

# Otimização do Rendimento de Polímeros Satisfazendo Determinadas Propriedades Mediante Análise de Regressão e Otimização Discreta

**Patrícia Fernanda Doern de Almeida<sup>a</sup>, Rubén Panta Pazos<sup>b</sup>**

Departamento de Matemática, UNISC,  
Av Independência, 2293,  
96815-900, Santa Cruz do Sul, RS.  
e-mail: a.: [patriciaa@mx2.unisc.br](mailto:patriciaa@mx2.unisc.br), b. [rpp@impa.br](mailto:rpp@impa.br)

**Geraldo Lopes Crossetti**

Departamento de Física e Química, UNISC,  
Av Independência, 2293,  
96815-900, Santa Cruz do Sul, RS.  
[geraldoc@unisc.br](mailto:geraldoc@unisc.br)

Este trabalho faz parte do estudo da cinética de polimerização dos sistemas catalíticos formados pelos complexos diimínicos de níquel, ativados por metilaluminoxano na polimerização de eteno, caracterizando os produtos da polimerização e visando relacionar as propriedades finais dos polímeros com as condições do processo de polimerização. Os dados experimentais são modelados buscando estabelecer as condições ótimas de polimerização, e otimizando a atividade do sistema e as propriedades do material polimérico. A modelagem do processo de catalização dos polímeros apresenta diversos problemas que podem ser resolvidos parcialmente com diversos métodos matemáticos de análise.

Desenvolver novos materiais poliméricos implica num grande número de testes e caracterizações para determinar quais as condições de processo necessárias para produzir um polímero com as características desejadas. O uso de modelos matemáticos que relacionam as características finais dos polímeros com as condições de polimerização pode simplificar esse processo. Essa abordagem de relacionar as condições de processo com as propriedades finais do polímero é recente<sup>1,2</sup>. Este trabalho utiliza modelos matemáticos empíricos para descrever a variação do peso molecular em função das condições de polimerização, dos polietilenos obtidos com o sistema catalítico.

Apresentamos um modelo determinista baseado na análise de regressão do peso molecular e do rendimento, visando encontrar o polímero de máximo rendimento que satisfaz determinado peso molecular. O esquema é o seguinte:

1. Análise de correlação<sup>4</sup> entre diversas variáveis preditoras e outras variáveis dependentes: Al, Ni, T (temperatura), P (pressão), além de Atividade (Ativ), Rendimento (M) ou Peso Molecular (PM), respectivamente.

2. Análise de regressão multivariada<sup>3</sup> (multilinear, fatorial e quadrática) de M e PM em

relação às variáveis preditoras. Desta forma são obtidas duas classes de modelos.

3. Sejam : 
$$\begin{cases} PM = f(T, P, Al/Ni) \\ M = g(T, P, Al/Ni) \end{cases}$$
 as duas

funções regressivas obtidas. O problema de encontrar o máximo rendimento para um peso molecular determinado  $PM_0$  formula-se como um problema de otimização com vínculo:

$$\begin{aligned} \max \{M(T, P, Al/Ni)\} \\ f(T, P, Al/Ni) = PM_0 \end{aligned} \quad (1)$$

4. Para resolver (1) aplicam-se dois métodos, um é o de multiplicadores de Lagrange supondo que as variáveis preditoras são contínuas, além do método de otimização discreta da busca do gradiente.

Para aplicar o esquema anterior foram utilizados o sistema de computação algébrica Maple e a planilha eletrônica Excel. Na Fig. 1 aparece o gráfico da matriz de correlação obtida com Maple.

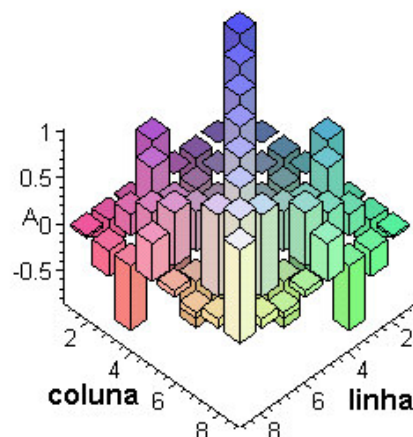


Fig. 1. Matriz de correlação das variáveis preditoras e dependentes ( gráfico obtido com Maple).

Com a planilha eletrônica Excel estudaram-se diversos modelos de regressão multivariada para o peso molecular e a massa polimérica, entre eles os modelos linear, fatorial e quadrático. Na Fig. 2 reproduzimos os resultados de um modelo quadrático para a massa.

RESUMO DOS RESULTADOS DA REGRESSÃO QUADRÁTICA PARCIAL M = f(TC,AlNi,P)								
Estatística de regressão:								
R múltiplo	0,99992003							
R-Quadrado	0,99994005							
R-quadrado ajustado:	0,99993621							
Erro padrão	0,01040633							
Observações	9							
ANOVA								
	gl	SS	MS	F	F de significação			
Regressão	6	13,586247	2,264377	20901,9	4,7841E-05			
Resíduo	2	0,0002167	0,000108					
Total	8	13,586464						
Coeficientes, Erro padrão, Stat t, valor-P, 99% inferiores, 99% superiores, Inferior 95,0%, Superior 95,0%								
Interseção	41,7913722	0,2263747	184,612	2,0E-05	40,81735988	42,76538449	40,81735988	42,76538449
Variável TC	-0,4377024	0,0024269	-180,365	3,1E-05	-0,446143672	-0,42726065	-0,44614367	-0,42726065
Variável AlNi	-0,2979527	0,0015967	-179,618	3,1E-05	-0,304953746	-0,290437656	-0,30495375	-0,290437656
Variável TC^2	-0,0008988	1,55E-05	-57,3933	0,0003	-0,000956503	-0,000823091	-0,00095655	-0,000823091
Variável (AlNi)^2	0,00037054	2,162E-06	171,405	3,4E-05	0,000361235	0,000379638	0,000361235	0,000379638
Variável TC*(AlNi)	0,00153902	8,091E-06	180,207	2,9E-05	0,001504206	0,001573634	0,001504206	0,001573634
Variável P	5,6214245	0,0267119	210,449	2,8E-05	5,506493974	5,736355034	5,506493974	5,736355034

Fig. 2. Resultados de um modelo de regressão multivariada da massa polimérica.

O trabalho está organizado da forma seguinte. A parte introdutória é formulada na seção 1, indicando o estado-de-arte do problema. Na seção 2 damos a análise estatística dos dados na medida de obter modelos regressivos tipo fatorial e quadrático para o peso molecular e o rendimento. Depois, na seção 3 formula-se o problema de otimização, envolvendo a técnica de multiplicadores de Lagrange e o método da busca do gradiente como um problema de otimização discreta. Além da planilha eletrônica Excel, que permite uma análise de regressão muito completa, foi utilizado o sistema de computação algébrica Maple, que permite uma análise de regressão muito eficiente do ponto de vista computacional e gráfico.

## Referências

1. NELE, M.; SAYER, C. e PINTO, J. C. "Computation of Molecular Weight Distributions by Polynomial Approximation with Complete Adaptation Procedures", *Macromolecular Theory and Simulations*, vol. **8**, nº 3, 199-213, 1999.
2. NELE, M. e Pinto, J. C. J. Appl. Polym. 2000, 77, 443.
3. AFIFI, Abdelmonem, CLARK, Virginia A. and MAY Susanne, *Computer-Aided Multivariate Analysis*, Chapman and Hall, CRC, Boca Raton, FL, USA, 2000.
4. JOBSON, J.D., *Applied Multivariate Data Analysis*, Vol 1: Regression and Experimental Design, Springer Verlag, New York, 1992.