

WANDEKLÉBIO KENNEDY DA SILVA

MONITORAMENTO EM LINHA E EM TEMPO REAL DO DIÂMETRO  
MÉDIO DAS PARTÍCULAS E DOS TEORES DE NÃO VOLÁTEIS E  
MONÔMERO DURANTE A POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO USANDO  
ESPECTROSCOPIA NIR

SÃO PAULO  
2009

WANDEKLÉBIO KENNEDY DA SILVA

MONITORAMENTO EM LINHA E EM TEMPO REAL DO DIÂMETRO  
MÉDIO DAS PARTÍCULAS E DOS TEORES DE NÃO VOLÁTEIS E  
MONÔMERO DURANTE A POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO USANDO  
ESPECTROSCOPIA NIR

Dissertação apresentada à Escola  
Politécnica da Universidade de São  
Paulo para obtenção do título de  
Mestre em Engenharia.

SÃO PAULO  
2009

WANDEKLÉBIO KENNEDY DA SILVA

MONITORAMENTO EM LINHA E EM TEMPO REAL DO DIÂMETRO  
MÉDIO DAS PARTÍCULAS E DOS TEORES DE NÃO VOLÁTEIS E  
MONÔMERO DURANTE A POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO USANDO  
ESPECTROSCOPIA NIR

Dissertação apresentada à Escola  
Politécnica da Universidade de São  
Paulo para obtenção do título de  
Mestre em Engenharia.

Área de concentração:  
Engenharia Química

Orientador:  
Prof. Dr. Reinaldo Giudici

SÃO PAULO  
2009

**Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.**

**São Paulo, 23 de Abril de 2009**

**Assinatura do autor** \_\_\_\_\_

**Assinatura do orientador** \_\_\_\_\_

## FICHA CATALOGRÁFICA

**Silva, Wandeklébio Kennedy da**

**Monitoramento em linha e em tempo real do diâmetro médio das partículas e dos teores de não voláteis e monômero durante a polimerização em emulsão usando espectroscopia NIR / W.K. da Silva. --ed. rev.-- São Paulo, 2009.**

**106 p.**

**Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.**

**1. Monitoramento 2. Espectroscopia infravermelho 3. Polimerização I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.**

Dedico este trabalho...

À Vanessa (sol que me aquece e amada esposa), a quem tanto me apoiou e soube entender minha ausência em alguns momentos.

Aos meus queridos filhos Verônica e Marcos.

À minha irmã Gal, meu cunhado Piau e aos meus sobrinhos Jennifer e Kaique por me deixarem fazer parte desta família.

À minha mãe, Eunice – in memoriam – Com seu olhar distante, semblante preocupado e sorriso acolhedor... Saudades!

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Reinaldo Giudici, pela oportunidade de realizar este trabalho por sua paciência, compreensão e orientação de forma serena e amigável.

Aos colegas do LSCP (Dennis, Giovane e Wilson) por me ensinarem e me ajudarem na execução dos experimentos e também na discussão dos resultados obtidos.

Aos colegas da secretaria de engenharia química (Alexandre, Elisete e Graça) por todo carinho e ajuda.

À BASF - DEMARCHI e seus colaboradores pelo apoio a este trabalho em especial:

- À Zrinca, pela ajuda técnica e discussão sobre o assunto.
- Aos Srs. Marcelo L. e Wagner M., pela doação do monômero utilizado neste trabalho.
- Aos colegas William e Cibele, pelo apoio e ajuda no que foi possível.
- À Arlette e Sandra, pelo apoio, compreensão e flexibilidade no meu horário de trabalho quando possível.

À Escola Politécnica da USP, pela oportunidade na realização deste trabalho e do curso de mestrado.

A minha igualmente família Sandra, Marcos e Daniel pelo incentivo e pela ajuda no que foi possível antes e durante este trabalho.

Aos meus grandes amigos, que sempre me apoiaram e estiveram por perto me dando forças, Carlos, Carla, Chiquinho, Elaine, Welington, Rosilda e Uerton.

E a todos os outros que me apoiaram e contribuíram para realização e conclusão deste trabalho.

“Um pouco de ciência nos afasta de Deus. Muito, nos aproxima.”  
(Louis Pasteur)

## RESUMO

A técnica de polimerização em emulsão tem sido usada cada vez mais na indústria de tintas, resinas, plásticos, entre outros. Esse crescimento se deve as razões ambientais (uma vez que se utiliza água como fase contínua desta reação), também a versatilidade e a capacidade de produzir látex com diferentes propriedades para diferentes aplicações. Polímeros em emulsão são “produtos por processo”, isto é, suas propriedades são definidas durante a polimerização. Por isso, é importante o adequado monitoramento da reação de modo a permitir o controle das propriedades desejadas. A técnica de espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIR), combinada com o uso de fibras óticas, é muito promissora para o monitoramento multivariável, em linha e em tempo real do processo de polimerização.

O objetivo deste trabalho foi o de estudar o uso de espectroscopia NIR para o monitoramento em linha e em tempo real das concentrações de monômero e de não-voláteis (conhecido também como teor de sólidos) e da evolução do tamanho médio das partículas de látex ( $D_p$ ) durante a reação de polimerização em emulsão de metacrilato de metila (MMA), em escala de laboratório e processo semi-batelada. Os modelos de calibração para estas variáveis foram obtidos experimentalmente empregando o método de regressão por mínimos quadrados parciais, PLS.

Os resultados obtidos confirmaram algumas regiões espectrais do NIR indicadas em literatura como sendo adequadas na predição de monômero e  $D_p$  e revelaram comportamentos espectrais ainda não explicados na região entre  $10.475$  e  $13.000\text{ cm}^{-1}$ , relacionados às variações no tamanho das partículas. Os resultados mostram também que é possível monitorar em linha e em tempo real a evolução do  $D_p$  e dos teores de monômero (MMA) e de não voláteis, simultaneamente em um único instrumento, utilizando modelos de calibração com bandas espectrais e pré-tratamentos distintos.

**Palavras chave:** monitoramento, polimerização em emulsão, MMA, partícula, NIR, não voláteis, monômero, PLS.



## ABSTRACT

Emulsion polymerization is a largely and increasingly used technique in industrial production of paints, resins, plastics among others. This increase is due to environmental reasons (since water, rather than organic solvents is used as dispersing medium), as well as to the versatility and capacity of producing products with different properties for different applications. Emulsion polymers are “products by process”, i.e., the properties are mainly defined during the polymerization process. Thus, the adequate process monitoring is important for achieving the target properties. The NIR spectroscopy combined with optical fibers is a promising technique for the task of multivariable, real-time, in-line monitoring of polymerization processes.

The aim of this work is the study of use of NIR spectroscopy for in-line, real time monitoring of the monomer and solids content, as well as the evolution of average size of the polymer particles ( $D_p$ ), during semi-batch emulsion polymerization of methyl methacrylate in laboratory reactor. The calibration models for each of the monitored variables were obtained by applying the partial least squares regression method (PLS).

The results confirmed that some NIR spectral ranges recommended in the literature are appropriate for the prediction of monomer content and  $D_p$ , and that there are spectral behaviors not yet explained in the region between  $10475$  and  $13000\text{cm}^{-1}$ . The results also show that the in-line, the changes in  $D_p$ , monomer and polymer content can be simultaneously monitored in-line and in real time by NIR spectroscopy by using calibration models based on adequate spectral regions and distinct data pretreatments.

**Keywords:** monitoring, emulsion polymerization; MMA, particle, NIR, non-volatile, monomer, PLS.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1** – Resumo da classificação dos tipos de reação e técnicas de polimerização..... 25
- Figura 2.2** – Etapas de polimerização em emulsão de Harkins. (Fonte: GIUDICI; SAYER,2004)..... 27
- Figura 2.3** – Esquema de formação e crescimento de partículas de látex incluindo nucleação homogênea e micelar. (fonte: COEN et al., 2004)..... 29
- Figura 2.4** – Aplicação da equação de Smith-Ewart para  $K = 0,37$  e  $K = 0,53$ . Com alta taxa de iniciação e alta concentração de emulsificante. (fonte: FITCH, 1983)..... 31
- Figura 2.5** – Comportamentos A, B, C e D da DTP de látex em relação às concentrações de iniciador e emulsificantes. **A** – Com alta taxa de iniciação e alta concentração de emulsificante. **B** – Com baixa taxa de iniciação e alta concentração de emulsificante. **C** – Com alta taxa de iniciação e baixíssima concentração de emulsificante. **D** – De média a alta taxa de iniciação e baixa concentração inicial de emulsificante adicionando posteriormente uma alta concentração de emulsificante. (fonte: FITCH,1983)..... 32
- Figura 2.6** – O contorno em vermelho (do espectro eletromagnético) indica a região do infravermelho que é dividida em três partes. figura adaptada. (fonte: [http://www.antonine-education.co.uk/physics\\_gcse/Unit\\_1/Topic\\_5/em\\_spectrum.jpg](http://www.antonine-education.co.uk/physics_gcse/Unit_1/Topic_5/em_spectrum.jpg) acesso em: 25 / Março / 2008)..... 33
- Figura 2.7** – Tipos de vibrações: simétrica e assimétrica..... 35
- Figura 2.8** – Tipos de vibrações de deformação angular: balanço, tesoura, sacudida e torção o sinal de: + indica movimento para fora da página o sinal de: – indica movimento para dentro da página. (fonte: SKOOG *et al.* (2002) apud ARAUJO, 2007)..... 35
- Figura 2.9** – Uma matriz de dados de tamanho  $I \times K$  é reduzida para matrizes menores de tamanho  $I \times A$  e  $A \times K$  ( $A \ll$  menor ( $I, K$ )) que são mais fáceis para

interpretar e entender todas as informações relevantes. Ruídos e outras perturbações são deixados na matriz de tamanho $I \times K$ . Um nome geral para os dados reduzidos é: variáveis latentes. (fonte: GELADI,2003).....	40
<b>Figura 2.10</b> – A calibração é usada para ajustar um vetor do coeficiente de regressão $\mathbf{b}$ que funciona bem em um conjunto de calibração com $I$ objetos. $\mathbf{b}$ pode ser usado com $j$ espectro em um conjunto de teste $\mathbf{X}_{\text{test}}$ para calcular valores preditos $\mathbf{y}_{\text{pre}}$ . (fonte: GELADI,2003). .....	43
<b>Figura 3.1</b> – Verifica-se que no caso de tensoativos aniônicos ocorre a formação de dupla carga elétrica ao redor da partícula, sendo que a camada externa de uma partícula exerce repulsão sobre a outra partícula vizinha porque apresentam carga de mesma natureza (+ ou -). Os tensoativos não iônicos mantêm suas porções de cadeia longa orientadas para o lado externo das partículas – o efeito estérico não permite aproximação entre elas (fonte: SILVA et al., 2003).....	49
<b>Figura 3.2</b> – Esquema e aparelhagem do reator A utilizado nas polimerizações.....	51
<b>Figura 3.3</b> – Esquema e aparelhagem do reator B utilizado nas polimerizações.....	53
<b>Figura 3.4</b> – Esquema do equipamento de espalhamento de luz – Coulter N4 Plus.....	55
<b>Figura 3.5</b> – Evolução das propriedades dos lotes usados nos modelos de calibração (azul) e também do lote usado na validação externa (verde).....	64
<b>Figura 3.6</b> – Espectros obtidos in-line durante a polimerização do lote J, mensurados no intervalo de 20 segundos. O espectro vermelho (J 109) é certamente um erro experimental.....	65
<b>Figura 4.1</b> – Espectros da água, do monômero MMA e do látex (no fim da reação com $D_p$ de aproximadamente 250nm), após suavização (smoothing) em 25 pontos e correção da linha base (rubberband correction) em 64 pontos.....	70
<b>Figura 4.2</b> – Espectros da mistura de água com o monômero MMA durante a adição (sob agitação) de água em MMA, (A) após suavização (smoothing) em 25	

- pontos e **(B)** aplicando também a correção da linha base (rubberband correction) em 64 pontos.....72
- Figura 4.3** – Espectros de látex no início de uma polimerização em emulsão, a seta indica a queda da concentração de monômero evidenciada na banda  $6169\text{ cm}^{-1}$ . ..... 73
- Figura 4.4** – O teor de [NV] aumenta na direção da seta vista em **(a)** acompanhando os espectros de amostras do mesmo lote em etapas diferentes de polimerização, com pré-tratamentos nos espectros: original **(a)**, após 1ª derivada **(b)** e após 2ª derivada **(c)**..... 74
- Figura 4.5** – A evolução do teor de [NV] não é visível nos espectros originais **(a)**, mas é visível nos espectros após 1º derivada **(b)** e após 2º derivada **(c)**..... 75
- Figura 4.6** – Espectros da amostra de látex durante a diluição com água. Observamos a diminuição da concentração de [NV] na direção da seta vista em **(a)**, nos espectros originais **(a)**, após a 1ª derivada **(b)** e após a 2ª derivada **(c)**..... 76
- Figura 4.7** – Espectros de uma amostra de látex durante diluição com água. A evolução do teor [NV] não é visível nos espectros originais **(a)**, mas é visível nos espectros após a 1ª derivada **(b)** e após a 2ª derivada **(c)**..... 77
- Figura 4.8** – A seta indica a direção (para baixo) do aumento do diâmetro das partículas de látex durante a polimerização em emulsão do lote H.....79
- Figura 4.9** – A seta indica a direção (para cima) do aumento do diâmetro das partículas de látex durante (etapas selecionadas) da polimerização em emulsão do lote L..... 79
- Figura 4.10** – As setas indicam a direção do aumento do diâmetro das partículas durante a polimerização em emulsão do lote L. Nota-se na figura **(a)** que a direção do aumento das partículas está para cima. Em **(b)** uma mudança de direção para baixo. E em **(c)** a direção está para cima em relação à fase cinza e para baixo em relação à fase roxa. Informações de algumas concentrações para cada fase, ver figura **(a)**..... 80
- Figura 4.11** – Predição e parâmetros do modelo **dp A**..... 84

<b>Figura 4.12</b> – Predição e parâmetros do modelo <b>dp A2</b> .....	85
<b>Figura 4.13</b> – Predição e parâmetros do modelo <b>dB</b> .....	86
<b>Figura 4.14</b> – Predição e parâmetros do modelo <b>dp B2</b> .....	87
<b>Figura 4.15</b> – Predição e parâmetros do modelo <b>dp C</b> .....	88
<b>Figura 4.16</b> – Predição de [M] e parâmetros do modelo <b>NVeM A</b> .....	91
<b>Figura 4.17</b> – Predição de [M] e parâmetros do modelo <b>NVeM B</b> .....	92
<b>Figura 4.18</b> – Predição de [M] e parâmetros do modelo <b>NVeM C</b> .....	93
<b>Figura 4.19</b> – Predição de [NV] e parâmetros do modelo <b>NVeM A</b> .....	94
<b>Figura 4.20</b> – Predição de [NV] e parâmetros do modelo <b>NVeM B</b> .....	95
<b>Figura 4.21</b> – Predição de [NV] e parâmetros do modelo <b>NVeM C</b> .....	96

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2.1</b> – Regiões do Infravermelho.....	33
<b>Tabela 2.2</b> – Uso da técnica NIR na predição de propriedades durante polimerizações.....	39
<b>Tabela 3.1</b> – Propriedades do MMA e Poli(MMA).....	48
<b>Tabela 3.2</b> – Propriedades dos emulsificantes.....	49
<b>Tabela 3.3</b> – Formula do lote G .....	57
<b>Tabela 3.4</b> – Amostras do lote G com seus respectivos instantes de amostragem.....	58
<b>Tabela 3.5</b> – Formula do lote H .....	58
<b>Tabela 3.6</b> – Amostras do lote H com seus respectivos instantes de amostragem.....	58
<b>Tabela 3.7</b> – Formula do lote J .....	60
<b>Tabela 3.8</b> – Formula do lote K .....	60
<b>Tabela 3.9</b> – Formula do lote L .....	61
<b>Tabela 3.10</b> – Amostras do lote J com seus respectivos instantes de amostragem.....	61
<b>Tabela 3.11</b> – Amostras do lote K com seus respectivos instantes de amostragem.....	61
<b>Tabela 3.12</b> – Amostras do lote L com seus respectivos instantes de amostragem.....	61
<b>Tabela 4.1</b> – parâmetros dos modelos de calibração.....	81
<b>Tabela 4.2</b> – Resultados de (RMSECV) e ( $R^2$ ) obtidos na validação dos modelos.....	82
<b>Tabela 4.3</b> – Faixas de propriedades utilizadas na calibração dos modelos (azul) e faixas de propriedades utilizadas na validação externa dos modelos (verde).....	82

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

### SÍMBOLOS

[M]	Concentração de monômero (g / g de látex)
[NV]	Concentração de não voláteis (g / g de látex)
[P]	Concentração de polímero (g / g de látex)
[X]	Conversão (%)
$a_s$	Área facial ocupada por uma molécula de emulsificante
b	Fração de radicais livres na fase aquosa
CMC	Concentração micelar crítica do emulsificante (g/L)
Dp	Diâmetro médio de partículas (nm)
FM	Frações de monômero
FP	Frações de polímero
FS	Fração de sólidos
FSnp	Sólidos não polimerizáveis
I	Iniciador
K	Constante com o valor de 0,53 para capturas puramente micelar e com valor de 0,37 se as capturas são feitas também por novas partículas
ki	Constante cinética de iniciação
kp	Constante cinética de propagação
ktc	Constante cinética de terminação por combinação
ktd	Constante cinética de terminação por desproporcionamento
m	Taxa do aumento do volume das partículas
M	Monômero
Mw	Molecular weight (massa molecular média)
mT	Massa total da receita
mSnp	Massa de sólidos não polimerizáveis da receita.
N ou Np	Número de partículas
NRPP	Número de radicais por partículas

PRESS	Prediction Error Sum of Squares (soma dos quadrados dos erros de previsão)
R <sup>•</sup>	Radicais livres
R <sub>c</sub>	Taxa de captura de radicais por partículas,
R <sub>f</sub>	Taxa de coagulação
R <sub>i</sub>	Taxa de iniciação
RMSECV	Root mean square error of cross – validation (raiz do erro médio quadrático obtido pela validação cruzada)
S	Quantidade de emulsificante usado na fórmula
X <sub>global</sub>	Conversão global de monômero (%)

## ABREVIATURAS

AdAn	Adição aniônica
AdRL	Adição de radicais livres
AV	Acetato de vinila
BuA	Acrilato de butila
DTP	Distribuição de tamanho de partículas
GAM	Generalized Additive Model (Modelo Aditivo Generalizado)
IR	Infrared (Infravermelho)
LSS	Lauril sulfato de sódio
MLR	Multiple linear regression (regressão linear múltipla)
MMA	Methyl methacrylate (metacrilato de metila)
NaPS	Persulfato de sódio
NIR	Near infrared (infravermelho próximo)
PCA	Principal component analysis (análise por componentes principais)
PCR	Principal component regression (regressão por componentes principais)
PLS	Partial Least Squares Quadrados (Mínimos Quadrados Parciais)
VL	Variáveis Latentes



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>18</b>
1.1 OBJETIVO.....	21
1.2 MOTIVAÇÃO E JUSTIFICATIVAS.....	21
1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO.....	22
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>23</b>
2.1 INTRODUÇÃO.....	23
2.2 POLÍMEROS.....	23
2.2.1 Polimerização em emulsão.....	26
2.2.2 Mecanismos e reações de formação de partículas de látex.....	26
2.2.3 Controle da Distribuição de Tamanho de Partículas de látex (DTP).....	30
2.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (IV).....	33
2.3.1 Espectroscopia no infravermelho próximo (NIR).....	34
2.3.2 Aplicações usando espectroscopia (NIR) em monitoramento.....	36
2.4 CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA.....	39
2.4.1 Regressão Linear Múltipla (MLR).....	43
2.4.2 Regressão em Componentes Principais (PCR).....	44
2.4.3 Técnica de análise por mínimos quadrados parciais (PLS).....	45
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>47</b>
3.1 MATÉRIAS – PRIMAS.....	47
3.2 EQUIPAMENTOS.....	50
3.2.1 Reatores.....	50
3.2.2 Espectrofotômetro de infravermelho Próximo (NIR).....	53
3.2.3 Espalhamento de Luz – Coulter N4 Plus.....	54

3.3 METODOLOGIA DOS ENSAIOS EXPERIMENTAIS DE POLIMERIZAÇÃO.....	55
3.3.1 Polimerizações em emulsão usando o reator A.....	56
3.3.2 Polimerizações em emulsão usando o reator B.....	59
3.4 MÉTODOS ANALÍTICOS.....	62
3.4.1 Determinação de tamanho médio de partículas.....	62
3.4.2 Obtenção de espectro – NIR.....	62
3.4.3 Análise gravimétrica para determinação das [NV] e [M].....	62
3.5 TRATAMENTO DE DADOS.....	64
3.5.1 Métodos estatísticos para aprimorar modelos de calibração.....	65
3.5.2 Critérios aplicados na escolha dos modelos de calibração .....	68
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>69</b>
4.1 ESPECTROS.....	69
4.1.1 Efeito da concentração do monômero MMA no espectro.....	71
4.1.2 Efeito da concentração de não voláteis [NV] no espectro.....	73
4.1.3 Efeito da evolução das partículas de látex no espectro.....	78
4.2 MODELOS DE CALIBRAÇÃO NIR.....	81
4.2.1 Parâmetros dos modelos.....	81
4.2.2 Validação interna e externa .....	82
<b>5. CONCLUSÃO.....</b>	<b>99</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>100</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A polimerização em emulsão é um importante processo que foi desenvolvido inicialmente através de intensivas pesquisas focadas em alternativas sintéticas para substituição da borracha de látex natural durante a segunda guerra mundial. Atualmente, a polimerização em emulsão é a base para um amplo campo da indústria mundial que continua a expandir, principalmente através da versatilidade das reações e da notável possibilidade de se controlar as propriedades dos polímeros de látex produzidos. A diversidade de aplicações da polimerização em emulsão é evidente em toda extensão de produtos que inclui: borrachas sintéticas, plásticos, tintas, adesivos, ceras, aditivos, intermediários de medicamentos e outros.

Os polímeros em emulsão derivados de monômeros acrílicos constituem a família mais diversa em composições e versatilidade da vasta classe dos polímeros em emulsão comercialmente. Homopolímeros de metacrilato de metila (MMA) e estireno têm temperaturas de transição vítrea similares e a seleção de um sobre o outro em um copolímero pode ser baseado tanto no preço e disponibilidade como nas contribuições de propriedades específicas (LOVELL; EL-AASSER, 1997).

Polímeros em emulsão são “produtos de processo” cujas principais propriedades são determinadas durante a polimerização. Em outras palavras as diferentes particularidades dos processos têm grande contribuição na formação do polímero desejado, e nas suas propriedades. O desenvolvimento desses processos tem permitido produzir polímeros com propriedades únicas atendendo as responsabilidades ambientais e regulamentações governamentais ao substituir sistemas base-solvente por produtos base-água (ASUA, 2004).

Nos processos industriais de polimerização objetiva-se que a operação seja econômica e segura, com alta produtividade e produzindo produtos com as propriedades adequadas para a utilização desejada. Novos desenvolvimentos de sensores baseados

em fibras ópticas abrem a possibilidade de se implementar medições em linha e remotas, que podem fornecer em tempo real o monitoramento de processos de polimerização. Dentre as técnicas com estas características, destacam-se a espectroscopia na região do infravermelho próximo e médio (FT-NIR, FT-MIR), Raman, fluorescência, refletância ultravioleta.

O estudo na região do infravermelho próximo (NIR) não é novo. Em 1800, Herschel foi o primeiro a observar a radiação além da parcela vermelha do espectro visível que poderia ser detectado por meio de uma placa fotográfica. Isso não foi útil até 1881, quando Abney e Festing mediram fotograficamente o primeiro espectro NIR na faixa de comprimentos de onda de 700 a 1200nm. No período de 1955 a 1965, a técnica NIR foi reconhecida para análises quantitativas e os primeiros trabalhos foram publicados por Wilbur Kaye e pela equipe liderada por Karl Norris. Uma das mais importantes descobertas foi que o espectro da refletância de amostras biológicas opacas como folhas (BUTLER e NORRIS, 1960; NORRIS e BUTLER, 1961) e grãos (MASSIE e NORRIS, 1965) poderia ser obtido.

Os instrumentos que operam na região do NIR requerem uma calibração antes de serem usados para medição quantitativa. Uma variedade de métodos de calibração está em uso buscando de várias formas superar as mesmas dificuldades básicas. Os principais problemas estão na complexidade de natureza do espectro na região do NIR, em que os picos de interesse estão quase certamente sobrepostos por um ou mais picos, gerando interferências, bandas largas e espalhadas (ao contrário de picos estreitos bem definidos) (OSBORNE; FEARN, 1986).

Dentre as características mais significativas dos métodos analíticos resultantes do uso da espectroscopia NIR, destacam-se os fatos de que a medição pode ser feita de forma rápida (um minuto ou menos por medição), não destrutiva, não invasiva, com alta penetração da radiação do raio da sonda, apropriada para uso em linha, aplicação quase universal (qualquer molécula contendo ligações de C-H, N-H, ou OH), com mínima necessidade de preparação da amostra. Regressão por componentes principais

(PCR) e Regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) podem ser consideradas técnicas padrão de calibração para espectroscopia NIR (PASQUINI, 2003).

O método PLS vem ganhando importância em muitos campos da química analítica, física, química clínica e no controle de processos industriais. O trabalho pioneiro em PLS foi feito no fim da década de 60 por H. Wold com aplicação no campo de economia. O uso do método PLS para aplicações químicas foi originado pelos grupos de S. Wold e H. Martens no fim da década de 70 após uma aplicação inicial por Kowalski et al. (GELADI; KOWALSKI, 1986).

Através da espectroscopia NIR, e fazendo uso das informações contidas no espectro, é possível monitorar simultaneamente diferentes variáveis (teores dos monômeros, teor de polímero, etc.) com um único instrumento. Além das informações de natureza química, há trabalhos na literatura que mostram que em sistemas heterogêneos, as variáveis de natureza física, tais como o tamanho das partículas e a concentração das partículas no meio, afetam os espectros (GOSSSEN et al., 1993; SANTOS et al., 1998, 1999; VIEIRA et al., 2001; REIS et al., 2003, 2004, 2007). Dessa forma, incluindo estas informações nos modelos de calibração, é possível utilizar a espectroscopia NIR para monitorar simultaneamente não apenas as mudanças químicas que ocorrem durante o processo, mas também as mudanças físicas. Isto torna ainda mais rico o potencial desta técnica para monitoramento simultâneo e multi-propósito. Isto é particularmente importante no caso dos processos de polimerização em emulsão, pois nestes processos o tamanho das partículas de polímero está relacionado não apenas à qualidade do produto final, mas também afeta a cinética (e portanto a produtividade) do processo de polimerização.

## 1.1 OBJETIVO

O objetivo principal deste trabalho foi o de estudar o monitoramento em linha e em tempo real da evolução do diâmetro médio das partículas de látex, dos teores de não-voláteis (“polímero”) e de monômero durante a homopolimerização em emulsão de metacrilato de metila (MMA), aplicando o método de espectroscopia NIR. O desenvolvimento deste estudo visou não apenas a confirmação de observações já existentes na literatura referente ao monitoramento em linha de polimerizações em emulsão, com especial atenção ao tamanho das partículas, como também a apresentação de novos dados e resultados de monitoramento multivariável de polimerização em emulsão de MMA utilizando a espectroscopia NIR.

## 1.2 MOTIVAÇÃO E JUSTIFICATIVA

Muitos esforços têm sido efetivados para o desenvolvimento de técnicas em linha de tamanho de partículas em meio heterogêneos. Contudo, a maioria dessas investigações está relacionada a sistemas diluídos ou em ausência de reação química (CLIFFORD et al., 1993; CHATZI et al., 1997; LIU et al., 1997; POPP et al., 1998). A conjugação entre medidas em linha de tamanho de partículas com reação química permanece ainda como um obstáculo a ser superado (SANTOS et al., 1999). O obstáculo está em separar as variações causadas pelas reações químicas (por exemplo, a reação de polimerização) das variações causadas pelos fenômenos físicos (por exemplo, a evolução das partículas) durante a calibração do modelo.

A caracterização e controle de tamanhos de partículas em polimerizações heterogêneas são importantes por muitas razões. Em alguns sistemas, assim como polimerizações em emulsão, as dinâmicas no consumo de monômeros e de distribuição de tamanho de partículas (DTP) estão fortemente ligadas (SANTOS et al., 1998).

Nos casos dos processos de polimerizações em emulsão e suspensão, uma calibração representativa de um conjunto de dados representa mais do que uma simples faixa de concentração de espécies que absorvem ou dispersam a luz, devido à alta complexidade do meio heterogêneo. Assim, os conjuntos de dados para a adequada calibração do modelo, para reações realizadas em meio disperso, devem incluir estágios diferentes das reações, presença de gotas de monômeros, partículas de polímeros inchadas por monômero, distribuições de tamanho de partículas diferentes, assim como, a faixa da concentração de monômeros/polímero e a distribuição do peso molecular do polímero. Todas essas propriedades afetam absorção da luz, assim como, a dispersão da luz e, a princípio, poderiam ser estimados por espectroscopias Raman e NIR (REIS et al., 2007).

### 1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

A presente dissertação encontra-se assim estruturada:

- No Capítulo 2, de revisão bibliográfica, são apresentados os aspectos básicos relacionados ao tema deste trabalho e as informações correspondentes encontradas na literatura.
- No Capítulo 3 são descritos os equipamentos e materiais utilizados no trabalho experimental, bem como a metodologia experimental e de tratamento dos dados.
- No Capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos referentes ao monitoramento com NIR de diferentes variáveis do processo de polimerização em emulsão, e a discussão destes resultados.
- Finalmente, no Capítulo 5 as principais conclusões do trabalho são sumarizadas e são sugeridas recomendações para estudos futuros no tema.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 INTRODUÇÃO

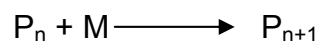
Neste capítulo estão apresentados de forma sucinta, os assuntos de base e de interesse para o trabalho (polímeros, polimerização em emulsão e seus mecanismos de reação, espectroscopia NIR, métodos quimiométricos de calibração multivariada) e os principais trabalhos encontrados na literatura que tenham relação mais próxima com o tema desta dissertação.

### 2.2 POLÍMEROS

Os polímeros são compostos químicos de alto peso molecular obtidos pela reação denominada polimerização através das quais compostos químicos de baixo peso molecular (monômeros) reagem entre si para formar as macromoléculas. Como consequência deste tipo de reação, a estrutura da macromolécula é constituída pela repetição de unidades estruturais ligadas entre si.

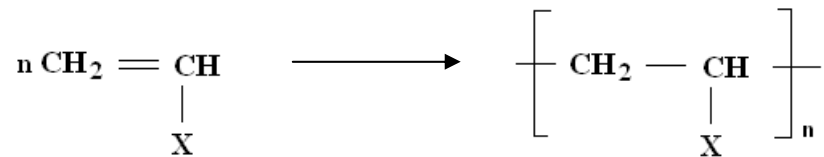
Os principais tipos de reações de polimerização, quanto ao mecanismo de crescimento da cadeia de polímero, são:

A) Polimerização por adição (conhecida também como polimerização em cadeia ou “chain-growth”), na qual a reação responsável pelo crescimento da macromolécula pode ser descrita como:



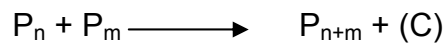


onde  $P_n$  representa o polímero com tamanho (ou grau de polimerização)  $n$ , ou seja com  $n$  unidades estruturais, e  $M$  representa o monômero, tipicamente um monômero do tipo vinílico, por exemplo:

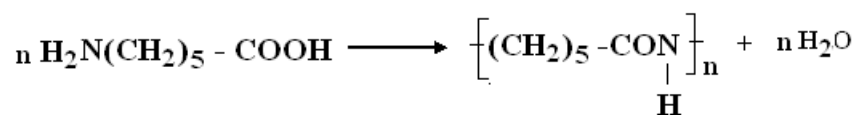


Neste tipo de polimerização, a cadeia polimérica ativa, em crescimento, pode ser um radical livre, um carbocátion ou um carbânion, ou ainda um complexo de coordenação.

B) Polimerização por condensação (também conhecida como polimerização por etapas ou “step-growth”), na qual a reação responsável pelo crescimento da cadeia polimérica pode ser descrita genericamente na forma:

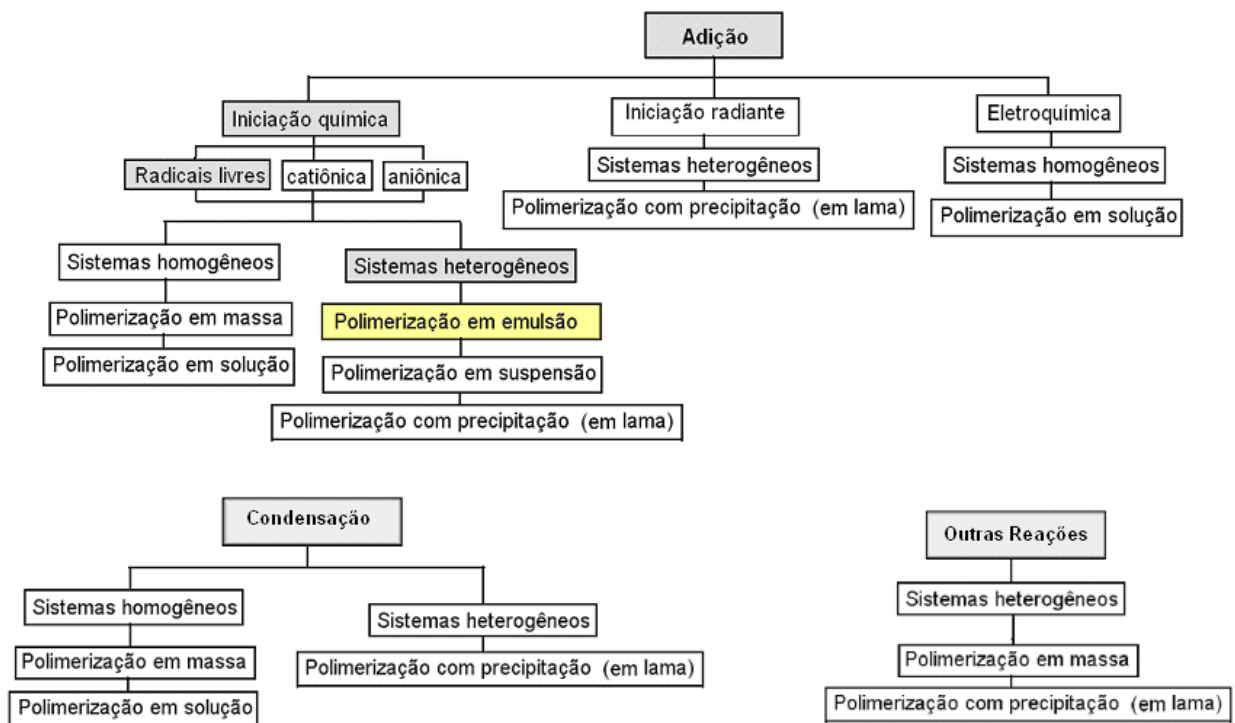


A polimerização por condensação em geral através da reação entre diferentes grupos funcionais presentes nas extremidades das cadeias (tanto nos monômeros como nos polímeros). Por exemplo, se os grupos funcionais são ácido carboxílico e álcool, a junção entre as cadeias formará ligações éster, e o polímero formado será um poliéster. Exemplo: homopolimerização do ácido amino-capróico:



É comum a formação de moléculas pequenas (p. ex., água, no caso da formação de poliésteres), que em geral precisam ser retiradas do meio reacional para deslocar o equilíbrio no sentido da formação de polímeros de maior peso molecular.

Tanto em polimerização por adição quanto por condensação é comum a obtenção de homopolímeros (usando apenas um monômero) ou de copolímeros (usando dois ou mais monômeros). Estes dois tipos de mecanismos podem ser realizados de diferentes formas, as chamadas técnicas ou processos de polimerização: em massa, em solução, em suspensão, em emulsão, etc. (FAZENDA, 1995; MANO et al., 2004). Diferentes técnicas ou processos de polimerização estão ilustrados na figura 2.1.



**Figura 2.1** – Resumo da classificação dos tipos de reação e técnicas de polimerização.

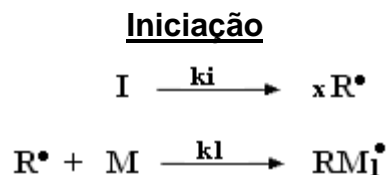
### 2.2.1 Polimerização em emulsão

Polimerização em emulsão é a maneira mais comum de produzir polímeros na forma de emulsão (ou látex). Os ingredientes típicos de uma receita de polimerização em emulsão são: água, monômero de baixa solubilidade em água (por exemplo, estireno), iniciador solúvel em água (por exemplo, persulfatos) e emulsificante.

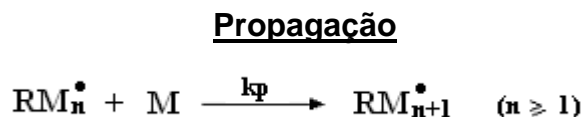
No início, uma nova fase se forma rapidamente: um colóide polimérico, compondo uma discreta fase de partículas de látex estáveis coloidalmente, dispersa em uma fase aquosa contínua. Virtualmente toda polimerização ocorre no interior desses nanoreatores. No fim da reação, estes nanoreatores estão tipicamente com tamanho de:  $\sim 10^2$  nm cada, contendo muitas cadeias poliméricas (COEN et al., 2004).

### 2.2.2. Mecanismos e reações de formação de partículas de látex

De forma geral a cinética das reações de homopolimerização por mecanismo de radicais livres pode ser escrita da seguinte forma:

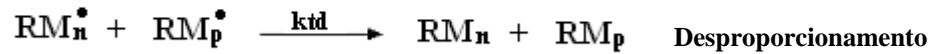
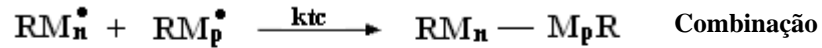


O iniciador (I) é decomposto gerando radicais livres ( $\text{R}^\bullet$ ) que se unem às moléculas de monômeros (M), ( $k_i$ ) é a constante cinética de iniciação.

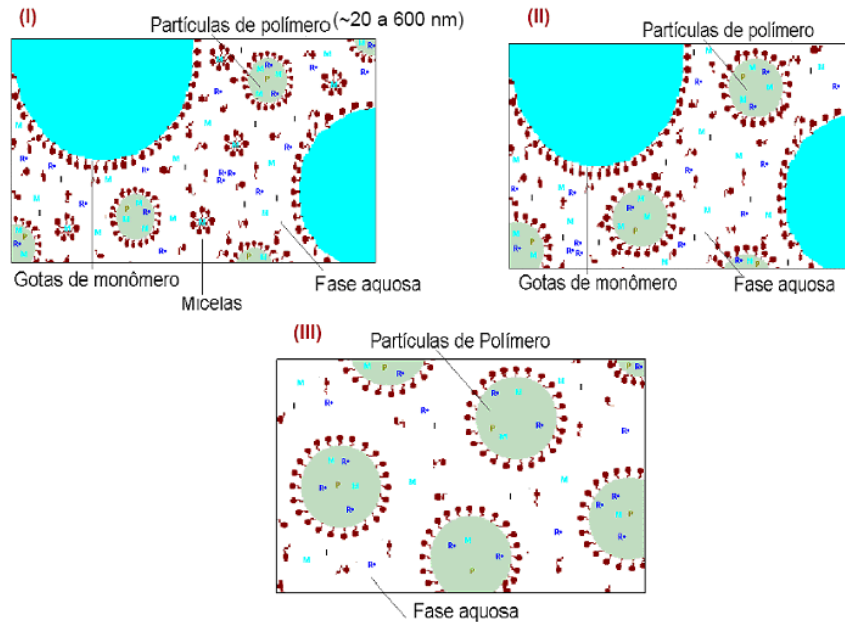


As moléculas de monômero com os radicais ativados unem-se com outras moléculas de monômero sucessivamente, aumentando o tamanho da cadeia ( $k_p$ ) é a constante cinética de propagação.

### Terminação



O radical ativado une-se a outro radical ativado formando uma única molécula desativada, mecanismo conhecido como terminação por combinação ( $k_{tc}$ ) é a constante cinética de terminação por combinação. Outra possibilidade é a transferência de um hidrogênio (H) da cadeia em crescimento para o sítio ativo de outro radical, desativando-o e formando duas moléculas “mortas” com o mesmo tamanho dos radicais originais, mecanismo conhecido como terminação por desproporcionamento ( $k_{td}$ ) é a constante cinética de terminação por desproporcionamento. O mecanismo clássico de polimerização em emulsão, proposto por Harkins em 1945, considera a ocorrência de três intervalos durante uma polimerização em batelada, conforme ilustrado na figura 2.2



**Figura 2.2** – Etapas de polimerização em emulsão de Harkins. (Fonte: GIUDICI; SAYER, 2004).

**Intervalo I**, o sistema é inicialmente composto por gotas de monômero estabilizadas pelo emulsificante, pelas micelas contendo monômero e pela fase aquosa. O iniciador

se decompõe na fase aquosa em radicais livres, que iniciam a propagação na fase aquosa. Estes pequenos radicais oligoméricos entram nas micelas, ou continuam a propagar na fase aquosa até um determinado tamanho crítico, formando novas partículas poliméricas. Este intervalo é marcado pela nucleação de novas partículas e pelo aumento da taxa de reação, justamente pelo crescimento do número de partículas.

**Intervalo II**, quando a nucleação de partículas termina, começa o intervalo II em que estão presentes três fases: a fase aquosa; as gotas de monômero; e as partículas poliméricas. A concentração de monômero nas partículas poliméricas permanece constante, enquanto as partículas crescem devido à propagação no interior destas, pois o monômero vai migrando constantemente das gotas e sendo absorvido pelas partículas. Como a concentração de monômero é constante e o número de partículas não é alterado, a taxa de polimerização permanece constante.

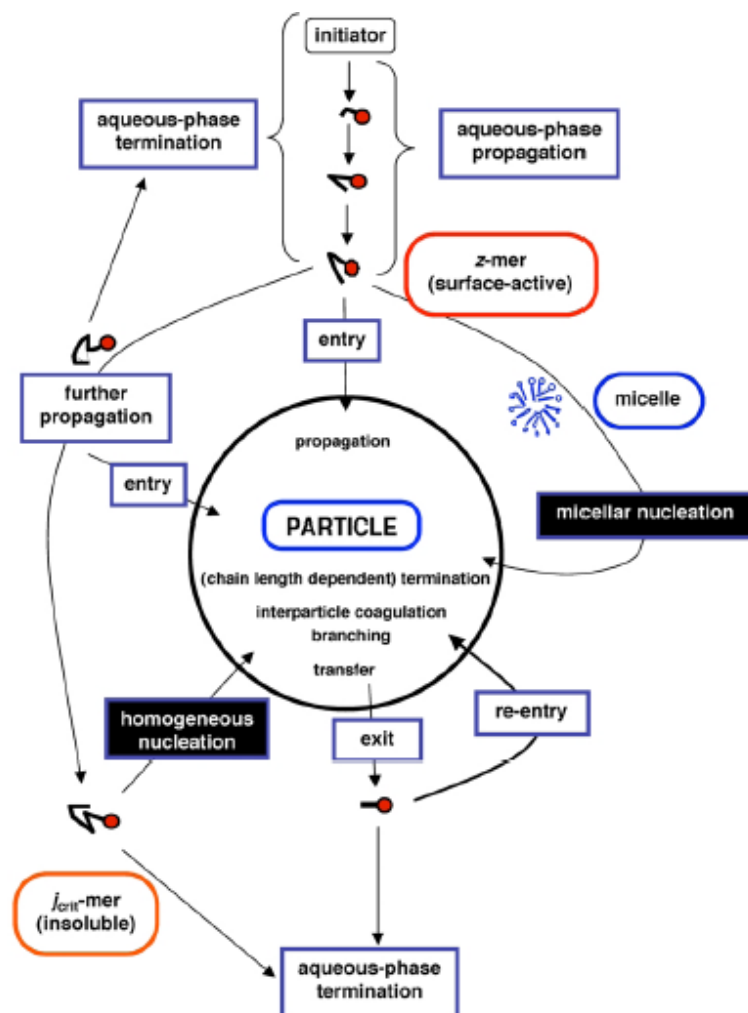
**Intervalo III**, esta é a etapa final da reação. Com o consumo de monômero pela polimerização, as gotas de monômero desaparecem. Somente as partículas poliméricas e a fase aquosa estão presentes neste intervalo, sendo que a maior parte do monômero está inchando as partículas poliméricas. Enquanto a reação prossegue, a concentração de monômero nas partículas diminui, diminuindo também a taxa de reação.

O mecanismo clássico acima descrito considera que a formação de partículas (nucleação) se dá pela entrada de radicais nas micelas, e é chamado de nucleação micelar. Este mecanismo representa adequadamente o comportamento de polimerização de monômeros com muito baixa solubilidade em água, tais como estireno, acrilato de butila, butadieno.

No caso de monômeros com maior solubilidade em fase aquosa, tais como metacrilato de metila e acetato de vinila, a formação de partículas pode ser dar também por outro mecanismo, chamado de nucleação homogênea, no qual os radicais em crescimento na fase aquosa podem crescer até um determinado tamanho crítico, acima do qual precipitariam no meio, dando origem a novas partículas.

Há ainda o mecanismo de nucleação coagulativa, no qual se admite que partículas primárias formadas pela nucleação homogênea se juntariam (coagulação) para formar partículas estáveis.

De forma mais detalhada GILBERT (1995) apresentou um esquema relacionando a formação e o crescimento das partículas de látex. Recentemente COEN et al. (2004) apresentaram uma nova leitura deste esquema conforme figura 2.3.



**Figura 2.3** – Esquema de formação e crescimento de partículas de látex incluindo nucleação homogênea e micelar. (fonte: COEN et al., 2004).

### 2.2.3. Controle da Distribuição de Tamanho de Partículas de látex (DTP)

A DTP de látex é uma propriedade fundamental que pode influenciar a reologia, a secatividade e o equilíbrio do sistema no caso de tintas, vernizes e emulsões em geral.

Segundo FITCH (1983) é possível ilustrar qualitativamente e quantitativamente a relação das concentrações de emulsificante e iniciador com a DTP de látex, com base em considerações teóricas.

A equação 2.1, deduzida por Smith-Ewart, descreve a concentração de partículas de polímero formadas por nucleação micelar:

$$N = K(R_i/\mu)^{0,4}(a_s S)^{0,6} \quad (2.1)$$

onde  $N$  é o número de partículas,  $R_i$  é a taxa de iniciação,  $\mu$  é a taxa do aumento do volume das partículas,  $a_s$  é a área da superfície da partícula ocupada por uma molécula de emulsificante,  $S$  é a concentração de emulsificante usado,  $K$  é uma constante (com o valor de 0,53 para captura de radicais apenas por micelas e de 0,37 se a captura dos radicais pode ser dar por micelas e por partículas poliméricas previamente formadas no sistema).

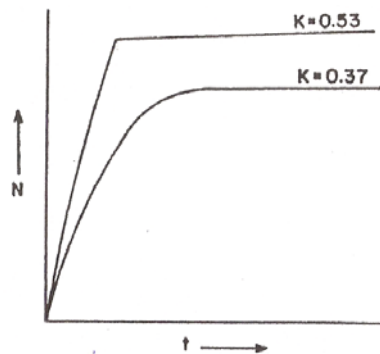
FITCH e TSAI (1971) escreveram a seguinte equação 2.2 que descreve a evolução do número de partículas com o tempo:

$$(dN/dt) = b R_i - R_c - R_f \quad (2.2)$$

onde o número de partículas em relação ao tempo ( $dN/dt$ ) para  $t=0$  (zero) é igual ao produto da fração de radicais livres na fase aquosa ( $b$ ) e da taxa de iniciação, ( $R_i$ ). Após a presença de partículas, alguns dos radicais subsequentes são capturados pelas partículas, obedecendo a uma taxa de captura de radicais por partículas, ( $R_c$ ), que resulta na redução correspondente na taxa de nucleação de novas partículas. A coagulação também ocorre, especialmente quando os tamanhos das partículas são

pequenos e a concentração de emulsificante é baixa. Sob essas circunstâncias a taxa do número de partículas é reduzida pela taxa de coagulação, ( $R_f$ ).

Com base na equação 2.1 de Smith-Ewart considerando alta taxa de iniciação e alta concentração de emulsificante, resulta em um grande número de partículas com diâmetro médio de partículas pequeno e uma distribuição larga conforme figura 2.4. Nota-se ainda que quando usado a constante  $K = 0,37$  o número de partículas é menor, o tamanho médio de partículas é maior e a distribuição é mais larga do que quando usado a constante  $K = 0,53$ . Isso ocorre devido o valor de  $K = 0,53$  considerar a captura de radicais apenas por micelas e o valor de  $K = 0,37$  considerar a captura dos radicais por micelas e por partículas poliméricas já formadas.

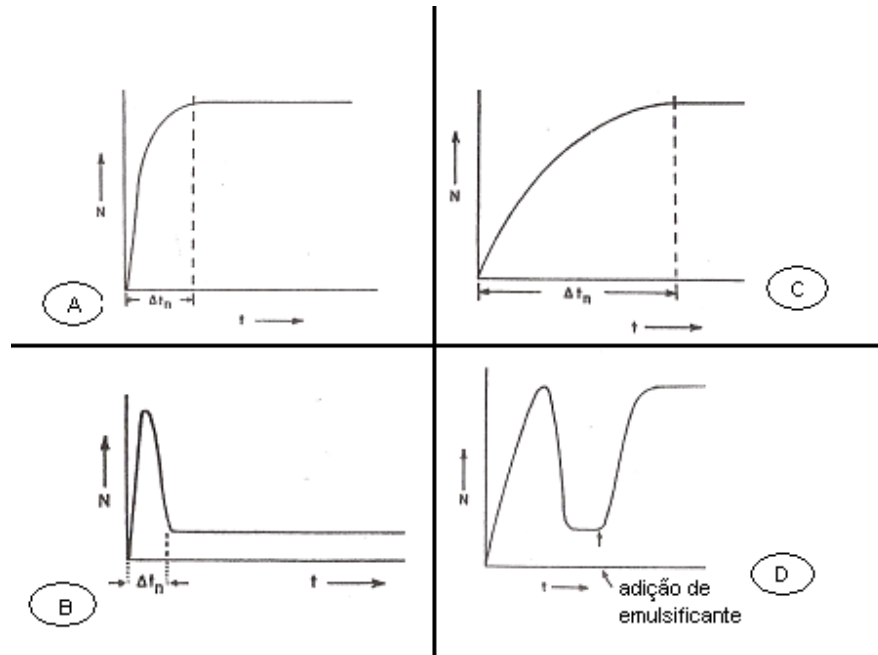


**Figura 2.4** – Aplicação da equação de Smith-Ewart para  $K = 0,37$  e  $K = 0,53$ . Com alta taxa de iniciação e alta concentração de emulsificante. (fonte: FITCH, 1983).

Foram consideradas algumas situações com base na equação de Fitch e Tsai onde são apresentadas quatro destas situações na figura 2.5. Os Comportamentos A, B, C e D da DTP de látex em relação às concentrações de iniciador e emulsificantes. **A** – Com alta taxa de iniciação (alta concentração de iniciador) e alta concentração de emulsificante, resulta em um grande número de partículas com diâmetro médio de partícula pequeno e uma distribuição estreita. **B** – Com baixa taxa de iniciação e alta concentração de emulsificante. Resulta em um grande número de partículas com diâmetro médio de partícula pequeno e uma distribuição larga. **C** – Com alta taxa de iniciação e muito baixa concentração de emulsificante. Resulta em um pequeno número



de partículas com diâmetro médio de partícula grande e uma distribuição estreita. **D** – De média a alta taxa de iniciação e baixa concentração inicial de emulsificante adicionando posteriormente uma alta concentração de emulsificante. Resulta em um grande número de partículas com diâmetro médio de partícula grande e pequeno e uma distribuição bimodal.



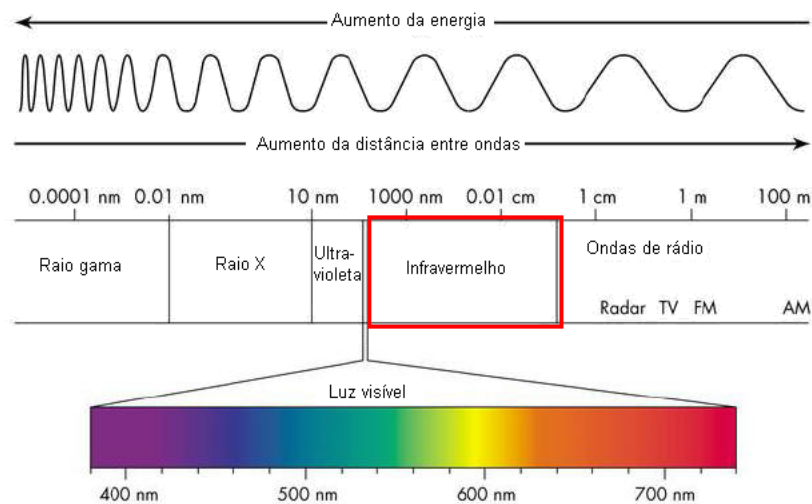
**Figura 2.5** – Comportamentos A, B, C e D da DTP de látex em relação às concentrações de iniciador e emulsificantes. **A** – Com alta taxa de iniciação e alta concentração de emulsificante. **B** – Com baixa taxa de iniciação e alta concentração de emulsificante. **C** – Com alta taxa de iniciação e baixíssima concentração de emulsificante. **D** – De média a alta taxa de iniciação e baixa concentração inicial de emulsificante adicionando posteriormente uma alta concentração de emulsificante. (fonte: FITCH, 1983).

É importante lembrar que para um controle de DTP deve-se considerar também variáveis de processo como velocidade e forma de alimentação, agitação assim como tempo de reação, solubilidade do monômero, Concentração Micelar Crítica do emulsificante (CMC), o tipo de emulsificante, o uso ou não de sementes (partículas de polímeros estáveis) no início da polimerização.

## 2.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (IV)

A espectroscopia de infravermelho é um tipo de espectroscopia que usa a região do infravermelho, (IR) (do inglês infrared), do espectro eletromagnético apresentado na figura 2.6.

A região do IR é dividida em três partes: infravermelho próximo (NIR), médio (MIR) e distante, (FIR) (do inglês “Near, Middle and Far infrared”), cujas faixas de comprimento e número de ondas estão detalhados na tabela 2.1 (OSBORNE, 1986).



**Figura 2.6** – O contorno em vermelho (do espectro eletromagnético) indica a região do infravermelho que é dividida em três partes, figura adaptada. (fonte: [http://www.antonine-education.co.uk/physics\\_gcse/Unit\\_1/Topic\\_5/em\\_spectrum.jpg](http://www.antonine-education.co.uk/physics_gcse/Unit_1/Topic_5/em_spectrum.jpg) acesso em: 25 / Março / 2008).

**Tabela 2.1** – Regiões do Infravermelho.

Região	Transições características	Comprimento de ondas (nm)	Número de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ )
Infravermelho próximo	Sobretons / Combinações	700 - 2500	14300 - 4000
Infravermelho médio	Vibrações fundamentais	2500 - $5 \times 10^4$	4000 - 200
Infravermelho distante	Rotações	$5 \times 10^4$ - $10^6$	200 - 10

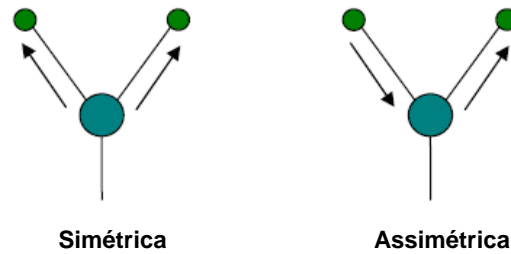
### 2.3.1. Espectroscopia no infravermelho próximo (NIR)

A técnica de espectroscopia NIR está fundamentada na absorção de radiação, num determinado comprimento de onda ou frequência de vibração, por moléculas orgânicas. Quando a radiação incide na amostra, os átomos que compõem as moléculas dessa amostra também apresentam comportamento vibracional. A depender da massa e das ligações químicas em torno de um átomo, têm-se efeitos vibracionais distintos na molécula. Devido a este caráter vibracional, as moléculas, quando submetidas à ação de radiações, estão sujeitas ao desenvolvimento de uma série de efeitos inerentes às ondas eletromagnéticas, tais como absorção, refração, reflexão e espalhamento. Tais efeitos são específicos dos átomos presentes na molécula, bem como da região do espectro envolvida, permitindo a identificação de compostos.

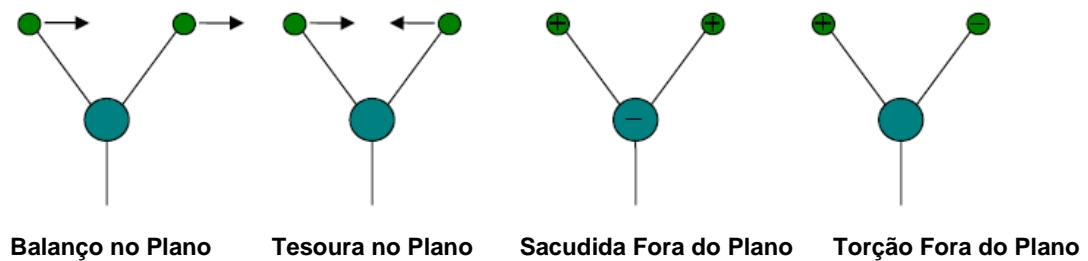
A radiação infravermelha não é energética o suficiente para causar as transições eletrônicas. Contudo, para absorver esta radiação, a molécula precisa sofrer uma variação no momento de dipolo como consequência do movimento vibracional e rotacional.

Moléculas homo-nucleares como  $O_2$ ,  $N_2$  ou  $Cl_2$  não sofrem variações efetivas no momento de dipolo, conseqüentemente, essas substâncias não absorvem na região do NIR.

Os tipos de vibrações são classificados em duas categorias descritas como estiramentos e deformações angulares. As vibrações de estiramento ou axiais podem ser assimétricas ou simétricas ver figura 2.7. Já nas vibrações de deformação angular são quatro as possibilidades, descritas como tesoura (*scissoring*), balanço (*rocking*), sacudida (*wagging*) e torção (*twisting*) demonstradas na Figura 2.8 (SKOOG *et al.*, 2002 apud ARAUJO, 2007).



**Figura 2.7** – Tipos de vibrações: simétrica e assimétrica.



**Figura 2.8** – Tipos de vibrações de deformação angular: balanço, tesoura, sacudida e torção o sinal de: + indica movimento para fora da página o sinal de: - indica movimento para dentro da página. (fonte: SKOOG *et al.*, 2002, apud ARAUJO, 2007).

### NIR e sonda de fibra óptica

Um dos grandes obstáculos no monitoramento em linha de reações químicas é a obtenção das informações diretamente do reator. Isso só é possível com o avanço da tecnologia de sondas de fibra óptica (ou sensores), robustas e capazes de relacionar informações durante as transformações químicas e físicas (CHIEN e PENLIDIS, 1990).

No funcionamento do equipamento NIR basicamente a luz que sai da fonte passa pelo monocromador (prisma e redes de difração) e incide na amostra atravessando-a e tendo uma fração desta luz detectada do outro lado por um detector, este sistema é conhecido como (transmitância). A luz incidida na amostra (após passar pelo monocromador) reflete e uma fração desta luz também é detectada por um detector,

este sistema é conhecido como reflectância. Existem diferentes sondas criadas para realizar estes sistemas (transmitância e reflectância) com o intuito de aprimorar tais técnicas e obter resultados melhores. Uma das sondas mais indicadas para uso acoplado ao NIR e em – linha com o meio reacional de polimerização é a sonda com sistema de transreflectância. Este sistema é capaz de detectar as frações de luz tanto por reflectância quanto por transmitância, isso é fundamental quando se tem um meio heterogêneo e se busca mensurar propriedades físicas.

Trabalhos extensivos de revisão das diferentes técnicas, sensores e instrumentos utilizados no monitoramento das reações de polimerização foram publicados por CHIEN e PENLIDIS (1990); HERGETH (1999); KAMMONA et al. (1999).

### **2.3.2. Aplicações usando espectroscopia (NIR) em monitoramento**

O monitoramento off-line, on-line ou in-line de processos químicos através de espectroscopia NIR é algo relativamente recente dentro das indústrias químicas, apesar de já estar a algum tempo presente em estudos acadêmicos. A tabela 2.2 apresenta alguns estudos e aplicações focadas em monitoramentos durante reações de polimerização.

Entre os exemplos selecionados na tabela 2.2 o modelo de calibração PLS (“partial least squares”) é o mais empregado, seguido do modelo MLR (“multi linear regression”). Estes modelos de calibração são discutidos mais adiante no item 2.4.. As principais propriedades monitoradas são: concentração de monômero e polímero, conversão, peso molecular e diâmetro médio de partículas. As principais técnicas de polimerização utilizadas são: poli-adição via radicais livres em emulsão, em solução e em suspensão. De modo geral os autores dos trabalhos citados na Tabela 2.2 apresentaram resultados promissores e conclusões satisfatórias em relação aos objetivos pretendidos de monitorar a reação de polimerização usando NIR.

Tanto LONG et. al. (1993) quanto ALDRIGDE et. al. (1993) apresentaram conclusões positivas para o monitoramento via NIR de conversão de monômero em polímero, embora os autores tenham empregados monômeros e técnicas de polimerização diferentes.

Mais foi no trabalho apresentado por GOSSEN et al. (1993) que se teve uma real idéia de quanto a técnica NIR poderia ser útil no campo da engenharia de processo de polimerização no que se refere ao monitoramento in-line e em tempo real das propriedades intrínsecas à reação de polimerização e ao polímero final. Os principais objetivos do trabalho de GOSSEN et al. (1993) buscavam a predição das concentrações de monômero, polímero e água assim como a conversão e o diâmetro médio de partículas durante uma copolimerização em emulsão os resultados foram satisfatórios, porém não para todas as propriedades.

DETHOMAS et al. (1994) estudaram o monitoramento em tempo real da produção de poliuretano usando a espectroscopia NIR, e concluíram que com o uso do NIR em tempo real no monitoramento de processos químicos pode suprir informações químicas simultâneas em menos de 1 minuto sobre reagentes, intermediários, produtos e reações. Isto permitiu o monitoramento da taxa de reação de polimerização e tal informação possibilita o aumento da capacidade de produção

Assim como GOSSEN et al. (1993), outros trabalhos utilizaram NIR com objetivo de monitorar também propriedades físicas além das propriedades químicas. SANTOS et al. (1998) propuseram o monitoramento em linha da evolução do tamanho médio de partícula e conversão durante a polimerização em suspensão de estireno usando a técnica de espectroscopia NIR, enquanto que VIEIRA et al. (2001) concluíram a possibilidade de utilizar NIR para detectar gotas de monômero durante a reação de polimerização em emulsão. REIS et al. (2003) mostraram evidências experimentais de que é possível monitorar com NIR a evolução do tamanho médio de partícula durante a polimerização em emulsão. Em trabalho subsequente, REIS et al. (2004) apresentaram resultados de monitoramento simultâneo em linha e em tempo real de teores de dois

comonômeros livres, conversão (teor de polímero), e tamanho de partícula em processo de copolimerização em emulsão de estireno e acrilato de butila. Com estas variáveis, foi possível ainda monitorar adicionalmente (por combinação das variáveis diretamente monitoradas e cálculos) a concentração de partículas, a composição do copolímero formado, e o número médio de radicais por partícula de polímero. Mais recentemente REIS et al. (2007) discutiram os efeitos da heterogeneidade do meio reacional.

O interesse pelo monitoramento do peso molecular médio do polímero aparece nos trabalhos de CHERFI et al. (2002), FONTOURA et al. (2003); SILVA et al. (2004) Apud SANTOS et al. (2005); OTHMAN e FÉVOTTE (2004); NOGUEIRA et al. (2005). Estes trabalhos tinham como objetivo além do monitoramento do peso molecular médio, outra propriedade como evolução da conversão ou do teor de monômero em questão.

O monitoramento da conversão de polimerização, concentração de monômero e polímero foram estudados desde os primeiros trabalhos e continuam a ser estudados por conta de sua importância no processo de polimerização. Vistos também nos trabalhos de VIEIRA et al. (2002); LOUSBERG et al. (2002); LENZI et al. (2003) Apud SANTOS et al. (2005); BEYERS (2003) GUADARRAMA (2007); BLANCO et al. (2007).

Trabalhos de revisão foram apresentados por PASQUINI (2003), sobre o uso de espectroscopia NIR em diferentes aplicações, e por SANTOS et al. (2005) mais focado em aplicações de NIR para o monitoramento de processos de polimerização.

Outros trabalhos também de suma importância para aplicação da técnica NIR, mas que foram desenvolvidos em áreas diferentes do objetivo desta dissertação, e são também pioneiros na aplicação da técnica NIR, tanto para predição de informações químicas (como concentração de solventes) quanto na predição de informações físicas (como tamanho de partículas), com foco nas ciências da agricultura, biotecnologia, farmácia, ambiental, alimentos, petróleo e outros combustíveis, medicina entre outras áreas. Alguns destes trabalhos estão mencionados nas revisões de WORKMAN JR (1999) e ROGGO et al. (2007).

**Tabela 2.2** – Uso da técnica NIR na predição de propriedades durante polimerizações.

	Trabalho	Monômero	Polimerização	Modelo	Propriedades
1	LONG et al. (1993)	Isoprene / estireno	AdAn solução	Beer's law	[X] (prótons)
2	ALDRIGDE et al. (1993)	MMA	AdRL massa	MLR	[X]
3	GOSSSEN et al. (1993)	Estireno / MMA	AdRL emulsão	PLS / PCA	[M], [X], [P], Dp, [W]
4	DETHOMAS et al. (1994)	Poliol / MDI	“Cond” massa	MLR	[NCO]
5	SANTOS et al. (1998)	Estireno	AdRL suspensão	PLS	[M] e Dp
6	VIEIRA et al. (2001)	MMA / BuA	AdRL emulsão	–	Gotas de monômero
7	VIEIRA et al. (2002)	MMA / BuA	AdRL emulsão	PLS	[M] e [P]
8	LOUSBERG et al. (2002)	Estireno	AdRL massa	PLS	[M]
9	CHERFI et al. (2002)	MMA	AdRL solução	PLS	[X] e Mw
10	FONTOURA et al. (2003)	Estireno	AdRL solução	MLR	[X] e Mw
11	LENZI et al. (2003)	Estireno	AdRL emulsão/ suspensão	PLS	Dp
12	BEYERS (2003)	MMA / DMAAm	AdRL solução	PLS	[M] individuais
13	REIS et al. (2003)	Estireno / BuA	AdRL emulsão	PLS	Dp
14	SILVA et al. (2004)	AA/VA	AdRL suspensão	PLS	[AA] [P] MWD
15	OTHMAN; FÉVOTTE (2004)	Ácido acrílico	AdRL solução	PLS	[M] e Mw
16	REIS et al. (2004)	Estireno / BuA	AdRL emulsão	PLS	[M], [X], [P], Dp, Np e NRPP
17	NOGUEIRA et al. (2005)	Poliol / MDI	Cond solução	PLS	[M] e Mw
18	GUADARRAMA (2007)	Butadieno	AdAn solução	–	[X] (prótons)
19	BLANCO et al. (2007)	Ác. mirístico e isopropanol	Cond solução	MCR-ALS	[X] e [M]
20	REIS et al. (2007)	Estireno / BuA / AV	AdRL emulsão/ suspensão	PLS/PCA/GAM (NIR/RAMAN)	Heterogeneidade, Dp

[M] – Concentração de monômero  
 [NCO] – Concentração de isocianato  
 [P] – Concentração de polímero  
 [W] – Concentração de Água  
 [X] – Conversão  
 AdAn – Adição aniônica  
 AdRL – Adição de radicais livres  
 AV – Acetato de vinila  
 BuA – Acrilato de butílica  
 Dp – Diâmetro médio de partículas  
 GAM – Modelo Aditivo Generalizado  
 Mw – Peso molecular médio  
 Np – Número de partículas  
 NRPP – Número de radicais por partículas

## 2.4. CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA

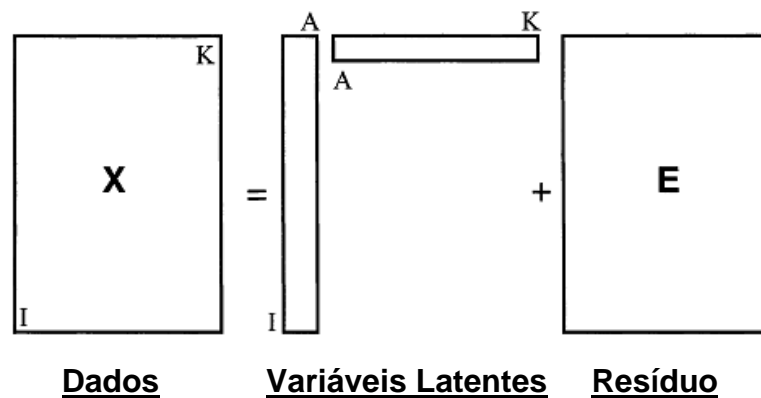
Embora em princípio possam existir situações em que é possível estabelecer relações entre informações limitadas ou pontuais do espectro com as variáveis a serem monitoradas (p.ex., a altura ou área de um pico, com a concentração de um dado



componente), no caso da espectroscopia NIR esta situação é dificultada pela existência de bandas largas e sobrepostas, requerendo o uso das informações contidas em amplas regiões do espectro. Isto implica em usar métodos de calibração multivariada, também chamados de métodos quimiométricos.

Além disso, as informações do espectro, pela própria natureza (bandas, sobretons, etc.), são fortemente correlacionadas entre si. Este problema pode ser melhor tratado usando métodos que combinam as informações correlacionadas de modo a criar um número reduzido de variáveis não correlacionadas entre si. Este novo conjunto reduzido de variáveis, chamadas de variáveis latentes, representa a informação “independente” contida no espectro, e é então usado para estabelecer o modelo de calibração com as variáveis monitoradas.

Grande parte dos trabalhos em quimiometria envolve matrizes de dados extraíndo informações significativas sobre sistema ou processos químicos. Quando  $K$  variáveis são medidos para  $I$  objetos, os dados resultantes formam uma matriz de dados de tamanho  $(I \times K)$  conforme figura 2.9.



**Figura 2.9** Uma matriz de dados de tamanho  $I \times K$  é reduzida para matrizes menores de tamanho  $I \times A$  e  $A \times K$  ( $A \ll$  menor ( $I, K$ )) que são mais fáceis para interpretar e entender todas as informações relevantes. Ruídos e outras perturbações são deixados na matriz de tamanho  $I \times K$ . Um nome geral para os dados reduzidos é: variáveis latentes. (fonte: GELADI,2003).

A calibração consiste em construir uma relação entre uma propriedade química, biológica ou física de uma amostra e seu espectro. Esta aplicação é uma extensão da lei de Beer Lambert que corresponde a uma relação univariada entre absorvância e concentração. A relação da regressão construída é:

$$\mathbf{y} = \mathbf{f}(\mathbf{x}) \quad (2.3)$$

onde  $\mathbf{y}$  é a concentração desejada ou outra propriedade e o vetor  $\mathbf{x}$  é um espectro. Se a função  $\mathbf{f}()$  pode ser achada então a concentração pode ser calculada do espectro medido da amostra, portanto a calibração multivariada consiste em achar a função  $\mathbf{f}()$ , selecionar o padrão de calibração para fazer isto, produzir diagnósticos para a qualidade de  $\mathbf{f}()$  para predizer concentrações a partir de espectros.

Escrever relações exatas da forma  $\mathbf{y} = \mathbf{f}(\mathbf{x})$  é difícil para 5 – 10 variáveis e torna-se quase impossível para mais do que 10 variáveis. Com o ruído das medições, um número infinito de equações  $\mathbf{f}()$  pode ser construído que tem um ajuste bom e igual aos dados. Por isso, a relação é frequentemente simplificada para uma forma linear:

$$\mathbf{y} = \mathbf{X}\mathbf{b} + \mathbf{f} \quad (2.4)$$

onde  $\mathbf{y}$  é um vetor das respostas mensuradas para  $I$  objetos,  $\mathbf{X}$  é uma matriz ( $I \times K$ ) de espectros medidos para  $I$  objetos,  $\mathbf{b}$  é um vetor de coeficiente de regressão e  $\mathbf{f}$  é um vetor de resíduo (que não deve ser confundido com a função  $\mathbf{f}()$ ). A equação (2.3) representa um modelo “pesado”, onde a equação  $\mathbf{f}()$  tem que ser conhecida antecipadamente ou determinada exatamente, enquanto a equação (2.4) é uma equação “leve”, onde alguns valores de funcionamento do  $\mathbf{b}$  são encontrados com mais facilidade.

Em quimiometria, onde freqüentemente mais variáveis do que objetos estão disponíveis, o cálculo de  $\mathbf{b}$  é feito por métodos de variáveis latentes como a regressão por componentes principais (PCR) ou regressão por mínimos quadrados parciais (PLS):

$$\mathbf{y} = \mathbf{T}\mathbf{q} + \mathbf{e} \quad (2.5)$$

onde  $\mathbf{T}$  é a matriz de variáveis latentes (por vezes do PCA) e  $\mathbf{q}$  contem os coeficientes de regressão para as colunas em  $\mathbf{T}$ . As equações (2.4) e (2.5) tem soluções padrão para  $\mathbf{b}$  do tipo:

$$\mathbf{b} = (\mathbf{X}'\mathbf{X})^{-1}\mathbf{X}'\mathbf{y} \quad (2.6)$$

e

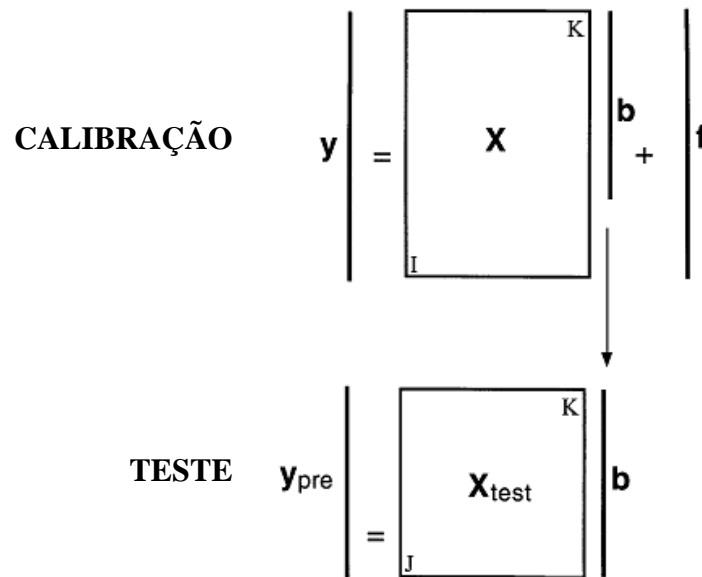
$$\mathbf{b} = (\mathbf{T}'\mathbf{T})^{-1}\mathbf{T}'\mathbf{y} \quad (2.7)$$

ou por definição uma inversa generalizada  $\mathbf{X}^{-1}$ :

$$\mathbf{b} = \mathbf{X}^{-1}\mathbf{y} \quad (2.8)$$

Uma série de métodos existe para modificar as Eqs. (2.6) – (2.8) com o objetivo de fazê-las funcionar melhor (GELADI, 2003).

Para verificar se um modelo é bom ou não, é necessário realizar a validação (teste) do modelo, conforme ilustra a figura 2.10.



**Figura 2.10** – A calibração é usada para ajustar um vetor do coeficiente de regressão  $b$  que funciona bem em um conjunto de calibração com  $I$  objetos.  $b$  pode ser usado com  $j$  espectros em um conjunto de teste  $X_{test}$  para calcular valores preditos  $y_{pre}$ . (fonte: GELADI, 2003).

Neste momento o modelo deve ser validado. Se um número suficiente de amostras foi obtido, é possível dividir as amostras em dois conjuntos, um conjunto de calibração e um conjunto de teste. O conjunto de calibração é usado para criar o modelo que é, em seguida, testado com o outro conjunto de teste. Isso é chamado de validação de conjunto de teste. Se tiver dificuldades em obter um grande número de amostras, pode-se utilizar uma validação cruzada (“cross-validation”) (BRUKER, 2000). Outros detalhes sobre a validação são apresentados no capítulo 3.

#### 2.4.1 Regressão Linear Múltipla (MLR)

O método mais simples de calibração multivariada é a Regressão Linear Múltipla (MLR). Na MLR a variável a ser prevista,  $y$ , é estimada por uma combinação linear das variáveis independentes contidas na matriz  $X$ ,

$$Y = Xb \quad \text{ou} \quad y = b_1x_1 + b_2x_2 + \dots + b_nx_n \quad (2.9)$$

onde  $b$  é o vetor com os coeficientes de regressão. A solução de mínimos quadrados para encontrar  $b$  é:

$$b = (X'X)^{-1} X'y. \quad (2.10)$$

A MLR é o melhor método para sistemas bem comportados (respostas lineares, sem interferentes, sem interações entre analitos, com baixo ruído e nenhuma colinearidade). A limitação da RLM está no fato de ela usar toda a informação contida na matriz  $X$ , não importando se é relevante ou não, para construir o modelo. Com isso, uma quantidade significativa de variância (informação) irrelevante é incorporada. Outro problema está na etapa de inversão da matriz  $(X'X)$ . Se a matriz  $X$  contiver menos linhas que colunas (menos amostras que variáveis), ela não poderá ser invertida e a solução não existirá. (GELADI, KOWALSKI, 1986 apud SENA et al., 2000)

#### 2.4.2 Regressão em Componentes Principais (PCR)

O PCR (“Principal Componentes Regression”), ou Regressão em Componentes Principais, é um método que fornece uma maneira de superar os problemas enfrentados com a aplicação do método de MLR.

Um aspecto característico do método PCR é a construção dos componentes principais utilizando unicamente as respostas instrumentais  $X$ , sem levar em consideração informações provenientes das concentrações  $y$ . Isto pode se constituir numa fragilidade do método no caso em que o analito de interesse tem um sinal muito fraco e portanto não influencia fortemente nas primeiras componentes principais, fazendo com que um número maior delas seja necessário para a construção do modelo (GELADI, KOWALSKI, 1986, apud SENA et al., 2000; FERREIRA, 1999).

### 2.4.3 Técnica de análise por mínimos quadrados parciais (PLS)

O método de regressão por mínimos quadrados parciais, PLS (do inglês, *Partial least-squares regression*), é o método mais usado em calibração multivariada e difere do PCR por usar a informação de  $\mathbf{y}$  no cálculo das chamadas variáveis latentes (equivalentes às CPs). As matrizes  $\mathbf{X}$  e  $\mathbf{Y}$  são decompostas simultaneamente em uma soma de “h” variáveis latentes, como nas equações a seguir:

$$\mathbf{X} = \mathbf{TP}' + \mathbf{e} = \sum t_h \mathbf{p}'_h + \mathbf{e} \quad (2.11)$$

$$\mathbf{Y} = \mathbf{UQ}' + \mathbf{f} = \sum u_h \mathbf{q}'_h + \mathbf{f} \quad (2.12)$$

onde  $\mathbf{T}$  e  $\mathbf{U}$  são as matrizes de “scores” das matrizes  $\mathbf{X}$  e  $\mathbf{Y}$ , respectivamente;  $\mathbf{P}$  e  $\mathbf{Q}$  são as matrizes de “loadings” das matrizes  $\mathbf{X}$  e  $\mathbf{Y}$ , respectivamente; e  $\mathbf{e}$  e  $\mathbf{f}$  são os resíduos. A correlação entre os dois blocos  $\mathbf{X}$  e  $\mathbf{Y}$  é simplesmente uma relação linear obtida pelo coeficiente de regressão linear, tal como descrito abaixo:

$$\mathbf{u}_h = \mathbf{b}_h \mathbf{t}_h \quad (2.13)$$

para “h” variáveis latentes, sendo que os valores de  $\mathbf{b}_h$  são agrupados na matriz diagonal  $\mathbf{B}$ , que contém os coeficientes de regressão entre a matriz de “scores”  $\mathbf{U}$  de  $\mathbf{Y}$  e a matriz de “scores”  $\mathbf{T}$  de  $\mathbf{X}$ . A melhor relação linear possível entre os “scores” desses dois blocos é obtida através de pequenas rotações das variáveis latentes dos blocos de  $\mathbf{X}$  e  $\mathbf{Y}$ . A matriz  $\mathbf{Y}$  pode ser calculada de  $\mathbf{u}_h$ ,

$$\mathbf{Y} = \mathbf{TBQ}' + \mathbf{f} \quad (2.14)$$

e a concentração de novas amostras prevista a partir dos novos “scores”,  $\mathbf{T}^*$ , substituídos na eq.2.14

$$\mathbf{Y} = \mathbf{T}^* \mathbf{BQ}' \quad (2.15)$$

Nesse processo é necessário achar o melhor número de variáveis latentes, o que normalmente é feito pelo procedimento de validação cruzada (“cross validation”), no qual o erro mínimo de previsão é determinado. Existe ainda a diferenciação entre PLS1, em que a regressão é feita para uma variável dependente de cada vez (a matriz  $\mathbf{Y}$  é um vetor coluna), e PLS2, onde todas são calculadas simultaneamente (GELADI, KOWALSKI, 1986, apud SENA et al., 2000).

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo estão descritos as matérias-primas, os equipamentos, os experimentos e o tratamento de dados empregados na elaboração deste trabalho.

#### 3.1 MATÉRIAS – PRIMAS

Os seguintes materiais foram usados nas reações:

##### Água

Toda água utilizada nos ensaios foi previamente deionizada. Além disso, a água utilizada na polimerização teve seu oxigênio dissolvido retirado através do processo de borbulhamento de gás nitrogênio (de elevado grau de pureza) por no mínimo 20 minutos.

##### Monômero

O critério mais relevante na escolha do monômero é o fato do mesmo ser muito empregado comercialmente na fabricação de tintas.

Foi utilizado nas homopolimerizações monômero de metacrilato de metila (MMA) fornecido pela BASF – The Chemical Company. Esse monômero é de grau industrial e foi usado como tal, sem pré-tratamento, a fim de representar as condições de polimerização da indústria. Algumas de suas propriedades estão apresentadas na tabela 3.1.



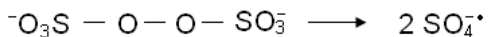
**Tabela 3.1** – Propriedades do MMA e Poli(MMA)

	(MMA)	Poli(MMA)
Estrutura molecular		
Formula molecular	$C_5H_8O_2$	$(C_5H_8O_2)_n$
Massa Molar	100g/mol	500.000 – 1000.000g/mol
Densidade 20°C	0,944g/cm <sup>3</sup>	1,18 g/cm <sup>3</sup>
Solubilidade em água 20°C	1,6g/L	insolúvel

### Iniciador

O iniciador utilizado foi o persulfato de sódio ( $Na_2S_2O_8$  ou as vezes representado simplificadaamente por NaPS). Sua escolha se deu pela sua grande utilização na indústria de tintas e por suas propriedades físico-químicas, como a alta solubilidade em água e por ser um iniciador térmico.

O persulfato se decompõe com a elevação da temperatura formando radicais livres (radical-ânion sulfato) responsáveis pela iniciação da polimerização:



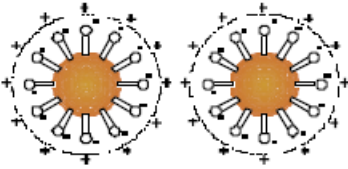
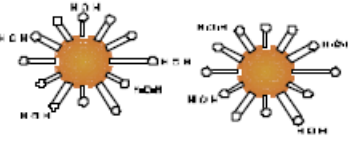
### Emulsificantes

Foram utilizados dois tipos de emulsificantes o Lauril Sulfato de Sódio (LSS) fornecido pela Casa da Química Ltda. e o nonilfenol etoxilado com 30 moles de EO (IGEPAL BA880) fornecido pela Rhodia do Brasil. Eles foram escolhidos por serem relativamente

bem conhecidos na indústria de tintas e por suas propriedades físico-químicas, como solubilidade em água, Concentração Micelar Crítica (CMC) e o poder de estabilização do látex durante e após a polimerização. Na tabela 3.2 e figura 3.1 são apresentadas algumas de suas propriedades.

**Tabela 3.2** – Propriedades dos emulsificantes.

Iniciador	Lauril sulfato de sódio (LSS)	nonilfenol etoxilado + 30OE (IGEPAL BA880)
Formula molecular	$C_{12}H_{25}NaO_3S$	-
Massa Molar	272,38g/mol	-
CMC	2,2g/L	0,12g/L
Solubilidade em água a 20°C	solúvel	solúvel
Tipo de tensoativo	aniônico	não iônico

Tipo de Tensoativo	Dispersão	Estabilização
<b>ANIÔNICO</b> Exemplo: Lauril sulfato de Sódio		Dupla carga
<b>NÃO IÔNICO</b> Exemplo: Nonil Fenol Etoxilado		Estérica

**Figura 3.1** – Verifica-se que no caso de tensoativos aniônicos ocorre a formação de dupla carga elétrica ao redor da partícula, sendo que a camada externa de uma partícula exerce repulsão sobre a outra partícula vizinha porque apresentam carga de mesma natureza (+ ou -). Os tensoativos não iônicos mantêm suas porções de cadeia longa orientadas para o lado externo das partículas – o efeito estérico não permite aproximação entre elas (fonte: SILVA et al., 2003).

### **Estabilizante e Agente tampão**

A fim de auxiliar os emulsificantes na estabilização do látex foi utilizado ácido acrílico ( $C_3H_4O_2$ ). E para evitar grandes oscilações no pH, evitando a acidificação do meio ocasionada pela decomposição do iniciador durante a polimerização, foi utilizado como agente tampão o carbonato de sódio ( $Na_2CO_3$ ),.

## 3.2. EQUIPAMENTOS

Os equipamentos aqui descritos são de propriedade da Escola Politécnica da USP, Departamento de Engenharia Química. As polimerizações foram conduzidas em dois diferentes reatores A e B.

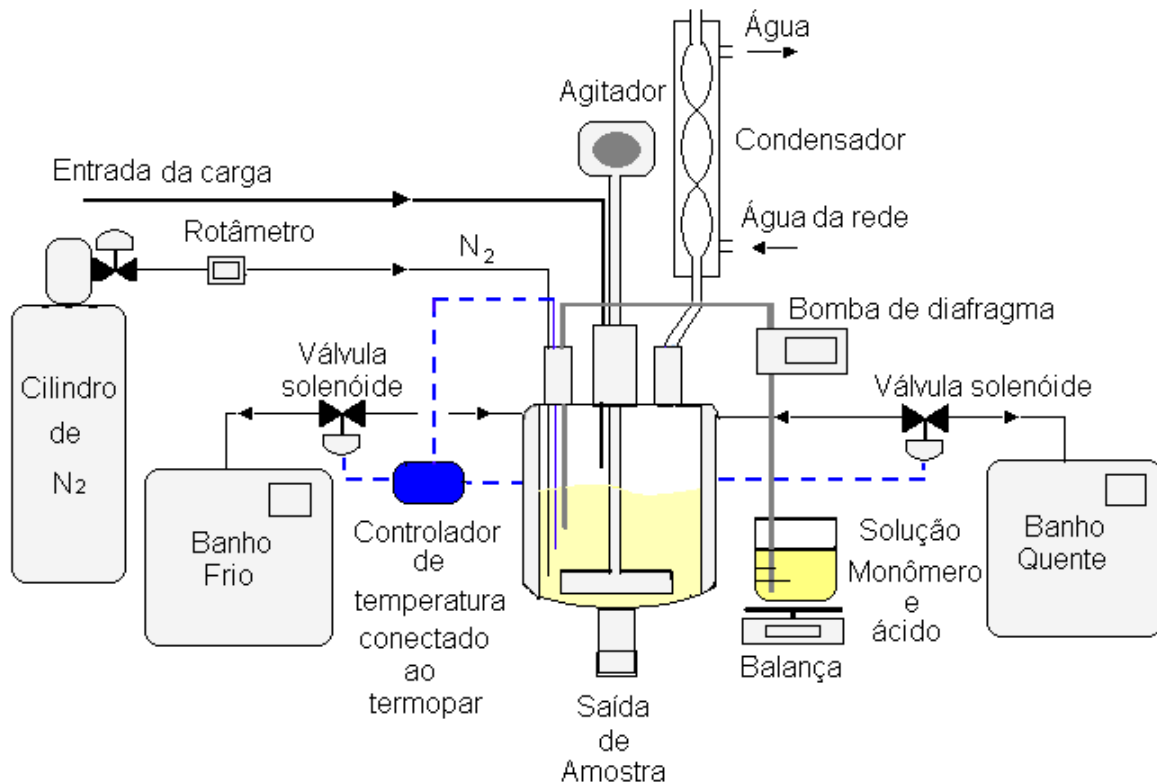
### 3.2.1. Reatores

A figura 3.2 apresenta o esquema do reator A e a figura 3.3 apresenta o esquema do reator B.

#### **Aparelhagem para o reator A, conforme figura 3.2, constituído por:**

- Reator de vidro encamisado de capacidade de 1 litro com válvulas de fundo para retirada de amostras, e cuja tampa possui entradas para alimentação e agitador.
- Sistema de agitação com velocidade regulável de 100 a 500 rotações por minuto (rpm) com haste de tipo turbina com quatro lâminas planas verticais e dimensões 25x25mm;
- Sistema de controle de temperatura consistindo de termopar, válvulas solenóides, banhos termostatizados e condensador;

- Sistema de alimentação de pré-emulsão consistindo de Balança e Bomba Diafragma;
- Sistema de purga do reator para remoção de  $O_2$  dissolvido no meio, consistindo de Cilindro de Nitrogênio, Válvula Redutora de Pressão e Rotâmetro.



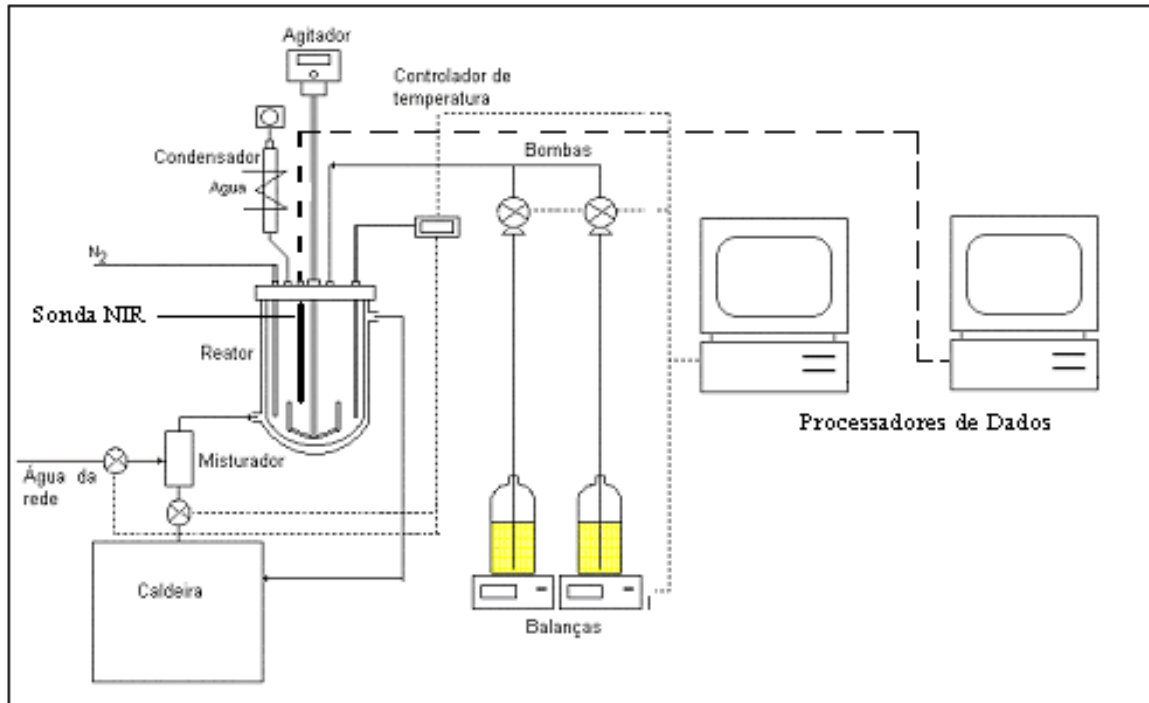
**Figura 3.2** – Esquema e aparelhagem do reator A utilizado nas polimerizações.

**Aparelhagem para o reator B, conforme figura 3.3, constituído por:**

- Reator de aço inoxidável de 3L (BüchiGlassUster) com camisa. A tampa do reator, também de aço inoxidável, contém seis furos que servem para a introdução do agitador, da sonda de temperatura, alimentações dos monômeros, fluxo de nitrogênio, do condensador e da sonda do espectrofotômetro NIR. Na parte inferior do reator existe uma válvula utilizada para a coleta das amostras. Além disso, o reator contém duas janelas onde se pode fazer uma inspeção visual do meio reacional.

- Sistema de agitação contendo: um agitador (BüchiGlassUster, modelo bmd 800), tipo âncora conectado a um motor, um tacômetro (Instrutherm Instrumentos de Medição Ltda., modelo TD-704) óptico e de contato digital com precisão  $\pm 0,1$  rpm, com uma resolução de 0,5 até 999,9 rpm, é utilizado para medir a velocidade de rotação do agitador.
  
- Sistema de troca térmica. O sistema térmico conduz o aquecimento e o resfriamento do reator através de um sistema de válvulas, estas permitem alimentar as vazões de água fria e quente determinadas pelo controlador de temperatura. A água quente é fornecida por uma caldeira com bomba de recirculação e a água fria é proveniente da rede. Há também um condensador de serpentina acoplado na parte superior do reator e é utilizado para evitar a perda por volatilização dos monômeros e da água.
  
- Sistema de alimentação. São utilizadas duas balanças no sistema de controle de alimentação dos reagentes, uma balança (Marte, modelo AS 5500), com uma precisão de duas casas decimais, foi usada para acompanhar a alimentação dos monômeros ao longo da reação. Outra balança (Marte, modelo AS 2000), com uma capacidade máxima de 2000g, foi utilizada para medir em tempo real a quantidade fornecida de iniciador ao reator.
  
- Computadores. Dois computadores foram utilizados em rede local para processar as diferentes informações produzidas pelos equipamentos de monitoramento e controle. Desta forma, um computador foi utilizado para adquirir e tratar as informações fornecidas pelos espectros provenientes da sonda NIR. Um segundo computador foi responsável pelo controle operacional do reator, envolvendo as vazões das bombas dosadoras e o fornecimento do *set point* da temperatura do reator para um controlador PID comercial.

- Cilindro de Nitrogênio. Um cilindro de Nitrogênio ( $N_2$ ), é usado para purgar as alimentações e o meio reacional durante a polimerização em emulsão, evitando sua inibição por  $O_2$ .



**Figura 3.3** – Esquema e aparelhagem do reator B utilizado nas polimerizações.

### 3.2.2. Espectrofotômetro de Infravermelho Próximo (NIR)

O espectrofotômetro de infravermelho próximo (NIR), de modelo IFS 28/N, possui um interferômetro mecânico com alinhamento robusto, este é controlado por um laser de He-Ne. O laser emite uma luz de 633 nm. A saída nominal do laser é de 1Mw, com uma faixa de frequência de  $12500 - 5300 \text{ cm}^{-1}$  e uma resolução de  $8 \text{ cm}^{-1}$ . 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 *in-line*. A velocidade de varredura é de 2 espectros/s. Uma sonda (Hellma modelo 661.622-NIR com caminho óptico de 1mm e dotada com um sistema de transfectância) imersa ao

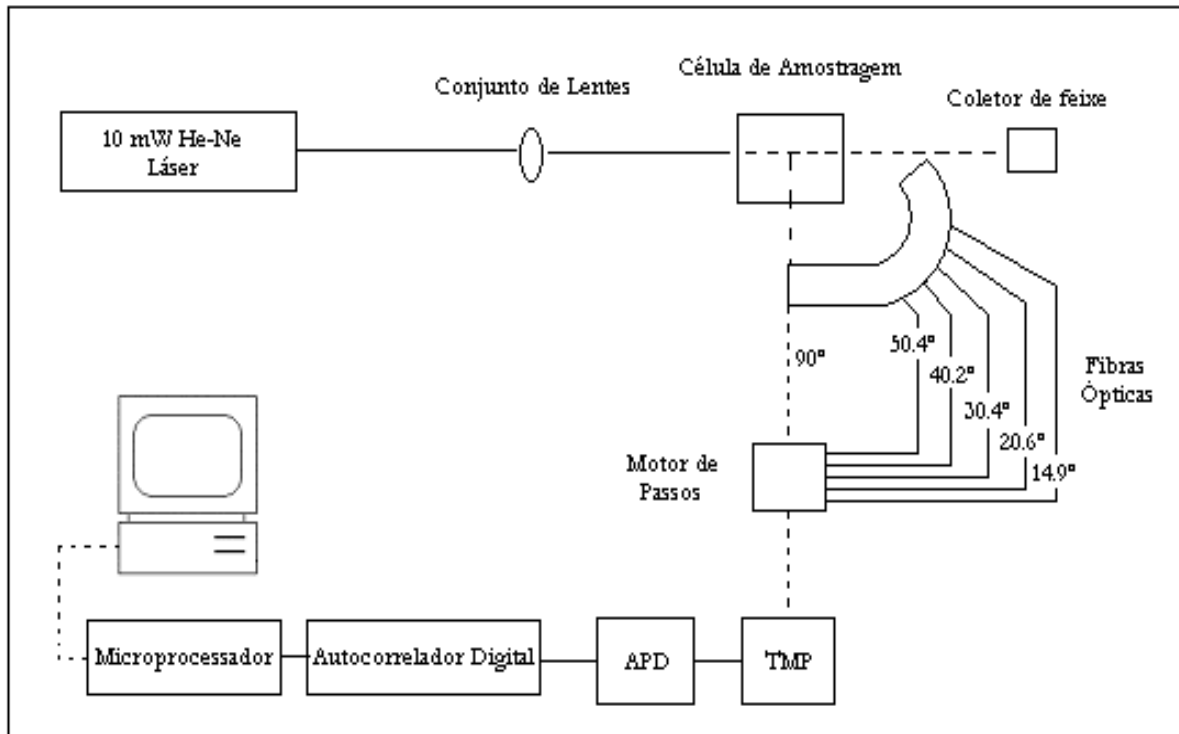
meio reacional dentro do reator conectada através de dois cabos de fibra óptica um para transmitir a luz do equipamento até a sonda e outro para receber o sinal refletido pela sonda após passar pela amostra. O equipamento NIR está acoplado a um microprocessador com o programa OPUS NT instalado para aquisição de dados, visualização e manipulação dos espectros e calibração de modelos matemáticos.

### **3.2.3. Espalhamento de Luz – Coulter N4 Plus**

O equipamento de espalhamento dinâmico de luz, modelo Coulter N4 Plus, determina o tamanho médio das partículas (numa faixa de 3 a 3000nm) por meio da medida da velocidade de difusão das partículas através de um fluido. A velocidade de difusão depende de três fatores: viscosidade e temperatura do fluido e tamanho das partículas. Se a temperatura e a viscosidade são conhecidas, o tamanho médio das partículas pode ser determinado por Espectroscopia de Correlação de Fótons (PCS) devido à variação da intensidade da luz espalhada causado pelo movimento Browniano das partículas suspensas no fluido.

Como ilustrado na Figura 3.4, para medir a velocidade de difusão das partículas, a amostra é iluminada por um feixe de luz utilizando lâmpada laser He-Ne de 10 mW, de comprimento de onda 632,8 nm, e correlacionador digital de 80 canais. A luz espalhada pelas partículas é captada por um cabo de fibra óptica localizada em um ângulo particular ( $90^\circ$ ) e transmitida para um tubo multiplicador de pulso (TMP) e um amplificador de pulso e discriminador (APD), onde é transformado em sinal elétrico. Em um instante, a luz coletada pelo detector em um ângulo determinado, é a soma da luz espalhada por todas as partículas em um volume de espalhamento deste ângulo. O volume de espalhamento é uma porção da amostra definida pela intersecção do feixe de luz incidente com o ângulo sólido analisado pelo detector. Esta soma é o resultado da interferência da posição de luz no detector entre cada partícula. Como a posição de uma partícula no fluido com respeito à outra partícula obedece ao movimento Browniano, à trajetória da interferência e, portanto, à intensidade de luz, originam

mudanças no detector. Estas flutuações na intensidade contêm informação referente à velocidade de difusão das partículas. Especificamente, pode ser determinado o coeficiente de difusão, em que uma combinação de temperatura conhecida, viscosidade e índice de refração de um fluido, fornecerão o tamanho de partícula.



**Figura 3.4** – Esquema do equipamento de espalhamento de luz – Coulter N4 Plus.

### 3.3. METODOLOGIA DOS ENSAIOS EXPERIMENTAIS DE POLIMERIZAÇÃO

O principal critério no planejamento dos experimentos deste trabalho, incluindo formulações e parâmetros de processo, foi o de desassociar a evolução das propriedades desejadas durante a polimerização, mais especialmente o tamanho médio das partículas e o teor de polímero. Em uma polimerização em batelada, estas duas variáveis aumentam ao longo do tempo, apresentando, portanto, uma correlação



positiva entre elas. Do mesmo modo, durante uma batelada o teor de monômero diminui na mesma proporção em que o teor de polímero aumenta, neste caso indicando uma correlação negativa entre estas variáveis. Como estas três variáveis devem ser preditas por modelos de calibração a partir dos espectros medidos, é necessário desacoplá-las, para tornar mais confiável cada um dos modelos de calibração.

Para isso iniciaram-se estudos e experimentos com o intuito de conhecer as variáveis de processo e de formulação para obter amostras com faixas consideráveis de diâmetro de partículas e teores de monômero e não voláteis (polímero).

Tais estudos e experimentos indicaram que:

- Para desassociar o diâmetro de partículas das demais propriedades seria preciso utilizar sementes (partículas de polímeros previamente produzidas) no início da reação de polimerização de novos lotes. O uso de grande quantidade de emulsificantes e a combinação de emulsificantes: aniônico e não iônico é recomendado para a produção das sementes.
- Para desassociar os teores de monômero e não voláteis seria preciso realizar polimerizações em sistemas de batelada e semi-batelada (alimentada e intermitente).
- Para auxiliar e evidenciar a identificação da evolução destas propriedades nas respectivas regiões do espectro seria necessário o preparo off-line de amostras adicionais àquelas amostradas do processo, através de diluições de amostras e também análise de reagentes puros.

### **3.3.1 Polimerizações em emulsão usando o reator A:**

- Foram realizadas no reator A duas reações (G e H) em regime semi-batelada (alimentada). As amostras tomadas nestas reações, junto com os respectivos espectros obtidos off-line, foram usadas para gerar modelos de calibração. A formulação

constituída basicamente por água (meio contínuo), LSS e IGEPAL BA880 (emulsificantes), carbonato de sódio (agente tampão) e NaPS (iniciador), foi adicionada ao reator seguindo as formulações descritas nas tabelas 3.3 e 3.5. A agitação do reator foi estabelecida em 200 rpm e a temperatura do sistema foi mantida numa faixa de 65°C +/- 10°C ao longo da reação. A corrente de alimentação do monômero (MMA) é acionada (num tempo e vazão pré-determinados) e controlada com auxílio de uma bomba de diafragma e uma balança que registra a vazão e a massa alimentada ao reator.

- A carga inicial foi borbulhada com nitrogênio durante um intervalo de 20 minutos com a finalidade de eliminar o oxigênio do meio reacional, evitando desta forma, a inibição da reação de polimerização. A carga é aquecida à temperatura da reação através da circulação de água quente (proveniente do banho quente) e de água fria (proveniente do banho frio) na camisa do reator. A polimerização começa quando a corrente do monômero é alimentada ao reator através da bomba de diafragma (dosadora).

**Tabela 3.3** – Formula do lote G

Formulação do **lote G** - reação de polimerização em emulsão

Instantes de adição (minuto):		Adição alimentada	
		de 0 a 9min	
Cargas (g):	inicial (T = 65°C)	Ga	
MMA	-	150,60	
Ac. acrílico	-	1,51	
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	3,00	-	
Água	480,00	-	
LSS	7,50	-	
IGEPAL 880	0,75	-	
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,45	-	

No lote G a adição total do monômero durou 9 minutos (contados a partir do tempo t=0) e foram tiradas 15 amostras ao longo do tempo, nos instantes de tempo indicados na

tabela 3.4. A frequência de amostragem foi maior (intervalos de amostragem menores) no início das reações para melhor “acompanhar” as mudanças mais rápidas no meio reacional que ocorrem logo no início da polimerização, devido à alta velocidade de reação e devido o sistema de batelada em foram empregados.

**Tabela 3.4** – Amostras do lote G com seus respectivos instantes de amostragem.

Amostras	G1	G2	G3	G4	G5	G6	G7	G8	G9	G10	G11	G12	G13	G14	G15
Minutos	9	10	11	12	13	15	17	19	21	23	28	33	38	43	53

**Tabela 3.5** – Formula do lote H.

Formulação do **lote H** - reação de polimerização em emulsão

Instantes de adição (minuto):		Adição alimentada de 0 a 12min
Cargas (g):	inicial (T = 65°C)	Ha
MMA	-	150,70
Ac. acrílico	-	1,51
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	1,03	-
Água	250,00	-
LSS	1,00	-
IGEPAL 880	0,06	-
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,45	-
Lote G	250,70	-

E no lote H após a adição total do monômero que durou 12 minutos (contados a partir do tempo t=0, início do lote) foram tiradas 11 amostras, nos instantes de tempo indicados na tabela 3.6.

**Tabela 3.6** – Amostras do lote H com seus respectivos instantes de amostragem.

Amostras	H1	H2	H3	H4	H5	H6	H7	H8	H9	H10	H11
Minutos	12	13	14	15	16	17	20	25	30	35	40

### 3.3.2 Polimerizações em emulsão usando o reator B:

- Foram realizadas no reator B três reações (J, K e L) em processo semi-batelada (intermitente). As amostras tomadas nas reações J e K, junto com os seus respectivos espectros medidos em linha durante estas reações, foram usadas para gerar modelos de calibração, enquanto que as amostras obtidas durante a reação L foram usadas como teste para a validação (externa) dos modelos de calibração. A formulação constituída por água (meio contínuo), LSS e IGEPAL BA880 (emulsificantes), carbonato de sódio (agente tampão) e NaPS (iniciador), foi adicionada ao reator seguindo as formulações descritas nas Tabelas 3.7 – 3.9. A agitação do meio reacional foi estabelecida em 200 rpm e a temperatura do sistema foi mantida numa faixa de 65°C +/- 10°C ao longo da reação. A corrente de alimentação do monômero (MMA) é acionada (num tempo e massa pré-determinados) e controlada com auxílio de uma bomba de diafragma acoplada a um sistema computacional e uma balança.

- A carga inicial foi borbulhada com nitrogênio durante um intervalo de 40 minutos com a finalidade de eliminar o oxigênio do meio reacional, evitando desta forma, a inibição da reação de polimerização. A carga é aquecida à temperatura da reação através da circulação de água quente (proveniente do banho quente) na camisa do reator. A polimerização começa quando a corrente do monômero é alimentada ao reator através da bomba de diafragma (dosadora) ou manualmente. As amostras são tiradas em intervalos pré-escolhidos usando a válvula no fundo do reator.

**Tabela 3.7** – Formula do lote JFormulação do **lote J** - reação de polimerização em emulsão

Instantes de adição (minuto):		Adição intermitente			
		<b>0</b>	<b>20</b>	<b>40</b>	<b>60min</b>
Cargas (g):	<b>inicial</b> (T = 65°C)	<b>Ja</b>	<b>Jb</b>	<b>Jc</b>	<b>Jd</b>
MMA	-	200,90	199,00	198,90	198,30
Ac. acrílico	-	2,01	1,99	1,99	1,98
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	15,90	-	-	-	-
Água	2558,00	-	-	-	-
LSS	23,00	-	-	-	-
IGEPAL 880	2,50	-	-	-	-
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1,14	-	-	-	-

**Tabela 3.8** – Formula do lote KFormulação do **lote K** - reação de polimerização em emulsão

Instantes de adição (minuto):		Adição intermitente			
		<b>0</b>	<b>20</b>	<b>40</b>	<b>60</b>
Cargas (g):	<b>inicial</b> (T = 65°C)	<b>Ka</b>	<b>Kb</b>	<b>Kc</b>	<b>Kd</b>
MMA	-	199,60	198,80	201,40	201,30
Ac. acrílico	-	2,00	1,99	2,01	2,01
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	5,00	-	-	-	-
Água	1800,50	-	-	-	-
LSS	4,00	-	-	-	-
IGEPAL 880	0,20	-	-	-	-
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1,14	-	-	-	-
Lote J	600,40	-	-	-	-

**Tabela 3.9** – Formula do lote LFormulação do **lote L** - reação de polimerização em emulsão

Instantes de adição (minuto):	Cargas (g):	Adição intermitente			
		0	20	40	60
	<b>inicial</b> (T = 65°C)	<b>La</b>	<b>Lb</b>	<b>Lc</b>	<b>Ld</b>
MMA	-	304,01	302,10	303,10	325,70
Ac. acrílico	-	3,04	3,02	3,03	3,26
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	4,01	-	-	-	-
Água	1851,80	-	-	-	-
LSS	5,14	-	-	-	-
IGEPAL 880	0,20	-	-	-	-
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1,14	-	-	-	-
Lote K	616,60	-	-	-	-

Nos ensaios J, K e L foi realizada manualmente a adição semi-batelada intermitente de monômero. Cada adição intermitente é feita de modo rápido, com a ajuda de um funil e com duração de uns poucos segundos. A adição é repetida por quatro vezes em intervalos de 20 minutos. Nos lotes J, K e L, passados 5 minutos após cada adição intermitente de monômero, é iniciada a retirada de amostras a intervalos de tempo escolhidos, conforme indicado nas tabelas 3.10 – 3.12, resultando num total de 17 amostras tomadas durante os lotes J e K e 19 amostras tomadas durante o lote L.

**Tabela 3.10** – Amostras do lote J com seus respectivos instantes de amostragem.

Am.	Ja1	Ja2	Ja3	Ja4	Jb1	Jb2	Jb3	Jb4	Jc1	Jc2	Jc3	Jc4	Jd1	Jd2	Jd3	Jd4	Jd5
Min.	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	110

**Tabela 3.11** – Amostras do lote K com seus respectivos instantes de amostragem.

Am.	ka1	ka2	ka3	ka4	kb1	kb2	kb3	kb4	kc1	kc2	kc3	kc4	kd1	kd2	kd3	kd4	kd5
Min.	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	110

**Tabela 3.12** – Amostras do lote L com seus respectivos instantes de amostragem.

Am.	La1	La2	La3	La4	Lb1	Lb2	Lb3	Lb4	Lc1	Lc2	Lc3	Lc4	Ld1	Ld2	Ld3	Ld4	Ld5	Ld5	
Min.	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	90	100	110

## 3.4. MÉTODOS ANALÍTICOS

### 3.4.1 Determinação de tamanho médio de partículas

A amostra de látex é diluída visualmente (a princípio) com água deionizada até que a mesma fique quase totalmente transparente colocada em uma cubeta que é acoplada ao equipamento de espalhamento de luz, modelo Coulter N4 Plus. A diluição é testada de acordo com a intensidade de luz mensurada no ângulo predeterminado, devendo estar entre  $4,0 \times 10^6$  a  $6,0 \times 10^6$  “pulsos por segundo”. Caso o valor se apresente maior do que o limite superior significa que a amostra precisa ser diluída um pouco mais e o contrário para valores abaixo do limite inferior.

O ângulo utilizado para as medições foi o de  $90^\circ$  de acordo com testes preliminares, onde nesse ângulo o diâmetro médio de partículas esteve mais próximo dos diâmetros de partículas medidos em microscópio eletrônico de transmissão.

O valor do diâmetro médio de partícula é expresso em nanômetro com precisão de uma casa decimal (0,1nm) e a técnica de medição segue o esquema da figura 3.4.

### 3.4.2 Obtenção de espectro no NIR

Os espectros das amostras foram obtidos de duas formas. A primeira por medidas off-line das amostras produzidas no reator A. A segunda por medidas in-line durante as polimerizações no reator B.

### 3.4.3 Análise gravimétrica para determinação das [NV] e [M]:

Utilizando uma balança analítica com precisão de quatro casas decimais (0,0001g) :

- Pesar uma placa de alumínio de diâmetro 10cm e altura 1,5cm e anotar o valor (p1).

- Pesar aproximadamente 5 gotas da solução aquosa de hidroquinona a 1% e anotar o valor (p2).
- Pesar de 2 a 4g da amostra de látex na placa de alumínio e anotar o valor (p3).
- Colocar as placas de alumínio com as respectivas amostras na estufa a 95°C durante aproximadamente 8 horas. Retirar, pesar e anotar o valor (p4).
- Conforme testes feitos previamente, após 8 horas as massas das placas permanecem constantes, não havendo a necessidade de se deixar por mais tempo na estufa. Dentro da estufa a amostra perde gradativamente a massa de água e monômero não reagido por evaporação, restando apenas a massa de polímero formada, hidroquinona sólida e outros sólidos não poliméricos que constituem a formula do látex.

**Equações usadas no tratamento de dados:**

- Fração de sólidos (FS): 
$$FS = \frac{(p4 - p1)}{(p3 - p2)} \quad (3.1)$$

- Frações de monômero (FM): 
$$FM = \frac{mM}{mT} \quad (3.2)$$

- Frações de Polímero (FP): 
$$FP = FS - FSnp \quad (3.3)$$

- Sólidos não polimerizáveis (FSnp): 
$$FSnp = \frac{mSnp}{mT} \quad (3.4)$$

- Conversão global de monômero (em %) 
$$\chi_{global} = \frac{FP}{FM} \times 100 \quad (3.5)$$

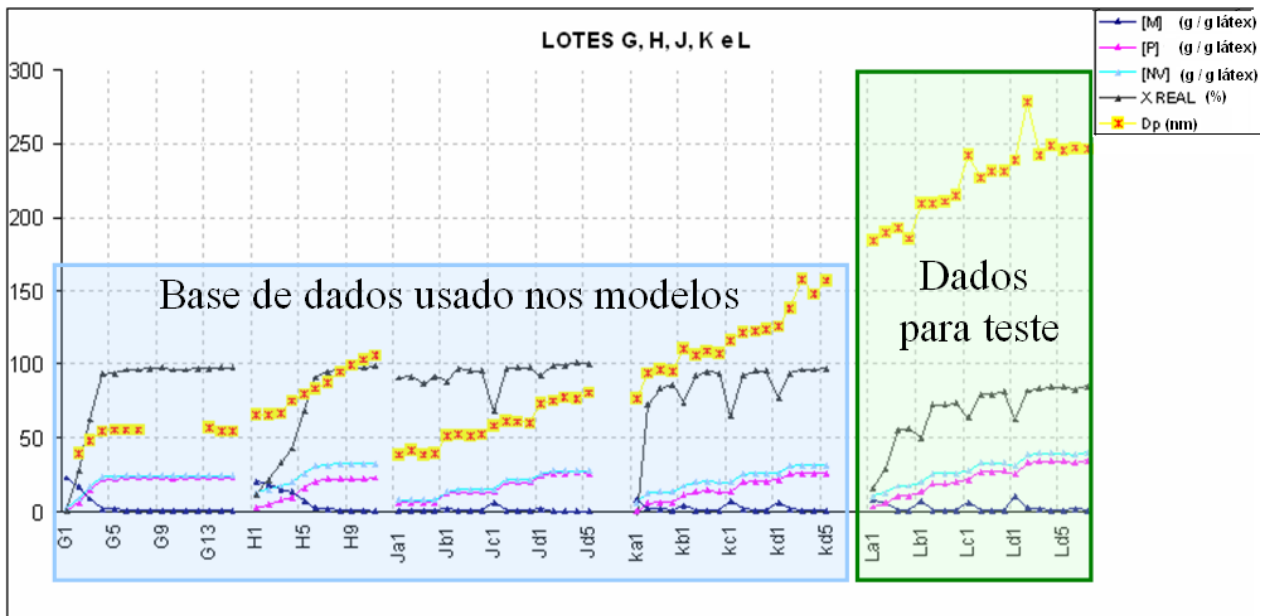
onde (mT) é o valor da massa total da receita, até aquele instante (mSnp) é o valor da massa de sólidos não polimerizáveis da receita.



### 3.5. TRATAMENTO DE DADOS

O tratamento de dados contempla a escolha das amostras, dos espectros, dos métodos estatísticos de melhoria, validação e critérios de escolha dos modelos de calibração.

A escolha das amostras, incluídas na construção do modelo de calibração, foi feita de acordo com adequação crescente ou decrescente dos valores de cada propriedade (DP, [NV] [M]) representados na figura 3.5. Nesta figura é mostrada a variação das diferentes variáveis medidas durante as reações G, H, J, K e L: teor de monômero, teor de polímero formado na reação, teor de “não-voláteis” (polímero formado durante a reação mais o polímero pré-existente nas sementes), conversão do monômero, e diâmetro médio das partículas.

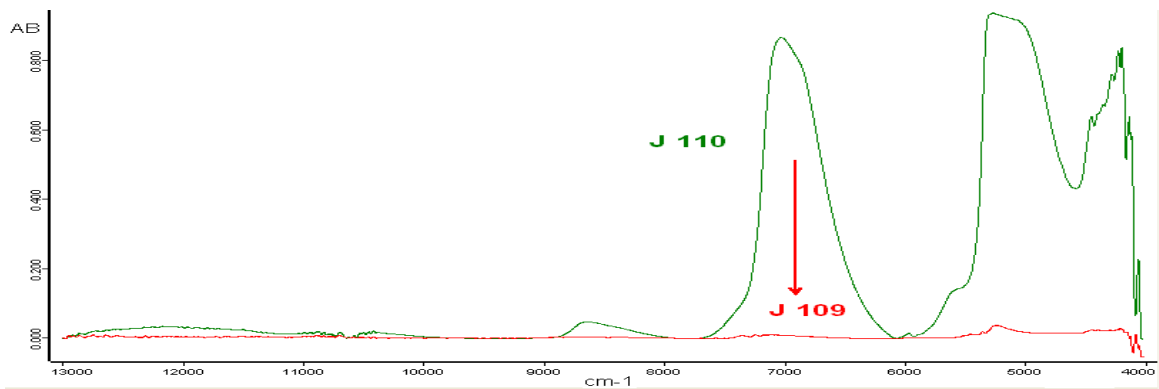


**Figura 3.5** – Evolução das propriedades dos lotes usados nos modelos de calibração (azul) e também do lote usado na validação externa (verde).

As amostras e seus respectivos espectros foram escolhidos (previamente) visualmente observando uma tendência de suas propriedades e comparando os espectros, evitando possíveis valores fora do previsto causados por erros de medição, amostragem ou

outros eventos que possam comprometer o modelo de calibração. Exemplo conforme figura 3.6.

Os modelos de calibração foram construídos via software OPUS NT utilizando a técnica PLS e outros tratamentos matemáticos disponíveis no próprio software (mencionados no capítulo 2).



**Figura 3.6** – Espectros obtidos in-line durante a polimerização do lote J, mensurados no intervalo de 20 segundos. O espectro vermelho (J 109) é certamente um erro experimental.

### 3.5.1 Métodos estatísticos para aprimorar modelos de calibração.

Diferentes critérios estatísticos podem ser empregados para avaliar e aprimorar o desempenho dos modelos de calibração multivariada. Esses critérios são geralmente aplicados no ajuste da calibração (ASTM E1655, 2005).

Foi aplicado na calibração dos modelos o método de regressão por mínimos quadrados parciais PLS, citado no capítulo 2, para um conjunto de 31 amostras onde cada amostra contém 2 diferentes espectros com os respectivos valores verdadeiros de 3 tipos de propriedades ( $D_p$ ,  $[M]$  e  $[NV]$ ). Portanto foi usado um total de 62 espectros para calibração e validação interna. Foi aplicada na validação interna dos modelos a técnica

de validação cruzada separando uma amostra de cada vez, conhecida como *leave-one-out cross validation*.

### **Validação cruzada (leave-one-out cross validation)**

Validação cruzada (“leave-one-out”) é uma técnica de validação na qual, a partir de um conjunto representativo de digamos N amostras, uma amostra é separada antes de começar a calibração. As (N-1) amostras restantes são usadas para calibrar o modelo, e a amostra que foi separada (e não participou da calibração) é então usada para a validação, isto é, para avaliar a capacidade preditiva do modelo de calibração obtido. O procedimento acima descrito é repetido para cada uma das N amostras do conjunto. Dentre os N modelos de calibração gerados neste procedimento, é escolhido aquele que melhor representou a amostra deixada de fora.

A validação cruzada permite que seja separada uma amostra por vez, como acima descrito, ou, alternativamente, um subconjunto com mais de uma amostra por vez para validar o modelo.

### **Pré-processamento de dados**

Pré-processamento de dados é uma etapa importante na execução de uma calibração. Vários espectros são normalmente adquiridos para determinar a reprodutibilidade, para cada amostra de calibração. Se os espectros da mesma amostra não forem idênticos, um procedimento de pré-processamento de dados deve ser escolhido que os torna mais semelhantes. Variações de deslocamento ou linhas de base lineares diferentes podem ser eliminadas. Por pré-processando de dados deseja-se assegurar uma boa correlação entre os dados espectrais e os valores de concentração. Exemplo de alguns métodos:

- Subtração de linha reta (“Straight Line Subtraction”): ajusta-se uma linha reta para o espectro e o subtrai. Isto representa a compensação de uma inclinação no espectro inicial.
  
- Correção multiplicativa de espalhamento (“Multiplicative Scatter Correction”): executa uma transformação linear de cada espectro para que coincida melhor com o espectro médio de todo o conjunto. Este método é muitas vezes usado para espectros medidos em reflexão difusa.
  
- Primeira derivada (“First Derivative”): calcula a primeira derivada do espectro, evitando os efeitos causados pelo deslocamento da linha de base. Uma vez que a primeira derivada calcula a inclinação da curva das bandas e picos do espectro.
  
- Segunda derivada (“Second Derivative”): semelhante à primeira derivada, mas com um resultado ainda mais acentuado. Uma vez que a segunda derivada calcula a concavidade da curva das bandas e picos do espectro.
  
- Suavização (“Smoothing”): esta função suaviza os espectros. A suavização é feita usando o algoritmo de Savitzky-Golay. Os valores disponíveis para suavização vão de 5 a 25 pontos.
  
- Correção da linha base pelo método “banda de borracha” (“rubberband correction”): para a construção da linha de base, o espectro é dividido em  $n$  intervalos ( $n$  sendo o número de pontos de linha de base) de tamanho igual. No caso de espectros de absorbância o valor mínimo de cada intervalo é determinado. A linha base é criada conectando os pontos mínimos com linhas retas na partir de "baixo", forma uma “banda de borracha” que é esticada formando uma curva. Essa curva é a linha de base. Os pontos da linha de base que não estiverem sobre a curva são descartados. O número de pontos de linha de base disponível está entre 10 e 200 (a menos que o intervalo de frequência selecionado seja demasiadamente pequeno). O valor padrão é 64.

### 3.5.2 Critérios aplicados na escolha dos modelos de calibração

**O coeficiente de variância ( $R^2$ )**, indica (em %) quanto o valor predito se aproxima do valor real durante a calibração do modelo. Quando  $R^2$  aproxima-se de 100% os valores das concentrações ajustados aproximam-se aos valores verdadeiros. A determinação do coeficiente ( $R^2$ ) é dada por:

$$R^2 = \left( 1 - \frac{\sum (Differ_i)^2}{\sum (y_i - y_m)^2} \right) \times 100 \quad (3.6)$$

onde  $y_m$  é o valor médio dos valores medidos verdadeiros das amostras  $y_i$  e ***Differ*** é a diferença entre o valor verdadeiro  $y_i^{meas}$  (valor esse determinado por outro método de referência) e o valor predito pelo modelo.

$$Differ = Y_i^{meas} - Y_i^{pred} \quad (3.7)$$

**A raiz do erro médio quadrático obtido pela validação cruzada, RMSECV**, (do inglês “Root Mean Square Error of Cross-Validation”) é o critério usual para escolher o número de variáveis latentes do modelo de calibração. Quanto menor o valor de RMSECV, mais próximo estará o valor da concentração predita em relação a concentração verdadeira (BRUKER, 2000).

$$RMSECV = \sqrt{\frac{1}{M} \cdot \sum_{i=1}^M (Differ_i)^2} \quad (3.8)$$

onde M é o número de padrões usados no modelo.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

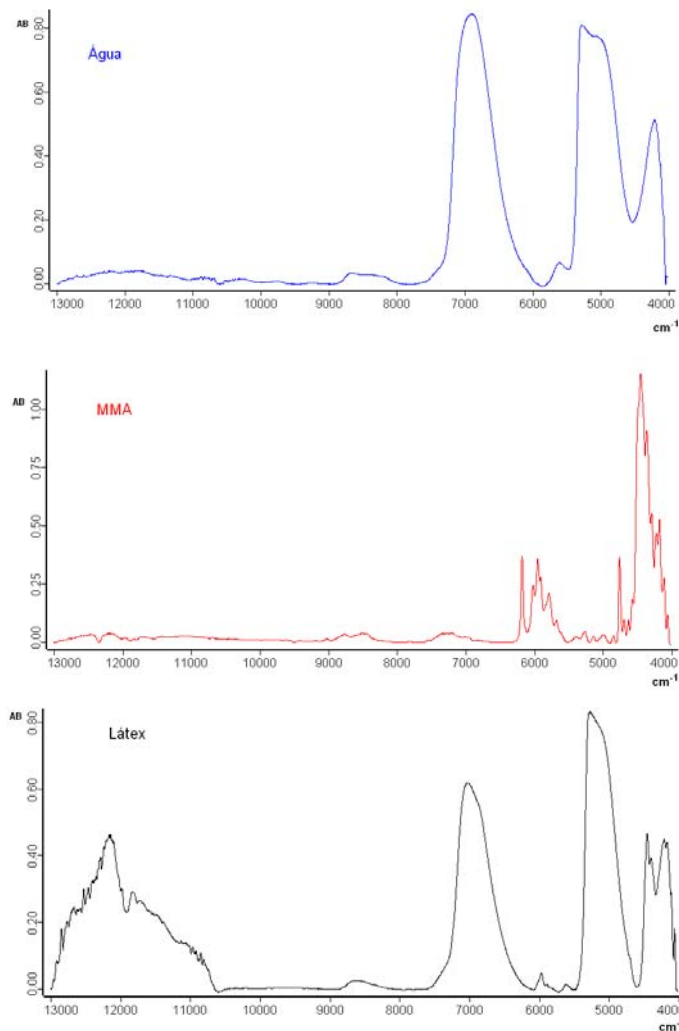
Neste capítulo são apresentados resultados e discussões de dados experimentais como: identificação das regiões dos espectros, parâmetros dos modelos de calibração, validação interna e externa destes modelos.

### 4.1 ESPECTROS

Foram obtidos espectros in-line e off-line de amostras de reações de polimerização e espectros off-line de amostras adicionais àquelas amostradas do processo, através de diluições de amostras e também através de adição de reagentes puros. Tais espectros foram comparados com os da literatura para identificação das bandas e picos referentes à água, ao metacrilato de metila (MMA) e ao látex final, a fim de identificar as regiões do espectro que correspondem melhor à evolução das propriedades mensuradas, como o diâmetro médio de partículas e os teores de MMA e não voláteis. Na figura 4.1 apresentam-se os espectros da água pura, do monômero (MMA) puro, e do látex final de uma polimerização. Como se pode observar existem bandas predominantes que dão a aparência característica ao espectro de látex. Estas bandas predominantes estão relacionadas aos respectivos componentes.

A água é a substância que apresenta três bandas principais de OH localizadas em 7000, 5250 e 4200  $\text{cm}^{-1}$  (OSBORNE; FEARN, 1986), predominando a aparência do espectro do látex. Pode se notar uma possível contaminação observada no espectro da água por uma pequena banda entre 8150 e 8700  $\text{cm}^{-1}$  referente às ligações de C-H para os grupos  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$  e por um pequeno pico em 5600  $\text{cm}^{-1}$  (entre as duas bandas de OH) referente às ligações de C-H do grupo  $\text{CH}_2$ . Essa contaminação pode ter sido causada pela falha na limpeza da sonda e pelo solvente utilizado na própria limpeza da sonda.

O monômero MMA também aparece no espectro com uma alteração significativa principalmente no início da reação, entre as bandas 4000 e 4800  $\text{cm}^{-1}$  e entre 5500 e 6200  $\text{cm}^{-1}$ . Segundo REIS et al. (2004) a região do espectro que apresenta alta sensibilidade à evolução das partículas de látex está localizada entre 10.475 e 13.000  $\text{cm}^{-1}$ . Conforme pode ser visto na figura 4.1 ocorre o aparecimento de uma banda nesta faixa de número de onda no espectro do látex durante a polimerização, essa banda apresenta um comportamento peculiar durante a polimerização causado principalmente pela evolução das partículas, que será discutido posteriormente.



**Figura 4.1** – Espectros da água, do monômero MMA e do látex (no fim da reação com  $D_p$  de aproximadamente 250nm), após suavização (smoothing) em 25 pontos e correção da linha base (rubberband correction) em 64 pontos.

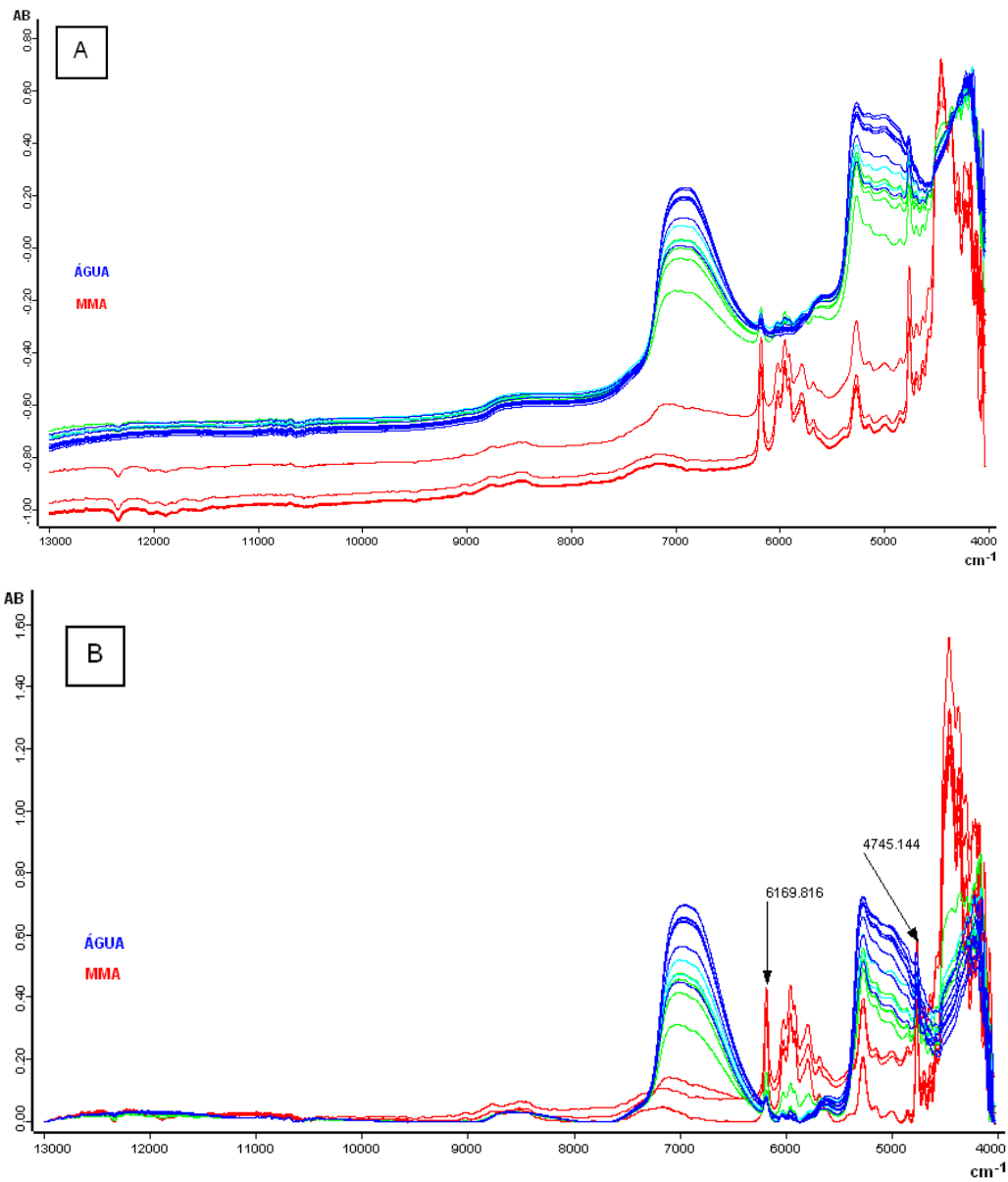
#### 4.1.1 Efeito da concentração do monômero MMA no espectro

Na figura 4.2 observam-se espectros medidos de misturas de água e monômero em diferentes proporções.

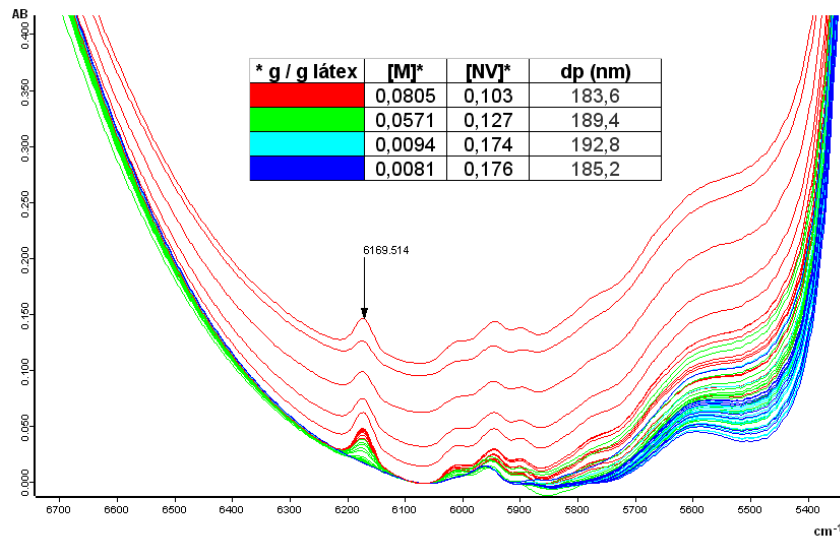
O espectro do MMA apresenta a dupla ligação, na forma de (C=CH<sub>2</sub>) localizada (aproximadamente) nas bandas 4745 e 6169 cm<sup>-1</sup>, com vibrações de estiramento + deformação ( $\nu + \delta$ ) e estiramento ( $\nu$ ) respectivamente, referentes à 1ª harmônica. Esta ligação dupla é a que desaparece quando ocorre a conversão de monômero em polímero durante a polimerização. Além disso, no espectro do MMA aparece também a maior concentração de ligações C-H na forma (-CH<sub>2</sub>) na região entre 5600 e 6100 cm<sup>-1</sup> (OSBORNE, 1986; ARAÚJO; KAWANO, 2001; VIEIRA et al. 2002; CHERFI et al., 2002; BEYERS, 2003).

As duas bandas 4745 e 6169 cm<sup>-1</sup> referentes à dupla ligação (C=CH<sub>2</sub>) foram testadas durante a calibração dos modelos, mas apenas a banda de 6169 cm<sup>-1</sup> mostrou resultado satisfatório, porém com restrições, isso se deu pelo fato de ambas as bandas apresentarem bandas de (-OH) sobrepostas, conforme figuras 4.2A e B e 4.3. A banda em 6169 cm<sup>-1</sup>, apesar da (leve) sobreposição, foi usada no modelo final juntamente com as bandas de (-CH<sub>2</sub>), correspondendo à região entre 5700 e 6200 cm<sup>-1</sup>.





**Figura 4.2** – Espectros da mistura de **água** com o monômero **MMA** durante a adição (sob agitação) de **água** em **MMA**, **(A)** após suavização (smoothing) em 25 pontos e **(B)** aplicando também a correção da linha base (rubberband correction) em 64 pontos.



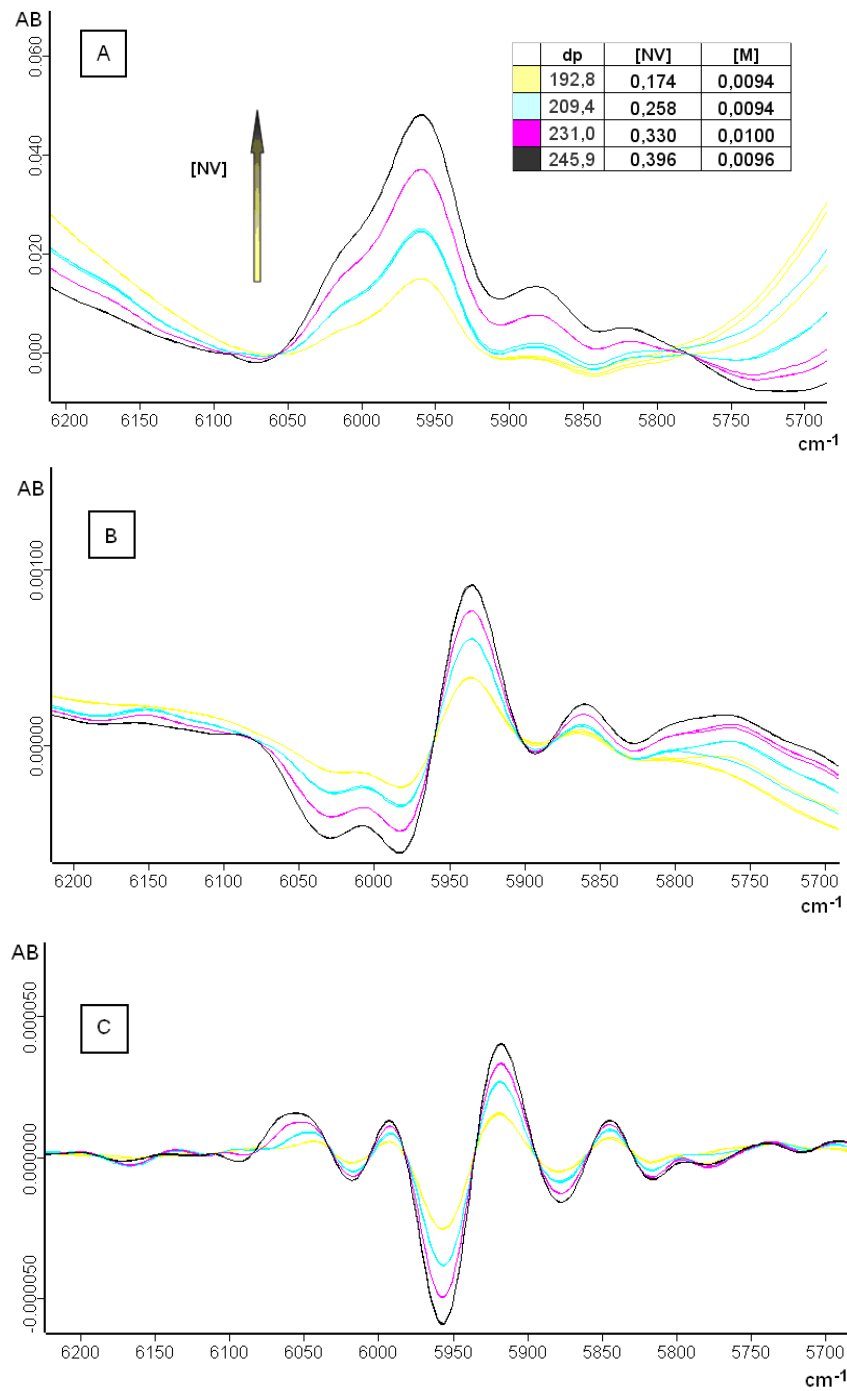
**Figura 4.3** – Espectros de látex no início de uma polimerização em emulsão, a seta indica a queda da concentração de monômero evidenciada na banda  $6169\text{ cm}^{-1}$ .

#### 4.1.2 Efeito da concentração de não voláteis [NV] no espectro

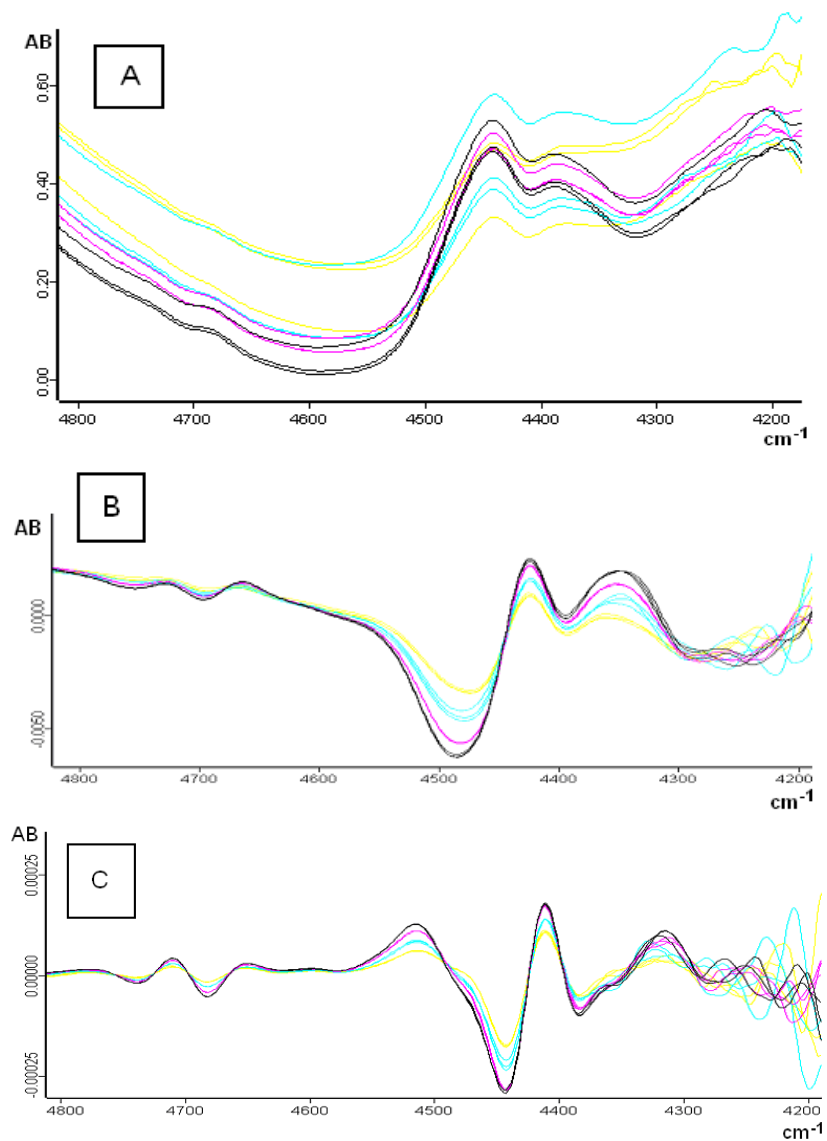
A concentração de não voláteis [NV] (conhecida também como teor de sólidos) teve sua identificação, a princípio visual, nos espectros on-line durante a polimerização e off-line durante diluição de amostras adicionais. As regiões que apresentaram sensibilidade a essa propriedade estão localizadas entre:  $4200$  e  $4800\text{ cm}^{-1}$  e entre  $5700$  e  $6100\text{ cm}^{-1}$ .

Foram comparados os espectros com diferentes pré-tratamentos sendo: **(a)** com apenas a suavização de ruídos (smoothing) em 25 pontos e a correção da linha base (rubberband correction) em 64 pontos (chamado aqui de espectro original), **(b)** 1ª derivada e **(c)** 2ª derivada.

Para a região entre  $5700$  e  $6100\text{ cm}^{-1}$  os espectros apresentaram boa sensibilidade tanto para 1ª e 2ª derivada quanto para o espectro original, conforme figura 4.4. Para a região entre  $4200$  e  $4800\text{ cm}^{-1}$  os espectros apresentaram sensibilidade significativa apenas para a 1ª e 2ª derivada, conforme figura 4.5.



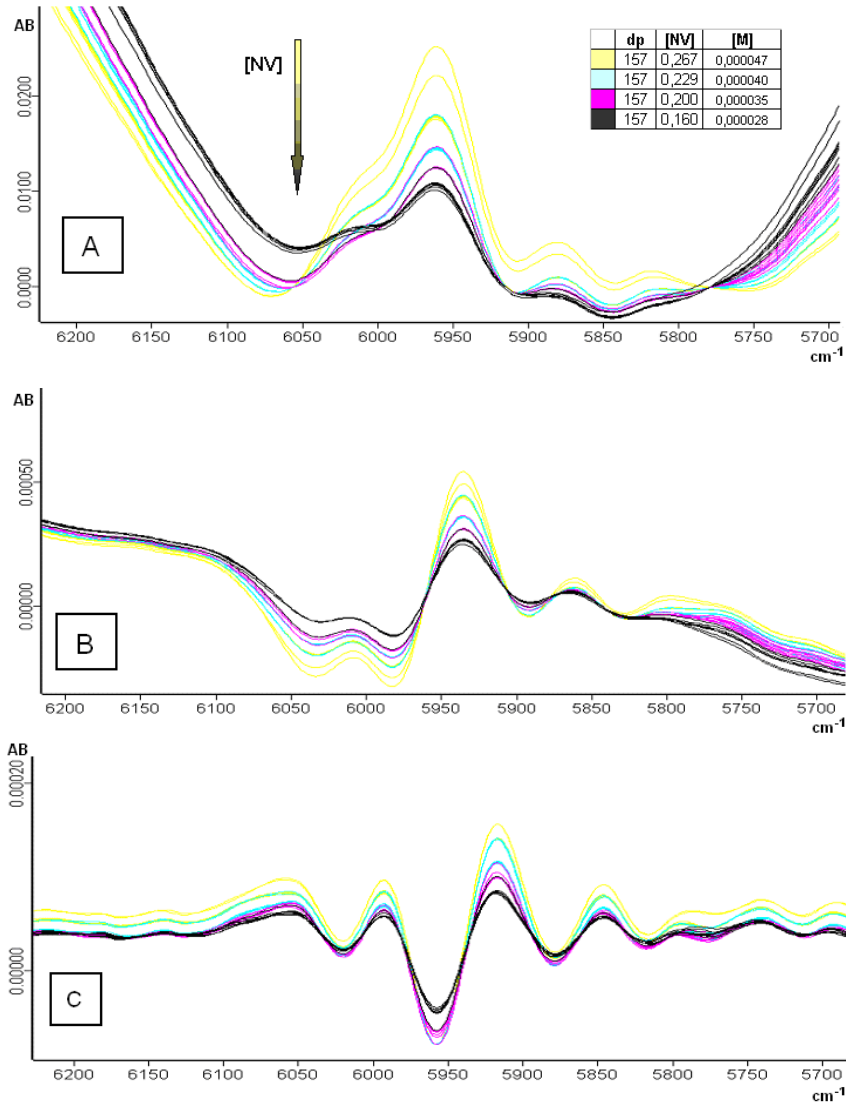
**Figura 4.4** – O teor de [NV] aumenta na direção da seta vista em **(a)** acompanhando os espectros de amostras do mesmo lote em etapas diferentes de polimerização, com pré-tratamentos nos espectros: original **(a)**, após 1º derivada **(b)** e após 2º derivada **(c)**.



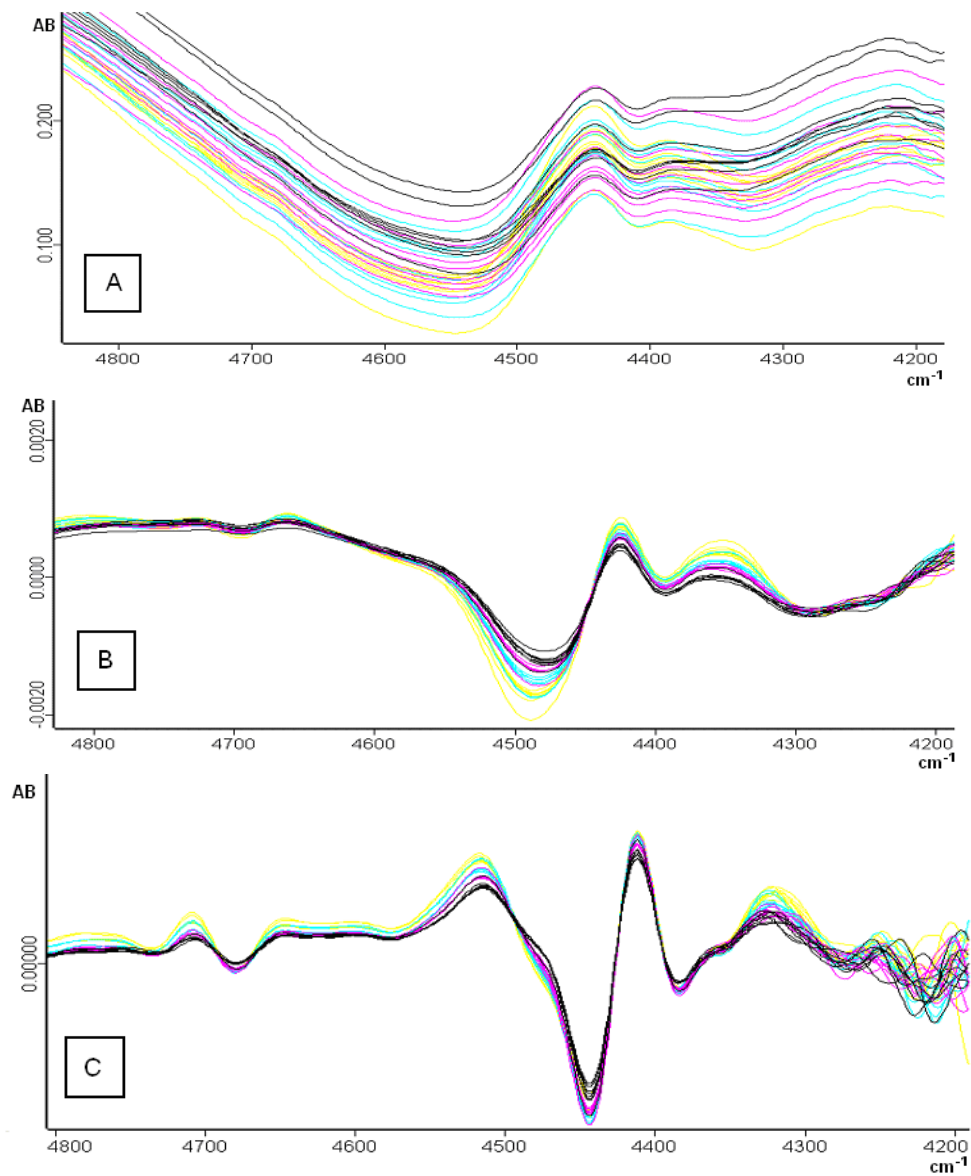
**Figura 4.5** – A evolução do teor de [NV] não é visível nos espectros originais **(a)**, mas é visível nos espectros após 1<sup>o</sup> derivada **(b)** e após 2<sup>o</sup> derivada **(c)**.

Com o intuito de desassociar a evolução de NV com as evoluções da concentração de monômero e Dp, foram feitos experimentos e processadas amostras de modo a conseguir amostras em que Dp ficou praticamente constante e a concentração de monômero também praticamente constante (valores muito baixos, ou seja, valores abaixo da quarta casa após a vírgula). Isso foi possível diluindo com água uma amostra

de látex com  $D_p$  e  $[M]$  conhecidos. Os espectros mostrando a variação com a evolução de NV estão mostrados nas figuras 4.6 e 4.7.



**Figura 4.6** – Espectros da amostra de látex durante a diluição com água. Observamos a diminuição da concentração de  $[NV]$  na direção da seta vista em **(a)**, nos espectros originais **(a)**, após a 1ª derivada **(b)** e após a 2ª derivada **(c)**.



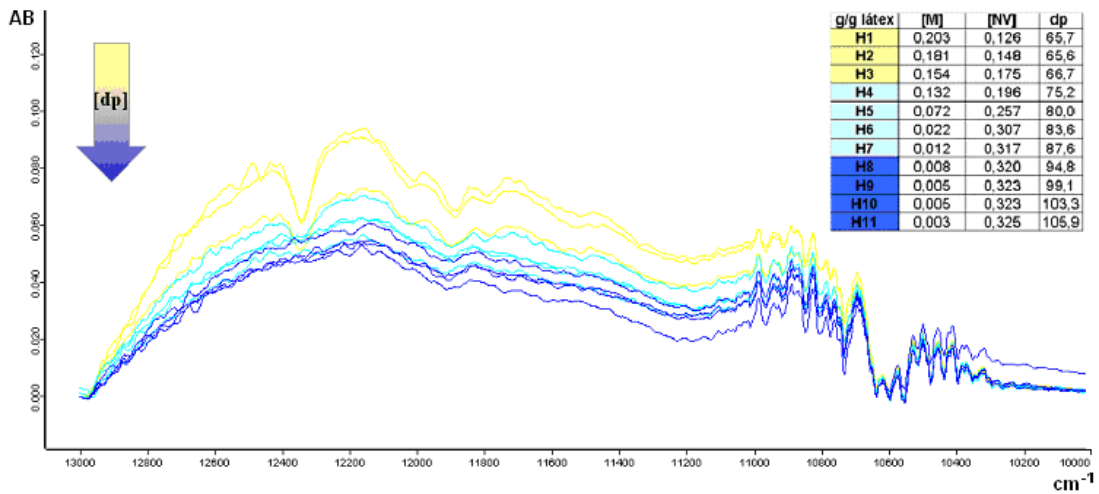
**Figura 4.7** – Espectros de uma amostra de látex durante diluição com água. A evolução do teor [NV] não é visível nos espectros originais **(a)**, mas é visível nos espectros após a 1ª derivada **(b)** e após a 2ª derivada **(c)**.

#### 4.1.3 Efeito da evolução das partículas de látex no espectro

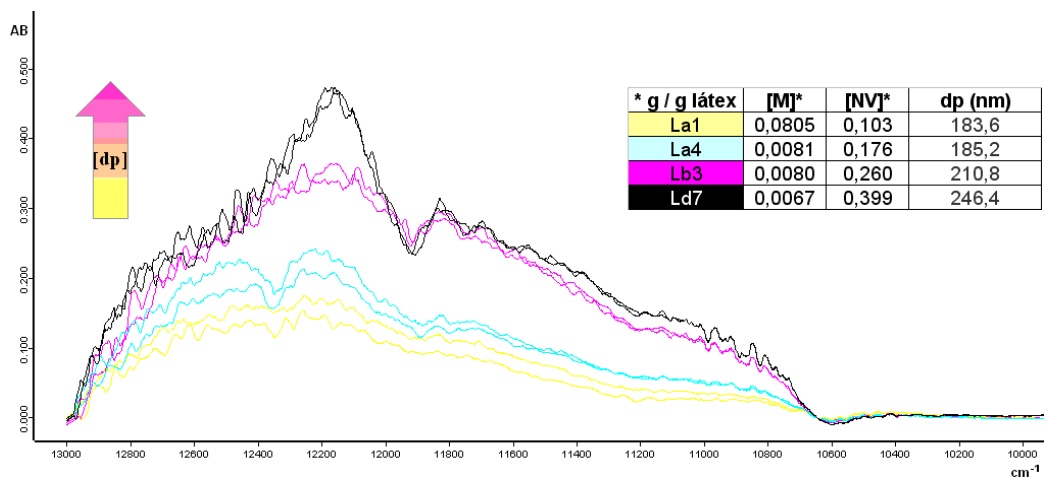
Diferentemente do trabalho de SANTOS et al. (1998) que apresentaram a região entre 1600nm e 1750nm ( $6250$  e  $5714\text{cm}^{-1}$ ) para determinar o tamanho das partículas numa polimerização em suspensão, os autores REIS et al. (2004) apresentaram a região entre  $10.475\text{cm}^{-1}$  e  $13.000\text{cm}^{-1}$  como a melhor região para prever a evolução das partículas de látex em emulsão. A diferença pode ser devido ao fato de o tamanho das partículas obtidas na polimerização em suspensão por SANTOS et al. (1998) serem da ordem de 10 - 300  $\mu\text{m}$ , muito maiores do que as partículas obtidas na polimerização em emulsão por REIS et al. (2004) que são na ordem de 50 - 150nm.

Apesar da região entre  $10.475\text{cm}^{-1}$  e  $13.000\text{cm}^{-1}$  não ter interferência de bandas sobrepostas devem-se considerar os diferentes comportamentos, apresentados nas figuras 4.8 a 4.10, durante a reação de polimerização. Em alguns casos foi observado que a intensidade do espectro aumenta com o aumento de  $D_p$ , e em outras situações se observa o oposto. A principal causa deste comportamento complexo é a evolução do diâmetro das partículas de látex, mas provavelmente outros fatores ainda não explicados podem interferir nesta variação. A seguir, comentam-se alguns possíveis fatores:

- (a) A evolução das gotas de monômeros, no início da reação ou quando houver adição de monômero durante a polimerização.
- (b) A velocidade de homogeneização da carga durante o processo de polimerização podendo causar deformações ou cisalhamento nas gotas de monômero ou partículas de polímero.
- (c) Morfologia, coalescência, variação na concentração de partículas.
- (d) Meio com alta concentração de partículas (causando múltiplos espalhamentos, etc.)

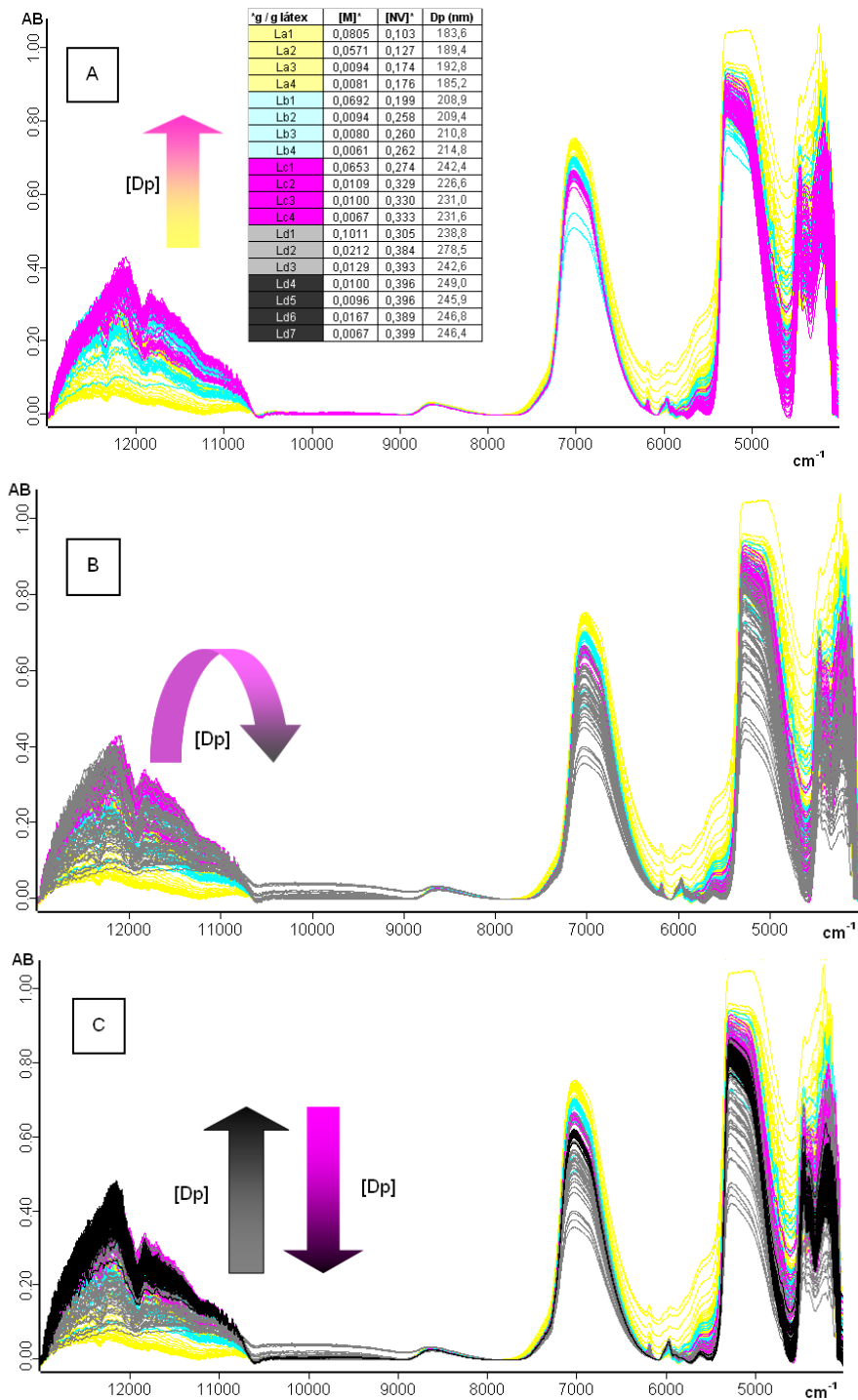


**Figura 4.8** – A seta indica a direção (para baixo) do aumento do diâmetro das partículas de látex durante a polimerização em emulsão do lote H.



**Figura 4.9** – A seta indica a direção (para cima) do aumento do diâmetro das partículas de látex durante (etapas selecionadas) da polimerização em emulsão do lote L.





**Figura 4.10** – As setas indicam a direção do aumento do diâmetro das partículas durante a polimerização em emulsão do lote L. Nota-se na figura (a) que a direção do aumento das partículas está para cima. Em (b) uma mudança de direção para baixo. E em (c) a direção está para cima em relação à fase cinza e para baixo em relação à fase roxa. Informações de algumas concentrações para cada fase, ver figura (a).

## 4.2 MODELOS DE CALIBRAÇÃO NIR

Os modelos de calibração apresentados a seguir são modelos já selecionados que se destacaram entre outros modelos testados durante a realização dos experimentos.

### 4.2.1 Parâmetros dos modelos

Os modelos de calibração e seus respectivos parâmetros estão descritos na tabela 4.1. A escolha das regiões dos espectros para cada modelo (propriedade a ser prevista) teve como base as análises teóricas e experimentais descritas na seção 4.1. A escolha do pré-processamento de dados teve como base (em partes) também os estudos teóricos e experimentais descritos na seção 4.1 e em partes por tentativas.

Os números de variáveis latentes usados nos modelos dp<sub>x</sub> (modelos que prevêem o D<sub>p</sub>) foram sugeridos pelo software OPUS NT seguindo critérios do próprio do software, para maiores detalhes consultar o manual BRUKER (2000)

A escolha de apenas 3 variáveis latentes para todos os modelos NVeM<sub>X</sub> (modelos que prevêem os teores de não voláteis e monômero) foi feita devido ao fato que ambas as propriedades estão diretamente ligadas às transformações químicas da reação de polimerização e estão muito bem definidas em pequenas áreas do espectro, conforme visto anteriormente.

**Tabela 4.1** – Parâmetros dos modelos de calibração

Modelos	dp A	dp A2	dp B	dp B2	dp C	NVeM A		NVeM B		NVeM C		
Propriedades	Dp	Dp	Dp	Dp	Dp	[M]	[NV]	[M]	[NV]	[M]	[NV]	
PP	Sem PP	PD	SLR	SLR	PD	SLR	SLR	SLR	SLR	PD	PD	
Região (cm <sup>-1</sup> )	7499	7499	5339	5449	7499	4249	5699	5699	5699	5699	4199	4199
	12502	12502	12556	12502	12502	4602	6100	6100	6203	6203	4801	4801
Número de VL	11	7	11	11	13	3	3	3	3	3	3	
Variáveis latentes (VL) / Subtração de linha reta (SLR) / Pré-Processamento ( SPP) / Primeira derivada (PD)												

Os modelos selecionados e descritos na tabela 4.1 apresentaram coeficiente de determinação (ou variância) ( $R^2$ ) acima de 98% (com VLs de 7 à 13) para predição de diâmetro médio de partículas e  $R^2$  acima de 80% (com apenas 3VLs) para predição dos teores de não voláteis e monômeros como podemos ver na tabela 4.2. A precisão dos valores preditos é de duas casas decimais (0,01g/glátex para os teores de [M] e [NV] ou 0,01nm para Dp) estes resultados refletiram na validação externa de amostras com valores de Dp e [NV] (extrapolando a faixa usada na calibração dos modelos), conforme a tabela 4.3 e as figuras 4.11 a 4.21.

**Tabela 4.2** – Resultados de (RMSECV) e ( $R^2$ ) obtidos na validação dos modelos.

Modelos	dp A	dp A2	dp B	dp B2	dp C	NVeM A		NVeM B		NVeM C	
Propriedades	Dp	Dp	Dp	Dp	Dp	[M]	[NV]	[M]	[NV]	[M]	[NV]
<b>R2</b>	98,78	98,03	98,59	98,56	98,78	88,63	95,02	88,25	94,64	80,9	81,57
<b>RMSECV</b>	3,27	4,16	3,52	3,55	3,28	0,017	0,016	0,017	0,015	0,022	0,028

**Tabela 4.3** – Faixas de propriedades utilizadas na calibração dos modelos (azul) e faixas de propriedades utilizadas na validação externa dos modelos (verde).

<b>[M]*</b>	0,0001	até	0,2317	*	<b>[M]*</b>	0,0061	até	0,1011	*
<b>[NV]*</b>	0,0204		0,3252	<b>g/glátex</b>	<b>[NV]*</b>	0,1032		0,3990	<b>g/glátex</b>
<b>Dp (nm)</b>	40		157	<b>nm</b>	<b>Dp (nm)</b>	183,6		246,4	<b>nm</b>

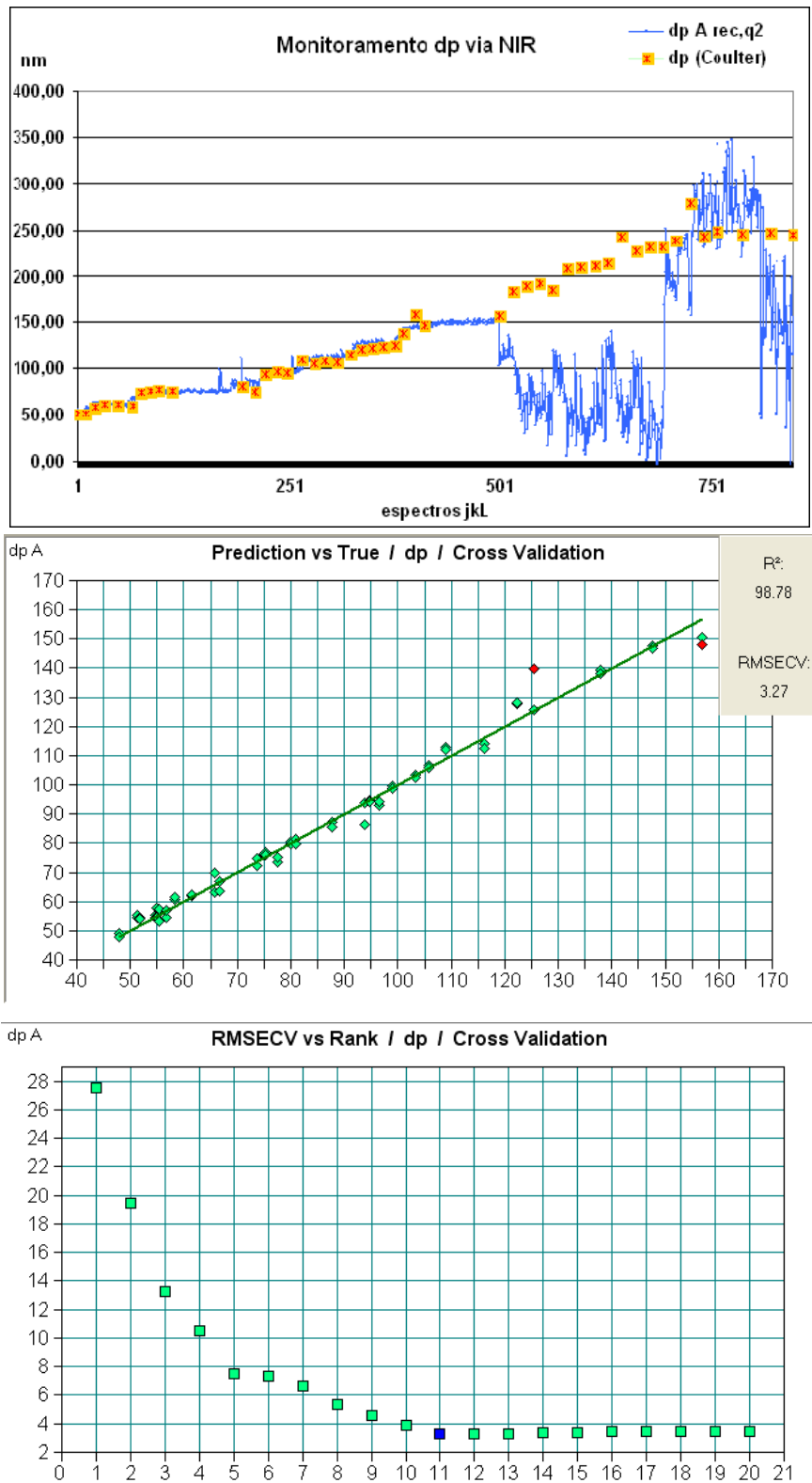
#### 4.2.2 Validação interna e externa

As figuras (gráficos) representando as validações internas assim como externas e ainda testes internos de todos os modelos selecionados na tabela 4.1 estão mostrados nas Figuras 4.11 a 4.21. Em cada uma destas figuras, apresentam-se três gráficos. O mais ao topo apresenta a variação da variável monitorada em função do número da amostra ou espectro a ela correspondente. A numeração dos espectros para o lote J vai de 1 a 200, seguido na sequência pelas amostras do lote K de 201 até 500, e depois pelas do lote L de 501 em diante. É importante observar que a sequência de enumeração dos

espectros/amostras segue a ordenação dos tempos ao longo dos ensaios, para cada lote. Existe uma correspondência entre a numeração dos espectros e os correspondentes tempos ao longo de cada lote, uma vez que a taxa de amostragem dos espectros foi mantida constante (aquisição de 3 espectros a cada 1 minuto, aproximadamente). Os dois primeiros lotes (J e K) forneceram dados usados na calibração dos modelos, enquanto que o último lote (L) foi usado como validação externa (ou seja, estes dados de 501 em diante não foram usados na geração dos modelos de calibração). O lote (L) foi produzido utilizando sementes na carga inicial e aplicando o sistema de semi-batelada intermitente pela adição manual de monômero a cada 20 minutos por quatro vezes. Após a adição de cada “porção” de monômero foi retirada uma quantidade de amostras, durante a polimerização, dando um total de 19 amostras no final da polimerização, com intervalos de 5 minutos para os primeiros 80 minutos e com intervalos de 10 minutos até o fim da reação. As faixas de propriedades do lote (L), utilizadas na validação externa dos modelos, estão descritas na parte verde da tabela 4.3.

O segundo gráfico, em cada figura, é um gráfico de paridade entre os valores medidos e preditos pelo modelo de calibração, mostrando apenas os dados dois lotes J e K (apenas os dados usados na calibração). Em alguns casos, o software utilizado indicava possíveis “ouliers” como pontos marcados em vermelho neste gráfico, que no entanto, não foram descartados durante a calibração.

Finalmente, o terceiro gráfico de cada figura apresenta a variação de RMSECV versus o “rank” (número de VLs do modelo de calibração). Este gráfico é usado para a escolha do número de VLs. O software utilizado sugeria o número de variáveis latentes correspondente ao ponto em destaque neste gráfico, conforme explicado na seção 4.2.1. Este número foi usado nos modelos para predição de  $D_p$ . Para os modelos de predição de teores de monômero e de sólidos, a escolha foi diferente, conforme será discutido posteriormente.



**Figura 4.11 – Predição e parâmetros do modelo dp A**

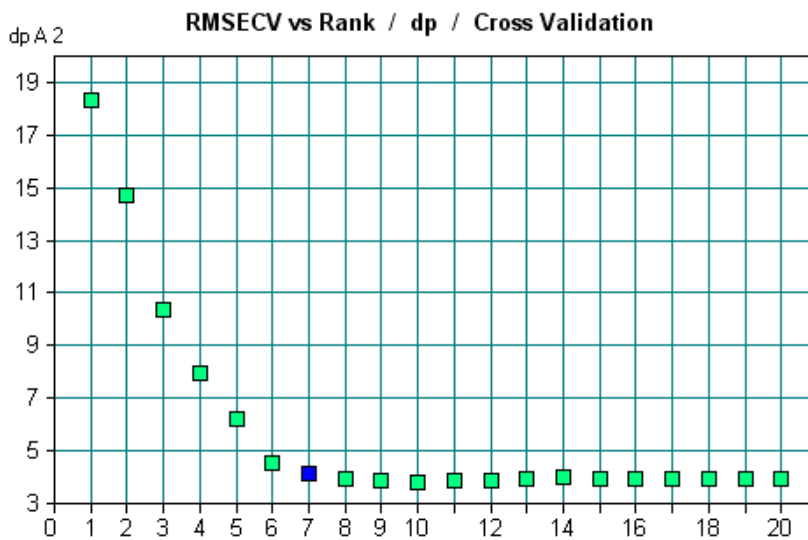
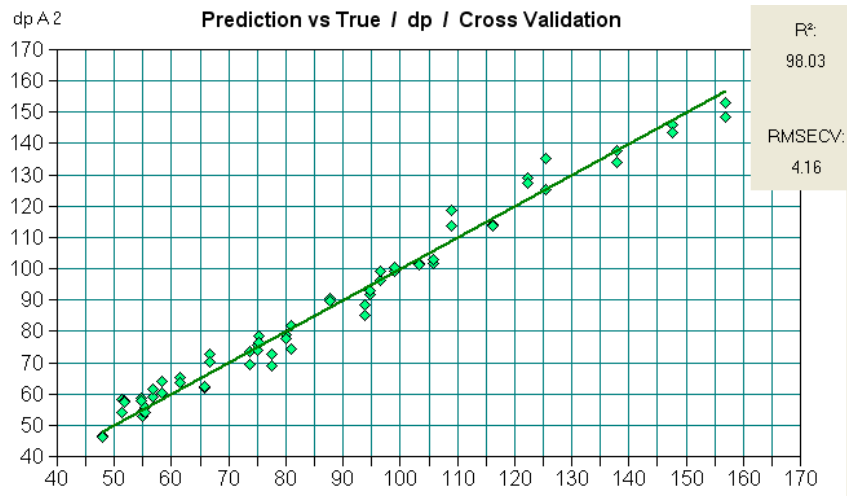
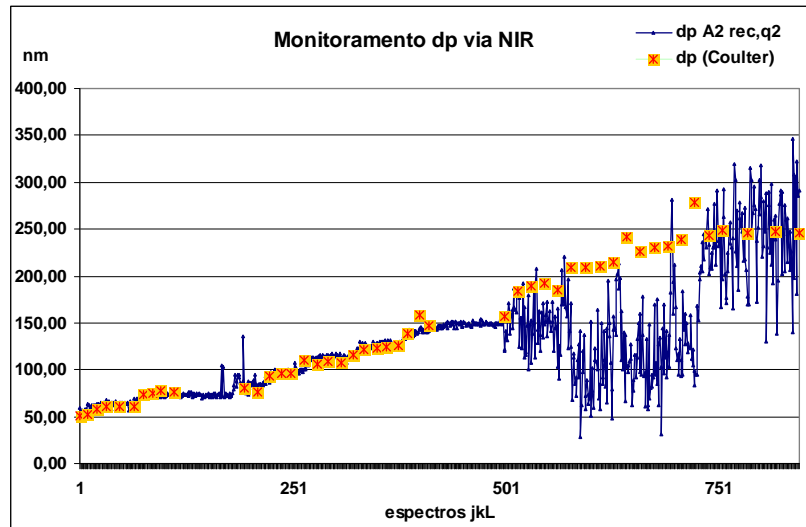


Figura 4.12 – Predição e parâmetros do modelo dp A2

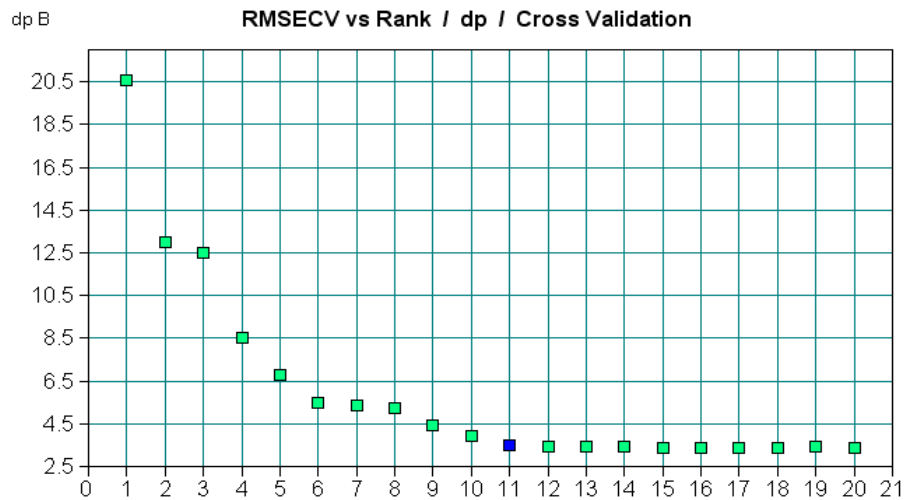
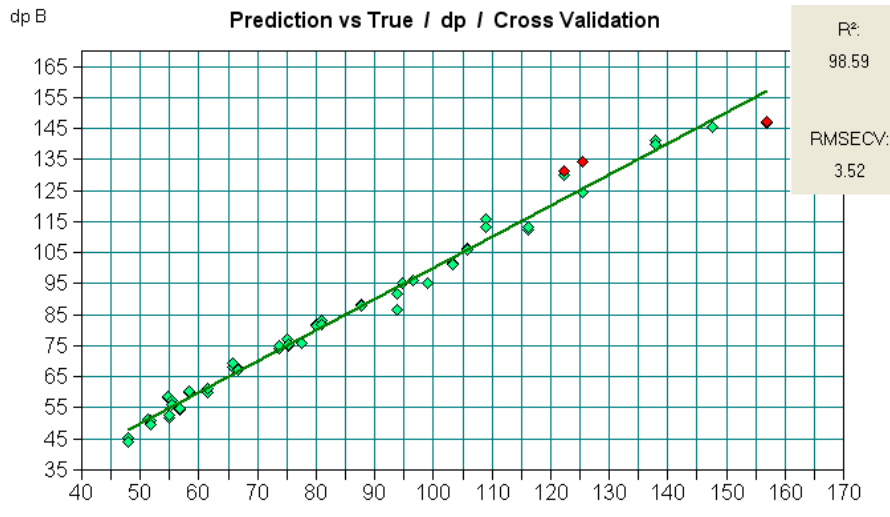
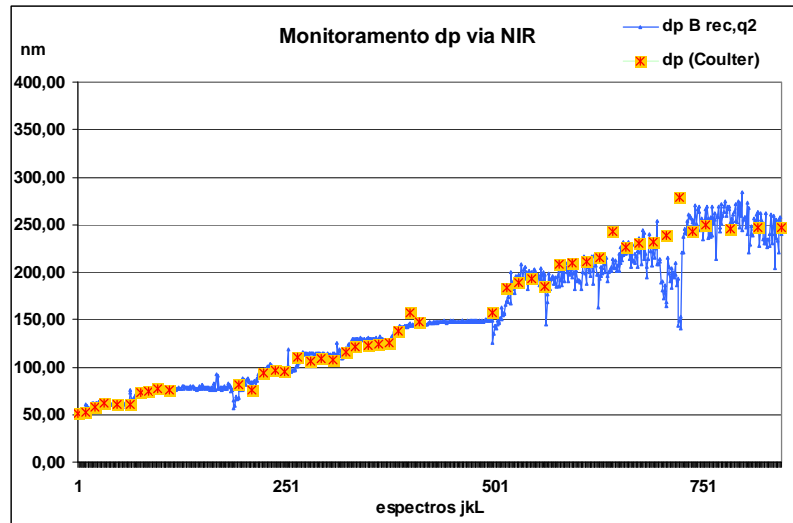
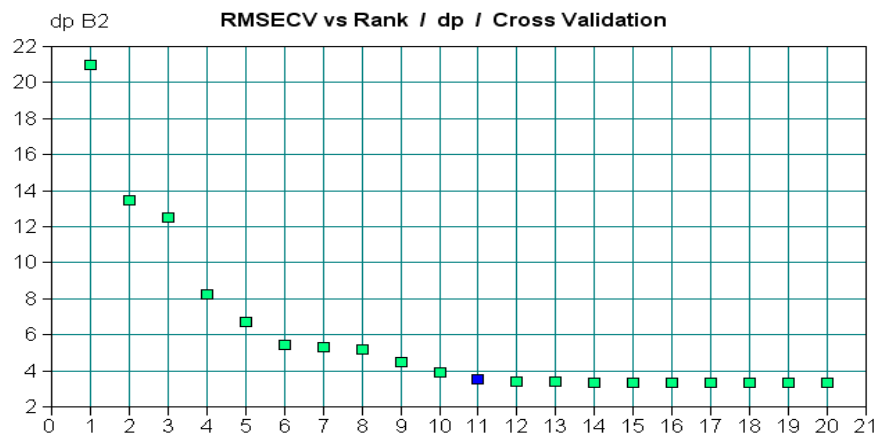
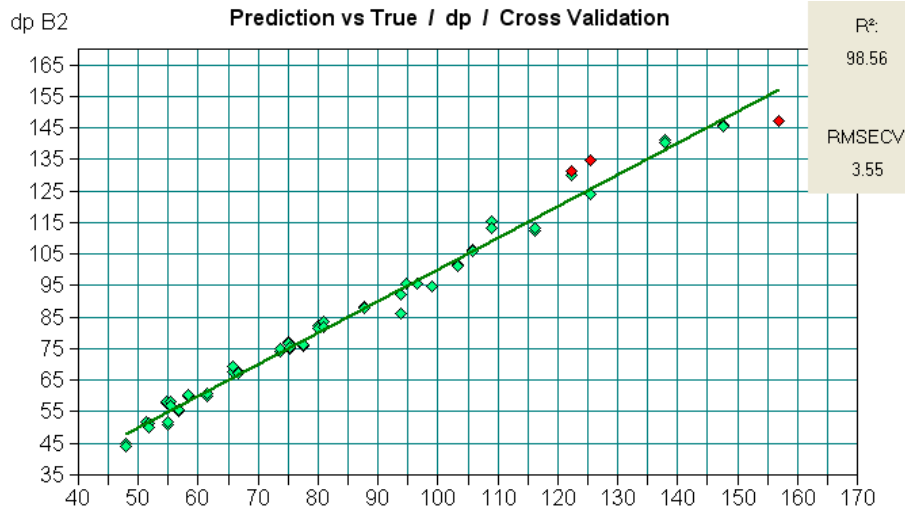
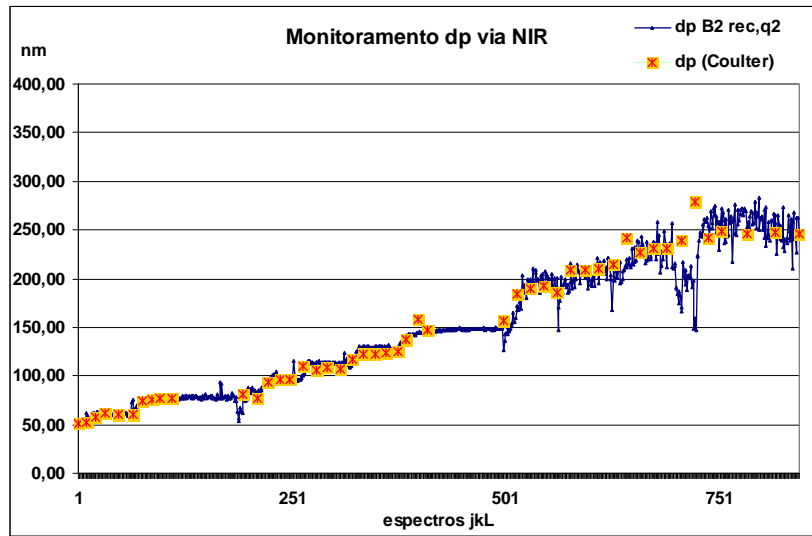


Figura 4.13 – Predição e parâmetros do modelo dB



**Figura 4.14 – Predição e parâmetros do modelo dp B2**



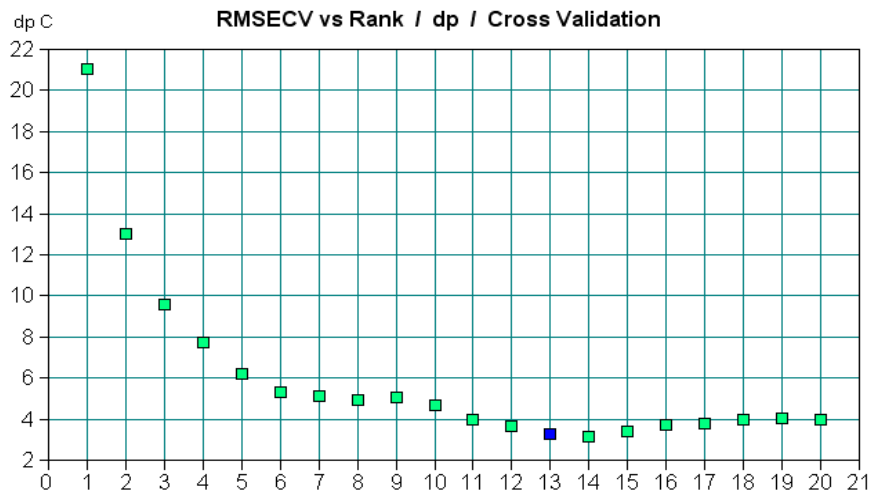
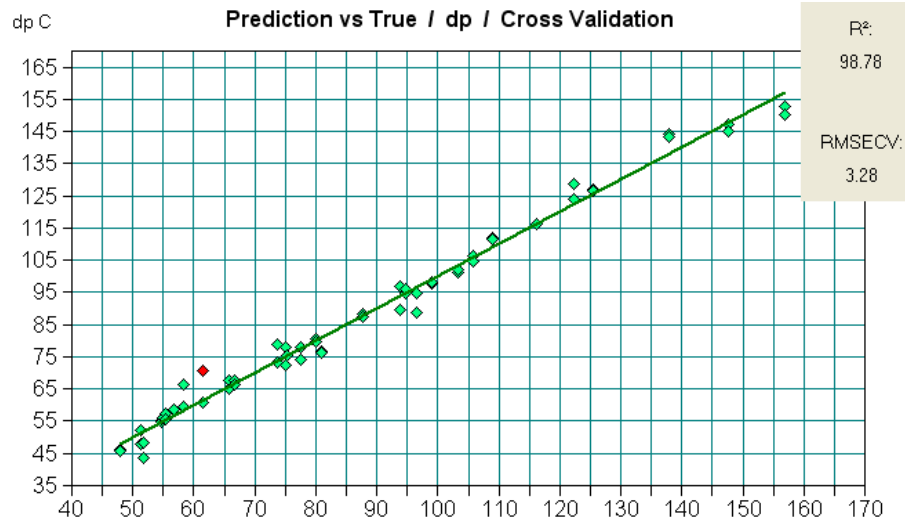
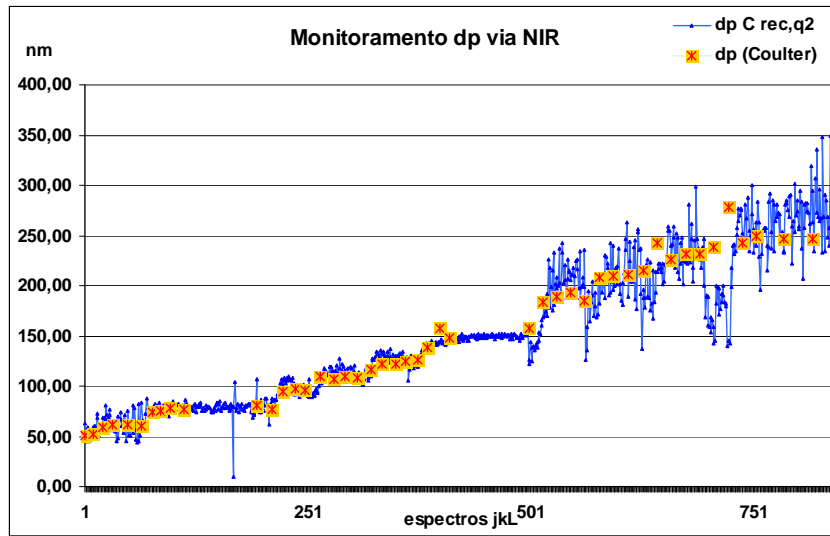


Figura 4.15 – Predição e parâmetros do modelo dp C

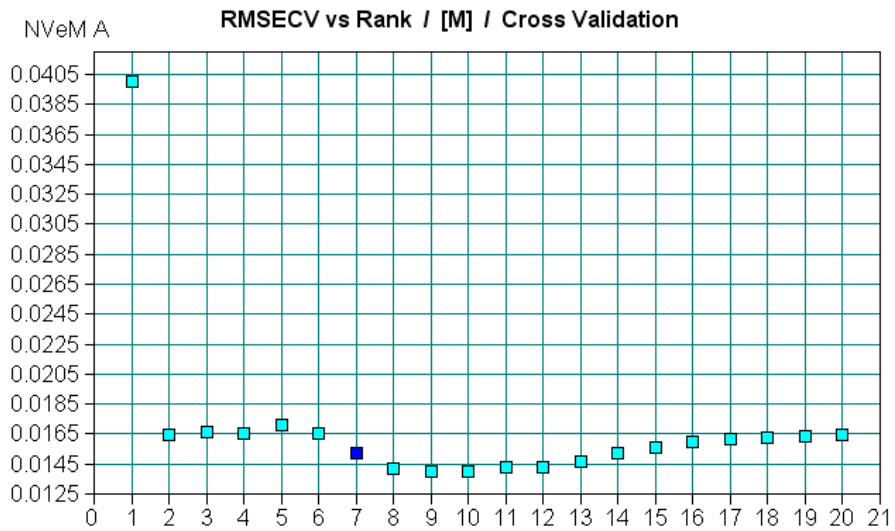
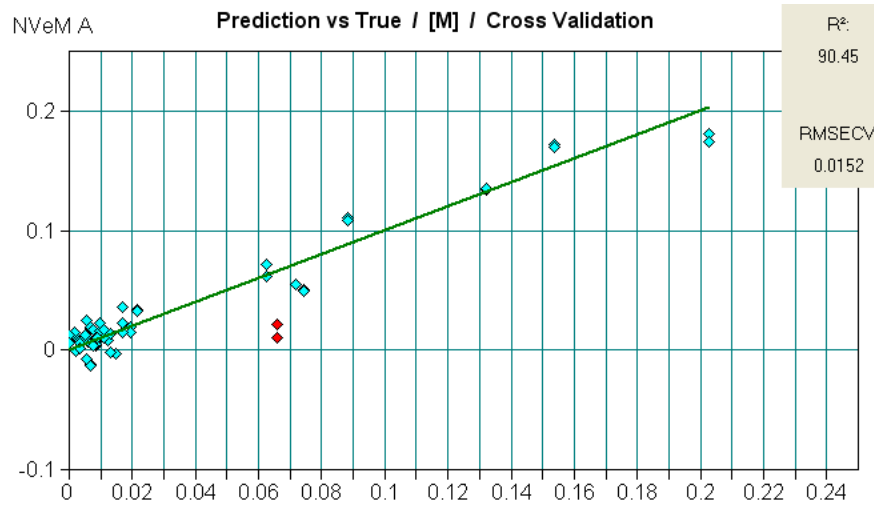
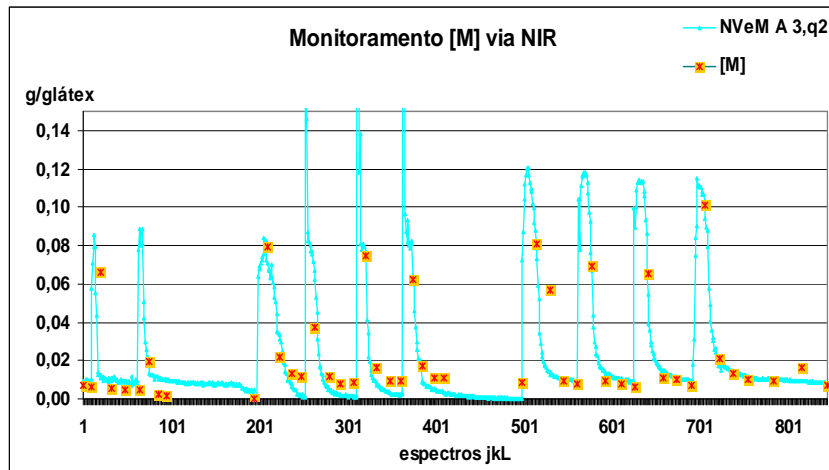
### Predição do diâmetro médio de partículas de látex

Nas predições (em azul) e nos valores experimentais (em laranja) do diâmetro médio de partículas de látex apresentado nas figuras 4.11 – 15 nota-se que as predições são ótimas para todos os modelos (**dp A**, **A2**, **B**, **B2** e **C**) quando utilizados na predição dos lotes J e K (interpolados, na ausência dos espectros utilizados na calibração do modelo). Nota-se também que os modelos **dp A** e **A2** conforme figuras 4.11 e 12 apresentaram resultados insatisfatórios, a partir do lote L (espectro 501 em diante) quando os valores estão extrapolados (fora da faixa de calibração dos modelos). Porém os modelos **dp B**, **B2** e **C** apresentaram resultados muito bons mesmo para os valores extrapolados. Isso pode ter ocorrido porque há uma diferença de faixa do número de ondas (ou região do espectro) onde os modelos **dp A** e **A2** foram calibrados na região do espectro que apresenta sensibilidade apenas à evolução das partículas de látex localizada entre  $10.475$  e  $13.000 \text{ cm}^{-1}$ . (afetada pelo comportamento espectral verificado na seção 4.1.3). No entanto o modelo **dp C** inclui também a região de NV (polímero), permitindo de certa forma uma melhora no modelo de calibração. Já os modelos **dp B**, **B2** incluíram também as regiões de [NV] (polímero) e [M] (monômero), onde a faixa dos valores correspondente a [M] utilizada na calibração não foi extrapolada, permitindo uma boa adequação a estes modelos de calibração.

Ressalta-se o comportamento observado nos valores de predição (em azul) entre os espectros 700 e 750 e mais claramente nas figuras 4.13 a 4.15. Este comportamento pode ter sido causado pela dinâmica do sistema físico após a adição intermitente do monômero e/ou pela cinética de reação (uma vez que este comportamento está localizado justamente no momento imediatamente posterior à adição do monômero, que entra no reator a uma temperatura inferior à temperatura do meio reacional). Ao entrar no reator o monômero precisará ser disperso pela agitação e transferido para as partículas de polímero existentes. Se houver excesso de monômero em relação à quantidade passível de ser solubilizada nas partículas, gotas de monômero serão formadas. Mesmo se não houver este excesso, a dinâmica de transferência do monômero para as partículas, não sendo imediata, poderá resultar em aparecimento de

gotas neste período transiente, e isto pode ser percebido pela sonda NIR. Isto nos dá uma idéia de quanto à sonda é sensível as alterações do meio reacional.

Outro comportamento intrigante é observado nas figuras 4.11 a 4.15 e mais claramente observado nos lotes K e L da figura 3.5 representada por uma mudança brusca nos valores de  $D_p$  (em laranja), apesar deste comportamento também está localizado praticamente no momento em que é adicionado monômero nas etapas de alimentação intermitentes, ele é distinto ao comportamento comentado no parágrafo anterior, já que os valores de  $D_p$  (em laranja) foram medidos off-line com o uso do equipamento Coulter N4 PLUS (após diluição do meio com excesso de água). Este comportamento pode ter sido causado por erros experimentais provocados pela concentração significativa de monômero MMA nestas amostras que promovia uma degradação (quase instantânea) da parede da cubeta (recipiente) com amostra que é acoplada ao Coulter N4 Plus, interferindo no espalhamento de luz e no resultado final, ou causado por alguma transformação física (ainda não explicada) nas partículas de látex no meio em que se encontravam, ou ainda, causado pela interferência dos componentes presentes na própria amostra como gotas de MMA e a alta concentração de partículas promovendo múltiplos espalhamentos de luz interferindo no resultado final.



**Figura 4.16** – Predição de [M] e parâmetros do modelo **NVeM A**

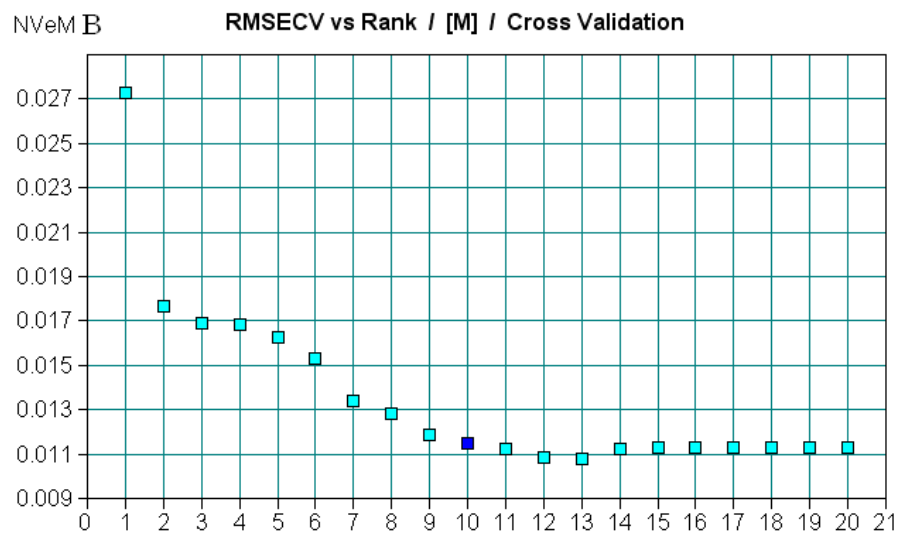
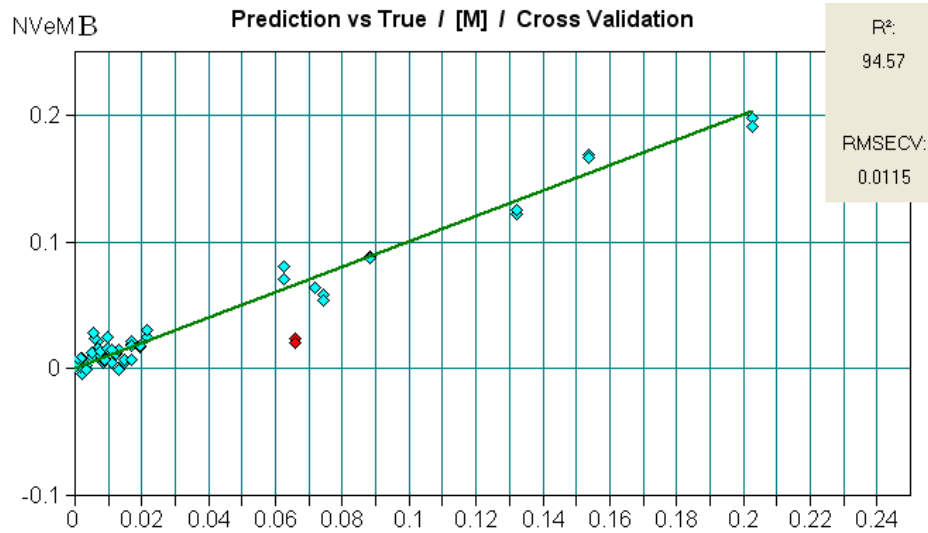
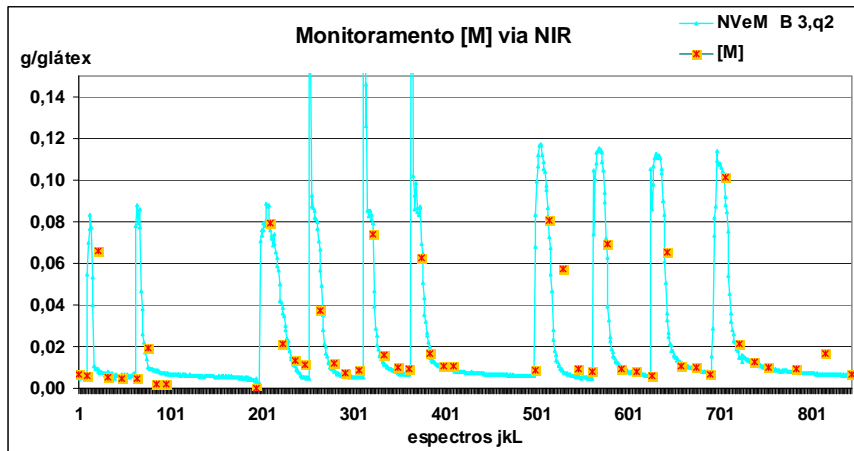
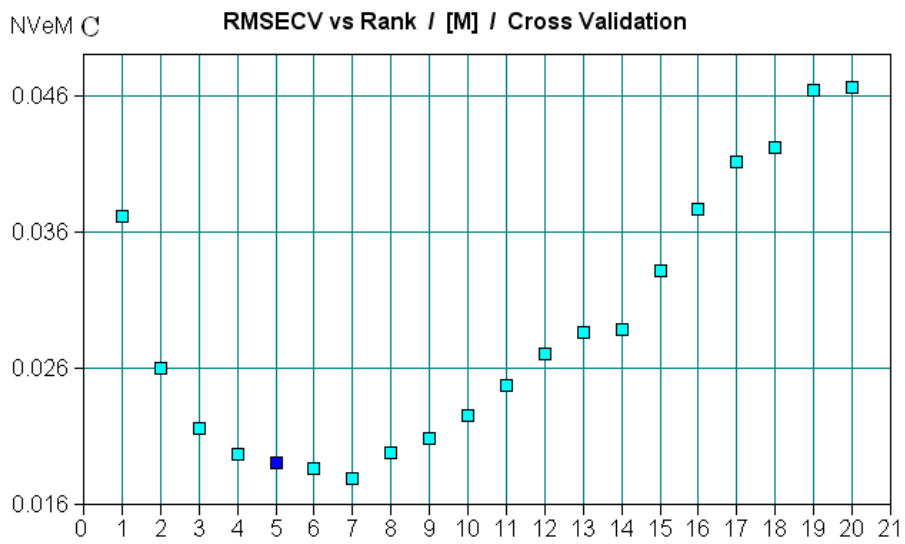
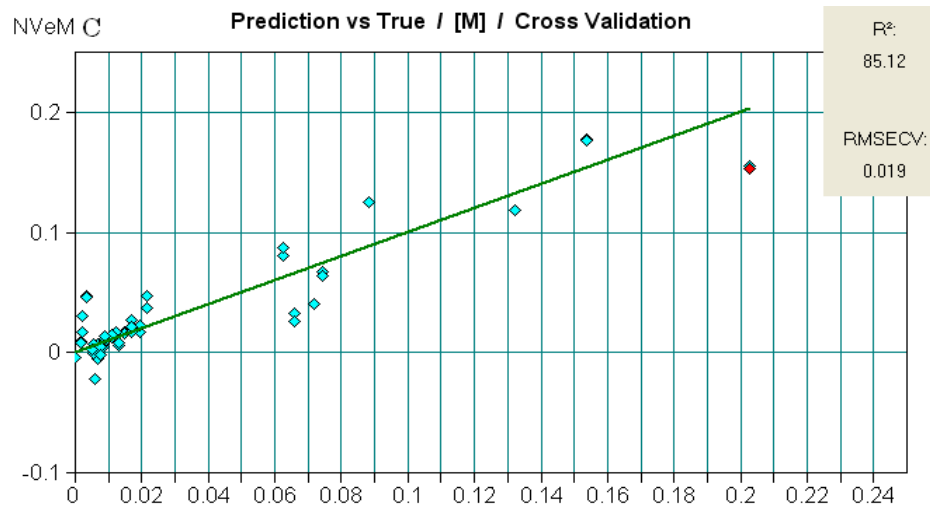
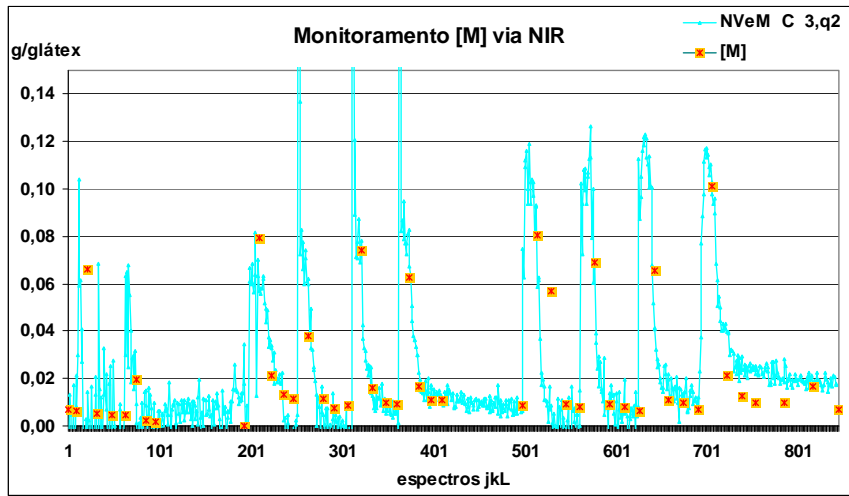


Figura 4.17 – Predição de [M] e parâmetros do modelo NVeM B



**Figura 4.18 – Predição de [M] e parâmetros do modelo NVeM C**

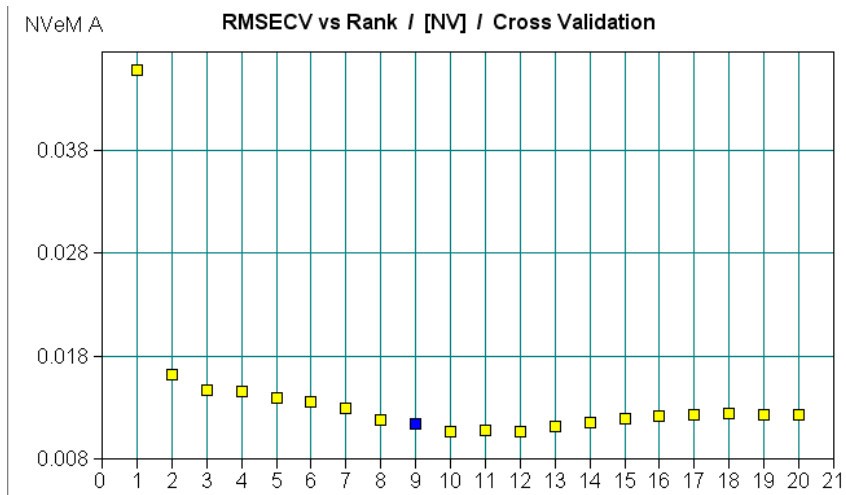
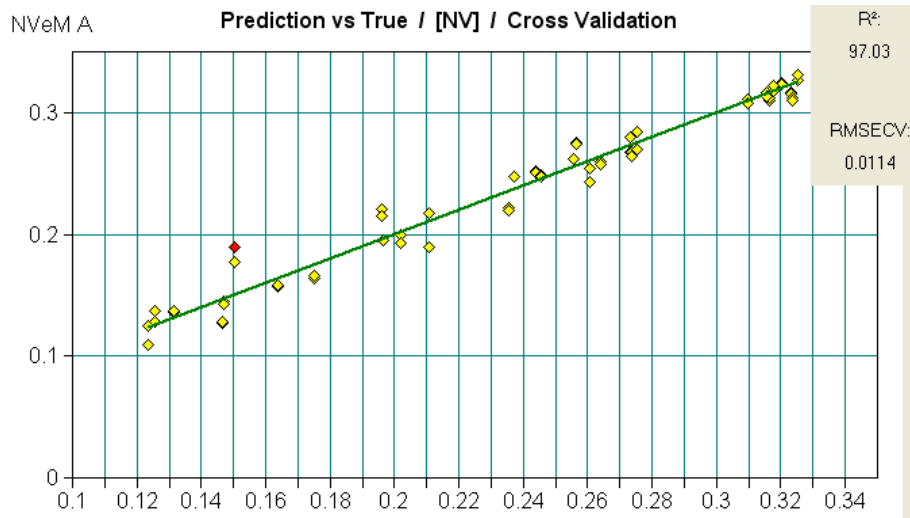
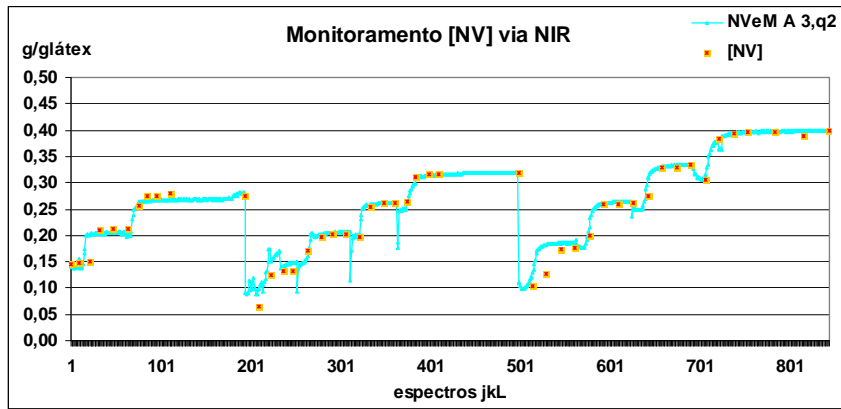


Figura 4.19 – Predição de [NV] e parâmetros do modelo NVeM A

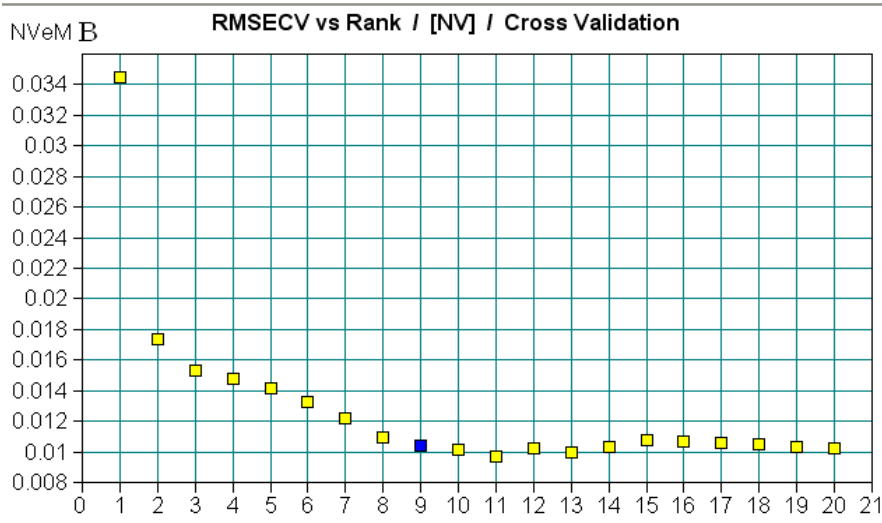
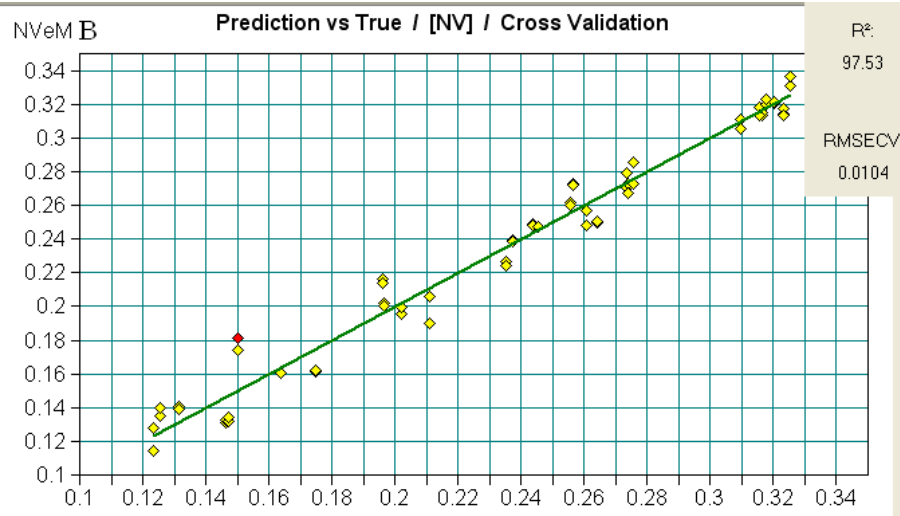
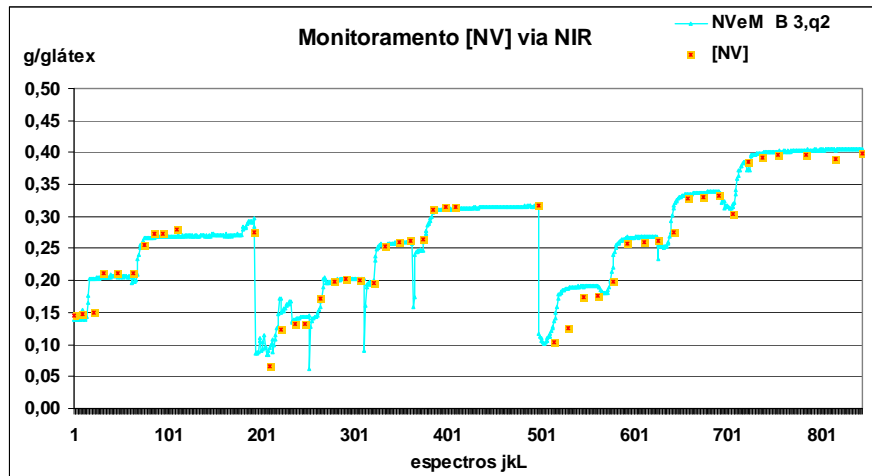


Figura 4.20 – Predição de [NV] e parâmetros do modelo NVeM B



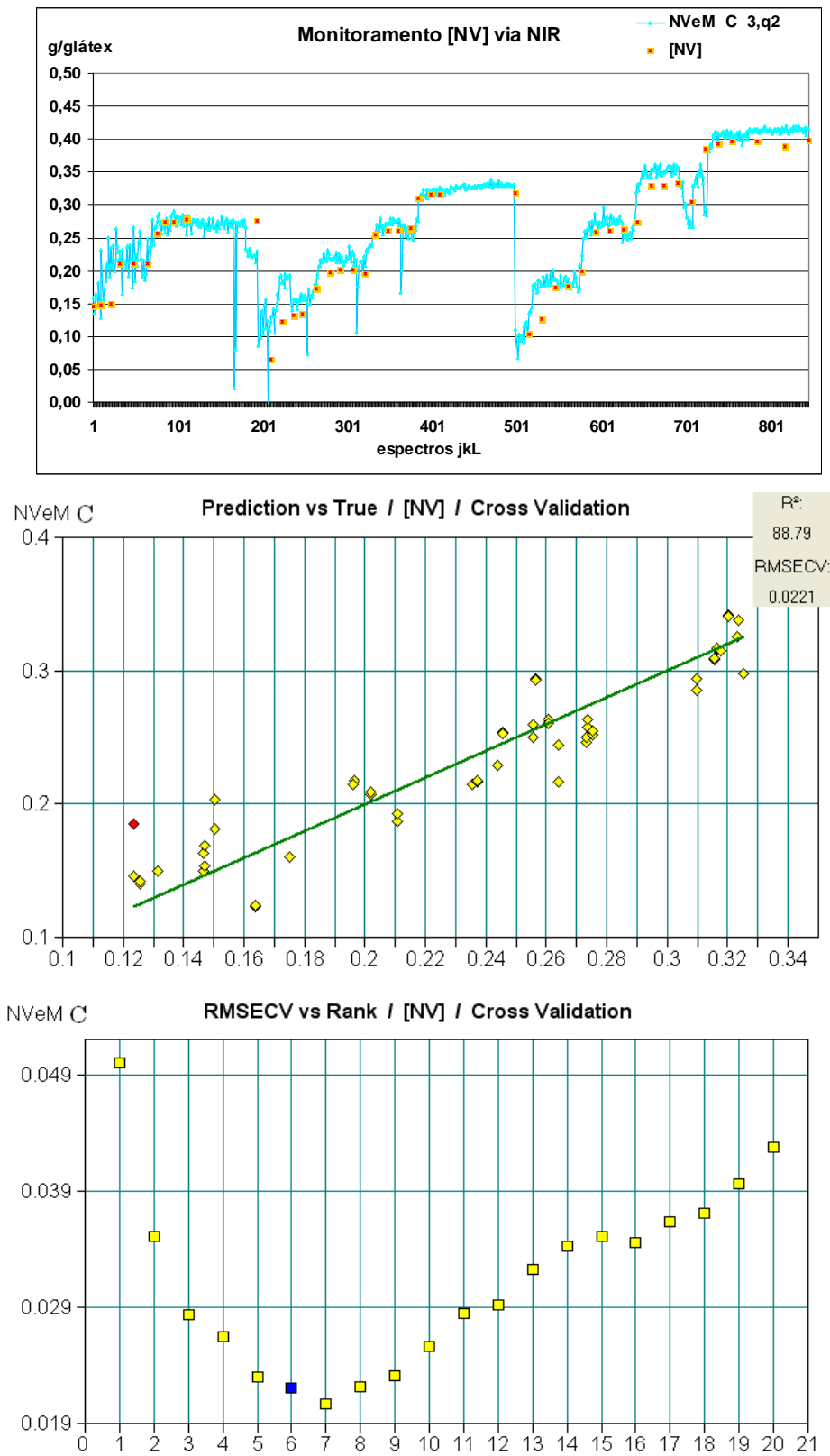


Figura 4.21 – Predição de [NV] e parâmetros do modelo **NVeM C**

### **Predição da concentração de monômero**

Nas predições (em azul) e nos valores experimentais (em laranja) da concentração de monômero (MMA), figuras 4.16 – 18 notam-se que as predições são ótimas para os modelos **NVeM A** e **NVeM B** e boa para o modelo **NVeM C**. Uma possível explicação para o modelo **NVeM C** ser inferior aos demais é o fato da banda  $4745\text{cm}^{-1}$  utilizada no modelo **NVeM C** e que apresenta sensibilidade à dupla ligação responsável pela polimerização, sofre interferência de uma das bandas sobrepostas de -OH proveniente da água. A região do espectro usada na calibração dos modelos **NVeM A** e **NVeM B** não contém esta banda sobreposta e sim a banda  $6169\text{cm}^{-1}$ .

### **Predição da concentração de NV (polímero + fração sólida não polimerizável)**

Nas predições (em azul) e os valores experimentais (em laranja) da concentração de não voláteis (NV), figuras 4.19 – 21 notam-se que as predições são ótimas para todos os modelos (**NVeM A**, **NVeM B** e **NVeM C**) mesmo para os valores extrapolados acima de 0,33 g/glátex. Porém para o modelo **NVeM C** os valores preditos não ficaram tão bons quanto para os modelos **NVeM A** e **NVeM B**, uma possível explicação é o fato da região utilizada no modelo **NVeM C** sofrer interferência de uma das bandas sobreposta de -OH proveniente da água, como já comentado na discussão sobre a previsão da concentração do monômero.

Ressalta-se que foram utilizadas apenas 3 variáveis latentes para predição dos teores de monômero e não voláteis, apesar do software OPUS NT indicar o uso de mais variáveis latentes, como podemos ver (ponto em azul, nos gráficos RMSECV versus número de VLs) das figuras 4.16 - 4.21. Essa escolha se deve ao fato de os modelos terem sido calibrados em regiões espectrais muito bem definidas e por representar fielmente as variações de concentração para [NV] e [M] como visto nas seções 4.1.1 e 4.1.2 (basicamente a transformação de C=C em C-C). Teoricamente, para polimerização em batelada, poderia ser possível selecionar um pico ou banda que

acompanhasse ou representasse esta transformação. Possivelmente uma simples calibração monovariável relacionando a altura ou área desta banda com os teores de [NV] e [M] poderia representar de modo razoável as variações nestas variáveis (evidentemente não com a mesma eficiência que a calibração multivariável aqui empregada, pois as variáveis latentes adicionais que permaneceram no modelo de calibração certamente ajudam a melhorar ou refinar este modelo pela incorporação do efeito ou interferência de outras variabilidades do processo que se manifestam ao longo da região selecionada do espectro). Observando também os gráficos RMSECV vs Rank (ou VLs) das figuras 4.16 - 4.21, nota-se uma grande queda no “erro de predição” (representado pelo valor de RMSECV) quando se muda de VL=1 para VL=2, e para os demais valores crescentes de VL (para VL>2), o valor de RMSECV fica praticamente constante (em alguns casos). Os valores de RMSECV e  $R^2$  das figuras em questão são para as variáveis latentes sugeridas pelo software OPUS NT, os valores reais dos modelos com apenas 3VLs utilizados nas predições estão descritos na tabela 4.2.

Justifica-se o comportamento geral das concentrações de monômero e não voláteis, nas figuras 4.16 – 21, como sendo um comportamento natural quando se trabalha em sistema de semi-batelada com alimentação intermitente (ou seja, periodicamente era adicionado monômero ao reator) durante o processo de polimerização. Como se observa nas figuras 4.16 a 4.21, periodicamente ocorre uma perturbação acentuada na concentração de monômero e no teor de não voláteis. Estas perturbações correspondem aos instantes em que ocorreu a alimentação intermitente do monômero ao reator. Com isso, a concentração de monômero aumenta subitamente, e a concentração de sólidos diminui num primeiro instante (pelo efeito de diluição), mas depois cresce pela rápida polimerização que ocorre no sistema. Os lotes H, K e L foram iniciados com sementes, enquanto os lotes G e J foram iniciados sem sementes. Com esse processo, foram produzidas amostras nos quais se buscou desassociar as propriedades de interesse ([M], [NV] e evolução do diâmetro das partículas) durante a polimerização. Este processo (alimentação intermitente e uso de sementes) se fez necessário, como comentado na seção 3.3.

## 5. CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos neste trabalho conclui-se que o monitoramento em linha e em tempo real da evolução do diâmetro médio de partículas de látex e da evolução dos teores de monômero (MMA) e de não voláteis é alcançado com sucesso para as condições em que foi realizado.

Conclui-se também que é possível calibrar modelos com regiões do espectro e pré-tratamentos distintos e obter resultados semelhantes e desempenho satisfatório, como segue:

- para a predição dos teores de [NV] e [M] obteve-se  $R^2$  acima de 94% e 88% e RMSECV abaixo de 0,016 e 0,017 respectivamente, com apenas 3 VLs utilizando dois modelos distintos com regiões diferentes, um entre 5699 e 6100  $\text{cm}^{-1}$  e outro entre 5699 e 6203  $\text{cm}^{-1}$ , aplicando a subtração de linha reta como pré-tratamento.
- para a predição do Dp obteve-se  $R^2$  acima de 98% e RMSECV abaixo de 4,16 com número de VLs de 7 a 13 utilizando 5 modelos distintos com regiões do espectro e pré-tratamentos diferentes descritos nas tabelas 4.1 e 4.2.

Embora seja possível utilizar regiões espectrais distintas para predição de Dp fica como sugestão um estudo visando o esclarecimento da causa raiz do comportamento espectral na região entre 10.475 e 13.000  $\text{cm}^{-1}$ , descrito na seção 4.1.3. Por se tratar de uma região livre de bandas sobrepostas e que mostra claramente uma maior sensibilidade a evolução do Dp, esta região pode ser melhor aproveitada na predição desta propriedade, possibilitando a criação de um único modelo de calibração robusto capaz de monitorar homopolimerizações ou copolimerização em emulsão utilizando diferentes formulações (monômeros) e condições de processo.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALDRIDGE P. K.; KELLY J. J.; CALLIS J. B.; BURNS D. H. Noninvasive Monitoring of Bulk Polymerization Using Short-Wavelength Near-Infrared Spectroscopy, **Anal. Chem.**, Washington, 1993, v. 85, p. 3581-3585.

ARAÚJO, S. C., KAWANO, Y. Espectro vibracional no infravermelho próximo dos polímeros de poliestireno, poli(metacrilato de metila) e policarbonato. **Polímeros: ciência e tecnologia**, São Carlos, v. 11, n. 4, p. 213-221, 2001.

ARAUJO, A. M. **Monitoramento de processos em tempo real via espectrofotometria de infravermelho próximo**. 2007. 89p. Dissertação (Mestrado) - Engenharia de Processos, Universidade Tiradentes, Aracajú, 2007. Disponível em: <http://www.unit.br/mestrado/engenharia/arquivos/teses/Augusto%20Maynard%20Araujo.pdf> . Acesso em: 30 mar. 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM E1655-05**: standard practices for infrared multivariate quantitative analysis. Philadelphia: ASTM, 2005.

ASUA, J. M. Emulsion polymerization: from fundamental mechanisms to process developments. **Journal of Polymer Science Part A: polymer chemistry**, New York, v. 42, n. 5, p. 1025-1041, 2004.

BEYERS, C. P. **In-line monitoring of controlled radical copolymerisation reactions with near infrared spectroscopy**. Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven, 2003. Disponível em: <http://alexandria.tue.nl/extra2/200312295.pdf>. Acesso em: 23 jan. 2008.

BRUKER OPTIK GmbH. **OPUS NT Quant 2**: spectroscopic software. Version 2.6. [S.l.]: [S.n.], 2000. v. 3.

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

CHIEN, D.C.H.; PENLIDIS, A. On-Line sensors for polymerization reactors. **Journal of Macromolecular Science—Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics** 1990, C30 (01), 01–42.

COEN, E. M., PEACH, S., MARRISON, B R., GILBERT, R. G. First-principles calculation of particle formation in emulsion polymerization: pseudo-bulk systems. **Polymer**, Oxford, v. 45, n. 11, p. 3595-3608, 2004.

DETHOMAS, F. A., HALL, J. W., MONFRE, S. L. Real-time monitoring of polyurethane production using near-infrared spectroscopy. **Talanta**, London, v. 41, n. 3, p. 425-431, 1994.

FAZENDA, J. M. R. (Coord.). **Tintas e vernizes: ciência e tecnologia**. 2. ed. São Paulo: ABRAFATI, 1995. v. 1.

FERREIRA, M. M. C; ANTUNES, A. M.; MELGO, M. S.; VOLPE, P. L. O. Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial. **Química Nova**, São Paulo, v. 22, n. 5, p.724-731, 1999.

FITCH, R. M. A practical guide to the control of latex particle size and its distribution in emulsion polymerization. In: NATO ADVANCED STUDY INSTITUTE ON POLYMER COLLOIDS, Bristol, 1982. **Science and technology of polymer colloids: preparation and reaction engineering**. Boston: Martinus Nijhoff, 1983. v. 1, p. 100-111. (NATO ASI series. Series E, Applied Sciences; n.67).

FITCH, R.M.; TSAI, C. H. Particle Formation in Polymer Colloids. III: Prediction of the Number of Particles by a Homogeneous Nucleation Theory, in *Polymer Colloids*, R. M. Fitch, ed., Plenum, New York, 1971.

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,

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

GELADI, P., KOWALSKI, B. R. Partial least-squares regression: a tutorial. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 185, p. 1-17, 1986.

GIUDICI, R. Polymerization reaction engineering: a personal overview of the state-of-art. **Latin American Applied Research**, Bahia Blanca, v. 30, n. 4, p. 351-356, 2000.

GIUDICI, R.; SAYER, C. **Introdução aos processos de polimerização em meio heterogêneo**. São Paulo: EPUSP, 2004. 30 p. Apostila para disciplina de pós graduação do Departamento de Engenharia Química, PQI-5858 – Engenharia de Processos de Polimerização II.

GOSSEN, P.G.; MCGREGOR, J. F.; PELTON, R.H. Composition and particle diameter for styrene/metil methacrylate copolímero latex using UV and NIR spectroscopy. **Applied Spectroscopy**, v. 47, p. 1852-1870, 1993.

GUADARRAMA, R. L. A. Application of online near infrared spectroscopy to study the kinetics of anionic polymerization of butadiene. **European Polymer Journal**, v. 43, p. 928–937, 2007.

HERGETH, W.D. On-line monitoring of polymerization and cure. **Sensors Update**, 5, 191–242, 1999.

KAMMONA, O.; CHATZI, E.G.; KIPARISSIDES, C. Recent developments in hardware sensors for the on-line monitoring of polymerization reactions. **Journal of Macromolecular Science—Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics**, C39 (01), 57–134, 1999.

LENZI, M.K.; LIMA, E.L.; PINTO, J.C. Detecting core-shell structure formation using nir spectroscopy. submitted to **Journal of Applied Polymer Science**, 2003a.

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**. New York: 26, 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, p. 90–98, 2002.

LOVELL, P. A.; EL-AASSER, M. S., (Ed.). **Emulsion polymerization and emulsion polymers**. New York: John Wiley, 801p. 1997.

MANO, E. B.; DIAS, M. L.; OLIVEIRA, C. M. F. **Química experimental de polímeros**. São Paulo: Edgar Blücher, 328p., 2004.

NOGUEIRA, E. S.; BORGES, C. P.; PINTO, J.C. In-Line Monitoring and Control of Conversion and Weight-Average Molecular Weight of Polyurethanes in Solution Step-Growth Polymerization Based on Near Infrared Spectroscopy and Torquemetry. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 290, p. 272–282, 2005.



OSBORNE, B. G.; FEARN, T. **Near infrared spectroscopy food analysis**. Harlow: Longman Scientific and Technical, 200p. , 1986.

OTHMAN, N. S.; FÉVOTTE, G. Control of Polymer Molecular Weight Using Near Infrared Spectroscopy. **AIChE Journal**, v. 50, n. 3, p. 654 – 664, 2004.

PARREIRA, T. F. **Utilização de métodos quimiométricos em dados de natureza multivariada**. 2003. 106 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003. Disponível em: <http://big.igq.unicamp.br/arquivos/teses/vtIs000317484.pdf>. Acesso em: 11 nov. 2007.

PASQUINI, C. Near infrared spectroscopy: fundamentals, practical aspects and analytical applications. **Journal of Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 14, n. 2, p. 198-219, 2003.

REIS, M. M., ARAÚJO, P. H. H., SAYER, C., GIUDICI, R. Correlation between polymer particle and in-situ NIR spectra. **Macromolecular Rapid Communications**, Weinheim, v. 24, n. 10, 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. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 43, n. 23, p. 7243 – 7250, 2004.

REIS, M. M. ; ARAUJO, P. H. H. ; SAYER, C.; GIUDICI, R. Spectroscopic on-line monitoring of reactions in dispersed medium: chemometric challenges. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 595, n. 1-2, p. 257-265, 2007.

ROGGO, Y.; CHALUS, P.; MAURER, L.; MARTINEZ, C. L.; EDMOND, A.; JENT, N. A review of near infrared spectroscopy and chemometrics in pharmaceutical technologies. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 44, 683–700, 2007.

SANTOS, A. F.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C. In-line evaluation of average particle size in styrene suspension polymerizations using Near-Infrared Spectroscopy. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 70, n. 9, p. 1737-1745, 1998.

SANTOS, A. F.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C. Determinação em linha de tamanho de partículas na polimerização em suspensão. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 9, n. 4, p. 39–45, 1999.

SANTOS, A.F.; SILVA, F.M.; LENZI, M.K.; PINTO, J.C. Monitoring and control of polymerization reactors using NIR spectroscopy. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, vol. 44, p. 1-61, 2005.

SENA, M. M.; POPPI, R. J.; FRIGHETTO, R. T. S.; VALARINI, P. J. Avaliação do uso de métodos quimiométricos em análise de solos. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 4, p. 547-556, 2000.

SILVA, A. L. C.; PONZETTO, E.; ROSA, F. **Tensoativos**: conceitos gerais e suas aplicações em tintas. OXITENO, 2003. (Artigo técnico ART TV007 – 08/2003)  
Disponível em:  
<http://www.oxiteno.com.br/aplicacoes/mercados/doc/documento.asp?artigotecnico=23&segmento=0500&idioma=PO&r=.pdf>. Acesso em: 11 nov. 2007.

SILVA, F. M.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C. Control of Copolymer Composition in Suspension Copolymerization Reactions. **Industrial Engineering Chemistry Research**, v. 43, p. 7312-7323, 2004.

THICKETT, S. C.; GILBERT, S. C. Emulsion polymerization: state of the art in kinetics and mechanisms. **Polymer**, Oxford, v. 48, n. 24, p. 6965-6991, 2007.

VIEIRA, R. A. M.; SAYER, C.; SANTOS, A. F.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C. Detection of monomer droplets in a polymer latex by near-infrared spectroscopy. **Polymer**, Oxford, v. 42, n. 21, 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 Copolymerizations Using Near-Infrared Spectroscopy, **Appl. Polym. Sci.**, v. 84, n. 14, p. 2670-2682, 2002.

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**; Oxford, v. 42; n. 21, p.8901-8906, 2001.

WORKMAN JR, J.J. Review of Process and Non-invasive Near-Infrared and Infrared Spectroscopy: 1993–1999. **Applied Spectroscopy Reviews**, 34(1&2), 1–89 1999.