicos da matriz  $(A - Kt)$  na Equação (3.108) são números reais:  $\lambda_1 = 0$  e  $\lambda_2 = k_2 B + k_3 A$ . Assim, o modelo terminal prediz um comportamento dinâmico não-oscilatório para os elementos de  $P$ , e as soluções de estado estacionário são atingidas através de trajetórias exponenciais. Porém, se o modelo penúltimo é utilizado para descrever as mesmas reações de copolimerização, ou seja, [88, 89]



a matriz  $(A - Kt)$  e o vetor de composições  $P$  são



$$(A - Kt) = \begin{bmatrix} k_2 B & 0 & -k_5 A & 0 \\ -k_2 B & k_3 A + k_4 B & -k_6 B & 0 \\ 0 & -k_3 A & k_5 A + k_6 B & -k_7 A \\ 0 & -k_4 B & 0 & k_7 A \end{bmatrix}, \quad P = \begin{bmatrix} P_{AA} \\ P_{AB} \\ P_{BA} \\ P_{BB} \end{bmatrix}. \quad (3.110)$$

No caso do modelo penúltimo, os elementos da matriz  $(A - Kt)$  na Equação (3.110) são funções de todas as constantes de taxa (exceto  $k_1$  e  $k_8$ , uma vez que a primeira e a última reações na Equação (3.109) não causam mudanças de composição).

Pode-se questionar se  $(A - Kt)$  neste caso pode apresentar valores característicos complexos e se, conseqüentemente, o modelo penúltimo é capaz de prever comportamento oscilatório. Nota-se que, neste caso, o sistema químico é descrito por expressões de taxa de segunda ordem. Se as concentrações dos comonômeros são mantidas constantes com o tempo, as expressões de taxa são de pseudo-primeira ordem. Mesmo que as reações na Equação (3.109) sejam reversíveis, as restrições provenientes do balanceamento detalhado não se aplicariam a um sistema de pseudo-primeira ordem, pois sempre seria possível escolher valores para  $A$  e  $B$  tais que os valores característicos da matriz fossem complexos [51]. Porém, para que  $A$  e  $B$  sejam constantes, deve haver alimentação destas espécies ao sistema, que deve, neste caso, ser aberto. Desta forma, não haveria sentido em se considerar um balanceamento detalhado, porque o sistema não atinge o equilíbrio. As composições em um sistema descrito pelo modelo penúltimo, de fato, podem apresentar oscilações, conforme o desenvolvimento que se segue.

Como  $(A - Kt)$  é singular, um de seus valores característicos é  $\lambda_1 = 0$ . Os outros três, denominados  $\lambda_2, \lambda_3$  e  $\lambda_4$ , são as raízes do polinômio de terceiro grau

$$\lambda^3 - C_1 \lambda^2 + C_2 \lambda - C_3 = 0. \quad (3.111)$$

Os coeficientes  $C_1, C_2$  e  $C_3$  deste polinômio são funções das constantes de taxa e das quantidades de comonômeros, dadas por

$$\begin{aligned}
C_1 &= A(k_3 + k_5 + k_7) + B(k_2 + k_4 + k_6) > 0; \\
C_2 &= A^2(k_3k_5 + k_3k_7 + k_5k_7) + B^2(k_2k_4 + k_2k_6 + k_4k_6) + \\
&\quad AB(k_2k_3 + k_2k_5 + k_2k_7 + k_4k_5 + k_4k_7 + k_6k_7) > 0, \\
C_3 &= k_3k_5k_7A^3 + k_2k_4k_6B^3 + (k_2k_4k_5 + k_2k_6k_7 + k_2k_4k_7)AB^2 \\
&\quad + (k_2k_3k_7 + k_4k_5k_7 + k_2k_5k_7)A^2B > 0
\end{aligned} \tag{3.112}$$

Utilizando-se a regra dos sinais de Descartes [90], pode-se concluir que o polinômio na Equação (3.111) apresenta três raízes reais positivas ou uma raiz real positiva mais duas raízes complexas conjugadas, de parte real positiva, pois há três mudanças de sinal nos coeficientes ( $C_1, C_2, C_3 > 0$ ). Para se examinar a possibilidade de existência de valores característicos complexos, analisa-se a solução analítica de  $\lambda^3 - C_1\lambda^2 + C_2\lambda - C_3 = 0$ , que é escrita em função dos termos  $p$ ,  $q$  e  $R$  [90]:

$$\begin{aligned}
p &= \frac{1}{3}(3C_2 - (C_1)^2), \quad q = \frac{1}{27}(-27C_3 + 9(C_1C_2) - 2C_1^3), \\
R &= \left(\frac{p}{3}\right)^3 + \left(\frac{q}{2}\right)^2.
\end{aligned} \tag{3.113}$$

Se  $R > 0$ , o polinômio da Equação (3.111) apresenta uma raiz real e duas complexas conjugadas. Se  $R < 0$ , o polinômio apresenta três raízes reais positivas. Assim, as condições para a existência de valores característicos complexos de  $(A - Kt)$  são:

$$\begin{aligned}
I) & p > 0; \\
II) & p < 0, \left(\frac{q}{2}\right)^2 > -\left(\frac{p}{3}\right)^3.
\end{aligned} \tag{3.114}$$

### Verificação da condição I na Equação (3.114)

Pode-se verificar a condição I na Equação (3.114) de maneira mais conveniente, ao se definir a variável  $p^*$  como

$$p^* = \frac{P}{G_1 A^2} = c_2 \phi^2 + c_1 \phi + c_0. \quad (3.115)$$

As raízes de  $p^*$  são úteis para a análise de sinais deste polinômio, e dadas por

$$\frac{-c_1 \pm \sqrt{c_1^2 - 4c_0c_2}}{2c_2}. \quad (3.116)$$

A definição de  $c_0$ ,  $c_1$ ,  $c_2$  e  $\phi$  encontra-se nas Equações (3.119) e (3.120). O sinal de  $p^*$  é igual ao sinal de  $p$ , uma vez que  $A^2$  é um número positivo e  $G_1$  é dado por

$$G_1 = (k_3 + k_5 + k_7) > 0; \quad (3.117)$$

portanto, o sinal de  $p^*$  pode ser utilizado para verificar a condição I. A soma

$$G_2 = (k_2 + k_4 + k_6) > 0 \quad (3.118)$$

é utilizada na definição de  $\phi$ , na Equação (3.119):

$$\phi = \frac{G_2 B}{G_1 A} > 0. \quad (3.119)$$

A variável  $\phi$  é função da razão  $B/A$  entre as quantidades de comonômeros. As expressões para os coeficientes  $c_0$ ,  $c_1$  e  $c_2$  são

$$\begin{aligned} c_0 &= \alpha_3 \alpha_5 + \alpha_3 \alpha_7 + \alpha_5 \alpha_7 - \frac{1}{3}, \\ c_1 &= \alpha_7 (\alpha_2 + \alpha_4 + \alpha_6) + \alpha_5 (\alpha_2 + \alpha_4) + \alpha_2 \alpha_3 - \frac{2}{3}, \\ c_2 &= \alpha_2 \alpha_4 + \alpha_2 \alpha_6 + \alpha_4 \alpha_6 - \frac{1}{3}. \end{aligned} \quad (3.120)$$

Os coeficientes  $c_0$ ,  $c_1$  e  $c_2$  dependem das variáveis  $\alpha_i$  definidas na Equação (3.121), as quais podem ser consideradas como parâmetros cinéticos "normalizados"

$$\begin{aligned}\alpha_2 &= \frac{k_2}{G_2}, \alpha_4 = \frac{k_4}{G_2} \text{ e } \alpha_6 = \frac{k_6}{G_2}; \\ \alpha_3 &= \frac{k_3}{G_1}, \alpha_5 = \frac{k_5}{G_1} \text{ e } \alpha_7 = \frac{k_7}{G_1}; \\ 0 &\leq \alpha_m \leq 1, \quad m = 2, \dots, 7\end{aligned}\tag{3.121}$$

As definições apresentadas na Equação (3.121) são utilizadas para que a análise seja simplificada, uma vez que  $p^*$  depende somente de  $\phi$ , e os  $\alpha_m$  têm seus valores restritos ( $0 \leq \alpha_m \leq 1$ ). Portanto, o comportamento de  $p^*(\phi)$  depende de  $\phi$  e dos coeficientes  $c_0$ ,  $c_1$  e  $c_2$ .

*Verificação dos sinais de  $c_0$  e  $c_2$*

Pode-se mostrar que  $c_2 < 0$  e  $c_0 < 0$  por meio de algumas desigualdades [91]. Para isto, mostra-se que, para quaisquer números reais  $a, b, c$  tais que  $a, b, c \leq 1$  e  $a + b + c = 1$ , verifica-se que

$$(ab + bc + ac) - \frac{1}{3} \leq 0.\tag{3.122}$$

O lado esquerdo da desigualdade na Equação (3.122) mostra uma expressão semelhante às de  $c_0$  e  $c_2$  na Equação (3.120). Seja

$$(a - b)^2 + (b - c)^2 + (a - c)^2 \geq 0 \quad \forall a, b, c \in \mathfrak{R}.\tag{3.123}$$

Ao se expandir o lado esquerdo da desigualdade na Equação (3.123), tem-se [91]

$$\begin{aligned}
& (a-b)^2 + (b-c)^2 + (a-c)^2 \geq 0 \\
& \Leftrightarrow 2a^2 + 2b^2 + 2c^2 - 2ab - 2bc - 2ac \geq 0 . \\
& \Leftrightarrow a^2 + b^2 + c^2 \geq ab + bc + ac
\end{aligned} \tag{3.124}$$

Pode-se escrever também

$$(a+b+c)^2 = (a^2 + b^2 + c^2) + 2(ab + bc + ac). \tag{3.125}$$

Substituindo-se a Equação (3.124) na Equação (3.125), tem-se

$$\begin{aligned}
& (a^2 + b^2 + c^2) + 2(ab + bc + ac) \geq ab + bc + ac + 2(ab + bc + ac) \\
& \Leftrightarrow (a+b+c)^2 \geq 3(ab + bc + ac) .
\end{aligned} \tag{3.126}$$

Como  $a, b, c \leq 1$  e  $a+b+c=1$ , tem-se

$$\begin{aligned}
& (a+b+c)^2 \geq 3(ab + bc + ac) \\
& 1^2 \geq 3(ab + bc + ac) \\
& \Downarrow \\
& (ab + bc + ac) \leq \frac{1}{3} \quad \text{ou} \quad (ab + bc + ac) - \frac{1}{3} \leq 0
\end{aligned} \tag{3.127}$$

Assim, ao se comparar a Equação (3.127) à Equação (3.120), nota-se que  $c_0 \leq 0$  e  $c_2 \leq 0$ . O termo  $-4c_0c_2$  que se encontra na raiz quadrada da Equação (3.116), então, é um termo negativo. ■

Desta forma, como  $c_0 \leq 0$  e  $c_2 \leq 0$ , as raízes de  $p^*(\phi)$  podem ser reais ou complexas. Através da regra dos sinais de Descartes e da Equação (3.116), conclui-se que, se  $c_1 > 0$ , o polinômio  $p^*(\phi)$ , definido na Equação (3.115), tem 2 ou 0 raízes reais positivas, e nenhuma raiz real negativa. Se  $p^*(\phi)$  possui duas raízes reais positivas, é uma função positiva para  $\phi$  compreendido entre as duas raízes  $\phi_1$  e  $\phi_2$  do polinômio  $p^*$ . Neste caso, a condição I da Equação (3.114) é satisfeita, e o modelo penúltimo

prediz a existência de comportamento oscilatório para os elementos do vetor  $\mathbf{P}$ . Este comportamento está ilustrado na Figura (3.5).

Se  $c_1 < 0$ ,  $p^*(\phi)$  tem 2 ou 0 raízes reais negativas e nenhuma raiz real positiva. Então,  $p^*(\phi)$  é não-positivo para todo  $\phi > 0$ , e não há oscilações, como é indicado na Figura (3.5).

É necessário, também, determinar se  $c_1$  é uma quantidade positiva ou negativa, a depender das constantes  $\alpha_m$ , definidas na Equação (3.121).

### *Estudo de sinais de $c_1$*

É possível encontrar uma faixa para os valores de  $c_1$ , ao se notar que

$$\begin{aligned}\alpha_3 + \alpha_5 + \alpha_7 &= 1 \\ \alpha_2 + \alpha_4 + \alpha_6 &= 1\end{aligned}\tag{3.128}$$

e

$$\begin{aligned}(\alpha_3 + \alpha_5 + \alpha_7)(\alpha_2 + \alpha_4 + \alpha_6) &= 1 \\ &= \alpha_2\alpha_3 + \alpha_3\alpha_4 + \alpha_3\alpha_6 + \alpha_2\alpha_5 + \alpha_4\alpha_5 + \alpha_5\alpha_6 + \alpha_2\alpha_7 + \alpha_4\alpha_7 + \alpha_6\alpha_7 \\ &= \alpha_2\alpha_3 + \alpha_5(\alpha_2 + \alpha_4) + \alpha_7(\alpha_2 + \alpha_4 + \alpha_6) + (\alpha_3\alpha_4 + \alpha_3\alpha_6 + \alpha_5\alpha_6)\end{aligned}\tag{3.129}$$

Então,

$$\begin{aligned}\alpha_2\alpha_3 + \alpha_5(\alpha_2 + \alpha_4) + \alpha_7(\alpha_2 + \alpha_4 + \alpha_6) + (\alpha_3\alpha_4 + \alpha_3\alpha_6 + \alpha_5\alpha_6) &= 1 \\ \alpha_2\alpha_3 + \alpha_5(\alpha_2 + \alpha_4) + \alpha_7(\alpha_2 + \alpha_4 + \alpha_6) - \frac{2}{3} &= \frac{1}{3} - (\alpha_3\alpha_4 + \alpha_3\alpha_6 + \alpha_5\alpha_6)\end{aligned}\tag{3.130}$$

ou

$$c_1 = \frac{1}{3} - (\alpha_3\alpha_4 + \alpha_3\alpha_6 + \alpha_5\alpha_6) = \frac{1}{3} - [\alpha_3(\alpha_4 + \alpha_6) + \alpha_5\alpha_6]\tag{3.131}$$

O lado direito da Equação (3.131) atinge seu valor mínimo quando

$$\begin{cases} \alpha_6 = 1 \\ \alpha_3 + \alpha_5 = 1 \end{cases} \Rightarrow c_1 = -\frac{2}{3}, \quad (3.132)$$

e atinge seu valor máximo quando

$$\alpha_4 = \alpha_6 = 0 \Rightarrow c_1 = \frac{1}{3}. \quad (3.133)$$

A procura pelos valores extremos de  $c_1$  leva à desigualdade

$$-\frac{2}{3} \leq c_1 \leq \frac{1}{3}, \quad (3.134)$$

a qual mostra que  $c_1$  pode ser positivo ou negativo. ■

Portanto, os parâmetros cinéticos e  $\phi$  podem assumir valores para os quais  $p^* > 0 \Leftrightarrow p > 0$ . Uma vez que  $\phi$  depende também das quantidades dos comônômeros  $A$  e  $B$ , um sistema que não está oscilando pode começar a oscilar se  $A$  e  $B$  mudam de tal forma que  $\phi$  passe para a faixa na qual  $p > 0$ . A Figura (3.5) ilustra os diferentes tipos de comportamento dinâmico que podem ocorrer, a depender do sinal de  $p^*$ .

Porém, se  $c_1 < 0$ ,  $p > 0$  para todo  $\phi$ . Assim, é preciso verificar a existência de valores característicos complexos através da condição II da Equação (3.114). Ao se substituírem as expressões de  $p$  e  $q$  na Equação (3.113) e as definições das Equações (3.119) (3.121) na condição II da Equação (3.114), esta condição pode ser escrita como

$$y = d_6\phi^6 + d_5\phi^5 + d_4\phi^4 + d_3\phi^3 + d_2\phi^2 d_1\phi + d_0 > 0, \quad d_6, d_0 > 0, \quad (3.135)$$

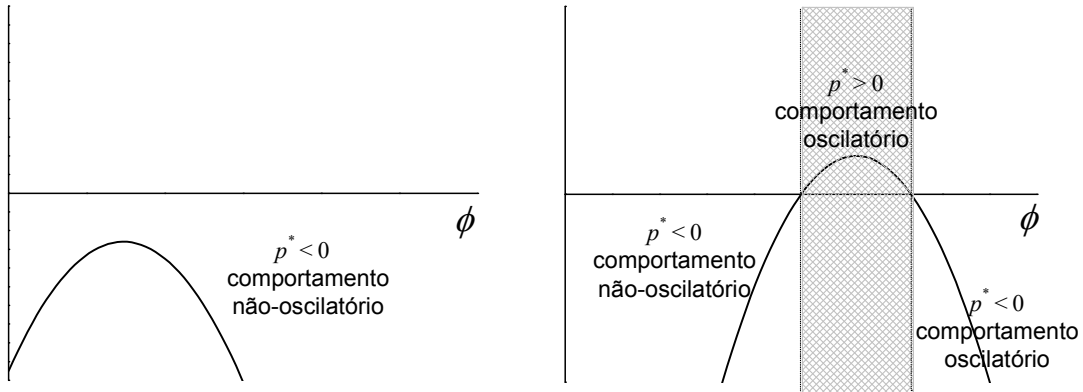


Figura (3.5) – Dependência do comportamento dinâmico do sistema de copolimeirização descrito pelo modelo penúltimo com o sinal de  $p^*$ .

ou seja, a Equação (3.135) representa outra condição para que haja oscilações. Os coeficientes  $d_m$  deste polinômio  $y$  são funções complicadas dos parâmetros cinéticos normalizados  $\alpha_m$ . Alguns testes numéricos mostram que os coeficientes  $d_m$ ,  $m = 1, \dots, 5$  podem ser positivos ou negativos, e que as raízes do polinômio  $y$  na Equação (3.135) podem ser reais, o que significa que o sinal deste polinômio pode mudar conforme  $\phi$  muda, e  $P(t)$  pode, se a condição II é satisfeita, apresentar respostas oscilatórias. A Figura (3.6) ilustra este fato.

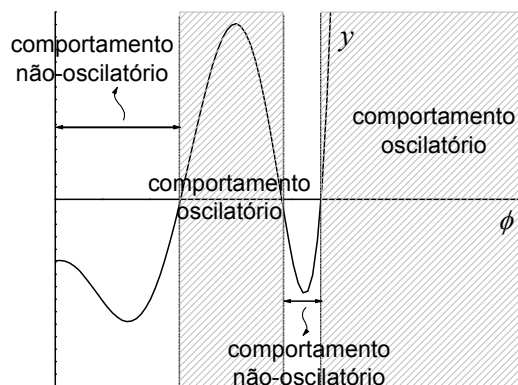


Figura (3.6) – Comportamento do sistema descrito pelo modelo penúltimo segundo o sinal do polinômio  $y$ .



Portanto, pode-se concluir que os elementos de  $\mathbf{P}(t)$  podem oscilar antes de o sistema atingir o estado estacionário, através da análise dos valores característicos de  $(\mathbf{A} - \mathbf{K}t)$  definida na Equação (3.110). Se o mesmo sistema é descrito pelo modelo terminal, contudo, estas oscilações não podem ser previstas. Para um sistema de copolimerização em que não há alimentação das espécies poliméricas, ou seja,  $\mathbf{f} = \mathbf{0}$ , o vetor  $\mathbf{P}(t)$  é dado por

$$\mathbf{P}(t) = \mathbf{\Omega}(t, 0) \mathbf{P}_0 = e^{-(\mathbf{A} - \mathbf{K}t)t} \mathbf{P}_0. \quad (3.136)$$

Se este sistema é representado pelo modelo penúltimo, e

$$\begin{aligned} k_2 = k_4 = k_5 = k_7 &= 50 \\ k_3 = k_6 &= 0 \\ A = B &= 1 \\ \mathbf{P}_0 &= [0 \quad 0.1 \quad 0.3 \quad 0]^T \end{aligned} \quad (3.137)$$

o comportamento dinâmico dos elementos  $P_{AA}$ ,  $P_{AB}$ ,  $P_{BA}$  e  $P_{BB}$  do vetor  $\mathbf{P}(t)$  é aquele mostrado na Figura (3.7). A oscilação das quantidades  $P_{AA}$ ,  $P_{AB}$ ,  $P_{BA}$  e  $P_{BB}$  em torno de seu valor de equilíbrio não é proibida por conceitos termodinâmicos: há várias espécies químicas neste sistema, ao contrário da situação mostrada na Figura (2.7), em que só há uma espécie.

Conclui-se, portanto, que a natureza dinâmica das soluções destes modelos de copolimerização depende do tipo de mecanismo utilizado para descrevê-lo (terminal ou penúltimo). Mostrou-se que a natureza do mecanismo de propagação pode alterar de maneira qualitativa a natureza dinâmica das soluções do modelo a ele referente.

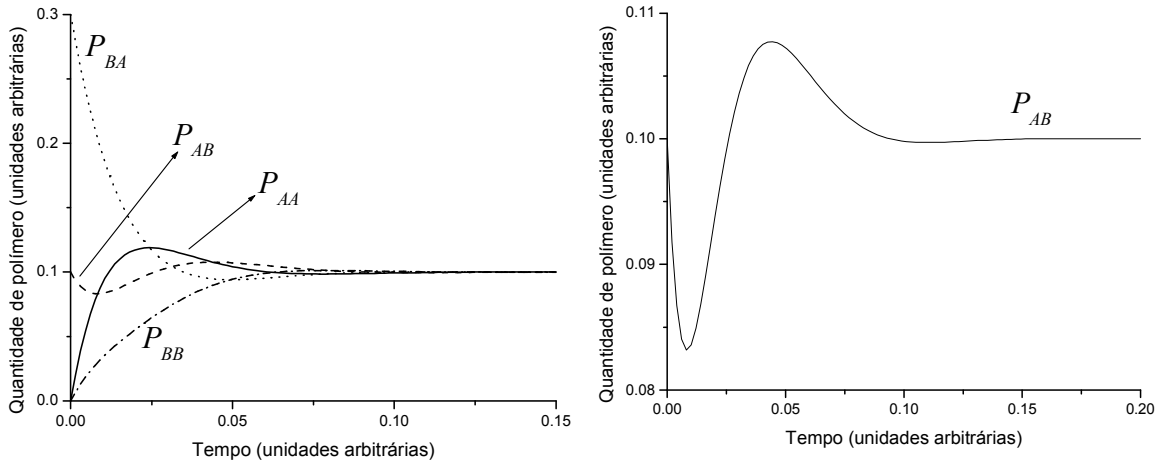
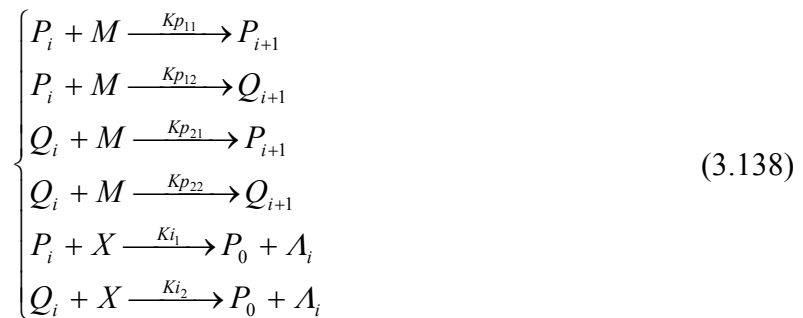


Figura (3.7) – Comportamento dinâmico do sistema de copolimerização descrito pelo modelo penúltimo, com os parâmetros dados pela Equação (3.137).

### 3.3.2 – Análise de periodicidades na DTC de um homopolímero

A Equação (3.138) mostra um mecanismo de homopolimerização da classe dos mecanismos de inserção múltipla, os quais são utilizados para descrever algumas reações de polimerização de olefinas por coordenação [82]. O mecanismo da Equação (3.138) possui dois tipos de cadeias ativas e duas etapas de interrupção do crescimento:



As matrizes  $(A - Kt)$  e  $Kp$  relacionadas ao mecanismo da Equação (3.138) são dadas por

$$(A - Kt) = \begin{bmatrix} Kp_{11}M + Kp_{12}M + Ki_1X & 0 \\ 0 & Kp_{21}M + Kp_{22}M + Ki_2X \end{bmatrix}; \quad (3.139)$$

$$\mathbf{Kp} = \begin{bmatrix} Kp_{11}M & Kp_{21}M \\ Kp_{12}M & Kp_{22}M \end{bmatrix}. \quad (3.140)$$

A fim de deixar a análise deste mecanismo no estado transiente mais clara, estuda-se este mecanismo no estado estacionário inicialmente. No caso de polimerizações por inserção múltipla em estado estacionário,  $P_i$  pode ser obtido pela multiplicação de  $P_{i-1}$  pela matriz mostrada na Equação (3.141):

$$P_i = (\mathbf{A} - \mathbf{Kt})^{-1} \mathbf{Kp} P_{i-1}, \quad (3.141)$$

se a vazão de entrada da espécie  $P_i$  no reator é nula. Mostrou-se que as quantidades de polímero  $P_i$  e  $Q_i$  podem oscilar se  $(\mathbf{A} - \mathbf{Kt})^{-1} \mathbf{Kp}$  possui um valor característico positivo e um negativo [82]. No caso do mecanismo da Equação (3.138), a matriz  $(\mathbf{A} - \mathbf{Kt})^{-1} \mathbf{Kp}$  é

$$(\mathbf{A} - \mathbf{Kt})^{-1} \mathbf{Kp} = \begin{bmatrix} \frac{Kp_{11}M}{Kp_{11}M + Kp_{12}M + Ki_1X} & \frac{Kp_{21}M}{Kp_{11}M + Kp_{12}M + Ki_1X} \\ \frac{Kp_{12}M}{Kp_{21}M + Kp_{22}M + Ki_2X} & \frac{Kp_{22}M}{Kp_{21}M + Kp_{22}M + Ki_2X} \end{bmatrix} \quad (3.142)$$

Pode-se notar que os elementos de  $(\mathbf{A} - \mathbf{Kt})^{-1} \mathbf{Kp}$  são positivos e os elementos em sua diagonal principal são menores ou iguais a um. Pode mostrar-se, também, que os módulos dos valores característicos  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  desta matriz são também menores ou iguais a um.

### Mostrando que os valores característicos têm módulo menor que um:

Primeiramente, definem-se as somas

$$\begin{aligned} S_1 &= Kp_{11}M + Kp_{12}M + Ki_1X; \\ S_2 &= Kp_{21}M + Kp_{22}M + Ki_2X. \end{aligned} \quad (3.143)$$

Nota-se que são válidas as desigualdades

$$Kp_{11}M \leq S_1, Kp_{12}M \leq S_1, Kp_{21}M \leq S_2 \text{ e } Kp_{22}M \leq S_2. \quad (3.144)$$

O determinante da matriz  $(A - Kt)^{-1} Kp$  na Equação (3.142) é igual a

$$\det [(A - Kt)^{-1} Kp] = \frac{Kp_{11}M Kp_{22}M - Kp_{12}M Kp_{21}M}{S_1 S_2}. \quad (3.145)$$

Com as desigualdades da Equação (3.144), é possível dizer que o determinante obedece à desigualdade

$$\begin{aligned} \det [(A - Kt)^{-1} Kp] &\leq \frac{S_1 S_2 - Kp_{12}M Kp_{21}M}{S_1 S_2} = 1 - (\text{quantidade positiva}); \\ \det [(A - Kt)^{-1} Kp] &\leq 1. \end{aligned} \quad (3.146)$$

Logo, o determinante de  $(A - Kt)^{-1} Kp$  é menor do que 1 e pode ser negativo. Da mesma forma, pode-se obter um valor mínimo para o determinante, ao se usarem as desigualdades da Equação (3.144):

$$\begin{aligned} \det [(A - Kt)^{-1} Kp] &\geq \frac{Kp_{11}M Kp_{22}M - S_1 S_2}{S_1 S_2} = (\text{quantidade positiva}) - 1; \\ \det [(A - Kt)^{-1} Kp] &\geq -1. \end{aligned} \quad (3.147)$$

Para o traço de  $(A - Kt)^{-1} Kp$  na Equação (3.142), tem-se que

$$\begin{aligned} \text{tr} [(A - Kt)^{-1} Kp] &= \frac{Kp_{11}M}{S_1} + \frac{Kp_{22}M}{S_2} \geq 0; \\ \text{tr} [(A - Kt)^{-1} Kp] &\leq 1 + 1 = 2; \\ 0 &\leq \text{tr} [(A - Kt)^{-1} Kp] \leq 2; \end{aligned} \quad (3.148)$$

se as desigualdades da Equação (3.144) são utilizadas. As Equações (3.146)-(3.148) podem ser reescritas, respectivamente, como as Equações (3.149) e (3.150), em termos dos valores característicos de  $(A - Kt)^{-1} Kp$  :

$$-1 \leq \lambda_1 \lambda_2 \leq 1, \text{ ou } |\lambda_1 \lambda_2| \leq 1; \quad (3.149)$$

$$0 \leq \lambda_1 + \lambda_2 \leq 2. \quad (3.150)$$

Através da desigualdade para o traço da matriz na Equação (3.150), conclui-se, neste caso, que as partes reais dos valores característicos não podem ser simultaneamente negativas. Assim, os três casos relativos aos sinais dos valores característicos são analisados a seguir.

Se os valores característicos são ambos reais e positivos, a Equação (3.150) é suficiente para mostrar que cada um deve ser menor ou igual a 1. Se os valores característicos são reais e de sinais contrários, mostra-se através da Equação (3.150) que o valor característico positivo é maior que o módulo do valor característico negativo. Seja  $\lambda_1$  o valor característico positivo e  $\lambda_2$  o negativo. A Equação (3.149) implica que

$$\lambda_1 (-\lambda_2) \leq 1 \Rightarrow \lambda_1 \leq \frac{1}{(-\lambda_2)}, \quad (3.151)$$

e a Equação (3.150) implica que

$$-\lambda_2 \leq \lambda_1 \leq 2 - \lambda_2 \Rightarrow -\lambda_2 \leq \lambda_1. \quad (3.152)$$

Através das Equações (3.149) e (3.150), é possível dizer que

$$\begin{aligned} -\lambda_2 \leq \lambda_1 \leq \frac{1}{(-\lambda_2)} &\Rightarrow -\lambda_2 \leq \frac{1}{(-\lambda_2)}; \\ \lambda_2^2 - 1 &\leq 0. \end{aligned} \quad (3.153)$$

Assim, pela Equação (3.153), tem-se que  $\lambda_2$  está entre  $-1$  e  $1$ . Como  $\lambda_2$  é o valor característico negativo, então ele deve estar entre  $-1$  e  $0$ . Demonstração semelhante pode ser feita para se concluir que  $\lambda_1$  deve estar entre  $0$  e  $1$  (basta isolar-se  $\lambda_2$  nas Equações (3.151) e (3.152), em vez de  $\lambda_1$ ). Assim, para o caso em que  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  têm sinais contrários, seus módulos também são menores ou iguais a  $1$ .

Se os dois valores característicos de  $(A - Kt)^{-1} Kp$  na Equação (3.142) são complexos, devem ser conjugados. Assim, a Equação (3.149), que limita o determinante de  $(A - Kt)^{-1} Kp$ , pode ser utilizada para se demonstrar que o módulo destes valores característicos complexos é também menor ou igual a  $1$ . Sejam estes representados por  $(a + bi)$  e  $(a - bi)$ . Neste caso, a Equação (3.149) pode ser escrita como

$$(a + bi)(a - bi) \leq 1 \Rightarrow (a^2 + b^2) \leq 1 \Rightarrow (a^2 + b^2)^{1/2} \leq 1 \quad (3.154)$$

Ou seja, se os valores característicos de  $(A - Kt)^{-1} Kp$  na Equação (3.142) são complexos conjugados, possuem módulo menor ou igual a  $1$ . ■

Para a análise de oscilações, é útil considerar a norma do vetor  $P_i$ , que pode ser dada pela soma dos valores absolutos dos elementos deste vetor, ou seja,

$$\|P_i\|_1 = |P_i^1| + |P_i^2| = |P_i| + |Q_i| = P_i + Q_i \quad (3.155)$$

uma vez que  $P_i$  e  $Q_i$  são números não-negativos. Conseqüentemente,  $\|P_i\|_1$  é igual à quantidade que seria detectada como o total de polímero com tamanho de cadeia  $i$  por uma análise ideal de cromatografia de permeação em gel, se esta técnica fosse capaz de distinguir entre cadeias de tamanho  $i$  e  $i + 1$ . Pode-se definir também a norma da matriz  $(A - Kt)^{-1} Kp$  que é induzida pela norma do vetor da Equação (3.155), a qual é dada por

$$\|(A - Kt)^{-1} Kp\|_1 = \max_n \sum_{m=1}^{NS} |c_{mn}|, \quad (3.156)$$

em que  $c_{mn}$  são os elementos desta matriz. Portanto, a norma da matriz definida na Equação (3.156) é o máximo entre todas as somas dos elementos das colunas da matriz.

A análise de periodicidades na DTC do homopolímero baseia-se em dois exemplos mostrados na Tabela (3.1), que apresenta os quatro primeiros vetores  $P_i$  obtidos através da Equação (3.141) para estes dois exemplos. No Caso I da Tabela (3.1), os valores característicos de  $(A - Kt)^{-1} Kp$  são 0.99 e -0.98; neste caso, podem ser notadas oscilações nos valores de  $P_i$ ,  $Q_i$  e  $\|P_i\|_1$ . Contudo, o Caso II da Tabela (3.1) ilustra uma homopolimerização para a qual a matriz  $(A - Kt)^{-1} Kp$  também possui valores característicos 0.99 e -0.98, mas para a qual as quantidades  $P_i$ ,  $Q_i$  e  $\|P_i\|_1$  não apresentam periodicidades.

Tabela (3.1) – Comparação entre os vetores  $P_i$ ,  $i = 2, \dots, 5$  obtidos em dois casos diferentes. Em ambos os casos, as matrizes  $(A - Kt)^{-1} Kp$  possuem valores característicos  $\lambda_1 = 0.99$  e  $\lambda_2 = -0.98$ .

	Caso I		Caso II	
$(A - Kt)^{-1} Kp$	$\begin{bmatrix} 0.006 & 2 \\ 0.485112 & 0.004 \end{bmatrix}$		$\begin{bmatrix} 0.005 & 0.98 \\ 0.9900255102 & 0.005 \end{bmatrix}$	
$\ (A - Kt)^{-1} Kp\ _1$	2.00		0.995	
$i$	$P_i$	$\ P_i\ _1$	$P_i$	$\ P_i\ _1$
1	$[1.00 \ 1.00]^T$	2.00	$[1.00 \ 1.00]^T$	2.00
2	$[2.00 \ 0.489]^T$	2.49	$[0.985 \ 0.995]^T$	1.98
3	$[0.990 \ 0.975]^T$	1.96	$[0.980 \ 0.980]^T$	1.96
4	$[1.96 \ 0.484]^T$	2.44	$[0.965 \ 0.975]^T$	1.94
5	$[0.980 \ 0.951]^T$	1.93	$[0.960 \ 0.960]^T$	1.92

Apesar de as matrizes  $(A - Kt)^{-1} Kp$  do Caso I e do Caso II possuírem os mesmos valores característicos, suas normas são diferentes. Isto pode explicar por que a norma  $\|P_i\|_1$  não oscila no Caso II, uma vez que

$$\|\mathbf{P}_i\|_1 = \|(A - \mathbf{K}t)^{-1} \mathbf{K}p \mathbf{P}_{i-1}\|_1 \quad (3.157)$$

Da Equação (3.157), obtém-se a desigualdade

$$\|\mathbf{P}_i\|_1 \leq \|(A - \mathbf{K}t)^{-1} \mathbf{K}p\|_1 \|\mathbf{P}_{i-1}\|_1, \quad (3.158)$$

a qual significa que a soma  $\|\mathbf{P}_i\|_1 = |P_i| + |Q_i|$  é menor do que  $\|\mathbf{P}_{i-1}\|_1 = |P_{i-1}| + |Q_{i-1}|$  multiplicada por  $\|(A - \mathbf{K}t)^{-1} \mathbf{K}p\|_1$ . A norma da matriz  $\|(A - \mathbf{K}t)^{-1} \mathbf{K}p\|_1$  aparenta estar relacionada a uma “probabilidade de propagação” análoga à da distribuição de Schulz-Flory. No Caso I da Tabela (3.1),

$$\|\mathbf{P}_i\|_1 \leq 2.004 \|\mathbf{P}_{i-1}\|_1, \quad (3.159)$$

ou seja, é possível que  $\|\mathbf{P}_i\|_1$  seja maior que  $\|\mathbf{P}_{i-1}\|_1$  para algum  $i$ . Neste caso, pode haver oscilações do quantidade total de polímero  $\|\mathbf{P}_i\|_1$ . Entretanto, no Caso II da Tabela (3.1),

$$\|\mathbf{P}_i\|_1 \leq 0.995 \|\mathbf{P}_{i-1}\|_1, \quad (3.160)$$

o que proíbe oscilações da quantidade  $\|\mathbf{P}_i\|_1$ , apesar de não proibir oscilações nas quantidades  $|P_i|$  e  $|Q_i|$ . Estas oscilações podem estar presentes segundo a análise do modelo; contudo, a cromatografia de permeação em gel não detectaria oscilações de  $\|\mathbf{P}_i\|_1$  ou  $P_i$  e  $Q_i$  [92].

Logo, as matrizes dos Casos I e II possuem os mesmos valores característicos, mas os sistemas por elas descritos comportam-se de maneiras qualitativamente diferentes. Espera-se que esta diferença esteja presente também em modelos dinâmicos de homopolimerização por inserção múltipla, para os quais a solução para o vetor  $\mathbf{P}_i(t)$  é



$$\mathbf{P}_i(t) = \mathbf{\Omega}(t,0)\mathbf{P}_0 + \int_0^t \mathbf{\Omega}(t,\tau)[\mathbf{KpP}_{i-1}(\tau) + \mathbf{f}_i(\tau)] d\tau . \quad (3.161)$$

Seja a solução dinâmica para  $\mathbf{P}_i(t)$  da Equação (3.162), para a qual  $\mathbf{f}_i(\tau) = \mathbf{0}$  e  $\mathbf{P}_0 = \mathbf{0}$  :

$$\mathbf{P}_i(t) = \int_0^t \mathbf{\Omega}(t,\tau)\mathbf{KpP}_{i-1}(\tau) d\tau . \quad (3.162)$$

A Equação (3.162) pode ser reescrita como

$$\mathbf{P}_i = \mathbf{T}(\mathbf{P}_{i-1}), \quad \mathbf{T}(\bullet) = \int_0^t \mathbf{\Omega}(t,\tau)\mathbf{Kp}(\tau) \bullet d\tau , \quad (3.163)$$

que representa o fato de que o vetor  $\mathbf{P}_i$  é obtido através da aplicação do operador  $\mathbf{T}$  a um vetor  $\mathbf{P}_{i-1}$ , para  $i > 2$ , conforme a Equação (3.98). Pode-se averiguar se a aplicação sucessiva deste operador  $\mathbf{T}$  ao vetor  $\mathbf{P}_1$  pode produzir distribuições de tamanho de cadeia que apresentam periodicidades com o tamanho de cadeia  $i$ .

Na Equação (3.163),  $\mathbf{T}$  é um operador de Volterra, o qual não possui valores característicos se os elementos de  $\mathbf{\Omega}(t,\tau)\mathbf{Kp}$  são funções contínuas [93]; entretanto, seu espectro não é vazio, mas seu único elemento é zero [40, 94]. A análise do operador  $\mathbf{T}$  da Equação (3.163) deve, portanto, ser diferente daquela realizada para a matriz  $(\mathbf{A} - \mathbf{Kt})^{-1} \mathbf{Kp}$ , no caso do estado estacionário. As oscilações na DTC para esta homopolimerização transiente estão associadas ao fato de a matriz  $\mathbf{\Omega}(t,\tau)\mathbf{Kp}(\tau)$  possuir um valor característico negativo.

No caso deste mecanismo, o matrizante é dado por

$$\begin{aligned} \mathbf{\Omega}(t, \tau) &= \exp\left[-\int_{\tau}^t (\mathbf{A} - \mathbf{K}t) ds\right] = \\ &= \begin{bmatrix} \exp\left(-\int_{\tau}^t (Kp_{11}M + Kp_{12}M + Ki_1X)(s) ds\right) & 0 \\ 0 & \exp\left(-\int_{\tau}^t (Kp_{21}M + Kp_{22}M + Ki_2X)(s) ds\right) \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (3.164)$$

uma vez que as matrizes  $(\mathbf{A} - \mathbf{K}t)$  e  $\int_{\tau}^t (\mathbf{A} - \mathbf{K}t) ds$  comutam [86]. Como os parâmetros cinéticos  $Kp_{mn}$  e  $Ki_j$  são positivos, as integrais que aparecem na Equação (3.164) são também positivas (porque a variável de integração  $\tau$  está no intervalo  $[0, t]$ ). O matrizante pode, então, ser reescrito como

$$\mathbf{\Omega}(t, \tau) = \begin{bmatrix} \exp(-I_1) & 0 \\ 0 & \exp(-I_2) \end{bmatrix}, \quad (3.165)$$

em que  $I_1$  e  $I_2$  são as integrais positivas da Equação (3.164). Uma vez conhecida a forma do matrizante, os valores característicos da matriz  $\mathbf{\Omega}(t, \tau)\mathbf{Kp}(\tau)$  são

$$\lambda_1 = \frac{1}{2} \left[ e^{-I_1} Kp_{11} + e^{-I_2} Kp_{22} + \sqrt{(e^{-I_1} Kp_{11} - e^{-I_2} Kp_{22})^2 + 4(e^{-I_1} Kp_{21})(e^{-I_2} Kp_{12})} \right] M \quad (3.166)$$

$$\lambda_2 = \frac{1}{2} \left[ e^{-I_1} Kp_{11} + e^{-I_2} Kp_{22} - \sqrt{(e^{-I_1} Kp_{11} - e^{-I_2} Kp_{22})^2 + 4(e^{-I_1} Kp_{21})(e^{-I_2} Kp_{12})} \right] M \quad (3.167)$$

Notam-se algumas propriedades dos valores característicos das Equações (3.166) e (3.167). Primeiramente, tem-se que  $|\lambda_2| < \lambda_1$ . Observa-se também que  $\lambda_1 > 0$  e que  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  são valores característicos reais, pois o termo dentro da raiz quadrada é positivo. O valor  $\lambda_2$  pode ser negativo, se a condição

$$\begin{aligned} \sqrt{(e^{-I_1} Kp_{11} - e^{-I_2} Kp_{22})^2 + 4(e^{-I_1} Kp_{21})(e^{-I_2} Kp_{12})} &> e^{-I_1} Kp_{11} + e^{-I_2} Kp_{22}; \\ \Rightarrow Kp_{12}Kp_{21} &> Kp_{11}Kp_{22}, \end{aligned} \quad (3.168)$$

é satisfeita. A condição presente na Equação (3.168) é a mesma condição para que, neste modelo de inserção múltipla em estado estacionário, a matriz  $(A - Kt)^{-1} Kp$  possua um valor característico negativo e um positivo. Na Equação (3.168), portanto, exige-se que o determinante da matriz  $Kp$  seja negativo para que  $\lambda_2$  seja negativo.

A condição expressa na Equação (3.168) é necessária para que ocorram as periodicidades da DTC; entretanto, não é suficiente para que aquelas existam, conforme se pode perceber pelas Figuras (3.8) e (3.9), elaboradas com os parâmetros mostrados na Tabela (3.2).

Tabela (3.2) – Parâmetros utilizados para a construção dos gráficos nas Figuras (3.8), (3.9) e (3.10).

<b>Variável</b>	<b>Figura (3.8)</b>	<b>Figura (3.9)</b>	<b>Figura (3.10)</b>
$M$	1	1	1
$X$	1	1	1
$Kp_{11}$	0.006	0.005	0
$Kp_{12}$	0.485112	0.990055	2.5
$Kp_{21}$	2	0.98	3.5
$Kp_{22}$	0.004	0.005	0
$Ki_1$	0.1	0.1	0.1
$Ki_2$	0.2	0.2	0.2
$P_1(t)$	$[e^{-0.1\tau}, e^{-0.1\tau}]^T$	$[e^{-0.1\tau}, e^{-0.1\tau}]^T$	$[e^{-0.1\tau}, 0]^T$

Na última coluna da Tabela (3.2), encontram-se os parâmetros de um modelo de inserção múltipla em que as periodicidades na DTC do polímero apresentam um comportamento limitante. Estes parâmetros representam uma polimerização em que as cadeias do tipo  $Q_i$  possuem somente tamanhos pares e as cadeias do tipo  $P_i$  possuem somente tamanhos de cadeia ímpares. A Figura (3.10) ilustra, para tamanhos de cadeia pequenos, a distribuição de tamanhos de cadeia das cadeias do tipo  $P_i$ .

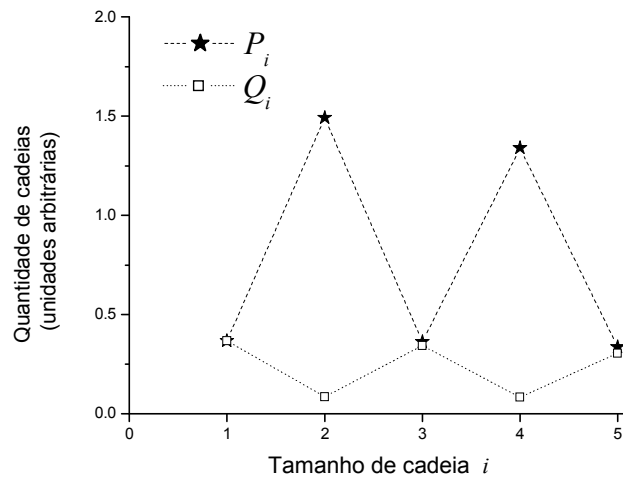


Figura (3.8) – Distribuição de tamanhos de cadeia com periodicidades, para um polímero formado pelo mecanismo de inserção múltipla da Equação (3.138), no tempo  $t = 10$  e para os parâmetros na Tabela (3.2).

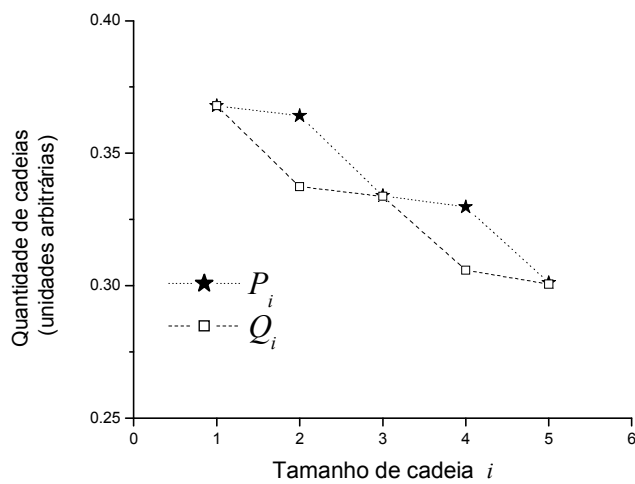


Figura (3.9) – Distribuição de tamanhos de cadeia sem periodicidades, para um polímero formado pelo mecanismo de inserção múltipla da Equação (3.138), no tempo  $t = 10$  e para os parâmetros na Tabela (3.2).

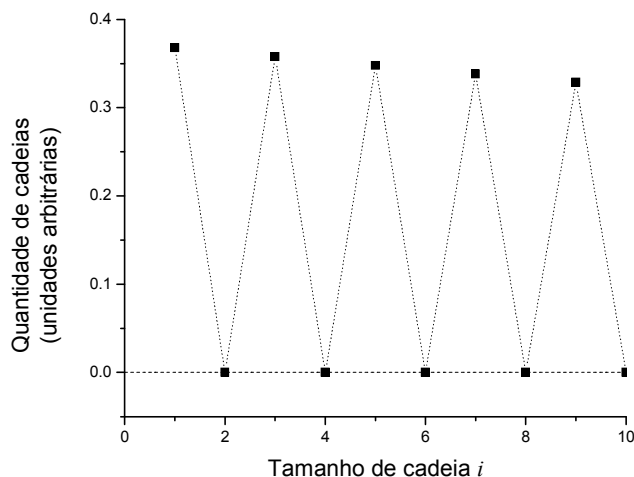


Figura (3.10) – Comportamento limitante de uma distribuição de tamanhos de cadeia com periodicidades, para um polímero formado pelo mecanismo de inserção múltipla da Equação (3.138), no tempo  $t = 10$  e para os parâmetros na Tabela (3.2).

Distribuições de tamanhos de cadeia similares àquela da Figura (3.10) podem ser obtidas ao se escolherem valores nulos para os parâmetros  $Kp_{11}$  e  $Kp_{22}$ . Em uma polimerização em que  $Kp_{11} = Kp_{22} = 0$ , não ocorrem as reações de propagação nas quais não há mudança do tipo de cadeia. Uma cadeia só crescerá se for convertida em uma cadeia de tipo diferente. Logo, se no início da polimerização todas as cadeias de tamanho 1 são do tipo  $P_i$ , todas as cadeias de tamanho 2 serão do tipo  $Q_i$ , e assim por diante. Tal comportamento foi também observado na simulação de uma polimerização por condensação estacionária, através do uso de cadeias de Markov [31]. Contudo, deve-se salientar que os métodos experimentais utilizados atualmente para a medição da DTC não detectam tais periodicidades, as quais, são, além de tudo, mais facilmente notadas para tamanhos de cadeia pequenos.

A existência de distribuições de tamanhos de cadeia oscilatórias ainda não foi comprovada experimentalmente. Mas esse exemplo mostra que a existência de distribuições de tamanhos de cadeia oscilatórias é possível em polimerizações nos estados estacionário e transiente, desde que certas restrições paramétricas sejam obedecidas.

Assim, conclui-se que a análise matemática das equações que descrevem os balanços de massa em problemas de polimerização pode revelar a existência de soluções

não comuns, presentes até mesmo em mecanismos simples de polimerização. Por exemplo, mostrou-se pela primeira vez que as equações do modelo penúltimo para copolimerização podem apresentar soluções que oscilam com o tempo, o que não ocorre com as soluções previstas pelo modelo terminal. Mostrou-se também que as distribuições de tamanhos de cadeia em polimerizações interpretadas pelo mecanismo de inserção múltipla podem apresentar comportamento oscilatório com o tamanho de cadeia  $i$ , tanto em estado estacionário quanto em estado transiente. A existência destas oscilações depende de algumas relações entre os parâmetros do modelo.

## CAPÍTULO 4 – ANÁLISE DE PONTO FIXO DE MODELOS DE POLIMERIZAÇÕES LINEARES

No Capítulo 3, mostraram-se dois exemplos em que a análise matemática dos modelos de reações de polimerização ajudou a trazer à tona algumas características implícitas destes sistemas reacionais. Neste capítulo, pretende-se analisar as polimerizações lineares de maneira mais genérica, ao se procurarem algumas propriedades de seus modelos utilizando teoremas de ponto fixo. Para isto, utiliza-se neste capítulo a abordagem em que se considera a DTC como uma seqüência gerada por um operador, a qual foi introduzida no Capítulo 3.

### 4.1 - A Teoria do Ponto Fixo

A Teoria do Ponto Fixo é apropriada para o estudo de sistemas de polimerização em que os balanços de massa podem ser escritos como na Equação (3.96), ou seja,  $P_i = T_i(P_{i-1})$ . Uma definição importante para esta análise é a de ponto fixo [40, 41].

*Definição: o ponto fixo de um operador  $T : X \rightarrow X$  de um conjunto  $X$  nele mesmo é um elemento  $x \in X$  que é mapeado sobre si mesmo (ou "mantido fixo" por  $T$ ), isto é,*

$$Tx = x, \quad (4.1)$$

*ou seja, a imagem  $Tx$  coincide com  $x$ .*

Pode-se imaginar um procedimento iterativo para a determinação do ponto fixo: toma-se um elemento  $x_0 \in X$  do conjunto e aplica-se a ele o operador. O resultado desta operação é o elemento  $x_1$ , que também pertence a  $X$ . Aplicando-se o operador a  $x_1$ , obtém-se  $x_2$  e assim por diante, numa regra de substituição sucessiva dada por

$$x_n = Tx_{n-1}, \quad n \geq 1. \quad (4.2)$$

Se o operador possuir determinadas propriedades, este procedimento de substituição sucessiva pode convergir para um ponto fixo  $x$ . Os teoremas de ponto fixo procuram estabelecer que propriedades este operador deve possuir para que haja convergência.

A convergência através do processo iterativo dado pela Equação (4.2) é uma característica importante em vários ramos da matemática aplicada. Através de conceitos da Teoria do Ponto Fixo é possível, por exemplo, assegurar a unicidade de soluções em equações diferenciais [95] e a convergência de técnicas de substituição sucessiva para a determinação numérica de soluções de equações algébricas [40].

É possível mostrar que, se o operador for uma contração, conforme a definição abaixo, o processo iterativo da Equação (4.2) converge [40].

*Definição:* Seja  $X = (X, d)$  um espaço métrico. Um operador  $T : X \rightarrow X$  é chamado de contração (ou mapeamento contractivo) em  $X$  se há um número real positivo  $\alpha < 1$  tal que, para todos  $x, y \in X$ ,

$$d(Tx, Ty) \leq \alpha d(x, y). \quad (4.3)$$

Isto significa que as imagens dos pontos  $x$  e  $y$  estão mais próximas uma da outra do que estes pontos estão um do outro. O fato de o operador ser uma contração garante a convergência da Equação (4.2) para um ponto fixo, segundo o Teorema do Ponto Fixo de Banach, reproduzido abaixo.

*Teorema:* Considere um espaço métrico completo  $X = (X, d)$  e  $T : X \rightarrow X$  um operador. Se  $T$  é uma contração em  $X$ , então  $T$  possui um único ponto fixo  $x$ . E, se  $x_n$  é um elemento da seqüência  $(x_n)$ ,  $n = 0, \dots, n$  tal que  $x_n = Tx_{n-1}$ , então:

$$1) d(x_m, x_n) \leq \frac{\alpha^m}{(1-\alpha)} d(x_0, x_1); \quad (4.4)$$

$$2) \lim_{n \rightarrow \infty} x_n = x. \blacksquare$$



Contudo, esta não é a única forma de se averiguar a convergência da Equação (4.2). Existem outros teoremas mais gerais do que este, que estão baseados em definições generalizadas de contração [95]. Por exemplo, é possível mostrar que, se o operador é uma contração no sentido de Krasnoselskii, ou seja,

$$d(Tx, Ty) \leq \alpha(a, b)d(x, y), \text{ para } \begin{cases} \alpha(a, b) \in [0, 1), 0 < a < b \\ a < d(x, y) < b \end{cases}, \quad (4.5)$$

ele possui somente um ponto fixo no espaço métrico  $X$  [95]. A contração no sentido de Krasnoselskii é definida para elementos de  $X$  contidos em um intervalo especificado. Existem, ainda, muitos teoremas de ponto fixo para outros tipos de operadores. Um deles é o Teorema do Ponto Fixo de Brouwer, que assegura que todo operador contínuo cujos domínio e imagem são o mesmo conjunto fechado, limitado e convexo em  $R^n$  possui um ponto fixo [96].

Um outro teorema de ponto fixo interessante diz respeito a operadores que variam ao longo do processo iterativo, como no caso da Equação (3.96) [95].

*Teorema: se  $(T_1, T_2, \dots, T_n, \dots)$  é uma seqüência infinita de operadores, cada um tendo no mínimo um ponto fixo  $x_n, n = 1, 2, 3, \dots$  e  $T_0 : X \rightarrow X$  é um mapeamento contractivo com  $d(T_0x, T_0y) \leq \alpha_0 d(x, y)$  e a seqüência  $(T_1, T_2, \dots, T_n, \dots)$  converge uniformemente para  $T_0$ , então  $(x_1, x_2, \dots, x_n, \dots)$  converge para  $x_0$ . ■*

#### 4.1.1 – Aproximações para seqüências geradas através de iterações sucessivas

Um teorema desenvolvido por Ostrowski permite a comparação entre duas seqüências, definidas como na Equação (3.98), e que são geradas por operadores diferentes [95]. Este teorema enuncia uma desigualdade para a distância entre elementos destas duas seqüências, sendo, portanto, apropriado para se estimar a distância entre elementos de uma seqüência e de uma seqüência que aproxima a primeira.

*Teorema (Ostrowski): Seja  $T : X \rightarrow X$  uma contração em um espaço métrico completo e*

$$d(Tx, Ty) \leq \alpha d(x, y) \quad (4.6)$$

*para todo  $x, y \in X$  e  $\alpha \in (0, 1)$ . Seja  $x_0$  um ponto arbitrário em  $X$  e  $x_{n+1} = Tx_n$  para  $n = 0, 1, 2, \dots$ , e seja  $(y_m)$  uma seqüência em  $X$  e*

$$\varepsilon_m = d(y_{m+1}, Ty_m). \quad (4.7)$$

*Então,*

$$d(x, y_{m+1}) \leq (1 - \alpha)^{-1} [\varepsilon_m + \alpha d(y_{m+1}, y_m)] = a_m, \quad (4.8)$$

$$d(x, y_{m+1}) \leq d(x_{m+1}, y_{m+1}) + \alpha^m d(x_0, y_0) + \sum_{i=0}^m \alpha^{m-i} \varepsilon_i = b_m, \quad (4.9)$$

*e  $\lim_{m \rightarrow \infty} y_m = x$ , se e somente se  $\lim_{m \rightarrow \infty} \varepsilon_m = 0$  [95]. ■*

#### **4.2 - Os mapeamentos contractivos relacionados à distribuição de tamanhos de cadeia**

No Capítulo 3, foi visto que é possível interpretar um modelo genérico de um sistema de polimerização linear como uma iteração sucessiva, conforme a Equação (3.96). As polimerizações lineares serão representadas aqui pelo mecanismo genérico apresentado na Equação (3.1), acompanhadas de seus balanços de massa em estado transiente. Antes do estudo deste sistema, porém, é conveniente considerar algumas semelhanças matemáticas entre este sistema genérico e alguns sistemas mais simples.

A distribuição de tamanho de cadeia estacionária de Schulz-Flory, dada pela Equação (1.13), origina-se de um mapeamento contractivo para todo  $i$ , se  $P_i \in R$ , com a métrica usual para os números reais dada por  $d(x, y) = |x - y|$ , conforme a Equação (4.10):

$$P_i = qP_{i-1}, \quad i > 1. \quad (4.10)$$

Da Equação (4.10), pode-se escrever

$$|P_i - P_j| = q|P_{i-1} - P_{j-1}|. \quad (4.11)$$

A constante  $q < 1$  é a "probabilidade de propagação", que pode ser escrita como uma função das constantes cinéticas. Neste caso, o operador  $T$  representa simplesmente a operação de multiplicação por  $q$ , que é real, positivo e menor que 1. Assim, este operador é uma contração.

A distribuição de Poisson, por sua vez, pode ser obtida ao se resolverem os balanços de massa transientes referentes ao mecanismo da Equação (1.25). A DTC de Poisson resulta das equações representadas na Equação (3.24), em que a solução para  $P_i(\tau)$  é escrita em função de  $P_{i-1}(\tau)$ , e que é repetida abaixo:

$$P_i(\tau) = e^{-\tau} \int_0^{\tau} P_{i-1}(s) e^s ds, \quad i > 1. \quad (3.24)$$

Para se averiguar se a distribuição de Poisson procede de um operador contractivo, é necessário definir uma distância entre as quantidades  $P_i(\tau)$  e  $P_j(\tau)$ . Esta pode ser a distância induzida pela norma de Chebyshev ou a norma do supremo de  $P_i(\tau)$ , isto é,

$$\begin{aligned} \|P_i(\tau)\| &= \sup_{\tau \in J} |P_i(\tau)| \\ d(P_i(\tau), P_j(\tau)) &= \|P_i(\tau) - P_j(\tau)\| = \sup_{\tau \in J} |P_i(\tau) - P_j(\tau)|, \end{aligned} \quad (4.12)$$

em que  $J$  é o intervalo de tempo que está sendo considerado para a análise da polimerização. O módulo da diferença entre  $P_i(\tau)$  e  $P_j(\tau)$  é dado por

$$\begin{aligned}
|P_i(\tau) - P_j(\tau)| &= \left| e^{-\tau} \int_0^\tau [P_{i-1}(s) - P_{j-1}(s)] e^s ds \right| \\
|P_i(\tau) - P_j(\tau)| &\leq e^{-\tau} \left| \int_0^\tau [P_{i-1}(s) - P_{j-1}(s)] e^s ds \right| \\
|P_i(\tau) - P_j(\tau)| &\leq e^{-\tau} \int_0^\tau |P_{i-1}(s) - P_{j-1}(s)| e^s ds
\end{aligned} \tag{4.13}$$

Tomando o máximo de  $|P_{i-1}(s) - P_{j-1}(s)|$  e retirando-o da integral, tem-se

$$|P_i(\tau) - P_j(\tau)| \leq \sup_{s \in J} |P_{i-1}(s) - P_{j-1}(s)| \cdot e^{-\tau} \int_0^\tau e^s ds \tag{4.14}$$

A integral no lado direito da Equação (4.14) é  $e^{-\tau} \int_0^\tau e^\sigma ds = (1 - e^{-\tau})$ . Segue-se, então, a desigualdade

$$|P_i(\tau) - P_j(\tau)| \leq \sup_{s \in J} |P_{i-1}(s) - P_{j-1}(s)| \cdot (1 - e^{-\tau}). \tag{4.15}$$

Tomando o máximo no lado esquerdo da desigualdade anterior,

$$\sup_{\tau \in J} |P_i(\tau) - P_j(\tau)| \leq \sup_{s \in J} |P_{i-1}(s) - P_{j-1}(s)| \cdot \sup_{\tau \in J} (1 - e^{-\tau}). \tag{4.16}$$

Se o intervalo de tempo em que ocorre a reação é  $J = [0, \tau_f]$ ,

$$\alpha = \sup_{\tau \in J} (1 - e^{-\tau}) = 1 - e^{-\tau_f} < 1. \tag{4.17}$$

Assim, escrevendo a Equação (4.16) em termos das distâncias entre os elementos, nota-se que o mapeamento integral definido pela Equação (3.24) é uma contração para todo  $\tau$  finito, isto é,

$$d(P_i(\tau), P_j(\tau)) \leq \alpha d(P_i(\tau), P_j(\tau)), \quad \alpha < 1. \tag{4.18}$$

Se  $\tau \rightarrow \infty$ ,  $\alpha \rightarrow 1$ , e, tem-se que, para  $\tau$  infinito, o mapeamento dado pela Equação (3.24) é não-expansivo.

Estes dois exemplos simples mostram que a DTC pode ser construída através da iteração sucessiva de um operador, que nestes dois casos, é uma contração. A natureza de "iteração sucessiva" de reações de polimerização já havia sido considerada pelo uso das cadeias de Markov para determinação da DTC [31]. As matrizes de transição de probabilidades são mapeamentos não-expansivos para qualquer modelo que descrevam, se sua norma é dada pela maior das somas dos elementos em cada linha, como no caso da Equação (1.22). Existem teoremas de ponto fixo que garantem a convergência de iterações feitas através mapeamentos não-expansivos como este [95].

### **4.3 - A análise de ponto fixo para um mecanismo linear genérico**

A análise de ponto fixo de mecanismos lineares baseia-se no mecanismo genérico descrito na Equação (3.1), repetida abaixo [82].

$$\left\{ \begin{array}{ll} P_i^k + X_j \xrightarrow{Kp_j^{k,l}} P_{i+1}^l \left( + (\mathbf{v}_{i,j}^k)^T \mathbf{D} \right), & \text{propagação} \\ P_i^k + X_j \xrightarrow{Kl_j^{k,l}} P_i^l \left( + (\mathbf{w}_{i,j}^k)^T \mathbf{D} \right), & \text{transformação de cadeia} \\ P_i^k + X_j \xrightarrow{Ki_j^{k,l}} P_0^l \left( + (\mathbf{v}_{i,j}^k)^T \mathbf{D} \right), & \text{interrupção do crescimento} \\ P_i^k + X_j \xrightarrow{Kd_j^k} \left( + (\mathbf{w}_{i,j}^k)^T \mathbf{D} \right), & \text{desativação} \end{array} \right. \quad (3.1)$$

#### **4.3.1 – A análise de ponto fixo para um conjunto de mecanismos**

Uma vez que é comum que o vetor de concentrações iniciais  $\mathbf{P}_0$  e o vetor de vazões de alimentação de espécies poliméricas  $\mathbf{f}_i(t)$  sejam nulos em muitos processos, serão consideradas, primeiramente, os balanços de massa em que isto ocorre. Estes podem ser escritos em termos da seqüência  $(\mathbf{P}_i)$ , gerada através da iteração

$$\mathbf{P}_i(t) = \int_0^t \boldsymbol{\Omega}(t, \tau) \mathbf{Kp} \mathbf{P}_{i-1}(\tau) d\tau ; \quad (4.19)$$

$$\mathbf{P}_i(t) = \mathbf{T} \mathbf{P}_{i-1}(t), \quad \mathbf{T} \bullet = \int_0^t \boldsymbol{\Omega}(t, \tau) \mathbf{Kp} \bullet(\tau) d\tau .$$

A Equação (4.19) mostra que neste tipo de mecanismo, o crescimento de cada cadeia de tamanho  $i$  é dependente somente da quantidade de cadeias de tamanho  $i-1$ , e que neste caso esta relação é independente de  $i$  porque o operador integral  $\mathbf{T}$  não depende da "iteração"  $i$ . Para a análise de ponto fixo do operador  $\mathbf{T}$  na Equação (4.19), considera-se que cada  $\mathbf{P}_i(t)$  pertence ao espaço vetorial de vetores de dimensão  $NS$  cujos elementos são funções que variam no tempo; é necessário também definir uma distância entre dois elementos distintos  $\mathbf{g}(t)$  e  $\mathbf{h}(t)$ . Aqui, esta distância será induzida pela norma

$$\|\mathbf{g}(t)\| = \sup_{t \in J} \left| \sum_{k=1}^{NS} g^k(t) \right| = \sup_{t \in J} \|\mathbf{g}(t)\|_1, \quad (4.20)$$

que é o valor máximo da soma dos módulos dos elementos de  $\mathbf{g}(t)$  que pode ser atingido no tempo. Para que se simplifique a notação, a soma dos módulos dos elementos de  $\mathbf{g}(t)$  foi chamada de  $\|\mathbf{g}(t)\|_1$ , que é diferente de  $\|\mathbf{g}(t)\|$ , como se pode notar na Equação (4.20) e na Tabela (4.1). Assim, a norma do vetor que representa a quantidade de polímero  $\mathbf{P}_i(t)$  é dada por  $\|\mathbf{P}_i(t)\|$ . Esta norma é conveniente para o presente estudo porque representa uma quantidade fisicamente mensurável; esta denota a máxima quantidade total de cadeias de um determinado tamanho  $i$  atingido durante a reação em batelada (porque  $\mathbf{f}_i = \mathbf{0}$ ).

Tabela (4.1) – Distinção entre símbolos de norma utilizados na análise de ponto fixo de  $\mathbf{T}$ .

Símbolo	Significado e características	Interpretação física
$\ \mathbf{P}_i\ _1$	norma 1 do vetor $\mathbf{P}_i$ (varia com o tempo)	soma das quantidades de todos os tipos de cadeias de tamanho $i$ em cada instante de tempo
$\ \mathbf{P}_i\ $	norma do vetor $\mathbf{P}_i$	máximo valor de $\ \mathbf{P}_i\ _1$ atingido durante o intervalo de tempo considerado na reação de polimerização

A expressão da Equação (4.20) obedece a todos os requisitos de uma norma, e o espaço dos vetores acima descritos é um espaço completo com esta norma (ver Apêndice 1). A distância induzida por esta norma é

$$d(\mathbf{g}(t), \mathbf{h}(t)) = \|\mathbf{g}(t) - \mathbf{h}(t)\| = \sup_{t \in J} \left| \sum_{k=1}^{NS} \mathbf{g}^k(t) - \mathbf{h}^k(t) \right|. \quad (4.21)$$

Tendo sido definidos o operador, o espaço vetorial e a norma a serem utilizados, pode-se iniciar o desenvolvimento da análise. No caso do modelo da Equação (4.19), pode-se escrever a norma 1 da diferença entre dois vetores  $\mathbf{P}_i(t)$  e  $\mathbf{P}_j(t)$  como

$$\|\mathbf{P}_i(t) - \mathbf{P}_j(t)\|_1 = \left\| \int_0^t \boldsymbol{\Omega}(t, \tau) \mathbf{Kp} (\mathbf{P}_{i-1}(\tau) - \mathbf{P}_{j-1}(\tau)) d\tau \right\|_1. \quad (4.22)$$

A Equação (4.22) pode dar origem a uma desigualdade:

$$\|\mathbf{P}_i(t) - \mathbf{P}_j(t)\|_1 \leq \int_0^t \|\boldsymbol{\Omega}(t, \tau) \mathbf{Kp} (\mathbf{P}_{i-1}(\tau) - \mathbf{P}_{j-1}(\tau))\|_1 d\tau. \quad (4.23)$$

Uma vez que o matrizante  $\boldsymbol{\Omega}(t, \tau)$  e a matriz de propagação  $\mathbf{Kp}$  são operadores limitados por serem matrizes reais [40, 41], é possível escrever a desigualdade

$$\|\mathbf{P}_i(t) - \mathbf{P}_j(t)\|_1 \leq \int_0^t \|\boldsymbol{\Omega}(t, \tau) \mathbf{Kp}\|_1 \|\mathbf{P}_{i-1}(\tau) - \mathbf{P}_{j-1}(\tau)\|_1 d\tau, \quad (4.24)$$

em que se utilizam as normas 1 das matrizes. A norma 1 de matrizes é induzida pela norma 1 dos vetores [41]. A norma da matriz  $\mathbf{Kp}$ , por exemplo, é calculada através da expressão

$$\|\mathbf{Kp}\|_1 = \max_j \sum_{i=1}^{NS} |Kp_{ij}|, \quad (4.25)$$

que denota a maior entre as somas dos elementos das colunas desta matriz; a norma do matrizante é calculada da mesma forma. A norma dada pela Equação (4.25) pode variar com o tempo.

A desigualdade da Equação (4.24) pode ser desenvolvida:

$$\begin{aligned} \|\mathbf{P}_i(t) - \mathbf{P}_j(t)\|_1 &\leq \left[ \int_0^t \|\boldsymbol{\Omega}(t, \tau) \mathbf{Kp}\|_1 d\tau \right] \cdot \sup_{\tau \in J} \|\mathbf{P}_{i-1}(\tau) - \mathbf{P}_{j-1}(\tau)\|_1 \\ &\leq \left[ \int_0^t \|\boldsymbol{\Omega}(t, \tau)\|_1 \|\mathbf{Kp}\|_1 d\tau \right] \cdot d(\mathbf{P}_{i-1}(\tau), \mathbf{P}_{j-1}(\tau)). \end{aligned} \quad (4.26)$$

Assim, tomando o máximo valor da expressão no lado esquerdo da Equação (4.26) ao longo do tempo, tem-se

$$\begin{aligned} \sup_{t \in J} \|\mathbf{P}_i(t) - \mathbf{P}_j(t)\|_1 &\leq \sup_{t \in J} \left[ \int_0^t \|\boldsymbol{\Omega}(t, \tau) \mathbf{Kp}\|_1 d\tau \right] \cdot d(\mathbf{P}_{i-1}(\tau), \mathbf{P}_{j-1}(\tau)), \\ &\text{ou} \\ d(\mathbf{P}_i(t), \mathbf{P}_j(t)) &\leq \sup_{t \in J} \left[ \int_0^t \|\boldsymbol{\Omega}(t, \tau) \mathbf{Kp}\|_1 d\tau \right] \cdot d(\mathbf{P}_{i-1}(\tau), \mathbf{P}_{j-1}(\tau)). \end{aligned} \quad (4.27)$$

Então, segundo a equação anterior e a definição da Equação (4.3), o operador integral de polimerizações lineares será uma contração se

$$\alpha = \sup_{t \in J} \int_0^t \|\boldsymbol{\Omega}(t, \tau)\|_1 \|\mathbf{Kp}\|_1 d\tau < 1. \quad (4.28)$$

### Uma desigualdade para a norma 1 do matrizante

Algumas desigualdades para as normas dos matrizantes são importantes para a análise do comportamento de sistemas dinâmicos. Pode-se provar analiticamente, por exemplo [83], que a norma espectral (ou a norma-2) da exponencial  $e^{Mt}$  da matriz  $M$  obedece a uma desigualdade do tipo  $\|e^{Mt}\| \leq Ce^{\alpha[M]t}$ , em que  $C$  é uma constante e



$\alpha[\mathbf{M}]$  é a abscissa espectral de  $\mathbf{M}$  (a maior das partes reais dos seus valores característicos). O objetivo de vários trabalhos é, através de técnicas numéricas, determinar o melhor valor da constante  $C$ , para cada tipo de norma utilizada [97, 98]. Vêm sendo feitos alguns esforços para se obterem cotas superiores para algumas normas "p" de exponenciais de matrizes, ao se utilizar o conceito da derivada logarítmica da matriz. A norma logarítmica  $\mu[\mathbf{M}]$  da matriz  $\mathbf{M}$  é dada por [98, 99]

$$\mu[\mathbf{M}] = \lim_{\Delta \rightarrow 0^+} \frac{\|\mathbf{I} + \Delta\mathbf{M}\| - 1}{\Delta}, \quad (4.29)$$

para uma norma da matriz induzida por uma norma vetorial qualquer em  $R^n$ . Esta quantidade também é chamada medida da matriz. É possível mostrar que, para qualquer matriz e qualquer norma induzida, [98, 99]

$$\|e^{Mt}\| \leq e^{\mu[\mathbf{M}]t}. \quad (4.30)$$

A cota superior que utiliza a norma logarítmica na Equação (4.30) apresenta grande vantagem sobre a cota superior mais óbvia dada por

$$\|e^{Mt}\| \leq e^{\|\mathbf{M}\|t}, \quad (4.31)$$

uma vez que, se  $\mathbf{M}$  possui valores característicos negativos, espera-se que a norma  $\|e^{Mt}\|$  decaia com o tempo. A cota superior dada pela Equação (4.31), contudo, aumenta exponencialmente com o tempo, uma vez que  $\|\mathbf{M}\|$  é sempre positiva. A norma logarítmica  $\mu[\mathbf{M}]$ , contudo, é negativa, se os valores característicos de  $\mathbf{M}$  são negativos [97]. Desta forma,

$$\mu[\mathbf{M}] \ll \sigma[\mathbf{M}], \quad (4.32)$$

em que  $\sigma[\mathbf{M}]$  é o raio espectral de  $\mathbf{M}$ , ou seja, o maior dos módulos de seus vetores característicos [40, 41].

Deste modo, para a norma 1 de matrizes quadradas, induzida pela norma 1 de vetores em  $R^n$ , a norma logarítmica da matriz  $M$  é dada por [98]

$$\mu_1[M] = \max_j \left[ m_{jj} + \sum_{i=1, i \neq j}^n |m_{ij}| \right], \quad (4.33)$$

em que  $m_{ij}$  são os elementos da matriz  $M$  e  $n$  é o número de linhas e colunas de  $M$ .

Assim como ocorre para a exponencial de matrizes, espera-se que o matrizante de  $-(A - Kt)$  possua uma cota superior que decaia exponencialmente, uma vez que os valores característicos de  $(A - Kt)$  sempre têm parte real positiva [82]. Porém, o cálculo do matrizante é uma tarefa complicada, a não ser em casos especiais, como, por exemplo, quando a matriz é diagonal, ou quando comuta com sua integral no tempo [86].

Uma técnica utilizada para a solução numérica de sistemas lineares de EDOs é a aproximação do matrizante por uma forma "quantizada" ou discretizada. A discretização do matrizante se dá ao particionar o intervalo  $[t_0, t]$  em  $N$  subintervalos, ao longo dos quais os elementos da matriz  $-(A - Kt)$  são considerados constantes. Então, admite-se que a matriz  $-(A - Kt)$  possui o valor constante  $-(A - Kt)_n$  em cada subintervalo  $n, n = 1 \dots N$ . A Figura (4.1) mostra a evolução no tempo da forma discretizada de um elemento desta matriz [87].



Figura (4.1) – Evolução de um elemento  $-(A - Kt)_{ij}$  da matriz  $-(A - Kt)$  com o tempo, em sua forma discretizada.

O matrizante de cada  $-(A - Kt)_n$  em cada subintervalo é, uma vez que estas matrizes são constantes, igual à exponencial de cada matriz  $-(A - Kt)_n$ :

$$\mathbf{\Omega}_n(t_{n-1}, t_n) \approx \exp[-(A - Kt)_n(t_n - t_{n-1})]. \quad (4.34)$$

A Equação (4.34) dá, então, a expressão do matrizante em cada subintervalo. O matrizante de um sistema dinâmico possui a seguinte propriedade [85, 87]:

$$\mathbf{\Omega}(t_1, t_2)\mathbf{\Omega}(t_2, t_3) = \mathbf{\Omega}(t_1, t_3). \quad (4.35)$$

A Equação (4.35) relaciona-se ao fato de que, para sistemas dinâmicos com modelos lineares, a trajetórias das variáveis do sistema de um tempo  $t_1$  a  $t_2$  e depois de  $t_2$  a  $t_3$  equivalem à trajetória do sistema de  $t_1$  a  $t_3$ . Assim, o matrizante de  $-(A - Kt)$  (para todo o intervalo  $[\tau, t]$ ) é, aproximadamente, um produto de exponenciais de matrizes, cada uma calculada em um subintervalo [87]:

$$\mathbf{\Omega}(t, \tau) \approx \prod_{n=1}^N \exp[-(A - Kt)_n(t_n - t_{n-1})] \quad (4.36)$$

Se o intervalo de tempo  $[\tau, t]$  é dividido em subintervalos iguais a  $\Delta t = t_n - t_{n-1}$ , a Equação (4.36) se torna

$$\mathbf{\Omega}(t, \tau) \approx \prod_{n=1}^N \exp[-(A - Kt)_n \cdot \Delta t], \quad (4.37)$$

de modo que é possível obter uma aproximação para a norma 1 do matrizante:

$$\|\mathbf{\Omega}(t, \tau)\|_1 \approx \left\| \prod_{n=1}^N \exp[-(A - Kt)_n \cdot \Delta t] \right\|_1. \quad (4.38)$$

Como as exponenciais de matrizes reais e limitadas também são matrizes reais e limitadas, ou seja, são operadores lineares e limitados, uma cota superior para a norma 1 do matrizante é:

$$\|\mathcal{Q}(t, \tau)\|_1 \leq \prod_{n=1}^N \|\exp[-(\mathbf{A} - \mathbf{K}t)_n \cdot \Delta t]\|_1. \quad (4.39)$$

Cada uma das exponenciais no produtório da Equação (4.39) tem, por sua vez, uma cota superior, conforme a Equação (4.30). Pode-se escrever

$$\|\exp[-(\mathbf{A} - \mathbf{K}t)_n \cdot \Delta t]\|_1 \leq \exp\{\mu_1[-(\mathbf{A} - \mathbf{K}t)_n] \cdot \Delta t\}. \quad (4.40)$$

Utilizando a notação

$$\mu_1[-(\mathbf{A} - \mathbf{K}t)_n] = \mu_{1,n}, \quad (4.41)$$

sendo que  $\mu_{1,n}$  é uma aproximação constante para a função do tempo  $\mu_1[-(\mathbf{A} - \mathbf{K}t)]$ . Substituindo-se a Equação (4.41) na Equação (4.40), a desigualdade da Equação (4.39) pode ser reescrita como:

$$\begin{aligned} \|\mathcal{Q}(t, \tau)\|_1 &\leq \exp[\mu_{1,1} \cdot \Delta t] \cdot \exp[\mu_{1,2} \cdot \Delta t] \cdot \exp[\mu_{1,3} \cdot \Delta t] \cdot \dots \cdot \exp[\mu_{1,N} \cdot \Delta t] \\ &= \exp[(\mu_{1,1} + \mu_{1,2} + \mu_{1,3} + \dots + \mu_{1,N}) \cdot \Delta t] \end{aligned} \quad (4.42)$$

Assim, a expressão na Equação (4.42) fica, em forma compacta, como

$$\|\mathcal{Q}(t, \tau)\|_1 \leq \exp\left[\sum_{n=1}^N \mu_{1,n} \cdot \Delta t\right]. \quad (4.43)$$

O lado direito da desigualdade em (4.43) é uma soma de Riemann. Se  $\Delta t \rightarrow 0$ , e por conseguinte,  $N \rightarrow \infty$ , espera-se que a representação "discretizada" do matrizante seja mais fiel à sua expressão real. Desta forma, a soma na Equação (4.43) se torna a

integral de Riemann de  $\mu_1$  no tempo, de 0 a  $t$ . Assim, a cota superior para o matrizante fica na forma

$$\|\mathbf{Q}(t, \tau)\|_1 \leq \exp \left[ \int_0^t \mu_1 ds \right]. \quad (4.44)$$

### A norma logarítmica da matriz $-(\mathbf{A} - \mathbf{K}t)$

A norma logarítmica da matriz é obtida ao se aplicar a definição da Equação (4.33) à matriz  $-(\mathbf{A} - \mathbf{K}t)$ , ou

$$\mu_1[-(\mathbf{A} - \mathbf{K}t)] = \max_j \left[ -(A - Kt)_{jj} + \sum_{i=1, i \neq j}^{NS} |-(A - Kt)_{ij}| \right]. \quad (4.45)$$

Percebe-se que  $\mu_1[-(\mathbf{A} - \mathbf{K}t)]$  é negativa, uma vez que a matriz  $-(\mathbf{A} - \mathbf{K}t)$  possui dominância diagonal nas colunas. No problema de polimerização linear genérico em questão, a matriz  $\mathbf{A}$  é diagonal, ou seja,  $A_{ij} = 0$ ; a matriz  $\mathbf{K}t$  é constituída de elementos  $Kt_{ij}$  não-negativos. Desta forma,

$$\mu_1[-(\mathbf{A} - \mathbf{K}t)] = \max_j \left[ -(A - Kt)_{jj} + \sum_{i=1, i \neq j}^{NS} Kt_{ij} \right]. \quad (4.46)$$

Pela definição dos elementos da matriz  $\mathbf{A}$ , na Equação (3.9), tem-se que a norma "1" logarítmica de  $-(\mathbf{A} - \mathbf{K}t)$  fica

$$\mu_1[-(\mathbf{A} - \mathbf{K}t)] = \max_j \left[ - \sum_{i=1, i \neq j}^{NS} (Kp_{ij} + Ki_{ij} + Kd_{ij}) \right]. \quad (4.47)$$

Assim, a norma logarítmica de  $-(\mathbf{A} - \mathbf{K}t)$  é função somente dos elementos das matrizes que fazem parte da estrutura do sistema genérico.

## A análise de contractividade do operador

Para que o operador  $T$  seja uma contração, é necessário que a condição da Equação (4.28) seja satisfeita. Utilizando as Equações (4.44) e (4.47), esta condição pode ser reescrita como

$$\alpha \leq \sup_{t \in J} \left[ \int_0^t \exp \left[ \int_\tau^t \mu_1 ds \right] \cdot \|Kp\|_1 d\tau \right] < 1. \quad (4.48)$$

Em princípio, a condição da Equação (4.48) não é necessariamente satisfeita para todos os modelos de polimerização em foco. Mas para alguns casos específicos, pode-se afirmar que o operador  $T$  é uma contração.

*Corolário 1:* se  $\mu_1[-(A - Kt)] \leq -\|Kp\|_1$ , o operador  $T$  da Equação (4.19) é uma contração.

Se  $\mu_1[-(A - Kt)] \leq -\|Kp\|_1$ , a integral na Equação (4.48) fica

$$\int_0^t \exp \left[ \int_\tau^t \mu_1 ds \right] \cdot \|Kp\|_1 d\tau \leq \int_0^t \exp \left[ \int_\tau^t -\|Kp\|_1(s) ds \right] \cdot \|Kp\|_1 d\tau. \quad (4.49)$$

A integral no lado direito da Equação (4.49) possui solução analítica:

$$\int_0^t \exp \left[ \int_\tau^t \|Kp\|_1(s) ds \right] \cdot \|Kp\|_1 d\tau = 1 - \exp \left[ \int_0^t -\|Kp\|_1(s) ds \right]. \quad (4.50)$$

Nota-se que, se o intervalo de interesse é  $J = [0, t_f]$ ,

$$\sup_{t \in J} \left\{ 1 - \exp \left[ \int_0^t -\|\mathbf{Kp}\|_1(s) ds \right] \right\} =$$

$$1 - \exp \left[ \int_0^{t_f} -\|\mathbf{Kp}\|_1(s) ds \right] < 1 \quad (4.51)$$

para tempos finitos. Então, para tempos finitos, o operador  $\mathbf{T}$  é uma contração se as condições do Corolário 1 são satisfeitas, segundo a Equação (4.51). ■

*Corolário 2: se intervalo de tempo em que se considera a reação de polimerização em questão for suficientemente pequeno, o operador  $\mathbf{T}$  é uma contração.*

Para  $t = 0$ , a integral no lado esquerdo da Equação (4.48) é igual a zero, e a condição desta mesma equação é satisfeita. Se  $t$  é pequeno de forma que  $\mu_1$  e  $\|\mathbf{Kp}\|_1$  possam ser aproximados por constantes, a integral na Equação (4.48) fica

$$\|\mathbf{Kp}\|_1 \int_0^t \exp[\mu_1(t - \tau)] d\tau = \frac{\|\mathbf{Kp}\|_1}{-(\mu_1)} [1 - \exp(\mu_1 t)]. \quad (4.52)$$

Se o intervalo de tempo considerado é  $J = [0, t^*]$ , tal que

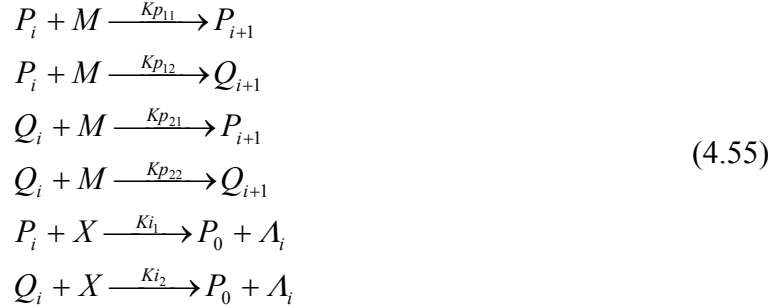
$$t^* < \ln \left( \frac{1}{\|\mathbf{Kp}\|_1} + \frac{1}{\mu_1} \right). \quad (4.53)$$

Como  $\mu_1 < 0$ , e para que a expressão na Equação (4.53) seja menor do que 1, tem-se que o máximo no tempo da integral calculada na Equação (4.52) é

$$\sup_{t \in J} \left\{ \frac{\|\mathbf{Kp}\|_1}{-(\mu_1)} [1 - \exp(\mu_1 t)] \right\} < 1. \quad (4.54)$$

Assim, para um tempo  $t$  menor do que aquele determinado pela Equação (4.53), o operador  $\mathbf{T}$  é uma contração.

Exemplo: análise de contractividade para o mecanismo de inserção múltipla. O mecanismo é aquele representado na Equação (3.138), e repetido aqui para maior clareza:



No mecanismo da Equação (4.55),  $P_i$  e  $Q_i$  são cadeias de tamanho  $i$  distintas,  $M$  é o monômero e  $X$  uma espécie de baixo peso molecular com a qual as cadeias vivas sofrem reações de transferência de cadeia, produzindo polímero morto. A matriz de propagação para este mecanismo é dada por

$$\mathbf{Kp} = \begin{bmatrix} Kp_{11}M & Kp_{21}M \\ Kp_{12}M & Kp_{22}M \end{bmatrix}, \tag{4.56}$$

e a matriz de consumo é dada por

$$(\mathbf{A} - \mathbf{Kt}) = \begin{bmatrix} Kp_{11}M + Kp_{12}M + Ki_1X & 0 \\ 0 & Kp_{21}M + Kp_{22}M + Ki_2X \end{bmatrix}. \tag{4.57}$$

O matrizante é dado por [86]

$$\begin{aligned}
 \boldsymbol{\Omega}(t, \tau) &= \exp\left[-\int_{\tau}^t (\mathbf{A} - \mathbf{Kt}) ds\right] = \\
 &= \begin{bmatrix} \exp\left(-\int_{\tau}^t (Kp_{11}M + Kp_{12}M + Ki_1X)(s) ds\right) & 0 \\ 0 & \exp\left(-\int_{\tau}^t (Kp_{21}M + Kp_{22}M + Ki_2X)(s) ds\right) \end{bmatrix} \tag{4.58}
 \end{aligned}$$

o qual pode ser escrito na forma



$$\mathbf{\Omega}(t, \tau) = \begin{bmatrix} \exp\left(-\int_{\tau}^t \sum_1 ds\right) & 0 \\ 0 & \exp\left(-\int_{\tau}^t \sum_2 ds\right) \end{bmatrix}, \quad (4.59)$$

em que  $\sum_1$  e  $\sum_2$  são as funções dentro das integrais na Equação (4.59), que também são os elementos de  $(\mathbf{A} - \mathbf{K}t)$ . Conforme foi justificado no Capítulo 3, estas integrais são funções não-negativas do tempo. É necessário, agora, determinar as quantidades relevantes para a análise de contractividade do operador  $\mathbf{T}$  para o mecanismo de inserção múltipla. A norma "1" da matriz  $\mathbf{Kp}$  é dada pelo máximo valor da somas dos elementos de cada coluna:

$$\begin{aligned} \|\mathbf{Kp}\|_1 &= \max_j \sum_{i=1}^2 |Kp_{ij}|; \\ \|\mathbf{Kp}\|_1 &= \max[(Kp_{11} + Kp_{12})M, (Kp_{21} + Kp_{22})M]. \end{aligned} \quad (4.60)$$

A medida  $\mu_1$  da matriz  $-(\mathbf{A} - \mathbf{K}t)$  é, segundo a definição da Equação (4.33), e ao notar que os elementos de  $-(\mathbf{A} - \mathbf{K}t)$  são negativos,

$$\mu_1[-(\mathbf{A} - \mathbf{K}t)] = -\min\left(\sum_1, \sum_2\right). \quad (4.61)$$

A norma do matrizante é

$$\begin{aligned} \|\mathbf{\Omega}(t, \tau)\|_1 &= \max_j \sum_{i=1}^2 |\Omega_{ij}|; \\ \|\mathbf{\Omega}(t, \tau)\|_1 &= \max\left[\exp\left(-\int_{\tau}^t \sum_1 ds\right), \exp\left(-\int_{\tau}^t \sum_2 ds\right)\right] \\ &= \exp\left[\int_{\tau}^t -\min\left(\sum_1, \sum_2\right) ds\right]. \end{aligned} \quad (4.62)$$

Percebe-se que, para este mecanismo,

$$\mu_1[-(A - Kt)] = \|\Omega(t, \tau)\|_1; \quad (4.63)$$

$$-\|Kp\|_1 \leq \mu_1[-(A - Kt)]. \quad (4.64)$$

A igualdade entre  $-\|Kp\|_1$  e  $\mu_1[-(A - Kt)]$  só se verificaria se todas as constantes de propagação fossem iguais e se as constantes de interrupção fossem iguais entre si, ou seja,

$$Kp_{11} = Kp_{12} = Kp_{21} = Kp_{22} \quad \text{e} \quad (4.65)$$

$$Ki_1 = Ki_2.$$

Para as condições da Equação (4.65),  $-\|Kp\|_1 = \mu_1[-(A - Kt)]$  e, segundo a Equação (4.48), o operador  $T$  definido na Equação (4.19), para este mecanismo de inserção múltipla, é uma contração.

### O ponto fixo do operador $T$

O fato de o operador  $T$  ser uma contração em determinados casos permite que sejam feitas algumas observações sobre a DTC do sistema de polimerização correspondente, com o uso do Teorema do Ponto Fixo de Banach.

*Teorema 1: se o operador linear  $T$  na Equação (4.19) for uma contração, as seguintes afirmações são válidas:*

a) O operador  $T$  possui um único ponto fixo, que é  $P_\infty = 0$ . Isto significa que  $\|P_i\| \rightarrow 0$  conforme  $i \rightarrow \infty$ .

b) O máximo valor atingível da quantidade total de cadeias de tamanho  $i$  no tempo, denotado por  $\|P_i\|$ , é limitado pela expressão

$$\|P_i\| \leq \alpha \|P_{i-1}\| \Rightarrow \|P_i\| \leq \alpha^{i-1} \|P_1\| \quad (\alpha < 1), \quad (4.66)$$

a qual possui forma semelhante a uma distribuição de Schulz-Flory.

*Prova:* a parte a) segue das observações feitas nesta seção, mais a constatação de que existe um ponto fixo  $P_\infty = \mathbf{0}$ , uma vez que

$$\text{se } P_\infty = \mathbf{0} \Rightarrow P_\infty = TP_\infty = \mathbf{0}. \quad (4.67)$$

Deste modo, este é o ponto fixo único do operador  $T$ . Na verdade, espera-se que toda iteração representada pela Equação (4.19) deva possuir um ponto fixo, se o modelo descreve o sistema real adequadamente. A existência de um ponto fixo representa matematicamente o fato de que a distribuição de tamanhos de cadeia deve convergir conforme  $i \rightarrow \infty$ , e não apresentar um comportamento "explosivo".

A parte *b* do teorema segue do fato de que é possível escrever, de forma semelhante à Equação (4.26), a seguinte desigualdade, uma vez que o operador é linear:

$$\begin{aligned} \|P_i\| &\leq \left[ \int_0^t \|\Omega(t, \tau)\|_1 \|Kp\|_1 d\tau \right] \|P_{i-1}\| \\ &= \alpha \|P_{i-1}\| \end{aligned} \quad (4.68)$$

Como  $\|P_{i-1}\| \leq \alpha \|P_{i-2}\|$  e assim por diante, tem-se o resultado da Equação (4.66).

A determinação da cota superior da Equação (4.66) permite, por exemplo, que se saiba de antemão que tipo de polímero pode ser produzido. A distribuição de tamanhos de cadeia deste nunca poderá ultrapassar a cota superior dada pela Equação (4.66), conforme a Figura (4.2).

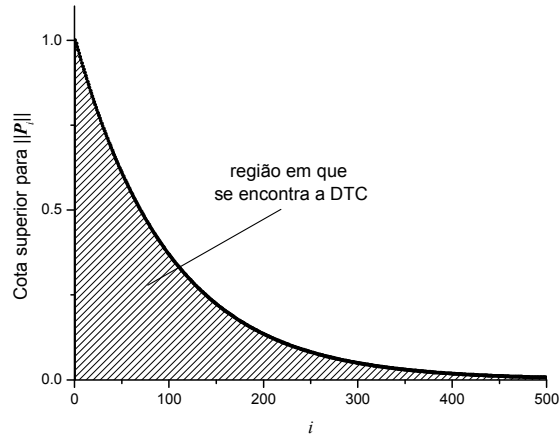


Figura (4.2) – Cota superior para os sistemas de polimerização representados pela Equação (4.66), tal que

$$\mathbf{T} \text{ é uma contração e que } \|\mathbf{P}_1\| = 1 \text{ e } \alpha = 0.99.$$

A existência desta cota pode ter conseqüências práticas. Por exemplo, em um problema de projeto de um processo de polimerização, é possível definir de antemão que não é possível produzir uma DTC que viole a desigualdade da parte *b* do Teorema 1. ■

### Quando $\mathbf{T}$ não é uma contração

Se não for possível afirmar que o operador  $\mathbf{T}$  é uma contração, outros resultados permitem assegurar que a iteração da Equação (4.19) possui um ponto fixo. Pode-se escrever a cota superior da Equação (4.69),

$$\int_0^t \|\boldsymbol{\Omega}(t, \tau) \mathbf{Kp}\|_1 d\tau \leq \int_0^t \|\boldsymbol{\Omega}(t, \tau)\|_1 \|\mathbf{Kp}\|_1 d\tau \leq \int_0^t \exp \left[ \int_{\tau}^t \mu_1 ds \right] \|\mathbf{Kp}\|_1 d\tau \quad (4.69)$$

Mas, como  $\mu_1 < 0$ ,

$$\int_0^t \exp \left[ \int_{\tau}^t \mu_1 ds \right] \|\mathbf{Kp}\|_1 d\tau \leq \int_0^t \|\mathbf{Kp}\|_1 d\tau \quad (4.70)$$

Tomando o valor máximo que a função  $\|\mathbf{Kp}\|_1$  pode atingir no intervalo de tempo considerado,

$$\int_0^t \|\mathbf{Kp}\|_1 d\tau \leq \sup_{t \in J} \|\mathbf{Kp}\|_1 \cdot \int_0^t d\tau = \|\mathbf{Kp}\| \cdot t \quad (4.71)$$

Desta forma, pode-se escrever

$$\begin{aligned} d(\mathbf{P}_i(t), \mathbf{P}_j(t)) &\leq \left[ \int_0^t \|\boldsymbol{\Omega}(t, \tau) \mathbf{Kp}\|_1 d\tau \right] d(\mathbf{P}_{i-1}(t), \mathbf{P}_{j-1}(t)) \\ &\leq \|\mathbf{Kp}\| \cdot t \cdot d(\mathbf{P}_{i-1}(t), \mathbf{P}_{j-1}(t)) \end{aligned} \quad (4.72)$$

Se  $t \geq \frac{1}{\|\mathbf{Kp}\|}$ , o operador  $\mathbf{T}$  não pode ser caracterizado como uma contração.

Contudo, seja o operador  $\mathbf{T}^m$  tal que  $\mathbf{T}^m$  aplicado ao vetor  $\mathbf{P}_i$  resulte no vetor  $\mathbf{P}_{i+m}$ , que é a quantidade de cadeias de tamanho  $i+m$ . Pode-se indagar se  $\mathbf{T}^m$  é uma contração. Assim, tem-se que

$$\mathbf{T}^m \mathbf{P}_i(t) - \mathbf{T}^m \mathbf{P}_j(t) = \mathbf{P}_{i+m}(t) - \mathbf{P}_{j+m}(t) = \int_0^t \boldsymbol{\Omega}(t, \tau) \mathbf{Kp} (\mathbf{P}_{i+m-1}(\tau) - \mathbf{P}_{j+m-1}(\tau)) d\tau. \quad (4.73)$$

O termo  $\mathbf{P}_{i+m}(t) - \mathbf{P}_{j+m}(t)$  pode ser escrito como uma convolução de  $\mathbf{P}_{i-1}(t) - \mathbf{P}_{j-1}(t)$  [82], ou seja,

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_{i+m}(t) - \mathbf{P}_{j+m}(t) = \\ \int_0^t \boldsymbol{\Omega}(t, \tau_m) \mathbf{Kp} \int_0^{\tau_{m-1}} \boldsymbol{\Omega}(t, \tau_{m-1}) \mathbf{Kp} \dots \int_0^{\tau_2} \boldsymbol{\Omega}(t, \tau_1) \mathbf{Kp} (\mathbf{P}_{i-1}(\tau_1) - \mathbf{P}_{j-1}(\tau_1)) d\tau_1 \dots d\tau_{m-1} d\tau_m \end{aligned} \quad (4.74)$$

Tomando a norma nos dois lados da Equação (4.74),

$$\begin{aligned}
& \|P_{i+m}(t) - P_{j+m}(t)\| = \\
& = \sup_t \left\| \int_0^t \Omega(t, \tau_m) Kp \int_0^{\tau_{m-1}} \Omega(t, \tau_{m-1}) Kp \dots \int_0^{\tau_2} \Omega(t, \tau_1) Kp (P_{i-1}(\tau_1) - P_{j-1}(\tau_1)) d\tau_1 \dots d\tau_{m-1} d\tau_m \right\|_1 \\
& \leq \left[ \int_0^t \left\| \Omega(t, \tau_m) Kp \int_0^{\tau_{m-1}} \Omega(t, \tau_{m-1}) Kp \dots \int_0^{\tau_2} \Omega(t, \tau_1) Kp d\tau_1 \dots d\tau_{m-1} d\tau_m \right\|_1 \sup_{\tau_1} \|P_{i-1}(\tau_1) - P_{j-1}(\tau_1)\|_1 \right] \\
& \leq \left[ \int_0^t \left\| \Omega(t, \tau_m) Kp \right\|_1 \int_0^{\tau_{m-1}} \left\| \Omega(t, \tau_{m-1}) Kp \right\|_1 \dots \int_0^{\tau_2} \left\| \Omega(t, \tau_1) Kp \right\|_1 d\tau_1 \dots d\tau_{m-1} d\tau_m \right] \|P_{i-1}(t) - P_{j-1}(t)\|
\end{aligned} \tag{4.75}$$

Segundo as Equações (4.70) e (4.71), pode-se substituir  $\|\Omega(t, \tau) Kp\|_1 \leq \|Kp\|$  na Equação (4.75), o que resulta em

$$\|P_{i+m}(t) - P_{j+m}(t)\| \leq \frac{\|Kp\|^m t^m}{m!} \|P_{i-1}(t) - P_{j-1}(t)\| \tag{4.76}$$

Escrevendo a Equação (4.76) em termos das distâncias entre os vetores, tem-se que

$$d(P_{i+m}(t), P_{j+m}(t)) \leq \frac{\|Kp\|^m t^m}{m!} d(P_{i-1}(t), P_{j-1}(t)) \tag{4.77}$$

Para um tamanho de cadeia suficientemente grande  $m$ , o operador  $T^k$ , tal que  $k > m$ , é também uma contração, ou seja,

$$\alpha_m = \frac{(\|Kp\| t)^m}{m!} < 1 \tag{4.78}$$

Então, tem-se que

$$\begin{aligned}
\alpha_i &= \frac{(\|Kp\| t)^i}{i!} < 1 \\
\alpha_i &\geq 1, \quad i < m \\
\alpha_i &< 1, \quad i \geq m
\end{aligned} \tag{4.79}$$

Então, para todos os sistemas de polimerização representados pela Equação (4.19), pelo menos o operador  $T^m$  é uma contração. Portanto, o teorema do Ponto Fixo de Banach assegura que a aplicação sucessiva do operador  $T^m$  ao vetor  $P_1$  converge para um único ponto fixo, que é  $P_\infty = \theta$ . Esta é uma análise clássica para operadores de Volterra, entre os quais se encontra o operador  $T$  [40]. Portanto, mesmo que a DTC admita soluções oscilatórias ao longo do tamanho de cadeia  $i$ , a amplitude destas oscilações converge para zero. A DTC oscilatória é limitada por uma curva de Schulz-Flory.

O fato de  $T^m$  ser uma contração também está relacionado a mecanismos lineares de polimerização no estado estacionário. No caso do mesmo mecanismo genérico, e para as alimentações  $f_i$  nulas, a solução  $P_i$  depende das matrizes  $(A - Kt)^{-1}$  e  $Kp$  [82]. Considerando-se que a matriz  $(A - Kt)^{-1} Kp$  é diagonalizável, pode-se escrever

$$P_i = [(A - Kt)^{-1} Kp] P_{i-1} = VAV^{-1} P_{i-1}. \quad (4.80)$$

Os seus valores característicos de  $(A - Kt)^{-1} Kp$  – os elementos de  $A$  – possuem módulo menor ou igual a 1 [82]. A análise de contractividade se inicia pela obtenção da desigualdade

$$\begin{aligned} d(P_i, P_j) &= \|P_i - P_j\|_1 = \|VAV^{-1}(P_{i-1} - P_{j-1})\|_1, \\ d(P_i, P_j) &\leq \|VAV^{-1}\|_1 d(P_{i-1}, P_{j-1}), \end{aligned} \quad (4.81)$$

em que a distância é aquela induzida pela norma 1 dos vetores em  $R^{NS}$ , e a norma das matrizes é induzida por esta norma dos vetores. Neste caso, uma vez que se trata de uma polimerização em estado estacionário, estas normas não são funções do tempo.

Em princípio, não se pode afirmar que  $\alpha = \|VAV^{-1}\|_1 < 1$ , o que caracterizaria o operador matricial  $(A - Kt)^{-1} Kp$  como uma contração. Mas, para  $(A - Kt)^{-1} Kp$  aplicada  $m$  vezes, é possível escrever

$$\begin{aligned}
\|\mathbf{P}_{i+m} - \mathbf{P}_{j+m}\|_1 &= \|\mathbf{V}\mathbf{A}\mathbf{V}^{-1}(\mathbf{P}_{i+m-1} - \mathbf{P}_{j+m-1})\|_1 \\
&= \|\mathbf{V}\mathbf{A}^2\mathbf{V}^{-1}(\mathbf{P}_{i+m-2} - \mathbf{P}_{j+m-2})\|_1 \\
&= \|\mathbf{V}\mathbf{A}^m\mathbf{V}^{-1}(\mathbf{P}_{i-1} - \mathbf{P}_{j-1})\|_1.
\end{aligned} \tag{4.82}$$

E, a partir da equação anterior, pode-se afirmar que

$$\begin{aligned}
d(\mathbf{P}_{i+m}, \mathbf{P}_{j+m}) &\leq \|\mathbf{V}\mathbf{A}^m\mathbf{V}^{-1}\|_1 d(\mathbf{P}_{i-1}, \mathbf{P}_{j-1}) \\
&\leq \|\mathbf{V}\|_1 \|\mathbf{A}^m\|_1 \|\mathbf{V}^{-1}\|_1 d(\mathbf{P}_{i-1}, \mathbf{P}_{j-1}).
\end{aligned} \tag{4.83}$$

Para algum  $m$ ,  $\|\mathbf{A}^m\|_1 \ll 1$ , de modo que  $\alpha_m = \|\mathbf{V}\|_1 \|\mathbf{A}^m\|_1 \|\mathbf{V}^{-1}\|_1 < 1$ . Desta forma, há convergência para o ponto fixo  $\mathbf{P}_\infty = \boldsymbol{\theta}$ .

Do mesmo modo que na Equação (4.68), pode-se buscar uma cota superior para a distribuição de tamanhos de cadeia, mesmo para o caso em que somente se pode comprovar que existe um  $\mathbf{T}^m$  que é uma contração. Pode-se escrever, para o problema transiente,

$$\|\mathbf{P}_{m+1}\| \leq \alpha_m \|\mathbf{P}_1\| \quad \alpha_m < 1. \tag{4.84}$$

Neste caso, as constantes  $\alpha_i$  só serão menores do que 1 para  $i > m$ . Assim, escreve-se

$$\begin{aligned}
\|\mathbf{P}_2\| &\leq \alpha_1 \|\mathbf{P}_1\| & \alpha_1 > 1 \\
\|\mathbf{P}_3\| &\leq \alpha_2 \|\mathbf{P}_1\| & \alpha_2 > 1 \\
&\dots & \\
\|\mathbf{P}_{m+1}\| &\leq \alpha_m \|\mathbf{P}_1\| & \alpha_m < 1 \\
&\dots &
\end{aligned} \tag{4.85}$$



A DTC é limitada, então, pela curva  $\|P_{i+1}\| \leq \alpha_i \|P_1\|$ , em que  $\alpha_i$  é uma função de  $i$ , dada pela Equação (4.79). Num problema dinâmico em que  $\|P_1\|=1$  e para um determinado tempo em que  $\|Kp\|t=10$ , esta cota superior está representada na Figura (4.3), na qual se vê que, neste caso,  $m = 25$ .

Portanto, o máximo valor no tempo atingido por  $\|P_i\|_1$  encontra-se na região hachurada. No exemplo, a condição  $\|Kp\|t=10$  representa um tempo pequeno para o sistema de polimerização, no qual predominam as cadeias de tamanho pequeno.

A forma da cota superior para a DTC assume um máximo quando  $T^m$  é contração. Desta forma, de  $i=2$  até  $i=m$ , não é proibido que a DTC possua um máximo ou apresente periodicidades em  $i$ .

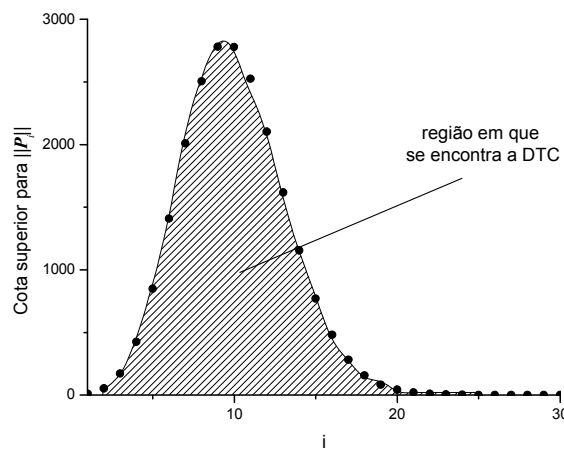


Figura (4.3) – Cota superior para os sistemas dinâmicos de polimerização representados pela Equação (4.19), tal que  $T^m$  é uma contração e que  $\|P_1\|=1$  e  $\|Kp\|t=10$ .

Além disto, nota-se que a Equação (4.27), na qual se baseia esta análise de contractividade, resulta tanto para o sistema da Equação (4.19) quanto para o sistema descrito pelos balanços

$$\mathbf{P}_i(t) = \mathbf{\Omega}(t,0) \mathbf{P}_0 + \int_0^t \mathbf{\Omega}(t,\tau) [\mathbf{f}(\tau) + \mathbf{Kp} \mathbf{P}_{i-1}(\tau)] d\tau, \quad (4.86)$$

que representam uma polimerização na qual as quantidades iniciais de cadeias de tamanho  $i$ , dadas por um vetor  $\mathbf{P}_0$ , e as vazões de alimentação das espécies ativas dadas por vetor  $\mathbf{f}$ , são iguais para todos os tamanhos de cadeia  $i$ .

Deste modo, o termo  $\|\mathbf{P}_i(t) - \mathbf{P}_j(t)\|_1$ , calculado pela Equação (4.22), seria igual àquele calculado pela Equação (4.86). A análise de contractividade leva aos mesmos resultados para os balanços da Equação (4.19) e da Equação (4.86), apesar de estes representarem polimerizações diferentes. Conseqüentemente, a Figura (4.3) pode representar uma cota superior também para a DTC de polimerizações regidas pela Equação (4.86), a qual representa um sistema dinâmico em que ocorre alimentação de cadeias poliméricas e em que as quantidades iniciais de cadeias poliméricas não são necessariamente nulas.

Com base no fato de o operador  $\mathbf{T}^m$  ser uma contração para algum valor de  $m$ , o Teorema 1, pode, então, ser reformulado.

*Teorema 1 (reformulado): em qualquer sistema de polimerização que seja representado pelo mecanismo da Equação (3.1) e pelo modelo da Equação (4.19):*

- 1) a distribuição de tamanhos de cadeia prevista deve tender a zero conforme  $i \rightarrow \infty$ .
- 2) a distribuição de tamanhos de cadeia em um determinado instante de tempo é limitada por uma cota superior dada por

$$2a) \|\mathbf{P}_i\| \leq \alpha^{i-1} \|\mathbf{P}_1\|, \text{ se o operador } \mathbf{T} \text{ na Equação (4.19) é uma contração;}$$

$$2b) \|\mathbf{P}_i\| \leq \begin{cases} \alpha_{i-1} \|\mathbf{P}_1\|, \alpha_i > 1 \text{ para } i < m \\ \alpha_{i-1} \|\mathbf{P}_1\|, \alpha_i < 1, \text{ para } i \geq m \end{cases}, \text{ se } \mathbf{T}^m \text{ (conforme a Equação (4.73)) é}$$

uma contração. ■

## Uma iteração aproximada

Quando  $T$  é uma contração, pode-se investigar se a seqüência  $(P_i)$  (obtida ao se aplicar sucessivamente o operador  $T$  ao vetor  $P_1$ ) pode ser aproximada por outra seqüência  $Q_i$ , obtida pelas iterações sucessivas da Equação (4.87):

$$Q_i = S(t)Q_{i-1}, \quad (4.87)$$

em que os elementos da matriz  $S(t)$  são funções do tempo. A Equação (4.87) tem a forma da Equação (4.80), que gera uma distribuição generalizada de Schulz-Flory, exceto pelo fato de que o operador, neste caso, varia com o tempo. Se  $S(t)$  também é uma contração, a seqüência  $(Q_i)$  converge para o ponto fixo  $Q = \theta$ . O Teorema de Ostrovski, descrito nas Equações (4.6) – (4.9), provê, como resultado intermediário, uma cota superior para a distância entre os vetores  $P_{i+1}$  e  $Q_{i+1}$ , isto é, mede a qualidade desta aproximação:

$$d(P_{i+1}, Q_{i+1}) \leq \sum_{j=0}^i \alpha^{i-j} \varepsilon_j + \alpha^{i+1} d(P_1, Q_1). \quad (4.88)$$

Se se considera que  $Q_1 = P_1$ , ou seja, que as iterações começam do mesmo ponto, a Equação (4.88) se torna

$$d(P_{i+1}, Q_{i+1}) \leq \sum_{j=0}^i \alpha^{i-j} \varepsilon_j. \quad (4.89)$$

Assim, a medida da qualidade da aproximação depende dos  $\varepsilon_i$ , dados por

$$\begin{aligned} \varepsilon_i &= d(Q_{i+1}, TQ_i) \\ \varepsilon_i &= \|Q_{i+1} - TQ_i\| = \sup_{t \in J} \|Q_{i+1} - TQ_i\|_1 = \\ &= \sup_{t \in J} \|SQ_i - TQ_i\|_1 = \sup_{t \in J} \left\| S(t)Q_i - \int_0^t \Omega(t, \tau) KpQ_i d\tau \right\|_1. \end{aligned} \quad (4.90)$$

Utilizam-se, nesta análise, as mesmas distância e norma definidas nas Equações (4.20) e (4.25). Uma cota superior para  $\varepsilon_i$  pode ser obtida através do desenvolvimento das seguintes desigualdades:

$$\begin{aligned}
\varepsilon_i &\leq \sup_{t \in J} \left[ \|S(t)Q_i\|_1 + \left\| \int_0^t \Omega(t, \tau) Kp Q_i d\tau \right\|_1 \right] \\
&\leq \sup_{t \in J} \|S(t)Q_i\|_1 + \sup_{t \in J} \left\| \int_0^t \Omega(t, \tau) Kp Q_i d\tau \right\|_1 \\
&\leq \sup_{t \in J} \|S(t)\|_1 \cdot \sup_{t \in J} \|Q_i\|_1 + \sup_{t \in J} \int_0^t \|\Omega(t, \tau) Kp Q_i\|_1 d\tau \\
&\leq \sup_{t \in J} \|S(t)\|_1 \cdot \sup_{t \in J} \|Q_i\|_1 + \sup_{t \in J} \int_0^t \|\Omega(t, \tau)\|_1 \|Kp\|_1 \|Q_i\|_1 d\tau \\
&\leq \sup_{t \in J} \|S(t)\|_1 \cdot \sup_{t \in J} \|Q_i\|_1 + \sup_{t \in J} \|Q_i\|_1 \cdot \sup_{t \in J} \int_0^t \|\Omega(t, \tau)\|_1 \|Kp\|_1 d\tau \\
&\leq \|S(t)\| \cdot \|Q_i\| + \|Q_i\| \cdot \sup_{t \in J} \int_0^t \|\Omega(t, \tau)\|_1 \|Kp\|_1 d\tau
\end{aligned} \tag{4.91}$$

Então

$$\varepsilon_i \leq \|Q_i\| \left[ \|S(t)\| + \sup_{t \in J} \int_0^t \|\Omega(t, \tau)\|_1 \|Kp\|_1 d\tau \right] \tag{4.92}$$

Se  $T$  é uma contração,

$$\alpha = \sup_{t \in J} \int_0^t \|\Omega(t, \tau)\|_1 \|Kp\|_1 d\tau < 1, \tag{4.93}$$

no intervalo de tempo  $J$  que é considerado. Então

$$\varepsilon_i \leq \|Q_i\| [\|S(t)\| + 1] \tag{4.94}$$

Uma vez que  $S(t)$  é um operador limitado, têm-se as desigualdades

$$\begin{aligned}\|\mathbf{Q}_i\| &\leq \|\mathbf{S}(t)\|\|\mathbf{Q}_{i-1}\| \\ \|\mathbf{Q}_i\| &\leq \|\mathbf{S}^{i-1}(t)\|\|\mathbf{Q}_1\|.\end{aligned}\tag{4.95}$$

E, para um inteiro  $i-1 > 0$ , é válida a relação

$$\|\mathbf{S}^{i-1}(t)\| \leq \|\mathbf{S}(t)\|^{i-1}.\tag{4.96}$$

Utilizando as Equações (4.94) e (4.96), pode-se escrever uma cota superior para  $\varepsilon_i$  que dependa somente do operador matricial  $\mathbf{S}(t)$  e do ponto inicial das iterações  $\mathbf{Q}_1 = \mathbf{P}_1$ :

$$\varepsilon_i \leq [\|\mathbf{S}(t)\| + 1]\|\mathbf{S}(t)\|^{i-1}\|\mathbf{Q}_1\|.\tag{4.97}$$

Ao se substituir a desigualdade acima na Equação (4.92), obtém-se

$$\begin{aligned}d(\mathbf{P}_{i+1}, \mathbf{Q}_{i+1}) &\leq \sum_{j=0}^i \alpha^{i-j} \varepsilon_j \leq \alpha^{i-1}(\|\mathbf{S}(t)\| + 1)\|\mathbf{Q}_1\| + \alpha^{i-2}(\|\mathbf{S}(t)\| + 1)\|\mathbf{S}(t)\|\|\mathbf{Q}_1\| + \dots + \\ &+ \alpha(\|\mathbf{S}(t)\| + 1)\|\mathbf{S}(t)\|^{i-2}\|\mathbf{Q}_1\| + (\|\mathbf{S}(t)\| + 1)\|\mathbf{S}(t)\|^{i-1}\|\mathbf{Q}_1\|\end{aligned}\tag{4.98}$$

ou

$$d(\mathbf{P}_{i+1}, \mathbf{Q}_{i+1}) \leq (\|\mathbf{S}(t)\| + 1)\|\mathbf{Q}_1\|[\alpha^{i-1} + \alpha^{i-2}\|\mathbf{S}(t)\| + \dots + \alpha\|\mathbf{S}(t)\|^{i-2} + \|\mathbf{S}(t)\|^{i-1}].\tag{4.99}$$

A soma entre colchetes na Equação (4.99) tem  $i$  termos. Supondo que

$$\|\mathbf{S}(t)\| < 1,\tag{4.100}$$

ou seja, que  $\mathbf{S}$  também é uma contração, pode-se reescrever a Equação (4.99) como

$$d(\mathbf{P}_{i+1}, \mathbf{Q}_{i+1}) \leq (\|\mathbf{S}(t)\| + 1) \cdot i \cdot [\max(\alpha, \|\mathbf{S}(t)\|)]^{i-1} \|\mathbf{Q}_1\|,\tag{4.101}$$

ou

$$d(\mathbf{P}_{i+1}, \mathbf{Q}_{i+1}) \leq (\|\mathbf{S}(t)\| + 1) \cdot i \cdot [\max(\alpha, \|\mathbf{S}(t)\|)]^{i-1} \|\mathbf{P}_1\|. \quad (4.102)$$

Deste modo, é possível calcular a qualidade da aproximação de  $(\mathbf{P}_i)$  por  $(\mathbf{Q}_i)$  através da Equação (4.102), utilizando-se a distância  $d(\mathbf{P}_{i+1}, \mathbf{Q}_{i+1})$ ,  $i \geq 1$ . Pode-se notar que a mesma cota superior para  $d(\mathbf{P}_{i+1}, \mathbf{Q}_{i+1})$  será prevista para matrizes  $\mathbf{S}(t)$  que tenham a mesma norma  $\|\mathbf{S}(t)\|$ , o que não significa que a mesma  $d(\mathbf{P}_{i+1}, \mathbf{Q}_{i+1})$  será prevista.

Portanto, a partir da expressão na Equação (4.102), a seguinte conclusão pode ser escrita:

*Lema 1: sejam  $(\mathbf{P}_i)$  e  $(\mathbf{Q}_i)$  seqüências que representam as DTCs de sistemas poliméricos. Seja  $(\mathbf{P}_i)$  gerada pelo operador integral da Equação (4.19), tal que  $\mathbf{T}$  é uma contração. Seja  $(\mathbf{Q}_i)$  uma distribuição do tipo Schulz-Flory generalizada que varia com o tempo, gerada pela iteração da Equação (4.87), tal que  $\mathbf{S}$  também é uma contração. Assim, a distância entre os vetores "real"  $\mathbf{P}_{i+1}$  e aproximado  $\mathbf{Q}_{i+1}$ , que contêm as quantidades de cadeias de mesmo tamanho  $i+1$ , possui a seguinte cota superior:*

$$d(\mathbf{P}_{i+1}, \mathbf{Q}_{i+1}) \leq (\|\mathbf{S}(t)\| + 1) \cdot i \cdot [\max(\alpha, \|\mathbf{S}(t)\|)]^{i-1} \|\mathbf{P}_1\|. \quad (4.103)$$

A Figura (4.4) representa a forma desta cota superior para  $d(\mathbf{P}_{i+1}, \mathbf{Q}_{i+1})$ .

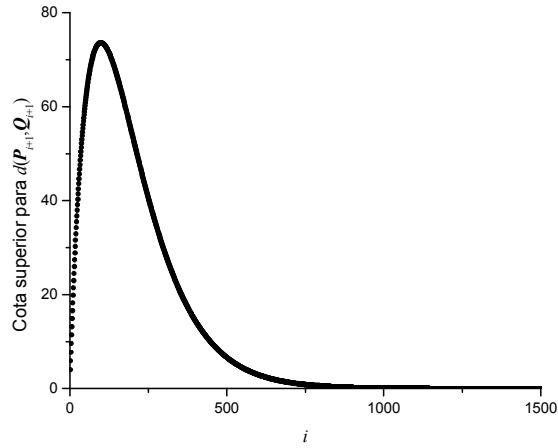


Figura (4.4) – Representação gráfica da cota superior para  $d(\mathbf{P}_{i+1}, \mathbf{Q}_{i+1})$ , para  $\|\mathbf{S}(t)\| = 0.99$ ,  $\|\mathbf{P}_1\| = 1.0$  e  $\alpha = 0.95$ .

Nota-se que a distância entre  $\mathbf{P}_{i+1}$  e  $\mathbf{Q}_{i+1}$  diminui conforme o tamanho de cadeia  $i$  aumenta, e tende a zero conforme  $t \rightarrow \infty$ . Assim, uma aproximação de Schulz-Flory generalizada para uma distribuição qualquer definida pelos balanços da Equação (4.19) é mais adequada para pesos moleculares altos.

Além disso, pode-se estimar para qual valor de  $i$  a distância  $d(\mathbf{P}_{i+1}, \mathbf{Q}_{i+1})$  será, por exemplo, menor ou igual a  $\|\mathbf{P}_1\|/100$ . Assim, o máximo valor que a distância  $d(\mathbf{P}_{i+1}, \mathbf{Q}_{i+1})$  pode assumir será dado por

$$(\|\mathbf{S}(t)\| + 1) \cdot i \cdot [\max(\alpha, \|\mathbf{S}(t)\|)]^{i-1} \|\mathbf{P}_1\| = \frac{\|\mathbf{P}_1\|}{100}. \quad (4.104)$$

Resolvendo-se a Equação (4.104) para os mesmos parâmetros para os quais foi traçada a Figura (4.4), conclui-se que o valor de  $i$  correspondente a um erro máximo de  $\|\mathbf{P}_1\|/100$  é

$$\begin{aligned} i &= \lceil 1236.084 \rceil \\ i &= 1237, \end{aligned} \quad (4.105)$$

em que o símbolo  $\lceil x \rceil$  denota o maior inteiro mais próximo de  $x$ .

O comportamento da cota superior para  $d(\mathbf{P}_{i+1}, \mathbf{Q}_{i+1})$  mostrado na Figura (4.4) é intuitivo, mas sua constatação permite que a cauda de uma DTC calculada seja aproximada por uma distribuição de Schulz-Flory generalizada, nos casos em que esta cauda não representa bem a DTC real. Quando a DTC é aproximada por polinômios, por exemplo, pode ser que esta aproximação contínua oscile entre valores positivos e negativos com  $i$ , na região de altos pesos moleculares. Estes valores espúrios podem ser retirados e, em seu lugar, podem ser colocados, então, os valores correspondentes de uma distribuição de Schulz-Flory.

Para se escolher uma aproximação de Schulz-Flory adequada, pode-se tomar, por exemplo, um tamanho de cadeia de corte  $i_c$ . Tomam-se, ainda, os  $NS$  pontos da distribuição relacionados aos tamanhos  $i_c - NS + 1, i_c - NS, \dots, i_c$ . Estes pontos, já calculados pela técnica numérica, serão tomados como "verdadeiros". A partir destes, calculam-se os  $NS^2$  elementos da matriz  $\mathbf{S}(t)$ , que é utilizada para gerar os outros pontos relacionados a tamanhos de cadeia maiores que  $i_c$ .

#### 4.3.2 – O ponto fixo do operador $\mathbf{T}_i$ , dependente de $i$

Quando os balanços de massa para polimerizações lineares possuem a forma da Equação (3.103), não é possível aplicar o Teorema do Ponto Fixo de Banach, uma vez que neste caso, a seqüência  $(\mathbf{P}_i)$  é gerada pelo operador  $\mathbf{T}_i$ , que varia com o tamanho de cadeia  $i$ . Esta iteração com o operador  $\mathbf{T}_i$  foi mostrada na Equação (3.96). A dependência de  $\mathbf{T}_i$  com  $i$  deve-se à existência dos termos  $\mathbf{\Omega}(t,0)\mathbf{P}o_i$  e  $\mathbf{f}_i$  nestes balanços de massa, cuja forma vetorial é repetida abaixo:

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_i(t) &= \mathbf{\Omega}(t,0) \mathbf{P}o_i + \int_0^t \mathbf{\Omega}(t,\tau) [\mathbf{f}_i(\tau) + \mathbf{Kp} \mathbf{P}_{i-1}(\tau)] d\tau ; \\ \mathbf{T}_i(\bullet) &= \mathbf{\Omega}(t,0) \mathbf{P}o_i + \int_0^t \mathbf{\Omega}(t,\tau) [\mathbf{f}_i(\tau) + \mathbf{Kp}(\bullet)] d\tau . \end{aligned} \tag{4.106}$$



O operador  $T_i$  na equação acima é um operador na forma

$$T_i z = \Omega(t,0) P o_i + \int_0^t \Omega(t, \tau) [f_i(\tau) + K p z(\tau)] d\tau, \quad (4.107)$$

quando aplicado a um vetor  $z$  qualquer que possua  $NS$  elementos que variam com o tempo. Cada  $T_i$ , individualmente, possui um ponto fixo no espaço constituído por estes vetores, uma vez que, para dois vetores  $z$  e  $y$  que pertençam ao espaço considerado,

$$T_i z - T_i y = \int_0^t \Omega(t, \tau) K p (z(\tau) - y(\tau)) d\tau, \quad (4.108)$$

e a análise de contractividade é semelhante à do caso em que o operador não varia com  $i$ , ou seja, do caso de  $T$ . Desta forma, o operador  $T_i$ , para um  $i$  fixo, é uma contração. Isto é, uma seqüência formada pela aplicação sucessiva do operador  $T_i$ , ou

$$(z_1, z_2, z_3, \dots) = (z_1, T_i z_1, T_i z_2, \dots) \quad (4.109)$$

converge para um ponto fixo  $x_i$ . A seqüência de que se trata aqui - aquela constituída pelas quantidades  $P_i$ , contudo, é do tipo

$$(P_1, P_2, P_3, \dots) = (P_1, T_1 P_1, T_2 P_2, \dots) \quad (4.110)$$

em que cada "iteração" é feita com um operador diferente.

Admita-se, então, que existe, no sistema de polimerização em foco, um tamanho de cadeia máximo qualquer, denotado por  $i_{MAX}$ . Admita-se também que as condições iniciais  $P o_i$  e as alimentações  $f_i$  formem as seqüências

$$(P o_i) = (P o_1, P o_2, \dots, P o_{i_{MAX}}, 0, 0, \dots); \quad (4.111)$$

$$(f_i) = (f_1, f_2, \dots, f_{i_{MAX}}, \theta, \theta, \dots).$$

Nas seqüências  $(P_{o_i})$  e  $(f_i)$ , considera-se que as quantidades iniciais e as vazões de alimentação de todas as cadeias de tamanho maior que  $i_{MAX}$  são nulas. Assim, é possível dizer que as seqüências  $(P_{o_i})$  e  $(f_i)$  convergem uniformemente para os vetores  $P_{o_\infty} = \theta$  e  $f_\infty = \theta$ , respectivamente. Com base na Equação (4.106), é possível dividir o operador  $T_i$  em duas partes, uma independente e a outra dependente de  $i$ :

$$\begin{aligned} T_i(\bullet) &= T(\bullet) + U_i; \\ T(\bullet) &= \int_0^t \Omega(t, \tau) K p(\bullet) d\tau; \\ U_i &= \Omega(t, 0) P_{o_i} + \int_0^t \Omega(t, \tau) f_i(\tau) d\tau. \end{aligned} \tag{4.112}$$

A parte independente de  $i$  é o operador  $T$  considerado nas seções anteriores. A parte dependente de  $i$  é o termo  $U_i$ , que contém os vetores  $P_{o_i}$  e  $f_i$ . Como estes últimos convergem uniformemente para zero,  $U_i$ , que é uma função linear destes, também converge uniformemente. Pela Equação (4.112), nota-se que  $U_i$  converge uniformemente para  $U_\infty = \theta$ .

Assim, pela primeira expressão na Equação (4.112), o operador dependente de  $i$  denotado por  $T_i$  converge uniformemente para o operador  $T$ . Desta forma, segundo o Teorema 1, os pontos fixos de cada operador  $T_i$  convergirão para o ponto fixo de  $T$ , que é  $P_\infty = \theta$ .

Deste modo, ao longo das iterações

$$\begin{aligned} P_1 & \\ P_2 &= T_1 P_1 \\ P_3 &= T_2 P_2 \end{aligned} \tag{4.113}$$

$$P_4 = T_3 P_3$$

...

as quantidades  $P_i$  se aproximarão cada vez mais de  $P_\infty = \mathbf{0}$ .

O operador também pode depender de  $i$  se as constantes cinéticas variam com o tamanho das cadeias envolvidas nas reações. Neste caso, se todas as constantes cinéticas tendem a zero conforme  $i \rightarrow \infty$ , os elementos das matrizes  $(A - Kt)$  e  $Kp$  tendem a zero (exceto pelos mecanismos em que se utiliza a condição de deslocamento, como o da Equação (3.11)). Assim, o matrizante tende à matriz identidade  $I$ , e o operador  $T_i$  converge uniformemente para o operador nulo  $O$ .

O único ponto fixo para o operador nulo é, então,

$$OP_\infty = P_\infty \Leftrightarrow P_\infty = \mathbf{0} \quad (4.114)$$

Desta forma, mostrou-se que, em sistemas de polimerização representados pelo balanço de massa da Equação (4.106), a seqüência  $(P_i)$  deve tender a  $P_\infty = \mathbf{0}$ . Os balanços de massa para estes sistemas, levam a uma distribuição de tamanhos de cadeia que tende a zero conforme  $i \rightarrow \infty$ .

Assim, neste capítulo, mostrou-se que as equações de balanço de massa que descrevem sistemas lineares de polimerização (em estado estacionário ou transiente) podem ser representados por equações que remetem a um processo iterativo, na forma  $P_i = T_i P_{i-1}$ , em que  $T_i$  é um operador linear. O uso de teoremas de ponto fixo para o estudo deste processo iterativo permite concluir que, se o operador  $T_i$  é uma contração, a DTC é limitada superiormente por uma curva semelhante à DTC de Schulz-Flory. Além disso, se  $T_i$  é uma contração, a DTC pode ser aproximada por uma curva de Schulz-Flory, na região de tamanhos de cadeia grandes. Se  $T_i$  não é uma contração, mostrou-se que pelo menos o operador  $T_i^m$  é uma contração para algum  $m$ . Neste caso, a DTC é limitada superiormente por um outro tipo de curva, e tende a zero conforme  $i \rightarrow \infty$ .

## CAPÍTULO 5 - DESENVOLVIMENTO DE UMA REGRA DE FECHAMENTO DOS MOMENTOS

### **5.1 - A utilização da técnica dos momentos**

No Capítulo 1, foram apresentadas algumas técnicas para se calcular a distribuição de tamanhos de cadeia de polímeros. As distribuições de tamanhos de cadeia de alguns sistemas de polimerização são representadas por expressões condensadas e matematicamente simples, como a DTC de Schulz-Flory e Poisson. Porém, para a maioria dos sistemas de polimerização, a resolução dos balanços de massa e a obtenção da distribuição de tamanhos de cadeia podem ser tarefas difíceis. Mesmo para os mecanismos lineares tratados nos Capítulos 3 e 4, a solução dos balanços de massa envolve o cálculo do matrizante e a integração no tempo, problemas que só possuem soluções simples e analíticas em casos especiais.

Além disso, em alguns problemas é necessário somente calcular quantidades médias relacionadas à DTC, como a massa molar média. Para os casos em que não se precisa calcular toda DTC, a obtenção dos momentos da distribuição é apropriada para descrever o material polimérico formado. Uma DTC aproximada pode ser obtida a partir da técnica de reconstrução dos momentos [27], conforme discutido no Capítulo 1. Portanto, a aplicação da técnica dos momentos pode ser bastante útil. O principal objetivo deste capítulo é examinar a aplicação da técnica dos momentos em problemas de polimerização.

### **5.2 - O fechamento das equações dos momentos**

Em muitos mecanismos de polimerização, as equações dos momentos não são fechadas, ou seja, o lado direito da EDO para um momento depende de um momento de ordem superior, como no exemplo da Equação (1.71) do Capítulo 1. As técnicas para fechamento das equações de momentos funcionam em muitos casos [14, 23, 25, 47], mas podem falhar se, por exemplo, a DTC real do polímero não pode ser adequadamente representada por uns poucos polinômios de Laguerre.

Propõe-se aqui uma técnica para fechamento "natural" das equações de momentos, que não depende da definição prévia de uma forma para a DTC. Esta nova técnica de fechamento é baseada na existência de momentos negativos da distribuição, cuja definição é semelhante à dos momentos positivos. O momento discreto de ordem  $(-n)$  é dado por

$$\lambda_{(-n)} = P_1 + \frac{P_2}{2^n} + \frac{P_3}{3^n} + \frac{P_4}{4^n} + \dots = \sum_{i=1}^{\infty} i^{-n} P_i \quad (5.1)$$

### 5.3 – Os momentos negativos de uma distribuição

Em geral, é possível definir momentos positivos, negativos e fracionários para populações de números positivos. Os momentos negativos e fracionários não são muito utilizados, mas podem ser úteis em certos problemas. Por exemplo, se em um problema de Economia deseja-se estudar a renda de um certo grupo de pessoas, e se as contas de poupança destas pessoas está relacionada à raiz quadrada da renda, o cálculo do momento de ordem  $\frac{1}{2}$  da distribuição de contas de poupança pode ser útil neste caso [100].

Em algumas distribuições contínuas, o momento de ordem  $(-1)$  pode não convergir para um valor finito [101, 102]. A DTC é considerada aqui como uma distribuição discreta, para a qual se admite que existe um tamanho de cadeia máximo  $i_{MAX}$  tal que, para todo  $i > i_{MAX}$ , a massa de polímero é  $P_i = 0$ . Assim, admite-se que o momento de ordem  $(-1)$  da DTC discreta existe.

A aproximação proposta neste trabalho baseia-se no fato de que a seqüência formada pelos momentos negativos de ordem  $n$ , isto é,  $\{\lambda_{(-n)}\}$ ,  $n = 1, 2, 3, \dots$ , converge para o limite  $A = P_1$ , conforme  $n$  aumenta, ou seja,

$$\lim_{n \rightarrow \infty} [\lambda_{(-n)}] = A = P_1. \quad (5.2)$$

Isso pode ser facilmente observado na Equação (5.1), à medida que  $n$  aumenta. Desta forma, para  $n$  grande, é possível escrever a relação

$$\lambda_{(-n)} \approx \lambda_{(-n+1)}, \quad (5.3)$$

o que significa que momentos adjacentes de ordem negativa assumem valores próximos, para  $n$  grande. Isto pode ser mostrado ao se calcular o módulo da diferença entre entres momentos, dada por

$$\begin{aligned} |(\lambda_{(-n)} - \lambda_{(-n+1)})| &= \left| \sum_{i=1}^{\infty} i^{-n} P_i - \sum_{i=1}^{\infty} i^{-n+1} P_i \right| = \left| \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{i^n} P_i - \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{i^{n-1}} P_i \right| \\ &\leq \left( \max_i P_i \right) \left| \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{i^n} - \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{i^{n-1}} \right| \end{aligned} \quad (5.4)$$

É possível fazer o último termo da Equação (5.4) tão pequeno quanto se queira, ao se escolher  $n$  grande o suficiente, uma vez que

$$\left| \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{i^n} - \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{i^{n-1}} \right| = \left| \sum_{i=1}^{\infty} \left( \frac{1}{i^n} - \frac{1}{i^{n-1}} \right) \right| = \left| \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{i^{n-1}} \left( \frac{1}{i} - 1 \right) \right|. \quad (5.5)$$

e que  $1/i^{n-1}$  tende a zero para  $n$  grande.

### 5.3.1 – A Função Zeta de Riemann

O somatório  $\sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{i^n}$ , presente na Equação (5.5), é a função zeta de Riemann  $\zeta(n)$ , definida como [103, 104, 105]

$$\zeta(n) = 1 + \frac{1}{2^n} + \frac{1}{3^n} + \frac{1}{4^n} + \dots = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{i^n}, \quad (5.6)$$

de forma que  $\zeta(n)$  é uma série de Dirichlet [106, 107].

A seqüência formada pelos valores da função zeta de Riemann  $\{\zeta(n)\}$ ,  $n = 1, 2, 3, \dots$  converge para o limite  $Z = 1$ :

$$\lim_{n \rightarrow \infty} [\zeta(n)] = Z = 1 \quad (5.7)$$

Os valores de  $\zeta(n)$  podem ser calculados numericamente, com exceção de  $\zeta(1)$ , que é uma série divergente. Além disto, existem tabelas com valores de  $\zeta(n)$ , bem como aproximações para  $\zeta(n)$  válidas para determinadas faixas de  $n$  [108, 109]. Utilizando-se valores tabulados da função zeta, tem-se, por exemplo, que

$$\left| \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{i^{10}} - \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{i^9} \right| \approx 0.001. \quad (5.8)$$

Assim, a Equação (5.4) fica, para  $n = 10$ ,

$$|(\lambda_{(-10)} - \lambda_{(-9)})| \leq 0.001 \left( \max_i P_i \right), \quad (5.9)$$

o que mostra que a distância entre os momentos de ordem -10 e -9 é menor que um milésimo da maior das quantidades  $P_i$ . A Tabela (5.1) mostra os valores da função zeta de Riemann, os quais mostram que esta função tende a 1 quando  $n \rightarrow \infty$ . Conclui-se, portanto, que os momentos negativos convergem muito rapidamente, qualquer que seja a DTC considerada.

Tabela (5.1) – Valores da função zeta de Riemann [108].

$n$	$\zeta(n)$
1	$\infty$
2	1.6449340668
3	1.2020569031
4	1.0823232337
5	1.0369277551
...	...
33	1.0000000001
...	...

#### 5.4 – Um exemplo simples de fechamento

A nova técnica de fechamento pode ser aplicada a um problema simples de fechamento, a fim de que se apresente a idéia central. Seja a equação

$$\frac{dP_i}{dt} = -i P_i, \quad (5.10)$$

a qual descreve um problema fictício em que a taxa de desaparecimento da quantidade de partículas ( $P_i$ ) é proporcional ao seu tamanho ( $i$ ). Esta equação pode ser usada para representar a DTC em um problema de balanço populacional em que agregados são coletados por uma superfície de dimensões muito maiores que as das partículas. As equações dos momentos da distribuição de tamanhos são representadas pela Equação (5.11):

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_0}{dt} &= -\lambda_1 \\ \frac{d\lambda_1}{dt} &= -\lambda_2 \\ \frac{d\lambda_2}{dt} &= -\lambda_3 \\ &\dots \end{aligned} \quad (5.11)$$

As equações de momentos acima não são fechadas, uma vez que a EDO para o momento de ordem  $k$  depende do momento de ordem  $k + 1$ . Assim como feito para as equações dos momentos positivos, é possível escrever as equações para os momentos negativos neste problema. A equação para o momento de ordem (-1) é, por exemplo, obtida ao se escrever

$$\begin{aligned} \frac{d(P_i/i)}{dt} &= -P_i \\ &\Downarrow \\ \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{P_i}{i} &= -\sum_{i=1}^{\infty} P_i \end{aligned} \quad (5.12)$$



As equações que descrevem os momentos negativos são, desta forma,

$$\begin{aligned} & \dots \\ & \frac{d\lambda_{(-3)}}{dt} = -\lambda_{(-2)} \\ & \frac{d\lambda_{(-2)}}{dt} = -\lambda_{(-1)} \\ & \frac{d\lambda_{(-1)}}{dt} = -\lambda_0 \end{aligned} \tag{5.13}$$

A nova regra de fechamento pode ser aplicada a dois momentos de ordem negativa, como os de ordens (-100) e (-99), ao se admitir que

$$\lambda_{(-100)} \approx \lambda_{(-99)}. \tag{5.14}$$

Para uma análise mais formal, seja a aproximação da Equação (5.15) escrita em termos de um resíduo, que se admite ter a forma de um polinômio:

$$\lambda_{(-100)} = \lambda_{(-99)} + \sum_{j=0}^N a_j t^j. \tag{5.15}$$

O coeficiente  $a_0$  na Equação (5.15) é responsável por incorporar a diferença entre as condições iniciais para  $\lambda_{(-100)}$  e  $\lambda_{(-99)}$ , uma vez que, para  $t = 0$ , tem-se que

$$\lambda_{(-100)} \Big|_{t=0} = \lambda_{(-99)} \Big|_{t=0} + a_0. \tag{5.16}$$

Com a aproximação da Equação (5.15), a EDO para o momento de ordem (-100) torna-se

$$\begin{aligned} & \frac{d\lambda_{(-100)}}{dt} = -\lambda_{(-99)} \Leftrightarrow \\ & \frac{d\lambda_{(-100)}}{dt} = -\lambda_{(-100)} + \sum_{j=0}^N a_j t^j \end{aligned} \tag{5.17}$$

Desta forma, pode ser obtida uma aproximação para  $\lambda_{(-100)}$  como função do tempo, dada pela expressão

$$\begin{aligned}
 \lambda_{(-100)} &= Ce^{-t} + e^{-t} \int \left( \sum_{j=0}^N a_j t^j \right) e^t dt \\
 &= Ce^{-t} + e^{-t} e^t \left( \sum_{j=0}^N b_j t^j \right) , \\
 &= Ce^{-t} + \left( \sum_{j=0}^N b_j t^j \right)
 \end{aligned} \tag{5.18}$$

em que  $C$  é a condição inicial para  $\lambda_{(-100)}$ . As constantes  $b_j$  são funções dos  $a_j$ , coeficientes do polinômio na Equação (5.15). O momento  $\lambda_{(-99)}$  pode ser calculado através de

$$\begin{aligned}
 \lambda_{(-99)} &= \lambda_{(-100)} - \sum_{j=0}^N a_j t^j \\
 &= Ce^{-t} + \sum_{j=0}^N b_j t^j - \sum_{j=0}^N a_j t^j . \\
 &= Ce^{-t} + \sum_{j=0}^N (b_j - a_j) t^j
 \end{aligned} \tag{5.19}$$

Uma vez conhecido o momento  $\lambda_{(-99)}$ , ele pode ser utilizado para calcular o momento  $\lambda_{(-98)}$ , através da EDO para  $\lambda_{(-99)}$ , conforme

$$\begin{aligned}
 \frac{d\lambda_{(-99)}}{dt} &= -\lambda_{(-98)} \\
 &\Downarrow \\
 \lambda_{(-98)} &= -\frac{d\lambda_{(-99)}}{dt} \\
 &= -\left( -Ce^{-t} + \sum_{j=1}^N j (b_j - a_j) t^{j-1} \right) = Ce^{-t} - \sum_{j=1}^N j (b_j - a_j) t^{j-1}
 \end{aligned} \tag{5.20}$$

Este processo pode ser aplicado sucessivamente a todos os momentos negativos e positivos. Assim, neste problema, os momentos têm a forma da soma da exponencial  $Ce^{-t}$  com um polinômio, cujos coeficientes dependem da ordem  $k$  do momento:

$$\lambda_k = Ce^{-t} + \sum_{j=1}^N c_j^{(k)} t^j, \quad \forall k, \quad (5.21)$$

Esta condição inicial  $C$  apareceu nos cálculos como a condição inicial de  $\lambda_{(-100)}$ , na resolução da EDO na Equação (5.17). Os outros momentos foram obtidos através de operações de diferenciação, e não de integração; por isto, suas condições iniciais não foram envolvidas explicitamente nos cálculos. Mas estas condições iniciais são levadas em conta na forma das soluções na Equação (5.21) porque se escreveu o resíduo polinomial.

Neste exemplo simples, foi possível obter expressões aproximadas para os momentos da distribuição. No caso do problema de degradação de polímeros a ser abordado neste capítulo, necessita-se de outras definições e aproximações para se escreverem as equações dos momentos negativos. Então, antes de se executar a análise do problema de degradação, serão mostradas as definições de números harmônicos e da fórmula de Euler-Maclaurin para a aproximação de somatórios.

### 5.5 – Os Números Harmônicos

A função zeta de Riemann, presente na Equação (5.6), é uma soma infinita. Os números harmônicos são somas finitas relacionadas à função zeta de Riemann, e são muito utilizados na matemática discreta aplicada à computação [110]. Um número harmônico de ordem  $k$  é a soma finita

$$H_i^{(k)} = \sum_{j=1}^i \frac{1}{j^k} = 1 + \frac{1}{2^k} + \frac{1}{3^k} + \dots + \frac{1}{i^k} \quad (5.22)$$

para  $k > 0$ . O número harmônico de ordem 1,  $H_i^{(1)}$ , pode ser também denotado por  $H_i$ . Se  $k < 0$ , o número harmônico é simplesmente uma soma de potência de inteiros positivos, como por exemplo [111]

$$\begin{aligned} H_i^{(0)} &= 1 + 1 + 1 + \dots + 1 = i; \\ H_i^{(-1)} &= 1 + 2 + 3 + \dots + i = \frac{i(i+1)}{2}. \end{aligned} \quad (5.23)$$

### **5.6 - As séries assintóticas e a fórmula de Euler-Maclaurin**

As séries assintóticas são aquelas cujos termos decrescem e atingem um valor mínimo, a partir do qual os termos começam a crescer. Logo, estas não são séries convergentes; mas, se forem truncadas em um estágio tal que os termos são suficientemente pequenos, podem ser bastante úteis para formular aproximações de funções [112]. Estas séries também são denominadas semiconvergentes, e podem ser somadas e multiplicadas como as séries convergentes [113].

O erro da aproximação de uma função por uma série assintótica truncada é da ordem do primeiro termo negligenciado da série, o que justifica o fato de que, se a série é truncada no seu termo mínimo, esta será a melhor aproximação possível para a função em questão [114, 115].

Em virtude de suas propriedades, as séries assintóticas são utilizadas para a aproximação de funções como o fatorial e a função erro [112]. Estas também podem ser utilizadas para a aproximação de outros somatórios: a fórmula de Euler-Maclaurin aproxima um somatório de termos  $f_i$  por uma série assintótica, dada por [116, 117]

$$\sum_{i=a}^b f_i = \int_a^b f(t) dt + \frac{1}{2}[f(a) + f(b)] + \sum_{j=1}^k \frac{(-1)^j B_{2j}}{(2j)!} [f^{(2j-1)}(a) + f^{(2j-1)}(b)] + E_k \quad (5.24)$$

em que  $f^{(2j-1)}$  é a derivada de número  $2j-1$  da função  $f$ , e as constantes  $B_{2j}$  são os números de Bernoulli. A expansão em série assintótica do número harmônico de ordem 2, através da fórmula de Euler-Maclaurin, é, por exemplo,

$$H_i^{(2)} = \zeta(2) - \frac{1}{i} + \frac{1}{2i^2} - \frac{1}{6i^3} + \frac{1}{30i^5} + O\left(\frac{1}{i^7}\right), \quad (5.25)$$

se são considerados somente os cinco primeiros termos da série. O erro desta aproximação é da ordem de  $1/i^7$ . A Tabela (5.2) mostra as aproximações de Euler-Maclaurin para alguns números harmônicos.

Tabela (5.2) – Séries assintóticas de Euler-Maclaurin para alguns números harmônicos.

$k$	$H_i^{(k)}$
1	$H_i = H_i^{(1)} = \ln(i) + \gamma + \frac{1}{2i} - \frac{1}{12i^2} + \frac{1}{120i^4} - \frac{1}{252i^6} + O\left(\frac{1}{i^8}\right)$ <p>Constante de Euler-Mascheroni: <math>\gamma = 0.57721566\dots</math></p>
2	$H_i^{(2)} = \zeta(2) - \frac{1}{i} + \frac{1}{2i^2} - \frac{1}{6i^3} + \frac{1}{30i^5} + O\left(\frac{1}{i^7}\right)$
3	$H_i^{(3)} = \zeta(3) - \frac{1}{2i^2} + \frac{1}{2i^3} - \frac{1}{4i^4} + \frac{1}{12i^6} + O\left(\frac{1}{i^8}\right)$
4	$H_i^{(4)} = \zeta(4) - \frac{1}{3i^3} + \frac{1}{2i^4} - \frac{1}{3i^5} + \frac{1}{6i^7} + O\left(\frac{1}{i^9}\right)$
5	$H_i^{(5)} = \zeta(5) - \frac{1}{4i^4} + \frac{1}{2i^5} - \frac{5}{12i^6} + O\left(\frac{1}{i^8}\right)$
6	$H_i^{(6)} = \zeta(6) - \frac{1}{5i^5} + \frac{1}{2i^6} - \frac{1}{2i^7} + O\left(\frac{1}{i^9}\right)$
7	$H_i^{(7)} = \zeta(7) - \frac{1}{6i^6} + \frac{1}{2i^7} - \frac{7}{12i^8} + O\left(\frac{1}{i^{10}}\right)$
8	$H_i^{(8)} = \zeta(8) - \frac{1}{7i^7} + \frac{1}{2i^8} + O\left(\frac{1}{i^9}\right)$

Ao se observar a ordem do erro em cada uma das séries da Tabela (5.2), espera-se que os números harmônicos de ordem mais elevada sejam bem descritos por séries com poucos termos. Uma vez que os termos de erro para estas aproximações assintóticas são da ordem de  $1/i^p$ , em que  $p$  é um número inteiro e positivo, o erro da fórmula de Euler-Maclaurin é maior para  $i = 1$  do que para os outros valores de  $i$ . O número harmônico  $H_1^{(k)}$  é igual a 1 para qualquer ordem  $k$ ; a Tabela (5.3) mostra o

cálculo de  $H_1^{(k)}$  através das séries assintóticas da Tabela (5.2), truncadas antes dos termos de erro nela escritos.

Tabela (5.3) – Aproximação para  $H_1^{(k)} = 1$ , através das séries assintóticas da Tabela (5.2).

$k$	$H_1^{(k)}$ aprox.
1	1.0022
2	1.0116
3	1.0354
4	1.0823
5	0.8703

Nota-se que as aproximações assintóticas para  $H_1^{(k)} = 1$  pioram conforme  $k$  aumenta. As séries assintóticas para  $k$  mais elevado devem possuir cada vez menos termos para descrever razoavelmente  $H_1^{(k)}$ , ou seja, para  $i = 1$ , a série assintótica começa a divergir com poucos termos. Porém, as séries assintóticas truncadas representam bem os números harmônicos para  $i > 1$ . Este fato está ilustrado na Figura (5.1).

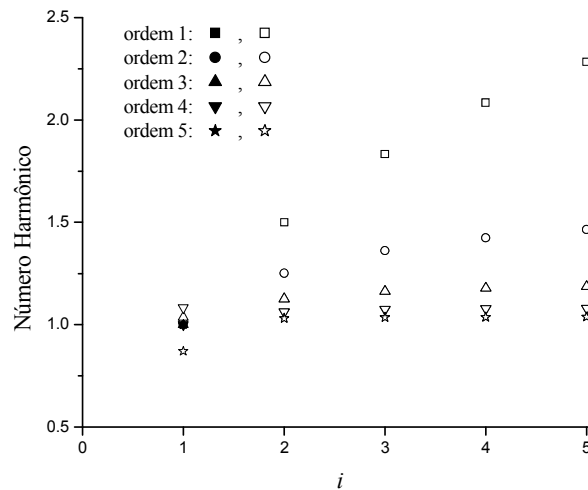
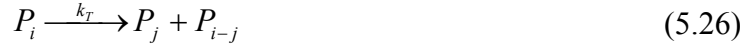


Figura (5.1) – Comparação entre os números harmônicos de várias ordens calculados analiticamente (símbolos cheios) e através da fórmula de Euler-Maclaurin da Tabela (5.2) (símbolos vazados), para  $i$  de 1 a 5.

### 5.7 - A aplicação da técnica proposta a um problema de degradação de um polímero

Mesmo o estudo do mais simples problema de degradação de um polímero, que pode ser representado pelo mecanismo



pode ser útil para se compreenderem a estabilidade, a durabilidade e as características de polímeros reciclados [118]. Pode-se considerar que a cisão de uma cadeia polimérica pode ser aleatória (em qualquer ponto da cadeia), no ponto médio ou na extremidade da cadeia. Se, para o mecanismo da Equação (5.26), a cisão é aleatória, o balanço de massa para as cadeias de tamanho  $i$  é [23, 118]

$$\frac{dP_i}{dt} = \sum_{j=i+1}^{\infty} 2k_T P_j - k_T (i-1)P_i. \quad (5.27)$$

A partir da Equação (5.27), escreve-se a EDO para o momento de ordem  $(-k)$ . Se  $k > 0$ , e deseja-se calcular os momentos negativos, a equação para o momento de ordem  $-k$  fica

$$\frac{d \sum_{i=1}^{\infty} i^{-k} P_i}{dt} = 2k_T \sum_{i=1}^{\infty} i^{-k} \sum_{j=i+1}^{\infty} P_j - k_T \sum_{i=1}^{\infty} i^{-(k-1)} P_i + k_T \sum_{i=1}^{\infty} i^{-k} P_i; \quad (5.28)$$

$$\frac{d\lambda_{(-k)}}{dt} = 2k_T \sum_{i=1}^{\infty} i^{-k} \sum_{j=i+1}^{\infty} P_j - k_T \lambda_{(-k+1)} + k_T \lambda_{(-k)}.$$

Nota-se que as equações dos momentos negativos também não são fechadas, isto é, a equação para o momento de ordem  $(-k)$  depende do momento de ordem superior  $(-k+1)$ . As EDOs para os momentos, representadas na Equação (5.28), possuem um termo  $S$  que não depende explicitamente dos momentos, dado por

$$S = 2k_T \sum_{i=1}^{\infty} i^{-k} \sum_{j=i+1}^{\infty} P_j. \quad (5.29)$$

Ao se rearranjar a soma  $S$ , percebe-se que esta envolve somas de potências de recíprocos para  $k > 0$ . Para o cálculo dos momentos negativos,  $S$  é escrita como

$$S = \sum_{i=1}^{\infty} [1^{-k} + 2^{-k} + \dots + (i-1)^{-k}] P_i. \quad (5.30)$$

A soma  $[1^{-k} + 2^{-k} + \dots + (i-1)^{-k}]$  na Equação (5.30) é o número harmônico  $H_{i-1}^{(k)}$ . O somatório  $S$  pode ser reescrito de maneira mais adequada, ao se somar e subtrair  $\lambda_{(-k)} = \sum_{i=1}^{\infty} i^{-k} P_i$ :

$$\begin{aligned} S &= \sum_{i=1}^{\infty} [1^{-k} + 2^{-k} + \dots + (i-1)^{-k}] P_i + \sum_{i=1}^{\infty} i^{-k} P_i - \sum_{i=1}^{\infty} i^{-k} P_i \\ &= \sum_{i=1}^{\infty} [1^{-k} + 2^{-k} + \dots + (i-1)^{-k} + i^{-k}] P_i - \sum_{i=1}^{\infty} i^{-k} P_i \\ &= \sum_{i=1}^{\infty} H_i^{(k)} P_i - \lambda_{(-k)}. \end{aligned} \quad (5.31)$$

Desta forma, as equações dos momentos se ficam na forma

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_{(-k)}}{dt} &= 2k_T \left( \sum_{i=1}^{\infty} H_i^{(k)} P_i - \lambda_{(-k)} \right) - k_T \lambda_{-(k-1)} + k_T \lambda_{(-k)} \\ &= 2k_T \sum_{i=1}^{\infty} H_i^{(k)} P_i - k_T \lambda_{-(k-1)} - k_T \lambda_{(-k)} \end{aligned} \quad (5.32)$$

A Equação (5.32) representa as equações de momentos negativos e positivos. Para momentos positivos ( $k < 0$ ), os números harmônicos  $H_i^{(k)}$  são somas de potências de números inteiros, as quais possuem formas analíticas fechadas. Contudo, isto não acontece para as equações de momentos negativos ( $k > 0$ ). Deve-se procurar uma forma de escrever o número harmônico  $H_i^{(k)}$  em termos das potências de  $i$ , para que a soma  $\sum_{i=1}^{\infty} H_i^{(k)} P_i$  possa ser escrita em termos dos momentos negativos e positivos da distribuição. Esta forma pode ser a aproximação dos números harmônicos  $H_i^{(k)}$  através



da fórmula de Euler-Maclaurin. A EDO para o momento de ordem (-2) ficaria, por exemplo, ao se utilizar a aproximação da Tabela (5.2) para  $H_i^{(2)}$ ,

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_{(-2)}}{dt} &= 2k_T \sum_{i=1}^{\infty} H_i^{(2)} P_i - k_T \lambda_{(-1)} - k_T \lambda_{(-2)}; \\ \frac{d\lambda_{(-2)}}{dt} &= 2k_T \sum_{i=1}^{\infty} \left[ \zeta(2) - \frac{1}{i} + \frac{1}{2i^2} - \frac{1}{6i^3} + \frac{1}{30i^5} + O\left(\frac{1}{i^7}\right) \right] P_i - k_T \lambda_{(-1)} - k_T \lambda_{(-2)}. \end{aligned} \quad (5.33)$$

Se o termo do erro na aproximação for negligenciado, a Equação (5.33) pode ser reescrita como

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_{(-2)}}{dt} &= 2k_T \left[ \sum_{i=1}^{\infty} \zeta(2) P_i - \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{i} P_i + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{2i^2} P_i - \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{6i^3} P_i + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{30i^5} P_i \right] \\ &\quad - k_T \lambda_{(-1)} - k_T \lambda_{(-2)} \end{aligned} \quad (5.34)$$

que, em termos dos momentos negativos e do momento de ordem zero, é

$$\frac{d\lambda_{(-2)}}{dt} = 2k_T \left[ \zeta(2)\lambda_0 - \lambda_{(-1)} + \frac{1}{2}\lambda_{(-2)} - \frac{1}{6}\lambda_{(-3)} + \frac{1}{30}\lambda_{(-5)} \right] - k_T \lambda_{(-1)} - k_T \lambda_{(-2)}. \quad (5.35)$$

O mesmo procedimento pode ser usado para se escreverem as EDOs dos momentos de ordem menor do que (-2). Para se escrever a EDO do momento  $\lambda_{(-1)}$ , entretanto, há um obstáculo adicional: a aproximação do número harmônico ou  $H_i$  pela fórmula de Euler-Maclaurin possui um termo logarítmico, que dificulta a representação de  $\lambda_{(-1)}$  em termos dos outros momentos.

### 5.7.1 – Uma correção das equações dos momentos negativos

Conforme foi mostrado na Tabela (5.3), a fórmula de Euler-Maclaurin pode não representar muito bem em algumas situações os números harmônicos  $H_1^{(k)}$ , que multiplicam  $P_1$  na Equação (5.32). A Equação (5.33), por exemplo, pode ser reescrita como

$$\frac{d\lambda_{(-2)}}{dt} \approx 2k_T \sum_{i=2}^{\infty} \left[ \zeta(2) - \frac{1}{i} + \frac{1}{2i^2} - \frac{1}{6i^3} + \frac{1}{30i^5} \right] P_i + 2k_T P_1 - k_T \lambda_{(-1)} - k_T \lambda_{(-2)} \quad (5.36)$$

se  $H_1^{(2)} P_1 = P_1$  é separado do somatório, que pode ser expandido:

$$\frac{d\lambda_{(-2)}}{dt} \approx 2k_T \left[ \sum_{i=2}^{\infty} \zeta(2) P_i - \sum_{i=2}^{\infty} \frac{1}{i} P_i + \sum_{i=2}^{\infty} \frac{1}{2i^2} P_i - \sum_{i=2}^{\infty} \frac{1}{6i^3} P_i + \sum_{i=2}^{\infty} \frac{1}{30i^5} P_i \right] + 2k_T P_1 - k_T \lambda_{(-1)} - k_T \lambda_{(-2)} \quad (5.37)$$

A Equação (5.37), por sua vez, pode ser escrita em função dos momentos:

$$\frac{d\lambda_{(-2)}}{dt} \approx 2k_T \left[ \zeta(2)(\lambda_0 - P_1) - (\lambda_{(-1)} - P_1) + \frac{1}{2}(\lambda_{(-2)} - P_1) - \frac{1}{6}(\lambda_{(-3)} - P_1) + \frac{1}{30}(\lambda_{(-5)} - P_1) \right] + 2k_T P_1 - k_T \lambda_{(-1)} - k_T \lambda_{(-2)} \quad (5.38)$$

Desta forma, a EDO para o momento  $\lambda_{(-2)}$  é

$$\frac{d\lambda_{(-2)}}{dt} \approx 2k_T \left[ \zeta(2)\lambda_0 - \lambda_{(-1)} + \frac{1}{2}\lambda_{(-2)} - \frac{1}{6}\lambda_{(-3)} + \frac{1}{30}\lambda_{(-5)} \right] + 2k_T \left( -\zeta(2) + 1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{6} - \frac{1}{30} \right) P_1 - k_T (\lambda_{(-1)} - P_1) - k_T (\lambda_{(-2)} - P_1) \quad (5.39)$$

A Equação (5.39) é ligeiramente diferente da Equação (5.35), pois apresenta um termo em  $P_1$ . Aparentemente, o problema se torna mais complexo com a inserção de uma nova variável nas equações de momentos, mas deve-se notar que  $P_1$  é uma quantidade natural quando se utiliza o fechamento através de momentos negativos, uma vez que a Equação (5.3) pode ser escrita como

$$\lambda_{(-k)} \approx \lambda_{(-k+1)} \approx P_1, \quad (5.40)$$

ou

$$P_1 \approx \lambda_{(-k)} = \lambda_{(-k+1)} + \sum_{j=0}^N a_j t^j, \quad (5.41)$$

se a aproximação é escrita ao se levar em conta o resíduo.

Neste problema de degradação em particular, espera-se que, conforme  $t \rightarrow \infty$ , todos os  $P_i$ , com exceção de  $P_1$ , tendam a zero. Assim, todos os momentos, positivos e negativos, tendem ao mesmo valor (que será o valor de  $\lambda_1$ , que é constante) quando  $t \rightarrow \infty$ , e as derivadas  $d\lambda_k/dt$  tendem a zero. Nota-se que para o momento de ordem  $(-2)$ , por exemplo, a derivada  $d\lambda_{(-2)}/dt$  na Equação (5.35) não se anula se todos os momentos possuem o mesmo valor, o que de fato acontece na Equação (5.39).

### 5.7.2 – As equações dos momentos positivos e negativos

Assim, a Equação (5.40) será a responsável pelo fechamento dos momentos. Quanto maior o valor de  $k$ , melhor será a aproximação desta equação. Supõe-se, por exemplo, que a aproximação

$$\dots \approx \lambda_{(-9)} \approx \lambda_{(-8)} \approx \lambda_{(-7)} \approx P_1 \quad (5.42)$$

é adequada para os propósitos deste problema. A equação para o momento de ordem  $(-8)$  é, se é utilizado um tempo característico  $\tau$ , sendo que  $d\tau = k_T dt$ :

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_{(-8)}}{d\tau} &= 2 \sum_{i=1}^{\infty} H_i^{(8)} P_i - \lambda_{(-7)} - \lambda_{(-8)} \\ &\Downarrow \\ \frac{d\lambda_{(-8)}}{d\tau} &= 2 \sum_{i=2}^{\infty} H_i^{(8)} P_i - (\lambda_{(-7)} - P_1) - (\lambda_{(-8)} - P_1) \end{aligned} \quad (5.43)$$

A introdução da variável  $P_1$  é útil também para truncar a série que representa o número harmônico de maneira consistente com a aproximação da Equação (5.40). Se a aproximação para  $H_i^{(8)}$  mostrada na Tabela (5.2) for utilizada, a Equação (5.43) fica, já em termos dos momentos,

$$\frac{d\lambda_{(-8)}}{d\tau} = 2\left(\zeta(8)(\lambda_0 - P_1) - \frac{1}{7}(\lambda_{(-7)} - P_1) + \frac{1}{2}(\lambda_{(-8)} - P_1)\right) - (\lambda_{(-7)} - P_1) - (\lambda_{(-8)} - P_1) \quad (5.44)$$

Segundo a aproximação da Equação (5.40), os termos  $(\lambda_{(-7)} - P_1)$  e  $(\lambda_{(-8)} - P_1)$  podem ser considerados nulos. Assim, a equação para o momento de ordem (-8) é, aproximadamente,

$$\frac{d\lambda_{(-8)}}{d\tau} = 2\zeta(8)(\lambda_0 - P_1). \quad (5.45)$$

A partir das Equações (5.44) e (5.45), pode-se escrever

$$\frac{dP_1}{d\tau} = 2\zeta(8)(\lambda_0 - P_1). \quad (5.46)$$

Nota-se que, mesmo que se escolhesse uma aproximação melhor, fazendo, por exemplo,  $\lambda_{(-100)} \approx \lambda_{(-99)} \approx P_1$ , a EDO para o último momento negativo considerado seria semelhante à da Equação (5.46), ou seja, se transformaria em uma EDO que dependeria somente de  $P_1$  e  $\lambda_0$ . Nota-se que se a ordem de um momento tende a  $-\infty$ , a EDO relativa a ele tende ao balanço da espécie  $P_1$ .

A Equação (5.46) pode ser útil para se escrever o momento  $\lambda_0$  em função de  $P_1$ :

$$\lambda_0 = \frac{1}{2\zeta(8)} \frac{dP_1}{d\tau} + P_1. \quad (5.47)$$

A EDO para o momento de ordem (-7) é, por sua vez

$$\frac{d\lambda_{(-7)}}{d\tau} = 2\zeta(7)(\lambda_0 - P_1) - \frac{1}{6}(\lambda_{(-6)} - P_1) - (\lambda_{(-6)} - P_1) - (\lambda_{(-7)} - P_1). \quad (5.48)$$

Com a aproximação da Equação (5.40) e a Equação (5.47), pode-se reescrever, para o cálculo de  $\lambda_{(-6)}$ ,

$$\lambda_{(-6)} = P_1 + \frac{3}{4} \left( \frac{\zeta(7)}{\zeta(8)} - 1 \right) \frac{dP_1}{d\tau}. \quad (5.49)$$

Com a EDO para o momento de ordem (-6), dada por

$$\frac{d\lambda_{(-6)}}{d\tau} = 2 \left( \zeta(6)(\lambda_0 - P_1) - \frac{1}{5}(\lambda_{(-5)} - P_1) + \frac{1}{2}(\lambda_{(-6)} - P_1) \right) - (\lambda_{(-5)} - P_1) - (\lambda_{(-6)} - P_1) \quad (5.50)$$

calcula-se o momento  $\lambda_{(-5)}$ , e assim por diante. Desta forma, a Equação (5.42) apresenta um "fechamento retrospectivo". As equações dos momentos de ordens (-5) a (-2) são:

$$\frac{d\lambda_{(-5)}}{d\tau} = 2 \left( \zeta(5)(\lambda_0 - P_1) - \frac{1}{4}(\lambda_{(-4)} - P_1) + \frac{1}{2}(\lambda_{(-5)} - P_1) - \frac{5}{12}(\lambda_{(-6)} - P_1) \right); \quad (5.51)$$

$$- (\lambda_{(-4)} - P_1) - (\lambda_{(-5)} - P_1)$$

$$\frac{d\lambda_{(-4)}}{d\tau} = 2 \left( \zeta(4)(\lambda_0 - P_1) - \frac{1}{3}(\lambda_{(-3)} - P_1) + \frac{1}{2}(\lambda_{(-4)} - P_1) - \frac{1}{3}(\lambda_{(-5)} - P_1) \right); \quad (5.52)$$

$$- (\lambda_{(-3)} - P_1) - (\lambda_{(-4)} - P_1)$$

$$\frac{d\lambda_{(-3)}}{d\tau} = 2 \left( \zeta(3)(\lambda_0 - P_1) - \frac{1}{2}(\lambda_{(-2)} - P_1) + \frac{1}{2}(\lambda_{(-3)} - P_1) - \frac{1}{4}(\lambda_{(-4)} - P_1) \right); \quad (5.53)$$

$$+ \frac{1}{12}(\lambda_{(-6)} - P_1) \Big) - (\lambda_{(-2)} - P_1) - (\lambda_{(-3)} - P_1)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_{(-2)}}{d\tau} = & 2\left(\zeta(2)(\lambda_0 - P_1) - (\lambda_{(-1)} - P_1) + \frac{1}{2}(\lambda_{(-2)} - P_1) - \frac{1}{6}(\lambda_{(-3)} - P_1)\right. \\ & \left. + \frac{1}{30}(\lambda_{(-5)} - P_1)\right) - (\lambda_{(-1)} - P_1) - (\lambda_{(-2)} - P_1) \end{aligned} \quad (5.54)$$

Para a EDO do momento  $\lambda_{(-1)}$ , a existência de um termo logarítmico na expansão de Euler-Maclaurin do número harmônico  $H_i$  deve ser contornada. Se fosse considerada esta expansão, que está na Tabela (5.2), a EDO para o momento  $\lambda_{(-1)}$  possuiria um termo de "momento logarítmico", ou seja,

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_{(-1)}}{d\tau} &= 2\sum_{i=1}^{\infty} H_i P_i - \lambda_0 - \lambda_{(-1)}; \\ \frac{d\lambda_{(-1)}}{d\tau} &= 2\sum_{i=1}^{\infty} \ln(i) P_i + 2\gamma(\lambda_0 - P_1) - \frac{1}{6}(\lambda_{(-2)} - P_1) + \frac{1}{60}(\lambda_{(-4)} - P_1) \\ &\quad - \frac{1}{126}(\lambda_{(-6)} - P_1) - (\lambda_0 - P_1) - (\lambda_{(-1)} - P_1) \end{aligned} \quad (5.55)$$

Este termo logarítmico não é exprimível em termos dos momentos positivos e negativos. Procura-se, então, uma outra aproximação para o termo envolvendo o número harmônico  $H_i$ .

A aproximação pode ser sugerida pelo valor de  $\sum_{i=1}^{\infty} H_i P_i$  calculado para duas distribuições de tamanhos de cadeia comuns: a de Schulz-Flory e a de Poisson, apresentadas nas Equações (1.13) e (1.28), respectivamente. Tanto a primeira quanto a segunda podem ser completamente descritas através dos momentos  $\lambda_0$  e  $\lambda_1$ , por exemplo. No Apêndice 2, mostra-se que, para estas duas distribuições, pode-se fazer a aproximação

$$\sum_{i=1}^{\infty} H_i P_i \approx \lambda_0 \left[ \ln\left(\frac{\lambda_1}{\lambda_0}\right) + 1 \right], \quad (5.56)$$

para massas molares médias que não sejam muito pequenas (como é o caso de um polímero no princípio da degradação). Esta será a aproximação utilizada também para a Equação (5.55).

A EDO para o momento  $\lambda_{(-1)}$  fica, então,

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_{(-1)}}{d\tau} &= 2 \sum_{i=1}^{\infty} H_i P_i - \lambda_0 - \lambda_{(-1)} \\ &= 2 \left[ \lambda_0 \ln \left( \frac{\lambda_1}{\lambda_0} \right) + 1 \right] - \lambda_0 - \lambda_{(-1)} \end{aligned} \quad (5.57)$$

Desta forma, quando  $\tau \rightarrow \infty$  e  $\lambda_0$  e  $\lambda_{(-1)}$  tendem a  $\lambda_1$ ,  $d\lambda_{(-1)}/d\tau$  tende a zero. Podem também ser propostas outras aproximações para o somatório da Equação (5.56) que envolvam outros momentos e tão complicadas quanto se queira; porém, a aproximação da Equação (5.56) será utilizada na resolução do problema. Espera-se que a Equação (5.56) seja uma representação melhor da variação de  $\lambda_{(-1)}$  para tempos pequenos, em que o peso molecular médio ainda é alto.

A equação para o momento de ordem zero é

$$\frac{d\lambda_0}{d\tau} = \lambda_1 - \lambda_0; \quad (5.58)$$

enquanto a equação do momento de ordem um é

$$\frac{d\lambda_1}{d\tau} = 0, \quad (5.59)$$

ou seja, o momento  $\lambda_1$  é constante, no cálculo analítico. De acordo com a técnica aqui proposta para o fechamento, contudo,  $\lambda_1$  é calculado através da Equação (5.58), que é a EDO para  $\lambda_0$ . Na Equação (5.57), podem ser substituídos no termo logarítmico o valor de  $\lambda_0$  da Equação (5.47) e o valor de  $\lambda_1$  calculado através da Equação (5.58), que é

$$\lambda_1 = \frac{d\lambda_0}{d\tau} + \lambda_0 = P_1 + \left(1 + \frac{1}{2\zeta(8)}\right) \frac{dP_1}{d\tau} + \frac{1}{2\zeta(8)} \frac{d^2P_1}{d\tau^2}. \quad (5.60)$$

Assim, os momentos negativos de ordens (-8) a (-1) e os momentos positivos  $\lambda_0$  e  $\lambda_1$  podem ser escritos como funções de  $P_1$ . A substituição de  $\lambda_{(-1)}$ ,  $\lambda_0$  e  $\lambda_1$  na Equação (5.57) resulta em uma EDO de ordem 7 em  $P_1$ , da forma

$$\begin{aligned} & a_8 \frac{d^7P_1}{d\tau^7} + a_7 \frac{d^6P_1}{d\tau^6} + a_6 \frac{d^5P_1}{d\tau^5} + a_5 \frac{d^4P_1}{d\tau^4} + a_4 \frac{d^3P_1}{d\tau^3} + a_3 \frac{d^2P_1}{d\tau^2} + \\ & + a_2 \frac{dP_1}{d\tau} + a_1 P_1 + 2\lambda_0 \ln\left(\frac{\lambda_1}{\lambda_0}\right) = 0 \end{aligned} \quad (5.61)$$

em que  $\lambda_0$  e  $\lambda_1$  são dados pelas Equações (5.47) e (5.60). A Tabela (5.4) mostra os valores das constantes da Equação (5.61).

Tabela (5.4): constantes da Equação (5.61).

$k$	$a_k$
1	0
2	-0.7102157658
3	-0.1780879706
4	$0.2387741958 \times 10^{-1}$
5	$-0.4595989044 \times 10^{-2}$
6	$0.9948517167 \times 10^{-3}$
7	$-0.4771860596 \times 10^{-3}$
8	$0.1519490357 \times 10^{-3}$

Esta EDO pode ser resolvida como um sistema de equações diferenciais de ordem 1, se são conhecidas as condições iniciais necessárias relativas à variável  $P_1$ . Para a resolução deste sistema, foi utilizado um método adaptativo de Runge-Kutta.

Salienta-se que, se forem consideradas somente as equações dos momentos de ordens de (-8) a 1, este sistema de equações é fechado. Se não se deseja calcular o



momento  $\lambda_2$ , pode-se resolver este sistema, se as condições iniciais para os momentos envolvidos são conhecidas (para isto, seria necessário conhecer a DTC inicial), e utilizar as soluções para a reconstrução da DTC. Contudo, na maioria dos casos, deseja-se conhecer o momento  $\lambda_2$ , uma vez que ele está relacionado à massa molar média por peso, a qual é uma quantidade fisicamente mensurável.

### 5.7.3 – As condições iniciais referentes a $P_1$

Para a resolução da Equação (5.61), serão necessárias as condições iniciais para  $P_1$  e suas primeiras sete derivadas. Entretanto, é comum serem conhecidas apenas as condições iniciais para  $\lambda_0$ ,  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  em problemas de polimerização. Outras condições iniciais podem, porém, ser extraídas das equações diferenciais que descrevem os momentos. Suponha-se conhecida a condição inicial para  $P_1$  (a obtenção desta condição inicial será discutida mais adiante). A condição inicial para a derivada primeira de  $P_1$  pode ser calculada através da Equação (5.62), uma vez que se considera que

$$\left. \frac{dP_1}{d\tau} \right|_{\tau=0} = 2\zeta(8)[\lambda_0(0) - P_1(0)]. \quad (5.62)$$

As outras derivadas de  $P_1$  estão relacionadas a derivadas de  $\lambda_0$ . Os dois lados da Equação (5.46) podem ser diferenciados e calculados em  $\tau = 0$ , o que resulta em uma equação para a condição inicial para a derivada segunda de  $P_1$ :

$$\left. \frac{d^2 P_1}{d\tau^2} \right|_{\tau=0} = 2\zeta(8) \left[ \left. \frac{d\lambda_0}{d\tau} \right|_{\tau=0} - \left. \frac{dP_1}{d\tau} \right|_{\tau=0} \right]. \quad (5.63)$$

Assim, as derivadas de  $P_1$  podem ser calculadas a partir das derivadas de  $\lambda_0$ . Estas últimas podem ser calculadas através da EDO para  $\lambda_0$ , mostrada na Equação (5.47). Segundo esta equação, pode-se escrever

$$\left. \frac{d^j \lambda_0}{d\tau^j} \right|_{\tau=0} = \left. \frac{d^{j-1} \lambda_1}{d\tau^{j-1}} \right|_{\tau=0} - \left. \frac{d^{j-1} \lambda_0}{d\tau^{j-1}} \right|_{\tau=0}. \quad (5.64)$$

As derivadas de  $\lambda_1$  são necessárias para o cálculo das derivadas de  $\lambda_0$  em  $\tau = 0$ . Considera-se que todas as derivadas do momento  $\lambda_1$  são conhecidas e nulas, uma vez que, com base na Equação (5.59), pode-se escrever

$$\left. \frac{d^j \lambda_1}{d\tau^j} \right|_{\tau=0} = 0. \quad (5.65)$$

Desta forma, são obtidas as condições iniciais para  $P_1$  e suas derivadas. A necessidade de todas estas oito condições iniciais para  $P_1$  é, na verdade, equivalente à necessidade de se conhecerem oito informações para a solução das equações dos momentos negativos, como por exemplo, as condições iniciais para os momentos de ordens (-8) a (-1). As condições iniciais para estes momentos negativos só poderiam ser obtidas, em geral, se a distribuição inicial (ou uma estimativa) fosse conhecida.

#### 5.7.4 – O cálculo de $\lambda_2$

A EDO para  $\lambda_1$  é proveniente de

$$\frac{d\lambda_1}{d\tau} = 2 \sum_{i=1}^{\infty} H_i^{(-1)} P_i - \lambda_1 - \lambda_2 = (1-1)(\lambda_1 + \lambda_2) = 0. \quad (5.66)$$

Desta forma, não seria possível calcular o momento  $\lambda_2$  segundo a técnica apresentada, uma vez que este não surge naturalmente na EDO para o momento  $\lambda_1$ . Porém, uma aproximação para  $\lambda_2$  pode ser obtida ao se analisar o limite da expressão que descreve  $d\lambda_c/d\tau$  quando  $c \rightarrow 1$ .

A vantagem da abordagem via números harmônicos está em se poder escrever a equação para qualquer momento, seja ele negativo ou mesmo não-inteiro. Conforme o

desenvolvimento do Apêndice 2, pode-se escrever a equação para um momento de ordem  $c$  qualquer:

$$\frac{d\lambda_c}{d\tau} \approx \left(\frac{1-c}{1+c}\right) \lambda_{c+1} - \left(\frac{1-c}{1+c}\right) \lambda_0 + \frac{c}{6} (\lambda_{c-1} - \lambda_0). \quad (5.67)$$

Se o momento de ordem  $c + 1$  é calculado através desta expressão, tem-se

$$\lambda_{c+1} \approx \left(\frac{1+c}{1-c}\right) \frac{d\lambda_c}{d\tau} + \lambda_0 - \frac{c}{6} \left(\frac{1+c}{1-c}\right) (\lambda_{c-1} - \lambda_0). \quad (5.68)$$

Na Equação (5.68), o limite do lado direito da expressão possui duas indeterminações para  $c \rightarrow 1$ , uma vez que  $(1-c)$ ,  $d\lambda_c/d\tau$  e  $(\lambda_{c-1} - \lambda_0)$  tendem a zero. O limite de  $\lambda_{c+1}$  pode ser obtido através da regra de L'Hopital, conforme mostrado no Apêndice 2:

$$\lambda_2 \approx \lambda_0 - \frac{\partial \lambda_1}{\partial \tau} - 2 \sum_{i=1}^{\infty} i \ln(i) \frac{\partial P_i}{\partial \tau} + \frac{1}{3} \sum_{i=1}^{\infty} \ln(i) P_i. \quad (5.69)$$

A aproximação para  $\lambda_2$ , é função de “momentos logarítmicos”, que não são diretamente exprimíveis em termos dos momentos de ordens inteiras já calculados. Portanto, serão necessárias aqui aproximações para estes somatórios da Equação (5.69). No Apêndice 2, encontram-se possíveis aproximações, as quais foram obtidas ao se admitir que  $P_i$  obedece a uma distribuição de Schulz-Flory. Isto faz com que a aproximação da Equação (5.69) para  $\lambda_2$  seja somente uma função de  $\lambda_0$  e  $\lambda_1$ .

A condição inicial para a quantidade  $P_1$  está ligada à condição inicial para o momento  $\lambda_2$ : aquela deve ser tal que a condição inicial para  $\lambda_2$  seja obedecida na Equação (5.69). Na prática, essa relação pode ser difícil de se estabelecer, uma vez que as condições iniciais para as derivadas temporais de  $P_1$  dependem da condição inicial de  $P_1$ .

## 5.8 - Soluções para o problema de degradação utilizando a nova técnica

### 5.8.1 – Degradação de um polímero com distribuição inicial de Schulz-Flory

Se o polímero possui, inicialmente, uma distribuição de Schulz-Flory, dada por

$$P_i|_{\tau=0} = 10 \cdot (1 - 0.9999) \cdot 0.9999^{i-1} \quad (5.70)$$

as condições iniciais para os momentos de ordens 0, 1 e 2 são

$$\begin{aligned} \lambda_0|_{\tau=0} &= 10; \\ \lambda_1|_{\tau=0} &= 10^5; \\ \lambda_2|_{\tau=0} &= 1.9999 \cdot 10^9. \end{aligned} \quad (5.71)$$

Neste problema de degradação, existem soluções analíticas para os momentos  $\lambda_0$  e  $\lambda_1$ , que são

$$\begin{aligned} \lambda_0(\tau) &= \lambda_1|_{\tau=0} + (\lambda_0|_{\tau=0} - \lambda_1|_{\tau=0}) \cdot \exp(-\tau); \\ \lambda_1(\tau) &= \lambda_1|_{\tau=0}. \end{aligned} \quad (5.72)$$

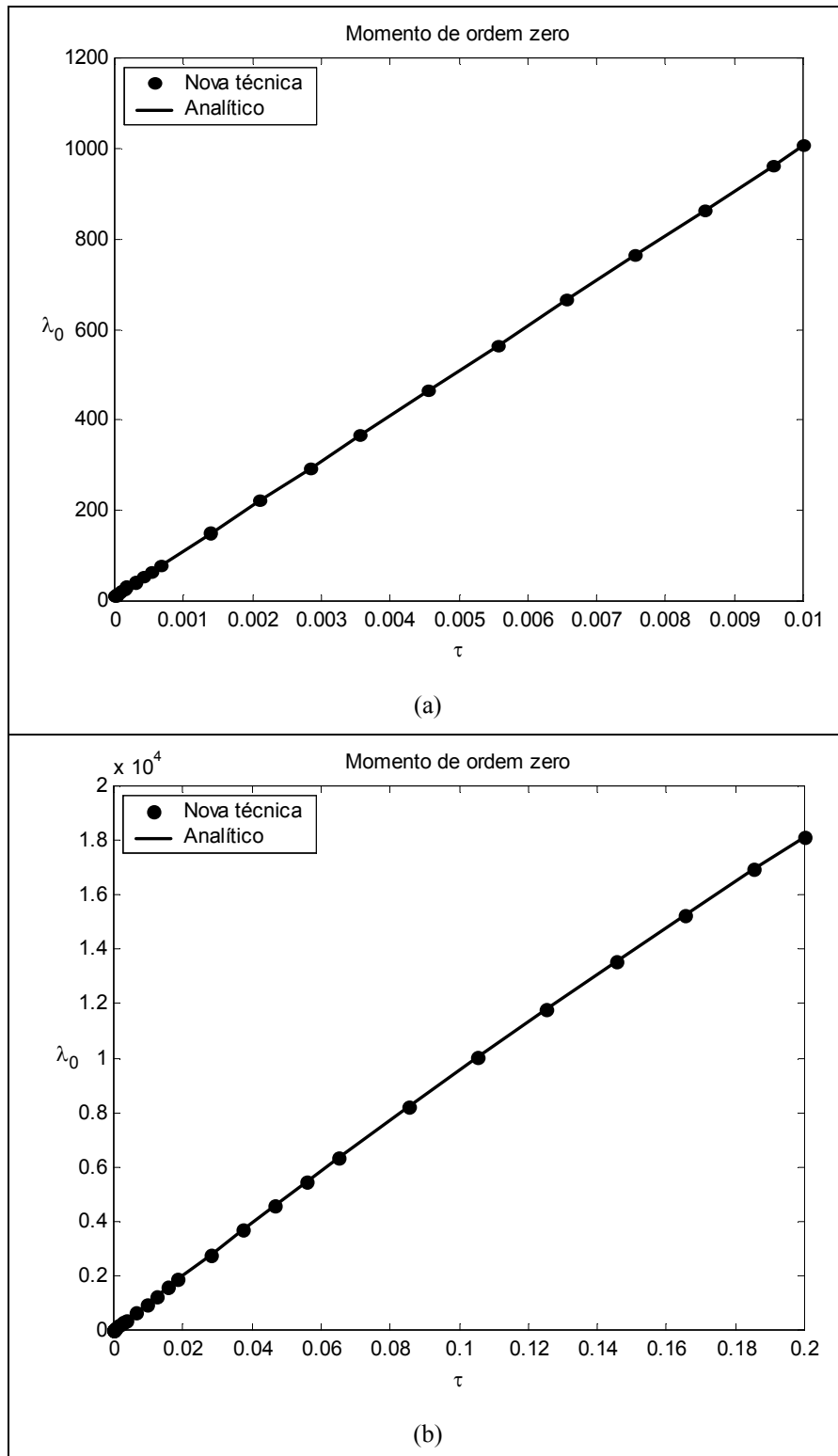
Além disso, foi escolhida a condição inicial para  $P_1$  como

$$P_1|_{\tau=0} = 0.01. \quad (5.73)$$

É necessário verificar se a condição inicial para  $P_1$  é consistente com o valor de  $\lambda_2(\tau = 0)$  obtido, o qual deve ser igual à condição inicial para  $\lambda_2$  dada pela Equação (5.71).

As soluções analíticas para  $\lambda_0$  e  $\lambda_1$  podem ser comparadas às soluções aproximadas, calculadas através das Equações (5.47) e (5.60). A solução aproximada do momento  $\lambda_2$  pode ser comparada àquela obtida através da regra de fechamento que

utiliza aproximação da seqüência de momentos por polinômios de Laguerre, dada pela Equação (1.72) [14, 47]. As Figuras (5.2), (5.3) e (5.4) abaixo mostram a evolução dos momentos  $\lambda_0(\tau)$ ,  $\lambda_1(\tau)$  e  $\lambda_2(\tau)$  calculados através da nova técnica de fechamento.



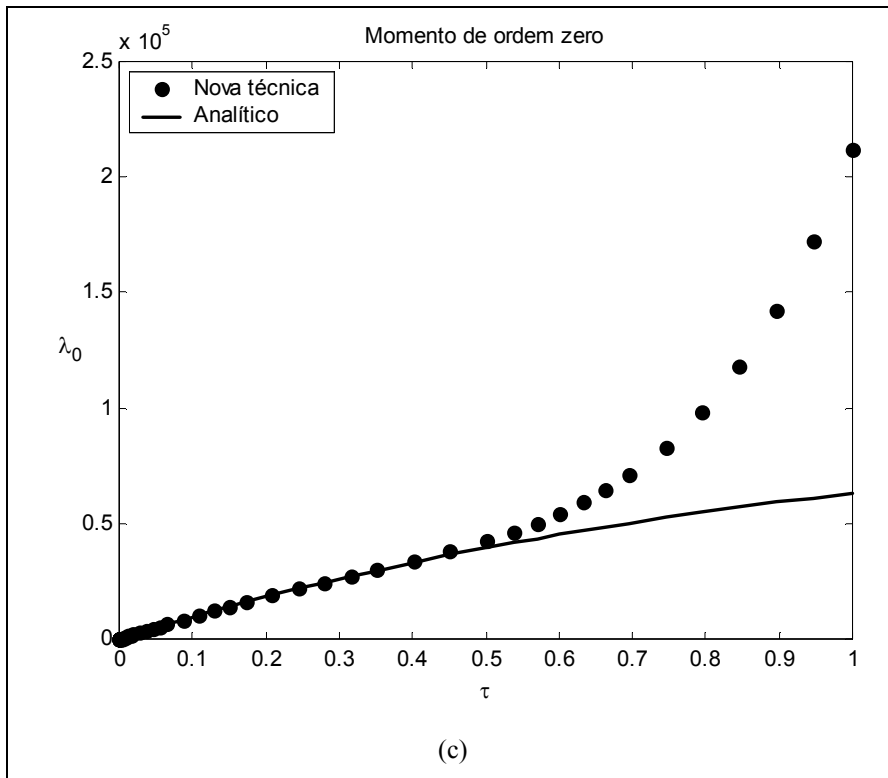
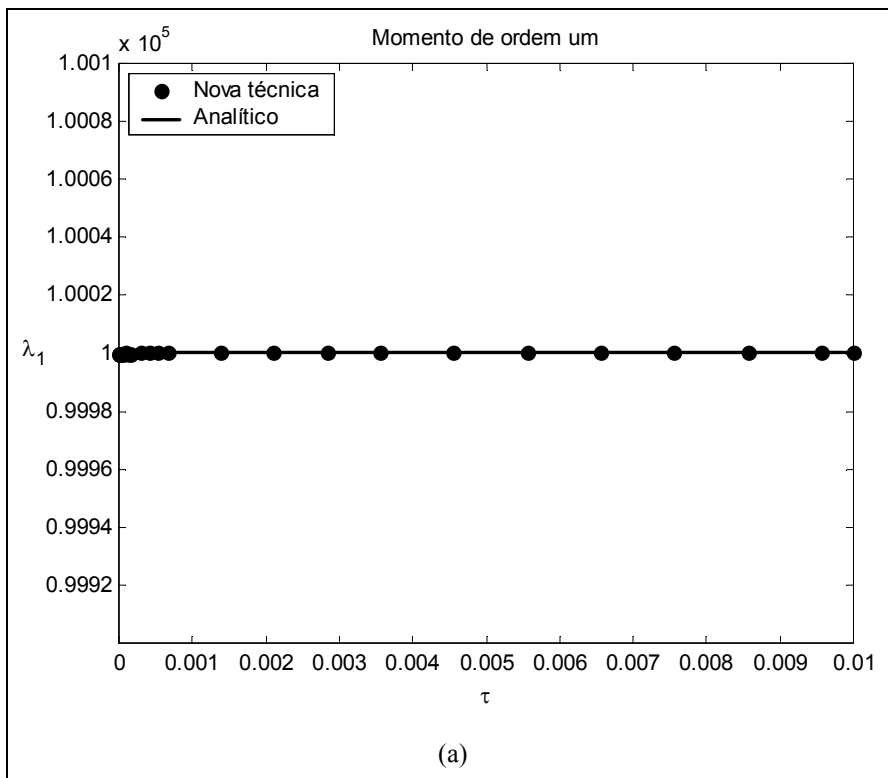


Figura (5.2) – Evolução do momento de ordem zero da DTC do polímero, calculado pela nova técnica de fechamento, até (a)  $\tau = 0.01$ , (b)  $\tau = 0.2$  e (c)  $\tau = 1.0$ .



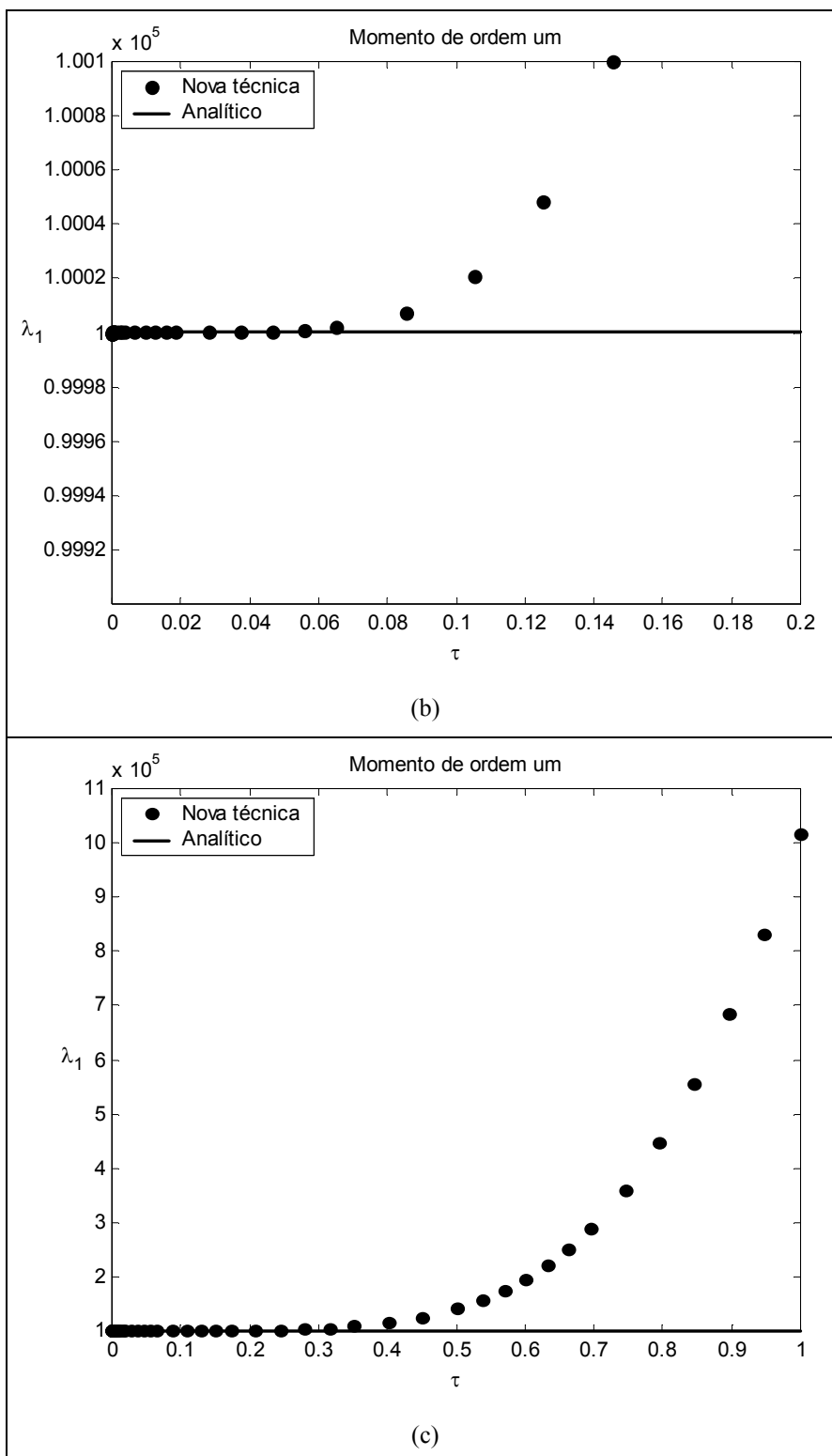
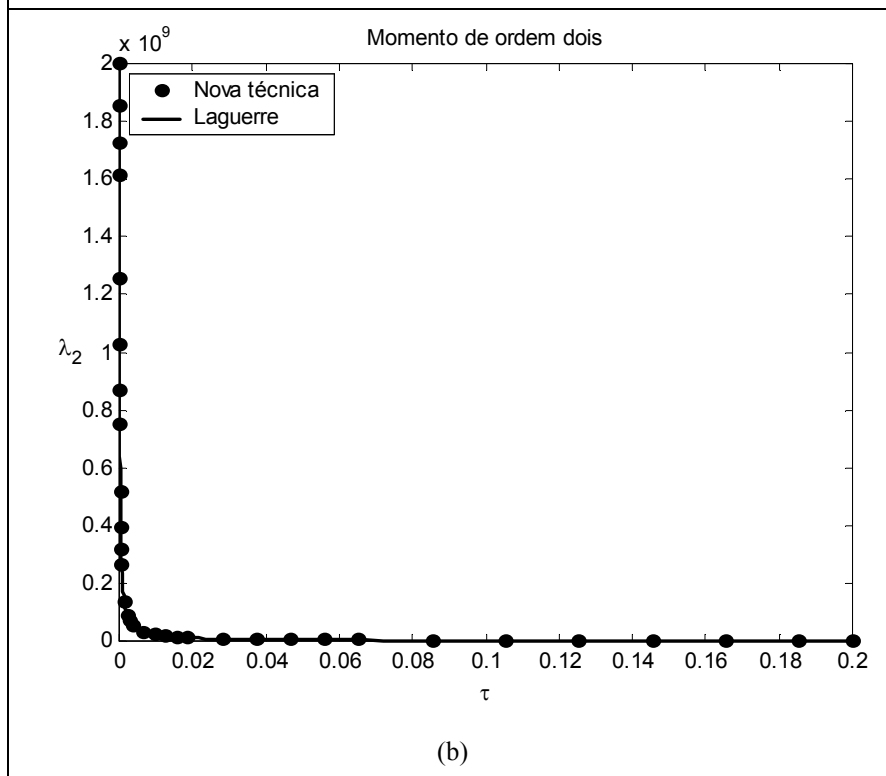
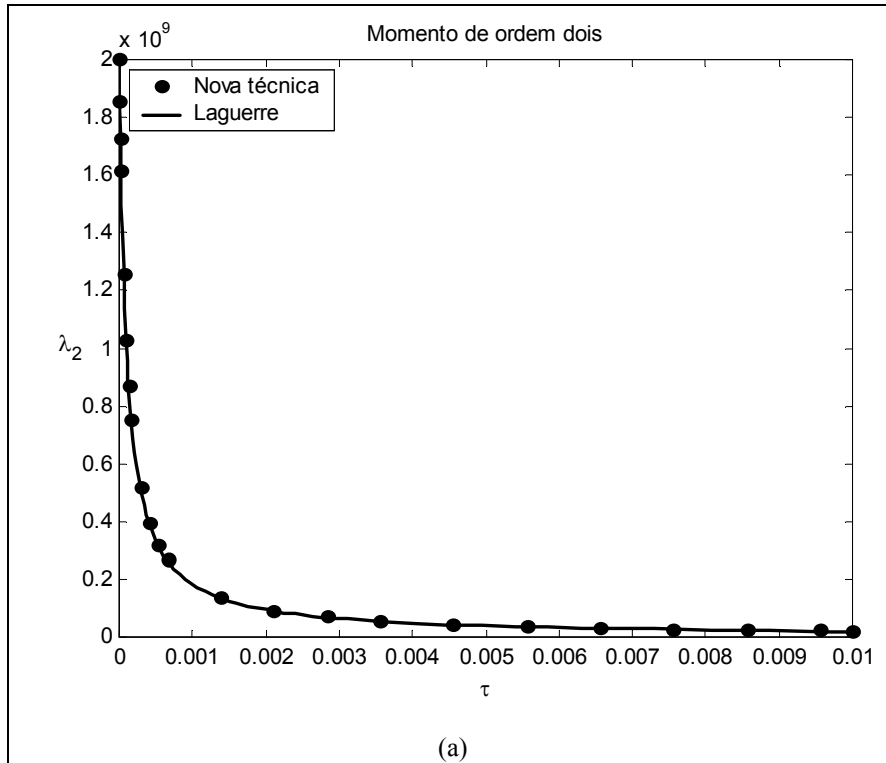


Figura (5.3) – Evolução do momento de ordem um da DTC do polímero, calculado pela nova técnica de fechamento, até (a)  $\tau = 0.01$ , (b)  $\tau = 0.2$  e (c)  $\tau = 1.0$ .

Nota-se que os momentos de ordens zero e um são bem representados até um valor de  $\tau$  por volta de 0.15. Em  $\tau = 0.15$ , a degradação do polímero está bastante

avançada, uma vez que, neste tempo, o tamanho de cadeia médio por número é  $\lambda_1/\lambda_0 \approx 7$ . Desta forma, soluções de excelente qualidade podem ser obtidas para a faixa de interesse prático.





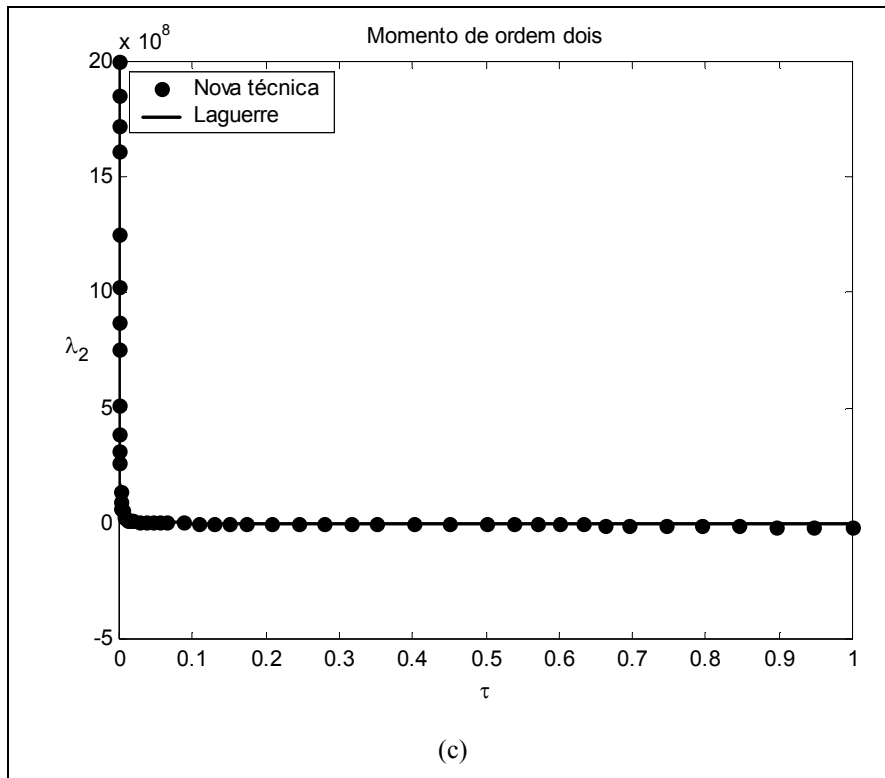


Figura (5.4) – Evolução do momento de ordem dois da DTC do polímero, calculado pela nova técnica de fechamento, até (a)  $\tau = 0.01$ , (b)  $\tau = 0.2$  e (c)  $\tau = 1.0$ .

A solução aproximada obtida para  $\lambda_2(\tau)$  concorda com a condição inicial para  $\lambda_2$  mostrada na Equação (5.71); assim, a condição inicial para  $P_1$  é condizente com este problema de degradação, mesmo que o valor inicial verdadeiro de  $P_1$  seja

$$P_1|_{\tau=0} = 10 \cdot (1 - 0.9999) \cdot 0.9999^0 = 0.001. \quad (5.74)$$

Outras condições iniciais para  $P_1$  foram testadas e não provocaram mudanças perceptíveis no comportamento dinâmico dos momentos de ordens zero, um e dois. Aparentemente, isto se explica pelo fato de  $P_1$  possuir um valor muito pequeno em relação a suas derivadas, o que faz com que sua influência na Equação (5.61) seja também pequena.

A Figura (5.5) mostra a evolução dos momentos negativos de ordens  $(-7)$  a  $(-1)$  até  $\tau = 0.01$ . Nota-se que estas aproximações possuem erros grandes, uma vez que predizem momentos de ordens  $(-5)$ ,  $(-4)$ ,  $(-3)$ ,  $(-2)$  e  $(-1)$  negativos nos instantes

iniciais da degradação, apesar de as derivadas destes momentos estarem de acordo com a situação física (ou seja, serem positivas). É possível notar, ainda, que os erros da aproximação são menores para os momentos de ordens  $(-7)$  e  $(-6)$  e aumentam conforme a ordem dos momentos negativos aumenta. Isto é reflexo da propagação dos erros que ocorre quando há os sucessivos cálculos dos momentos de ordem  $\lambda_{(-k+1)}$  através da equação do momento de ordem  $\lambda_{(-k)}$ , conforme as Equações (5.45)-(5.57).

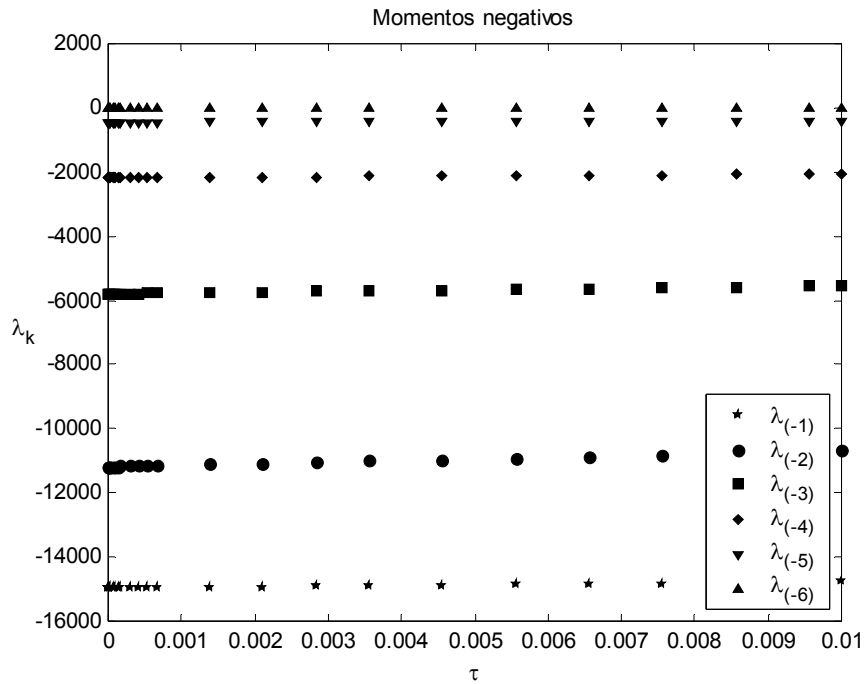


Figura (5.5) – Evolução dos momentos de ordem negativa da DTC do polímero, calculados pela nova técnica de fechamento, até  $\tau = 0.01$ .

Conseqüentemente, os momentos de ordem mais negativa que foram utilizados para o fechamento das equações (que são, neste caso,  $\lambda_{(-8)} \approx \lambda_{(-7)}$  e  $\lambda_{(-6)}$ ) podem ser descritos como funções de  $P_1$  obtidas através de poucas substituições do tipo mencionado acima, como na Equação (5.49). Então, espera-se que os momentos mais negativos utilizados – os quais são funções de derivadas de baixa ordem de  $P_1$  – sejam aproximados de maneira mais adequada que os momentos negativos de ordens maiores, como  $\lambda_{(-2)}$  e  $\lambda_{(-1)}$ .

As aproximações para os momentos  $\lambda_0$  e  $\lambda_1$ , dadas pelas Equações (5.47) e (5.60), também são funções de derivadas de baixa ordem de  $P_1$ , o que faz com que estas

sejam adequadas. O fato de a aproximação para  $\lambda_2$  ser somente função de  $\lambda_0$  e  $\lambda_1$  contribui para que esta possua erros menores.

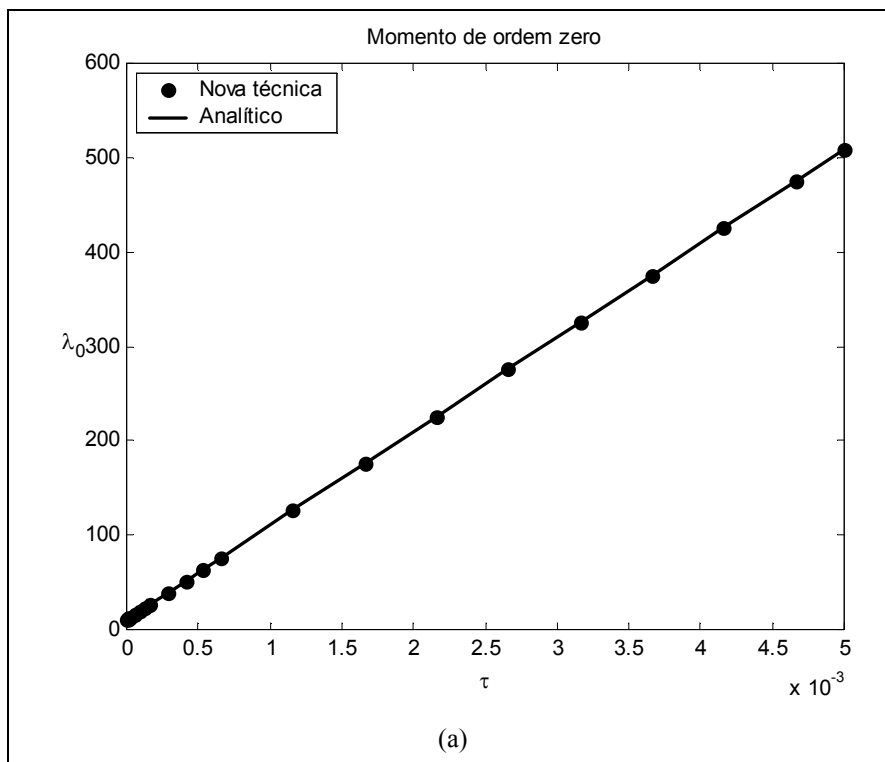
### 5.8.2 – Degradação de um polímero com outra distribuição inicial

Se o polímero que sofrerá degradação possui uma distribuição de tamanhos de cadeia que não obedece à distribuição de Schulz-Flory, a aproximação para  $\lambda_2$  pode não ser tão adequada. Se as condições iniciais para os momentos de ordem zero, um e dois são aquelas na Equação (5.75) e a condição inicial para  $P_1$  é escolhida como na Equação (5.76),

$$\begin{aligned} \lambda_0|_{\tau=0} &= 10; \\ \lambda_1|_{\tau=0} &= 10^5; \end{aligned} \tag{5.75}$$

$$\begin{aligned} \lambda_2|_{\tau=0} &= 4.9998 \cdot 10^9; \\ P_1|_{\tau=0} &= 0.01, \end{aligned} \tag{5.76}$$

a evolução dos momentos de ordens zero, um e dois neste caso é como na Figura (5.6).



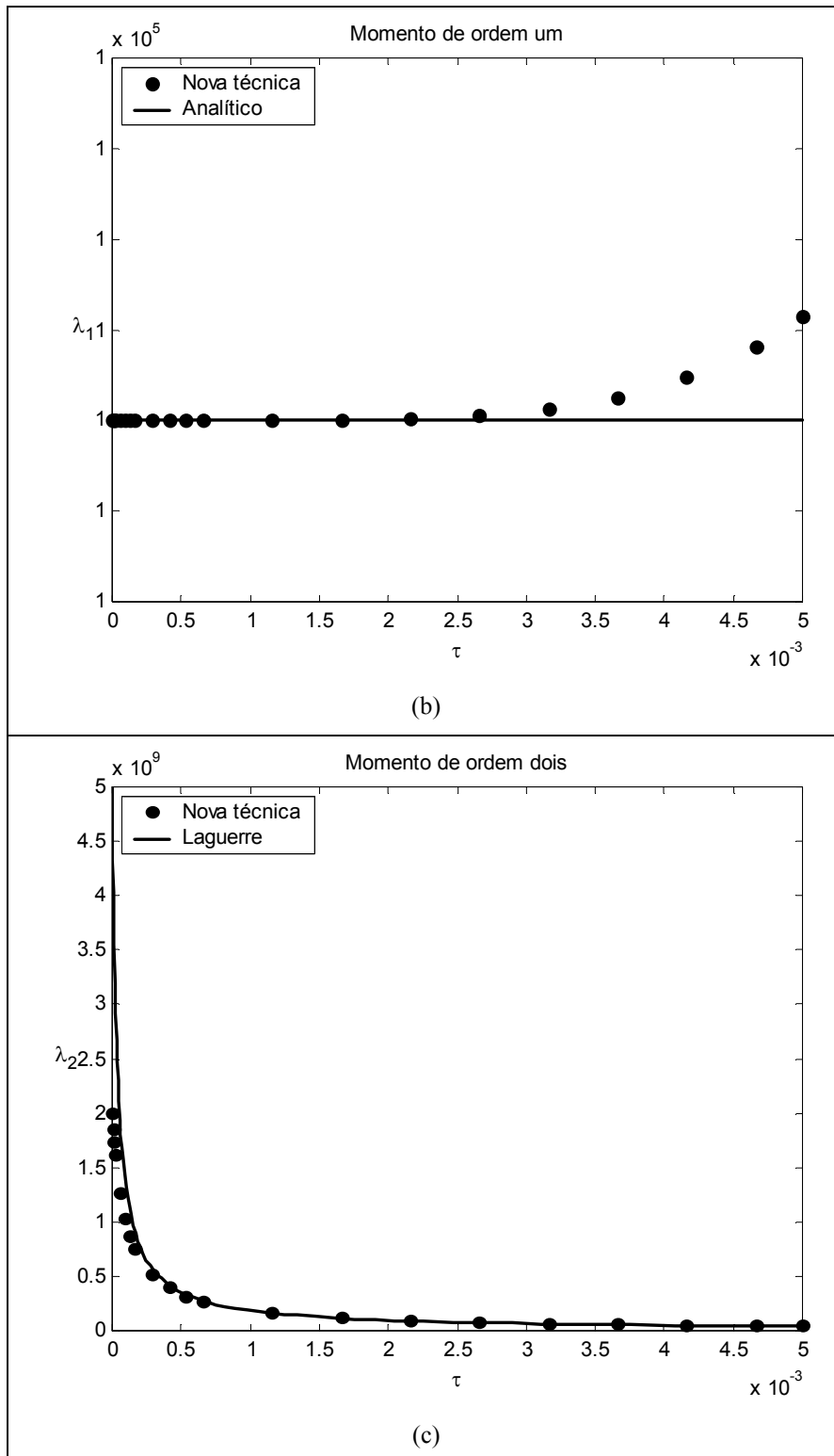


Figura (5.6) – Evolução dos momentos de ordens (a) zero, (b) um e (c) dois, até  $\tau = 0.005$ , para as condições iniciais dadas pela Equação (5.75).

A Figura (5.6) mostra que as aproximações para  $\lambda_0$  e  $\lambda_1$  obtidas através da nova técnica de fechamento são adequadas nos tempos iniciais da degradação. A

aproximação para  $\lambda_2$ , entretanto, não descreve corretamente o valor deste momento em  $\tau = 0$  e em valores muito pequenos de  $\tau$  quando comparada à solução para  $\lambda_2$  obtida pelo fechamento por polinômios de Laguerre. De qualquer forma, a aproximação de  $\lambda_2$  pela nova técnica é adequada para  $\tau > 0.0005$ .

Neste caso, em que a distribuição de tamanhos de cadeia inicial do polímero não é uma distribuição de Schulz-Flory, percebe-se que a aproximação para o somatório  $\sum_{i=1}^{\infty} i \ln(i) P_i$  – utilizada na expressão da Equação (5.69) – pode não ser adequada. Esta foi obtida, no Apêndice 2, ao se admitir que  $P_i$  obedecia a uma distribuição de Schulz-Flory. Como a expressão para  $\lambda_2$  dada pela Equação (5.69) é somente função de  $\lambda_0$  e  $\lambda_1$  – os dois parâmetros necessários para se descrever completamente uma distribuição de Schulz-Flory – aquela acaba por descrever, no tempo  $\tau = 0$  do processo de degradação, um momento  $\lambda_2|_{\tau=0}$  equivalente à distribuição de Schulz-Flory descrita pelos momentos  $\lambda_0|_{\tau=0}$  e  $\lambda_1|_{\tau=0}$ . Uma aproximação melhor para o somatório da Equação (5.69) poderia contornar este problema.

Finalmente, salienta-se que seria possível aplicar a idéia desta nova técnica – calcular o momento de ordem  $k + 1$  ao se diferenciar o momento de ordem  $k$  – com o fechamento proposto pela expansão da DTC em poucos polinômios de Laguerre, como na Equação (1.72). Basta que se calcule  $\lambda_4$  através da equação para  $\lambda_3$ , e assim por diante. Mas o fechamento da Equação (1.72) não seria adequado a problemas em que as equações de momentos dependem de uma quantidade maior de momentos de ordem superior (como em um caso no qual a EDO para  $\lambda_2$  dependesse de  $\lambda_3$  e  $\lambda_4$ ), enquanto o fechamento proposto pela Equação (5.3) é aplicável, em princípio, a qualquer problema de não-fechamento.

## CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES

De maneira geral, acredita-se que as contribuições deste trabalho, obtidas através da análise das equações dos modelos, podem ser importantes para a compreensão de algumas classes de sistemas por eles descritos.

No Capítulo 3, mostraram-se propriedades matemáticas de um modelo de polimerização linear e genérico, capaz de representar vários sistemas de polimerização. Este modelo, que é constituído por um sistema linear de equações diferenciais ordinárias, possui solução única e positiva. É também suficientemente flexível para representar problemas em que somente se consideram a composição do polímero produzido (e não a distribuição de tamanhos de cadeia). Quando se considera somente a composição do polímero, foi possível mostrar que esta composição não é arbitrária, mas encontra-se em uma região atingível bem definida, que em geral não pode ser aumentada com políticas de alimentação de múltiplas etapas.

Mostrou-se ainda, no Capítulo 3, que dois modelos que descrevem a dinâmica da composição de um copolímero – os modelos terminal e penúltimo – podem possuir soluções qualitativamente diferentes, através de sua análise. Assim, em uma copolimerização interpretada pelo modelo penúltimo, oscilações da composição com o tempo podem ser previstas, ao passo que, se a mesma copolimerização for interpretada pelo modelo terminal, não se prevêem tais oscilações. A importância de se assegurar que estas oscilações podem ocorrer reside no fato de que desta forma, elas podem ser reconhecidas como comportamento inerente do sistema, e não como fenômeno provocado por perturbações externas (como por exemplo problemas no controle da temperatura e na medição das concentrações). Foram feitas também algumas observações sobre a existência de periodicidades na distribuição de tamanhos de cadeia de homopolímeros formados por mecanismos de inserção múltipla, nos estados estacionário e transiente. Encontrou-se uma situação limitante para a qual um tipo de cadeia polimérica só apresentava cadeias de tamanho par, e o outro tipo de cadeia só apresentava cadeias de tamanho ímpar. É importante que se chame a atenção para este fato, porque este tipo de periodicidades nunca foi detectado experimentalmente.

No Capítulo 4, demonstrou-se que as distribuições de tamanho de cadeia de polímeros formados através de uma classe de mecanismos são limitadas por uma expressão semelhante a uma distribuição de Schulz-Flory. Demonstrou-se, ainda, que a cauda da distribuição de tamanhos de cadeia de tais polímeros aproxima-se de uma distribuição de Schulz-Flory e que esta distribuição tende a zero conforme o tamanho de cadeia tende a infinito. Assim, pela primeira vez determinou-se uma região atingível para a distribuição de tamanhos de cadeia – que não pode, portanto, estar arbitrariamente localizada no conjunto formado por todos os pontos  $(i, P_i)$ . Além disso, mostrou-se que o modelo genérico utilizado para esta análise é consistente com a realidade física, no sentido de que a quantidade de cadeias de tamanho  $P_i$  tende a 0 quando o tamanho de cadeia  $i$  tende a infinito.

No Capítulo 5, apresentou-se uma nova técnica para o fechamento das equações dos momentos da distribuição de tamanhos de cadeia, a qual possui as vantagens de não utiliza uma aproximação funcional pré-definida para a DTC e de se aplicar, em princípio, a qualquer tipo de problema de fechamento. Sua implementação, contudo, exige certa manipulação matemática e mais informações sobre a distribuição de tamanhos inicial.

### **Sugestões para trabalhos futuros**

Seria útil verificar se é possível estender-se a análise de ponto fixo para operadores não-lineares e para operadores que variam com o tamanho de cadeia  $i$ , e também encontrar cotas superiores (e inferiores) para os pesos moleculares médios. Desta forma, informações úteis para o projeto de reatores de polimerização (como: estipular uma região atingível para a distribuição de tamanhos de cadeia, a consistência do modelo e a aproximação da cauda da distribuição por determinada função) poderiam ser obtidas antes das trabalhosas simulações destes sistemas.

A nova técnica de fechamento para as equações dos momentos ainda precisa ser colocada em bases formais, com análise dos erros provocados pelas diferentes aproximações realizadas. Seria útil, ainda, automatizar a determinação das equações de momentos negativos; assim, seria possível escolher mais facilmente qual momento

negativo seria igualado a  $P_1$  para que os erros obedecessem a uma certa tolerância. O estudo de outros problemas em que as equações não são fechadas estabeleceria a utilidade da nova técnica.

Além disto, seria interessante uma resolução alternativa das equações de momento que considerasse a regra de fechamento  $\lambda_{(-k)} \approx \lambda_{(-k+1)}$  como uma “condição de contorno” para uma função  $\lambda(k)$ , que descreve a variação dos momentos com a ordem  $k$ . Desta forma, se é necessário conhecer os momentos  $\lambda_0$ ,  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  no problema de degradação, escrevem-se as equações dos momentos  $\lambda_0$ ,  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  e para alguns momentos negativos. Estima-se o valor de  $\lambda_3$  (a variável responsável pelo não-fechamento, e que aparece na EDO de  $\lambda_2$ ) em cada tempo  $\tau$  e resolve-se o sistema de EDOs. Escolhe-se um  $\lambda_3$  tal que a “condição de contorno”  $\lambda_{(-k)} \approx \lambda_{(-k+1)}$  seja obedecida, através de um processo iterativo. Testes preliminares para a implantação desta técnica foram realizados, mas percebeu-se que a “condição de contorno” é obedecida para qualquer estimativa de  $\lambda_3$ , ou seja, que a condição  $\lambda_{(-k)} \approx \lambda_{(-k+1)}$  é bastante insensível ao valor escolhido para  $\lambda_3$ .

Um outro tópico interessante seria a utilização de momentos fracionários em conjunto com esta nova técnica para o fechamento das equações de momento. A regra de fechamento, neste caso, seria semelhante à que foi utilizada, uma vez que momentos fracionários de ordens suficientemente negativas também tendem ao valor de  $P_1$ . A vantagem em se utilizar momentos fracionários está em se evitar o cálculo de momentos de ordens de grandeza muito grandes; contudo, estes momentos fracionários podem não possuir interpretação física.

Finalmente, espera-se que os resultados deste trabalho sejam úteis para trabalhos posteriores que abordem a modelagem de reações de polimerização, e que as sugestões apresentadas possam enriquecer estes resultados.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BILLMEYER JR., F. W., *Textbook of Polymer Science*, 3<sup>a</sup> ed., New York, John Wiley & Sons, 1984.
- [2] "Etylene Polymers", In: Klingsberg, A., Muldoon, J., Mark, H. F., Bikales, N. M., Overberger, C. G., Menges, G., Kroschwitz, J. I., *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2<sup>a</sup> ed., New York, John Wiley & Sons, 1986, v. 6, pp 383-429.
- [3] RODRIGUEZ, F., *Principles of Polymer Systems*, 2<sup>a</sup> ed., Nova Iorque, McGraw-Hill, 1982.
- [4] BIESENBERGER J. A., SEBASTIAN, D. H., *Principles of Polymerization Engineering*, 1<sup>a</sup> ed., New York, John Wiley & Sons, 1983.
- [5] ODIAN, G. G., *Principles of Polymerization*, 3<sup>a</sup> ed., Nova Iorque, John Wiley & Sons Inc, 1991.
- [6] GRADIN, P., HOWGATE, P. G., RAGNAR, S., BROWN, R. A., "Dynamic-Mechanical Properties", In: Colin, B., Colin, P., *Comprehensive Polymer Science - The Synthesis, Characterization, Reactions & Applications of Polymers*. Volume 2 - Polymer Properties, 1<sup>a</sup> ed., Capítulo 16, Oxford, Pergamon Press, 1989.
- [7] KREVELEN, D. W. van, *Properties of Polymers*, 3<sup>a</sup> ed., Amsterdam, Elsevier, 1990.
- [8] LATADO A., EMBIRUÇU M., MATTOS NETO A.G., PINTO, J.C., "Modeling of end-use properties of poly(propylene/ethylene) resins", *Polymer Testing* v. 20, pp. 419-439, 2001.
- [9] LIU L. B., MURAKAMI N., SUMITA M., MIYASAKA K., "Effect of Molecular Weight Distribution on the Structure and Mechanical Properties of Ultradrawn,

Ultrahigh-molecular-weight Polyethylene Cast from Solution. II. Drawability and Mechanical Properties”, *Journal of Polymer Science – Part B: Polymer Physics*, v. 27, pp. 2441-2450, 1989.

- [10] ANDREASSEN, E., MYHRE O. J., HINRICHSEN E. L., GRØSTAD K., “Effects of Processing Parameters and Molecular Weight Distribution on the Tensile Properties of Polypropylene Fibers”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 52, pp. 1505-1517, 1994.
- [11] SEYMOUR, R. B., CARRAHER, C. E., *Structure-Property Relationships in Polymers*, 1<sup>a</sup> ed., New York, Plenum Press, 1984.
- [12] MEARES, P., *Polymers - Structure and Bulk Properties*, 1<sup>a</sup> ed., London, D. van Nostrand Company Ltd., 1965.
- [13] MARK, J. E., EISENBERG, A., GRAESSLEY, W. W., MANDELKERN, L., KOENIG, J. L., *Physical Properties of Polymers*, 1<sup>a</sup> ed., Washington, American Chemical Society, 1984.
- [14] GUPTA, S. K., KUMAR, A., *Reaction Engineering of Step Growth Polymerization*, 1<sup>a</sup> ed., New York, Plenum Press, 1987.
- [15] MATAR S., HATCH. L. F., *Chemistry of Petrochemical Processes*, 1<sup>a</sup> ed., Houston, Gulf Publishing Company, 1994.
- [16] OSTER, G. F., PERELSON, A. S., "Chemical Reaction Dynamics", *Archive for Rational Mechanics and Analysis*, v. n. pp. 230-274,
- [17] HILL JR., C. G., *An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design*, 1<sup>a</sup> ed., New York, John Wiley & Sons, 1977.
- [18] ZEMAN, R., AMUNDSON, N. R., "Continuous Models for Polymerization", *AIChE Journal*, v. 9, n. 3, pp. 297-302, 1963.

- [19] JACOBSEN, L. L., RAY, W. H., "Unified Modeling for Polycondensation Kinetics", *Journal of Macromolecular Science – Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics*, v. C32 n.3-4, pp. 407-519, 1992.
- [20] ARIS, R., "Mathematical Aspects of Chemical Reaction", *Industrial & Engineering Chemistry*, v. 61, n. 6, pp. 17-29, 1969.
- [21] ZEMAN R. J., AMUNDSON, N. R., "Continuous Polymerization Models - II. Batch Reactor Polymerization", *Chemical Engineering Science*, v. 20, n. 7, pp. 637-664, 1965.
- [22] FOGLER, H. S., *Elements of Chemical Reaction Engineering*, 3<sup>a</sup> ed., New Jersey, Prentice-Hall, 1999.
- [23] PINTO, J.C., BISCAIA JR., E. C., "An Adaptive Orthogonal Collocation Technique for Discrete Distributions on Infinite Domains", *Latin American Applied Research*, v. 26, pp. 1-20, 1996.
- [24] FLORY, P. J., *Principles of Polymer Chemistry*, Nova Iorque, Cornell University Press, 1953.
- [25] LAURENCE, R. L., GALVAN, R., TIRRELL, M. V., "Mathematical Modelling of Polymerization Kinetics", In: McGreavy, C. (ed.), *Polymer Reactor Engineering*, 1<sup>a</sup> ed., Capítulo 3, Glasgow, Blackie Academic & Professional, 1994.
- [26] ZEMAN R. J., AMUNDSON, N. R., "Continuous Polymerization Models - I. Polymerization in Continuous Stirred Tank Reactors ", *Chemical Engineering Science*, v. 20, n. 4, pp. 331-361, 1965.
- [27] FREUND, J. E., *Mathematical Statistics*, 2<sup>a</sup> ed., London, Prentice-Hall International, 1972.
- [28] BHARUCHA-REID, A.T., *Elements of the Theory of Markov Processes and Their Applications*, 1a ed., New York, McGraw-Hill Book Company, 1960.

- [29] PEEBLES JR., L.H., *Molecular Weight Distributions in Polymers*, 1<sup>a</sup> ed., John Wiley & Sons Inc., 1971.
- [30] RAY, W. H., "On the Mathematical Modeling of Polymerization Reactors", *Journal of Macromolecular Science – Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics*, v. C8, n. 1, pp. 1-56, 1972.
- [31] LOWRY, G. G., "Molecular-Weight Distributions", In: Lowry, G. G., *Markov Chains and Monte Carlo Simulations in Polymer Science*, 1<sup>a</sup> ed., Capítulo 8, New York, Marcel Dekker, Inc., 1970.
- [32] TOBITA, H., "Molecular Weight Distribution in Free-radical Polymerization with Long-chain Branching", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, n. 10, v. 31, pp. 1363-1371, 1993.
- [33] TOBITA, H., TAKADA, Y., NOMURA, M., "Simulation Model for the Molecular Weight Distribution in Emulsion Polymerization", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, n. 3, v. 33, pp. 441-453, 1995.
- [34] FALKOWITZ, M. S., SEGEL, L. A., "Some Analytical Results Concerning the Accuracy of the Continuous Approximation in a Polymerization Problem", *SIAM Journal of Applied Mathematics*, v. 42, n. 3, pp. 542-548, 1982.
- [35] ALVAREZ, J., ALVAREZ, J., "Solution of Summation-Difference Equations by Collocation Techniques", *Chemical Engineering Science*, v. 42, n. 12, pp. 2883-2898, 1987.
- [36] ALVAREZ, J., ALVAREZ, J., "Solution of Dynamic Summation-Difference Equations by Adaptive Collocation", *Chemical Engineering Science*, v. 44, n. 5, pp. 1161-1174, 1989.

- [37] WULKOW, M., “The simulation of molecular weight distributions in polyreaction kinetics by discrete Galerkin methods”, *Macromolecular Theory and Simulations*, v. 5, pp. 393-416, 1996.
- [38] BUDDE, U., WULKOW, M., “Computation of Molecular Weight Distributions for Free Radical Polymerization Systems”, *Chemical Engineering Science*, v. 46, n. 2, pp. 497-508, 1991.
- [39] SEEßELBERG, M., THORN, M., “A comparative study of the master equation approach and the discrete Galerkin method for the simulation of free radical polymerization”, *Macromolecular Theory and Simulations*, v. 3, pp. 825-843, 1994.
- [40] KREYSZIG, E., *Introductory Functional Analysis with Applications*, 1<sup>a</sup> ed., Nova Iorque, John Wiley & Sons Inc., 1978.
- [41] ODEN, J. T., DEMKOWICZ, L. F., *Applied Functional Analysis*, 1a ed., Boca Raton, CRC Press, 1996.
- [42] KINCAID, D., CHENEY, W., *Numerical Analysis – Mathematics of Scientific Computing*, 2<sup>a</sup> ed., Pacific Grove, Brooks/Cole Publishing Company, 1996.
- [43] NELE, M., SAYER, C., PINTO, J.C., “Computation of Molecular Weight Distributions by Polynomial Approximation with Complete Adaptation Procedures”, *Macromolecular Theory and Simulations*, v. 8, pp. 199-213, 1999.
- [44] COYLE, D.J., TULIG, T.J., TIRRELL, M., “Finite Element Analysis of High Conversion Free-Radical Polymerization”, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, v. 24, pp. 343-351, 1985.
- [45] TEYMOUR F., CAMPBELL J.D., “Analysis of the Dynamics of Gelation in Polymerization Reactors Using the ‘Numerical Fractionation’ Technique”. *Macromolecules*, v. 27, pp. 2460-2469, 1994.

- [46] PAPAVALIIOU, G., BIROL, I., TEYMOUR, F., "Calculation of Molecular Weight Distributions in Non-Linear Free-Radical Polymerization Using the Numerical Fractionation Technique", *Macromolecular Theory and Simulations*, v. 11, pp. 533-548, 2002.
- [47] HULBURT, H. M., KATZ, S., "Some Problems in Particle Technology - A Statistical Mechanical Formulation", *Chemical Engineering Science*, v. 19, n. 8, pp. 555-574, 1964.
- [48] WEI, J., "Axiomatic Treatment of Chemical Reaction Systems", *The Journal of Chemical Physics*, v. 36, n. 6, pp. 1578-1584, 1962.
- [49] ARIS, R., "Independence of Chemical Reactions", *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, v. 2, n. 2, pp. 90-94, 1963.
- [50] WEI, J., PRATER, C. D., "The Structure and Analysis of Complex Reaction Systems". In: Eley D. D., Selwood P. W., Weisz P. B. (eds), *Advances in Catalysis and Related Subjects*, v. 13, 1 ed., chapter 5, New York, Academic Press, 1972.
- [51] BAK, T. A., *Contributions to the Theory of Chemical Kinetics – A Study of the Connection Between Thermodynamics and Chemical Rate Processes*, 1<sup>a</sup> ed., Copenhagen, Munksgaard International Booksellers and Publishers, Ltd., 1963.
- [52] ARIS, R., "Prolegomena to the Rational Analysis of Systems of Chemical Reactions", *Archive for Rational Mechanics and Analysis*, v. 19, n. 2, pp. 81-99, 1965.
- [53] HORN, F., JACKSON, R., "General Mass Action Kinetics", *Archive for Rational Mechanics and Analysis*, v. 47, n. 2, pp. 81-116, 1972.
- [54] HORN, F., "Necessary and Sufficient Conditions for Complex Balancing in Chemical Kinetics", *Archive for Rational Mechanics and Analysis*, v. 49, n. 3, pp. 172-186, 1972.

- [55] HORN, F., "On a Connexion Between Stability and Graphs in Chemical Kinetics. I – Stability and the Reaction Diagram", *Proceedings of the Royal Society of London – A. Mathematical and Physical Sciences*, v. 334, n. 1598, pp. 299-312, 1973.
- [56] HORN, F., "On a Connexion Between Stability and Graphs in Chemical Kinetics. II – Stability and the Complex Graph", *Proceedings of the Royal Society of London – A. Mathematical and Physical Sciences*, v. 334, n. 1598, pp. 313-330, 1973.
- [57] HORN, F., "Stability and Complex Balancing in Mass-Action Systems with Three Short Complexes", *Proceedings of the Royal Society of London – A. Mathematical and Physical Sciences*, v. 334, n. 1598, pp. 331-342, 1973.
- [58] FEINBERG, M., "Complex Balancing in General Kinetic Systems", *Archive for Rational Mechanics and Analysis*, v. 49, n. 3, pp. 187-194, 1972.
- [59] FEINBERG, M., HORN, F.J.M., "Dynamics of Open Chemical Systems and the Algebraic Structure of the Underlying Reaction Network", *Chemical Engineering Science*, v. 29, n. 3, pp. 775-787, 1974.
- [60] FEINBERG, M., HORN, F.J.M., "Chemical Mechanism Structure and the Coincidence of the Stoichiometric and Kinetic Subspaces", *Archive for Rational Mechanics and Analysis*, v. 66, n. 1, pp. 83-97, 1977.
- [61] FEINBERG, M., "Mathematical Aspects of Mass Action Kinetics", In: Lapidus, L., Amundson, N. K., *Chemical Reactor Theory – A Review*, Chapter 1, New Jersey, Prentice-Hall, 1977.
- [62] FEINBERG, M., "Chemical Reaction Network Structure and the Stability of Complex Isothermal Reactors – I. The Deficiency Zero and Deficiency One Theorems", *Chemical Engineering Science*, v. 42, n. 10, pp. 2229-2268, 1987.

- [63] ARIS, R., "Chemical Kinetics and the Ecology of Mathematics", *American Scientist*, v. 58, n. 4, pp. 419-428, 1970.
- [64] LAPIDUS, L., SCHIESSER, W.E., *Numerical Methods for Differential Systems – Recent Developments in Algorithms, Software and Applications*, 1<sup>a</sup> ed., New York, Academic Press, 1976.
- [65] WILSON, R. J., WATKINS, J. J., *Graphs - An Introductory Approach*, 1<sup>st</sup> ed., New York, John Wiley & Sons, 1990.
- [66] TEMKIN, O. N., BONCHEV, D. G., "Application of Graph Theory to Chemical Kinetics", *Journal of Chemical Education*, v. 69, n. 7, pp. 544-550, 1992.
- [67] TEMKIN, O. N., ZEIGARNIK, A., V., BONCHEV, D., "Application of Graph Theory to Chemical Kinetics. 2. Topological Specificity of Single-Route Reaction Mechanisms", *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, v. 35, n. 4, pp. 729-737, 1995.
- [68] HORN, F., "Attainable and non-attainable regions in chemical reaction technique". In: *Chemical Reaction Engineering – Proceedings of the Third European Symposium*, pp. 293-303, New York, 1965.
- [69] SMITH, R. L., MALONE, M. F., "Attainable Regions for Polymerization Reaction Systems", *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 36, n. 4, pp. 1076-1084, 1997.
- [70] CASTELLAN, G. W., *Physical Chemistry*, 3<sup>a</sup> ed., Reading, Addison-Wesley Publishing Company Inc., 1983.
- [71] AMDUR, I., HAMMES, G. G., *Chemical Kinetics – Principles and Selected Topics*, 1<sup>a</sup> ed., New York, McGraw-Hill, 1966.
- [72] HEER, J. DE, *Phenomenological Thermodynamics – With Applications to Chemistry*, 1<sup>a</sup> ed., New Jersey, Prentice-Hall, 1986.



- [73] EPSTEIN, I. R., POJMAN, J. A., *An Introduction to Nonlinear Chemical Dynamics – Oscillations, Waves, Patterns and Chaos*, 1<sup>a</sup> ed., New York, Oxford University Press, 1998.
- [74] LÁŇOVÁ, B., VŘEŠT'ÁL, J., "Study of the Bray-Liebhafsky Reaction by On-Line Mass Spectroscopy", *Journal of Physical Chemistry A*, v. 106, n. 7, pp. 1228-1232, 2002.
- [75] SHARMA, K. R., NOYES, R. M., "Oscillations in Chemical Systems. 13. A Detailed Molecular Mechanism for the Bray-Liebhafsky Reaction of Iodide and Hydrogen Peroxide" *Journal of the American Chemical Society*, v. 98, n. 15, pp. 4345-4361, 1976.
- [76] SCHMITZ, G., "The Oxidation of Iodine to Iodate by Hydrogen Peroxide", *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 3, n. 21, pp. 4741-4746, 2001.
- [77] STEINFELD, J. I., FRANCISCO, J. S., HASE, W. L., *Chemical Kinetics and Dynamics*, 2<sup>a</sup> ed., New Jersey, Prentice-Hall, 1999.
- [78] SCHMIDT, A. D., RAY, W. H., "The Dynamic Behavior of Continuous Polymerization Reactors - I. Isothermal Solution Polymerization in a CSTR", *Chemical Engineering Science*, v. 36, n. 8, pp. 1401-1410, 1981.
- [79] PINTO, J. C., "The Dynamic Behavior of Continuous Solution Polymerization Reactors - A Full Bifurcation Analysis of a Full-Scale Copolymerization Reactor", *Chemical Engineering Science*, v. 50, n. 21, pp. 3455-3475, 1995.
- [80] MELO, P. A., BISCAIA JR., E. C., PINTO, J. C., "The Bifurcation Behavior of Continuous Free-Radical Solution Loop Polymerization Reactors", *Chemical Engineering Science*, v. 58, n. 13, pp. 2805-2821, 2003.
- [81] ATKINS, P. W., *Físico-Química*, 6<sup>a</sup> ed., Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos, 1999.

- [82] PINTO, J.C., 2001, "A Matrix representation of Polymer Chain Size Distributions, 1-Linear Polymerization Mechanisms at Steady-State Conditions", *Macromolecular Theory and Simulations*, v. 10, n. 2, pp. 79-99.
- [83] LANCASTER, P., TISMENETSKY, M., *The Theory of Matrices - With Applications*, 2<sup>a</sup> ed., San Diego, Academic Press Inc., 1985.
- [84] SANCHES H. L., MELO, P. A., PINTO, J. C., "Matrix Representation of Polymer Chain Size Distributions, 2 – Fundamental Analysis of Linear Polymerization Mechanisms at Transient Conditions", *Macromolecular Theory and Simulations*, v. 16, n. 2, pp. 178-193, 2007.
- [85] HARTMAN, P., *Ordinary Differential Equations*, 2<sup>a</sup> ed., Baltimore, John Wiley & Sons, 1973.
- [86] NEMYTSKII, V. V., STEPANOV, V. V., *Qualitative Theory of Differential Equations*, 2<sup>a</sup> ed., New York, Dover, 1989.
- [87] FRIEDLY, J. C., *Dynamic Behavior of Processes*, 1<sup>a</sup> ed., New Jersey, Prentice-Hall, Inc., 1972.
- [88] ALFREY JR., T. A., GOLDFINGER, G., "The Mechanism of Copolymerization", *The Journal of Chemical Physics*, v. 12, n. 6, pp. 205-209, 1944.
- [89] PRICE, F. P., "Copolymer Composition and Tacticity", In: Lowry, G. G. (ed.), *Markov Chains and Monte Carlo Simulations in Polymer Science*, 1<sup>a</sup> ed., Capítulo 8, New York, Marcel Dekker, Inc., 1970.
- [90] FINLAYSON, B. A., DAVIS, J. F., WESTERBERG, W., YAMASHITA, Y., "Mathematics", In: Perry, R. H., Green, D. W. (eds.), *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7<sup>a</sup> ed., Capítulo 3, New York, McGraw-Hill, 1997.
- [91] MITRINOVIC, D. S., *Analytic Inequalities*, 1<sup>a</sup> ed., Berlin, Springer Verlag, 1970.

- [92] YAU, W. W., KIRKLAND, J. J., BLY, D. D., *Modern Size-Exclusion Chromatography – Practice of Gel-Permeation and Gel-Filtration Chromatography*, 1<sup>a</sup> ed., New York, John Wiley & Sons, 1979.
- [93] CHAMBERS, LI. G., “The Problem of Eigenvalues in Some Singular Homogeneous Volterra Integral Equations”, *Proceedings of the American Mathematical Society*, v. 42, n. 1, pp. 140-142, 1974.
- [94] NAYLOR, A. W., SELL, G. R., *Linear Operator Theory in Engineering and Science*, 1<sup>a</sup> ed., New York, Springer Verlag, 1982.
- [95] ISTRATESCU, V.I., *Fixed Point Theory – An Introduction*, 1<sup>a</sup> ed., Dordrecht, D. Reidel Publishing Company, 1981.
- [96] GRIFFEL, D. H., *Applied Functional Analysis*, 2<sup>a</sup> ed., New York, Dover, 2002.
- [97] KOHAUPT, L., "Differential Calculus for some p-norms of the fundamental matrix with applications", *Journal of Computational and Applied Mathematics*, v. 135, n. 1, pp. 1-21, 2001.
- [98] HU, G.-D., LIU, M., "The weighted logarithmic matrix norm and bounds of the matrix exponential", *Linear Algebra and its Applications* v. 390, n. 1, pp145-154, 2004.
- [99] DEKKER, K., VERWER, J. G., *Stability of Runge-Kutta Methods for Stiff Nonlinear Differential Equations*, 1<sup>a</sup> ed., Amsterdam, North-Holland, 1984.
- [100] KEMPTHORNE, O., FOLKS, L., *Probability, Statistics and Data Analysis*, 1<sup>a</sup> ed., Ames, The Iowa State University Press, 1971.
- [101] PIEGORSH, W. W., CASELLA, G., "The Existence of the First Negative Moment", *The American Statistician*, v. 39, n. 1, pp. 60-62, 1985.

- [102] KHURI, A., CASELLA, G., "The Existence of the First Negative Moment Revisited", *The American Statistician*, v. 56, n. 1, pp. 44-47, 2002.
- [103] APOSTOL, T. M., *Introduction to Analytic Number Theory*, 1<sup>a</sup> ed., New York, Spriger-Verlag, 1976.
- [104] EDWARDS, H. M., *Riemann's Zeta Function*, 1<sup>a</sup> ed., New York, Academic Press, 1974.
- [105] TITCHMARSH E. C., *The Theory of the Riemann Zeta-Function*, 2<sup>a</sup> ed., London, Oxford University Press, 1986.
- [106] HARDY, G. H., *Divergent Series*, 1<sup>a</sup> ed., London, Oxford University Press, 1973.
- [107] HARDY, G. H., RIESZ, M., *The General Theory of Dirichlet's Series*, 2<sup>a</sup> ed., New York, Stechert-Hafner Service Agency, 1964.
- [108] HAYNSWORTH, E. V., GOLDBERG, K., "Bernoulli and Euler Polynomials, Riemann Zeta Function", In: Abramowitz, M., Stegun, I. A. (eds.), *Handbook of Mathematical Functions*, 1<sup>a</sup> ed., Capítulo 23, Washington, Dover, 1964.
- [109] SPANIER, J., OLDHAM, K. B., *An Atlas of Functions*, 1<sup>a</sup> ed., New York, Hemisphere Publishing Corporation, 1987.
- [110] GRAHAM, R. L., KNUTH, D. E., PATASHNIK, O., *Matemática Concreta - Fundamentos para a Ciência da Computação*, 2<sup>a</sup> ed., Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos S. A., 1995.
- [111] SPIEß, J., "Some Identities Involving Harmonic Numbers", *Mathematics of Computation*, v. 55, n. 192, pp. 839-863, 1990.
- [112] BROMWICH, T. J. P.A., *An Introduction to the Theory of Infinite Series*, 2<sup>a</sup> ed., London, Macmillan and Company Limited, 1926.

- [113] GRADSHTEYN, I. S., RYZHIH, I. M., *Table of Integrals, Series and Products*, 4<sup>a</sup> ed., Academic Press, 1980.
- [114] JEFFREYS, H., *Asymptotic Approximations*, 1<sup>a</sup> ed., London, Oxford University Press, 1968.
- [115] HYSLOP, J. M., *Infinite Series*, 5<sup>a</sup> ed., Edinburgh, Oliver and Boyd, 1954.
- [116] ABRAMOWITZ, M., "Elementary Analytical Methods", In: Abramowitz, M., Stegun, I. A. (eds.), *Handbook of Mathematical Functions*, 1<sup>a</sup> ed., Capítulo 3, Washington, Dover, 1964.
- [117] SCHEID, F., *Schaum's Outline of Theory and Problems of Numerical Analysis*, 1<sup>a</sup> ed., New York, McGraw-Hill, 1968.
- [118] MADRAS, G., MCCOY, B. J., "Time Evolution to Similarity Solutions for Polymer Degradation", *AIChE Journal*, v. 44, n. 3, pp. 647-655, 1998.
- [119] SONDOW, J., WEISSTEIN, E. W., "Harmonic Number", *MathWorld - A Wolfram Web Resource*, <http://mathworld.wolfram.com/HarmonicNumber.html> (consultada em 11/03/2007).
- [120] WEISSTEIN, E. W., "Incomplete Gamma Function", *MathWorld - A Wolfram Web Resource*, <http://mathworld.wolfram.com/IncompleteGammaFunction.html> (consultada em 11/03/2007).

## APÊNDICE 1 - SOBRE A NORMA UTILIZADA NO CAPÍTULO 4

a) A Equação (4.20) representa uma norma

Neste caso,  $\mathbf{P}_i(t)$  é um vetor cujos elementos são funções do tempo. A norma do vetor  $\mathbf{P}_i(t)$  é dada por

$$\|\mathbf{P}_i(t)\| = \sup_{t \in J} \left| \sum_{k=1}^{NS} P_i^k(t) \right| \quad (\text{A1.1})$$

em que  $J$  é o intervalo de tempo de interesse.

**a1)** A norma é sempre um número não-negativo:  $\|\mathbf{P}_i(t)\| \geq 0$ .

Uma vez que o somatório na Equação (A1.1) é positivo, tem-se que o máximo deste no tempo também é um número positivo:

$$\left| \sum_{k=1}^{NS} P_i^k(t) \right| \geq 0 \Rightarrow \sup_{t \in J} \left| \sum_{k=1}^{NS} P_i^k(t) \right| \geq 0 \quad (\text{A1.2})$$

**a2)** A norma de um elemento é igual a zero se e somente se este é o elemento nulo do espaço:  $\|\mathbf{P}_i(t)\| = 0 \Leftrightarrow \mathbf{P}_i(t) = \mathbf{0}$ .

Para o elemento nulo, tem-se que

$$\mathbf{P}_i(t) = \mathbf{0} \Rightarrow P_i^k(t) = 0 \quad \forall k, t \quad (\text{A1.3})$$

Assim, para este vetor nulo,  $\left| \sum_{k=1}^{NS} P_i^k(t) \right| = 0 \quad \forall t$ . Deste modo,

$$\sup_{t \in J} \left| \sum_{k=1}^{NS} P_i^k(t) \right| = \|\mathbf{P}_i(t)\| = 0 \quad (\text{A1.4})$$

Por outro lado, se  $\|\mathbf{P}_i(t)\| = 0$  então  $\sup_{t \in J} \left| \sum_{k=1}^{NS} P_i^k(t) \right| = 0$ . Isto significa que

$\left| \sum_{k=1}^{NS} P_i^k(t) \right| = 0 \quad \forall t$ , o que implica  $\sum_{k=1}^{NS} P_i^k(t) = 0 \quad \forall t$ . Uma vez que esta é uma soma de módulos, será nula somente se  $P_i^k(t) = 0 \quad \forall k, t$ , e isto implica  $\mathbf{P}_i(t) = \mathbf{0} \quad \forall t$ .

**a3)** A norma de um múltiplo do vetor é o múltiplo de sua norma:  $\|\beta \mathbf{P}_i(t)\| = \beta \|\mathbf{P}_i(t)\|$ .

Segundo a definição da norma, pode-se mostrar que

$$\begin{aligned} \|\beta \mathbf{P}_i(t)\| &= \sup_{t \in J} \left| \sum_{k=1}^{NS} \beta P_i^k(t) \right| = \sup_{t \in J} \left| \beta \sum_{k=1}^{NS} P_i^k(t) \right| \\ &= \beta \sup_{t \in J} \left| \sum_{k=1}^{NS} P_i^k(t) \right| = \beta \|\mathbf{P}_i(t)\| \end{aligned} \quad (\text{A1.5})$$

**a4)** Desigualdade triangular:  $\|\mathbf{P}_i(t) + \mathbf{P}_j(t)\| \leq \|\mathbf{P}_i(t)\| + \|\mathbf{P}_j(t)\|$ .

Através da definição da norma e das propriedades da função módulo, é possível obter as desigualdades:

$$\begin{aligned} \|\mathbf{P}_i(t) + \mathbf{P}_j(t)\| &= \sup_{t \in J} \left| \sum_{k=1}^{NS} P_i^k(t) + P_j^k(t) \right| \\ &\leq \sup_{t \in J} \left| \sum_{k=1}^{NS} P_i^k(t) + \sum_{k=1}^{NS} P_j^k(t) \right| \\ &\leq \sup_{t \in J} \left[ \left| \sum_{k=1}^{NS} P_i^k(t) \right| + \left| \sum_{k=1}^{NS} P_j^k(t) \right| \right] \\ &\leq \sup_{t \in J} \left| \sum_{k=1}^{NS} P_i^k(t) \right| + \sup_{t \in J} \left| \sum_{k=1}^{NS} P_j^k(t) \right| = \|\mathbf{P}_i(t)\| + \|\mathbf{P}_j(t)\| \end{aligned} \quad (\text{A1.6})$$

*b) O espaço considerado é completo*

O espaço de vetores cujos  $NS$  elementos variam continuamente com o tempo  $t$  para todo  $i$ , com norma definida por

$$\|P_i(t)\| = \sup_{t \in J} \left| \sum_{k=1}^{NS} P_i^k(t) \right| \quad (\text{A1.7})$$

é completo.

Seja  $(Q_i)$  uma seqüência de Cauchy neste espaço. Então, para um número  $N$  há dois elementos desta seqüência  $Q_i$  e  $Q_j$ , tais que  $i, j > N$  e

$$d(Q_i(t), Q_j(t)) = \|Q_i(t) - Q_j(t)\| = \sup_{t \in J} \left| \sum_{k=1}^{NS} Q_i^k(t) - Q_j^k(t) \right| < \varepsilon \quad (\text{A1.8})$$

Então, para qualquer  $t_0 \in J$ ,

$$\left| \sum_{k=1}^{NS} Q_i^k(t_0) - Q_j^k(t_0) \right| < \varepsilon \quad (\text{A1.9})$$

A Equação (A1.9) pode ser reescrita como

$$\|Q_i - Q_j\|_1 < \varepsilon \quad (\text{A1.10})$$

em que  $\|\bullet\|_1$  representa a "norma 1" usual para vetores em  $R^{NS}$ . Pode-se concluir que  $(Q_i(t_0))$  é uma seqüência de Cauchy de vetores em  $R^{NS}$  quando se usa esta norma, e  $(Q_i(t_0))$  converge para um limite  $Q(t_0)$  se  $i \rightarrow \infty$ , porque  $R^{NS}$  é um espaço completo, com a métrica induzida definida por  $d(Q_i, Q_j) = \|Q_i - Q_j\|_1$ .

Seja  $t$  um valor qualquer de tempo. Se  $j \rightarrow \infty$  na Equação (A1.10),

$$\sup_{t \in J} \left| \sum_{k=1}^{NS} Q_i^k - Q^k \right| < \varepsilon. \quad (\text{A1.11})$$



Então, para todo  $t \in J$ ,

$$\left| \sum_{k=1}^{NS} Q_i^k - Q^k \right| < \varepsilon. \quad (\text{A1.12})$$

Para cada elemento  $Q_j^k$  do vetor,

$$|Q_i^k - Q^k| < \varepsilon(k) \quad \forall t. \quad (\text{A1.13})$$

em que  $\varepsilon(k)$  depende do elemento  $k$  e é tal que

$$\varepsilon(1) + \dots + \varepsilon(k) + \dots + \varepsilon(NS) \leq \varepsilon \quad (\text{A1.14})$$

A Equação (A1.13) denota que  $Q_j^k(t) \rightarrow Q^k(t)$  uniformemente. Então, uma vez que  $Q_j^k$  é uma função contínua, o limite  $Q^k$  é também uma função contínua, e o limite  $Q$  é um vetor cujos elementos variam continuamente com o tempo. Então, uma vez que  $Q$  pertence ao espaço que está sendo considerado, este é um espaço completo.

APÊNDICE 2 – SOBRE OS SOMATÓRIOS LOGARÍTMICOS NO CAPÍTULO 5

A2.1 - Aproximação para o somatório  $\sum_{i=1}^{\infty} H_i P_i$

Neste somatório,  $H_i$  é um número harmônico e  $P_i$  é a quantidade de cadeias de polímero de tamanho  $i$ . Considera-se que a aproximação para o somatório será feita ao se admitir que  $P_i$  obedece a uma distribuição mais simples e conhecida, como a distribuição de Schulz-Flory ou a de Poisson. A Tabela (A2.1) mostra a relação dos momentos  $\lambda_0$  e  $\lambda_1$  com os parâmetros destas distribuições.

Tabela (A2.1) – Momentos de ordem zero e um em função dos parâmetros das distribuições de Schulz-Flory e Poisson [4, 29].

<b>Distribuição</b>	$\lambda_0$	$\lambda_1$
Schulz-Flory: $P_i = P_{tot} q^{i-1} (1-q)$	$\lambda_0 = P_{tot}$	$\lambda_1 = \frac{\lambda_0}{(1-q)}$
Poisson: $P_i(\tau) = P_{tot} \frac{\exp(-\tau) \tau^{i-1}}{(i-1)!}$	$\lambda_0 = P_{tot}$	$\lambda_1 = P_{tot} (1 + \tau)$

Para a distribuição de Schulz-Flory, tem-se que [111, 115]

$$\begin{aligned}
 \sum_{i=1}^{\infty} H_i P_i &= \frac{(1-q)\lambda_0}{q} \sum_{i=1}^{\infty} H_i q^i \\
 &= \frac{(1-q)\lambda_0}{q} \left[ \frac{-\ln(1-q)}{(1-q)} \right] \\
 &= \frac{\lambda_0}{q} \ln\left(\frac{\lambda_1}{\lambda_0}\right) = \frac{\lambda_0 \lambda_1}{\lambda_1 - \lambda_0} \ln\left(\frac{\lambda_1}{\lambda_0}\right)
 \end{aligned}
 \tag{A2.1}$$

Quando  $q$  se aproxima de 1, este somatório se aproxima da expressão

$$\lambda_0 \ln\left(\frac{\lambda_1}{\lambda_0}\right) = \lambda_0 \ln(\bar{i}_n), \quad (\text{A2.2})$$

em que  $\bar{i}_n$  é o tamanho de cadeia médio por número. No problema de degradação,  $\lambda_0 \rightarrow \lambda_1$  para  $\tau \rightarrow \infty$ . A expressão na Equação (A2.2) não está definida neste caso, mas quando  $\lambda_0$  se aproxima de  $\lambda_1$ , a expressão na Equação (A2.1) tende a  $\lambda_1$ , se é aplicada a regra de L'Hopital. No entanto,

$$\lim_{\lambda_0 \rightarrow \lambda_1} \left[ \lambda_0 \ln\left(\frac{\lambda_1}{\lambda_0}\right) \right] = 0. \quad (\text{A2.3})$$

ou seja, a expressão da Equação (A2.3) tende a zero conforme  $\lambda_0 \rightarrow \lambda_1$ . Como se deseja que a aproximação para  $\sum_{i=1}^{\infty} H_i P_i$  seja condizente também com as equações dos momentos, é conveniente se utilizar uma forma modificada da aproximação da Equação (A2.2), que não envolva formas indeterminadas para  $\tau \rightarrow \infty$ . Uma forma modificada pode ser encontrada ao se examinar o somatório  $\sum_{i=1}^{\infty} H_i P_i$  com  $P_i$  dada pela distribuição de Poisson.

Para a distribuição de Poisson, tem-se

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{\infty} H_i P_i &= P_{tot} e^{-\tau} \sum_{i=1}^{\infty} H_i \frac{\tau^{i-1}}{(i-1)!} \\ &= P_{tot} e^{-\tau} \sum_{i=1}^{\infty} \left( H_{i-1} + \frac{1}{i} \right) \frac{\tau^{i-1}}{(i-1)!} \\ &= P_{tot} e^{-\tau} \left[ \sum_{i=1}^{\infty} H_{i-1} \frac{\tau^{i-1}}{(i-1)!} + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\tau^{i-1}}{i (i-1)!} \right] \end{aligned} \quad (\text{A2.4})$$

O primeiro dos somatórios que aparecem ao final da Equação (A2.4) pode ser escrito na forma [119]

$$\sum_{i=1}^{\infty} H_{i-1} \frac{\tau^{i-1}}{(i-1)!} = \sum_{i=0}^{\infty} H_i \frac{\tau^i}{i!} = e^{\tau} [\ln(\tau) + \Gamma(0, \tau) + \gamma] \quad (\text{A2.5})$$

em que  $\gamma$  é a constante de Euler e  $\Gamma(0, \tau)$  é a função gama incompleta, definida por [120]

$$\Gamma(a, x) = \int_x^{\infty} t^{a-1} e^{-t} dt \quad (\text{A2.6})$$

O segundo somatório ao final da Equação (A2.4) é equivalente à função

$$\sum_{i=1}^{\infty} \frac{\tau^{i-1}}{i(i-1)!} = \frac{1}{\tau} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\tau^i}{i!} = \frac{1}{\tau} (e^{\tau} - 1). \quad (\text{A2.7})$$

Para a distribuição de Poisson,

$$\sum_{i=1}^{\infty} H_i P_i = P_{tot} e^{-\tau} \left\{ e^{\tau} [\ln(\tau) + \Gamma(0, \tau) + \gamma] + \frac{1}{\tau} [e^{\tau} - 1] \right\} \quad (\text{A2.8})$$

Pelos valores de  $\lambda_0$  e  $\lambda_1$  da distribuição de Poisson, na Tabela (A2.1), pode-se dizer que

$$\tau = \frac{\lambda_1}{\lambda_0} - 1, \quad (\text{A2.9})$$

ou seja, que  $\tau$  é igual a  $\bar{i}_n - 1$ . Com isto, a Equação (A2.4) pode ser reescrita em termos dos momentos, isto é,

$$\sum_{i=1}^{\infty} H_i P_i = \lambda_0 \left[ \ln \left( \frac{\lambda_1}{\lambda_0} - 1 \right) + \Gamma(0, \tau) + \gamma + \frac{1 - e^{-\left(\frac{\lambda_1}{\lambda_0} - 1\right)}}{\lambda_1/\lambda_0 - 1} \right], \quad (\text{A2.10})$$

em que  $\gamma$  é a constante de Euler, que tem o valor  $\gamma = 0.57721566\dots$ . A função no lado direito da Equação (A2.10) não está definida em  $\tau = 0$ , uma vez que

$$\lim_{\lambda_0 \rightarrow \lambda_1} \ln\left(\frac{\lambda_1}{\lambda_0} - 1\right) = -\infty; \quad \lim_{\lambda_0 \rightarrow \lambda_1} \Gamma(0, \tau) = +\infty. \quad (\text{A2.11})$$

O valor da função gama incompleta  $\Gamma(0, \tau)$  é pequeno para valores de  $\tau$  maiores do que 1, como aqueles mostrados na Tabela (A2.2).

Tabela (A2.2): função  $\Gamma(0, \tau)$  para alguns valores de  $\tau$ .

$\tau$	$\Gamma(0, \tau)$
1	$\approx 0.22$
10	$\approx 0.42 \times 10^{-5}$
100	$\approx 0.37 \times 10^{-45}$

Se  $\bar{i}_n = \lambda_1/\lambda_0 \gg 1$ , tem-se que  $\tau \gg 0$ , e a Equação (A2.10) pode ser aproximada por

$$\sum_{i=1}^{\infty} H_i P_i \approx \lambda_0 \left[ \ln\left(\frac{\lambda_1}{\lambda_0}\right) + \gamma \right], \quad (\text{A2.12})$$

Para que a aproximação do somatório  $\sum_{i=1}^{\infty} H_i P_i$  tenda a um dos momentos quando  $\lambda_0 \rightarrow \lambda_1$ , utilizar-se-á a seguinte aproximação para este somatório no problema de degradação:

$$\sum_{i=1}^{\infty} H_i P_i \approx \lambda_0 \left[ \ln\left(\frac{\lambda_1}{\lambda_0}\right) + 1 \right]. \quad (\text{A2.13})$$

Pode-se, então, pensar a aproximação para  $\sum_{i=1}^{\infty} H_i P_i$  como a multiplicação de um "número harmônico médio" por  $\lambda_0$ , uma vez que

$$\sum_{i=1}^{\infty} H_i P_i = \overline{H_i} \sum_{i=1}^{\infty} P_i = \overline{H_i} \lambda_0. \quad (\text{A2.14})$$

Para a distribuição de Schulz-Flory com  $q$  próximo de 1 e para distribuição de Poisson com  $\tau \gg 0$ , este "número harmônico médio" é, aproximadamente, o logaritmo do tamanho de cadeia médio por número mais um. Deve-se salientar que as expressões das Equações (A2.2) e (A2.14) são válidas quando o peso molecular médio do polímero é alto, ou seja, no início da degradação.

### A2.2 – Aproximação para o somatório $\sum_{i=1}^{\infty} i \ln(i) \frac{\partial P_i}{\partial \tau}$

A equação para um momento de ordem  $c$  no problema de degradação de polímeros, em que  $c$  não é inteiro, é dada por

$$\frac{d\lambda_c}{d\tau} = 2 \sum_{i=1}^{\infty} H_i^{(-c)} P_i - \lambda_{c+1} - \lambda_c \quad (\text{A2.15})$$

Assim como os números harmônicos de ordens inteiras,  $H_i^{(-c)}$  pode ser aproximado por uma série de Euler-Maclaurin:

$$H_i^{(-c)} = \sum_{i=1}^{\infty} i^c \approx \frac{1}{c+1} i^{c+1} + \frac{1}{2} i^c + \frac{c}{12} i^{c-1} + \left( \frac{1}{2} - \frac{1}{c+1} - \frac{c}{12} \right) + O(i^{c-3}) \quad (\text{A2.16})$$

Nota-se que  $H_1^{(-c)} = 1$  é bem representado pela expressão acima. Ao se substituir a Equação (A2.16) na Equação (A2.15), a equação para o momento  $\lambda_c$  fica

$$\frac{d\lambda_c}{d\tau} \approx \left(\frac{1-c}{1+c}\right) \lambda_{c+1} - \left(\frac{1-c}{1+c}\right) \lambda_0 + \frac{c}{6} (\lambda_{c-1} - \lambda_0). \quad (\text{A2.17})$$

Quando  $c = 0$ , por exemplo, a Equação (A2.17) se reduz à equação para o momento  $\lambda_0$ , ou seja,

$$\frac{d\lambda_0}{d\tau} = \lambda_1 - \lambda_0. \quad (\text{A2.18})$$

Se a Equação (A2.17) é utilizada para calcular o momento  $\lambda_{c+1}$ , tem-se que

$$\lambda_{c+1} \approx \left(\frac{1+c}{1-c}\right) \frac{d\lambda_c}{d\tau} + \lambda_0 - \frac{c}{6} \left(\frac{1+c}{1-c}\right) (\lambda_{c-1} - \lambda_0). \quad (\text{A2.19})$$

O objetivo de escrever a Equação (A2.19) nesta forma é analisar o limite de seu lado direito quando  $c \rightarrow 1$ , ou seja,

$$\lim_{c \rightarrow 1} \lambda_{c+1} \approx \lim_{c \rightarrow 1} \left[ \left(\frac{1+c}{1-c}\right) \frac{d\lambda_c}{d\tau} \right] + \lim_{c \rightarrow 1} \lambda_0 - \lim_{c \rightarrow 1} \left[ \frac{c}{6} \left(\frac{1+c}{1-c}\right) (\lambda_{c-1} - \lambda_0) \right]. \quad (\text{A2.20})$$

O primeiro e o terceiro termos do lado direito da Equação (A2.20) representam limites com a forma indeterminada  $0/0$ , uma vez que se sabe que

$$\frac{d\lambda_1}{d\tau} = 0; \quad \lim_{c \rightarrow 1} (\lambda_{c-1} - \lambda_0) = 0. \quad (\text{A2.21})$$

Estas indeterminações podem ser eliminadas com a utilização da regra de L'Hopital. Para isto, é necessário o cômputo das derivadas do momento  $\lambda_c$  e de sua derivada temporal (agora denotada por  $\partial\lambda_c/\partial\tau$ ) em relação à variável  $c$ :

$$\frac{\partial\lambda_c}{\partial c} = \frac{\partial}{\partial c} \sum_{i=1}^{\infty} i^c P_i = \sum_{i=1}^{\infty} i^c \ln(i) P_i; \quad (\text{A2.22})$$

$$\frac{\partial}{\partial c} \left( \frac{\partial \lambda_c}{\partial \tau} \right) = \frac{\partial}{\partial c} \sum_{i=1}^{\infty} i^c \frac{\partial P_i}{\partial \tau} = \sum_{i=1}^{\infty} i^c \ln(i) \frac{\partial P_i}{\partial \tau}$$

A aplicação da regra de L'Hopital aos limites da Equação (A2.20) resulta em

$$\begin{aligned} \lim_{c \rightarrow 1} \lambda_{c+1} &\approx \lim_{c \rightarrow 1} \frac{\left[ (1+c) \frac{\partial}{\partial c} \left( \frac{\partial \lambda_c}{\partial \tau} \right) + \frac{\partial \lambda_c}{\partial \tau} \right]}{-1} \\ &+ \lambda_0 - \frac{1}{6} \lim_{c \rightarrow 1} \frac{\left[ c(1+c) \frac{\partial}{\partial c} (\lambda_{c-1} - \lambda_0) + (2c+1)(\lambda_{c-1} - \lambda_0) \right]}{-1} \end{aligned} \quad (\text{A2.23})$$

Ao se substituírem as derivadas da Equação (A2.22) na Equação (A2.23), obtém-se, para o limite de  $\lambda_{c+1}$ , a expressão

$$\begin{aligned} \lim_{c \rightarrow 1} \lambda_{c+1} &\approx - \lim_{c \rightarrow 1} \left[ (1+c) \sum_{i=1}^{\infty} i^c \ln(i) \frac{\partial P_i}{\partial \tau} \right] - \lim_{c \rightarrow 1} \frac{\partial \lambda_c}{\partial \tau} \\ &+ \lambda_0 + \frac{1}{6} \lim_{c \rightarrow 1} \left[ c(1+c) \sum_{i=1}^{\infty} i^{c-1} \ln(i) P_i \right] + \frac{1}{6} \lim_{c \rightarrow 1} [(2c+1)(\lambda_{c-1} - \lambda_0)] \end{aligned} \quad (\text{A2.24})$$

Fazendo-se  $c \rightarrow 1$  na Equação (A2.24),

$$\lambda_2 \approx \lambda_0 - \frac{\partial \lambda_1}{\partial \tau} - 2 \sum_{i=1}^{\infty} i \ln(i) \frac{\partial P_i}{\partial \tau} + \frac{1}{3} \sum_{i=1}^{\infty} \ln(i) P_i. \quad (\text{A2.25})$$

**A2.3 – Expressão para os somatórios  $\sum_{i=1}^{\infty} \ln(i) P_i$  e  $\sum_{i=1}^{\infty} i \ln(i) \frac{\partial P_i}{\partial \tau}$  em termos dos momentos**

Assim como na equação para o momento  $\lambda_{(-1)}$ , a Equação (A2.25) apresenta dois somatórios que envolvem logaritmos, os quais não são prontamente exprimíveis em função dos momentos utilizados. Sendo assim, é preciso obter aproximações para



estes somatórios. O termo  $\sum_{i=1}^{\infty} i \ln(i) \frac{\partial P_i}{\partial \tau}$ , no lado direito da Equação (A2.25), pode ser reescrito como

$$\sum_{i=1}^{\infty} i \ln(i) \frac{\partial P_i}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial \tau} \sum_{i=1}^{\infty} i \ln(i) P_i, \quad (\text{A2.26})$$

ou seja, nota-se que ele representa a derivada temporal de um “momento logarítmico”. Uma vez que

$$\ln(i) > 1, \quad i > 3, \quad (\text{A2.27})$$

espera-se que o momento logarítmico da Equação (A2.26) obedeça às desigualdades

$$\lambda_1 < \sum_{i=1}^{\infty} i \ln(i) P_i < \lambda_2, \quad (\text{A2.28})$$

o que não se verificaria somente se o polímero possuísse um tamanho de cadeia médio muito baixo. Portanto, espera-se também que a derivada deste momento logarítmico da Equação (A2.26) seja negativa, conforme a Figura (A2.1).

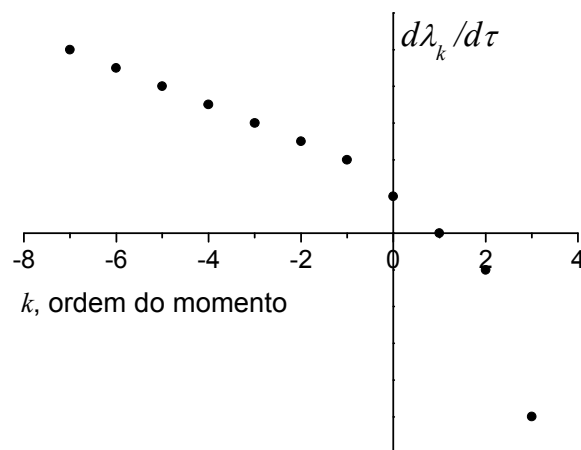


Figura (A2.1) – Variação da derivada temporal dos momentos com a ordem destes no problema de degradação da Equação (5.25).

Não existe uma aproximação para  $\ln(i)$  que seja satisfatória para domínios extensos de  $i$ . Portanto, o momento logarítmico da Equação (A2.26) deve ser estimado através de outra maneira. Pode-se considerar, por exemplo, que este somatório é idêntico ao que seria obtido se  $P_i$  obedecesse a uma distribuição de Schulz-Flory, ou seja,

$$\sum_{i=1}^{\infty} i \ln(i) P_i = \sum_{i=1}^{\infty} i \ln(i) P_{tot} (1-q) q^{i-1} = \frac{P_{tot} (1-q)}{q} \sum_{i=1}^{\infty} i \ln(i) q^i. \quad (\text{A2.29})$$

Se o somatório for aproximado segundo a Equação (A2.29), introduzir-se-á uma forma funcional para que ocorra o fechamento dos momentos. Contudo, esta forma funcional é utilizada somente na aproximação de certos somatórios, e não dos momentos da distribuição.

Não foi encontrada uma expressão analítica fechada para o último somatório. Porém, é possível aproximá-lo pela fórmula de Euler-Maclaurin:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{\infty} i \ln(i) q^i \approx & \left[ \frac{1-\gamma - \ln(-\ln(q))}{\ln^2(q)} \right] - 0.1654 - \ln(q)(-0.03045) \\ & - \frac{1}{2} \ln^2(q)(0.005379) + O(\ln^2(q)) \end{aligned} \quad (\text{A2.30})$$

Logo, foi encontrada uma expressão que aproxima, a partir da distribuição de Schulz-Flory, o momento logarítmico da Equação (A2.26). Como, para esta distribuição tem-se

$$q = 1 - \frac{\lambda_0}{\lambda_1}, \quad (\text{A2.31})$$

a aproximação para o somatório em questão fica

$$\sum_{i=1}^{\infty} i \ln(i) P_i \approx P_{tot} \frac{(1-q)}{q} \sum_{i=1}^{\infty} i \ln(i) q^i \approx \frac{\lambda_0^2}{\lambda_1 - \lambda_0} \left[ \frac{1 - \gamma - \ln\left(-\ln\left(1 - \frac{\lambda_0}{\lambda_1}\right)\right)}{\ln^2\left(1 - \frac{\lambda_0}{\lambda_1}\right)} \right. \\ \left. - 0.1654 + (0.03045) \ln\left(1 - \frac{\lambda_0}{\lambda_1}\right) - \frac{1}{2} (0.005379) \ln^2\left(1 - \frac{\lambda_0}{\lambda_1}\right) \right] \quad (\text{A2.32})$$

Um dos termos da aproximação para o momento  $\lambda_2$  envolve a derivada do momento logarímico da Equação (A2.32), que é, como  $\lambda_0$  e  $\lambda_1$  são funções de  $\tau$  no problema de degradação, dada por

$$\sum_{i=1}^{\infty} i \ln(i) \frac{\partial P_i}{\partial \tau} \approx \frac{\frac{\partial \lambda_0}{\partial \tau} (1-q) f(\tau)}{q} - \frac{\lambda_0 \frac{\partial q}{\partial \tau} f(\tau)}{q} - \frac{\lambda_0 (1-q) \frac{\partial q}{\partial \tau} f(\tau)}{q^2} + \\ + \frac{\lambda_0 (1-q)}{q} \left[ -\frac{\frac{\partial q}{\partial \tau}}{q \ln^3(q)} - \frac{1 - \gamma - \ln(-\ln(q)) \frac{\partial q}{\partial \tau}}{q \ln^3(q)} + \frac{0.03045 \frac{\partial q}{\partial \tau}}{q} - \frac{0.005379 \ln(q) \frac{\partial q}{\partial \tau}}{q} \right] \quad (\text{A2.33})$$

$$\text{em que } q = 1 - \frac{\lambda_0(\tau)}{\lambda_1(\tau)};$$

$$f(\tau) = \left\{ \frac{1 - \gamma - \ln(-\ln(q))}{\ln^2(q)} + 0.1654 + 0.03045 \ln(q) - 0.002689 \ln^2(q) \right\}.$$

#### **A2.4 – Aproximação para o somatório $\sum_{i=1}^{\infty} \ln(i) P_i$**

Este somatório é relacionado ao somatório  $\sum_{i=1}^{\infty} H_i P_i$ , uma vez que, conforme a Tabela (5.2),

$$H_i = \ln(i) + \gamma + \frac{1}{2i} - \frac{1}{12i^2} + \frac{1}{120i^4} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{i^6}\right). \quad (\text{A2.34})$$

Ao se considerar

$$H_i \approx \ln(i) + \gamma \Rightarrow \ln(i) \approx H_i - \gamma, \quad (\text{A2.35})$$

O somatório em questão fica

$$\sum_{i=1}^{\infty} \ln(i) P_i \approx \sum_{i=1}^{\infty} H_i P_i - \gamma \lambda_0, \quad (\text{A2.36})$$

sendo que o somatório  $\sum_{i=1}^{\infty} H_i P_i$  foi aproximado pela expressão na Equação (A2.13).

Portanto, tem-se que

$$\sum_{i=1}^{\infty} \ln(i) P_i \approx \lambda_0 \left[ \ln\left(\frac{\lambda_1}{\lambda_0}\right) + (1 - \gamma) \right]. \quad (\text{A2.37})$$