DENNIS CHICOMA LARA

MONITORAMENTO EM LINHA DE REAÇÕES DE
COPOLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO DE ACETATO DE VINILA E
ACRILATO DE BUTILA EM UM REATOR CONTINUO PULSADO DE
PRATOS PERFURADOS USANDO ESPECTROSCOPIA NIR

São Paulo

2009

DENNIS CHICOMA LARA

MONITORAMENTO EM LINHA DE REAÇÕES DE
COPOLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO DE ACETATO DE VINILA E
ACRILATO DE BUTILA EM UM REATOR CONTINUO PULSADO DE
PRATOS PERFURADOS USANDO ESPECTROSCOPIA NIR

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para a obtenção
do Título de Doutor em Engenharia

Área de Concentração:
Engenharia Química.

Orientador:
Prof. Dr. Reinaldo Giudici.

São Paulo
2009

FICHA CATALOGRÁFICA

Chicoma Lara, Dennis

**Monitoramento em linha de reações de copolimerização em emulsão de acetato de vinila e acrilato de butila em um reator contínuo pulsado de pratos perfurados usando espectroscopia NIR / D. Chicoma Lara. -- São Paulo, 2009.
230 p.**

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1. Polimerização 2. Espectroscopia 3. Infravermelho 4. Monitoramento 5. Processos químicos I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II. t.

DEDICATÓRIA

A Deus e a minha Família.

A Patrícia.

A Augusto Ch. P.[†]

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela bolsa e pelos recursos de reserva técnica que tornaram possível a realização desse trabalho.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pelo suporte financeiro que possibilitou o projeto e a execução de adaptação física da unidade experimental utilizada, assim como também, pela ajuda fornecida nos congressos nacionais e internacionais participados.

À BASF Brasil pelo fornecimento dos monômeros.

A Andréa de Castro Andrade e Alessandro Rampasso, integrantes da Bruker do Brasil pela assistência técnica com o espectrômetro NIR.

A Maria do Carmo Neves pela amizade e apoio administrativo.

A meus amigos Antônio Sallarés, Verônica Carranza, Leandro Gonçalves e Carlos Valdez pela ajuda fornecida no desenvolvimento de algumas reações.

A meus amigos Luis, Luchin, Marcos, Jorge, Carlitos, Andrés e ao LSCP (B21) pela amizade brindada.

À Prof^a. Cláudia Sayer pela imensa ajuda, colaboração e paciência no desenvolvimento do trabalho.

Ao Prof. Reinaldo Giudici pela sua grande ajuda, atenção, paciência e disponibilidade demonstrada ao longo deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho estudou-se a viabilidade e sensibilidade do monitoramento em linha, utilizando a espectroscopia NIR, da evolução das concentrações dos monômeros e do polímero, e do tamanho médio das partículas, em processo de copolimerização de acetato de vinila e acrilato de butila em emulsão ao longo das seções de um reator contínuo pulsado de pratos perfurados. Para a elaboração de modelos de calibração NIR destas variáveis foram realizadas reações em um reator tanque agitado de mistura, correlacionando os dados experimentais adquiridos via gravimetria e cromatografia gasosa para a determinação da concentração dos monômeros residuais e a espectroscopia de correlação de fótons para a determinação do tamanho médio das partículas, com os espectros coletados simultaneamente utilizando uma sonda de imersão no modo de transflectância. O modelo de predição NIR foi calibrado utilizando o pacote computacional OPUS próprio do equipamento NIR (FT-NIR IFS 28N) através da ferramenta QUANT baseada em métodos multivariados PLS e PCA. O uso da segunda derivada com 25 pontos de alisamento e da primeira derivada com 17 pontos de alisamento foram escolhidas como melhores pré-tratamentos para as concentrações dos monômeros e o tamanho médio das partículas, respectivamente. A validação dos modelos foi realizada com reações conduzidas no reator contínuo pulsado de pratos perfurados inserindo a sonda NIR nas diferentes seções da coluna. Os resultados apresentaram uma concordância satisfatória entre os dados experimentais medidos *off line* e os resultados preditos pelos modelos de calibração. As predições feitas a partir dos modelos de calibração NIR serviram para a estimativa de outros variáveis importantes no processo de copolimerização, tais como, a conversão global e individual, composição do copolímero e número de partículas. Estas variáveis estimadas foram também comparadas satisfatoriamente com os valores correspondentes obtidos a partir de dados medidos experimentalmente. Adicionalmente, o monitoramento foi capaz de detectar a ocorrência de alguns distúrbios operacionais, tais como, paradas de alimentação dos reagentes, verificando-se sua sensibilidade de detecção de problemas em tempo real, os resultados reportaram com sucesso os desvios produzidos pela perturbação operacional. Os resultados mostraram que é possível realizar com sucesso o monitoramento em linha, *in situ* e em tempo real, de diferentes variáveis simultaneamente, no processo de copolimerização em emulsão em um reator contínuo com potencial alternativa para uso em ambiente industrial.

Palavras Chaves: Polimerização em emulsão, Infravermelho próximo, Monitoramento em linha.

ABSTRACT

This work deals with the study of the viability and sensitivity of the on-line monitoring, using NIR spectroscopy, of monomers and polymer concentration and average particle size during continuous vinyl acetate–butyl acrylate emulsion copolymerization carried out in a novel tubular pulsed sieve plate reactor. For the elaboration of NIR calibration models of these variables, reactions were performed in a stirred tank reactor, and the experimental data of residual monomers concentrations obtained by gravimetry and gas chromatography, and average particle size obtained by photon correlation spectroscopy were correlated with the spectra collected simultaneously in the process using an immersion probe in transmittance mode. The NIR calibration model was obtained by using the built-in computational package OPUS-QUANT in the NIR equipment (FT-NIR IFS 28N) based on PLS and PCA multivariate methods. The use of second derivative with 25-point-smoothing filter and the first derivative with 17-point smoothing filter were chosen as the best pre-treatments for the monomers concentration and the average particle size, respectively. The model validation was tested with reactions carried out in a continuous pulsed sieve plate tubular reactor, in which a NIR probe was inserted into different sections along the column. The results showed a reasonable agreement between experimental data and NIR predicted data. These results were also used to estimate other important variables in the copolymerization, such as the global and individual conversion, the copolymer composition and the number of particles. These estimated variables were also satisfactorily compared with corresponding data estimated from the experimental data. In addition, the NIR monitoring was able to detect some operational disturbances, such as the interruption of reagent feeding, thus showing its sensitivity for successfully detecting process disturbances in real time. The results indicate that NIR spectroscopy is a powerful tool for in-line, in-situ, real-time monitoring of different variables simultaneously during emulsion copolymerization process carried out in a novel continuous reactor, being a potential alternative for use in a real industrial environment.

Keywords: Emulsion polymerization, Near Infrared, In-line Monitoring.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2. 1 – Representação típica de uma polimerização em emulsão	36
Figura 2. 2 – Representação esquemática dos intervalos da polimerização em emulsão segundo Haarkins.....	42
Figura 2. 3 – (a) Formas de medição para monitoramento de reações de polimerização. (b) Ilustração da combinação de vários sensores em um mesmo reator.....	66
Figura 2. 4 – Localização da espectroscopia NIR na faixa de radiação eletromagnética.	67
Figura 2. 5 – Absorção no infravermelho.....	69
Figura 2. 6 – Modos de medição em NIR	74
Figura 2. 7 – Regiões espectrais NIR para diferentes grupos funcionais	75
Figura 3. 1– Representação matricial da decomposição de uma matriz original em variáveis latentes e uma matriz de resíduos.....	84
Figura 3. 2 – Representação esquemática na calibração de um modelo NIR através da validação interna e externa.....	97
Figura 4. 1– Representação esquemática do reator de tanque agitado.....	100
Figura 4. 2 – Fotografia do reator tanque agitado. Laboratório de Reações Químicas – USP.....	101
Figura 4. 3 – Representação esquemática das sondas de monitoramento NIR e Raman no reator tanque de mistura.	102
Figura 4. 4 – Representação esquemática da unidade experimental.....	104
Figura 4. 5 – Esquema da malha de controle da temperatura do meio reacional. ..	106

Figura 4. 6 – Tela de dados operacionais e interface gráfica do sistema de controle.	107
Figura 4. 7 – Representação esquemática da unidade experimental dotado do equipamento NIR com a sonda de imersão.	109
Figura 4. 8 – Equipamentos utilizados no desenvolvimento do projeto.	112
Figura 4. 9 – Ajuste da curva de calibração do GC para a concentração residual de VAc.	116
Figura 4. 10 – Ajuste da curva de calibração do GC para a concentração residual de BuA.	116
Figura 5. 1 – Evolução da reação VB1 em regime batelada.	124
Figura 5. 2 – Evolução da reação VB2 em regime semicontínuo.	124
Figura 5. 3 – Evolução da reação VB4 em regime batelada intermitente.	125
Figura 5. 4 – Evolução da fração mássica do acetato de vinila ao longo da reação VB1 em regime batelada obtidas pela cromatografia gasosa.	127
Figura 5. 5 – Evolução da fração mássica do acrilato de butila ao longo da reação VB1 em regime batelada obtidas pela cromatografia gasosa.	127
Figura 5. 6 – Evolução da fração mássica do acetato de vinila ao longo da reação VB2 em regime semicontínuo obtidas pela cromatografia gasosa.	128
Figura 5. 7 – Evolução da fração mássica do acrilato de butila ao longo da reação VB2 em regime semicontínuo obtidas pela cromatografia gasosa.	128
Figura 5. 8 – Evolução da fração mássica do acetato de vinila ao longo da reação VB4 em regime batelada intermitente obtidas pela cromatografia gasosa.	129
Figura 5. 9 – Evolução da fração mássica do acrilato de butila ao longo da reação VB4 em regime batelada intermitente obtidas pela cromatografia gasosa.	129
Figura 5. 10 – Espectro do monômero (puro) acetato de vinila (VAc).	131
Figura 5. 11 – Espectro do monômero (puro) acrilato de butila (BuA).	132

Figura 5. 12 – Identificação espectral dos monômeros VAc e BuA na região do primeiro sobretom.	132
Figura 5. 13 – Identificação espectral dos monômeros VAc e BuA na região de combinação.	132
Figura 5. 14 – Sobreposição espectral dos monômeros VAc e BuA com a água. ...	134
Figura 5. 15 – Identificação espectral do consumo dos monômeros VAc e BuA ao longo de um processo de polimerização em emulsão.	134
Figura 5. 16 – Análise por componentes principais. Identificação de clusters e dados anômalos.	138
Figura 5. 17 – Avaliação do modelo de calibração NIR antes (12 PC's) e depois (3 PC's) da retirada dos dados anômalos.	139
Figura 5. 18 – Identificação de possíveis dados anômalos (<i>outliers</i>) na avaliação de um modelo de calibração NIR com 12 PC's para a fração mássica [VAc] (valores em % em massa).	139
Figura 5. 19 – Modelo de calibração NIR corrigido com 3PCs (após da retirada dos <i>outliers</i>).	140
Figura 5. 20 – Comparação da primeira e segunda derivada na evolução de uma reação de copolimerização em emulsão VAc-BuA.	141
Figura 5. 21 – Validação externa do modelo [VAc] de calibração NIR (2D + 25p) para uma reação de copolimerização VAc-BuA em emulsão sobre o regime em batelada (VB1).	143
Figura 5. 22 – Validação externa do modelo [VAc] de calibração NIR (2D + 25p) para uma reação de copolimerização VAc-BuA em emulsão sobre o regime em semicontínuo (VB7).	144
Figura 5. 23 – Validação externa do modelo [VAc] de calibração NIR (2D + 25p) para uma reação de copolimerização VAc-BuA em emulsão sobre o regime em semicontínuo (VB8).	144
Figura 5. 24 – Validação externa [VAc] numa reação VAc-BuA desenvolvida no reator tubular pulsado de pratos perfurados (RCPPP1) com	

monitoramento em linha NIR utilizando a sonda de imersão na primeira seção.....	146
Figura 5. 25 – Validação externa [VAc] numa reação VAc-BuA desenvolvida no reator tubular pulsado de pratos perfurados (RCPPP2) com monitoramento em linha NIR utilizando a sonda de imersão na segunda seção.....	147
Figura 5. 26 – Validação externa de uma reação VAc-BuA desenvolvida no reator tubular pulsado de pratos perfurados (RCPPP4) com monitoramento em linha NIR utilizando a sonda de imersão na terceira seção.....	147
Figura 5. 27 – Validação externa [VAc] numa reação VAc-BuA desenvolvida no reator tubular pulsado de pratos perfurados (RCPPP6) com monitoramento em linha NIR utilizando a sonda de imersão na quarta seção.....	148
Figura 5. 28 – Validação externa [VAc] numa reação desenvolvida no reator tubular pulsado de pratos perfurados (RCPPP7) com monitoramento em linha NIR utilizando a sonda de imersão na quinta seção.	148
Figura 5. 29 – Validação externa [VAc] numa reação com distúrbio operacional através do monitoramento em linha NIR utilizando a sonda de imersão na segunda seção (RCPPP3).	149
Figura 5. 30 – Validação externa [VAc] numa reação com distúrbio operacional através do monitoramento em linha NIR utilizando a sonda de imersão na quarta seção (RCPPP5).	150
Figura 5. 31 – Análise por componentes principais. Identificação de clusters e outliers.....	152
Figura 5. 32 – Escolha do numero de componentes para o modelo NIR [BuA]. O quadrado apresenta a melhor escolha.	153
Figura 5. 33 – Identificação de possíveis dados anômalos (<i>outliers</i>) na avaliação de um modelo de calibração NIR para a fração mássica [BuA] seguindo um método de pré-processamento espectral.	153

Figura 5. 34 – Validação externa do modelo [BuA] de calibração NIR (2D + 25p) para uma reação de copolimerização VAc-BuA em emulsão sobre o regime em batelada (VB1).	155
Figura 5. 35 – Validação externa do modelo [BuA] de calibração NIR (2D + 25p) para uma reação de copolimerização VAc-BuA em emulsão sobre o regime em batelada (VB3).	156
Figura 5. 36 – Validação externa do modelo [BuA] de calibração NIR (2D + 25p) para uma reação de copolimerização VAc-BuA em emulsão sobre o regime em semicontínuo (VB7).	156
Figura 5. 37 – Validação externa do modelo [BuA] numa reação VAc-BuA desenvolvida no reator tubular pulsado de pratos perfurados (RCPPP1) com monitoramento em linha NIR utilizando a sonda de imersão na primeira seção.....	157
Figura 5. 38 – Validação externa [BuA] numa reação VAc-BuA desenvolvida no reator tubular pulsado de pratos perfurados (RCPPP2) com monitoramento em linha NIR utilizando a sonda de imersão na segunda seção.....	158
Figura 5. 39 – Validação externa [BuA] numa reação VAc-BuA desenvolvida no reator tubular pulsado de pratos perfurados (RCPPP4) com monitoramento em linha NIR utilizando a sonda de imersão na terceira seção.....	158
Figura 5. 40 – Validação externa [BuA] numa reação VAc-BuA desenvolvida no reator tubular pulsado de pratos perfurados (RCPPP6) com monitoramento em linha NIR utilizando a sonda de imersão na quarta seção.....	159
Figura 5. 41 – Validação externa [BuA] numa reação desenvolvida no reator tubular pulsado de pratos perfurados (RCPPP7) com monitoramento em linha NIR utilizando a sonda de imersão na quinta seção.	159
Figura 5. 42 – Evolução das concentrações dos monômeros residuais VAc e BuA ao longo da segunda seção (RCPPP2) preditos pelos modelos NIR [VAc] e [BuA] com os dados obtidos experimentalmente.	160

Figura 5. 43 – Validação externa [BuA] numa reação com distúrbio operacional através do monitoramento em linha NIR utilizando a sonda de imersão na segunda seção (RCPPP3).	161
Figura 5. 44 – Validação externa [BuA] numa reação com distúrbio operacional através do monitoramento em linha NIR utilizando a sonda de imersão na quarta seção (RCPPP5).	161
Figura 5. 45 – Análise por componentes principais. Identificação de dados anômalos.	163
Figura 5. 46 – Gráfico de paridade entre os dados experimentais e do modelo de predição NIR para a o teor de polímero.	164
Figura 5. 47 – Validação externa do modelo [Polímero] de calibração NIR (2D + 25p) para uma reação de copolimerização VAc-BuA em emulsão sobre o regime em semicontínuo (VB2).	165
Figura 5. 48 – Validação externa do modelo [Polímero] numa reação VAc-BuA desenvolvida no reator tubular pulsado de pratos perfurados (RCPPP1) com monitoramento em linha NIR utilizando a sonda de imersão na primeira seção.	166
Figura 5. 49 – Validação externa do modelo [Polímero] numa reação VAc-BuA desenvolvida no reator tubular pulsado de pratos perfurados (RCPPP2) com monitoramento em linha NIR utilizando a sonda de imersão na segunda seção.	166
Figura 5. 50 – Validação externa do modelo [Polímero] numa reação VAc-BuA desenvolvida no reator tubular pulsado de pratos perfurados (RCPPP4) com monitoramento em linha NIR utilizando a sonda de imersão na terceira seção.	167
Figura 5. 51 – Validação externa do modelo [Polímero] numa reação VAc-BuA desenvolvida no reator tubular pulsado de pratos perfurados (RCPPP6) com monitoramento em linha NIR utilizando a sonda de imersão na quarta seção.	167
Figura 5. 52 – Validação externa do modelo [Polímero] numa reação VAc-BuA desenvolvida no reator tubular pulsado de pratos perfurados (RCPPP7)	

com monitoramento em linha NIR utilizando a sonda de imersão na quinta seção.....	168
Figura 5. 53 – Validação externa do modelo [Polímero] com ocorrência de distúrbio operacional identificado no monitoramento em linha utilizando a sonda de imersão NIR na segunda seção (RCPPP3).....	168
Figura 5. 54 – Validação externa do modelo [Polímero] com ocorrência de distúrbio operacional identificado no monitoramento em linha utilizando a sonda de imersão NIR na segunda seção (RCPPP5).....	169
Figura 5. 55 – Estimativa da conversão global a partir dos obtidos pelos modelos NIR para uma reação desenvolvida no RCP PP1 com a sonda de imersão inserida na primeira seção.....	170
Figura 5. 56 – Estimativa da conversão global a partir dos obtidos pelos modelos NIR para uma reação desenvolvida no RCP PP2 com a sonda de imersão inserida na segunda seção.....	171
Figura 5. 57 – Estimativa da conversão global a partir dos obtidos pelos modelos NIR para uma reação desenvolvida no RCP PP4 com a sonda de imersão inserida na terceira seção.....	171
Figura 5. 58 – Estimativa da conversão global a partir dos obtidos pelos modelos NIR para uma reação desenvolvida no RCP PP6 com a sonda de imersão inserida na quarta seção.	172
Figura 5. 59 – Estimativa da conversão global a partir dos obtidos pelos modelos NIR para uma reação desenvolvida no RCP PP7 com a sonda de imersão inserida na quinta seção.....	172
Figura 5. 60 - Estimativa da concentração do polímero a partir da estimativa da conversão global por NIR com a sonda de imersão inserida na primeira seção (RCPPP1).....	173
Figura 5. 61 – Estimativa da concentração do polímero a partir da estimativa da conversão global por NIR com a sonda de imersão inserida na segunda seção (RCPPP2).....	174

Figura 5. 62 - Estimativa da concentração do polímero a partir da estimativa da conversão global por NIR com a sonda de imersão inserida na terceira seção (RCPPP4).....	174
Figura 5. 63 - Estimativa da concentração do polímero a partir da estimativa da conversão global por NIR com a sonda de imersão inserida na quarta seção (RCPPP6).....	175
Figura 5. 64 - Estimativa da concentração do polímero a partir da estimativa da conversão global por NIR com a sonda de imersão inserida na quinta seção (RCPPP7).....	175
Figura 5. 65 – Estimativa da conversão global individual de VAc a partir do modelo NIR [VAc] residual para uma reação desenvolvida no RCP4.....	177
Figura 5. 66 – Estimativa da conversão global individual de BuA a partir do modelo NIR [BuA] residual para uma reação desenvolvida no RCP4.....	177
Figura 5. 67 – Estimativa da conversão global individual de VAc a partir do modelo NIR [VAc] residual para uma reação desenvolvida no RCP5.....	178
Figura 5. 68 – Estimativa da conversão global individual de BuA a partir do modelo NIR [BuA] residual para uma reação desenvolvida no RCP5.....	178
Figura 5. 69 – Estimativa da conversão global individual de VAc a partir do modelo NIR [VAc] residual para uma reação desenvolvida no RCP4.....	179
Figura 5. 70 – Estimativa da conversão global individual de BuA a partir do modelo NIR [BuA] residual para uma reação desenvolvida no RCP4.....	179
Figura 5. 71 – Estimativa da conversão global individual de VAc a partir do modelo NIR [VAc] residual para uma reação desenvolvida no RCP6.....	180
Figura 5. 72 – Estimativa da conversão global individual de VAc a partir do modelo NIR [VAc] residual para uma reação desenvolvida no RCP6.....	180
Figura 5. 73 – Estimativa da conversão global individual de VAc a partir do modelo NIR [VAc] residual para uma reação desenvolvida no RCP7.....	181
Figura 5. 74 – Estimativa da conversão global individual de VAc a partir do modelo NIR [VAc] residual para uma reação desenvolvida no RCP7.....	181

Figura 5. 75 – Estimativa da composição do copolímero a partir dos obtidos pelos modelos NIR para uma reação desenvolvida no RCPPP1 com a sonda de imersão inserida na primeira seção.....	182
Figura 5. 76 – Estimativa da composição do copolímero a partir dos obtidos pelos modelos NIR para uma reação desenvolvida no RCPPP2 com a sonda de imersão inserida na segunda seção.....	183
Figura 5. 77 – Estimativa da composição do copolímero a partir dos obtidos pelos modelos NIR para uma reação desenvolvida no RCPPP4 com a sonda de imersão inserida na terceira seção.....	183
Figura 5. 78 – Estimativa da composição do copolímero a partir dos obtidos pelos modelos NIR para uma reação desenvolvida no RCPPP6 com a sonda de imersão inserida na quarta seção.	184
Figura 5. 79 – Estimativa da composição do copolímero a partir dos obtidos pelos modelos NIR para uma reação desenvolvida no RCPPP7 com a sonda de imersão inserida na quinta seção.....	184
Figura 5. 80 – Sensibilidade NIR frente ao efeito do espalhamento da luz atribuído ao incremento do diâmetro da partícula ao longo de uma reação de polimerização em emulsão.....	185
Figura 5. 81 – Escolha do numero de componentes principais através do erro médio de predição por validação cruzada (RMSECV).....	189
Figura 5. 82 – Gráfico de paridade entre os dados experimentais e do modelo de predição NIR para a o diâmetro de partícula (1D + 17p).....	190
Figura 5. 83 – Gráfico de paridade entre os dados experimentais e do modelo de predição NIR para a o diâmetro de partícula (1D + 17p).....	190
Figura 5. 84 – Validação externa do modelo de calibração NIR para o tamanho médio das partículas poliméricas desenvolvida em um reator de mistura em regime batelada (reação VB3).....	191
Figura 5. 85 – Validação externa do modelo de calibração NIR para o tamanho médio das partículas poliméricas desenvolvida em um reator de mistura em regime semicontínuo (reação VB5).	192

Figura 5. 86 – Validação externa do modelo de calibração NIR para o tamanho médio das partículas poliméricas desenvolvidas no RCPPP1 com a sonda de imersão NIR inserida na primeira seção.....	193
Figura 5. 87 – Validação externa do modelo de calibração NIR para o tamanho médio das partículas poliméricas desenvolvidas no RCPPP2 com a sonda de imersão NIR inserida na segunda seção.	193
Figura 5. 88 – Validação externa do modelo de calibração NIR para o tamanho médio das partículas poliméricas desenvolvidas no RCPPP4 com a sonda de imersão NIR inserida na terceira seção.....	194
Figura 5. 89 – Validação externa do modelo de calibração NIR para o tamanho médio das partículas poliméricas desenvolvidas no RCPPP6 com a sonda de imersão NIR inserida na quarta seção.....	194
Figura 5. 90 – Validação externa do modelo de calibração NIR para o tamanho médio das partículas poliméricas desenvolvidas no RCPPP7 com a sonda de imersão NIR inserida na quinta seção.....	195
Figura 5. 91 – Estimativa do numero de partículas a partir dos obtidos pelos modelos NIR para uma reação desenvolvida no RCPPP1 com a sonda de imersão inserida na primeira seção.....	196
Figura 5. 92 – Estimativa do numero de partículas a partir dos obtidos pelos modelos NIR para uma reação desenvolvida no RCPPP2 com a sonda de imersão inserida na segunda seção.....	196
Figura 5. 93 – Estimativa do numero de partículas a partir dos obtidos pelos modelos NIR para uma reação desenvolvida no RCPPP4 com a sonda de imersão inserida na terceira seção.....	197
Figura 5. 94 – Estimativa do numero de partículas a partir dos obtidos pelos modelos NIR para uma reação desenvolvida no RCPPP6 com a sonda de imersão inserida na quarta seção.	197
Figura 5. 95 – Estimativa do numero de partículas a partir dos obtidos pelos modelos NIR para uma reação desenvolvida no RCPPP7 com a sonda de imersão inserida na quinta seção.....	198

Figura 5. 96 - Gráfico de paridade entre os dados experimentais e do modelo de predição NIR para a o diâmetro de partícula ($1D + 17p$) considerando a região do primeiro sobretom (5701-6447) e a região atribuído à refletância (9498-12501).	200
Figura 5. 97 – Validação externa do novo modelo de calibração NIR para o tamanho médio das partículas poliméricas desenvolvida em um reator de mistura em regime batelada (reação VB3).....	201
Figura 5. 98 – Validação externa do novo modelo de calibração NIR para o tamanho médio das partículas poliméricas desenvolvida em um reator de mistura em regime semicontínuo (reação VB5).	201
Figura 5. 99 – Validação externa do novo modelo de calibração NIR para o tamanho médio das partículas poliméricas desenvolvidas no RCPPP1 com a sonda de imersão NIR inserida na primeira seção.....	202
Figura 5. 100 – Validação externa do novo modelo de calibração NIR para o tamanho médio das partículas poliméricas desenvolvidas no RCPPP2 com a sonda de imersão NIR inserida na segunda seção.	202
Figura 5. 101 – Validação externa do novo modelo de calibração NIR para o tamanho médio das partículas poliméricas desenvolvidas no RCPPP4 com a sonda de imersão NIR inserida na terceira seção.	203
Figura 5. 102 – Validação externa do novo modelo de calibração NIR para o tamanho médio das partículas poliméricas desenvolvidas no RCPPP6 com a sonda de imersão NIR inserida na quarta seção.....	203
Figura 5. 103 – Validação externa do novo modelo de calibração NIR para o tamanho médio das partículas poliméricas desenvolvidas no RCPPP7 com a sonda de imersão NIR inserida na quinta seção.	204
Figura 5. 104 – Nova estimativa do numero de partículas a partir dos obtidos pelos modelos NIR para uma reação desenvolvida no RCPPP1 com a sonda de imersão inserida na primeira seção.....	205
Figura 5. 105 – Nova estimativa do numero de partículas a partir dos obtidos pelos modelos NIR para uma reação desenvolvida no RCPPP2 com a sonda de imersão inserida na segunda seção.....	205

Figura 5. 106 – Nova estimativa do numero de partículas a partir dos obtidos pelos modelos NIR para uma reação desenvolvida no RCP3 com a sonda de imersão inserida na terceira seção.....	206
Figura 5. 107 – Nova estimativa do numero de partículas a partir dos obtidos pelos modelos NIR para uma reação desenvolvida no RCP6 com a sonda de imersão inserida na quarta seção.	206
Figura 5. 108 – Nova estimativa do numero de partículas a partir dos obtidos pelos modelos NIR para uma reação desenvolvida no RCP7 com a sonda de imersão inserida na quinta seção.....	207
Figura A. 1– Evolução da distribuição de pesos moleculares durante a reação na coluna sem alimentação lateral.....	223
Figura A. 2 – Evolução da composição do copolímero ao longo da conversão global durante a reação na coluna sem alimentação lateral.....	224
Figura A. 3 – Evolução da distribuição de pesos moleculares durante a reação na coluna com alimentação lateral de BuA e ATC nas seções 3 e 4.....	224
Figura A. 4 – Evolução da composição do copolímero ao longo da conversão global durante a reação na coluna com alimentação lateral nas seções S3 e S4.	225
Figura A. 5 – Comparação na evolução da conversão global da reação em batelada (BRVABA) e o reator contínuo sem alimentação (PSPC1) em função do tempo espacial.....	227
Figura A. 6 – Comparação na evolução da conversão global da reação em batelada (BRVABA) e a reação em batelada com alimentação intermitente (IBVABA) em função do tempo espacial.....	227
Figura A. 7 – Comparação na evolução da composição do copolímero da reação em batelada (BRVABA) e a reação no reator tubular contínuo sem alimentação lateral (PSPC1) em função do tempo espacial.	228

Figura A. 8 – Comparação na evolução da composição do copolímero e conversão global da reação em batelada (BRVABA) em relação na reação continua sem alimentação lateral (PSPC1).....	228
Figura A. 9 – Comparação da evolução da temperatura da massa reacional nas diferentes reações desenvolvidas ao longo do tempo espacial. PSPC2 é a reação continua com duas alimentações laterais e PSPC3 é a reação continua com alimentações laterais.	229
Figura A. 10 – Comparação na evolução da composição do copolímero da reação em batelada com alimentação intermitente (IBVABA) em relação com a reação continua prevista de quatro alimentações laterais (PSPC4) em função do tempo espacial.	230

LISTA DE TABELAS

Tabela 2. 1 – Outras teorias complementares revisadas por Lovel e El-Aasser (1999).....	45
Tabela 2. 2 – Vantagens e limitações de reatores segundo o regime utilizado.....	55
Tabela 4. 1 – Características e dados de operabilidade.....	103
Tabela 4. 2 – Condições de Análise Cromatográfica *	115
Tabela 5. 1 – Informação geral das reações de copolimerização VAc-BuA para a elaboração do modelo de calibração NIR das concentrações dos monômeros residuais.	121
Tabela 5. 2 – Receita geral utilizada no desenvolvimento das reações VAc-BuA...	122
Tabela 5. 3 – Avaliação para a escolha de uma faixa espectral apropriada. Pré-tratamento utilizado: segunda derivada com 25 pontos de alisamento.	137
Tabela 5. 4 – Comparação dos modelos de calibração NIR seguindo diferentes pré-processamentos espectrais. Faixa espectral em avaliação: 6212 cm ⁻¹ e os 6187 cm ⁻¹	142
Tabela 5. 5 – Inserção da sonda NIR nas diferentes seções do RCPPP.	145
Tabela 5. 6 – Comparação dos modelos de calibração NIR seguindo diferentes pré-processamentos espectrais. Faixa espectral em avaliação: 6173 cm ⁻¹ e os 6159 cm ⁻¹	154
Tabela 5. 7 – Reações realizadas para a elaboração do modelo de calibração NIR.	187
Tabela 5. 8 – Pré-tratamento espectral utilizados na escolha do modelo de calibração NIR.....	188
Tabela 5. 9 – Escolha do modelo de predição NIR considerando regiões da banda de combinação e do primeiro sobretom.	199

ABREVIATURAS

1D	primeira derivada.
2D	segunda derivada.
AA	ácido acrílico.
ASTM	Sociedade Americana de Testes e Materiais.
ATC	agente de transferência de cadeia.
BuA	acrilato de butila.
CCl ₄	tetracloreto de carbono.
cm ⁻¹	unidade de numero de onda.
CMC	concentração micelar crítica.
CSTR	reatores contínuos de mistura perfeita.
D.I.	diâmetro interno.
DLS	espalhamento de luz dinâmica.
EP	Escola Politécnica.
FIR	infravermelho afastado.
g	gramas.
GC	cromatografia gasosa.
Ge	germânio.
GPC	cromatografia por permeação gel.
H ₂	hidrogênio.
He	hélio.
HPLC	cromatografia liquida de alta eficiência.
Hz	hertz.
IR	infravermelho.

kPa	kilopascal.
L	litros.
LSCP	Laboratório de Simulação e Controle de Processos.
MA	acrilato de metila.
MET	microscopia eletrônica de transmissão.
min	minutos.
ml	mililitro.
MLR	regressão linear múltipla.
mm	milímetros.
MMA	metacrilato de metila.
MSC	correção de espalhamento múltipla.
$\bar{n}$	número de radicais por partícula.
N_2	nitrogênio.
Na_2CO_3	carbonato de sódio.
$Na_2S_2O_8$	persulfato de sódio.
NIR	infravermelho próximo.
nm	nanômetros.
NMR	ressonância magnética nuclear.
N_p	número de partículas.
O_2	oxigênio.
$^{\circ}C$	graus centígrados.
$^{\circ}K$	graus kelvin.
PAT	tecnologia analítica de processos.
PC	componentes principais.
PCA	análise por componentes principais.

PCR	regressão por componentes principais.
PCS	espectroscopia de correlação de fótons.
Pe	Peclet.
PID	controle proporcional integral e derivativo.
PLS	mínimos quadrados parciais.
R^2	coeficiente de correlação.
RCPPP	reator coluna pulsada de pratos perfurados.
RMSECV	erro médio quadrático por validação cruzada.
RMSEP	erro médio quadrático de predição.
RPD	desvio de predição residual.
RTP	reator tubular pulsado.
S	estireno.
SD	desvio padrão.
SEP	erro médio de predição.
SLS	lauril sulfato de sódio.
SW-NIR	infravermelho próximo de onda curta.
t	tempo.
T _g	temperatura de transição vítrea.
THF	tetrahidrofurano.
USP	Universidade de São Paulo.
VAc	acetato de vinila.
VB	reações VAc-BuA desenvolvidas no reator tanque de mistura.
wt%	fração em massa.
X	conversão.

LISTA DE SÍMBOLOS

A_A^{GC}	área do pico no cromatograma GC.
D_p	diâmetro de particular (nm).
$D_{p_{NIR}}$	tamanho médio da partícula predito pelo modelo NIR (nm).
E	energia (J).
E_n	níveis discretos de energia (n=0, 1, 2, 3...).
f_1	fração molar do monômero 1.
f_2	fração molar do monômero 2.
F_1	composição instantânea do monômero 1 no copolímero.
F_M	fração mássica de monômero no meio reacional antes da reação.
F_{MA}	fração mássica inicial do monômero A em relação à massa total de monômero.
F_t	teor de sais na alimentação.
F_s	teor de sólidos na amostra.
h	constante de Planck (6.626×10^{-34} J.s).
I	iniciador.
I, J, K	matrizes I, J, K.
k	constante de força.
k_p	constante da velocidade de propagação ($\text{cm}^3/\text{mol.s}$).
$k_{p_{ij}}$	constante da velocidade de propagação de um radical do tipo i com um radical do tipo j .
m_1	massa da placa com gotas de hidroquinona (g).
m_2	massa da placa com a massa do látex (g).

m_3	massa da placa com a amostra seca (g).
m_{carb}	massa de carbonato (g).
m_e	massa de emulsificante (g).
m_i	massa de iniciador (g).
m_M	massa de monômeros na alimentação (g).
m_t	massa total de alimentação (g).
$m_{H_2O}^{GC}$	massa de água no vial GC (g).
$m_{amostra}^{GC}$	massa do látex no vial GC (g).
M	monômero.
$[M]_p$	concentração de monômero nas partículas (g/cm ³).
N	molécula tipo N .
N_a	numero de Avogrado.
N_p	numero total de partículas (g/látex).
N_{pNIR}	numero de partícula polimérica predito por NIR (g/látex).
$\tilde{n}$	numero médio de radicais por partícula.
P_i	cadeia polimérica de tamanho i .
R	radical.
R_n	radical de tamanho n .
r_1, r_2	razões de reatividade do monômero 1 e do monômero 2.
Tg_{BuA}	temperatura de transição vítrea para o acrilato de butila, (°C).
Tg_{VAc}	temperatura de transição vítrea para o acetato de vinila, (°C).
V	potencial de energia.

$w[M]_r$	fração mássica do monômero no início da reação.
$wVAc_{iNIR}$	frações mássicas predita pelos modelos NIR [VAc] no instante i .
$wBuA_{iNIR}$	frações mássicas predita pelos modelos NIR [BuA] no instante i .
$w[M_i]_{NIR}$	fração mássica predita pelo modelo NIR de cada monômero i .
w_A^{GC}	fração mássica do monômero A na amostra medida pelo GC.
w_B^{GC}	fração mássica do monômero B na amostra medida pelo GC.
w_{AB}^{GC}	fração mássica de monômero na amostra medida pelo GC
x	deslocamento dos átomos.
$X[A]_{GC}$	conversão global do monômero A medida pela cromatografia gasosa.
$X_{glob_{GC}}$	conversão global da reação medido pelo GC.
$X_{glob_{grav}}$	conversão global por gravimetria.
$X_{inst_{GC}}$	conversão instantânea via cromatografia gasosa.
$X_{inst_{grav}}$	conversão instantânea via gravimetria.
$X[M_i]_{NIR}$	conversões globais individuais de cada monômero estimada por NIR.
$X_{glob_{NIR}}$	conversão global estimada por NIR.
X_{glob}^{GC}	conversão global medido pelo GC no tanque de mistura.
$X_{inst_A}^{GC}$	conversão instantânea do monômero A medido pelo GC no tanque de mistura.
X_{inst}^{GC}	conversão instantânea medido pelo GC no tanque de mistura.
$y[M_i]_{NIR}$	composição do copolímero estimada por NIR (%wt).
$Y[A]_{GC}$	composição do monômero A no copolímero.

ρ_{pol}	densidade do copolímero (g/cm ³).
$\omega_A^{GC}, \omega_B^{GC}$	frações mássicas dos monômeros A e B medidas pela cromatografia gasosa no frasco (vial).
φ_A	coeficiente angular da reta de calibração do monômero A.
μ	massa reduzida de duas massas esféricas.
ν	numero quântico.
ν	freqüência vibracional (cm ⁻¹).

SUMÁRIO

Capítulo 1 - INTRODUÇÃO.....	30
1.1 Introdução.	30
1.2 Objetivos e Escopo do Estudo.	32
1.3 Organização da Tese.	33
Capítulo 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	35
2.1 Polimerização em Emulsão	35
2.1.1 Cinética de Reação	37
2.2 Teorias.	40
2.2.1 Teoria de Harkins (1945).....	40
2.2.2 Teoria de Smith – Ewart (1948).....	42
2.2.3 Teoria por nucleação homogênea e nucleação coagulativa.....	44
2.2.4 Outras teorias complementares.....	44
2.3 Copolimerização em emulsão.	46
2.4 Copolimerização em emulsão de VAc e BuA.	51
2.5 Tipos de reatores utilizados em polimerização em emulsão.	54
2.5.1 Reator tanque agitado contínuo, CSTR.....	56
2.5.2 Reator tubular contínuo.	57
2.5.3 Reator tubular contínuo pulsado.....	57
2.6 Monitoramento em reações de polimerização em emulsão.	63
2.7 Espectroscopia na região do infravermelho.	67
2.7.1 Teoria vibracional.	69
2.8 Espectroscopia NIR.....	72
2.8.1 MIR vs NIR.	72

2.8.2 Vantagens e limitações.	73
2.8.3 Modos de medição NIR.	74
2.9 Monitoramento de processos de polimerização em emulsão utilizando a espectroscopia NIR.	76
2.10 Conclusões Parciais.	80
Capítulo 3 – CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA.....	82
3.1 Análises de dados multivariados.	83
3.2 Calibração Multivariada.	85
3.3 Etapas básicas para a elaboração de um modelo de calibração.	89
3.3.1 Definições importantes.	89
3.3.2 Entrada dos dados espectrais com os dados das variáveis de interesse.....	92
3.3.3 Pré-processamento de dados.	92
3.3.4 Seleção da faixa espectral.	96
3.3.5 Calibração e validação do modelo proposto.....	96
3.4. Conclusões Parciais.	98
Capítulo 4 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	99
4.1. Materiais.....	99
4.2. Equipamentos.	100
4.2.1. Reator de tanque agitado.	100
4.2.2. Reator coluna pulsada de pratos perfurados (RCPPP).	102
4.2.3. Espectrofotômetro de Infravermelho Próximo (NIR).	109
4.2.4. Cromatógrafo Gasoso (GC).	110
4.2.5. Equipamento de difração dinâmica de luz.	110
4.3. Metodologia Analítica.	113
4.3.1. Concentração dos monômeros residuais.	113
4.3.2. Diâmetro médio e número de partículas poliméricas.....	118

4.4. Conclusões Parciais.....	119
Capítulo 5 – RESULTADOS EXPERIMENTAIS	120
5.1. Desenvolvimento de reações VAc-BuA para a elaboração de modelos de calibração NIR.....	120
5.2. Elaboração do modelo de calibração NIR para as concentrações dos monômeros VAc e BuA residual ao longo das reações de copolimerização em emulsão.....	130
5.2.1. Identificação espectral dos monômeros utilizando a espectroscopia NIR.....	130
5.2.1.1. Espectros de acetato de vinila (VAc) e acrilato de butila (BuA).....	130
5.2.1.2. Espectro do látex do copolímero VAc-BuA.....	133
5.2.2. Elaboração do modelo de calibração NIR para [VAc].....	135
5.2.2.1. Medição dos espectros e respectivos dados de concentração [VAc] para a elaboração do modelo de calibração NIR.	135
5.2.2.2. Pré-processamento de dados.....	136
5.2.2.3. Validação externa do modelo de calibração NIR para [VAc].	142
5.2.3. Elaboração do modelo de calibração NIR para [BuA].	150
5.2.3.1. Obtenção de espectros e dados de concentração [BuA] para o modelo de calibração NIR.....	150
5.2.3.2. Pré-processamento de dados.....	151
5.2.3.3. Validação externa do modelo de calibração NIR para [BuA].	155
5.3. Elaboração do modelo de calibração NIR para [Polímero].....	162
5.3.1. Obtenção de espectros e dados de concentração [Polímero] para o modelo de calibração NIR.....	162
5.3.2. Validação externa do modelo de calibração NIR.....	164
5.4. Predições em linha a partir dos modelos de calibração para [VAc] e [BuA]. ...	169
5.4.1. Estimativa da conversão global no RCPMP.....	169
5.4.2. Estimativa da conversão global individual dos monômeros no RCPMP.	176

5.4.3. Estimativa da composição do copolímero no RCPPT.	182
5.5. Elaboração de um modelo de calibração NIR para a predição do tamanho de médio das partículas poliméricas.	185
5.5.1. Gráfico de Paridade.....	188
5.5.3. Estimativa do número de partículas no RCPPT.	195
5.6. Conclusões Parciais.....	207
Capítulo 6 – CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	209
Sugestões para Trabalhos Futuros	212
Apêndice A – ENSAIOS EXPLORATÓRIOS.....	222
A.1. Controle operacional da distribuição de peso molecular e composição de uma copolimerização de Vac-BuA em emulsão em um reator tubular pulsado de pratos perfurados.....	222
A.2. Comparação de um sistema de copolimerização de Vac-BuA em emulsão utilizando um reator tubular pulsado de pratos perfurados com um reator de tanque de mistura.	225
A.3. Conclusões Parciais.....	230

Capítulo 1 – INTRODUÇÃO

1.1 Introdução.

No final do século passado, a elaboração de materiais poliméricos apresentou um grande avanço tecnológico na obtenção de diversos produtos aplicados em muitos setores da indústria, como consequência do desenvolvimento dos diferentes processos de polimerização. Atualmente, conhecemos a vital importância dos polímeros em nosso dia a dia, já que, em ausência destes, nossa qualidade de vida se reduz significativamente. Com efeito, milhões de toneladas de polímeros são consumidos anualmente em áreas como medicina, farmácia, engenharia, entre outros, com características e propriedades diferentes segundo os requisitos do consumidor. Isto faz com que, as indústrias químicas sejam exigidas cada vez mais no melhoramento das características e aplicabilidade dos produtos, bem como na minimização de custos e redução do impacto ambiental do processo de produção.

Para que os processos de polimerização sejam bem conduzidos, tanto do ponto de vista da segurança e produtividade, como para o adequado controle das propriedades do polímero que está sendo produzido, é necessário dispor de sensores e técnicas analíticas que permitam acompanhar as variações que ocorrem no processo, seja para tomar ações corretivas, ou seja, para alimentar esta informação diretamente a um sistema de controle automático. Os polímeros são “produtos de processo”, no sentido de que suas propriedades são determinadas, em grande parte, pela estrutura produzida durante a síntese do polímero, restando pouco a fazer *a posteriori* para a correção destas propriedades, caso o polímero tenha sido produzido fora de sua especificação. Isto reforça a importância de se dispor de técnicas adequadas para o monitoramento do processo de polimerização, que identifiquem rapidamente subprodutos prejudiciais e que não comprometam a segurança da planta, dependendo diretamente de ferramentas de baixo custo e de fácil manipulação, capazes de detectar e identificar estas instabilidades no menor tempo possível. A carência de técnicas de medição em linha que permitam acessar a qualidade do polímero que está sendo produzido constitui uma das mais

importantes dificuldades para a aplicação de controle mais efetivo nos processos de polimerização.

Técnicas “tradicionais” como a gravimetria e cromatografia gasosa (GC) podem ser usadas para medir a conversão de polímero e as concentrações de monômero residual via amostragem e medição *off-line*. É possível também a utilização de cromatografia em linha no processo, utilizando amostragem e preparação da amostra automatizadas. No entanto, estas técnicas não são eficientes por requererem um tempo considerável de amostragem e/ou de análise, perdendo-se a capacidade de atuar sobre o processo em tempo real durante a reação frente algum desvio nas especificações requeridas.

A despeito da existência de diversas técnicas analíticas, além das acima citadas, que possam ser adaptadas para uso “em linha” no processo, poucas delas apresentam as características ideais de terem respostas rápidas (“em tempo real”), de sem necessidade de amostragens e preparo (pré-processamento) de amostras, de permitirem o monitoramento remoto, de não serem invasivas (ou de serem minimamente invasivas), de fornecerem informação rica e multivariável. As técnicas espectroscópicas vibracionais, e mais particularmente a espectroscopia no infravermelho próximo (NIR, “near infrared”), atende a várias destas características, tem sido bastante usada no monitoramento de diversos outros tipos de processos, e na última década, vem sendo intensificadas as pesquisas voltadas para sua aplicação no monitoramento de processos de polimerização.

O presente trabalho se insere neste contexto do estudo da aplicação de espectroscopia NIR para monitoramento de processo de polimerização. O sistema de polimerização escolhido como objeto deste estudo é o processo de copolimerização em emulsão de acetato de vinila e acrilato de butila (VAc-BuA), cujo produto apresenta importância industrial por ser usado na fabricação de tintas a base de água, vernizes e recobrimentos em diferentes áreas de aplicação e apresentar grande demanda comercial. Os processo de polimerização em emulsão, de um modo geral, destacam-se pela possibilidade de produção de polímeros com redução significativa de solventes tóxicos que são prejudiciais para a saúde e o meio

ambiente em comparação com outras técnicas de polimerização (por exemplo, polimerização em massa e em solução).

Em processos de polimerização em emulsão, é importante controlar não apenas a evolução da conversão global dos monômeros em polímero, mas também o tamanho das partículas de polímero que formam o látex. Este aspecto também é explorado no presente trabalho, utilizando a espectroscopia NIR para monitoramento simultâneo de várias variáveis, inclusive o tamanho médio das partículas de polímero.

O sistema escolhido (copolimerização VAc-BuA) apresenta também uma particularidade adicional: a grande diferença entre os valores de razão de reatividade entre os dois monômeros, aliado também à diferença de solubilidade em água, favorece a formação de copolímeros bastante heterogêneos em composição, o que é indesejado para as propriedades finais do polímero, requerendo, portanto, um controle mais efetivo das variáveis durante o processo de polimerização de modo a evitar que estes desvios da composição do copolímero ocorram. Assim, além da conversão global dos monômeros e do tamanho das partículas, a composição do copolímero formado é também uma variável importante a ser monitorada e controlada no processo.

Além disso, no presente trabalho a espectroscopia NIR é estudada não apenas para a aplicação no monitoramento de processo em batelada e semi-batelada (semincontínuo), mas também, e mais especificamente, para processo contínuo de polimerização em um moderno reator tubular tipo coluna pulsada de pratos perfurados.

1.2 Objetivos e Escopo do Estudo.

O objetivo geral do presente trabalho foi estudar a aplicação de espectroscopia NIR no processo de copolimerização em emulsão de acetato de vinila (VAc) e acrilato de butila (BuA), em reator tubular contínuo do tipo coluna pulsada de pratos perfurados, para o monitoramento simultâneo de diversas

variáveis de interesse: concentração de polímero, concentração de cada um dos monômeros, tamanho médio das partículas, conversão do monômero, composição do copolímero.

Para isso, foi necessário elaborar diferentes modelos de calibração que correlacionem os espectros, adquiridos através de uma sonda de imersão NIR inserida “in situ” no reator, com os correspondentes dados das variáveis que se deseja monitorar, medidos por técnicas off-line de referência, tais como, técnicas de gravimetria e de cromatografia gasosa (GC), para a determinação das concentrações dos monômeros residuais e a difração de luz dinâmica para a determinação do tamanho médio das partículas.

Os modelos de calibração foram elaborados utilizando a regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) como ferramenta quimiométrica a partir de dados de reações realizadas em reatores tipo tanque, sob diferentes regimes de alimentação (batelada, semi contínuo e batelada intermitente), assim mesmo, técnicas de pré-processamentos de dados espectrais também são utilizados com o objetivo de melhorar o método quimiométrico. Os modelos de calibração obtidos foram validados tanto por validação interna como por validação externa.

1.3 Organização da Tese.

A apresentação da presente tese de doutorado encontra-se dividida em 6 capítulos.

No Capítulo 2 são exibidos os principais fundamentos teóricos da polimerização em emulsão, destaque do novo reator tubular contínuo utilizado para o desenvolvimento das reações, assim como também, a importância do monitoramento e do controle operacional. Também, esta seção apresenta os princípios teóricos da espectroscopia de infravermelho próximo (NIR), com um breve histórico que relata a evolução da técnica ao longo do tempo, assim como também, uma introdução à Quimiometria como ferramenta no desenvolvimento de modelos de calibração multivariada. O Capítulo 2 mostra a revisão bibliográfica dos diferentes

trabalhos na elaboração de sistemas de copolimerização VAc-BuA em emulsão e o uso de reatores contínuos, assim como também, o desenvolvimento de processos de polimerização em emulsão utilizando a técnica de espectroscopia NIR.

No Capítulo 3 apresentam-se as técnicas de Calibração Multivariada, utilizadas na elaboração dos modelos de calibração NIR, bem como as definições básicas, fundamentos estatísticos e critérios para a escolha do grau de complexidade do modelo de calibração.

No Capítulo 4 são apresentados os materiais, equipamentos e metodologias utilizadas ao longo do desenvolvimento do trabalho proposto.

No Capítulo 5 apresentam-se e discutem-se os resultados obtidos sobre o uso de espectroscopia NIR no acompanhamento em linha destas reações de copolimerização em emulsão.

Finalmente, no Capítulo 6 são apresentadas as principais conclusões do projeto e sugestões para trabalhos futuros.

Com o objetivo de facilitar a leitura e organização deste trabalho, em cada capítulo serão apresentadas, quando pertinente, conclusões parciais sobre os assuntos discutidos. Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Simulação e Controle de Processos (LSCP) do Programa de Engenharia Química da EP/USP.

Capítulo 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são revisados os conceitos básicos e as informações existentes na literatura pertinentes ao temas abordados na tese. Inicialmente são apresentados os conceitos básicos referentes à polimerização em emulsão e sobre a espectroscopia NIR. São também comentados os principais trabalhos encontrados na literatura sobre o processo de copolimerização em emulsão de acetato de vinila e acrilato de butila, sobre os diferentes tipos de reatores utilizados em processos de polimerização e a importância do uso de reatores contínuos. Também é apresentada uma revisão sobre o monitoramento de desenvolvimento de reações de polimerização em emulsão usando a espectroscopia NIR.

2.1 Polimerização em Emulsão

A polimerização em emulsão é uma das técnicas de polimerização mais versáteis, aplicada a diferentes tipos de monômeros em diversos tipos de reatores (em regime batelada, semi-contínuo e contínuo), sendo amplamente utilizada na indústria química para produzir grande número de produtos de uso comercial, tais como adesivos, pinturas, tintas, vernizes, reativos de imunoensaios, revestimentos de medicamentos.

A polimerização em emulsão pode ser caracterizada por ocorrer em um meio aquoso heterogêneo, na maioria de vezes composto por água como fase contínua, emulsificante, monômero, iniciador e aditivos.

Os monômeros utilizados variam com o polímero desejado e com o conjunto de propriedades finais que se visa obter. A solubilidade dos monômeros na água permite obter partículas com características diferentes.

O emulsificante (conhecido também como surfactante), conforme é adicionado à fase aquosa, reduz a sua tensão superficial até chegar à concentração micelar crítica (CMC), acima desta concentração, as moléculas do surfactante formam agregados chamados micelas, estas são usualmente de forma aproximadamente esférica, caracterizadas por conter em sua parte central as extremidades hidrofóbicas onde se encontra o monômero e na parte externa as extremidades

hidrofílicas que mantêm o equilíbrio com o meio aquoso. Quando o sistema é agitado, a fase orgânica se encontra na forma de gotas dispersas na fase contínua (Figura 2.1).

Figura 2. 1 – Representação típica de uma polimerização em emulsão (Figura adaptada de GAO e PENLIDIS, 2002).

A adição de um iniciador, que se decompõe na fase aquosa pela ação da temperatura, fornece os radicais livres para que o monômero possa reagir. O processo é usualmente saturado em uma atmosfera de nitrogênio para evitar a interferência do oxigênio, que atua como inibidor. Outros componentes que freqüentemente podem ser utilizados são os agentes de transferência de cadeia (ATC) chamados também de modificadores, tendo a função de controlar o peso molecular dos polímeros formados. Existem diferentes tipos de modificadores que podem ser utilizados, tais como, por exemplo, o tetracloreto de carbono (CCl_4) e o dodecil mercaptana, ambos são usados no controle do peso molecular e podem, eventualmente, afetar também a taxa de reação.

Adicionalmente, existem outras particularidades que podem afetar o processo, tais como, a solubilidade do monômero em água, à solubilidade do iniciador, tipos de emulsificantes, presença de inibidores e retardadores, entre outros, assim como também, pelas condições dos parâmetros operacionais do processo mencionando, por exemplo, a temperatura, pressão, vazão de alimentação dos reagentes e agitação do sistema.

As polimerizações industriais podem ser efetuadas em regime de batelada, semibatelada ou em regime contínuo. O sistema em batelada é utilizado para homopolimerizações de cinética lenta, onde o calor de reação pode ser adequadamente removido. Para sistemas que não apresentam este comportamento e para as copolimerizações, onde os monômeros possuem razões de reatividade diferentes, o regime de semibatelada é o mais apropriado. As vazões das correntes de alimentação são manipuladas de forma a controlar a taxa de polimerização e a qualidade do produto, atingindo um melhor nível de reprodutibilidade entre bateladas. (VANDERHOFF et. al., 1993).

A polimerização em regime contínuo apresenta como a maioria dos processos químicos que o adotam, vantagens econômicas e operacionais. Possui, porém, em contrapartida, a dificuldade do controle quando, sob certas condições de operação em reatores contínuos tipo tanque (CSTR), são observadas oscilações autosustentadas em diferentes variáveis tais como a conversão, número de partículas e, conseqüentemente, na qualidade final do produto. Estas oscilações são oriundas, principalmente, da competição que passa a existir entre as etapas de nucleação e crescimento pelo emulsificante disponível (AIZPURUA et. al. 1999).

2.1.1 Cinética de Reação

A cinética de reação de polimerização em emulsão é complexa devido aos vários acontecimentos simultâneos que ocorrem nas diferentes fases da reação e as transferências de massa entre as mesmas. Por conseqüência, a modelagem cinética envolve o detalhamento de complexos fenômenos físico-químicos e termodinâmicos. A seguir serão descritos as principais etapas de uma polimerização em emulsão por radicais livres.

Iniciação – Consiste na decomposição do iniciador fornecendo dois radicais livres ($I \bullet$), os quais iniciam uma cadeia polimérica pela reação com monômero. Usualmente a decomposição acontece a temperaturas ligeiramente elevadas.

Propagação – O radical monomérico R_1 reage com o monômero M , produzindo o radical polimérico R_2 , e assim sucessivamente, sendo a etapa de propagação representada genericamente por:

Usualmente, considera-se que a constante da taxa de propagação independe do tamanho da cadeia ativa. A reação de propagação pode suceder no interior das micelas formando uma partícula como também na fase aquosa originando outra partícula, isto pode ocorrer dependendo da solubilidade do monômero com a água.

Terminação – A etapa de terminação produz cadeias poliméricas inativas. A terminação ocorre através de dois tipos de reações que envolvem dois radicais formando uma ou duas cadeias poliméricas “mortas”, sem atividade de propagação. A terminação pode ser:

Terminação por combinação, que consiste na combinação de dois radicais ativos resultando uma única cadeia polimérica.

Terminação por desproporcionamento, que acontece quando os radicais poliméricos $R_j \bullet$ e $R_n \bullet$ produzem duas cadeias poliméricas inativas P_j e P_n .

Podem também ocorrer reações de transferência de cadeia ao monômero, a moléculas pequenas e ao polímero inativo.

Transferência de cadeia ao monômero – O radical polimérico $R_j \bullet$ reage com o monômero M gerando o polímero P_j e um radical monomérico de tamanho unitário, $R_1 \bullet$.

Transferência de cadeia a moléculas pequenas – As moléculas pequenas neste caso podem ser ATC ou modificadores, solventes e impurezas. O radical polimérico $R_j \bullet$ reage com a molécula N originando o polímero P_j e um radical $N \bullet$ que pode ou não, reagir com outra molécula de polímero ou monômero.

Transferência de cadeia ao polímero – O radical polimérico $R_j \bullet$ reage com o polímero P_n produzindo o polímero P_j e o radical polimérico $R_n \bullet$.

Além das principais reações químicas, sucedem outros processos simultâneos de transferência de massa entre as fases. A importância de cada um destes mecanismos irão depender das características do sistema de polimerização em estudo. Os mecanismos mais relevantes de transferência de massa podem ser os seguintes:

- Transferência de radicais livres entre a fase aquosa e as partículas (ingresso e saída de radicais das partículas).
- Transferência de radicais livres entre a fase aquosa e as micelas.
- Transferência de emulsificante entre as micelas e na fase aquosa.
- Transferência de emulsificante entre a fase aquosa e as partículas de polímero em crescimento.
- Transferência de emulsificante entre as gotas de monômero e a fase aquosa.
- Transferência de monômero entre as gotas de monômero e a fase aquosa.
- Transferência de monômero livre entre a fase aquosa e as micelas.
- Transferência de monômero livre entre a fase aquosa e as partículas poliméricas em crescimento.

2.2 Teorias.

A seguir, serão apresentadas teorias clássicas e complementares sobre a polimerização em emulsão.

2.2.1 Teoria de Harkins (1945).

Harkins (1945) propôs uma teoria qualitativa para a descrição das reações de polimerização em emulsão, para sistema com um monômero de pouca solubilidade na água, emulsificante e um iniciador solúvel na água que se decompõe gerando

radicais na fase aquosa. O autor descreveu três intervalos importantes para o processo em batelada:

Intervalo I

O emulsificante encontra-se na fase aquosa acima de sua concentração micelar crítica na forma de agregados chamados micelas.

O iniciador se decompõe na fase aquosa para gerar os radicais primários, que reagem com o monômero dissolvido na água formando radicais primários ou oligoméricos, estes ingressam na micela por se tornarem insolúvel na fase aquosa ao atingir um determinado tamanho crítico. Esta etapa, que começa com a formação dos radicais poliméricos na fase aquosa até o ponto em que todas as micelas são consumidas. Esta é a chamada etapa de nucleação micelar.

Intervalo II

Este intervalo é conhecido como a etapa de crescimento das partículas poliméricas, que absorvem a quantidade de monômero necessária para repor aquela consumida na reação e manter constante a relação monômero/polímero. Portanto, a concentração do monômero nas partículas poliméricas durante a primeira e a segunda etapa é relativamente constante. Esta etapa se finaliza quando todas as gotas de monômero são consumidas.

Intervalo III

Neste intervalo a polimerização é completada quando todo o monômero no interior da partícula polimérica é consumido ou quando a conversão limite é atingida. A viscosidade das partículas de látex aumenta dramaticamente e, portanto, as reações de terminação e eventualmente também as de propagação, podem se tornar controladas pela difusão. O tamanho das partículas inchadas com monômero pode sofrer redução de tamanho, pois a densidade do polímero formado é maior do

que a do monômero consumido. A velocidade de polimerização nesta etapa é decrescente.

Uma representação gráfica dos intervalos de polimerização propostos por HARKINS é apresentado na Figura 2.2.

Mecanismos da Polimerização em Emulsão (HARKINS, 1945).

Figura 2. 2 – Representação esquemática dos intervalos da polimerização em emulsão segundo Haarkins (1945).

2.2.2 Teoria de Smith – Ewart (1948).

Esta teoria se baseia na obtenção de expressões para o número de partículas formadas na polimerização em emulsão sendo aplicada a teoria de Harkins. Assume-se que, a nucleação acontece somente através das micelas, finalizando quando estas são totalmente consumidas na formação e no crescimento das partículas poliméricas. Como tal, a taxa global de polimerização é definida como produto da velocidade de reação em cada partícula pelo número total de partículas:

$$R_p = k_p [M]_p \tilde{n} \frac{N_p}{Na} \quad (2.9)$$

onde,

k_p é a taxa de propagação.

$[M]_p$ é a concentração de monômero nas partículas.

$\tilde{n}$ é o numero médio de radicais por partícula.

N_p é o numero total de partículas.

N_a é o numero de Avogrado.

O valor do número médio de radicais por partícula $\tilde{n}$ durante os intervalos II e III é de fundamental importância na determinação da taxa de polimerização. Três casos podem ser evidenciados com base no trabalho desenvolvido por Smith–Ewart (1948) e Smith (1948-1949) descrevendo em tais modelos, taxas de entrada, saída e consumo de radicais em cada partícula. A seguir, são descritos os três casos limitantes:

Caso I: a taxa de dessorção de radicais das partículas poliméricas é muito maior que a sua taxa de absorção. Logo o número médio de radicais por partícula é muito menor que 1.

Caso II: a taxa de dessorção de radicais das partículas poliméricas é muito menor ou desprezível em comparação a sua taxa de absorção, que por sua vez, é muito menor que a taxa de terminação; como consequência, pode existir no máximo um radical por partícula, e a absorção de outro implica a terminação instantânea bimolecular. Por tanto, o número médio de radicais por partícula é igual a 0,5 e a taxa de reação independe do tamanho das partículas poliméricas.

Caso III: a taxa de absorção de radicais pelas partículas poliméricas é muito maior que a taxa de terminação, o número médio de radicais por partícula é muito maior que 1; isto se deve aos seguintes fatores: partículas de dimensões elevadas e baixa taxa de terminação no interior das partículas. Estes fenômenos são observados nas condições de altas conversões.

As teorias clássicas funcionam bem para monômeros de muito baixa solubilidade em água, tais como estireno, mas exibem importantes discordâncias ao tentar prever outros sistemas de polimerização em emulsão, que envolvem monômeros com uma maior solubilidade em água e com características físico-químicas particulares, sendo o caso, por exemplo, do acetato de vinila (VAc) e do acrilato de butila (BuA) onde a nucleação da partícula pode ser simultaneamente realizada pela nucleação micelar e pela nucleação homogênea.

2.2.3 Teoria por nucleação homogênea e nucleação coagulativa.

O mecanismo da nucleação homogênea também pode ser responsável pelo processo de formação de partículas, especialmente na ausência de micelas quando a concentração do emulsificante está abaixo da concentração micelar crítica (GILBERT, 1995). Através da nucleação homogênea, a cadeia polimérica dos radicais gerados pela decomposição do iniciador na fase aquosa cresce pela reação de propagação com os monômeros dissolvidos na fase aquosa. A terminação destes radicais também pode acontecer na fase aquosa. O crescimento do radical oligomérico na fase aquosa atinge seu tamanho crítico e sofre um colapso conformando-se em uma cadeia compacta, de modo a reduzir o contato com as moléculas de água (pelo caráter hidrofóbico) e constituindo-se em um núcleo de partícula. O crescimento desta partícula pode ser mediante a floculação dos núcleos relativamente instáveis e pela adsorção de moléculas de emulsificante sobre a superfície destas novas partículas. As partículas primárias passam então a absorver moléculas de monômero dissolvidas na fase aquosa possibilitando que novos radicais poliméricos cresçam por propagação em seu interior.

2.2.4 Outras teorias complementares.

Além das teorias que explicam a nucleação das partículas, foram realizados muitos estudos envolvendo reações de polimerização em emulsão. Porém, diversos aspectos deste tipo de reações seguem despertando o interesse sobre os

mecanismos de nucleação. De acordo com Araújo (1997), teorias complementares sobre estes mecanismos podem ser mencionadas como, por exemplo, Fitch-Tsai-Hansen-Ugelstad (1970) e Litchi-Gilbert-Napper (1983) que descrevem também o mecanismo para a nucleação homogênea e coagulativa respectivamente. Adicionalmente, outros mecanismos podem ser mencionados, como o proposto por Lovel e El-Aasser (1999) que faz um resumo sucinto dos mecanismos de entrada de radicais às micelas e à fase polimérica como mostrado na Tabela 2.1.

Tabela 2. 1 – Outras teorias complementares revisadas por Lovel e El-Aasser (1999).

Pesquisadores	Mecanismos de entrada de radicais nas micelas
SMITH-EWART (1948)	Por absorção.
FITCH-TSAI (1971)	Absorção irreversível por colisão.
BARRET (1975)	Absorção irreversível de dois radicais por difusão.
HANSEN-UGELSTAD (1978)	Desenvolveram diferentes condições limites definindo um fator de reversibilidade.
FITCH-SHIH (1975) e HANSEN-UGELSTAD (1978)	Existência do efeito “tunelamento” dos oligoradicaís difusionais e podem reagir com as moléculas dentro das micelas e partículas.

No início do século, Gao e Penlidis (2002) fizeram um resumo sobre os diferentes modelos de nucleação de partículas, revisando modelos sobre processos colisionais, difusionais, difusional-propagacional, colisional-empírico, recobrimento de superfície e coloidal.

2.3 Copolimerização em emulsão.

O termo copolimerização se refere à reação de polimerização com a presença de dois ou mais monômeros. A copolimerização permite sintetizar uma grande quantidade de polímeros e é muito usada para obter um melhor balanço de propriedades para aplicações industriais. Um bom exemplo é a temperatura de transição de vítrea (T_g): usualmente copolímeros são produzidos a partir de dois monômeros, um deles cujo homopolímero tem T_g alta, e o outro monômero cujo homopolímero tem T_g baixa; modulando-se a proporção dos dois monômeros no copolímero, é possível obter copolímeros com diferentes valores de T_g .

Os copolímeros podem ser classificados, segundo Odian (1992) em: estatísticos, alternados, em bloco e enxertados.

Os copolímeros estatísticos são aqueles cuja distribuição dos monômeros na cadeia polimérica obedece alguma lei estatística. A cadeia é formada por uma distribuição aleatória dos monômeros ao longo da cadeia. Nos copolímeros alternados, os monômeros são adicionados de forma alternada ao longo da cadeia polimérica. Os copolímeros em bloco são aqueles que possuem longas seqüências de um monômero seguido por longas seqüências do outro monômero. O copolímero enxertado é aquele copolímero ramificado em que a cadeia principal tem uma composição diferente das ramificações.

Sobre o mecanismo cinético da copolimerização por radicais livres, vários pesquisadores, tais como, Mayo et. al., (1944, apud ARAÚJO, 1997) e Alfrey et. al., (1947, apud ARAÚJO, 1997) estudaram os fatores determinantes da composição do copolímero e assumiram que a reação de copolimerização depende apenas das identidades do monômero no radical terminal da cadeia em crescimento e é independente da composição da cadeia precedente a essa última unidade monomérica. Essa teoria é chamada de “modelo terminal” ou de Markov de primeira ordem. No modelo cinético, as etapas de propagação possíveis são descritas nas seguintes equações:

onde: $R_{r,i} \bullet$ é o radical com radical terminal formado pelo monômero i (1 ou 2) e M_i é a molécula do monômero i (1 ou 2). As constantes de propagação são k_{p11} , k_{p12} , k_{p22} e k_{p21} , onde o primeiro índice numérico refere-se ao tipo de radical (última unidade monomérica) e o segundo índice refere-se ao monômero.

Então, haverá quatro constantes de propagação e quatro taxas de propagação, sendo uma para cada tipo de reação:

$$R_{ij} = k_{p_{ij}} [R_i \bullet] [M_j] \quad (2.14)$$

onde $k_{p_{ij}}$ é a constante da velocidade de propagação de um monômero do tipo j com um radical contendo um monômero terminal de tipo i , e R_{ij} é a taxa de polimerização. Fazendo um balanço de massa dos monômeros (velocidade de consumo dos monômeros) onde se considera que as reações de propagação são irreversíveis e que as reações de propagação são muito mais significativas em consumo de monômero que as outras reações (terminação, transferência de cadeia), obtem-se as seguintes equações:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[R_1 \bullet][M_1] + k_{21}[R_2 \bullet][M_1] \quad (2.15)$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12}[R_1 \bullet][M_2] + k_{22}[R_2 \bullet][M_2] \quad (2.16)$$

Considerando a hipótese da cadeia longa, obtemos a seguinte relação:

$$\frac{[R_1 \bullet]}{[R_2 \bullet]} = \frac{k_{p21}[M_1]}{k_{p12}[M_2]} \quad (2.17)$$

Definindo-se as razões de reatividade como um fator que quantifica o quanto a homopropagação é favorecida em relação à reação cruzada temos r_1 e r_2 :

$$r_1 = \frac{k_{p11}}{k_{p12}} \quad (2.18)$$

$$r_2 = \frac{k_{p22}}{k_{p21}} \quad (2.19)$$

onde r_i é a razão de reatividade de monômero i em relação ao monômero j . Se r_1 é maior que a unidade ($r_1 > 1$) o radical polimérico do tipo 1 prefere a inserção de monômero 1 e a homopropagação deste monômero é favorecida. Se a razão de reatividade é próxima a zero ($r_1 \cong 0$), o radical tipo 1 é quase incapaz de se homopropagar e a reação cruzada são favorecidos. Dependendo dos valores das razões de reatividade, a formação de diferentes tipos de copolímero é favorecida, por exemplo, um copolímero aleatório pode ser obtido se o produto de suas razões

de reatividade for igual a unidade ($r_1 = r_2 = 1$), onde os radicais reagem com a mesma facilidade com qualquer um dos monômeros. Quando ambas as razões de reatividade são muito pequenas ($r_1 \ll 1$ e $r_2 \ll 1$), obtém-se um copolímero alternado. Neste caso, as constantes de reação cruzada são muito maiores do que as constantes de reação de homopropagação.

Composição instantânea no copolímero (F_1) se refere à composição do copolímero formado em certo instante da reação, F_i é a fração molar do tipo i de unidades repetitivas no copolímero que está sendo formado, sendo dado por:

$$F_1 = \frac{d[M_1]}{d[M_1] + d[M_2]} \quad (2.20)$$

$$F_2 = 1 - F_1 \quad (2.21)$$

A fração molar de cada monômero na mistura de monômeros não reagidos no meio reacional é dada por:

$$f_1 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]} \quad (2.22)$$

$$f_2 = \frac{[M_2]}{[M_1] + [M_2]} = 1 - f_1 \quad (2.23)$$

Substituindo-se as equações anteriores obtemos as seguintes equações de composição instantânea do copolímero:

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (2.24)$$

$$F_2 = \frac{r_2 f_2^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (2.25)$$

Estas equações indicam que a composição do polímero formado a partir da mistura de comonômeros é controlada pelas razões de reatividade dos monômeros e pelas frações dos monômeros livres. Quanto maior a diferença entre as razões de reatividade maior será a variação na composição do meio reacional. Como a composição do copolímero é dependente da relação entre os monômeros, a variação desta fará com que a composição varie ao longo do processo (desvios na composição ou comumente chamado de “*composition drift*”). Um grande desvio na composição do copolímero pode causar problemas de compatibilidade entre as cadeias do polímero e as propriedades ópticas e mecânicas podem perder em qualidade.

Deriva de composição

Uma característica particular da copolimerização em emulsão é a deriva da composição. Ela é uma consequência da diferença entre a composição instantânea do copolímero formado e a composição total de monômeros consumidos de acordo com as duas últimas equações. Esta diferença é determinada pela razão de reatividade do comonômeros e pela relação entre as concentrações dos comonômeros presentes nas partículas. A sua vez, estas concentrações são determinadas pela partição das quantidades dissolvidas de cada comonômero nas diferentes fases do sistema heterogêneo.

A deriva de composição é um acontecimento que aporta à heterogeneidade da cadeia do copolímero formado, onde a distribuição da composição e a distribuição dos tamanhos das seqüências das unidades monoméricas da cadeia são amplas. Esta situação pode induzir à formação de um copolímero muito heterogêneo e pode ter uma influencia significativa sobre as propriedades mecânicas e térmicas, assim como também, da processabilidade e de aplicação do produto final.

A formação de um copolímero heterogêneo ocorre quando as cadeias formadas inicialmente apresentam uma composição muito diferente das cadeias obtidas no final da reação. Neste caso, as cadeias iniciais podem vir a ser imiscíveis com o restante do polímero e ocorre então uma separação de fases na partícula polimérica. Como tal, os copolímeros heterogêneos apresentam propriedades dos polímeros de que são formados, por exemplo, estes podem apresentar duas temperaturas de transição vítrea (T_g). Já os copolímeros homogêneos, normalmente apresentam propriedades físicas que são características de um novo copolímero exibindo, por exemplo, uma única T_g sendo de valor intermediário entre as T_g 's dos respectivos homopolímeros.

2.4 Copolimerização em emulsão de VAc e BuA.

O acetato de vinila (VAc) é um monômero considerado de grande importância comercial, sendo o polímero poli(acetato de vinila) utilizado intensamente na elaboração de adesivos e filmes, assim como também é considerado como um dos principais constituintes na elaboração de tintas e vernizes. O acrilato de butila (BuA) vem sendo um importante monômero na elaboração de diversos produtos de aplicação industrial como, por exemplo, na produção de borracha e na elaboração de recobrimentos.

Atualmente, a copolimerização destes monômeros (VAc-BuA) em emulsão vem sendo muito utilizada industrialmente, sendo o látex polimérico produzido deste copolímero um dos principais constituintes de adesivos e tintas a base de água, tendo grande demanda comercial e se destacado por reduzir enormemente o uso de solventes tóxicos que são prejudiciais para a saúde e o meio ambiente.

No século passado, vários pesquisadores estudaram este sistema de copolimerização destacando os estudos sobre as relações de estrutura-propriedade.

Chujo et al. (1969) foi o primeiro a verificar as importantes diferenças nas propriedades finais do copolímero formado a partir de diferentes regimes de alimentação dos monômeros. Posteriormente, outros trabalhos relevantes foram publicados, tais como de Pichot et al. (1981) que observaram importantes diferenças sobre as propriedades físicas do produto final, seguido de El-Aasser et al. (1983),

que observaram diferenças no tamanho de partícula, distribuição de peso molecular e nas propriedades coloidais do látex e, por último, de Misra et al. (1983), que reportaram diferenças nas propriedades mecânicas e morfológicas sobre diferentes composições iniciais dos monômeros e regimes de alimentação (batelada e semicontínuo).

Nos anos seguintes, os mecanismos cinéticos deste sistema de copolimerização foram também estudados, citando, por exemplo, os trabalhos de Vanderhoff (1985) e de Delgado et al. (1986). Outro trabalho importante foi reportado posteriormente por Kong et al. (1988) que estudaram os mecanismos cinéticos sobre a copolimerização em emulsão de VAc-BuA variando unicamente a composição inicial dos monômeros em um processo em batelada com uma temperatura de reação igual a 60°C; os autores destacaram o mecanismo homogêneo na nucleação das partículas devido à alta solubilidade na água apresentada pelo VAc. Os resultados experimentais apontam que, o látex resultante é uma mistura complexa de macromoléculas o que pode conduzir a um material de caráter heterogêneo por segregação de fases. Os autores assinalam que a polimerização na fase aquosa é considerável em baixas conversões quando os volumes das partículas são pequenos. Isto pode ser atribuído à alta solubilidade do VAc na água. Como consequência das baixas conversões (aproximadamente quando a conversão atinge 5 a 10%) o copolímero é rico em VAc, devido que as cadeias poliméricas encontradas na fase aquosa são muito mais ricas em VAc que as formadas na partícula. Como a conversão se incrementa ao longo do tempo da reação o volume da fase polimérica também é incrementado, transformando-se na principal fase da polimerização. Guillot et al. (1990) estudaram a copolimerização em emulsão de VAc-BuA e observaram que a curva de conversão em função do tempo apresenta dois picos de velocidades máximas, o primeiro pico representa a polimerização do BuA com uma quantidade parcial de VAc e o segundo pico corresponde à taxa de polimerização do VAc restante. Isto pode ser atribuído às diferenças existentes entre suas razões de reatividade, favorecendo a ocorrência de homopolimerizações consecutivas. Além disso, os autores verificaram também através da medição da temperatura de transição vítrea (T_g) que um processo em batelada favorece à formação de partículas com o centro rico em BuA e uma casca rica em VAc.

Posteriormente, Gugliotta et al. (1995) utilizaram um sistema de copolimerização em semicontínuo com uma composição inicial de VAc-BuA 70/30, e observaram que a composição cumulativa do copolímero começa a ter um desvio notório já nos primeiros momentos da reação. Erbil (1996, apud SALLARES, 2008) estudou a influência de alimentação do monômero BuA em uma reação de copolimerização em emulsão VAc-BuA sobre a evolução da temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero, os resultados mostraram que a adição de BuA provoca uma diminuição na temperatura de transição vítrea do polímero formado (conforme reportado por Brandrup e Immergut, 1989, as temperaturas de transição vítrea dos homopolímeros são $T_{g_{BuA}} = -55^{\circ}\text{C}$ e $T_{g_{VAc}} = 28^{\circ}\text{C}$).

Recentemente, Chicoma et al. (2006^a) observaram o efeito do tipo de alimentação na evolução da composição ao longo de uma copolimerização VAc-BuA em emulsão, na qual, foram estudados três tipos de alimentação; batelada, semicontínuo e batelada intermitente, todas elas a uma temperatura constante igual a 55°C e 200 rpm de agitação. Os autores verificaram que a adição intermitente do monômero mais reativo é um caminho satisfatório na redução no desvio da composição, permitindo aumentar a homogeneidade do copolímero ao longo da reação. Além disso, a alimentação intermitente favoreceu um melhor controle da temperatura garantindo a segurança do processo.

A síntese do copolímero VAc-BuA apresenta, portanto, uma série de fatores que podem afetar as propriedades mecânicas e a microestrutura do produto final, atribuídos à significativa diferença que existe entre as razões de reatividade ($r_{VAc} = 0.037$ e $r_{BuA} = 6.35$, reportado por GUGLIOTTA et al., 1995) e a alta solubilidade na água apresentada pelo acetato de vinila (2.4 %, reportado por DIMITRATOS et al. 1989) em comparação com o acrilato de butila (0.2%), que favorece a formação de partículas na fase aquosa (nucleação homogênea), competindo assim com as partículas formadas na micela (nucleação micelar). Todos estes fatores favorecem à formação de polímeros altamente heterogêneos, dificultando tanto a modelagem do processo como o controle da composição do copolímero ao longo da reação.

2.5 Tipos de reatores utilizados em polimerização em emulsão.

O processo de polimerização em emulsão pode ser realizado com diversos monômeros (segundo o polímero desejado), em diferentes tipos de reatores e regimes de operação (batelada, semibatelada e contínuo). A maioria dos trabalhos desenvolvidos para este tipo de processo de polimerização é referente a regimes em batelada ou em semicontínuo. Em escala industrial frequentemente são preferíveis processos contínuos, visto que estes apresentam vantagens de ordem econômica e operacional. Reatores contínuos de tipo tanque agitado (CSTR) e reatores tubulares são candidatos potenciais para este tipo de processo. Os reatores contínuos têm a vantagem de apresentarem menor porte e de propiciarem melhor controle de qualidade do produto pela redução de variações de batelada a batelada. Entretanto, os reatores contínuos de mistura perfeita (CSTRs) podem ainda exibir oscilações periódicas e auto-sustentadas de conversão e tamanho de partículas, sob determinadas condições de operação. Estas oscilações podem ser minimizadas em reatores tubulares com escoamento pulsado no meio reacional, pelo fato de apresentarem menor dispersão axial, além de apresentar algumas vantagens adicionais, tais como, uma maior flexibilidade operacional, redução de perdas durante paradas, partidas e mudanças de especificação do produto devido aos períodos de regime transiente serem mais curtos, além de controlar eficientemente a temperatura (SAYER et al., 2002).

A Tabela 2.2 descreve em resumo algumas vantagens e desvantagens dos diferentes tipos de operação.

Tabela 2. 2 – Vantagens e limitações de reatores segundo o regime utilizado.

Reator (regime)	Vantagens	Desvantagens
Batelada	Alta flexibilidade, simples, de baixo custo operacional, obtenção de altas taxas de conversão.	Dificuldade no controle das propriedades poliméricas (por ex. composição) e do processo (temperatura), menor produtividade devido aos períodos de carga e descarga de reagentes e limpeza do reator, oscilação da qualidade entre diferentes bateladas.
Semibatelada	Possibilita controlar as taxas de conversão, melhor controle da temperatura e composição.	O processo pode apresentar uma baixa produtividade em relação a processos em batelada. Oscilação da qualidade entre diferentes bateladas.
Contínuo	Versátil, redução considerável de tempo entre carga e descarga e redução de oscilações de qualidade (após de atingir o estado estacionário).	Dependendo do processo, distribuições de tamanho e morfologias da partícula podem ser difíceis de ser obtidas. Altas viscosidades podem gerar entupimentos em reatores tubulares.

A seguir, apresenta-se um breve resumo sobre reações de polimerização em emulsão utilizando reatores contínuos.

2.5.1 Reator tanque agitado contínuo, CSTR.

O CSTR é usado intensamente na indústria de processos químicos. Na produção contínua, tanques simples ou um conjunto de tanques conectados em série podem ser usados. Em relação aos reatores em batelada, estes possuem similares características (mencionando, por exemplo, aspectos mecânicos e de transferência de calor). No entanto, na polimerização em emulsão apresentam algumas desvantagens, tais como, dinâmicas complexas e mecanismos de oscilação auto-sustentados (p.ex. reportados por RAWLINGS e RAY, 1987) que originam a produção de polímeros heterogêneos. Estas oscilações são atribuídas à alta velocidade de nucleação incrementando rapidamente a concentração do polímero, e em consequência, provocando um rápido decréscimo na concentração do emulsificante. Isto pode inclusive estimular a coagulação do látex (AIZPURUA e BARANDIARAN, 1999). Sob baixa concentração de emulsificante não se formam novas partículas e a conversão de monômero se reduz. Como emulsificante é continuamente alimentado, sua concentração volta a se elevar, atingindo concentrações tais que voltam a formar novas partículas, realimentando o ciclo de oscilações que passam a ocorrer de modo autosustentado. Uma alternativa para minimizar essas oscilações seria associar em série, anteriormente ao CSTR, um reator tubular onde a nucleação pode ser mais bem controlada (LOVELL e EL-AASSER, 1997; PIIRMA, 1982), ficando no CSTR apenas o crescimento das partículas previamente nucleadas no reator tubular. Outra alternativa seria utilizar um pequeno CSTR em série antes do reator principal, também servindo o primeiro reator menor para a nucleação (MacGREGOR et al., 1984).

2.5.2 Reator tubular contínuo.

Na literatura, reatores tubulares contínuos com diferentes características no desenho e nas condições operacionais podem ser encontrados, citando, por exemplo, o trabalho de Ouzineb et al. (2004), que desenvolveram copolimerizações de MMA-BuA em emulsão utilizando um reator helicoidal e Marin et al. (2006^a, 2006^b) que realizaram reações de polimerização de estireno utilizando um reator não pulsado com anteparos inclinados. Adicionalmente, reatores tubulares com reciclo (chamados de reatores tipo “loop”) foram intensivamente pesquisados no desenvolvimento de reações de polimerização em emulsão destacando-se a obtenção de altas taxas de conversão.

Poormahdian e Bataille (2000) estudaram a copolimerização em emulsão de VAc-BuA em um tubular contínuo com reciclo, e avaliaram a influência das condições operacionais (tais como, velocidades de escoamento e composição inicial dos monômeros alimentados) sobre a conversão, tamanho de partículas e composição do copolímero. Os resultados indicaram que a velocidade de escoamento e a alimentação do BuA influenciavam significativamente sobre a distribuição do tamanho de partícula e na composição do copolímero. Máximas taxas de conversão atribuídas à determinação da velocidade ótima de escoamento foram também reportadas.

Revisões detalhadas sobre o uso de reatores tubulares contínuos com reciclo em processos de polimerização podem ser encontradas nos trabalhos de Sallares (2008) e Araujo (1999).

2.5.3 Reator tubular contínuo pulsado.

Paquet e Ray (1994^a e 1994^b) investigaram experimentalmente e validaram os resultados utilizando um modelo matemático de homopolimerizações em emulsão de metacrilato de metila e estireno (MMA-S), alimentados a 30% do volume reacional em um reator tubular com escoamento pulsado confrontando seu desempenho com reatores de tanque agitado (em regime batelada e contínuo) e tubular sobre a conversão e o tamanho das partículas. Os resultados indicaram que altas conversões e distribuições de tamanhos de partículas podem ser produzidas continuamente.

Mayer et al. (1996) aplicaram um modelo baseado no escoamento empistonado na dispersão axial com fluxo pulsado (*plug flow*) sobre reações de polimerização em emulsão de estireno (S) a regime contínuo para um reator tubular empacotado com anéis do tipo Raschig. O modelo apresentado foi elaborado considerando algumas hipóteses: a cinética de polimerização obedece ao caso II da teoria de nucleação micelar de Smith-Ewart (onde as velocidades de dessorção são muito menores que as velocidades de absorção, e, portanto, acontece uma terminação bi molecular instantânea) considerando uma exceção no começo da reação onde o valor de $\bar{n}$ (número de radical médio por partícula polimérica) é menor que 0.5, devido a um número significativo de radicais serem dessorvidos a partir do crescimento da partícula antes da absorção do segundo radical. Adicionalmente, a distribuição de tamanho de partícula é considerada como monodispersa. O modelo desenvolvido descreve diferentes tipos de balanços, tais como, balanços para o número de partículas, monômero e emulsificante. Os autores destacaram experimentalmente que, uma boa agitação local favorece a emulsificação das gotas de monômero e a estabilização das partículas poliméricas, a mistura radial intensiva e as altas velocidades de remoção de calor no reator incrementam as condições de segurança. Finalmente, foi observada boa concordância entre os resultados experimentais e o modelo proposto, indicando o uso satisfatório do modelo para descrever as evoluções da conversão e número de partícula ao longo da reação.

Van Den Boomen al. (1999) estudaram a copolimerização de estireno (S) e acrilato de metila (MA) em emulsão realizado em um reator tubular pulsado com recheio de anéis tipo Raschig. Os autores reportam a influência da distribuição do tempo de residência sobre a distribuição da composição química para o sistema de copolimerização operando a diferentes condições de pulsação. Uma alimentação lateral do monômero mais reativo (S) foi alimentada em algumas posições axiais da coluna, possibilitando o controle da composição sobre a trajetória da conversão. Esta corrente de alimentação lateral foi estimada por um modelo mecanístico que estima a conversão global e instantânea, a distribuição do tamanho de partícula, a distribuição de massa molecular, e a distribuição da composição química intermolecular ao longo da reação. Todas as reações foram conduzidas a uma temperatura constante de 50°C. A conversão total e parcial foi determinada pela

gravimetria e a cromatografia gasosa respectivamente, e o diâmetro de partícula foi medida pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET). Os resultados experimentais indicaram que, com uma boa retromistura, a conversão total na entrada da coluna é um pouco maior que a conversão inicial no processo em batelada. Adicionalmente, as condições de pulsação indicam que, o látex produzido pela coluna possui as mesmas características que o látex do processo citado, concluindo que, copolímeros elaborados em batelada podem ser produzidos em regime contínuo. Para reações de copolimerização com alimentação lateral, os autores indicaram que três pontos de alimentação são necessários para uma supressão da deriva de composição que pode acontecer devido às diferenças entre as razões de reatividade dos monômeros. Segundo os resultados, a coluna pulsada permite produzir diversos tipos de látex a partir de diferentes tipos de monômeros, assim como também, a distribuição na composição química intermolecular pode ser realizado no mesmo reator, a distribuição da massa molecular pode, por exemplo, ser controlado pela alimentação de agentes de transferência de cadeia em diferentes posições axiais.

Scholtens et al. (2001^a) estudaram a produção de sementes poliméricas de poliestireno (PS) em um reator tubular pulsado (RTP) a uma temperatura de 85°C. Este reator combina a baixa velocidade de fluxo líquido com uma boa mistura local. A mistura local é obtida independentemente a partir das condições do fluxo líquido por um movimento pulsante para a mistura da reação, a causa desta baixa velocidade fluxo, um reator curto é requerido. A conversão foi monitorada através da calorimetria e a distribuição de tamanho de partícula foi estimada pela técnica MET. Os autores compararam as vantagens da coluna pulsada frente a outros tipos de reatores, destacando o melhor controle da temperatura devido a uma maior remoção de calor em comparação com os reatores em batelada, e uma redução nos tempos de residência em comparação com reatores CTSR contínuos.

No mesmo ano, Scholtens et al. (2001^c) descreveram a produção de copolímeros S-MA com uma distribuição da composição química bi modal para uma polimerização em emulsão em um reator RTP. Um modelo de retromistura foi desenvolvido para a corrente de alimentação da coluna. A combinação deste modelo

com um método mecanístico simples para uma copolimerização em emulsão foi utilizada com a finalidade de estudar a composição química do polímero final. Adicionalmente, o controle da composição é atingido pela alimentação do S e MA nas posições axiais do reator. Os autores compararam o desempenho deste reator frente a um reator em semi batelada. Os resultados apresentam que a relação entre a conversão e a posição axial da coluna é qualitativamente similar para a relação conversão-tempo de um processo em um reator CSTR, além disso, os autores observaram que uma significativa distribuição do tempo de residência na coluna ajuda a evitar desvios na composição na reação de copolimerização já identificadas em um reator em semibatelada. Finalmente concluíram que, o reator de coluna pulsada é uma alternativa promissora, permitindo o controle da composição do polímero.

Sayer e Giudici (2002) desenvolveram modelos matemáticos dinâmicos para a simulação de reações de homopolimerização de estireno em emulsão realizadas em um reator tubular pulsado. Foram comparados dois tipos de modelos, um modelo que segue um comportamento contínuo através de reatores de tanques agitados em série e um modelo para um reator tubular com dispersão axial, que por sua vez, utiliza o método de diferenças finitas ou o método de colocação ortogonal, aplicado na direção axial. Os modelos são validados com dados experimentais da literatura, observando-se uma boa concordância entre eles e são utilizados para o estudo e análise de períodos transientes, tais como, a inicialização do reator e a resposta ante possíveis perturbações (tais como, o incremento do número de radicais por partícula polimérica devido ao efeito gel, e às mudanças nas concentrações do iniciador e emulsificante). Os autores consideraram também o efeito do número de Peclet (Pe), onde a variação da frequência de pulsação e ou amplitude é diretamente relacionada com a conversão e concentração do tamanho de partículas no reator tubular observando-se que, um número próximo a 100 aproxima um comportamento de fluxo pistonado. Finalmente, na comparação de modelos, os autores assinalam que, para períodos transientes, o modelo resolvido por diferenças finitas apresenta uma maior robustez e estabilidade comparada com o modelo de colocação ortogonal.

Sayer et al. (2002) realizaram a comparação entre os dados experimentais e a simulação com um modelo que descreve uma reação de homopolimerização de acetato de vinila (VAc) em emulsão para um reator tubular em regime continua. No desenvolvimento experimental, um reator tubular pulsado de pratos perfurados foi utilizado, destacando-se, a boa agitação da mistura mesmo com pouca retromistura, assinalando sua relevância sobre outros tipos de reatores tubulares (tais como, reator de reciclo ou de coluna recheada com anéis). As condições experimentais estabelecidas para estas reações de polimerização foram de uma temperatura constante a 55°C, um tempo de residência igual a 30 minutos e um número de Peclet igual a 92. A conversão do monômero foi medida por gravimetria e o número de partículas foi estimado a partir de medições realizadas por espectroscopia de correlação de fótons. O mecanismo cinético utilizado naquele trabalho inclui mecanismos de nucleação micelar e homogênea, assim como também, a adoção de diversas hipóteses (como por exemplo, a existência de um equilíbrio termodinâmico entre as diferentes fases, partículas consideradas esféricas e monodispersas, constantes cinéticas que independem do comprimento da cadeia, etc). Os resultados mostraram boa concordância entre os dados experimentais e computacionais de conversão e diâmetro de partícula ao longo da reação e que é possível atingir altas conversões com baixos tempos de residência. Observou-se também, que devido à elevada solubilidade deste monômero na fase aquosa, as nucleações de partículas podem ocorrer em regiões onde a concentração do emulsificante encontra-se abaixo da CMC, ou seja, a formação dessas partículas pode ocorrer exclusivamente por nucleações homogêneas e coagulativas.

Palma e Giudici (2003) realizaram uma exaustiva análise da dispersão axial em um reator tubular contínuo de fluxo oscilatório. O estudo permitiu verificar diferentes tipos de efeitos sobre o grau de mistura axial (representado pelo coeficiente de dispersão axial) em um reator tubular de pratos perfurados, tais como, a frequência de pulsação e amplitude, velocidade de fluxo, espaçamento entre pratos e viscosidade de fluxo. O coeficiente de dispersão axial foi avaliado a partir da determinação experimental da distribuição do tempo de residência. De acordo com as experiências realizadas com água a uma temperatura de 20°C, os autores verificaram que, em ausência de pulsação, a dispersão axial é incrementada com a

velocidade de fluxo e exibe um máximo em relação ao espaçamento entre os pratos. Para o fluxo pulsado ou oscilatório, o coeficiente de dispersão axial é incrementado com a amplitude e frequência da pulsação e os efeitos do espaçamento entre os pratos são independentes da velocidade de pulsação. Entretanto, as experiências realizadas com uma solução de poli-vinil-álcool (PVA), com maiores viscosidades, indicaram que a dispersão axial decresce com o espaçamento entre os pratos, evidenciando o caráter complexo do fenômeno. Finalmente os autores concluíram que os dados experimentais foram bem representados pelo modelo de dispersão axial.

Sayer e Giudici (2004) realizaram simulações de reações de copolimerização em emulsão de acetato de vinila – acrilato de butila (VAc-BuA) em uma coluna pulsada de pratos perfurados com a finalidade de elaborar um modelo matemático rigoroso que segue um comportamento de dispersão axial, verificando sua viabilidade frente à produção de um copolímero de composição homogênea. Adicionalmente, condições operacionais foram definidas para atingir altas conversões de monômero no reator utilizando um menor tempo de residência. Os autores tiveram uma especial atenção sobre os efeitos das diversas variáveis de processo, tais como, dispersão axial, que é controlada pela amplitude de pulsos; concentrações de iniciador e emulsificante e correntes de alimentação lateral sobre a conversão e composição do copolímero. O modelo se baseia no modelo de Sayer et al. (2002), que utiliza o método por diferenças finitas para resolver equações diferenciais de segunda ordem. Todas as simulações foram conduzidas para simular o processo à temperatura de 55°C e validadas com dados experimentais encontrados na literatura. Os resultados indicaram que, na comparação de reações de copolimerização de VAc-BuA frente a homopolimerizações individuais de VAc e BuA foram observadas que as reações individuais atingem altas conversões em comparação com a reação de copolimerização. Isto, pode ser causado pela grande diferença que existe entre as razões de reatividade dos monômeros, onde o monômero mais reativo atua como um retardante na propagação do outro monômero. Observou-se também, que uma redução significativa na velocidade reação implica maiores tempos de residência, portanto, se realizaram simulações que visam taxas de reações adequadas com a finalidade de atingir altas conversões.

A receita original foi mudada com o aumento das concentrações de emulsificante e iniciador, observando que é possível atingir a conversão em tempos de residência curtos, entretanto, verificaram-se desvios na composição. Para solucionar este problema, propuseram uma alimentação lateral do monômero mais reativo em diferentes pontos axiais da coluna, observando uma solução satisfatória sobre a conversão global e a composição do copolímero. Isto também foi observado por Chicoma et. al. (2006^b) onde foi estudado o efeito da alimentação lateral do monômero mais reativo e a alimentação de agente de transferência de cadeia (ATC) sobre a distribuição de pesos moleculares e a composição do copolímero ao longo das seções do RCPPT (vide Apêndice A).

Mais recentemente, Sallares (2008) estudou o desenvolvimento de uma copolimerização de VAc-BuA em uma coluna pulsada de pratos perfurados com alimentação lateral de BuA. O estudo indicou que, aplicando diferentes estratégias de alimentação lateral do monômero mais reativo nas diferentes seções do reator tubular, a composição do copolímero final era alterada. Foi utilizado um modelo matemático baseado no modelo de escoamento pistonado axialmente disperso (SAYER e GIUDICI 2004) com a finalidade de calcular um perfil ótimo de alimentação de BuA para obter um copolímero homogêneo. Além disso, um balanço de energia foi incluído no modelo do reator, permitindo avaliar a influência, sobre o processo, de diferentes perfis de temperatura ao longo das seções do reator tubular. Os resultados indicaram que, existe a possibilidade de melhorar as propriedades do copolímero (conversão global, composição do copolímero, tamanho médio e número das partículas) através do emprego de diferentes temperaturas e perfis de alimentação de BuA ao longo da coluna.

2.6 Monitoramento em reações de polimerização em emulsão.

Como uma consequência da crescente demanda de inumeráveis produtos obtidos via polimerização em emulsão surge a necessidade de monitorar e controlar o processo com rapidez e precisão, visando minimizar desvios na qualidade do produto final e/ou o tempo da reação reduzindo assim os custos de operação.

Na década dos 90's muitas estratégias de controle baseados em modelos matemáticos do processo ou em trabalhos experimentais foram propostas

(ARZAMENDI E ASUA, 1991). Revisões sobre modelos, sistemas e estratégias para o monitoramento das reações de polimerização em emulsão foram apresentadas por Sayer (1999) e Gao e Penlidis (2002).

É bem conhecido que a principal limitação para o controle eficiente de processos de polimerização é a carência de sensores robustos, que forneçam informações confiáveis e rápidas, sobre as propriedades do polímero que está sendo produzido (MacGREGOR et al., 1984; GIUDICI, 2000).

Chien e Penlidis (1990) e Kammona et al. (1999) apresentaram revisões sobre as diferentes técnicas para o monitoramento de processos de polimerização, tais como, calorimetria, densimetria, índice de refração, medidas por ultrassom, cromatografia gasosa, viscosimetria, cromatografia por permeação em gel, turbidimetria, difração dinâmica de luz e estimadores de estado.

De acordo com Callis (1987, apud TREVISAN E POPPI, 2006), os sensores podem ser classificados em 5 tipos: “off-line”, “at-line”, “on-line”, “in-line” e “não-invasivo”.

Sensores do tipo “off-line” e “at-line” são empregados como amostragem manual através de válvulas de amostragem sendo conduzido até um laboratório de análise. A diferença entre estes sensores é indicada pelo tempo de análise (maiores no “off-line”), reportagem dos resultados e uso de equipamentos. Devido ao consumo de tempo, estes analisadores dificilmente são utilizados no monitoramento e controle de processos sendo geralmente utilizados como medidas de especificação técnica (controle de qualidade final) ou dados de referência (validação de outros métodos). Sensores do tipo “on-line” são usados para coletar automaticamente parte do fluido de processo através de um duto, de forma contínua ou periódica, e a amostra passa continuamente através de uma cela de medição, retornando ou sendo descartada do processo. A grande desvantagem é o processo de amostragem, que consiste em separar uma linha analítica do processo, bem como, se for o caso, o pré-tratamento ou pré-condicionamento da amostra.

Etapas de tratamento, diluição e extração são evitadas com o uso de sensores “in-line”. Neste caso, o sensor analítico encontra-se em contato direto com a linha do processo (*in-situ*), interagindo diretamente com o próprio fluido do processo a ser

analisado; possui a vantagem de ser a amostra analisada mais representativa e de ser menor o intervalo de tempo entre análises. No entanto, a interação direta do processo com o analisador pode ocasionar desgastes e obstrução do sensor. Além disso, a técnica analítica não pode depender de preparo e pré-tratamento. Por último, sensores do tipo “não-invasivo” são vantajosos em relação a sensores “in-line” devido ao fato de não entrar em contato direto com o processo.

A Figura 2.3 exibe os diversos tipos de monitoramento que podem ser utilizados durante o andamento de um processo químico, sendo isto válido para reações de polimerização.

Várias técnicas operacionais sobre monitoramento on-line em reatores de polimerização em emulsão foram propostas, tais como, cromatografia gasosa (GUYOT et. al., 1981), calorimetria (URRETABIZKAIA et. al., 1993, SAENZ DE BURUAGA et. al., 1996), densimetria (CANEGALLO et. al. 1993), ultrassom (CANEGALLO et. al. 1995) e estimadores de estado (LEIZA et. al., 1993). Estas e outras técnicas como viscosimetria, cromatografia por permeação em gel, turbidimetria e difração dinâmica de luz, foram também discutidas nas revisões de Chien e Penlidis (1990) e Kammona et al. (1999).

Atualmente, o uso de sensores que permitem o monitoramento em linha (in-line) vem sendo estudados e aplicados em diversos laboratórios, plantas pilotos e recintos industriais com a finalidade de monitorar e controlar em linha o processo, garantindo a qualidade dos produtos em reatores industriais, minimizando assim, as técnicas tradicionais de laboratório, que demandam tempo para a obtenção de informações e atrasam o processo na tomada de decisões. Entretanto, essa informação adquirida em linha (através de instrumentos de resposta específica, chamados em inglês de *hard sensors*) não representa uma medida direta na variável em análise, requerendo, portanto, de procedimentos matemáticos e estatísticos sobre os fenômenos físicos e químicos do processo (isto chamado em inglês de *soft sensors*). A combinação método-instrumento é essencial para a aplicação de monitoramento em reações de polimerização em emulsão.

(a)

(b)

Figura 2. 3 – (a) Formas de medição para monitoramento de reações de polimerização (adaptada de SIESELER et al., 2002). (b) Ilustração da combinação de vários sensores em um mesmo reator: a – válvula de amostragem, necessária para medições “off-line” e “at-line”; b – uma linha de amostragem que conduz a amostra até um sensor “on-line”; c - uma ‘sonda interna de parede’, caracterizando-se como um sensor “in-line”; d - um ‘sensor de parede’, representando um modelo “non-invasive”. (Figura extraída de TREVISAN E POPPI, 2006).

2.7 Espectroscopia na região do infravermelho.

As técnicas de espectroscopia vibracional tem se mostrado de grande potencial para uso em monitoramento em linha (in-situ), remotamente e em tempo real, de processos de polimerização.

Atualmente, técnicas espectroscópicas são ferramentas importantes para a análise qualitativa e quantitativa de substâncias e de fenômenos físico-químicos encontrados na indústria química.

A Espectroscopia no infravermelho (IR) baseia-se na incidência de um fóton com energia semelhante à correspondente vibração característica da região espectral no infravermelho sobre um composto cujas moléculas possam alterar seu estado vibracional, “absorvendo” a radiação correspondente à diferença de energia de seus estados fundamental e excitado. O objetivo da espectroscopia de absorção no IR é a determinação dos grupos funcionais de um dado material.

Segundo a definição pelo ASTM* (American Society for Testing and Materials), a região espectral do infravermelho compreende aproximadamente a radiação com número de onda no intervalo de 14493 cm^{-1} a 10 cm^{-1} (vide Figura 2.4).

Figura 2. 4 – Localização da espectroscopia NIR na faixa de radiação eletromagnética. (adaptada de OPUS Manual).

* Extraído do livro *Practical guide to interpretative near-infrared spectroscopy* por Workman e Weyer 2007, pág.11.

Por ser uma faixa extensa e com diversas transições é convenientemente dividida em **infravermelho próximo**, compreendida entre os 14493 cm^{-1} e os 4000 cm^{-1} ou NIR (por suas siglas em inglês *near infrared*), **infravermelho médio** ou MIR (do inglês, *medium infrared*), compreendida entre 4000 cm^{-1} até os 400 cm^{-1} que proporciona a elucidação estrutural de moléculas orgânicas puras e por último, a região que se encontra associada ao movimento rotacional dos átomos que tem sido empregada mais freqüentemente para complexos inorgânicos é conhecida como a região do **infravermelho afastado** ou FIR (do inglês, *far infrared*) compreendida na faixa espectral dos 400 cm^{-1} até os 10 cm^{-1} . Cada grupo absorve em freqüência característica de radiação na região do IR. Assim, um gráfico de intensidade de radiação versus freqüência origina como resultado um espectrograma de IR permitindo caracterizar os grupos funcionais de um padrão ou de um material desconhecido.

A diferença essencial entre as técnicas aplicadas em diferentes regiões do infravermelho (MIR, NIR e FIR) consiste na identificação local ou global da estrutura molecular. Portanto, a reprodutibilidade das medições, a perda de sinal-ruído e a qualidade integral das medições são consideradas simultaneamente na seleção do método espectroscópico para análise quantitativa.

A região do infravermelho médio está relacionada principalmente com as transições vibracionais fundamentais, que envolvem o estado fundamental e o primeiro estado vibracional excitado. O infravermelho próximo corresponde à região onde são observadas as bandas correspondentes às harmônicas ou modos de combinação de freqüências fundamentais. As ligações envolvidas nesses modos de vibração são normalmente C-H, N-H e O-H. As transições no infravermelho próximo e médio estão representadas na Figura 2.5, onde $V=0$ representa o estado vibracional fundamental e $V=1, 2$ e 3 , representam o primeiro, segundo e terceiro estado vibracional excitado. Como tal, ambas metodologias espectrais, NIR e MIR, proporcionam uma rica informação vibracional, no entanto, cada método tem vantagens e desvantagens que precisam ser consideradas na análise quantitativa.

Figura 2. 5 – Absorção no infravermelho.

2.7.1 Teoria vibracional.

Seguindo as revisões de CIENFUEGOS (2001), e PASQUINI (2003), vários modelos são propostos para explicar o comportamento vibracional das moléculas, porém, nenhum deles é tão eficiente quanto o da esfera-mola. De acordo com este modelo, os átomos são representados por esferas de tamanho variável, ao passo que as ligações são descritas como molas com elasticidades diferentes. Uma molécula só estaria na posição estática a zero $^{\circ}\text{K}$. Em qualquer temperatura diferente, existe o movimento vibracional, representado por vários estágios de estiramento da “mola”, nos limites dos estiramentos máximo e mínimo. Estas vibrações e seus respectivos estados de estiramento dependem fundamentalmente dos tipos de átomos envolvidos (“tamanho das esferas”) e da força de ligação (“força da mola”). Dependendo dos fatores citados, cada vibração apresenta uma energia característica, denominada energia vibracional.

Além da abordagem baseada no movimento de alongação da “mola”, o fenômeno pode ser estudado de outra maneira, por exemplo, em um modelo harmônico, baseado no modelo clássico para uma molécula diatômica, onde a Lei de estado de Hook estabelece uma energia (E) para o sistema:

$$E = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.28)$$

Onde h é a constante de Planck, k , é uma constante de força e μ é a massa reduzida das duas massas esféricas (das moléculas), apresentado pela seguinte equação:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (2.29)$$

A vibração molecular pode ser descrita supondo-a um **oscilador harmônico** em que o potencial de energia (V), como uma função dos deslocamentos dos átomos (x), é dada pela seguinte equação:

$$V = \frac{1}{2} kx^2 \quad (2.30)$$

No entanto, este modelo possui algumas restrições como, por exemplo, a presença de níveis discretos de energia (E_v) definido pela mecânica quântica:

$$E_v = (v + \frac{1}{2}) h\nu \quad (2.31)$$

Onde v é o número quântico, E_v é a energia associada com o nível quântico v , e ν é a frequência vibracional fundamental. No modelo clássico, esta frequência é definida por:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.32)$$

Uma restrição adicional, é que a transições podem acontecer somente entre níveis adjacentes, portanto, a diferença de energia entre dois estados adjacentes é sempre a mesma, e em consequência, a energia do fóton deverá ser:

$$\Delta E = E_{\nu 2} - E_{\nu 1} = \Delta \nu h \nu, \Delta \nu = 1.0 \quad (2.33)$$

Em uma revisão realizada por Araújo e Kawano (2001), indicaram que a aproximação harmônica é válida para amplitudes vibracionais infinitesimais em torno da posição de equilíbrio. A teoria de modos normais, utilizada pelos espectroscopistas para analisar espectros vibracionais, considera que, nas moléculas poliatômicas, a vibração dos átomos em determinadas freqüências é composta de modos vibracionais de deformação angular, estiramento simétrico e assimétrico, e outros tipos de modos vibracionais que são considerados movimentos naturais de vibração das moléculas poliatômicas é que estes movimentos seguem uma lei de força harmônica. Entre tanto, para amplitudes finitas (movimentos vibracionais anarmônicos), a teoria dos modos normais e coordenadas normais associadas encontram dificuldades para descrever as transições vibracionais de alta energia.

No caso de um modelo para um oscilador anarmônico ou modo local, as moléculas não seguem o comportamento clássico harmônico devido a que os níveis de energia vibracional não são igualmente espaçados e não tem exatamente a mesma freqüência que uma banda fundamental. Como consequência a isto, apresenta-se transições chamadas de “sobretons” atribuídos aos “saltos de energia” do nível de energia $V=0$ para $V=2, 3$, e 4 , por exemplo. Por conseguinte, quando dois átomos chegam a sua máxima proximidade (mínima distancia), eles repelem-se um do outro atingindo uma distancia maior de separação. A influencia desta anarmocidade faz que bandas de combinação e sobretons sejam visualizadas na região do NIR.

2.8 Espectroscopia NIR.

A espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIR) apresenta atualmente um grande crescimento nos diversos laboratórios de pesquisa, tanto nas indústrias quanto no meio acadêmico, onde seus espectros contêm uma ampla quantidade de informação química sobre os compostos analisados. Muitas ligações moleculares podem ser visualizadas na região NIR, tais como:

- C = O a partir de aldeídos, amidas, ácidos carboxílicos, ésteres e cetonas.
- C – H a partir de aldeídos, alcanos, alquenos e alquinos, como também de compostos aromáticos.
- C – N a partir de aminas alquílicas e aromáticas.
- C – O a partir de álcoois, ésteres e éteres.
- N – H a partir de aminas e amidas.
- NO₂ a partir de compostos nitrogenados.
- O – H a partir de álcoois e ácidos carboxílicos.

2.8.1 MIR vs NIR.

A princípio, a escolha de estas técnicas depende muitas vezes na forma em que a amostra se apresenta. Além disso, algumas diferenças podem ser consideradas, tais como:

- Na espectroscopia NIR apenas alguns tipos de movimentos vibracionais (notadamente os estiramentos CH, OH, NH e SH) podem ser considerados, porem, NIR apresenta uma baixa seletividade estrutural.
- Em NIR pode existir uma maior penetração da luz incidente sobre a amostra.
- Na espectroscopia MIR, a exceção do ATR, requer preparação da amostra.

- O tamanho de amostra se resume a poucos micrometros em MIR e a centímetros em NIR.
- Em soluções aquosas, a água é um grande interferente em MIR.
- O uso de fibras ópticas é limitado em MIR.

2.8.2 Vantagens e limitações.

A espectroscopia NIR é amplamente utilizada em vários campos de pesquisa como uma ferramenta de caracterização de materiais e compostos assim como uma técnica de monitoramento. Na indústria dos polímeros, este sucesso é atribuído aos seguintes fatores:

- Com o desenvolvimento das sondas de imersão, a análise espectrofotométrica foi expandida a uma variedade de novas aplicações. O uso de sondas de imersão no reator permite medidas rápidas sem necessidade de amostragem (sem destruição ou perigo de modificação já que conserva o produto valioso em comparação com as amostras do laboratório que geralmente têm que ser eliminadas) nem participar no locus da reação (monitoramento em linha e *in situ*).
- Monitoramento remoto, que garante a segurança do operador frente a substâncias venenosas, perigosas ou corrosivas sem nenhuma necessidade de manusear a amostra, assim como também, permite que as partes frágeis do equipamento sejam colocadas longe do ambiente agressivo do processo através do uso de fibras ópticas.
- Monitoramento multipropósito, que permite o seguimento em simultâneo de muitas variáveis ao longo do processo.
- Redução dos custos envolvidos na amostragem e na análise.

Entretanto, algumas limitações podem ser citadas, como por exemplo, no aspecto quantitativo o espectro NIR não é uma medida direta, adicionalmente, em sistemas onde a água é o principal constituinte este pode apresentar bandas largas e sobrepostas requerendo, portanto, o uso de técnicas de calibração multivariada.

2.8.3 Modos de medição NIR.

Um fator importante que afeta as medições em NIR é o estado da amostra. Para amostras em estado líquido medições por transmissão são amplamente utilizadas. A transmissão acontece quando a luz incide sobre um lado da amostra e é transmitida do outro lado para o detector. Para amostras sólidas as medições podem ser realizadas por reflexão, na qual, a luz incide sobre a superfície da amostra e é refletida difusamente para o detector. No caso de emulsões uma técnica combinada de transmissão e reflexão é sugerida (chamado de transflectância). Outras medições podem ser encontradas segundo o tipo de amostra tais como de interação e transmitância através de um médio espalhado (vide Figura 2.6).

Figura 2. 6 – Modos de medição em NIR: a) transmitância, b) transflectância, c) refletância difusa, d) interactância. (adaptada de SIESLER, 2002).

A sensibilidade NIR frente aos diversos grupos funcionais em diferentes regiões da faixa espectral faz que esta técnica permita identificar com facilidade muitos picos correspondentes a bandas de combinação e sobretons de numerosas vibrações moleculares. A Figura 2.7 exibe em detalhe as principais regiões espectrais atribuído aos principais grupos funcionais.

Figura 2. 7 – Regiões espectrais NIR para diferentes grupos funcionais (versão em inglês, extraído de CONZEN, 2006).

A ação combinada de NIR com as técnicas multivariáveis, tem permitido análises precisas de amostras, mesmo na presença de solventes ou turbidez. Sendo as absorções essencialmente fracas na região NIR, torna-se possível análise direta de amostras que apresentem forte absorção e alto espalhamento de luz, sem diluição e sem necessidade de caminhos ópticos diminutos, como ocorre nas técnicas espectrofotométricas tradicionais como MIR (infravermelho médio) e UV-visível (HALL et al.,1996).

A consagração da espectroscopia NIR foi como consequência da introdução de feixes de fibra óptica para a transmissão de luz, passando de uma atividade aplicada essencialmente em laboratório ao monitoramento em linha de processos industriais.

2.9 Monitoramento de processos de polimerização em emulsão utilizando a espectroscopia NIR.

A espectroscopia na região de infravermelho próximo vem possibilitando um grande desenvolvimento em indústrias farmacêuticas e alimentícias, assim como também, na agricultura e na indústria cosmética. Na indústria dos polímeros, a técnica é utilizada com sucesso para o monitoramento de processos de polimerização em massa (ALDRIDGE et. al. 1993, LOUSBERG et al. 2002) em solução (LONG et. al. 1993, FONTOURA et. al. 2003, CHEFRI e FÉVOTTE 2002, CHEFRI et. al. 2002, BEYERS et. al. 2004) e em suspensão (SANTOS et. al. 1998 e 2000 e revisado por MACHADO et al. 2007).

O sucesso da espectroscopia NIR é possível através da aquisição de espectros auxiliados com técnicas quimiométricas que relacionam a informação espectral com a variável de referencia. A aplicação em conjunto equipamento-ferramenta estatística sobre reações de polimerização em emulsão foi estudada em regimes em batelada e semicontínuo.

Na aplicação desta técnica em processos de polimerização em emulsão vêm sendo estudado com especial atenção devido à complexidade apresentada pela ocorrência de varias fases em simultâneo, além na variação das composições dos comonômeros durante a reação como consequência das diferentes reatividades que eles possuem, fazem que os espectros resultantes sejam apresentados em forma de bandas largas, sobrepostas e com presença de ombros, indicando que, apesar de ser “ricos” em informação, não é uma medida que determinem de forma direta as variáveis de interesse, tais como concentrações de monômeros e polímero, portanto, o uso de modelos multivariados faz da espectroscopia NIR uma importante técnica para fins analíticos.

A seguir, uma revisão dos trabalhos publicados sobre o monitoramento de reatores de polimerização através da técnica de Espectroscopia de Infravermelho Próximo NIR, é descrito.

Wu et al. (1996) utilizaram a espectroscopia de SW-NIR (*short-wavelength near infrared*) na faixa de 700 até 1100nm para o monitoramento em linha de uma polimerização de estireno (S) em emulsão. Baseado na comparação com espectros dos componentes puros, o espectro de refletância difusa obtido na reação exibe bandas que podem ser atribuídas à água (960 nm), ao estireno (874nm) e ao poliestireno (876nm). Neste trabalho foram utilizados diversos métodos de calibração (MLR, PCR e PLS) para relacionar os espectros NIR com as concentrações das três espécies pesquisadas, a gravimetria foi utilizada como método de referência, sendo obtidas boas correlações. A aplicação da segunda derivada como pré-tratamento dos espectros resultou na melhora dos resultados. Os autores destacam este método espectroscópico como um método promissor para o monitoramento e controle das polimerizações em emulsão.

Vieira et al. (2001) verificaram que é possível detectar a presença de gotas dos monômeros num látex polimérico a partir dos espectros NIR coletados durante uma polimerização em emulsão de metacrilato de metila (MMA) e acrilato de butila (BuA). No instante do processo em que ocorre a formação ou o desaparecimento das gotas de monômero os espectros mudam abruptamente na região do espectro em torno de 1620 nm. Com este estudo confirmou-se que é possível melhorar significativamente o controle dos processos de polimerização em emulsão e a qualidade do produto final, já que a presença das gotas de monômero pode causar uma certa degradação no controle das reações, além de elevar os riscos de ocorrerem aumentos de temperatura localizados. Para observar melhor as mudanças dos espectros foram aplicados diferentes graus de agitação, conforme realizado por SANTOS et al. (1998 e 2000).

Posteriormente, Vieira et al. (2002) utilizaram a técnica de espectroscopia NIR para o monitoramento simultâneo, em linha e em situ de uma copolimerização em semibatelada de metacrilato de metila (MMA) e acrilato de butila (BuA). Os autores utilizaram um modelo multivariável PLS para obter o modelo de calibração

envolvendo a faixa da região espectral de 1100 até 1900 nm, e o método de validação cruzada para avaliar o número de fatores. As amostras para a validação cruzada foram escolhidas aleatoriamente e testadas com dados caracterizados “off-line” por cromatografia gasosa (GC). Verificou-se que os dados do NIR coincidem satisfatoriamente com os dados de GC, com exceção de algumas discrepâncias no começo da reação, quando, devido as elevadas concentrações dos monômeros, as medidas de GC apresentam maiores erros. Portanto, a espectroscopia NIR é considerada uma ferramenta analítica multipropósito para monitoramento simultâneo, em linha e *in situ* de diferentes propriedades de polimerização em emulsão.

Reis et al. (2003), estimaram o tamanho médio das partículas a partir dos espectros coletados pela espectroscopia NIR através de um monitoramento em linha e *in situ* para uma copolimerização em emulsão de S-BuA em semicontínuo, utilizando métodos de calibração multivariável (SIMPLS) para relacionar os espectros coletados e a evolução do tamanho de partícula ao longo da reação. No desenvolvimento de um modelo de calibração, foi utilizado um conjunto de reações dividido em duas seções, um deles, utilizado no modelo de calibração e o outro, para a etapa de validação. Os autores analisaram diversos fatores que podem afetar a estimativa do tamanho de partícula, tais como, diferentes tamanhos e concentrações poliméricas, assim como também mudanças de temperatura nas diferentes reações com a finalidade de obter um modelo mais generalizado e robusto. Os resultados indicaram que existe uma boa correlação entre os espectros fornecidos pela técnica espectroscópica e o diâmetro médio de partícula, sendo capaz de ser estimado independentemente de outras variáveis, tais como concentração de monômeros e do polímero.

Em seguida, Reis et al. (2004^a), avaliaram as espectroscopias vibracionais de NIR e Raman para monitorar reações de homopolimerização e copolimerização em emulsão em semicontínuo. Foram monitoradas diferentes variáveis de interesse, tais como as concentrações dos monômeros e tamanho de partícula ao longo do processo. Os autores destacaram que, além das técnicas diferirem na região espectral e no princípio de interação do fóton incidente com a matéria, os resultados

sugerem que tanto NIR como Raman são técnicas indicadas para o monitoramento em linha, e que sua aplicação satisfatória provem do uso de métodos multivariáveis de calibração para a estimação de propriedades importantes no processo de polimerização.

Novamente, Reis et al. (2004^b) utilizaram a espectroscopia NIR para monitorar em linha reações de copolimerização de S-BuA em semicontínuo. Os autores estimaram através desta técnica vibracional variáveis importantes e propriedades do látex tais como, concentrações individuais dos monômeros e tamanho médio de partícula polimérica que foram utilizadas para calcular em linha, a conversão, composição de copolímero, número de partículas, e número médio de radicais por partícula polimérica. Para elaborar um modelo de calibração multivariável SIMPLS, os autores realizaram uma série de reações com a finalidade de obter um conjunto de dados que foi utilizado na calibração, e um segundo conjunto que foi utilizado no teste ou de validação do modelo de calibração. Os resultados entre o modelo e os dados fornecidos pelos métodos de referência (gravimetria, GC e difração dinâmica de luz) foram satisfatórios.

Por ultimo, Lenzi et al. (2006) verificaram a sensibilidade da espectroscopia NIR na produção de partículas de poliestireno do tipo casca-núcleo através de um interessante processo de suspensão-emulsão em regime semicontínuo. Os autores estudaram a influencia da agitação e adição dos constituintes da emulsão sobre as partículas formadas via polimerização em suspensão com a finalidade de observar a variação da conversão e do tamanho das partículas formadas. No desenvolvimento experimental, os espectros NIR foram adquiridos no modo de transfectância através de uma sonda de imersão com um caminho óptico de 3mm. Em todas as reações, o grupo de pesquisa utilizou sobre os espectros coletados, a segunda derivada como ferramenta quimiométrica e observou a aparição de três picos na mesma região espectral sendo atribuído à formação da partícula casca-núcleo, concluindo, portanto, a potencialidade de detecção em linha e *in situ* da espectroscopia NIR ao crescimento destas partículas poliméricas.

2.10 Conclusões Parciais.

A polimerização em emulsão é uma das técnicas amplamente utilizadas na produção de diversos produtos e vem crescendo enormemente devido à versatilidade e ao fato de usar água como meio dispersante, sendo por isso um processo mais seguro operacionalmente e menos agressivo ao meio ambiente.

A elaboração de copolímeros VAc-BuA em emulsão foi estudada por vários grupos de pesquisa, apresentando este sistema uma forte tendência à formação de polímeros finais altamente heterogêneos em composição, devido à diferença existente entre suas solubilidades em água, produzindo partículas a partir de diferentes mecanismos de nucleação, e principalmente devido à grande diferença de razões de reatividade dos monômeros. Com a finalidade de evitar o desvio da composição, estratégias na alimentação dos monômeros foram propostas, tanto para reatores tipo tanque de mistura como para reatores tubulares.

A revisão bibliográfica permitiu verificar o desenvolvimento de reações de polimerização em emulsão em reatores tubulares. Verifica-se que os reatores tubulares contínuos apresentam vantagens marcantes em relação a outros tipos de reatores (além do fator econômico), maior flexibilidade operacional e maior eficiência no controle da temperatura.

O monitoramento e controle de variáveis de interesse podem ser realizados com grande sucesso se foram acompanhados de um sensor em linha que seja capaz de traduzir os diferentes acontecimentos em uma polimerização em emulsão. Uma alternativa de monitoramento remoto em tempo real e *in situ* é o uso de espectroscopia na região do infravermelho próximo. Na aplicação desta técnica em processos de polimerização em emulsão vêm sendo estudado com especial atenção devido à complexidade apresentada pela presença de várias fases simultaneamente.

Segundo a revisão bibliográfica realizada, não foram encontrados trabalhos sobre o monitoramento em linha de reações de polimerização VAc-BuA em emulsão realizados em reatores contínuos, tais como, reatores tubulares, utilizando a técnica

espectroscópica NIR. Isto justifica a proposição do presente trabalho, o qual se propõe testar, estudar e analisar a viabilidade do monitoramento VAc-BuA nas diversas seções do reator tubular pulsado de pratos perfurados utilizando a técnica espectroscópica vibracional NIR.

Capítulo 3 – CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA

A calibração multivariada envolve um conjunto de ferramentas matemáticas e estatísticas úteis para a melhorar a confiabilidade, a relevância e a precisão de modelos de calibração. Em certas áreas, é também conhecida como quimiometria. O termo quimiometria (do inglês *chemometrics*) foi proposto no final dos anos 70, para descrever as técnicas e operações associadas com a manipulação matemática e interpretação de dados químicos. Esta técnica emerge devido à insuficiência das técnicas univariadas tradicionais em descrever adequadamente modelos químicos experimentais. Com o transcorrer dos anos, com a evolução dos computadores e sistemas de análise de processamento de dados, facilidade da sua aquisição e uso, muitos pesquisadores passaram a ter como objeto de estudo, o desenvolvimento, utilização de ferramentas matemáticas e estatísticas para extrair maiores informações dos dados. Como consequência, surgiu diversos métodos de análise multivariados, que viabilizaram o tratamento rápido de extensos conjuntos de dados de processo.

Uma área de atuação marcante da quimiometria é o seu uso em conjunto com técnicas espectroscópicas, o que permite a extração de informação dos espectros completos e/ou de amplas faixas espectrais. Por exemplo, na área de polímeros são utilizadas técnicas de espectroscopia na região do IR, NIR e MIR além de outras técnicas espectroscópicas como na região UV-Visível e Raman. A região NIR tem como principal vantagem, quando comparada com a região MIR, a possibilidade do uso de sondas conectadas ao equipamento através de fibras ópticas, permitindo um monitoramento em linha e *in-situ*, sem coleta e destruição da amostra.

A crescente evolução das aplicações da técnica espectroscópica NIR na análise, controle e otimização de processos teria sido impossível sem o desenvolvimento paralelo de métodos quimiométricos (SIESLER, 2002). De forma geral, a lógica envolvida na quimiometria baseia-se em como obter informação quimicamente relevante a partir dos dados químicos medidos, e como representar e apresentar essa informação (WOLD, 1998b).

Entre as principais áreas onde os “quimiométricos” têm obtido sucesso estão: processamento de sinais, reconhecimento de padrões, classificação e análise para discriminação, calibração, otimização, modelagem e monitoramento de processos e redes neurais (WOLD, 1998b). Como tal, uma grande parte dessas áreas está relacionada à análise de dados multivariados, o que é essencial nos experimentos qualitativos e quantitativos que se baseiam em NIR (SIESLER, 2002).

O interesse deste capítulo é apresentar os aspectos e definições básicas da calibração multivariada, com o foco nas ferramentas utilizadas neste trabalho para uma aplicação de NIR.

3.1 Análises de dados multivariados.

O resultado da análise de uma amostra pode ser apresentado de muitas maneiras (ou variáveis) devido ao instrumento utilizado na medição (e.g. concentração, altura de pico, absorbância para um dado comprimento de onda, etc.). Quando K variáveis são medidas para um número de I amostras, os dados resultantes originam uma matriz de dados de tamanho $I \times K$. A análise de dados multivariados consiste então da extração da informação importante, significativa, relevante, que está contida nesta matriz de dados, uma vez que muitas das variáveis podem estar correlacionadas.

A idéia da quimiometria é reduzir substancialmente a informação redundante da matriz $I \times K$, (GELADI, 2003) facilitando a interpretação e compreensão da informação relevante. A Figura 3.1 exhibe como a matriz original é decomposta em matrizes de tamanho $I \times A$ e $A \times K$ separando o ruído e outras perturbações em uma matriz de resíduos E . A redução da matriz original é nomeada de variáveis latentes.

Figura 3. 1 – Representação matricial da decomposição de uma matriz original em variáveis latentes e uma matriz de resíduos.

Análise por Componentes Principais (PCA)

Análise por Componentes Principais (do inglês *Principal Components Analysis*, *PCA*) é a base fundamental da maioria dos métodos modernos para tratamento multivariável de dados. PCA consiste em uma manipulação da matriz de dados com objetivo de representar as variações presentes em muitas variáveis, através de um número menor de variáveis latentes, chamados também, de componentes principais, fatores ou autovetores. A idéia aqui é obter um conjunto com o menor número de componentes principais que descrevem a variação ou espalhamento entre os pontos (que é, por exemplo, no caso da espectroscopia NIR, a intensidade do espectro registrada para cada comprimento de onda na amostra), isto é, usando o menor número possível de eixos. No entanto, a primeira componente principal PC1, terá uma direção tal que descreve o máximo espalhamento das amostras, PC2 será a segunda componente principal com maior espalhamento em direção ortogonal a primeira, apresentando uma intercorrelação nula. Novos componentes principais são calculados até que um grau satisfatório de modelagem (explicação da variação da matriz) seja atingido. Esta técnica torna-se então, como uma importante ferramenta na identificação de dados classificados como ruídos e informações anômalas assim

como também na observação de agrupamento (*clusters*) e gradientes dos dados em estudo.

Esta técnica equivale à projeção de todos os dados da matriz $\mathbf{X}$ ($I \times K$) em um espaço reduzido, formado pelos primeiros A componentes principais.

3.2 Calibração Multivariada.

A calibração multivariada é empregada de forma efetiva nos casos onde existe o problema de superposição de sinais. Por exemplo, no processo de copolimerização em emulsão, os espectros obtidos por NIR das amostras apresentam superposição de sinais, pois os dois monômeros possuem bandas espectrais semelhantes, como consequência dos diversos estiramentos e deformações vibracionais de cada molécula; além disso, existe a grande interferência da água. Portanto, um modelo é produzido baseado em todas as informações disponíveis, possibilitando a obtenção de uma relação entre o sinal analítico (espectro) e as propriedades de interesse, tais como concentrações e tamanho de partícula.

Regressão linear múltipla (MLR), regressão por componentes principais (PCR), e mínimos quadrados parciais (PLS) constituem as principais técnicas de análise multivariada dos dados utilizados na elaboração destes modelos. A aplicação da calibração multivariada apresentou um avanço significativo com a utilização do método PLS. Com a utilização deste último método, muitos problemas de cálculo puderam ser superados e um grande número de aplicações analíticas começou a surgir. Recentemente, com a utilização de técnicas de inteligência artificial no tratamento de dados químicos, como por exemplo, redes neurais e algoritmos genéticos, problemas antes insolúveis mesmo por técnicas de PLS, como por exemplo, modelagens de sistemas não lineares, puderam ser suplantadas, ampliando os horizontes da calibração multivariada nos diversos campos da engenharia química.

Considere que a matriz $\mathbf{X}$, de tamanho $I \times K$ (isto é, I linhas e K colunas) contém as informações dos espectros das I amostras (cada espectro, representado

por uma linha da matriz, contém K intensidades medidas em comprimentos de onda pré-estabelecidos). Para cada amostra foi também medida a variável que se quer monitorar, por exemplo, a concentração de uma espécie. O vetor y , com I linhas e uma coluna, contém as informações destas concentrações. O objetivo da calibração é determinar um modelo $y = f(X)$, de modo que quando um novo espectro X for medido, a variável y possa ser estimada usando este modelo de calibração. As técnicas de calibração multivariada citadas anteriormente, regressão linear múltipla (MLR), regressão por componentes principais (PCR), e regressão por mínimos quadrados parciais (PLS), consideram que o modelo é linear.

Regressão Linear Múltipla (MLR)

Nesta técnica, todas as informações da matriz X são mantidas. O modelo ficaria representado por:

$$y = Xb + e \quad (3.1)$$

onde y é o vetor das respostas medidas (concentrações) das I amostras, X é a matriz de tamanho $I \times K$ dos espectros, b é um vetor dos coeficientes da regressão e e é um vetor dos resíduos. Os coeficientes b são obtidos minimizando-se a soma dos quadrados das diferenças entre as concentrações medidas y e as calculadas pelo modelo Xb , ou seja:

$$\min \Phi(b) = (y - Xb)'(y - Xb) = e'e \quad (3.2)$$

e a solução para os coeficientes b é dada por:

$$\mathbf{b} = (\mathbf{X}'\mathbf{X})^{-1}\mathbf{X}'\mathbf{y} \quad (3.3)$$

Neste método, o elevado grau de correlação entre as informações contidas nos espectros torna a obtenção de $\mathbf{b}$ um problema mal condicionado e, portanto, muito sensível mesmo a pequenas variações, o que, em geral, torna o modelo assim obtido de pouca utilidade para predições.

Regressão por Componentes Principais (PCR)

Nesta técnica, a correlação (colinearidade) das informações dos espectros é eliminada fazendo-se inicialmente a análise de componentes principais (que, como visto, basicamente é uma análise de autovalores-autovetores) da matriz $\mathbf{X}$. Como mostrado anteriormente, esta análise equivale à projeção de todos os dados da matriz $\mathbf{X}$ ($I \times K$) em um espaço reduzido, formado pelos primeiros A componentes principais. Cada componente principal é uma combinação linear das variáveis originais, mas os PC's são linearmente independentes, ou seja, a correlação entre as variáveis independentes é eliminada.

O modelo de regressão é feito agora não mais com todas as informações dos espectros (matriz $\mathbf{X}$), mas com um conjunto menor de variáveis latentes (os A componentes principais), que formam uma matriz $\mathbf{T}$

$$\mathbf{y} = \mathbf{T}\mathbf{q} + \mathbf{e} \quad (3.4)$$

onde $\mathbf{T}$ é a matriz dos componentes principais, $\mathbf{q}$ é o vetor dos coeficientes da regressão e $\mathbf{e}$ é um vetor dos resíduos. A solução para os coeficientes $\mathbf{b}$ é dada por:

$$\mathbf{q} = (\mathbf{T}'\mathbf{T})^{-1}\mathbf{T}'\mathbf{y} \quad (3.5)$$

Mínimos Quadrados Parciais (PLS)

O método da regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) vem ganhando destaque, pois apresenta muitos benefícios. Os algoritmos PCR e PLS são parecidos, pois ambos utilizam técnicas de decomposição espectral. Neste sentido, as mesmas duas equações anteriores se aplicam, exceto que no caso do PLS a matriz **T** conterá as variáveis latentes (não os componentes principais de **X**). Neste caso, a determinação das variáveis latentes (que foram a matriz **T**) usa também a informação contida no vetor **y** e não apenas a informação da matriz **X**.

No PLS, decomposição espectral é realizada de outra forma, pois este método considera a informação das concentrações das amostras de calibração na decomposição, o que resulta em pesos maiores para espectros com concentrações do analito mais altas e dois conjuntos de matrizes chamados “vetores” e “scores”, um para os dados espectrais e outro para as concentrações. Os passos de decomposição ocorrem simultaneamente e como resultado as equações do modelo são mais complexas que as de PCR (GELADI e KOWALSKI, 1986). O modelo elaborado é usado para a determinação da concentração em amostras conhecidas.

Para o caso de várias variáveis dependentes (p.ex., concentrações de várias espécies), os parâmetros do modelo devem ser determinados de modo a minimizar a soma dos quadrados das diferenças entre as concentrações obtidas do modelo (previsões) e as concentrações medidas ou conhecidas, dada por:

$$PRESS = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(Cp_{i,j} - C_{i,j} \right)^2 \quad (3.6)$$

onde n é o número de amostras usadas na calibração, m é o número de componentes da amostra, Cp é a matriz das concentrações obtidas pelo modelo e C é a matriz das concentrações conhecidas dos componentes da amostra.

3.3 Etapas básicas para a elaboração de um modelo de calibração.

3.3.1 Definições importantes.

Na literatura quimiométrica um grande número de parâmetros estatísticos são utilizados para caracterizar vários modelos de predição. A seguir a definição dos mais importantes termos utilizados na análise quantitativa e qualitativa são apresentados.

Bias

Comumente, *bias* é o desvio médio sistemático entre o conjunto de dados verdadeiros, neste caso, os dados experimentais com os valores preditos pelo modelo. Isto é calculado pela média de todos os desvios da amostra dentro do conjunto de dados.

Erro de predição

A qualidade da calibração é habitualmente determinada pela sua capacidade de estimar o valor da variável numa amostra “nova”, não utilizada na elaboração do modelo de calibração. Isto é sempre efetuado no desenvolvimento de um modelo de calibração proposto, e é chamada de validação externa. O erro de predição pode alternativamente ser estimado através da análise média de todas as amostras que participam da elaboração do modelo. Segundo o tipo de validação, esta pode ser avaliada através do chamado *erro médio quadrático por validação cruzada* (RMSECV), quando é efetuada uma validação interna, ou através do chamado *erro médio quadrático de predição* (RMSEP), quando é utilizada uma validação externa.

RMSECV

Este valor é uma medida quantitativa para determinar a exatidão em que a amostra é predita durante a validação (isto é, quão próxima está a predição do

modelo em relação à propriedade medida). O RMSECV é definido pela seguinte expressão:

$$RMSECV = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^I (y_i - \hat{y}_i)^2}{I}} \quad (3.7)$$

onde y_i é o valor medido da propriedade.

$\hat{y}_i$ é o valor calculado ou previsto da propriedade quando o modelo é construído sem a amostra i .

I é o número de amostras de calibração.

RMSEP

Este valor é uma medida quantitativa para determinar a exatidão em que a amostra é predita durante a validação por conjunto teste, não usado na elaboração do modelo. O RMSEP é definido pela seguinte expressão:

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{I_p} (y_i - \hat{y}_i)^2}{I_p}} \quad (3.8)$$

onde y_i é o valor medido da propriedade.

$\hat{y}_i$ é o valor calculado ou previsto da propriedade.

I_p é o número de amostras de previsão (que não foram usadas na construção do modelo).

Desvio da predição residual (RPD)

O RPD é definido como a relação entre o desvio padrão dos valores de referência e o erro médio por *bias* corrigido de predição.

$$RPD = \frac{SD}{SEP_{bias}} \quad (3.9)$$

$$SD = \sqrt{\sum_{i=1}^I \left(y_i - \hat{y}_m \right)^2} \quad (3.10)$$

$$SEP_{bias} = \sqrt{\sum_{i=1}^I \left(y_i - \hat{y}_i - bias \right)^2} \quad (3.11)$$

O RPD é uma medida qualitativa que permite a avaliação dos resultados na validação. Comparado à variação dos valores de referência, o menor SEP é o melhor valor, porém, a valores altos de RPD uma melhor calibração é obtida.

Na prática de NIR, o RPD pode ser considerado como índice de qualidade na validação de um modelo de calibração (CONZEN, 2006), segundo a seguinte “escala”:

- RPD entre 2,5 e 3 pode ser considerado como um modelo para estabelecer um rápido indicativo (rough screening).
- RPD > 3 pode ser considerado como um modelo apto para seleção.
- RPD > 5 pode ser considerado como um modelo para controle de qualidade.
- RPD > 8 é considerado como um modelo excelente para tarefas analíticas.

A seguir, são descritos alguns critérios e ferramentas estatísticas utilizados na elaboração de um modelo de predição NIR.

3.3.2 Entrada dos dados espectrais com os dados das variáveis de interesse.

As informações espectrais selecionadas, produto da interação da luz NIR com a amostra, devem ser associados com seus correspondentes valores adquiridos simultaneamente por métodos de referência (chamados de informações espectrais X e de referência Y, respectivamente). Em seguida é necessário definir quais são os espectros (e valores correspondentes) que ficarão no conjunto de calibração e quais no conjunto de validação. Uma estratégia utilizada frequentemente nesta etapa é obter um mesmo número de amostras tanto na calibração como validação, caso contrário, é recomendado que o modelo de calibração seja exclusivamente validado pelo método de validação cruzada.

3.3.3 Pré-processamento de dados.

Nesta etapa, um método de pré-processamento de dados espectrais é selecionado. Para uma polimerização em emulsão, a complexidade do sistema em estudo é rapidamente incrementada ao longo da reação química devido à composição, heterogeneidade do meio e crescimento das partículas. Como consequência disso, Siesler (2002) aponta que, os espectros NIR em processos complexos são influenciados por efeitos que não podem ser facilmente quantificados pelo método de referência em questão, ou seja, que não estão relacionadas com as variáveis a modelar. Para uma polimerização em emulsão, essas variações podem ser atribuídas a:

- Interação complexa entre os componentes da amostra (gotas de monômero, formação das partículas, interação entre as fases monomérica, aquosa e polimérica).

- Dispersão de luz em amostras sólidos ou líquidos túrbidos (crescimento das partículas, formação do látex).
- Moderada ou pobre reprodutibilidade das medições (aquisição em linha dos espectros selecionados).
- Distorções espectrais causadas pelo *hardware* do equipamento, tais como: deslocamentos de linha base, deslocamentos de comprimentos de onda, efeitos da não-linearidade do detector, ruído no detector, etc.

A transformação dos dados espectrais originais permite reduzir, eliminar ou padronizar o impacto dessas fontes nos espectros, sem alterar a informação espectroscópica contida neles (SIESLER, 2002). Podem ser atingidos então os seguintes objetivos específicos através da transformação espectral: correção dos deslocamentos de linha base, redução da variabilidade espectral para a mesma classe de compostos, aumento das diferenças espectrais entre diferentes classes de compostos e linearização da resposta (CHAMINADE, 1998).

Na prática, métodos tais como SCO (subtraction constant offset), vetor de normalização, correção do espalhamento múltipla e uso da primeira e segunda derivada são sugeridos para melhorar o modelo de calibração.

Subtraction Constant offset

O método desloca linearmente os espectros, sendo que, o mínimo valor de absorvância é atribuído o valor igual a zero. Mudança na linha de base dos espectros é sua principal aplicação.

Vetor de Normalização

Neste método calcula-se inicialmente uma média centrada em todos os espectros. Então, a soma dos quadrados dos valores Y é calculada e o respectivo espectro é dividido pela raiz quadrada desta soma. Em princípio, um espectro contém duas partes importantes de informação, a altura das bandas e sua estrutura espectral. Após da normalização, a informação da altura da banda é perdida

permanecendo somente a informação estrutural, a normalização é utilizada, para medições por transmitância, por exemplo, para eliminar a influencia das diferenças da trajetória óptica.

Correção de espalhamento múltipla (MSC)

O objetivo do MSC é a eliminação dos efeitos de fenômenos físicos tais como a dispersão da luz, com o fim de linearizar os dados espectrais e diminuir a variância do ruído, permitindo a aplicação de técnicas lineares de regressão. O MSC baseia-se no fato empírico que em muitos casos, o gráfico dos valores espectrais para uma amostra dada versus os valores espectrais médios correspondentes é aproximadamente uma linha reta, de modo que diferentes amostras apresentam diferentes inclinações (HELLAND, 1995). As diferentes linhas de regressão são interpretadas como produto da dispersão e os desvios das linhas, a informação química contida nos espectros (NAES e ISAKSSON, 1994b). A principal vantagem do MSC é a simplificação do modelo de calibração, devido ao aumento da linearidade do sistema, além de uma melhor visualização dos espectros. Este método é usualmente aplicado a medições de refletância difusa.

Derivadas

Em espectroscopia, particularmente IR, absorção UV-visível, fluorescência e refletância; a diferenciação dos espectros é uma técnica amplamente utilizada, sendo as suas principais vantagens (segundo O´HAVER, 2001):

- discriminação espectral; enquanto técnica qualitativa do tipo *fingerprinting*, para ressaltar pequenas diferenças estruturais entre espectros semelhantes;
- aumento da resolução espectral; enquanto técnica para incrementar a resolução de bandas espectrais sobrepostas;
- análise quantitativa; enquanto técnica para a correção de absorção irrelevante e como uma forma de facilitar a análise multicomponente.

No entanto, as derivadas são também usadas para corrigir deslocamentos de linha base (CHAMINADE, 1998), sendo esta uma das principais causas de sua

aplicação, já que ao estar relacionadas à variação da absorbância ao longo do espectro; os espectros que diferem somente no seu nível de linha base apresentarão a mesma derivada.

Por outro lado, nas espectroscopias citadas acima, é comum aplicar a derivada segunda (que transfere os pontos máximos dos picos em mínimos e vice-versa) porque junto à vantagem em aumentar a resolução, permite identificar picos fracos que não são visíveis no espectro original (SIESLER, 2002).

Quanto à construção dos algoritmos de diferenciação, existem hoje muitos métodos propondo-se a superar dificuldades encontradas nos primeiros métodos. No método mais simples, o cálculo das derivadas é feito da forma matemática mais tradicional conhecida, isto é, através de diferenças finitas. Com os filtros locais processam-se sinais utilizando o conceito de média-móvel numa janela espectral de tamanho específico (número de pontos espectrais considerados). No entanto, o método de Savitzky-Golay, baseado no ajuste polinomial dos espectros através de mínimos quadrados parciais e que permite além da diferenciação dos dados, o alisamento (*smoothing*).

Alisamento

As medidas experimentais nunca são perfeitas, mesmo sendo obtidas com instrumentos muito sofisticados. Assim, são observados dois tipos principais de erros nas medições: sistemáticos e aleatórios. O erro aleatório é chamado de *ruído* e surge devido a variações imprevisíveis tais como vibrações, correntes de ar, flutuações de potência elétrica, radiação perdida de aparelhos elétricos próximos, movimento aleatório de moléculas (O'HAYER, 2001) e pode ser considerado como perturbações de alta frequência (SIESLER, 2002).

O ruído nos dados de calibração conduz a erros na estimação dos parâmetros do modelo e, portanto erros na previsão de propriedades (MARTENS & NAES, 1989). Uma tentativa de solução deste problema é o alisamento, sendo o seu objetivo a redução do ruído. Isto traz como consequência o aumento da relação sinal-ruído, que é um índice da qualidade do sinal e é simplesmente a relação entre a amplitude real do sinal (por exemplo, altura do pico) e o desvio padrão do ruído.

De maneira geral, o alisamento aumenta a relação sinal-ruído reduzindo a amplitude e incrementando a largura dos picos (mas o grau de intensidade deste efeito depende do número de pontos considerados no algoritmo respectivo); e no caso de espectros simples, permite medir de forma mais exata características espectrais do pico tais como posição, altura, largura, área, etc. (O'HAVER, 2001).

3.3.4 Seleção da faixa espectral.

A seleção de uma frequência e faixa espectral apropriada é importante para a qualidade do modelo proposto. Na região espectral escolhida deverá existir uma boa correlação entre as mudanças espectrais com os dados da concentração. O fator de correlação R^2 pode ser um bom critério de avaliação.

3.3.5 Calibração e validação do modelo proposto.

Uma vez selecionadas a faixa espectral e a técnica de pré-processamento de dados, a etapa seguinte é a elaboração do modelo de calibração, na qual deve fornecer a informação relevante a partir dos espectros NIR com os valores de referência e ser validados com dados que não pertencem ao conjunto de dados iniciais. Na etapa de validação, parâmetros como o coeficiente de correlação, erro médio quadrático da validação cruzada e de predição (R^2 , RMSECV e RMSEP, respectivamente) são apontados como bons parâmetros de avaliação. Esta etapa permite também o reconhecimento e identificação de dados anômalos ou de *outliers* que podem ser considerados como pontos discrepantes em relação à maioria de dados. Na avaliação destes pontos considerados como “anormais” é preciso determinar se é ou não retirado do modelo como consequência de sua possível influencia nos resultados finais. Se for o caso de retirar a amostra anômala é preciso re-calibrar o modelo. Altos valores de R^2 e RMSECV ou RMSEP baixos podem também ser um indicativo de avaliação. Outro parâmetro importante nesta etapa é a seleção do número de fatores (ou rank ou número de componentes principais, ou número de variáveis latentes) que descreve as fontes significativas de variância. Um

modelo está sobreajustado (*overfitting*), quando inclui informação não relevante no modelo, tais como ruído ou flutuações devido a condições experimentais (KOWALSKI, 1991). Por outro lado, é preciso também evitar a situação contrária, tais como, a falta de ajuste do modelo (*underfitting*), que se origina como consequência da insuficiência na variância dos dados em relação à quantidade original de variância ou da informação espectral.

Por ultimo, a validação cruzada é uma metodologia utilizada para a escolha do número de componentes principais baseada na avaliação da magnitude de erros de previsão de um dado modelo de calibração. Esta validação é feita pela comparação das previsões das concentrações previamente conhecidas. O método mais recomendado é a *leave-one-out cross validation*, onde uma amostra é retirada por vez, em seguida, a capacidade preditiva do modelo é avaliada usando os dados removidos e estima-se o erro de predição e o RMSECV. O menor erro corresponderá à escolha do número de componentes principais do modelo de calibração. A Figura 3.1 ilustra os tipos de validação interna e externa.

Figura 3. 2 – Representação esquemática na calibração de um modelo NIR através da validação interna e externa.

3.4. Conclusões Parciais.

A técnica espectroscópica NIR vem sendo atrativa em diversas áreas de pesquisa e recintos industriais devido a sua possibilidade de caracterização de diversos materiais e de sua capacidade de monitoramento remoto de muitas variáveis ao longo de um processo químico. Este sucesso se baseia no uso de técnicas quimiométricas nos espectros adquiridos, que não são considerados como uma medida direta na análise quantitativa. Modelos de calibração são elaborados a partir de correlações entre o espectro e as medidas (por outros métodos, ditos de referência) da variável em estudo. Depois de calibrar o modelo mediante o uso de ferramentas estatísticas (onde é “extraída” a maior informação possível do espectro que correlacione com as variáveis a serem monitoradas) é preciso validar mediante informações que não participaram na elaboração do modelo com a finalidade de avaliar sua ação de predição. A validação pode ser realizada através da validação interna ou da validação externa. O uso adequado dos pré-tratamentos na etapa da calibração vê-se refletido em parâmetros que determinam a qualidade do modelo, tais como, a obtenção de altos coeficientes de correlação e baixos erros de predição. A experiência indica que não existe um “padrão” pré-estabelecido na sequência de etapas na elaboração de um modelo de calibração, entretanto, é importante conhecer as diversas ferramentas a ser utilizadas no modelo.

Capítulo 4 – MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os materiais, reagentes e equipamentos utilizados nos ensaios experimentais e as metodologias utilizadas no desenvolvimento deste trabalho.

4.1. Materiais.

Os compostos químicos utilizados nas reações de copolimerização de VAc-BuA em diferentes regimes de alimentação (batelada, semibatelada, batelada intermitente e contínuo) são:

- os monômeros acetato de vinila (VAc) e acrilato de butila (BuA) de grau industrial, gentilmente fornecidos pela BASF Brasil;
- ácido acrílico (AA) utilizado como estabilizador coloidal adquirido por Neon Ltda.;
- iniciador solúvel em água: persulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) adquirido de Labsynth Ltda.;
- emulsificante: lauril sulfato de sódio (SLS) adquirido de Neon Ltda.;
- agente tamponante: carbonato de sódio (Na_2CO_3) adquirido de Maia Ind. e Comércio;
- protetor coloidal álcool polivinílico (PVA) adquirido de Vetec Química Fina Ltda.;
- água destilada e deionizada;
- solução de hidroquinona a 1%, como inibidor adicionado às amostras coletadas do reator.

Todos os reagentes foram utilizados como recebidos.

4.2. Equipamentos.

Foram utilizadas duas unidades experimentais; o reator de tanque agitado para o desenvolvimento de reações em regime batelada, semicontínuo e batelada intermitente, com a finalidade de coletar amostras utilizadas na elaboração e validação dos modelos de calibração NIR propostos, assim como num reator tubular contínuo pulsado de pratos perfurados para desenvolver reações em regime contínuo que serviram para validar os modelos de calibração, e também, para avaliar a capacidade de predição no monitoramento em linha.

4.2.1. Reator de tanque agitado.

As reações sobre regime em batelada, semicontínuo e batelada intermitente foram realizadas em uma unidade experimental automatizada composta por um reator tanque agitado encamisado com capacidade total de 3L, equipado com agitador, condensador de refluxo, válvula de amostragem, sistema de injeção de nitrogênio, sistema de controle de temperatura e de alimentação de reagentes (bombas dosadoras e balanças). As Figuras 4.1 e 4.2 exibem, respectivamente, um esquema e uma fotografia desta unidade de piloto de polimerização.

Figura 4. 1 – Representação esquemática do reator de tanque agitado.

Figura 4. 2 – Fotografia do reator tanque agitado. Laboratório de Reações Químicas – USP.

Este equipamento encontra-se dotado com pontos para o monitoramento remoto através de técnicas espectroscópicas (NIR e Raman). A Figura 4.3 exibe uma representação esquemática das sondas de monitoramento remoto NIR e Raman instalados no reator de tanque agitado.

Figura 4. 3 – Representação esquemática das sondas de monitoramento NIR e Raman no reator tanque de mistura.

4.2.2. Reator coluna pulsada de pratos perfurados (RCPPP).

O reator tipo coluna pulsada de pratos perfurados (RCPPP) é composto por cinco seções de aço inoxidável, cada uma com 1000 mm de comprimento e 40 mm de diâmetro interno (D.I.). Os pratos são de aço inoxidável, cada um com 39 furos de diâmetro 3 mm dispostos em arranjo triangular, resultando em uma área livre de 22,3% em cada prato. O espaço entre os pratos é de 50 mm, resultando em um volume livre de 95,7% do reator. O volume útil do reator é 6 litros.

A Figura 4.4 apresenta uma representação esquemática do reator tubular RCPPT usado nas reações.

Para evitar possível depósito de polímero (“fouling”) nas paredes do reator e nos internos (“internals”) e em consequência, um possível entupimento do reator, uma pulsação é sobreposta ao escoamento axial nominal. O dispositivo pulsador se encontra na base da coluna e é formado por um pistão ligado ao reator através de um fole, e uma biela presa excêntricaamente a um disco que gira movido por motor elétrico. A amplitude da movimentação do pistão pode ser variada alterando-se o ponto de ligação excêntrico no disco, e a frequência de pulsação pode ser variada

alterando-se a rotação do motor elétrico. A amplitude e a frequência dos pulsos podem ser ajustadas, respectivamente, nas faixas de 5 a 25 mm e 0,2 a 3,5 Hz.

A Tabela 4.1 exibe as características e as condições de operação utilizadas no desenvolvimento do trabalho.

Tabela 4. 1 – Características e dados de operabilidade.

Reator coluna pulsada com e sem alimentação lateral	
Número de Peclet	61
Amplitude dos pulsos	18 mm.
Frequência dos pulsos	2.1 Hz.
Temp. de resfriamento*	56-57 (°C)
Tempo de residência	30 min.
Número total de tempos de residência	6

Figura 4. 4 – Representação esquemática da unidade experimental: A – CPHP, B, C-tanque de alimentação, D - agitador, E – pré – misturador, F – pré – aquecedor, G – pulsador, H – pontos de amostragens, I – entradas da camisa, J – saídas da camisa, K – balanças, L – bombas dosadoras, M – computador.

Em cada um dos flanges que ligam uma seção à seguinte, existe uma válvula de amostragem que permite recolher amostras em pontos ao longo do reator. Adicionalmente, uma das seções possui pontos intermediários de amostragem, permitindo uma coleta de amostras mais detalhada na seção de maior interesse.

Em relação ao equipamento original (PALMA et. al., 2001a, 2001b, PALMA e GIUDICI 2001, PALMA 2002, SAYER 2002, SAYER e GIUDICI 2002, PALMA e GIUDICI 2003) e conforme trabalhos mais recentes realizados neste novo reator (SAYER, 2004 e CARVALHO et. al., 2005, 2006a, 2006b e 2006c, SALLARES, 2008, CHICOMA et. al., 2008), todos eles relacionados a estudos sobre polimerização em emulsão, a coluna apresenta um controle automático e independente de alimentação e de temperatura da camisa para cada uma de suas seções, permitindo maior flexibilidade no processo de polimerização.

A alimentação dos reagentes, realizada através de um conjunto de bombas dosadoras Prominent, pode ser feita tanto pela base como nos quatro pontos de alimentação lateral ao longo do RCPMP (localizados nos flanges que ligam uma seção à seguinte). O controle da vazão de alimentação é feito por um computador, que recebe sinal de balanças eletrônicas sobre as quais os tanques de alimentação estão instalados. O sistema de aquisição de dados recebe e armazena os dados de decréscimo de massa dos reagentes nas balanças. Esses dados entram na malha de controle de um sistema PID (fornecido e implementado pela National Instruments) que, com auxílio de um microcomputador, atua ajustando a vazão das bombas dosadoras. A variação, ao longo do tempo, da quantidade adicionada por cada uma das bombas pode ser programada independentemente para cada bomba dosadora.

O sistema de controle de temperatura da camisa atua a partir de cinco controladores independentes (também do tipo PID) instalados em um painel de controle. A Figura 4.5 exibe uma malha de controle para temperatura do meio reacional. O *set point* da temperatura dos controladores é estabelecido, juntamente com os valores dos demais parâmetros operacionais (duração de cada etapa e massa dos reagentes adicionados naquele período de tempo) e a

REATOR TIPO COLUNA

NOME DO PROGRAMA
PSPC2

Tempo (min)	F.A. (g)	M (g)	Temp. S1 (°C)	Reag. S2 (g)	Temp. S2 (°C)	Reag. S3 (g)	Temp. S3 (°C)	Reag. S4 (g)	Temp. S4 (°C)	Reag. S5 (g)	Temp. S5 (°C)
60.00	0.00	0.00	60.00	0.00	60.00	0.00	60.00	0.00	60.00	0.00	60.00
30.00	1039.5	4460.5	60.00	0.00	60.00	0.00	60.00	0.00	60.00	0.00	60.00
30.00	1039.5	4460.5	60.00	0.00	60.00	0.00	60.00	0.00	60.00	0.00	60.00
30.00	1039.5	4460.5	60.00	0.00	60.00	0.00	60.00	0.00	60.00	0.00	60.00
30.00	1039.5	4460.5	60.00	0.00	60.00	0.00	60.00	0.00	60.00	0.00	60.00
30.00	1039.5	4460.5	60.00	0.00	60.00	0.00	60.00	0.00	60.00	0.00	60.00
30.00	1039.5	4460.5	60.00	0.00	60.00	0.00	60.00	0.00	60.00	0.00	60.00
30.00	1039.5	4460.5	60.00	0.00	60.00	0.00	60.00	0.00	60.00	0.00	60.00
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

CONTROLE PROGRAMA SEÇÃO 1 SEÇÃO 2 SEÇÃO 3 SEÇÃO 4 SEÇÃO 5 STATUS PROGRAMA GRÁFICO TEMP.

AQUECIMENTO CONTROLE

HABILITA

DESABILITA DESLIGA

PARADO

REGISTRO INICIAL SET-POINT DE TEMPERATURA (PRÉ-AQUECIMENTO)

SP SEÇÃO 1
0.00 °C

SP SEÇÃO 2
0.00 °C

SP SEÇÃO 3
0.00 °C

SP SEÇÃO 4
0.00 °C

SP SEÇÃO 5
0.00 °C

REGISTRO INICIAL DAS BALANÇAS

FASE AQUOSA
0 gramas

MONÔMERO
0 gramas

SEÇÃO 2
0 gramas

SEÇÃO 3
0 gramas

SEÇÃO 4
0 gramas

SEÇÃO 5
0 gramas

RESET GERAL

FIM DE PASSO

IDENTIFICAÇÃO DO ENSAIO

FREQUÊNCIA PLANILHA: 5 SEG.

VOLTAR

Figura 4. 6 – Tela de dados operacionais e interface gráfica do sistema de controle.

Todas as misturas nos tanques de alimentação foram previamente borbulhadas com nitrogênio (N_2) para evitar a inibição da reação pela presença de oxigênio (O_2) dissolvido no meio reacional. A coleta de dados e o acompanhamento da evolução do desempenho do processo, realizado durante

a operação da coluna, são efetuados através de retiradas periódicas das amostras nos pontos indicados pela Figura 4.4 (pontos H).

Com a finalidade de monitorar remotamente o processo com a espectroscopia NIR, no flange de cada seção do RCPPP pode ser inserida a sonda NIR conectada a uma fibra óptica, o que possibilita a aquisição de espectros ao longo do processo de polimerização em tempo real e em “situ”. No mesmo flange está instalada válvula que pode ser acionada manualmente para coleta de amostras do fluido do processo, para realização de análise “off-line” com métodos de referência. O presente trabalho se limitou a adquirir espectros em uma só seção por reação, avaliando-se, em princípio, a viabilidade da técnica para posteriormente conectar duas ou mais sondas de imersão que possibilitariam um monitoramento simultâneo das seções do reator. A Figura 4.7 apresenta a modificação da Figura 4.4 com o acoplamento do equipamento NIR através da sonda de imersão.

Figura 4. 7 – (Esquerda) Representação esquemática da unidade experimental dotado do equipamento NIR com a sonda de imersão. (Direita) fotografias da sonda de imersão inserida no flange (superior) e no RCPPP (inferior).

4.2.3. Espectrofotômetro de Infravermelho Próximo (NIR).

O espectrofotômetro de infravermelho próximo (NIR), modelo IFS 28/N, possui um interferômetro mecânico com alinhamento robusto, e laser de He-Ne. O laser tem potência de 1 Mw, com uma faixa de frequência de 12500-5300 cm^{-1} e uma resolução de 32 cm^{-1} . Possui um detector de Diodo Ge e um quartzo como divisor de feixe. O equipamento está dotado de uma célula para

a análise off-line e de conexões para uso da fibra óptica. A velocidade de varredura em média é de 3 espectros/s. As informações coletadas pela sonda são enviadas pelo espectrofotômetro a um computador. A manipulação dos espectros, assim como a elaboração de modelos de calibração incluindo pré-processamento de dados espectrais e conjunto de validação (interna e externa) são efetuados através do pacote computacional OPUS (versão 6.5), próprio do equipamento, através da ferramenta QUANT2. Todos os espectros foram coletados usando uma sonda de imersão NIR modelo 661.622-NIR da marca Hellma, baseando-se no modo de transflectância (combinação dos modos transmitância e reflectância: o feixe luminoso atravessa a emulsão contida no caminho óptico, é refletido por um espelho na extremidade oposta e passa novamente, no sentido contrário, através da emulsão; um feixe de fibras ópticas encaminha para o espectrofotômetro a parte da luz transmitida pela emulsão e parte da luz refletida). A sonda tem dimensões 6 mm de diâmetro e 235 mm de comprimento, o material do espelho e da janela é quartzo SUPRASIL® 300, e o espaçamento entre a janela e o espelho é de 1 mm (caminho óptico total de 2 mm).

4.2.4. Cromatógrafo Gasoso (GC).

As análises cromatográficas foram realizadas no cromatógrafo gasoso GC-17A da marca Shimadzu, com um amostrador automático Headspace HSS 4A, e detector de ionização de chamas (FID). Este equipamento foi utilizado para a determinação de concentrações residuais de monômeros nas amostras retiradas ao longo das reações, a partir de curvas de calibração previamente estabelecidas.

4.2.5. Equipamento de difração dinâmica de luz.

As análises de tamanho médio das partículas foram feitas pela técnica de difração dinâmica de luz (DLS, dynamic light scattering, também conhecida por

PCS, Photon correlation spectroscopy), usando o equipamento modelo Coulter N4 Plus. Este equipamento pode analisar partículas em suspensão/emulsão e moléculas em solução com diâmetros variando na faixa entre 3 nm e 3000 nm, e a determinação do tamanho médio é feita com base na medida da velocidade de difusão das partículas. A amostra deve ser bastante diluída de modo a evitar espalhamentos múltiplos, pois a metodologia empregada nesta técnica admite espalhamento da luz em uma única partícula entre o feixe incidente e o detector. O software do equipamento fornece também a distribuição de tamanhos de partículas, adequada para amostras monomodais.

A Figura 4.8 mostra os equipamentos utilizados no desenvolvimento deste projeto e que pertencem ao Departamento de Engenharia Química da Universidade de São Paulo.

Figura 4. 8 – Equipamentos utilizados no desenvolvimento do projeto. Espectrômetro FT NIR IFS28/N – Raman FRA106, Cromatografo gasoso GC17-A e um equipamento de difração dinâmica de luz Coulter N4 Plus.

4.3. Metodologia Analítica.

4.3.1. Concentração dos monômeros residuais.

As concentrações residuais de VAc e BuA foram estimadas pela técnica da cromatografia gasosa (GC). A técnica experimental por gravimetria foi necessária para validar os dados do GC, bem como para avaliar a conversão global e da composição do copolímero.

Para o cálculo da conversão dos monômeros a partir de dados de gravimétricos foram adicionadas 3 g de amostra a uma cápsula de alumínio contendo aproximadamente 0.3g de hidroquinona para interromper a polimerização. Rapidamente mede-se a massa da amostra (úmida) e, em seguida, a cápsula é levada a uma estufa a uma temperatura constante (70°C) por um período de 24h, ou até peso constante. Após a evaporação da fase líquida (água e monômero residual) é realizada a pesagem da cápsula seca que contém o copolímero.

Para estimar a conversão global por este método clássico é dado pelas seguintes equações:

Cálculo da conversão global por gravimetria:

$$X_{glob_{grav}} = \frac{(F_s - F_t)}{F_M} \quad (4.1)$$

onde F_s é o teor de sólidos na amostra, F_t é o teor de sais na alimentação e F_M a fração de monômero na alimentação. O teor de sólidos, por sua vez, pode ser estimado pela seguinte equação:

$$F_s = \frac{(m_3 - m_1)}{(m_2 - m_1)} \quad (4.2)$$

onde m_3 é a massa da placa com a amostra seca, m_2 é a massa da placa com a massa do látex mais as gotas de hidroquinona e m_1 é a massa da placa com gotas de hidroquinona. O teor de sais na alimentação é estimado pela seguinte equação:

$$F_t = \frac{(m_i + m_{carb} + m_e)}{m_t} \quad (4.3)$$

onde m_i é de iniciador na alimentação, m_{carb} é a massa de carbonato na alimentação, m_e é a massa de emulsificante na alimentação e m_t é a massa total de alimentação. Por ultimo, a fração de monômero na alimentação é calculada pela seguinte relação:

$$F_M = \frac{m_M}{m_t} \quad (4.4)$$

onde m_M é a massa dos monômeros na alimentação.

Na determinação das concentrações residuais pela técnica de cromatografia gasosa (GC) são usados frascos de 10ml, contendo 2g de água com uma gota de solução aquosa de hidroquinona (1% em solução) e 0,03g de amostra. O frasco (*vial*) contendo a amostra é conduzido ao sistema de amostragem automática com *head space* do cromatógrafo onde é aquecido por 20 minutos a 70°C, e uma alíquota da fase gasosa é injetada na coluna

cromatográfica. A programação do cromatógrafo é feita com três etapas de aquecimento com um tempo total de 22 minutos: 13 minutos a 40°C, incremento da temperatura a uma razão de 40°C por minuto até chegar a 250°C, temperatura que é mantida por 4 minutos. Na análise, a razão de *split* é 1:10 e o volume de amostra injetada é de 1µL. A Tabela 4.2 exibe as condições operacionais utilizadas na análise cromatográfica.

Tabela 4. 2 – Condições de Análise Cromatográfica*.

CONDIÇÃO	VALOR
Temperatura do Injetor	240 °C
Temperatura de Forno	40 °C
Temperatura do Detector	260 °C
Temperatura da seringa	80 °C
Pressão do Ar sintético para o Head Space	3kg/cm ²
Pressão de Ar sintético para a chama	30kPa
Pressão de H ₂ para a chama	50kPa
Pressão à Entrada da Coluna	80kPa
Vazão de He na Coluna	0.95 ml/min

* Coluna cromatográfica utilizada: DB5 (5% fenil e 95% de polimetil siloxano, comprimento de 30m, D.I. 0.25 mm e espessura do filme igual a 0.25 µm.

O resultado da análise cromatográfica (cromatograma) é caracterizado por uma série de picos cujas áreas se relacionam linearmente com a massa do componente. Nas Figuras 4.9 e 4.10 exibem-se as curvas de calibração dos monômeros em estudo, onde se observa a relação entre a área e a fração

mássica dos monômeros na emulsão. A curva de calibração foi obtida com amostras preparadas com látex isento de monômero, adicionando-se massas conhecidas de VAc e BuA.

Figura 4. 9 – Ajuste da curva de calibração do GC para a concentração residual de VAc.

Figura 4. 10 – Ajuste da curva de calibração do GC para a concentração residual de BuA.

Para estimar a conversão global pelo método cromatográfico, as seguintes equações foram utilizadas:

$$X_{glob_{GC}} = \frac{F_M - w_{AB}^{GC} \cdot 0,01}{F_M} \quad (4.5)$$

O valor de 0,01 corresponde ao porcentagem das concentrações dos monômeros no vials. Sendo que $w_{AB}^{GC} = w_A^{GC} + w_B^{GC}$, onde w_A^{GC} e w_B^{GC} correspondem às frações mássicas dos monômeros A e B na amostra, respectivamente. Estas frações são estimadas da seguinte forma:

$$w_A^{GC} = \omega_A^{GC} \frac{(m_{H_2O}^{GC} + m_{amostra}^{GC})}{m_{amostra}^{GC}} \quad (4.6)$$

onde ω_A^{GC} é a fração mássica do monômero A medido pelo GC no frasco, $m_{H_2O}^{GC}$ é a massa da água na amostra e $m_{amostra}^{GC}$ é a massa do látex. A fração mássica dos monômeros analisado pelo GC é estimado como segue:

$$\omega_A^{GC} = \frac{A_A^{GC}}{\varphi_A} \quad (4.7)$$

onde A_A^{GC} é a área correspondente ao monômero A obtido no cromatograma e φ_A corresponde ao coeficiente angular da reta de calibração do monômero A. Segundo as Figuras 4.9 e 4.10, os coeficientes angulares para o VAc e o BuA

são $2,3342 \times 10^7$ e $3,2262 \times 10^7$ (unidades de área).(g mistura no frasco)/(g monômero), respectivamente.

A composição do copolímero é estimada a partir das concentrações dos monômeros residuais, sendo que estas podem ser calculadas tanto pelo método gravimétrico como pelo método cromatográfico.

Pelo método cromatográfico, a composição do monômero A no copolímero é calculado pela relação entre a conversão do monômero A ($X[A]_{GC}$) dividido pela conversão global (equação 4.8).

$$Y[A]_{GC} = \frac{F_{MA} X[A]_{GC}}{X_{glob_{GC}}} \quad (4.8)$$

onde $X[A]_{GC}$ é estimada pela seguinte equação:

$$X[A]_{GC} = \frac{F_M F_{MA} - w_A^{GC}}{F_M F_{MA}} \quad (4.9)$$

onde F_{MA} é a fração mássica inicial do comonômero A em relação à massa total de monômero.

4.3.2. Diâmetro médio e número de partículas poliméricas.

Parte da amostra coletada é diluída com água e conduzida a um equipamento de difração de luz dinâmica para a determinação do tamanho médio das partículas. O ângulo de incidência do laser utilizado foi de 90° com uma faixa de luz espalhada igual a $5 \times 10^4 - 1 \times 10^6$ cont/s (faixa de velocidade recomendada em que os fótons de luz atingem o fotomultiplicador), e a amostra devem ser bem diluídas para que não ocorram espalhamentos

múltiplos. A temperatura de análise foi aproximadamente a temperatura de ambiente (20 °C). O número de partículas do polímero por unidade de massa de emulsão (N_p) foi calculado a partir dos dados da conversão e tamanho médio das partículas. O tempo total de análise é de 5 minutos. O número de partículas por grama de emulsão é obtido a partir da seguinte equação:

$$N_p = \frac{F_M \cdot X_{glob} \cdot 6}{\rho_{pol} \cdot \pi \cdot (D_p \cdot 10^{-7})^3} \quad (4.10)$$

onde, ρ_{pol} é a densidade estimada do copolímero e X_{glob} é a conversão obtida no momento da amostra.

4.4. Conclusões Parciais.

Neste capítulo foram descritos os reagentes, materiais e equipamentos para a elaboração deste trabalho. A gravimetria e a cromatografia gasosa foram utilizadas na determinação dos monômeros residuais e o equipamento de luz dinâmica no tamanho das partículas poliméricas. Estas variáveis determinadas experimentalmente serviram também para determinar a conversão global, composição do copolímero e número de partículas poliméricas por grama de emulsão ao longo das reações de copolimerização em emulsão realizadas tanto num reator tanque de mistura (para a elaboração dos modelos de calibração) a diferentes regimes de alimentação como também no RCPMP (para a validação dos modelos).

Capítulo 5 – RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Neste Capítulo são apresentados e discutidos os resultados de reações de copolimerização em emulsão de acetato de vinila e acrilato de butila. Um conjunto de reações foi realizado em reator tipo tanque para obter dados de calibração, a partir de medidas de espectroscopia e medidas com técnicas de referência. A utilidade e validade dos modelos de calibração foram testadas em reações realizadas no reator contínuo pulsado de pratos perfurados, RCPPP.

5.1. Desenvolvimento de reações VAc-BuA para a elaboração de modelos de calibração NIR.

A Tabela 5.1 descreve as características das reações realizadas no reator tipo tanque, utilizadas no modelo de calibração para as concentrações residuais dos monômeros. A temperatura das reações foi mantida aproximadamente a 55°C e a velocidade de agitação constante em 200 rpm. Para a obtenção de dados de referência, os métodos de gravimetria e de cromatografia gasosa (GC) foram utilizados na obtenção das concentrações residuais dos monômeros.

Na elaboração do modelo, todas as reações foram desenvolvidas em um reator de tanque de mistura seguindo diferentes regimes de alimentação dos monômeros, tais como, batelada, batelada intermitente, e semicontínuo.

Na operação em regime batelada, toda a carga dos reagentes é adicionada ao reator no tempo $t=0$.

Tabela 5. 1 – Informação geral das reações de copolimerização VAc-BuA para a elaboração do modelo de calibração NIR das concentrações dos monômeros residuais.

Reação	Regime	Tempo Alim. (minutos)
VB1	Batelada	-----
VB2	Semicontínuo	90
VB3	Batelada	-----
VB4	Intermitente	5 alim. c/ 6min.*
VB5	Semi contínuo	90
VB6	Intermitente	5 alim. c/ 6min.*
VB7	Semicontínuo	90
VB8	Semicontínuo	90
VB9	Semicontínuo	90
VB10	Semicontínuo	90

* numero total de cargas de acrilato de butila no reator.

O desenvolvimento das reações em regime batelada intermitente foi feito adicionando-se 5 alíquotas do monômero mais reativo (BuA) em intervalos curtos (“shots” de alimentação de duração 1 minuto, espaçadas em intervalos de 6 minutos). Este sistema de alimentação em regime de batelada intermitente simula, de certo modo, a operação de alimentação lateral do reator tubular (os resultados são reportados por CHICOMA et. al. 2006^c, vide APENDICE A). A massa total adicionada de BuA corresponde a 15% da composição total dos monômeros.

Nas polimerizações em emulsão em processo semicontínuo foram usadas duas correntes de alimentação. A carga inicial, composta por água, lauril sulfato de sódio (SLS) e carbonato de sódio (agente tamponante), foi adicionada ao reator seguindo a formulação geral descrita na Tabela 5.2. Uma corrente de alimentação contendo os monômeros (VAc e BuA) e outra contendo o iniciador (persulfato de sódio dissolvido em água) são adicionadas de forma separada a partir de dois balões de vidro, cada um deles sobre balanças que registram as massas alimentadas ao reator. Ambas correntes de alimentação e a carga inicial foram inertizadas com nitrogênio por um intervalo de 60 minutos com a finalidade de eliminar o oxigênio do meio reacional, evitando desta forma, a inibição da reação de polimerização. No começo, a carga inicial é aquecida à temperatura da reação através da circulação, na camisa do reator, de uma mistura de água quente (proveniente da caldeira) e de água fria (proveniente da rede). A polimerização começa quando as correntes dos monômeros e do iniciador são alimentadas ao reator através de bombas dosadoras. O tempo de alimentação foi de 90 minutos.

Tabela 5. 2 – Receita geral utilizada no desenvolvimento das reações VAc-BuA.

Reactantes	% fração mássica
Água	0,792
Emulsificante (SLS)	0,012
Iniciador ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)	0,006
Agente tamponante (Na_2CO_3)	0,001
VAc*	0,161
BuA*	0,028

* A proporção inicial entre os monômeros foi de VAc 85%, BuA = 15%.

No transcorrer das reações, foram coletadas amostras em diferentes intervalos de tempo com a finalidade de acompanhar a cinética da reação. Para o cálculo da conversão dos monômeros a partir de dados de gravimetria, foram pesados 3 g de amostra que são acondicionados a uma cápsula de alumínio contendo aproximadamente 0.3 g de hidroquinona para interromper a polimerização. Rapidamente mede-se o peso úmido e, em seguida, a cápsula é levada a uma estufa a uma temperatura constante por um período de 24 h, ou até peso constante. Após a completa evaporação da fase líquida (água e monômero residual) é realizada a pesagem da cápsula seca que contém o copolímero. As concentrações dos monômeros residuais são medidas através da cromatografia gasosa (cromatógrafo HS-GC-17 A Shimadzu). Para isto são usados frascos de 10 ml, contendo 2 g de água com uma gota de solução aquosa de hidroquinona (1% em solução) e 0.03 g de amostra. O vial contendo a amostra é conduzido ao sistema de amostragem automática com *head space* do cromatógrafo.

Foi coletada uma quantidade considerável de amostras com a finalidade de validar os dados cromatográficos com os dados da gravimetria assim como também de gerar informações suficientes para a elaboração de um modelo de calibração NIR sendo que, simultaneamente, também foram coletados os espectros NIR através da sonda de imersão.

As Figuras 5.1, 5.2 e 5.3 exibem a evolução da conversão em função do tempo nas reações de copolimerização VAc-BuA em emulsão. Os resultados permitem observar a existência de diferentes taxas de polimerização quando se seguem diferentes estratégias de alimentação dos monômeros e do iniciador. No caso da reação em batelada (Figura 5.1) observa-se um aumento da conversão global bastante mais rápido que nos outros regimes de alimentação, devido à maior quantidade de monômero no meio reacional no começo da reação.

Figura 5. 1 – Evolução da reação VB1 em regime batelada.

Figura 5. 2 – Evolução da reação VB2 em regime semicontínuo.

Figura 5. 3 – Evolução da reação VB4 em regime batelada intermitente.

Na operação semicontinua (Figura 5.2), ocorreu adição de quantidades constantes de monômero e iniciador durante os primeiros 90 minutos da reação, isto contribuiu para uma taxa de polimerização lenta e de um maior controle da temperatura do sistema.

Na operação em regime de batelada intermitente, que consiste em distribuir a quantidade total de BuA da formulação básica em 5 alíquotas iguais, uma adicionada à carga inicial e as demais adicionadas durante um minuto nos instantes de tempo 6, 12, 18 e 24 minutos de reação, observa-se (Figura 5.3) que no início a taxa de polimerização foi maior em comparação com a reação realizada em semicontínuo e menor em comparação com a polimerização realizada em batelada. Isto ocorreu porque a carga inicial desta terceira reação já contém toda a quantidade de iniciador, emulsificante, VAc e uma fração de BuA. Como o BuA reage rapidamente, as alimentações intermitentes de BuA controlam, de certa forma, também a taxa de polimerização do VAc.

Em todas estas reações, foi observada uma razoável concordância entre os dados experimentais obtidos pela gravimetria e os dados obtidos pela cromatografia gasosa (GC). Em consequência destas diferentes estratégias de alimentação foram obtidas diferentes concentrações dos monômeros ao longo da reação com a finalidade de conseguir um modelo de calibração relacionando as frações mássicas de VAc e BuA com a informação espectral obtida pela espectroscopia NIR. As Figuras 5.4, 5.6 e 5.8 exibem a evolução do VAc residual e as Figuras 5.5, 5.7 e 5.9 exibem a evolução do BuA residual, medidas por cromatografia gasosa, seguindo as diferentes estratégias de alimentação ao longo da reação de copolimerização em emulsão. Observa-se que, devido à composição inicial dos monômeros ($\text{VAc/BuA}=85/15$) e às diferentes razões de reatividades, o consumo do acrilato de butila é muito mais rápido, isto pode ser evidenciado com maior clareza no sistema em regime semicontínuo (vide Figura 5.7) onde a quantidade adicionada deste monômero é menor em relação aos outros sistemas de alimentação, apresentando na amostragem uma maior sensibilidade nos resultados adquiridos tanto na gravimetria como na cromatografia gasosa.

Figura 5. 4 – Evolução da fração mássica do acetato de vinila ao longo da reação VB1 em regime batelada obtidas pela cromatografia gasosa.

Figura 5. 5 – Evolução da fração mássica do acrilato de butila ao longo da reação VB1 em regime batelada obtidas pela cromatografia gasosa.

Figura 5. 6 – Evolução da fração mássica do acetato de vinila ao longo da reação VB2 em regime semicontínuo obtidas pela cromatografia gasosa.

Figura 5. 7 – Evolução da fração mássica do acrilato de butila ao longo da reação VB2 em regime semicontínuo obtidas pela cromatografia gasosa.

Figura 5. 8 – Evolução da fração mássica do acetato de vinila ao longo da reação VB4 em regime batelada intermitente obtidas pela cromatografia gasosa.

Figura 5. 9 – Evolução da fração mássica do acrilato de butila ao longo da reação VB4 em regime batelada intermitente obtidas pela cromatografia gasosa.

5.2. Elaboração do modelo de calibração NIR para as concentrações dos monômeros VAc e BuA residual ao longo das reações de copolimerização em emulsão.

Neste item são descritos os diferentes critérios utilizados na elaboração do modelo de calibração NIR para as concentrações dos monômeros residuais VAc e BuA. Todos os critérios foram baseados em ferramentas estatísticas que tem como finalidade obter informações quimicamente relevantes a partir dos dados coletados.

5.2.1. Identificação espectral dos monômeros utilizando a espectroscopia NIR.

A seguir, são identificados os picos atribuídos aos monômeros VAc e BuA assim como o látex produzido ao longo da reação de copolimerização.

5.2.1.1. Espectros de acetato de vinila (VAc) e acrilato de butila (BuA).

Os espectros dos monômeros VAc e BuA puros são observados nas Figuras 5.10 e 5.11, respectivamente. Os principais picos representativos para o monômero VAc são encontrados aproximadamente na região 6212 cm^{-1} e 6187 cm^{-1} (do estiramento CH_2) e na região compreendida entre 6075 cm^{-1} e 5947 cm^{-1} (de estiramentos CH), já para o monômero BuA são encontrados picos aproximadamente na região que abrange 6173 cm^{-1} e 6159 cm^{-1} (do estiramento CH_2) e a faixa espectral dos 5945 cm^{-1} e os 5813 cm^{-1} (de estiramentos CH) correspondentes, todos estes espectros pertencem à região do primeiro sobretom. Na região de combinação (de estiramentos $\text{C-H} + \text{C-H}$) para o monômero VAc são representativos os picos localizados aproximadamente em 4490 cm^{-1} e 4228 cm^{-1} , já para o monômero BuA são

representativos os picos encontrados aproximadamente na região dos 4397 cm^{-1} e 4170 cm^{-1} . Outros picos menos intensos são encontrados aproximadamente na região dos 6928 cm^{-1} até os 9126 cm^{-1} que pertence à região do segundo sobretom. Uma superposição dos picos dos respectivos monômeros na região do primeiro sobretom pode ser visualizada na Figura 5.12 e a sobreposição destes na região de combinação pode ser apreciada na Figura 5.13. Por ultimo, os picos na região dos 4600 cm^{-1} e os 5000 cm^{-1} correspondem à região de combinação de estiramentos atribuídos às ligações C-H + C=O.

Com a finalidade de observar que regiões podem ser aproveitadas na elaboração do modelo de calibração NIR, segundo a Figura 5.12 e 5.13, os picos mais representativos na região do primeiro sobretom são os 6199 cm^{-1} , 6037 cm^{-1} e 5985 cm^{-1} para o VAc e os 6165 cm^{-1} , 5928 cm^{-1} e 5879 cm^{-1} para o BuA no caso da região do primeiro sobretom. Já para a região de combinação os picos mais representativos são os picos 4491 cm^{-1} , 4415 cm^{-1} , 4376 cm^{-1} e 4228 cm^{-1} para o VAc, e os picos em 4397 cm^{-1} , 4342 cm^{-1} , 4170 cm^{-1} para o BuA.

Figura 5. 10 – Espectro do monômero (puro) acetato de vinila (VAc).

Figura 5. 11 – Espectro do monômero (puro) acrilato de butila (BuA).

Figura 5. 12 – Identificação espectral dos monômeros VAc e BuA na região do primeiro sobretom.

Figura 5. 13 – Identificação espectral dos monômeros VAc e BuA na região de combinação.

5.2.1.2. Espectro do látex do copolímero VAc-BuA.

Na espectroscopia NIR, os estiramentos das ligações O–H da molécula da água são exibidos como picos fortemente intensos e largos, interferindo em muitos casos, com a apreciação dos outros compostos. Nos espectros do látex VAc-BuA onde o componente predominante é a água, uma grande interferência do espectros da água sobre os espectros dos monômeros foi observada, dificultando a visualização do sinal dos monômeros ao longo do processo de copolimerização em emulsão.

Segundo a Figura 5.14, estes picos da água são apresentados como bandas predominantes no espectrograma correspondente aos estiramentos de combinação (em 5180 cm^{-1}) e do primeiro sobretom (6900 cm^{-1}), os quais se superpõem significativamente com os picos dos monômeros. Não obstante esta dificuldade, os picos dos monômeros podem ser examinados parcialmente na região do primeiro sobretom e na região da banda de combinação.

No desenvolvimento de uma reação de copolimerização em emulsão, a Figura 5.15 identifica parcialmente o consumo dos monômeros atribuídos ao decréscimo dos picos do estiramento CH_2 e à formação do polímero pelo incremento dos picos atribuídos aos movimentos vibracionais CH na região do primeiro sobretom e de combinação confirmando o descrito anteriormente.

Figura 5. 14 – Sobreposição espectral dos monômeros VAc e BuA com a água.

Figura 5. 15 – Identificação espectral do consumo dos monômeros VAc e BuA ao longo de um processo de polimerização em emulsão.

5.2.2. Elaboração do modelo de calibração NIR para [VAc].

Uma vez identificadas as regiões onde é possível monitorar a evolução da reação baseado sobre as concentrações residuais dos monômeros, procedeu-se a construção de um modelo de calibração que relacione a mudança gradual dos espectros ao longo do tempo de reação com as concentrações das amostras coletadas no mesmo tempo de amostragem NIR e analisadas pelos métodos de referência (neste caso, a gravimetria e cromatografia gasosa).

5.2.2.1. Medição dos espectros e respectivos dados de concentração [VAc] para a elaboração do modelo de calibração NIR.

Todas as reações descritas na Tabela 5.1 foram monitoradas em linha utilizando a técnica espectroscópica NIR utilizando uma sonda de imersão com um caminho óptico igual a 2 mm. As amostras coletadas em um intervalo de 5 minutos e 10 minutos ao longo da reação foram analisadas por gravimetria e GC as concentrações foram correlacionadas com os espectros coletados nesse mesmo tempo de amostragem. Para melhorar a reprodutibilidade do modelo de calibração NIR, para cada amostra coletada (e medida pela cromatografia gasosa) foram associados três espectros, o espectro medido no mesmo instante da amostragem, e os espectros medidos nos instantes imediatamente anterior e imediatamente posterior à amostragem (sendo que o intervalo entre dois espectros consecutivos era aproximadamente 4 segundos). Portanto para cada amostragem, três espectros (triplicatas) ficaram associados com o respectivo valor obtido pela cromatografia gasosa. No total, foram 193 amostras (e $3 \times 193 = 579$ espectros) para a construção do mencionado modelo. As reações VB1, VB7 e VB8 foram utilizadas para a validação externa deste modelo de calibração NIR.

5.2.2.2. Pré-processamento de dados.

O pré-tratamento dos dados espectrais é recomendado para eliminar os distúrbios produzidos pela mudança da linha base. Na prática, diversos métodos de pré-tratamento existem, tais como a eliminação do offset da linha base (COSE), vetor de normalização (SVN), correção do espalhamento multiplicativo (MSC) e ou uso da primeira (1der) ou segunda derivada (2der) com pontos de alisamento (smoothing) através do método Savitzky-Golay. Todos estes métodos estão disponíveis no pacote computacional utilizado neste trabalho (OPUS 6.5), permitindo ao usuário analisar as opções e escolher o método de pré-processamento espectral mais adequado. Para isto é importante estabelecer uma faixa espectral apropriada onde exista uma boa correlação entre as mudanças espectrais com os dados de concentração.

Foram avaliadas diferentes regiões espectrais com a finalidade de obter uma faixa espectral apropriada, a primeira região foi escolhida considerando toda a faixa espectral ($4275\text{ cm}^{-1} - 12009\text{ cm}^{-1}$), a segunda foi escolhida nas regiões da banda de combinação e primeiro sobretom, respectivamente, onde as ligações sofrem mudanças devido ao consumo do monômero e formação do polímero ($6355\text{ cm}^{-1} - 6187\text{ cm}^{-1}$ e $4744\text{ cm}^{-1} - 4441\text{ cm}^{-1}$) e a última faixa segue a mudança única da ligação CH_2 na região do primeiro sobretom. A Tabela 5.3 compara a qualidade dos resultados frente a diferentes frequências espectrais estabelecidas. Os resultados apontaram que existem altos coeficientes de correlação e erros médios de predição muito próximos entre os modelos apresentados, entretanto, uma diferencia significativa do terceiro modelo no uso dos componentes principais apontam como o melhor modelo. Cabe assinalar que, um número maior de componentes principais pode incorporar ruído à informação relevante, aumentando a probabilidade de sobre-ajuste (*overfitting*) na calibração.

Tabela 5. 3 – Avaliação para a escolha de uma faixa espectral apropriada. Pré-tratamento utilizado: segunda derivada com 25 pontos de alisamento.

Região espectral (cm ⁻¹)	Componentes Principais	R ² (%)	RMSECV	RPD
4275 – 12009	5	98.71	0.182	8.8
6355 – 6187 + 4744 – 4441	7	99	0.16	9.98
6212 – 6187	3	98.84	0.177	9.28

Para a escolha do melhor pré-processamento espectral também é importante analisar os parâmetros de avaliação, tais como, o coeficiente de correlação (R^2), o erro médio da validação cruzada (RMSECV) e o desvio da predição residual (RPD). A validação interna dos modelos foi realizada pela técnica de validação cruzada através da sequência *leave three out*.

Uma etapa importante para a calibração do modelo é o reconhecimento e afastamento de possíveis dados anômalos (*outliers*). Estes podem ser identificados, em princípio, numa inspeção qualitativa através da análise por componentes principais (gráfico de scores PC1 vs PC2, vide Figura 5.16) como aqueles pontos que possuem uma grande distância em relação à maioria dos dados. Adicionalmente pode-se identificar se existe ou não a presença de *clusters* ou agrupamentos nos dados (vide Figura 5.16 demarcado no círculo maior), esta identificação permite estabelecer um critério de classificação e de exclusão nos dados a serem utilizados no modelo de calibração. Simultaneamente, um gráfico de paridade deve ser consultado para confirmar se o critério de *clusters* ou *outliers* não compromete alguma informação

relevante no modelo de calibração. É recomendável retirar os dados anômalos (vide Figura 5.16 demarcado com círculos menores) e agrupamentos que não obedecem ao mesmo comportamento da maioria dos dados e refazer novamente a calibração do modelo proposto. Segundo as Figuras 5.17, 5.18 e 5.19, observamos que o número de componentes no início da calibração foi de doze (12) com a presença de pontos distantes da linha de tendência (no gráfico de paridade, uma maior concentração destes pontos pode ser visualizada acima de 10). Com a retirada destes pontos o número de componentes principais necessário para representar a calibração é reduzido a três (3), portanto, os pontos retirados podem ser considerados como dados discrepantes em relação aos outros pontos na linha de tendência.

Figura 5. 16 – Análise por componentes principais. Identificação de clusters e dados anômalos.

Figura 5. 17 – Avaliação do modelo de calibração NIR antes (12 PC's) e depois (3 PC's) da retirada dos dados anômalos.

Figura 5. 18 – Identificação de possíveis dados anômalos (*outliers*) na avaliação de um modelo de calibração NIR com 12 PC's para a fração mássica [VAc] (valores em % em massa).

Figura 5. 19 – Modelo de calibração NIR corrigido com 3PCs (após da retirada dos *outliers*). Valores em % em massa.

Na seleção de um pré-tratamento adequado é importante estabelecer a influência deste pré-tratamento sobre os espectros em análise. Para o caso de picos pequenos e sobrepostos, o uso da primeira e segunda derivada são os mais recomendados em relação aos outros pré-tratamentos devido a sua sensibilidade sobre pequenas mudanças espectrais. Na avaliação das concentrações dos monômeros residuais foram comparados estes dois métodos com a finalidade de observar sua influência. Segundo a Figura 5.19 os métodos seguem um comportamento sensível na região onde são removidas as mudanças da linha base dos espectros crus, cabe destacar que a segunda derivada apresenta uma maior ampliação no sinal espectral atribuído às modificações químicas (consumo do monômero e formação do polímero) no curso da copolimerização em relação à primeira derivada.

Figura 5. 20 – Comparação da primeira e segunda derivada na evolução de uma reação de copolimerização em emulsão VAc-BuA.

Seguindo as recomendações anteriores, na faixa espectral estabelecida (6212 cm^{-1} e os 6187 cm^{-1}) a Tabela 5.4 exhibe os resultados dos modelos de calibração sem pré-tratamento espectral (S.T.E.) e diferentes pré-processamentos utilizados.

Os resultados de cada um dos pré-processamentos propostos na Tabela 5.4 exibem um alto coeficiente de correlação (maior que 96%) e razoáveis valores de RPD (maiores que 5), o que atribui uma certa potencialidade de uso de qualquer método de pré-processamento para o desenvolvimento do modelo de calibração. Entretanto, o método da segunda derivada com 25 pontos de alisamento (2D + 25p) permite observar uma alta correlação utilizando menor número de componentes principais e atingindo um dos menores erros médios

na validação cruzada em relação com os outros métodos propostos. Este foi o modelo de calibração escolhido para a concentração de VAc.

Tabela 5. 4 – Comparação dos modelos de calibração NIR seguindo diferentes pré-processamentos espectrais. Faixa espectral em avaliação: 6212 cm^{-1} e os 6187 cm^{-1}

Pré-processamento espectral	Componentes Principais	R² (%)	RMSECV	RPD
S.P.E.	8	98.44	0.203	8
COSE	7	98.21	0.221	7.47
SVN	3	96.87	0.283	5.65
MSC	5	97.82	0.269	6.78
1der (17p)	4	98.74	0.185	8.89
2der (25p)	3	98.84	0.177	9.28

5.2.2.3. Validação externa do modelo de calibração NIR para [VAc].

Eleito o melhor modelo de predição em função do menor uso de componentes principais e menor erro de predição, procedeu-se o teste de sua robustez frente a amostras que não participaram na calibração do modelo.

A Figura 5.21 exibe a validação externa do modelo de predição NIR frente à reação VB1 sobre o regime em batelada. Os resultados indicam uma boa concordância entre os dados experimentais (medidos off-line por

cromatografia) e os dados preditos pelo modelo de calibração NIR. A seguir, o modelo de calibração foi também testado com dados obtidos em reações em semicontínuo (vide Figura 5.22 e 5.23) observando-se uma razoável concordância na evolução da concentração VAc residual entre os dados preditos pelo modelo com os dados experimentais.

Figura 5. 21 – Validação externa do modelo [VAc] de calibração NIR (2D + 25p) para uma reação de copolimerização VAc-BuA em emulsão sobre o regime em batelada (VB1).

Validação externa [VAc] (Reação VB7)

Figura 5. 22 – Validação externa do modelo [VAc] de calibração NIR (2D + 25p) para uma reação de copolimerização VAc-BuA em emulsão sobre o regime em semicontínuo (VB7).

Validação externa [VAc] (Reação VB8)

Figura 5. 23 – Validação externa do modelo [VAc] de calibração NIR (2D + 25p) para uma reação de copolimerização VAc-BuA em emulsão sobre o regime em semicontínuo (VB8).

A seguir, a validação externa com reações desenvolvidas no reator tubular pulsado de pratos perfurados é apresentada. Cabe destacar que, a formulação geral da receita foi similar à receita estabelecida no reator tanque de mistura (em algumas reações foi utilizado 1% de AA na solução dos monômeros). As condições operacionais, tais como, a composição inicial e a temperatura da massa reacional também foram as mesmas. A sonda de imersão NIR foi colocada em diferentes seções do RCPPP. Cabe assinalar que o monitoramento NIR foi possível somente em uma seção por reação (vide Tabela 5.5) devido à disponibilidade de apenas uma sonda NIR, portanto, os resultados das variáveis de interesse nem sempre obedeceram a uma mesma seqüência de seção em seção.

Tabela 5. 5 – Inserção da sonda NIR nas diferentes seções do RCPPP.

Reação	Seção Inserida pela Sonda NIR
RCPPP1	Seção 1
RCPPP2	Seção 2
RCPPP3*	Seção 2
RCPPP4*	Seção 3
RCPPP5*	Seção 4
RCPPP6*	Seção 4
RCPPP7	Seção 5

* Reações com uso de AA.

Todas as reações com exceção da reação RCPPP7 foram desenvolvidas sem alimentação lateral e com uma alimentação contínua dos monômeros e da fase aquosa. A reação RCPPP7 foi realizada utilizando duas alimentações laterais (na seção 3 e na seção 4). Adicionalmente, oscilações experimentais atribuídas à evaporação dos monômeros residuais na amostragem foram observadas, isto pode ter contribuído para certa dificuldade na coleta do látex especialmente nas seções 2, 3 e 4 do RCPPP.

De acordo com as Figuras 5.24, 5.25, 5.26, 5.27 e 5.28 observa-se uma boa concordância entre os dados preditos pelo modelo de calibração NIR com os dados obtidos experimentalmente via GC, concluindo que, este modelo de calibração NIR pode ser utilizado no controle em linha das concentrações do [VAc] nas diferentes seções do reator coluna pulsada de pratos perfurados.

Figura 5. 24 – Validação externa [VAc] numa reação VAc-BuA desenvolvida no reator tubular pulsado de pratos perfurados (RCPPP1) com monitoramento em linha NIR utilizando a sonda de imersão na primeira seção.

Figura 5. 25 – Validação externa [VAc] numa reação VAc-BuA desenvolvida no reator tubular pulsado de pratos perfurados (RCPPP2) com monitoramento em linha NIR utilizando a sonda de imersão na segunda seção.

Figura 5. 26 – Validação externa de uma reação VAc-BuA desenvolvida no reator tubular pulsado de pratos perfurados (RCPPP4) com monitoramento em linha NIR utilizando a sonda de imersão na terceira seção.

Figura 5. 27 – Validação externa [VAc] numa reação VAc-BuA desenvolvida no reator tubular pulsado de pratos perfurados (RCPPP6) com monitoramento em linha NIR utilizando a sonda de imersão na quarta seção.

Figura 5. 28 – Validação externa [VAc] numa reação desenvolvida no reator tubular pulsado de pratos perfurados (RCPPP7) com monitoramento em linha NIR utilizando a sonda de imersão na quinta seção.

Cabe destacar o comportamento da concentração do VAc ao longo das reações RCP3 e RCP5 (vide Figuras 5.29 e 5.30) nas quais ocorreram alguns distúrbios operacionais, tais como oscilações e/ou picos produzidos pela dosagem dos reagentes e a parada das alimentações dos comonômeros e da fase aquosa. O monitoramento com a sonda NIR e o modelo de calibração foram capazes de detectar a ocorrência de perturbações nestas reações, acusando variações na variável monitorada que foram confirmadas pelas medições off-line.

Figura 5. 29 – Validação externa [VAc] numa reação com distúrbio operacional através do monitoramento em linha NIR utilizando a sonda de imersão na segunda seção (RCP3).

Figura 5. 30 – Validação externa [VAc] numa reação com distúrbio operacional através do monitoramento em linha NIR utilizando a sonda de imersão na quarta seção (RCP5P5).

5.2.3. Elaboração do modelo de calibração NIR para [BuA].

5.2.3.1. Obtenção de espectros e dados de concentração [BuA] para o modelo de calibração NIR.

Foram utilizadas as mesmas reações descritas na Tabela 5.1 nas mesmas condições de amostragem e aquisição de espectros NIR. Também foram utilizadas triplicatas dos espectros na elaboração do modelo de calibração correlacionando-os com os valores obtidos pelo GC. No total, foram usados 447 espectros para a elaboração do mencionado modelo. As reações VB1, VB3 e VB7 foram utilizadas para a validação externa.

5.2.3.2. Pré-processamento de dados.

Foram consideradas os mesmos critérios descritos no item 5.2.2.2 para a elaboração do modelo de calibração NIR [BuA].

O pacote computacional utilizado neste projeto (OPUS 6.5) permitiu analisar os diferentes métodos de pré-processamento espectral e escolher o mais adequado ao caso. Para isto é importante estabelecer uma faixa espectral apropriada onde exista uma boa correlação entre as mudanças espectrais com os dados de concentração. Considerando uma avaliação espectral similar à apresentada para o caso do [VAc], a região espectral sugerida para o caso do [BuA] está entre os 6173 cm^{-1} e os 6159 cm^{-1} da região do primeiro sobretom atribuído às vibrações das ligações CH_2 próprias do monômero. Foram considerados também o coeficiente de correlação (R^2), o erro médio da validação cruzada (RMSECV) e o desvio da predição residual (RPD) como parâmetros de avaliação do melhor pré-processamento espectral utilizado na elaboração o modelo de calibração NIR.

O reconhecimento e afastamento de possíveis dados anômalos (*outliers*) também foram considerados, estes podem ser identificados como aqueles pontos que possuem uma grande diferença tanto na análise por componentes principais (vide Figura 5.31) e em paralelo, segundo a avaliação dos dados experimentais e preditos pelo modelo no gráfico de paridade (vide Figura 5.32). Para o sucesso do modelo de calibração é recomendável retirar esses dados e fazer novamente a calibração do modelo proposto.

Figura 5. 31 – Análise por componentes principais. Identificação de clusters (círculo maior) e outliers (círculos menores).

Na Figura 5.32 destaca-se a escolha do número de componentes principais no modelo de calibração, foi observado que a partir do quarto componente principal a variação do erro é muito pequena, ficando a escolha limitada potencialmente a 4, 5, 6 ou 7 componentes. Como o objetivo é adquirir uma maior informação com poucos PC's, quatro componentes foram suficientes na elaboração deste modelo (Figura 5.33).

Figura 5. 32 – Escolha do numero de componentes para o modelo NIR [BuA]. O quadrado apresenta a melhor escolha.

Figura 5. 33 – Identificação de possíveis dados anômalos (*outliers*) na avaliação de um modelo de calibração NIR para a fração mássica [BuA] seguindo um método de pré-processamento espectral. Os círculos vermelhos identificam que esses pontos como dados anômalos. Os valores estão expressos em fração mássica de BuA.

Seguindo as recomendações anteriores, na faixa espectral estabelecida (6173 cm^{-1} e os 6159 cm^{-1}) a Tabela 5.6 exibe os resultados dos modelos de calibração seguindo os diferentes pré-processamentos utilizados.

Os resultados indicaram como melhor pré-processamento espectral o uso da segunda derivada com 25 pontos de alisamento (2D + 25p) já que este método possui o maior coeficiente de correlação com menor erro médio. Adicionalmente, cabe ressaltar que os valores dos parâmetros utilizados na avaliação na qualidade deste modelo são menores em relação aos parâmetros obtidos na Tabela 5.4 (utilizado para a [VAc]), isto pode ser atribuído ao fato de que, segundo o gráfico de paridade, a sensibilidade de variação da concentração do BuA ser muito maior que a das concentrações do VAc como consequência da composição inicial dos monômeros na reação e da taxa de reatividade do BuA em comparação com VAc. Adicionalmente, a dificuldade nas condições de amostragem pode influenciar sobre os resultados.

Tabela 5. 6 – Comparação dos modelos de calibração NIR seguindo diferentes pré-processamentos espectrais. Faixa espectral em avaliação: 6173 cm^{-1} e os 6159 cm^{-1}

Pré-processamento espectral	Componentes Principais	R² (%)	RMSECV	RPD
S.T.E.	3	83.98	0.00188	2.5
COSE	3	84.7	0.00186	2.56
SVN	4	46.61	0.00331	1.37
MSC	8	51.5	0.00315	1.44
1der (17p)	4	92.27	0.00133	3.6
2der (25p)	4	93.83	0.00118	4.03

5.2.3.3. Validação externa do modelo de calibração NIR para [BuA].

Escolhido o melhor modelo de predição em função do menor uso de componentes principais e menor erro de predição, procedeu-se o teste de sua robustez frente a amostras que não participaram na calibração do modelo.

A Figura 5.34 exibe a validação externa do modelo de predição NIR frente à reação VB1 sobre o regime em batelada. Os resultados indicam uma boa predição, pelo modelo de calibração e medidas de NIR, na evolução da concentração residual de BuA em comparação com os dados experimentais medidos na amostras *off-line* por cromatografia. Adicionalmente, o modelo foi avaliado também para as reações VB3 e VB7 (vide Figura 5.35 e 5.36) e foi observada uma concordância aceitável no acompanhamento dos dados preditos pelo modelo com os dados experimentais.

Figura 5. 34 – Validação externa do modelo [BuA] de calibração NIR (2D + 25p) para uma reação de copolimerização VAc-BuA em emulsão sobre o regime em batelada (VB1).

Validação externa [BuA] (Reação VB3)

Figura 5. 35 – Validação externa do modelo [BuA] de calibração NIR (2D + 25p) para uma reação de copolimerização VAc-BuA em emulsão sobre o regime em batelada (VB3).

Validação externa [BuA] (Reação VB7)

Figura 5. 36 – Validação externa do modelo [BuA] de calibração NIR (2D + 25p) para uma reação de copolimerização VAc-BuA em emulsão sobre o regime em semicontínuo (VB7).

A validação externa com reações desenvolvidas no reator tubular pulsado de pratos perfurados é apresentada nas Figuras 5.37 a 5.41. Cabe assinalar que a formulação geral da receita no RCPPP foi similar à receita estabelecida no reator tanque de mistura. As condições operacionais, tais como, a composição inicial e a temperatura da massa reacional foram iguais. De acordo com as Figuras 5.37 a 5.41 observa-se uma pequena diferença entre os dados preditos pelo modelo NIR com os dados obtidos experimentalmente via GC. As diferenças observadas são um pouco maiores no caso da concentração de BuA, em relação as diferenças observadas para a concentração de VAc.

Figura 5. 37 – Validação externa do modelo [BuA] numa reação VAc-BuA desenvolvida no reator tubular pulsado de pratos perfurados (RCPPP1) com monitoramento em linha NIR utilizando a sonda de imersão na primeira seção.

Figura 5. 38 – Validação externa [BuA] numa reação VAc-BuA desenvolvida no reator tubular pulsado de pratos perfurados (RCPPP2) com monitoramento em linha NIR utilizando a sonda de imersão na segunda seção.

Figura 5. 39 – Validação externa [BuA] numa reação VAc-BuA desenvolvida no reator tubular pulsado de pratos perfurados (RCPPP4) com monitoramento em linha NIR utilizando a sonda de imersão na terceira seção.

Figura 5. 40 – Validação externa [BuA] numa reação VAc-BuA desenvolvida no reator tubular pulsado de pratos perfurados (RCPPP6) com monitoramento em linha NIR utilizando a sonda de imersão na quarta seção.

Figura 5. 41 – Validação externa [BuA] numa reação desenvolvida no reator tubular pulsado de pratos perfurados (RCPPP7) com monitoramento em linha NIR utilizando a sonda de imersão na quinta seção.

Embora exista diferença entre os resultados, o modelo de calibração segue satisfatoriamente a evolução da concentração residual deste monômero BuA ao longo das seções, e pode ser considerado como viável no monitoramento em linha nas diferentes seções do reator coluna pulsada de pratos perfurados. Esta maior sensibilidade (em comparação ao modelo de calibração de [VAc]), possivelmente é devida ao fato de que, nos dados experimentais, as concentrações de BuA foram significativamente menores que as de VAc, como consequência da composição inicial da receita (vide Figura 5.42) o que resulta também, em alguns casos, a uma fraca reprodutibilidade dos dados experimentais, justificando assim, o uso de técnicas mais confiáveis como a proposta neste trabalho. Adicionalmente, pode-se apreciar com grande destaque, nas Figuras 5.43 e 5.44, o comportamento do BuA ao longo das reações RCP3 e RCP5 onde ocorreram alguns distúrbios operacionais, o monitoramento NIR com o modelo de calibração acusa corretamente a ocorrência das perturbações, de resto também confirmadas pelas medições off-line.

Figura 5. 42 – Evolução das concentrações dos monômeros residuais VAc e BuA ao longo da segunda seção (RCP3) preditos pelos modelos NIR [VAc] e [BuA] com os dados obtidos experimentalmente.

Figura 5. 43 – Validação externa [BuA] numa reação com distúrbio operacional através do monitoramento em linha NIR utilizando a sonda de imersão na segunda seção (RCPPP3).

Figura 5. 44 – Validação externa [BuA] numa reação com distúrbio operacional através do monitoramento em linha NIR utilizando a sonda de imersão na quarta seção (RCPPP5).

5.3. Elaboração do modelo de calibração NIR para [Polímero].

5.3.1. Obtenção de espectros e dados de concentração [Polímero] para o modelo de calibração NIR.

As reações VB1, VB2, VB3, VB4, VB5, VB6, VB7 e VB8 foram utilizadas para o desenvolvimento do modelo de calibração NIR para a concentração de polímero, [Polímero]. Os espectros selecionados seguiram o modo de triplicatas para a elaboração do modelo NIR. No caso da concentração do polímero, seguindo o mesmo procedimento aplicado para os modelos [VAc] e [BuA] sobre a escolha da melhor faixa espectral, a região NIR sugerida situou-se entre 6100 cm^{-1} – 5749 cm^{-1} da região do primeiro sobretom correspondente aos movimentos vibracionais CH e uma região compreendida entre 4739 cm^{-1} – 4638 cm^{-1} da banda de combinação atribuída também aos movimentos vibracionais CH. Os valores experimentais de concentração de polímero medidas off-line foram obtidas pela seguinte equação:

$$[\text{Polímero}] = F_M \cdot X_{glob_{GC}} \cdot 100 \quad (5.1)$$

onde, F_M corresponde à fração mássica dos monômeros na alimentação e $X_{glob_{GC}}$ é a conversão global medida pelo GC.

O pré-processamento utilizado na elaboração do modelo de calibração NIR para o polímero foi a segunda derivada com 25 pontos de alisamento sendo utilizados cinco (5) componentes principais, resultando um coeficiente de correlação igual a 99%, o erro de predição pela validação cruzada, RMSECV igual a 0.669 wt% e RPD igual a 9.98. Uma análise por componentes principais nos espectros carregados ao modelo foi realizada para identificar possíveis desvios ou agrupamento que não obedecem a tendência da maioria dos dados (vide Figura 5.45 demarcados em círculo). Adicionalmente foi verificado que a

retirada não resulta alguma perda significativa de informação relevante no gráfico de paridade.

Figura 5. 45 – Análise por componentes principais. Identificação de dados anômalos.

A Figura 5.46 exibe o gráfico de paridade entre os dados experimentais com o modelo NIR predito para a concentração do polímero ao longo do processo de polimerização em emulsão utilizando 5 PC's.

Figura 5. 46 – Gráfico de paridade entre os dados experimentais e do modelo de predição NIR para a o teor de polímero.

5.3.2. Validação externa do modelo de calibração NIR.

A Figura 5.47 exibe a validação externa do modelo proposto ao longo de uma reação de copolimerização VAc-BuA em emulsão em regime semicontínuo; verifica-se que os dados preditos pelo modelo de calibração acompanham aceitavelmente a evolução dos dados obtidos experimentalmente, embora, no caso desta figura, como uma pequena defasagem.

Figura 5. 47 – Validação externa do modelo [Polímero] de calibração NIR (2D + 25p) para uma reação de copolimerização VAc-BuA em emulsão sobre o regime em semicontínuo (VB2).

A validação externa com reações desenvolvidas no reator tubular pulsado de pratos perfurados é apresentada a seguir. Cabe destacar que, a formulação geral da receita no RCPPP foi similar à receita geral estabelecida no reator tanque de mistura. As condições operacionais, tais como a composição inicial e a temperatura da massa reacional, foram as mesmas. De acordo com as Figuras 5.48, 5.49, 5.50, 5.51 e 5.52 observa-se uma razoável concordância entre os dados experimentais com os dados preditos pelo modelo NIR nas diferentes seções do RCPPP. As Figuras 5.53 e 5.54 exibem também a possibilidade de se detectar, com a medição em linha com NIR, a ocorrência de distúrbios operacionais produzidos pela interrupção da alimentação dos reagentes ao final do processo.

Figura 5. 48 – Validação externa do modelo [Polímero] numa reação VAc-BuA desenvolvida no reator tubular pulsado de pratos perfurados (RCPPP1) com monitoramento em linha NIR utilizando a sonda de imersão na primeira seção.

Figura 5. 49 – Validação externa do modelo [Polímero] numa reação VAc-BuA desenvolvida no reator tubular pulsado de pratos perfurados (RCPPP2) com monitoramento em linha NIR utilizando a sonda de imersão na segunda seção.

Figura 5. 50 – Validação externa do modelo [Polímero] numa reação VAc-BuA desenvolvida no reator tubular pulsado de pratos perfurados (RCPPP4) com monitoramento em linha NIR utilizando a sonda de imersão na terceira seção.

Figura 5. 51 – Validação externa do modelo [Polímero] numa reação VAc-BuA desenvolvida no reator tubular pulsado de pratos perfurados (RCPPP6) com monitoramento em linha NIR utilizando a sonda de imersão na quarta seção.

Figura 5. 52 – Validação externa do modelo [Polímero] numa reação VAc-BuA desenvolvida no reator tubular pulsado de pratos perfurados (RCPPP7) com monitoramento em linha NIR utilizando a sonda de imersão na quinta seção.

Figura 5. 53 – Validação externa do modelo [Polímero] com ocorrência de distúrbio operacional identificado no monitoramento em linha utilizando a sonda de imersão NIR na segunda seção (RCPPP3).

Figura 5. 54 – Validação externa do modelo [Polímero] com ocorrência de distúrbio operacional identificado no monitoramento em linha utilizando a sonda de imersão NIR na segunda seção (RCPPP5).

5.4. Predições em linha a partir dos modelos de calibração para [Vac] e [BuA].

A partir das variáveis monitoradas pelo NIR, é possível calcular outras variáveis de interesse, tais como a conversão individual e global, e a composição do copolímero.

5.4.1. Estimativa da conversão global no RCPPT.

A conversão global das reações realizadas no reator tubular pode ser obtida a partir dos modelos de predição NIR dos espectros coletados pela sonda de imersão nas diferentes seções do reator contínuo.

$$X_{glob_{NIR}} = \frac{F_M - \left(\frac{wVAc_{iNIR} + wBuA_{iNIR}}{100} \right)}{F_M} \quad (5.2)$$

onde F_M é a fração mássica dos monômeros na alimentação, $wVAc_{iNIR}$ e $wBuA_{iNIR}$ correspondem as frações mássicas predita pelos modelos NIR [VAc] e [BuA], respectivamente. Os resultados indicam que, segundo as Figuras 5.55, 5.56, 5.57, 5.58 e 5.59, é possível estimar a conversão global nas diferentes seções do RCPPP. Todas as seções monitoradas obtiveram uma ótima estimativa após de atingir o primeiro estado estacionário da reação (após de 30 minutos no começo da reação).

Figura 5. 55 – Estimativa da conversão global a partir dos obtidos pelos modelos NIR para uma reação desenvolvida no RCPPP1 com a sonda de imersão inserida na primeira seção.

Figura 5. 56 – Estimativa da conversão global a partir dos obtidos pelos modelos NIR para uma reação desenvolvida no RCPPP2 com a sonda de imersão inserida na segunda seção.

Figura 5. 57 – Estimativa da conversão global a partir dos obtidos pelos modelos NIR para uma reação desenvolvida no RCPPP4 com a sonda de imersão inserida na terceira seção.

Figura 5. 58 – Estimativa da conversão global a partir dos obtidos pelos modelos NIR para uma reação desenvolvida no RCPPP6 com a sonda de imersão inserida na quarta seção.

Figura 5. 59 – Estimativa da conversão global a partir dos obtidos pelos modelos NIR para uma reação desenvolvida no RCPPP7 com a sonda de imersão inserida na quinta seção.

Adicionalmente, com a estimativa da conversão global a partir dos modelos de predição NIR dos monômeros residuais em cada seção do reator tubular é possível também estimar a concentração do polímero ao longo do reator tubular substituindo, na equação 5.1, o termo da conversão global medida pelo GC pela conversão global estimada pelo NIR.

$$[\text{Polímero}]_{\text{NIR}} = F_M \cdot X_{\text{glob}_{\text{NIR}}} \cdot 100 \quad (5.3)$$

As Figuras 5.60 a 5.64 exibem os resultados da estimativa da concentração do polímero calculada a partir da equação 5.3, para cada uma das seções do reator tubular, para tempos maiores que um tempo de residência.

Figura 5. 60 - Estimativa da concentração do polímero a partir da estimativa da conversão global por NIR com a sonda de imersão inserida na primeira seção (RCPPP1).

Figura 5. 61 – Estimativa da concentração do polímero a partir da estimativa da conversão global por NIR com a sonda de imersão inserida na segunda seção (RCPPP2).

Figura 5. 62 - Estimativa da concentração do polímero a partir da estimativa da conversão global por NIR com a sonda de imersão inserida na terceira seção (RCPPP4).

Figura 5. 63 - Estimativa da concentração do polímero a partir da estimativa da conversão global por NIR com a sonda de imersão inserida na quarta seção (RCPPP6).

Figura 5. 64 - Estimativa da concentração do polímero a partir da estimativa da conversão global por NIR com a sonda de imersão inserida na quinta seção (RCPPP7).

Os resultados exibem também uma boa concordância entre os dados experimentais e as estimativas calculadas usando as equações (5.2) e (5.3) a partir dos modelos de calibração NIR para os monômeros residuais. Esta estimativa, portanto, serve como um valioso complemento para o modelo de predição NIR, podendo ser útil para uma verificação da coerência entre os modelos de calibração.

5.4.2. Estimativa da conversão global individual dos monômeros no RCPPP.

Os valores das conversões globais individuais de cada monômero foram estimadas a partir da seguinte equação:

$$X[M_i]_{NIR} = \frac{(F_M \cdot F_{MA}) - \left(\frac{w[M_i]_{NIR}}{100}\right)}{(F_M \cdot F_{MA})} \quad (5.4)$$

onde F_M é a fração mássica da massa total do monômero na alimentação, F_{MA} é a fração mássica do comonômero i (VAc ou BuA) e $w[M_i]_{NIR}$ é a fração mássica predita pelo modelo NIR de cada monômero (VAc ou BuA) no instante i .

As Figuras 5.65, 5.67, 5.69, 5.71 e 5.73 exibem as estimativas da conversão global do monômero VAc e as Figuras 5.66, 5.68, 5.70, 5.72 e 5.74 apresentam as estimativas da conversão global do monômero BuA ao longo das seções do reator tubular. Para todos os resultados, observa-se que existe uma razoável concordância entre os dados medidos e os valores preditos pela estimativa a partir das medidas das concentrações dos monômeros feitas com NIR. Adicionalmente, os resultados identificam uma rápida conversão do monômero BuA devido a sua alta taxa de reatividade e a pouca quantidade na composição inicial dos monômeros.

Figura 5. 65 – Estimativa da conversão global individual de VAc a partir do modelo NIR [VAc] residual para uma reação desenvolvida no RCPPP1.

Figura 5. 66 – Estimativa da conversão global individual de BuA a partir do modelo NIR [BuA] residual para uma reação desenvolvida no RCPPP1.

Figura 5. 67 – Estimativa da conversão global individual de VAc a partir do modelo NIR [VAc] residual para uma reação desenvolvida no RCP PP2.

Figura 5. 68 – Estimativa da conversão global individual de BuA a partir do modelo NIR [BuA] residual para uma reação desenvolvida no RCP PP2.

Figura 5. 69 – Estimativa da conversão global individual de VAc a partir do modelo NIR [VAc] residual para uma reação desenvolvida no RCPPP4.

Figura 5. 70 – Estimativa da conversão global individual de BuA a partir do modelo NIR [BuA] residual para uma reação desenvolvida no RCPPP4.

Figura 5. 71 – Estimativa da conversão global individual de VAc a partir do modelo NIR [VAc] residual para uma reação desenvolvida no RCPPP6.

Figura 5. 72 – Estimativa da conversão global individual de VAc a partir do modelo NIR [VAc] residual para uma reação desenvolvida no RCPPP6.

Figura 5. 73 – Estimativa da conversão global individual de VAc a partir do modelo NIR [VAc] residual para uma reação desenvolvida no RCPPP7.

Figura 5. 74 – Estimativa da conversão global individual de VAc a partir do modelo NIR [VAc] residual para uma reação desenvolvida no RCPPP7.

5.4.3. Estimativa da composição do copolímero no RCPPP.

A estimativa da composição do copolímero pode ser calculada utilizando a seguinte equação:

$$y[M_i]_{NIR} = \frac{F_{MA} \cdot X[M_i]_{NIR}}{X_{glob_{NIR}}} \quad (5.5)$$

onde F_{MA} é a fração mássica do comonômero A, $X[M_i]_{NIR}$ é a conversão individual de cada monômero estimado a partir das concentrações dos monômeros residuais preditas NIR e $X_{glob_{NIR}}$ é conversão global obtida pelo modelo de predição NIR.

Segundo as Figuras 5.75, 5.76, 5.77, 5.78 e 5.79 as composições do copolímero ao longo das seções do RCPPP são estimadas com sucesso em relação aos respectivos dados experimentais medidos off-line.

Figura 5. 75 – Estimativa da composição do copolímero a partir dos obtidos pelos modelos NIR para uma reação desenvolvida no RCPPP1 com a sonda de imersão inserida na primeira seção.

Figura 5. 76 – Estimativa da composição do copolímero a partir dos obtidos pelos modelos NIR para uma reação desenvolvida no RCPPP2 com a sonda de imersão inserida na segunda seção.

Figura 5. 77 – Estimativa da composição do copolímero a partir dos obtidos pelos modelos NIR para uma reação desenvolvida no RCPPP4 com a sonda de imersão inserida na terceira seção.

Composição do Copolímero Estimada Quarta Seção

Figura 5. 78 – Estimativa da composição do copolímero a partir dos obtidos pelos modelos NIR para uma reação desenvolvida no RCPPP6 com a sonda de imersão inserida na quarta seção.

Composição do Copolímero Estimada Quinta Seção

Figura 5. 79 – Estimativa da composição do copolímero a partir dos obtidos pelos modelos NIR para uma reação desenvolvida no RCPPP7 com a sonda de imersão inserida na quinta seção.

5.5. Elaboração de um modelo de calibração NIR para a predição do tamanho de médio das partículas poliméricas.

Foi avaliada a sensibilidade de NIR no monitoramento do tamanho médio das partículas de polímero ao longo de um processo de copolimerização em emulsão de VAc-BuA. A faixa espectral utilizada para a determinação do tamanho das partículas foi de 9485 cm^{-1} até 12989 cm^{-1} , uma região onde, conforme Figura 5.80, a linha de base dos espectros sofre desvios significativos, atribuídos ao espalhamento da luz, e é muito mais intensa em comparação das outras faixas espectrais do NIR onde a absorbância é predominante.

Figura 5. 80 – Sensibilidade NIR frente ao efeito do espalhamento da luz atribuído ao incremento do diâmetro da partícula ao longo de uma reação de polimerização em emulsão.

Para uma dada reação, sabe-se que o tamanho das partículas apresenta uma estreita relação com o conteúdo do polímero. Para desacoplar estas variáveis, permitindo obter amostras com teores de polímero similares, mas diferentes tamanhos médios de partícula, foram realizadas experiências que levassem a um teor de polímero similar (aproximadamente 20%), mas com diferentes quantidades de emulsificante e diferentes regimes de alimentação, de modo que na evolução da polimerização, houvesse algum grau de independência entre estas variáveis.

Foram realizadas 10 reações com diferentes estratégias de alimentação dos monômeros e iniciador com a finalidade de obter diferentes tamanhos de partícula polimérica final (vide Tabela 5.7), que variaram na faixa de 50nm até 150nm aproximadamente. Todas estas reações foram desenvolvidas em um reator de mistura a uma temperatura aproximada de $55^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. Um equipamento de difração dinâmica de luz com um ângulo de incidência igual a 90° foi utilizado para a determinação do tamanho médio das partículas poliméricas (análises *off line* de amostras colhidas durante as reações). Os dados obtidos através por esta técnica foram utilizados como informações de referência para a elaboração e desenvolvimento do modelo de calibração NIR. Paralelamente às amostras obtidas pelo método de referência, também foram adquiridos em linha os correspondentes espectros através de uma sonda de imersão NIR (Hellma 661.622 NIR) com uma trajetória óptica igual a 2mm no modo de transflectância. O modelo de calibração relacionando os espectros com as medições foi elaborado usando a ferramenta QUANT2, baseada em técnicas de PCA e PLS, do pacote computacional OPUS 6.5 do próprio equipamento de NIR.

Tabela 5. 7 – Reações realizadas para a elaboração do modelo de calibração NIR.

Reação	Regime	Diâmetro Final (nm)
1	Batelada	155.1
2	Semicontínuo	169.8
3	Semicontínuo	113.7
4	Batelada	158.7
5	Batelada Intermitente	140.3
6	Batelada	96.4
7	Batelada Intermitente	111.5
8	Semicontínuo	114.2
9	Semicontínuo	90.2
10	Semicontínuo	130

A escolha do modelo de calibração NIR foi baseada na avaliação de diferentes pré-tratamentos espectrais tais como a aplicação da primeira derivada com 17 pontos de alisamento e, por sua vez, em conjunto com os métodos SVN (vector normalization) e MSC (multiplicative scattering correction) utilizados na validação cruzada (validação interna). Os resultados mostrados na Tabela 5.8 indicaram que, de acordo com os critérios de baixo erro de predição por validação cruzada, pequeno número de componentes principais e alto coeficiente de correlação, a aplicação da primeira derivada com 17 pontos de alisamento (1D + 17p) foi a melhor escolha. Embora este pré-processamento tenha apresentado uma ligeira diferença no erro de predição

em comparação com os dois outros pré-tratamentos, julgou-se que esta diferença não é relevante, preferindo-se priorizar a escolha do menor número de componentes principais, o que, via de regra, leva a melhorias significativas na validação externa do modelo (com dados experimentais não utilizados na calibração).

Tabela 5. 8 – Pré-tratamento espectral utilizados na escolha do modelo de calibração NIR*.

Pré- processamento espectral	Componentes Principais	RMSECV (nm)	R² (%)
Primeira derivada	11	5.13	96.14
Primeira derivada + SVN	13	4.66	96.52
Primeira derivada + MSC	13	4.41	96.58

* Com 17 pontos de alisamento.

5.5.1. Gráfico de Paridade.

A Figura 5.81 apresenta o gráfico de paridade que foi desenvolvido utilizando a validação cruzada na modalidade *leave three out* (três amostras são retiradas do modelo para serem validados). Os resultados apresentados nesta Figura indicariam, por simples inspeção, a escolha de onze (11) componentes principais (PC) para a elaboração do modelo NIR. A escolha deste número de componentes resultaria com um coeficiente de correlação igual a 96.14% e com um erro de predição por validação cruzada (RMSECV) igual a 4.93 nm. A Figura 5.82 apresenta o gráfico de paridade do modelo de calibração com 11 variáveis latentes.

Figura 5. 81 – Escolha do numero de componentes principais através do erro médio de predição por validação cruzada (RMSECV).

Entretanto, a escolha de número de componentes principais inferior a onze (p.ex. 10, 9, 8 ou 7) poderia ser admitida, dado que a diferença no erro de predição é muito pequena entre estes diferentes números de fatores (vide no quadro superior em detalhe na Figura 5.81) diminuindo a probabilidade de sobre ajuste (*overfitting*) no modelo de predição. Uma avaliação rápida na escolha do número de PC's consiste em refazer o gráfico de paridade para cada um dos modelos potencialmente “aptos” e observar se existe alguma variação significativa no novo gráfico de paridade.

Segundo a Figura 5.83, o novo gráfico de paridade para o modelo com 7 componentes não apresenta alguma variação considerável entre os dados preditos pela validação cruzada (em comparação com o modelo com 11 PC's da Figura 5.82), com uma pequena baixa no coeficiente de correlação (94.74%), um erro de predição igual a 5.75 nm e um RPD igual a 4.36.. Pode-se concluir então, que o uso de sete (7) fatores é suficiente para a elaboração de um modelo de predição NIR para o tamanho da partícula.

Figura 5. 82 – Gráfico de paridade entre os dados experimentais e do modelo de predição NIR para a o diâmetro de partícula (1D + 17p).

Figura 5. 83 – Gráfico de paridade entre os dados experimentais e do modelo de predição NIR para a o diâmetro de partícula (1D + 17p).

5.5.2. Validação externa.

O modelo de calibração NIR (com 7 componentes principais) foi inicialmente avaliado com duas reações desenvolvidas no reator tanque de mistura (em batelada e semicontínuo) seguindo os mesmos parâmetros operacionais. De acordo com as Figuras 5.84 e 5.85, o modelo de calibração NIR concorda satisfatoriamente com os dados experimentais de cada uma dessas reações.

Figura 5. 84 – Validação externa do modelo de calibração NIR para o tamanho médio das partículas poliméricas desenvolvida em um reator de mistura em regime batelada (reação VB3).

Figura 5. 85 – Validação externa do modelo de calibração NIR para o tamanho médio das partículas poliméricas desenvolvida em um reator de mistura em regime semicontínuo (reação VB5).

Apresenta-se, a seguir, nas Figuras 5.86 a 5.90, a validação externa do modelo de predição NIR frente às reações desenvolvidas no reator tubular com a sonda de imersão NIR inserida nas diferentes seções do RCPPT.

As Figuras 5.86, 5.87, 5.88, 5.89 e 5.90 indicam que o modelo de calibração desenvolvido apresenta uma razoável confiabilidade para uso no monitoramento em linha e *in situ* da evolução do tamanho médio das partículas ao longo das diferentes seções do RCPPT.

Figura 5. 86 – Validação externa do modelo de calibração NIR para o tamanho médio das partículas poliméricas desenvolvidas no RCPPI1 com a sonda de imersão NIR inserida na primeira seção.

Figura 5. 87 – Validação externa do modelo de calibração NIR para o tamanho médio das partículas poliméricas desenvolvidas no RCPPI2 com a sonda de imersão NIR inserida na segunda seção.

Figura 5. 88 – Validação externa do modelo de calibração NIR para o tamanho médio das partículas poliméricas desenvolvidas no RCP4 com a sonda de imersão NIR inserida na terceira seção.

Figura 5. 89 – Validação externa do modelo de calibração NIR para o tamanho médio das partículas poliméricas desenvolvidas no RCP6 com a sonda de imersão NIR inserida na quarta seção.

Figura 5. 90 – Validação externa do modelo de calibração NIR para o tamanho médio das partículas poliméricas desenvolvidas no RCPPP7 com a sonda de imersão NIR inserida na quinta seção.

5.5.3. Estimativa do número de partículas no RCPPP.

Estimativas do número de partículas por grama de látex (N_p) (ou, mais apropriadamente, concentração de partículas) das reações realizadas no reator tubular podem ser obtidas a partir dos valores de diâmetro médio das partículas (obtido pela sonda NIR e modelo de calibração) e da conversão global (ver item 5.2.5.2), através da seguinte equação:

$$Np_{NIR} = \frac{(F_M \cdot X_{glob_{NIR}} \cdot 6)}{\rho_{pol} \cdot \pi \cdot (Dp_{NIR} \cdot 10^{-7})^3} \quad (5.6)$$

onde ρ_{pol} é a densidade do copolímero e Dp_{NIR} é o tamanho médio da partícula predito pelo modelo NIR.

Figura 5. 91 – Estimativa do numero de partículas a partir dos obtidos pelos modelos NIR para uma reação desenvolvida no RCP PP1 com a sonda de imersão inserida na primeira seção.

Figura 5. 92 – Estimativa do numero de partículas a partir dos obtidos pelos modelos NIR para uma reação desenvolvida no RCP PP2 com a sonda de imersão inserida na segunda seção.

Figura 5. 93 – Estimativa do numero de partículas a partir dos obtidos pelos modelos NIR para uma reação desenvolvida no RCPPP4 com a sonda de imersão inserida na terceira seção.

Figura 5. 94 – Estimativa do numero de partículas a partir dos obtidos pelos modelos NIR para uma reação desenvolvida no RCPPP6 com a sonda de imersão inserida na quarta seção.

Figura 5. 95 – Estimativa do numero de partículas a partir dos obtidos pelos modelos NIR para uma reação desenvolvida no RCPPP7 com a sonda de imersão inserida na quinta seção.

As Figuras 5.91, 5.92, 5.93, 5.94 e 5.95 comparam o monitoramento do número de partículas ao longo das seções do RCPPP, mostrando que esta variável pode ser estimada com sucesso em relação aos dados obtidos via amostragem e medidas *off-line*.

Um modelo alternativo de predição NIR para o tamanho médio das partículas poliméricas foi estudado com a finalidade de observar se existe alguma variação significativa ou relevante sobre os dados preditos e estimados a partir do modelo anterior. Os novos modelos incorporaram, além da faixa espectral do espalhamento (9485 a 12989 cm^{-1}), outras regiões de absorbância, tais como, as faixas espectrais atribuídos à banda de combinação e primeiro sobretudo das ligações CH_2 e CH .

Como pode ser observado na Tabela 5.9, o segundo modelo de predição (5701-6447 cm^{-1} + 9498-12501 cm^{-1}) apresentou um melhor coeficiente de correlação e um menor erro de predição em relação aos outros modelos propostos o que permite optar por sua escolha.

A seguir, a Figura 5.96 exibe um novo gráfico de paridade entre os dados preditos e experimentais. Os novos resultados da validação interna apontam também uma boa concordância entre eles.

Tabela 5. 9 – Escolha do modelo de predição NIR considerando regiões da banda de combinação e do primeiro sobretom.

Regiões	Componentes Principais	R² (%)	RMSECV (nm)	RPD
4393-4763 + 9498-12501	8	97.07	4.24	5.84
5701-6447 + 9498-12501	8	97.91	3.63	6.91
4393-4763 + 5701-6447 + 9498-12501	10	97.84	3.64	6.8

Figura 5. 96 - Gráfico de paridade entre os dados experimentais e do modelo de predição NIR para a o diâmetro de partícula (1D + 17p) considerando a região do primeiro sobretom (5701-6447) e a região atribuído à refletância (9498-12501).

A continuação, o novo modelo de predição NIR proposto é validado (validação externa) com as mesmas reações utilizadas no primeiro modelo de predição.

Figura 5. 97 – Validação externa do novo modelo de calibração NIR para o tamanho médio das partículas poliméricas desenvolvida em um reator de mistura em regime batelada (reação VB3).

Figura 5. 98 – Validação externa do novo modelo de calibração NIR para o tamanho médio das partículas poliméricas desenvolvida em um reator de mistura em regime semicontínuo (reação VB5).

Figura 5. 99 – Validação externa do novo modelo de calibração NIR para o tamanho médio das partículas poliméricas desenvolvidas no RCPPP1 com a sonda de imersão NIR inserida na primeira seção.

Figura 5. 100 – Validação externa do novo modelo de calibração NIR para o tamanho médio das partículas poliméricas desenvolvidas no RCPPP2 com a sonda de imersão NIR inserida na segunda seção.

Figura 5. 101 – Validação externa do novo modelo de calibração NIR para o tamanho médio das partículas poliméricas desenvolvidas no RCPPP4 com a sonda de imersão NIR inserida na terceira seção.

Figura 5. 102 – Validação externa do novo modelo de calibração NIR para o tamanho médio das partículas poliméricas desenvolvidas no RCPPP6 com a sonda de imersão NIR inserida na quarta seção.

Figura 5. 103 – Validação externa do novo modelo de calibração NIR para o tamanho médio das partículas poliméricas desenvolvidas no RCP7 com a sonda de imersão NIR inserida na quinta seção.

Segundo os resultados apresentados nas Figuras 5.99 até 5.103 o modelo modificado de predição NIR na evolução do tamanho médio das partículas exibe uma pequena melhoria com os dados experimentais em relação ao modelo de predição anterior. Baseado nestes resultados também foi calculado o número de partículas poliméricas ao longo das seções do reator tubular (vide Figuras 5.104 até 5.108) estes resultados também apresentam as mesmas melhorias.

Figura 5. 104 – Nova estimativa do numero de partículas a partir dos obtidos pelos modelos NIR para uma reação desenvolvida no RCPPP1 com a sonda de imersão inserida na primeira seção.

Figura 5. 105 – Nova estimativa do numero de partículas a partir dos obtidos pelos modelos NIR para uma reação desenvolvida no RCPPP2 com a sonda de imersão inserida na segunda seção.

Figura 5. 106 – Nova estimativa do numero de partículas a partir dos obtidos pelos modelos NIR para uma reação desenvolvida no RCP3 com a sonda de imersão inserida na terceira seção.

Figura 5. 107 – Nova estimativa do numero de partículas a partir dos obtidos pelos modelos NIR para uma reação desenvolvida no RCP6 com a sonda de imersão inserida na quarta seção.

Figura 5. 108 – Nova estimativa do numero de partículas a partir dos obtidos pelos modelos NIR para uma reação desenvolvida no RCP7 com a sonda de imersão inserida na quinta seção.

5.6. Conclusões Parciais.

Foram realizadas dez reações em um reator tanque de mistura a diferentes regimes de alimentação (batelada, semicontínuo e batelada intermitente) a uma temperatura constante de 55°C, agitação de 200 rpm e um conteúdo de polímero final de aproximadamente 20%. Durante as reações foram coletadas amostras para determinar a concentração dos monômeros residuais via gravimetria e cromatografia gasosa, e o tamanho médio das partículas poliméricas via espalhamento dinâmico de luz (espectroscopia de correlação de fótons). Simultaneamente, foram adquiridos espectros NIR através de uma sonda de imersão durante as mesmas reações.

Todas as informações coletadas serviram para elaborar os diferentes modelos de calibração. Nos modelos de calibração [VAc], [BuA] e [Polímero] foi escolhido como melhor pré-tratamento a segunda derivada com 25 pontos de alisamento. No caso do modelo de calibração para o tamanho médio foi

escolhida a primeira derivada com 17 pontos de alisamento. Todos os modelos de predição realizaram uma validação interna utilizando a metodologia por validação cruzada no modo *leave three out* e a validação externa com as reações desenvolvidas no RCPMP. Todas as reações do RCPMP com exceção da reação RCPMP7 foram realizadas sem alimentação lateral.

Os resultados da validação externa apontam como positivos os resultados do monitoramento em linha ao longo das seções do RCPMP, apesar de terem sido observadas algumas diferenças entre os dados experimentais com os preditos no modelo [BuA], o que pode ser atribuído à difícil tarefa de coletar os dados experimentais via gravimetria e GC a à pouca quantidade deste monômero na composição do látex (sendo que na composição inicial é somente 15%). Adicionalmente, as oscilações observadas nas estimativas das diferentes variáveis pelos modelos de calibração podem ser atribuídas ao efeito da pulsação (sendo mais pronunciado nas primeiras seções do reator tubular) e à dosagem dos reagentes pela base do reator.

Desvios na alimentação de reagentes (RCPMP3 e RCPMP5) foram identificados em tempo real pelos modelos NIR o que determina sua capacidade de detecção de possíveis problemas operacionais durante uma reação.

Estes resultados justificam a técnica NIR como uma ferramenta de monitoramento de reações de copolimerização VAc-BuA em emulsão ao longo das seções de um reator coluna pulsada de pratos perfurados. Finalmente, cabe ressaltar o fato de que um grande número de variáveis (concentrações residuais dos dois comonômeros, concentração de polímero, tamanho médio das partículas de polímero, concentração de partículas, conversão global, conversão individual de cada monômero, composição do copolímero) pode ser monitorada simultaneamente a partir de um único instrumento.

Capítulo 6 – CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

O presente trabalho objetivou o estudo da aplicação de espectroscopia NIR para o monitoramento de processo de copolimerização em emulsão de acetato de vinila e acrilato de butila em reator contínuo do tipo coluna pulsada de pratos perfurados.

Foram realizadas diversas reações em diferentes regimes de alimentação (batelada, semicontínuo e batelada intermitente) em um reator tanque de mistura com a finalidade de obter uma quantidade suficiente de informação das variáveis de interesse (concentrações residuais dos dois monômeros, concentração de polímero e tamanho médio das partículas poliméricas), obtendo-se simultaneamente os espectros NIR medidos *in situ* com uma sonda de imersão, e as respectivas amostras que foram analisadas *off line* por técnicas de referência. Toda a informação foi utilizada na elaboração de modelos de calibração para as variáveis de interesse. Os modelos de calibração assim obtidos foram validados no uso de monitoramento de reações realizadas em um reator tubular pulsado de pratos perfurados.

As principais conclusões e resultados obtidos são a seguir relacionados e comentados:

(a) **Seleção e geração dos dados de calibração.** O conjunto de dados de calibração deve ser amplo e cobrir toda a faixa de interesse. O uso de ensaios em diferentes regimes de operação (batelada, semi-contínuo, batelada intermitente) permite desacoplar os valores de concentração de monômero e teor de polímero, que seriam fortemente correlacionados (negativamente) caso se usassem dados apenas de reações em batelada. Além disso, a concentração de polímero e o tamanho médio das partículas, que são correlacionadas (positivamente) em ensaios em batelada, podem ser adequadamente desacopladas com o uso de diferentes regimes de operação e diferentes receitas (em especial, diferentes quantidades de emulsificante).

(b) **Seleção da região espectral.** Apesar do forte sinal da água presente nos espectros NIR, é possível selecionar regiões espectrais que

tenham informação relevante relacionada às variáveis de interesse. Em especial foi verificado que a região do espectro na faixa de número de onda de 9485 cm^{-1} até os 12989 cm^{-1} , pode ser correlacionada com o tamanho médio das partículas. A inclusão da faixa espectral de absorbância do primeiro sobretom junto à faixa de espalhamento oferece uma pequena melhora no modelo de predição NIR para o tamanho médio e a estimativa do número das partículas.

(c) **Pré-tratamento dos dados e estabelecimento de modelos de calibração.** O critério de seleção dos modelos foi baseado na obtenção de modelos com um reduzido número de fatores (PC's) atingindo um alto coeficiente de correlação, assim como também, um erro de predição aceitável. Dentre as diferentes técnicas de pré-tratamento dos espectros, o uso da segunda derivada com 25 pontos alisamento foi escolhido como melhor pré-tratamento espectral na elaboração dos modelos para a predição das concentrações dos monômeros e do teor de polímero, enquanto que a primeira derivada com 17 pontos de alisamento foi escolhida para a elaboração do modelo de predição do tamanho médio das partículas. A análise de componentes principais (através dos gráficos de *scores* PC1 vs PC2) possibilitou a identificação inicial de possíveis dados anômalos e classificação de agrupamentos assim como a tendência dos dados ao longo do processo com o objetivo de melhorar a curva de calibração. A retirada dos *outliers* e *clusters* que não seguem um comportamento similar à maioria dos dados (identificados simultaneamente tanto no gráfico do PCA como no gráfico de paridade) implicam um novo ajuste do modelo. Adicionalmente, na calibração do modelo, a validação cruzada foi utilizada na modalidade de *leave three out* como validação interna. Os resultados obtidos na elaboração dos modelos foram considerados como aceitáveis na predição de concentração de VAc (PC=3, $R^2 = 98.84\%$, RMSECV= 0.177 wt% e RPD=9.28), concentração de BuA (PC=4, $R^2 = 93.83\%$, RMSECV= 0.00118 wt% e RPD=4.03), teor de polímero (PC= 5, $R^2 = 99\%$, RMSECV= 0.669 wt% e RPD=9.98) e diâmetro médio das partículas (PC= 7, $R^2 = 94.74\%$, RMSECV= 5.75 nm e RPD=4.36).

(d) **Validação externa dos modelos de calibração.** Os modelos de calibração foram validados com dados obtidos no reator tubular pulsado de pratos perfurados. Devido à existência de apenas uma sonda NIR disponível, esta foi utilizada, em cada ensaio, em apenas uma seção do reator (e variada sua posição em ensaios repetidos em condições similares). Os resultados obtidos a partir dos espectros medidos em linha e dos modelos de calibração permitiram um monitoramento das variáveis de interesse e de outras variáveis calculadas (p.ex., composição do copolímero, concentração de partículas, conversão global e conversão individual de cada monômero) ao longo do tempo e para diferentes seções do reator. Desvios um pouco maiores, mas ainda aceitáveis, foram observados para a concentração de BuA, atribuídos a dificuldade na amostragem e maior sensibilidade devido à sua menor concentração. Por último, os modelos de calibração de VAc e BuA foram capazes de identificar/detectar em linha e em tempo real eventuais problemas ou desvios nas concentrações devido a ocorrência de paradas na alimentação dos monômeros ou no fluxo contínuo do reator. Esta capacidade possibilita agir em tempo real sobre o problema, minimizando perdas significativas dos reagentes e possíveis paradas ante uma eventual produção contínua.

Em conclusão, os resultados obtidos indicam a viabilidade do uso da espectroscopia NIR no monitoramento em linha, *in situ*, em tempo real, e multipropósito (várias variáveis simultaneamente) de diferentes variáveis de interesse em reações de copolimerização de VAc-BuA em emulsão ao longo das seções de um reator contínuo pulsado de pratos perfurados. A metodologia apresentada, desenvolvida e aplicada com sucesso no presente trabalho pode ser de utilidade para desenvolvimentos similares para outros sistemas de copolimerização em emulsão e outros tipos de reatores. A viabilidade do uso de NIR para monitoramento em linha de processo de copolimerização em emulsão em reator contínuo tubular foi demonstrada no trabalho proposto.

Sugestões para Trabalhos Futuros

As seguintes sugestões são propostas para possível continuidade do trabalho:

(1) No presente trabalho, o teor de polímero final foi de 20%, valor adequado para a produção contínua de sementes, mas significativamente menor que a empregada na maioria das emulsões poliméricas produzidas comercialmente (elaboração de tintas, vernizes, etc.). Sugere-se, como continuidade, estudar a viabilidade de NIR no reator tubular com teores de polímero final maiores de 40%.

(2) Outra possibilidade a ser estudada seria testar outras espectroscopias do tipo vibracional (p.ex., espectroscopia Raman, com o uso de fibras ópticas e a incorporação de seções com visores) como monitoramento “não invasivo” em reações contínuas de copolimerização em emulsão neste novo reator. Além disso, a viabilidade de usar mais de uma sonda NIR deveria ser explorada para o monitoramento simultâneo de outras seções do reator tubular.

(3) Finalmente, a grande utilidade do monitoramento em linha e em tempo real é o uso da informação obtida para o controle do processo de polimerização no reator contínuo pulsado de pratos perfurados. Dessa forma, estratégias de controle poderiam ser implementadas com o objetivo de controlar variáveis de interesse, como composição dos copolímeros, tamanho de partícula, e outras propriedades, tais como a temperatura de transição vítrea do copolímero. Sugere-se, portanto, que trabalhos em continuidade ao presente façam uso do NIR e dos modelos de calibração para estudos de malhas de controle do reator de polimerização.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

AIZPURUA, I.; BARANDIARÁN, M. J. Comparison between Conventional Emulsion and Miniemulsion Polymerization of Vinyl Acetate in a Continuous Stirred Tank Reactor. **Polymer**, v. 40, p. 4105-4115, 1999.

ALDRIDGE, P. K.; KELLY, J. J.; CALLIS, J. B.; BURNS, D. H. Non Invasive Monitoring of Bulk Polymerization Using Short-Wavelength Near Infrared Spectroscopy. **Anal. Chem.**, v. 65, p. 3581-3585, 1993.

ARAÚJO, O. **Copolimerização e terpolimerização em emulsão: trabalho experimental e estudo de aspectos relacionados à modelagem matemática do processo**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997.

ARAÚJO, P. H. H. **Distribuição de tamanho de partícula em sistemas heterogêneos de polimerização**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Engenharia Química/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1999.

ARAÚJO, S. C.; KAWANO, Y. Espectro Vibracional no Infravermelho Próximo dos Polímeros de Poliestireno, Poli(Metacrilato de Metila) e Policarbonato. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, 4, p. 213-221, 2001.

ARZAMENDI, G.; ASUA, J. M. Copolymer Composition Control of Emulsion Copolymers in Reactors with Limited Capacity for Heat Removal. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 30, p. 1342-1350, 1991.

BEYERS, C. P.; BOELEN, H. F. M.; KLUMPERMAN, L.; WESTERHUIS, J. A. In-line reaction monitoring of the methyl methacrylate and N,N-dimethylacrylamide copolymerization reaction employing near infrared spectroscopy. **Applied Spectroscopy**, v. 58, 7, p. 182A-208A, 2004.

BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. A. Polymer Handbook. (3ª Edição). New York: Wiley, 1989.

CALLIS, J. B.; ILLMAN, D. L.; KOWALSKI, B. R. **Process Analytical Chemistry**, v. 59, 9, pp. 624A-637A, 1987. (Apud, TREVISSAN e POPPI, 2006).

CANEGALLO, S.; STORTI, G.; MORBIDELLI, M.; CARRA, S. Densimetry for on-line conversion monitoring in emulsion homo- and copolymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 47, 961, 1993.

CANEGALLO, S.; APOSTOLO, M.; STORTI, G.; MORBIDELLI, M. On-line conversion monitoring through ultrasound propagation velocity measurements

in emulsion polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 57, 11, p. 1333-1346, 1995.

CARVALHO, A. C. M. S.; SAYER, C.; GIUDICI, R. Desenvolvimento de processo de polimerização em emulsão em reator tubular. In: 8º CBPol, Águas de Lindóia. Anais, 2005.

CARVALHO, A. C. M. S.; SAYER, C.; GIUDICI, R. Processo contínuo de copolimerizações em reator em reator tubular. Efeito do número de laterais sobre as propriedades do polímero. In: XVI COBEQ 2006, Santos. Anais, p. 5649-5654, 2006a.

CARVALHO, A. C. M. S.; CHICOMA, D.; SAYER, C.; GIUDICI, R. Comparison of vinyl acetate – butyl acrylate emulsion copolymerization conducted in a continuous pulsed sieve plate column reactor and in a batch stirred tank reactor, **Macromol. Symp.**, v. 243, 1, p. 147-158, 2006b.

CARVALHO, A.C.M.S., SAYER, C., GIUDICI, R., Development of a continuous emulsion copolymerization process in a tubular reactor. In: Macro2006 World Polymer Congress 41st International Symposium on Macromolecules 2006, Rio de Janeiro, Proceedings, 2006c.

CHAMINADE, P.; BAILLET, A.; FERRIER, D. Data Treatment in Near Infrared Spectroscopy. **Analisis**, v. 26, 4, p. M33-M38, 1998.

CHERFI, A.; FÉVOTTE, G. On-Line Conversion Monitoring of the Solution Polymerization of Methyl Methacrylate Using Near-Infrared Spectroscopy. **Macromol. Chem. Phys.**, v. 203, 9, p. 1188-1193, 2002.

CHERFI, A.; FÉVOTTE, G.; NOVAT, C. Robust On-Line Measurement of Conversion and Molecular Weight Using NIR Spectroscopy During Solution Polymerization, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 85, p. 2510-2520, 2002.

CHICOMA, D.; GIUDICI, R.; SAYER, C. Efeitos da composição de VAc-BuA através de adições intermitentes de BuA em uma copolimerização em emulsão realizadas em batelada. In: Congresso. XVI Cobeq. P1428 – PT5 – 052, p. 156. Santos – Brasil, 2006^a.

CHICOMA, D.; SAYER, C.; GIUDICI, R. Operational control of the molecular weight distribution and copolymer composition in VAc – BuA emulsion copolymerization in a continuous pulsed sieve plate column reactor. In: IACCHE 2006, XXII Inter American Congress of Chemical Engineering. 05 A – 62. Pag. 208. Buenos Aires – Argentina, 2006^b.

CHICOMA, D.; SAYER, C.; GIUDICI, R. Comparison of VAc – BuA emulsion copolymerizations conducted in a continuous pulsed sieve plate column reactor and in a batch stirred tank reactor. In: PRE 2006 – Polymer Reaction Engineering Congress IV. Halifax – Canada, 2006^c.

CHIEN, D. C. H.; PENLIDIS, A. On-line Sensors for Polymerization Reactors. **Polymer Reviews**, v. 30, 1, p. 1-42, 1990.

CHUJO, K.; HARADA, Y.; TONOMURA, S.; TANAKA, K. The Effects of Various Monomer Addition Methods on the Emulsion Copolymerization of Vinyl Acetate and Butyl Acrylate. **J. Pol. Sci.**, v. C27, p. 321-334, 1969.

CIENFUEGOS, F. Análise Instrumental: Conceitos e Avanços da Análise no Infravermelho, **Revista Química e Derivados**, São Paulo, ano 38, N°413, p. 40-46. Março, 2003.

CONZEN, J. P. Multivariate Calibration. 2nd English Edition, Bruker Optiks, 2006.

DELGADO, J. Tese de Doutorado, Lehigh University, 1986. (**Apud**. SALLARES, 2008).

DIMITRATOS, J.; GEORGAKIS, C.; EL-AASSER, M. S.; KLEIN, A. Pseudosteady States in Semicontinuous Emulsion Copolymerization. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 40, 5-6, p. 1005-1021, 1989.

EL-AASSER, M. S.; MAKGAWINATA, T.; VANDERHOFF, J. W.; PICHOT, C. Batch and Semicontinuous Emulsion Copolymerization of Vinyl Acetate – Butyl Acrylate. I. Bulk, Surface, and Colloidal Properties of Copolymer Latexes. **J. Pol. Sci., Pol. Chem. Ed.**, v. 21, p. 2363-2382, 1983.

ERBIL, H. Y. Surface Energetic of Films of Poly(Vinyl Acetate – Butyl Acrylate) emulsion copolymers. **Polymer**, v. 37, N°24, p. 5483-5491, 1996. (**Apud**. SALLARES, 2008).

FONTOURA, J. M. R.; SANTOS, A. F.; SILVA, F. M.; LENZI, M. K.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C. Monitoring and Control of Styrene Solution Polymerization Using NIR Spectroscopy. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 90, p. 1273-1289, 2003.

GAO, J.; PENLIDIS, A. Mathematical Modeling and Computer Simulator/Database for Emulsion Polymerizations. **Prog. Polym. Sci.**, v. 27, p. 403-535, 2002.

GELADI, P. Chemometrics in Spectroscopy. Part 1. Classical Chemiometrics. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 58, p. 767-782, 2003.

GELADI, P.; KOWALSKI B. R. Partial Least-Squares Regression: A Tutorial, **Anal. Chim. Acta.**, v. 185, p. 1-17, 1986.

GILBERT, R. G. Emulsion Polymerization: A Mechanistic Approach, 1ST ed. London, Academic Press; 1995.

GIUDICI, R. Polymerization Reaction Engineering. A Personal Overview of the State of Art. **Latin American Applied Research**, v. 30(4), 351-356, OUT., 2000.

GUGLIOTTA, L. M.; AROTÇARENA, M.; LEIZA, J. R.; ASUA, J. M. Estimation of Conversion and Copolymer Composition in Semicontinuous Emulsion Polymerization Using Calorimetric Data. **Polymer**, v. 36, N°10, p. 2019-2023, 1995.

GUILLOT, J. Modelling and Simulation of Emulsion Copolymerization of Monomers of Different Polarities – Relationship Polymerization Process – Microstructure – Properties. **Makromol. Chem. Macromol. Symp.**, v. 35/36, p. 269, 1990.

GUYOT, A.; GUILLOT, J.; PICHOT, C.; RIOS-GUERRERO, L. Emulsion polymerization. **ACS Symposium series 165, American Society: Washington DC.**, 1981.

HALL, J. W.; MCNEILL, B.; ROLLINS, M. J.; DRAPPER, I.; THOMPSON, B. D.; MACALONEY, G. Near-Infrared Spectroscopic Determination of Acetate, Ammonium, Biomass, and Glycerol in an Industrial Escherichia coli Fermentation. **Applied Spectroscopy**, v. 50, 1, p. 102-108, 1996.

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

HELLAND, I. S.; NAES, T.; ISAKSSON, T. Related Versions of the Multiplicative Scatter Correction Method for Preprocessing Spectroscopic Data. **Chemom. Intell. Lab. Syst.**, v. 29, p. 233-241, 1995.

KAMMONA, O.; CHATZI, E. G.; KIPARISSIDIS, C. Recent Developments in Hardware Sensors for the On-Line Monitoring of Polymerization Reactors. **JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys.**, v. C39 (1), p. 57-134, 1999.

KONG, X. S.; PICHOT, C.; GUILLOT, J. Kinetics of Emulsion Copolymerization of Vinyl Acetate with Butyl Acrylate. **European Polymer Journal**, v. 24, N°24, p. 485-492, 1988.

KOWALSKI, B. R.; SEASHOLTZ, M. B. Recent developments in multivariate calibration. **Journal of Chemometrics**, v. 5, p. 129-145, 1991.

LEIZA, J. R.; DE LA CAL, J. C.; MEIRA, G. R.; ASUA, J. M. On-line Copolymer Composition Control in the Semicontinuous Emulsion Copolymerization of Ethyl Acrylate and Methyl Methacrylate. **Polym. React. Engng.**, v. 1(4), p. 461-498, 1993.

LENZI, M.; LIMA, E. L.; PINTO, J.C. Detecting Core-Shell Structure Formation Using Near Infrared Spectroscopy. **J. Near Infrared Spectrosc.**, v. 14, p. 179-187, 2006.

LONG, T. E.; LIU, H. Y.; SCHELL, B. A.; TEEGARDEN, D. M.; UERZ, D. S. Determination of Solution Polymerization Kinetics by Near-Infrared Spectroscopy. 1. Living Anionic Polymerization Processes. **Macromolecules**, v. 26 (23), p. 6237–6242, 1993.

LOUSBERG, H. H. A.; BOELEN, H. F. M.; LE COMTE, E. P.; HOEFSLOOT, H. C. J.; SMILDE A. K. On Line Determination of the Conversion in a Styrene Bulk Polymerization Batch Reactor using Near-Infrared Spectroscopy. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 84 (1), p. 90-98, 2002.

LOVELL, P. A.; EL-AASSER, M. S. Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers. Fourth Edition. John Wiley and Sons Ltd., West Sussex – England, 1997.

MACHADO, F.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C. Uma Revisão Sobre os Processos de Polimerização em Suspensão. **Polímeros**, v. 17, 2, p. 166-179, 2007.

MacGREGOR, J. F.; PENLIDIS, A.; HAMIELEC, A. E. Control of Polymerization Reactors. A Review. **Polym. Proc. Eng.**, 2, 2-3, 179-206, 1984.

MARIN, F. L. M.; LONA, L. M. F.; MACIEL, M. R. W.; MACIEL FILHO, R. Finite Volume Method as the Numerical Method for New Emulsion Polymerization Tubular Reactor with Internal Angle Baffles. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 2, (6), p. 6037-6048, 2006.

MARIN, F. L. M.; LONA, L. M. F.; MACIEL, M. R. W.; MACIEL FILHO, R. New emulsion polymerization tubular reactor with internal angular baffles: Reaction temperature effect. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 100 (4), p. 2572-2581, 2006.

MARTENS, H.; NAES, T. Multivariate Calibration. First Edition. John Wiley & Sons, 1989.

MAYER M. J. J.; MEULDIJK, J.; THOENES D. Application of the Plug Flow with Axial Dispersion Model for Continuous Emulsion Polymerization in a Pulsed Packed Column. **Chem. Engng. Sci.**, v. 51, N°13, p. 3441 – 3448, 1996.

MAYO, F. R.; LEWIS, F. M. **J. Am. Chem. Soc.**, vol. 66, pp. 1594, 1944. (Apud. ARAÚJO, 1997).

MISRA, S. C.; PICHOT, C.; EL-AASSER, M. S.; VANDERHOFF, J. W. Batch and Semicontinuous Emulsion Copolymerization of Vinyl Acetate – Butyl Acrylate. II. Morphological and Mechanical Properties of Copolymer Latex Films. **J. Pol. Sci., Pol. Chem.**, v.21, p. 2383-2396, 1983.

NAES, T.; ISAKSSON, T. Some aspects of scatter-correction in calibration. Part I, **NIR News**, v. 5 (2), p. 4-5, 15, 1994b.

O'HAVER, T. An Introduction to Signal Processing in Chemical Analysis (Department of Chemistry and Biochemistry, University of Maryland), 2001.

ODIAN, G. Principles of Polymerization. John Wiley & Sons, Inc., Third Edition. 1992.

OSHIMA, M.; TANIGAKI, M. Quality Control of Polymer Production Process, **Journal of Process Control**, vol. 10, 2-3, p. 135-148.

OUZINEB, K.; GRAILLAT, C.; MCKENNA, T. Continuous Tubular Reactors for Latex Production: Conventional Emulsion and Miniemulsion Polymerization. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 91, p. 2195-2207, 2004.

PALMA, M.; SAYER, C.; GIUDICI, R. A New Continuous Reactor for Emulsion Polymerization: Effect of Operational Conditions on Conversion and Particle Number. **DECHEMA-Monogr.**, v. 37, pp. 625-631, 2001a.

PALMA, M.; MIRANDA, S. C. F.; GIUDICI, R. Comparação entre reações de polimerização em emulsão em uma coluna pulsada de pratos perfurados com reações em batelada. In: 6º CBPOL, Gramado, Novembro, 2001.

PALMA, M.; GIUDICI, R. A new reactor for continuous emulsion polymerization. Characterization of flow non ideality. In: AIChE 2001 – Spring National Meeting. Houston, USA, 22-26th April 2001.

PALMA, M. **Polimerização de acetato de vinila em emulsão de modo contínuo em coluna pulsada de pratos perfurados**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

PALMA, M.; GIUDICI, R. Analysis of Axial Dispersion in an Oscillatory-Flow Continuous Reactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 94, p. 189-198, 2003.

PAQUET, D. A.; RAY, W. H. Tubular reactor for emulsion polymerization: I. Experimental investigation. **AIChE J.**, v. 40, Nº 1, p. 73-87, 1994.

PAQUET, D. A.; RAY, W. H. Tubular reactor for emulsion polymerization: II. Model comparisons with experiments. **AIChE J.**, v. 40, Nº 1, p. 88-96, 1994.

PASQUINI, C. Near Infrared Spectroscopy: Fundamentals Practical Aspects and Analytical Applications. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 14, Nº 2, p. 198-219, 2003.

PICHOT, C.; LLAURO, M.-F.; PHAM, Q.-T. Microstructure of Vinyl Acetate – Butyl Acrylate Copolymers Studied by ¹³C-NMR Spectroscopy: Influence of Emulsion Polymerization Process. **J. Pol. Sci., Pol. Chem.**, v. 19, p. 2619-2633, 1981.

PIIRMA, I. Emulsion Polymerization. Academic Press. New York, First Edition. 1982.

POORMAHDIAN, S.; BATAILLE, P. Emulsion Copolymerization in a Tubular Reactor. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 75, 6, p. 883-842, 2000.

RAWLINGS J. B.; RAY, W. H. Stability of Continuous Emulsion Polymerization reactors: A Detailed Model Analysis. **Chem. Engng. Sci.**, v. 42, p. 2767-2777.

REIS, M. M.; ARAUJO, P. H. H.; SAYER, C.; GIUDICI, R. Correlation between Polymer Particle Size and In-Situ NIR Spectra. **Macromol. Rapid Commun.**, v. 24, p. 620-624, 2003.

REIS, M. M.; ARAUJO, P. H. H.; SAYER, C.; GIUDICI, R. In situ near infrared spectroscopy for simultaneous monitoring of multiple process variables in emulsion copolymerization. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 43, p. 7243-7250, 2004.

SAENZ DE BURUAGA, I.; AROTÇARENA, M.; ARMITAGE, P. D.; GUGLIOTTA, L.; LEIZA, J. R.; ASUA, J. M. On-Line Calorimetric Control of Emulsion Polymerization Reactors. **Chem. Engng. Sci.**, v. 51, p. 2781-2786, 1996.

SALLARES, A. C. **Desenvolvimento de processo contínuo de processos de copolimerização em emulsão em um reator tubular**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

SANTOS, A. F.; LIMA, E. L.; PINTO, J.C. Control and Design of Average Particle Size in Styrene Suspension Polymerization Using NIRS. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 77, p. 453-462, 2000.

SANTOS, A. F.; LIMA, E. L.; PINTO, J.C. In-line Evaluation of Average Particle Size in Styrene Suspension Polymerization Using Near-Infrared Spectroscopy. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 70, p. 1737-1745, 1998.

SAYER, C.; GIUDICI R. Simulation of Emulsion Copolymerization Reactions in a Continuous Pulsed Sieve-Plate Column Reactor. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 21, N°03, p. 459-470, 2004.

SAYER, C. **Modelagem e controle de sistemas de copolimerização em emulsão**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Engenharia Química/COPPE/UFRJ – Rio de Janeiro, 1999.

SAYER, C.; GIUDICI R. A Comparison of Different Modeling Approaches for the Simulation of the Transient and Steady-State Behavior of Continuous Emulsion Polymerizations in Pulsed Tubular Reactors. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 19, N°01, pp. 89-103, 2002.

SAYER, C.; PALMA, M.; GIUDICI, R. Kinetics of Vinyl Acetate Emulsion Polymerization in a Pulsed Tubular Reactor. Comparison between Experimental and Simulation Results. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 19, N°04, p. 425-431, 2002.

SCHOLTENS, C. A.; MEULDIJK, J.; DRINKENBURG, A. A. H. Emulsion Copolymerization in a Pulsed Packed Column. In: 6th World Congress of Chemical Engineering, Melbourne, 2001^c.

SCHOLTENS, C. A.; MEULDIJK, J.; DRINKENBURG, A. A. H. Production of Copolymers with a Predefined Intermolecular Chemical Composition Distribution by Emulsion Polymerization in a Continuously Operator Reactor. **Chem. Engng. Sci.**, v. 56, p. 955-962, 2001^a.

SIESLER, H. W.; OZAKI, Y.; KAWATA, S.; HEISE, H. M. Near-Infrared Spectroscopy. Principles, Instruments, Applications, Wiley-VCH. First Edition. 2002.

SMITH, W.; EWART, R. H. Kinetics of Emulsion Polymerization. **J. Chem. Phys.**, v. 16, p. 592-599, 1948.

SMITH, W. The Kinetics of Styrene Emulsion Polymerization. **Ibid.**, v. 70, p. 3695-3702, 1948.

SMITH, W. Chain Initiation in Styrene Emulsion Polymerization. **J. Amer. Chem. Soc.**, v. 71, p. 4077-4082, 1949.

TREVISAN, M. G.; POPPI, R. J. Química Analítica de Processos. **Quim. Nova**, v. 29, Nº5, 1065-1071, 2006.

URRETABIZKAIA, A.; SUDOL, E. D.; EL-AASSER, M. S.; ASUA, J. M. Calorimetric monitoring of emulsion polymerization reactions, **J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.**, vol. 31, pp. 2907, 1993, (Apud, SAENZ DE BURUAGA, 1996).

VAN DEN BOOMEN, F. H. A. M.; MEULDIJK, J.; THOENES D. Emulsion Copolymerization in a Flexible Continuously Operator Reactor. **Chem. Engng. Sci.**, v. 54, p. 3283-3290, 1999.

VANDEHOFF, J. W. Mechanism of emulsion polymerization. **J. Pol. Sci., Polym. Symp.**, v. 72, p. 161-198, 1985. (Apud. SALLARES, 2008).

VANDERHOFF, J. W. Recent Advances in the Preparation of Latexes. **Chemical Engineering Science**, v. 48, Nº 2, p. 203-217, 1993.

VIEIRA, R. A. M.; SAYER, C.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C. Detection of Monomer Droplets in a Polymer Latex by Near-Infrared Spectroscopy. **Polymer**, v. 42, p. 8901-8906, 2001.

VIEIRA, R. A. M.; SAYER, C.; LIMA, E. L.; PINTO, J.C., In-Line and In-Situ Monitoring of Semi-Batch Emulsion Copolymerization Using Near-Infrared Spectroscopy. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 84, p. 2670-2682, 2002.

WATARI, M.; MITSUI, N.; HIGASHIYAMA, H.; TOMO, M. On-line Molten Polymer Measurement Using Near Infrared Fourier Transfer Spectroscopy. **Tech. Info. of Yokogawa**, 1996. (Apud. OHSHIMA & TANIGAKI, 2000).

WOLD, S.; SJÖSTRÖM, M. Chemometrics, present and future success. **Chem. Intellig. Lab. Systems**, v. 44, p. 3-14, 1998b.

WORKMAN, J.; WEYER, L. Practical Guide to Interpretative Near – Infrared Spectroscopy. Taylor & Francis Group, First Edition. N.W., p.11, 2008.

WU, C.; DANIELSON, J. D. S.; CALLIS, J. B.; EATON, M.; RICKER N. L. Remote in-line Monitoring of Emulsion Polymerization of Styrene by Short-Wavelength Near-Infrared Spectroscopy. **Process Control and Quality**, v. 8, p. 1-23, 1996.

Apêndice A – ENSAIOS EXPLORATÓRIOS

Neste Apêndice são descritos e discutidos os resultados de alguns ensaios que foram realizados com o objetivo de explorar o reator tubular RCPMP, testando-o quanto a sua versatilidade, e comparando seu desempenho com ensaios realizados, sob condições similares, em reator tipo tanque.

A.1. Controle operacional da distribuição de peso molecular e composição de uma copolimerização de Vac-BuA em emulsão em um reator tubular pulsado de pratos perfurados¹.

O efeito da alimentação lateral do monômero mais reativo e a alimentação de um agente de transferência de cadeia (ATC) sobre a distribuição de pesos moleculares e a composição do copolímero são analisados no RCPMP. As avaliações destes efeitos são conduzidas experimentalmente com a finalidade de compreender melhor as diferentes fenomenologias da copolimerização entre as seções do reator tubular.

As condições experimentais foram as seguintes: As amostras coletadas são analisadas por GC para o cálculo da composição e a cromatografia por permeação gel (GPC) que, previsto de 4 colunas com cama estacionária fortemente polar e uma fase móvel (tetrahidrofurano, THF) analisa a distribuição dos pesos moleculares no látex. Os resultados indicaram que é possível formar distribuições com tendência monomodal e bimodal com o uso do ATC na carga inicial ou na alimentação lateral das diferentes seções do reator tubular (vide Figuras A.1 e A.2). Assim mesmo, no caso da composição

¹ “Operational control of the molecular weight distribution and copolymer composition in VAc-BuA emulsion copolymerization in a continuous pulsed sieve plate column reactor”. IACCHE 2006, XXII Inter American Congress of Chemical Engineering. 05 A-62, p. 208. Buenos Aires-Argentina.

do copolímero, uma alimentação lateral é recomendada devido à significativa diferença entre as razões de reatividade, minimizando desta forma o risco de obter desvios na composição (Figuras A.3 e A.4). Adicionalmente, foi observado também um aumento da conversão global o que implica uma diminuição no tempo de reação aumentando a produtividade e eficiência do processo.

Figura A. 1 – Evolução da distribuição de pesos moleculares durante a reação na coluna sem alimentação lateral, (conversão: S1=36%, S2=53%, S3=73%, S4=90%, S5=97%).

Figura A. 2 – Evolução da composição do copolímero ao longo da conversão global durante a reação na coluna sem alimentação lateral.

Figura A. 3 – Evolução da distribuição de pesos moleculares durante a reação na coluna com alimentação lateral de BuA e ATC nas seções 3 e 4, (conversão: S1=63%, S2=89%, S3=93%, S4=93.5%, S5=96%).

Figura A. 4 – Evolução da composição do copolímero ao longo da conversão global durante a reação na coluna com alimentação lateral nas seções S3 e S4.

A.2. Comparação de um sistema de copolimerização de Vac-BuA em emulsão utilizando um reator tubular pulsado de pratos perfurados com um reator de tanque de mistura².

Este estudo permitiu investigar o efeito da alimentação lateral do monômero mais reativo (BuA) e o efeito da temperatura de reação ao longo do RCPPP. Estes resultados foram comparados com aqueles obtidos em regime batelada e batelada intermitente utilizando um reator tanque de mistura contemplando condições similares de operação do reator tubular. Para comparar os diferentes regimes, os tempos de adição intermitente (do regime batelada intermitente) são correspondentes ao tempo-espacial do reator tubular, portanto, cada adição intermitente no reator de tanque de mistura equivale a uma alimentação lateral produzida no RCPPP.

² “Comparison of VAc-BuA emulsion copolymerization conducted in a continuous pulsed sieve plate column reactor and in a batch stirred tank reactor”, PRE 2006-Polymer Reaction Engineering Congress IV. Halifax-Canada.

As condições experimentais foram as seguintes: coleta de amostras cada 5 e 10 minutos, a conversão global e composição do copolímero foram determinadas por técnicas de gravimetria e cromatografia gasosa, a temperatura do sistema foi mantida constante e igual a 55°C, a composição inicial dos monômeros foi VAc/BuA igual a 85/15, o tempo de residência no reator tubular foi aproximadamente constante e igual a 30 minutos sendo 5 tempos de residência utilizados como tempo total de reação. No caso do reator tanque de mistura foi utilizado uma agitação constante a 200rpm.

Foram desenvolvidas 5 reações (uma batelada, batelada intermitente, continua sem alimentação lateral, continua com 2 alimentações laterais e continua com 3 alimentações laterais³). Os resultados mostraram que, no caso de reações realizadas em batelada, o sistema apresenta uma maior taxa de polimerização em comparação com as reações desenvolvidas no reator tubular e no reator batelada com alimentação intermitente (vide Figuras A.5 e A.6), isto se deve a que existe uma maior quantidade acrilato de butila no meio reacional, este a sua vez possui uma maior taxa de polimerização devido a seu coeficiente de reatividade aumentando rapidamente a conversão global. Entretanto, esta quantidade maior do monômero mais reativo reporta um desvio na composição do copolímero (Figuras A.7 e A.8) e um incremento considerável na temperatura da massa reacional (Figura A.9). Para a reação em regime intermitente os resultados sinalam que a taxa de polimerização é maior em comparação com o reator coluna no início da reação devido ao efeito da dispersão axial atingindo um comportamento similar nos minutos seguintes, isto é devido a que a quantidade de BuA nas ultimas seções do reator tubular é equivalente no reator de batelada intermitente.

³ Alimentação lateral do monômero mais reativo, BuA.

Figura A. 5 – Comparação na evolução da conversão global da reação em batelada (BRVABA) e o reator contínuo sem alimentação (PSC1) em função do tempo espacial.

Figura A. 6 – Comparação na evolução da conversão global da reação em batelada (BRVABA) e a reação em batelada com alimentação intermitente (IBVABA) em função do tempo espacial.

Figura A. 7 – Comparação na evolução da composição do copolímero da reação em batelada (BRVABA) e a reação no reator tubular contínuo sem alimentação lateral (PSPC1) em função do tempo espacial.

Figura A. 8 – Comparação na evolução da composição do copolímero e conversão global da reação em batelada (BRVABA) em relação na reação contínua sem alimentação lateral (PSPC1).

Figura A. 9 – Comparação da evolução da temperatura da massa reacional nas diferentes reações desenvolvidas ao longo do tempo espacial. PSPC2 é a reação contínua com duas alimentações laterais e PSPC3 é a reação contínua com alimentações laterais.

Por outro lado, devido a menor concentração de monômero mais reativo na carga inicial, apresentou-se uma temperatura muito mais constante e próxima do valor desejado do que a reação em batelada. Adicionalmente, em comparação com as reações na coluna, esta foi muito mais elevada. O desvio na composição do copolímero foi maior em relação ao processo contínuo (Figura A.10). Realizada a comparação, permite-se concluir que o reator coluna oferece algumas vantagens sobre os outros sistemas de copolimerização, tais como a capacidade de remoção de calor ao longo do processo devido à alta relação área de troca térmica/volume de meio reacional e atinge razoavelmente a conversão global possibilitando a redução do tempo total de reação. Os perfis de alimentação podem ser adicionalmente otimizados, em conjunto com os perfis de temperatura, de modo a obter melhor uniformidade na composição do copolímero, bem como maior produtividade do processo.

Figura A. 10 – Comparação na evolução da composição do copolímero da reação em batelada com alimentação intermitente (IBVABA) em relação com a reação contínua prevista de quatro alimentações laterais (PSPC4) em função do tempo espacial.

A.3. Conclusões Parciais

Foram investigadas a distribuição dos pesos moleculares ao longo das seções do reator tubular, os resultados mostraram que é possível formar várias distribuições dependendo da alimentação lateral dos monômeros assim como do ATC. Posteriormente, foram realizadas experiências preliminares com a finalidade de testar a capacidade operacional do RCPPP. Os primeiros resultados consistiram em comparar o efeito da alimentação lateral dos monômeros no RCPPP com reações desenvolvidas num reator tanque de mistura em regime batelada e batelada intermitente. Os resultados indicaram que uma alimentação lateral no RCPPP reduz o desvio da composição e possibilita um melhor controle da temperatura.