

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA POLITÉCNICA

DOUGLAS ROZENDO DA SILVA

**ESTUDO SISTEMÁTICO DA RELAÇÃO ENTRE O ESPECTRO NIR E O  
TAMANHO DAS PARTÍCULAS DE POLÍMERO PARA APLICAÇÃO AO  
MONITORAMENTO DE PROCESSOS DE POLIMERIZAÇÃO EM  
EMULSÃO**

São Paulo

2023

DOUGLAS ROZENDO DA SILVA

**ESTUDO SISTEMÁTICO DA RELAÇÃO ENTRE O ESPECTRO NIR E O  
TAMANHO DAS PARTÍCULAS DE POLÍMERO PARA APLICAÇÃO AO  
MONITORAMENTO DE PROCESSOS DE POLIMERIZAÇÃO EM  
EMULSÃO**

**Versão corrigida**

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

Área de Concentração: Engenharia Química  
Orientador: Prof. Dr. Reinaldo Giudici


São Paulo  
2023

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

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

São Paulo, 19 de dezembro de 2023

Assinatura do autor: 

Assinatura do orientador: 

#### Catálogo-na-publicação

Silva, Douglas

Estudo sistemático da relação entre o espectro NIR e o tamanho das partículas de polímero para aplicação ao monitoramento de processos de polimerização em emulsão-- São Paulo, 2021.

98 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Departamento de Engenharia Química.

1.polimerização em emulsão 2. monitoramento 3. tamanho de partícula 4. espectroscopia NIR I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

*Dedico esse trabalho ao meu pai e herói Josival e à minha irmã  
Ana Paula, que são minha razão de viver.*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço à minha família, principalmente ao meu pai, Josival Rozendo, e minha irmã, Ana Paula, por todo apoio e motivação durante essa caminhada.

Ao professor Dr. Reinaldo Giudici, pela orientação, paciência, apoio, compreensão e inspiração durante essa jornada.

À Dra. Maria Giuliana pelos ensinamentos e pela introdução ao mundo experimental dos polímeros e por todos os momentos disponíveis para tirar dúvidas.

Aos meus amigos do Lapcat, Gustavo, Juliana, Camila, Éder, Denise, Paul, Higor, Walisson, Heloisa, Aron e Mayumi pela convivência diária, apoio constante.

Aos meus amigos da UFAL, Marcos, Tati, Ábner, Géó, Ícaro, Sarah, Cláudia, Victória, Antonio, Mary, Lillia, Cristian, Artur, Íris, Everton, Pedro, João Wiktor, Rodrigo, Bruno, Lucas Lóz, Raniel e Marccone por todo apoio mesmo distantes fisicamente.

Aos meus amigos mais que especiais que estiveram mais próximos comigo nessa jornada e na vida paulistana, José, Lucas, Ádila, Igor, Jéssica e meu cão Chico.

Aos meus amigos Pedro Henrique, Amaury, Elton, Irana, João e Sheila que sempre se fizeram presente em todos os momentos da minha vida.

Aos meus amigos Gianluca, Blanda, Maria, Raí, Larissa, José Iório, Sabrina, Lucas, Brener, Eduardo, Caio, Felipe, Glaucia, Igor, Isabela, Renan, João Pedro, Letícia, Mariana, Marina, Matheus, Pedro, Ana, Samantha, Thalita, Lucas Jr., David, Bruno, que direta ou indiretamente estiveram ao meu lado durante esse tempo.

Aos professores que participaram da minha formação na UFAL, na University of Debrecen e na USP, e à banca pelas contribuições.

Obrigado à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP – Processo 2020/00332-7), pela oportunidade de crescimento profissional através de bolsa de estudos. Observação: as opiniões, hipóteses e conclusões ou recomendações expressas neste material são de responsabilidade do autor e não necessariamente refletem a visão da FAPESP.

“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê.”

Arthur Schopenhauer

## RESUMO

Técnicas de polimerização em emulsão têm sido usadas cada vez mais na indústria de tintas, resinas, entre outros, por sua versatilidade e capacidade de produzir polímeros com diferentes propriedades. A melhoria desses processos requer o desenvolvimento de técnicas de medição em linha, de variáveis de processo que acompanhem o avanço da polimerização, incluindo o tamanho das partículas poliméricas produzidas. A técnica de espectroscopia de infravermelho próximo (NIR), combinada com o uso de fibras óticas, é muito promissora para esse monitoramento, entretanto, a informação obtida por essa técnica não é uma medida direta das variáveis que se deseja monitorar: é necessário desenvolver um modelo de calibração que correlacione as informações do espectro com as propriedades de interesse. Esta etapa de calibração é essencial no sucesso da aplicação da técnica e, embora se busque a construção de modelos robustos, ainda não foi encontrado um modelo que seja válido para diferentes sistemas reacionais. Neste trabalho, foram sintetizados 11 homopolímeros e 3 copolímeros utilizando os monômeros Metil metacrilato (MMA) e estireno (St), e então analisados seus espectros no NIR. A região espectral localizada entre 9000 e 14000  $\text{cm}^{-1}$  apresentou alta sensibilidade à evolução do tamanho de partículas dos ensaios de polimerização em emulsão realizados. Com a criação de modelos de calibração utilizando regressão por componentes principais (PCR), regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) e redes neurais artificiais (RNA) desenvolvidos com duas bases de dados de diferentes faixas espectrais (14000 – 4000  $\text{cm}^{-1}$  e 14000 – 9000  $\text{cm}^{-1}$ ), foram obtidos resultados satisfatórios em termos de coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e erro médio quadrático da validação cruzada (RMSECV), indicando boas precisões e desempenho dos mesmos. Dentre os modelos obtidos, vale ressaltar que o modelo de diâmetro obtido a partir de RNA e da base de dados espectrais de 14000 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  obteve o melhor desempenho. Dessa forma, os resultados mostraram que é possível o desenvolvimento de um modelo de calibração robusto, que é válido para monitorar o tamanho de partículas em diferentes formulações (monômeros) e condições de processo.

Palavras-chave: Polimerização em emulsão; Monitoramento; tamanho de partícula; Espectroscopia NIR; Modelagem.

## ABSTRACT

Emulsion polymerization is a largely and increasingly used technique in industrial production of paints, resins, among others, due to its versatility and capacity of producing products with different properties. For improving emulsion polymerization processes, it is necessary the development of techniques for in-line monitoring, including the monitoring of particle size of the polymer produced during the reaction. NIR spectroscopy, combined with fiber optic sensors, has shown potential for this application; however, the data obtained by this technique is not a direct measurement of the desired variables: it is necessary to develop a calibration model to correlate spectra data with the desired properties to be monitored. The fitting of a good calibration model is crucial for the success of this method and, although robust models are generally fitted, a model that could be applied for different formulations and process conditions has not been found yet. In this work, 11 homopolymers and 3 copolymers were synthesized using the monomers Methyl methacrylate (MMA) and styrene (St), and then their spectra were analyzed in the NIR. The spectral region located between 9000 and 14000  $\text{cm}^{-1}$  showed high sensitivity to the evolution of the particle size of the emulsion polymerization tests performed. With the creation of calibration models using principal component regression (PCR), partial least squares regression (PLS) and artificial neural networks (ANN) developed with two databases of different spectral bands (14000 – 4000  $\text{cm}^{-1}$  e 14000 – 9000  $\text{cm}^{-1}$ ), satisfactory results were obtained in terms of coefficient of determination ( $R^2$ ) and mean square error of the cross-validation (RMSECV), indicating good precision and performance. Among the models obtained, it is worth highlighting that the diameter model obtained from ANN and the spectral database from 14000 to 4000  $\text{cm}^{-1}$  obtained the best performance. Thus, the results showed that the development of a robust calibration model is possible, which is valid for monitoring particle size in different formulations (monomers) and process conditions.

Keywords: Emulsion polymerization; Online monitoring; Particle size; NIR spectroscopy; Modeling



## LISTA DE SÍMBOLOS

$B$	Matriz diagonal
$e_i$	Componentes não-correlacionados
$f$	Resíduos
$FHQ$	Fração de hidroquinona
$h$	Variáveis latentes
$I_2$	Iniciador
$k_d$	Constante cinética de decomposição
$k_i$	Constante cinética de iniciação
$k_p$	Constante cinética de propagação
$k_{tc}$	Constante cinética de terminação por combinação
$k_{td}$	Constante cinética de terminação por desproporcionamento
$M$	Monômero
$m_0$	Massa da placa de alumínio
$m_1$	Massa da amostra
$m_2$	Massa da solução de hidroquinona
$m_3$	Massa da amostra seca somada à placa de alumínio
$mM$	Massa de monômero
$m_{Snp}$	Massa de sólidos não polimerizáveis
$mT$	Massa total da formulação
$P$	Polímero
$P_m$	Polímero com $m$ unidades estruturais
$P_n$	Polímero com tamanho (ou grau de polimerização) $n$
$P_{n+1}$	Polímero resultante da reação de poliadição
$P_{n+m}$	Polímero resultante da reação de policondensação
$R_{i+1}^\bullet$	Radical de cadeia de tamanho maior
$R_1^\bullet$	Radical livre com comprimento de cadeia 1
$R^2$	Coeficiente de determinação
$R_i^\bullet$	Radical ativado de tamanho $i$
RMSECV	Erro médio quadrático da validação cruzada
$T$	Matrizes de “scores” das matrizes $X$ e $Y$

$U$	Matrizes de “scores” das matrizes $X$ e $Y$
$w_{i1}$	Pesos ou “loadings”
$X$	Matriz de respostas instrumentais
$X_{global}$	Conversão global de monômero
$x_1$	Variável da correlação linear
$Y$	Matriz de variáveis de interesse

## LISTA DE ABREVIATURA

AN	Acrilonitrila
APS	Persulfato de amônio
ATS	Alto teor de sólidos
BD	Densidade aparente
CMC	Concentração micelar crítica
CPA	Absorção de plastificante a frio
DLS	Espalhamento Dinâmico de Luz
Dp	Diâmetro de partícula
DTP	Distribuição do tamanho de partícula
EDTA	Ácido etilenodiaminotetracético
FIR	Infravermelho distante
FM	Fração de monômero
FP	Fração de polímero
GC	Cromatografia gasosa
GPR	Regressão do processo gaussiano
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peróxido de hidrogênio
KPS	Persulfato de potássio
LSS	Lauril sulfato de Sódio
MIR	Infravermelho médio
MMA	Metacrilato de metila
MVC	Monocloreto de vinila
NIR	Infravermelho próximo
NPS	Persulfato de sódio
PCA	Análise de componentes principais
PCR	Regressão por componentes principais
PLS	Regressão por mínimos quadrados parciais
PMMA	Poli(metacrilato de metila)
PVC	Policloreto de vinila
RNA	Redes neurais artificiais
St	Estireno
TS	Teor de sólidos

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Reação de formação do poliestireno. ....	22
Figura 2: Esquema da reação de poliadição.....	23
Figura 3: Esquema da reação de policondensação.....	23
Figura 4: Representação esquemática da polimerização em emulsão.....	24
Figura 5: Etapa de iniciação. ....	25
Figura 6: Etapa de propagação. ....	25
Figura 7: Etapa de terminação.....	26
Figura 8: Intervalos da polimerização em emulsão.....	26
Figura 9: Gráfico de taxa de polimerização para os intervalos da polimerização em emulsão.....	26
Figura 10: Espectro magnético. ....	32
Figura 11: Vibrações moleculares que ocorrem com a absorção da radiação de infravermelho.....	33
Figura 12: Aparato experimental utilizados nas reações de polimerização em emulsão.....	46
Figura 13: Esquema representativo da técnica de gravimetria por volatilização. ....	52
Figura 14: Conversões das homopolimerizações de MMA em batelada. ....	56
Figura 15: Conversões das homopolimerizações de MMA em batelada com adição intermitente. ....	56
Figura 16: Conversões da homopolimerização de St e copolimerizações de St e MMA.....	57
Figura 17: Diâmetros médios das partículas obtidas através da homopolimerização de MMA. ....	59
Figura 18: Diâmetros médios das partículas obtidas através da homopolimerização de estireno e copolimerizações de estireno e MMA. ....	59
Figura 19: DTP de amostras de homopolimerização de MMA, St e copolimerização de St e MMA.....	61
Figura 20: Espectros NIR coletados <i>in-line</i> durante o ensaio MMA3.....	62
Figura 21: Espectros das diluições do ensaio MMA1. ....	64
Figura 22: Espectros após tratamento da primeira e segunda derivada as diluições do ensaio MMA1.....	64

Figura 23: Efeito do diâmetro de partícula no NIR em diferentes Teores de sólido (TS).....	66
Figura 24: Espectros NIR de misturas de partículas de diferentes tamanhos.....	67
Figura 25: Espectros NIR de misturas de partículas de diferentes tamanhos.....	68
Figura 26: Espectros NIR dos ensaios MMA2, ST1 e STMMAQ com TS de 30%.....	69
Figura 27: Curva de calibração obtida por cromatografia gasosa para o MMA e St.....	70
Figura 28: Espectros NIR dos ensaios STMMA1, STMMA2 e STMMA3 (63, 67 e 62 nm, respectivamente) com TS de 30%.....	71
Figura 29: Amostras de calibração e validação.....	72
Figura 30: Parâmetros do modelo de Dp por PCR (14000 a 9000 $\text{cm}^{-1}$ ).....	73
Figura 31: Modelo de calibração PCR (base de 14000 a 9000 $\text{cm}^{-1}$ ).....	74
Figura 32: Teste do modelo PCR (base de 14000 a 9000 $\text{cm}^{-1}$ ).....	74
Figura 33: Parâmetros do modelo de Dp por PCR (14000 a 4000 $\text{cm}^{-1}$ ).....	75
Figura 34: Modelo de calibração PCR (base de 14000 a 4000 $\text{cm}^{-1}$ ).....	75
Figura 35: Teste do modelo PCR (base de 14000 a 4000 $\text{cm}^{-1}$ ).....	76
Figura 36: Parâmetros do modelo de Dp por PLS (14000 a 9000 $\text{cm}^{-1}$ ).....	76
Figura 37: Modelo de calibração PLS (base de 14000 a 9000 $\text{cm}^{-1}$ ).....	77
Figura 38: Teste do modelo PLS (base de 14000 a 9000 $\text{cm}^{-1}$ ).....	78
Figura 39: Parâmetros do modelo de Dp por PLS (14000 a 4000 $\text{cm}^{-1}$ ).....	78
Figura 40: Modelo de calibração PLS (base de 14000 a 4000 $\text{cm}^{-1}$ ).....	79
Figura 41: Modelo de calibração PLS (base de 14000 a 4000 $\text{cm}^{-1}$ ).....	79
Figura 42: Relação de variância das PC's (Base de 14000 a 9000 $\text{cm}^{-1}$ ).....	80
Figura 43: Relação de variância das PC's (Base de 14000 a 4000 $\text{cm}^{-1}$ ).....	81
Figura 44: RMSECV por NH na camada oculta para dados treinamento (base de 14000 a 9000 $\text{cm}^{-1}$ ).....	82
Figura 45: Estrutura da Rede Neural Artificial (base de 14000 a 9000 $\text{cm}^{-1}$ ).....	83
Figura 46: Ajuste do mod. de calibração de RNA (base de 14000 a 9000 $\text{cm}^{-1}$ ).....	83
Figura 47: Ajuste do teste do modelo de calibração de RNA (base de 14000 a 9000 $\text{cm}^{-1}$ ).....	84
Figura 48: RMSECV por NH na camada oculta para dados treinamento (base de 14000 a 4000 $\text{cm}^{-1}$ ).....	84

Figura 49: Estrutura da Rede Neural Artificial (base de 14000 a 4000 $\text{cm}^{-1}$ )..	85
Figura 50: Ajuste do mod. de calibração de RNA (base de 14000 a 4000 $\text{cm}^{-1}$ ). .....	86
Figura 51:Ajuste do teste do modelo de calibração de RNA (base de 14000 a 4000 $\text{cm}^{-1}$ ). .....	86

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Regiões do infravermelho. ....	33
Tabela 2: Propriedades dos componentes utilizados nos experimentos. ....	45
Tabela 3: formulações dos ensaios de homopolimerização em batelada. ....	48
Tabela 4: Formulações dos ensaios em batelada com adição intermitente....	49
Tabela 5: Formulações dos ensaios de copolimerização de MMA e St.....	50
Tabela 6: Especificações do espectrômetro com transformada de Fourier IFS28/N da Bruker.....	53
Tabela 7: Condições operacionais utilizadas nas análises cromatográficas...	54
Tabela 8: Composições dos copolímeros obtidas por GC. ....	70
Tabela 9: Comparação dos resultados dos modelos de calibração para diâmetro de partícula (base de 14000 a 9000 $\text{cm}^{-1}$ ). ....	87
Tabela 10: Comparação dos resultados dos modelos de calibração para diâmetro de partícula (base de 14000 a 4000 $\text{cm}^{-1}$ ). ....	87

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>18</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>21</b>
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	21
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>22</b>
3.1	POLÍMERIZAÇÃO .....	22
3.2	POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO .....	24
3.2.1	Mecanismos da polimerização em emulsão .....	25
3.2.2	Componentes da reação de polimerização em emulsão .....	28
3.2.2.1	Iniciadores .....	28
3.2.2.2	Emulsificantes .....	29
3.2.2.3	Meio de dispersão .....	29
3.2.2.4	Monômeros .....	30
3.2.2.5	Outros constituintes .....	30
3.2.3	Distribuição do tamanho de partícula de látex (dtp) .....	30
3.3	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (IV) .....	32
3.3.1	Espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) .....	33
3.3.2	Espectroscopia NIR no monitoramento de tamanho de partículas poliméricas .....	35
3.4	CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA .....	38
3.4.1	Análise de componentes principais (PCA) .....	40
3.4.2	Regressão por componentes principais (PCR) .....	42
3.4.3	Regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) .....	42
3.4.4	Redes neurais artificiais (RNAs) .....	42
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>45</b>
4.1	REAGENTES .....	45
4.2	APARATO REACIONAL .....	45
4.3	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL .....	46
4.4	REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO .....	47
4.4.1	Homopolimerizações de MMA e de St em batelada .....	47
4.4.2	Homopolimerizações de MMA em batelada com adição intermitente .....	48
4.4.3	Copolimerizações de MMA e St .....	49
4.5	MÉTODOS ANALÍTICOS .....	50
4.5.1	Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS) .....	50



4.5.2	Gravimetria.....	51
4.5.3	Espectroscopia no infravermelho próximo (NIR).....	52
4.5.4	Cromatografia Gasosa (GC).....	54
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>56</b>
5.1	CONVERSÃO .....	56
5.2	DIÂMETRO MÉDIO .....	58
5.3	DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULA (DTP) .....	60
5.4	ESTUDO DO EFEITO DO NIR SOBRE AS VARIÁVEIS ESTUDADAS.....	62
5.4.1	Evolução da reação de polimerização sobre os espectros de NIR <i>in-line</i> .....	62
5.4.2	Efeito da concentração de partículas sobre os espectros de NIR.....	63
5.4.3	Efeito do diâmetro médio de partícula sobre os espectros de NIR.....	65
5.4.4	Efeito da não uniformidade de tamanho de partículas sobre o espectro NIR.....	67
5.4.5	Efeito da uniformidade de composição de partículas sobre o espectro NIR.....	69
5.4.6	Efeito da composição de partículas sobre o espectro NIR.....	69
5.5	MODELO DE CALIBRAÇÃO NIR .....	71
5.5.1	Seleção das amostras e bandas utilizadas nos modelos.....	71
5.5.2	Modelos de diâmetro utilizando PCR.....	73
5.5.2.1	PCR - Base de dados de 14000 a 9000 $\text{cm}^{-1}$ .....	73
5.5.2.2	PCR - Base de dados de 14000 a 4000 $\text{cm}^{-1}$ .....	73
5.5.3	Modelos de diâmetro utilizando PLS.....	76
5.5.3.1	PLS - Base de dados de 14000 a 9000 $\text{cm}^{-1}$ .....	76
5.5.3.2	PLS - Base de dados de 14000 a 4000 $\text{cm}^{-1}$ .....	78
5.5.4	Modelos de diâmetro utilizando RNA.....	80
5.5.4.1	Análise de Componentes Principais (PCA).....	80
5.5.4.2	RNA - Base de dados de 14000 a 9000 $\text{cm}^{-1}$ .....	81
5.5.4.3	RNA - Base de dados de 14000 a 4000 $\text{cm}^{-1}$ .....	84
5.5.4	Comparações dos modelos de diâmetro desenvolvidos.....	87
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>89</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>90</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O monitoramento das propriedades de polímeros é frequentemente realizado por amostragem e medição *off-line* de parâmetros de qualidade em escala de laboratório. Devido ao longo tempo necessário para realizar análises *off-line*, esses dados geralmente são inadequados para fins de controle. Para alcançar a produção de uma resina de polímero com propriedades de uso final especificadas, a disponibilidade de técnicas de controle eficientes é de fundamental importância. Uma lacuna entre o processo de polimerização e a técnica de controle deve ser preenchida com instrumentação precisa e robusta para monitoramento e cálculo *on-line* e *in-line* (DE FARIA et al., 2009). Assim, o desenvolvimento de técnicas de medição em tempo real de variáveis de processo de polimerização tem sido uma área de intensas pesquisas nos últimos anos. Revisões sobre estes estudos foram apresentadas p.ex. por Kammona et al. (1999) e, mais recentemente, por Colegrove et al (2017).

Dentre as diferentes abordagens disponíveis para monitorar processos de polimerização, estão técnicas baseadas em ultrassom, calorimetria, espectroscopia de infravermelho próximo (NIR), e espectroscopia Raman. Dentre estas, as técnicas de espectroscopia no infravermelho próximo (NIR), que é um tipo de espectroscopia vibracional com números de onda que variam de 4000 a 12000  $\text{cm}^{-1}$ , tem sido amplamente aplicada como uma ferramenta eficaz para monitorar e detectar o desempenho de polímeros, com base em gravação espectral rápida, medição não destrutiva e análise *on-line* em tempo real. O espectro vibracional molecular devido aos grupos com átomos de hidrogênio pode ser obtido por espectroscopia NIR, como ligações C-H, N-H e O-H. Usando fibra óptica e sonda, o espectro NIR de polímeros pode ser gravado *in situ* em reatores, especialmente para partículas coloidais de polímero em um sistema de dispersão aquosa (YI et al, 2018). Além disso, essa técnica é não-invasiva e, com mínima necessidade de preparação da amostra para aquisição de dados tanto químicos, quanto físicos, possibilitando sua aplicação em diversos processos, entre eles, no monitoramento de reações químicas, como reações de polimerização.

Entretanto, a informação obtida por essa técnica não é uma medida direta das variáveis que se deseja monitorar. Para estimar as propriedades e caracterizar o meio reacional por métodos espectroscópicos, é necessário desenvolver um

modelo de calibração que correlacione as informações do espectro com as propriedades de interesse, medidas por técnicas “*off-line*” de referência. No caso de monitoramento do tamanho das partículas as medições de referência são usualmente feitas com técnicas de espalhamento dinâmico de luz, que requerem amostragem e diluição, ou por observação direta em microscopia de transmissão eletrônica, na qual o preparo da amostra e a análise são ainda mais complexos e demorados. Esta etapa de desenvolvimento de um modelo de calibração é essencial no sucesso da aplicação da técnica, e em geral requer o uso não apenas de amostras colhidas durante ensaios de polimerização, mas também complementadas por amostras sinteticamente preparadas buscando cobrir uma faixa mais ampla de variáveis e dessa forma tentar representar todas as possíveis variações esperadas no processo.

Ainda que haja uma grande variedade de métodos de calibração em uso, os principais problemas estão na complexidade de natureza do espectro na região do NIR, em que os picos de interesse são sobrepostos por um ou mais picos, gerando interferências, bandas largas e espalhadas (SILVA, 2009). Dificuldades adicionais surgem no caso de polimerização em meio heterogêneo, tais como os processos de polimerização em emulsão, nos quais o caráter heterogêneo do meio, isto é, a presença de partículas de polímero dispersas no meio aquoso, contribuem para afetar o espectro. Por outro lado, o fato de a presença de partículas afetar os espectros, pode ser usado para extrair informações sobre o tamanho e a distribuição das partículas, informações as quais são importantes para a qualidade do produto, tais como a viscosidade final e condições reológicas.

Alguns trabalhos foram desenvolvidos nesse sentido e reportaram a possibilidade efetiva de se monitorar “*on-line*” o tamanho das partículas a partir de espectros de infravermelho próximo (REIS et al., 2003, 2004; VIEIRA et al., 2001, 2002 e CHICOMA et al., 2011), porém, os modelos de calibração encontrados são válidos exclusivamente para as condições em que a calibração foi realizada. Qualquer alteração do sistema, ainda que pequena, requer uma nova calibração, o que significa gastar novamente um tempo significativo nessa etapa, envolvendo também custos financeiros, limitando assim a aplicação dessa técnica de monitoração em maior escala na indústria química. Geralmente essa limitação é contornada com a construção de modelos robustos, que procuram contemplar o máximo de variações esperadas pelo sistema, mas ainda não foi encontrado um

modelo que seja válido para diferentes sistemas reacionais, ainda que a variável que se deseja monitorar seja uma medida física, no caso, de tamanho de partícula, devido principalmente à sobreposição de bandas no espectro.

Estudos do nosso grupo de pesquisa (Lapcat – USP), sugerem uma oportunidade de estudo nessa direção: a região espectral localizada entre 10.475 e 13.000  $\text{cm}^{-1}$ , apresenta alta sensibilidade à evolução do tamanho de partículas durante reação de polimerização em emulsão, porém com mínima interferência dos demais componentes presentes no meio, apresentando assim o potencial para ser utilizada para prever a evolução do tamanho de partículas (REIS et al., 2004; SILVA, 2009). Entretanto, o comportamento do espectro NIR nessa região e sua relação com o tamanho de partículas é bastante complexo e não-linear: em alguns experimentos realizados por Silva (2009) foi observado que a intensidade do espectro aumentou com o aumento do tamanho de partícula, porém, em outras situações, se observou o oposto. Assim, um estudo detalhado, visando o esclarecimento da causa raiz do comportamento do espectro NIR, na região entre 10.475 e 13.000  $\text{cm}^{-1}$ , poderia possibilitar a criação futura de um único modelo de calibração robusto, capaz de monitorar polimerizações em emulsão, utilizando diferentes formulações (monômeros) e condições de processo, visto que essa região parece estar livre de absorvância de outros componentes tipicamente presentes nesses sistemas.

## 2 OBJETIVOS

O objetivo do presente projeto de pesquisa é estudar de modo particular e sistemático a relação entre o espectro NIR e o tamanho e concentração das partículas de polímero dispersas no meio, com foco na região espectral entre 10.475 e 13.000  $\text{cm}^{-1}$ , procurando elucidar os aspectos fundamentais envolvidos nesta relação. Para isso, pretende-se determinar através das análises dos espectros de NIR se há informações independentes referentes ao tamanho e concentração de partícula, visto que essas duas variáveis afetam o espalhamento, o que permitiria distinguir os dois efeitos no tratamento dos espectros e com isso monitorar simultaneamente a concentração e o tamanho de partículas.

### 2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Almeja-se determinar e avaliar a diferença sobre os espectros de NIR, caso exista, quando se varia independentemente cada uma das variáveis seguintes:

- Apenas a concentração de partículas de mesmo tamanho;
- Apenas o tamanho das partículas em emulsões com mesma concentração de partículas (teor de sólidos);
- Efeitos de bimodalidade da distribuição de tamanhos, via misturas de partículas de diferentes tamanhos;
- Composição das partículas (tipo de polímero que forma as partículas), usando mesmo tamanho e concentração de partículas.

Com esse estudo, espera-se aumentar o entendimento mais fundamental sobre de que modo o tamanho, a concentração, e a composição das partículas afetam os espectros de infravermelho, procurando uma explicação para este aspecto já observado experimentalmente em outros trabalhos. Espera-se também contribuir para tornar possível o posterior desenvolvimento de um único modelo de calibração robusto, capaz de monitorar polimerizações em emulsão, utilizando diferentes formulações (monômeros) e condições de processo. Para isso, serão utilizados os métodos de análise de dados e calibração multivariada: análise de componentes principais (PCA), regressão por componentes principais (PCR), regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) e redes neurais artificiais (RNA).

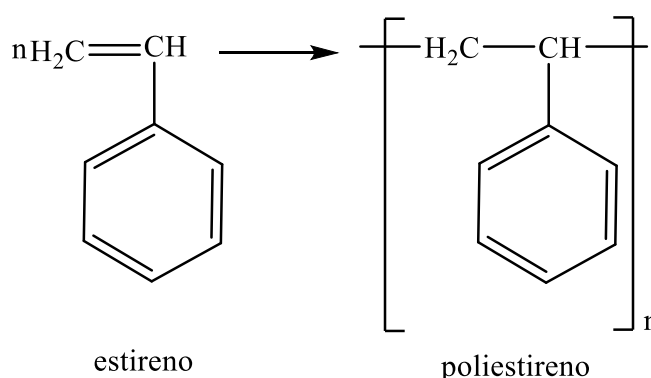
### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

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

#### 3.1 POLÍMERIZAÇÃO

Polímeros são compostos químicos de alto peso molecular obtidos pelas reações de polimerização, através das quais moléculas menores, chamadas de monômeros, são quimicamente combinadas para a criação de uma macromolécula. Centenas dessas macromoléculas formam coletivamente um polímero (SHRIVASTAVA, 2018), como ilustrado no esquema simplificado de formação do polímero poliestireno (Figura 1).

Figura 1: Reação de formação do poliestireno.



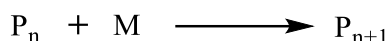
Fonte: Autor (2022).

As reações de polimerização podem ser divididas em dois tipos principais em função das características dos mecanismos: poliadição (ou polimerização em cadeia) e policondensação (ou polimerização em etapa) (RODOLFO; NUNES; ORMANJI, 2006).

O mecanismo de poliadição consiste em três processos cinéticos: iniciação, propagação e terminação. Uma das principais características deste tipo de polimerização é a necessidade de um iniciador no meio reacional, uma vez que o

simples fato dos monômeros estarem em contato não é suficiente para que ocorra a polimerização (COUTINHO; OLIVEIRA, 2006). A Figura 2 mostra o esquema desse tipo de polimerização.

Figura 2: Esquema da reação de poliadição.

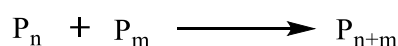


Fonte: Autor (2022).

onde  $P_n$  simboliza o polímero com tamanho (ou grau de polimerização)  $n$ , ou seja, com  $n$  unidades estruturais,  $M$  representa o monômero e  $P_{n+1}$  equivale ao polímero resultante da reação.

No mecanismo de policondensação, por outro lado, não há a necessidade do uso de iniciadores, ativadores ou catalisadores, já que a reação ocorre por meio da condensação sucessiva de grupos funcionais reativos presentes nos próprios monômeros (DE FARIA, 2008). Para Rodolfo, Nunes e Ormanji (2006), a formação da macromolécula acarreta quase sempre na formação de subprodutos, sendo geralmente necessária a eliminação destas moléculas voláteis (como  $H_2O$ ,  $HCl$ ,  $NH_3$  etc.) no decorrer da reação. A reação de policondensação pode ser representada pelo esquema apresentado na Figura 3.

Figura 3: Esquema da reação de policondensação.



Fonte: Autor (2022).

onde  $P_n$  representa o polímero com com  $n$  unidades estruturais,  $P_m$  o polímero com  $m$  unidades estruturais e  $P_{n+m}$  corresponde ao polímero resultante da reação.

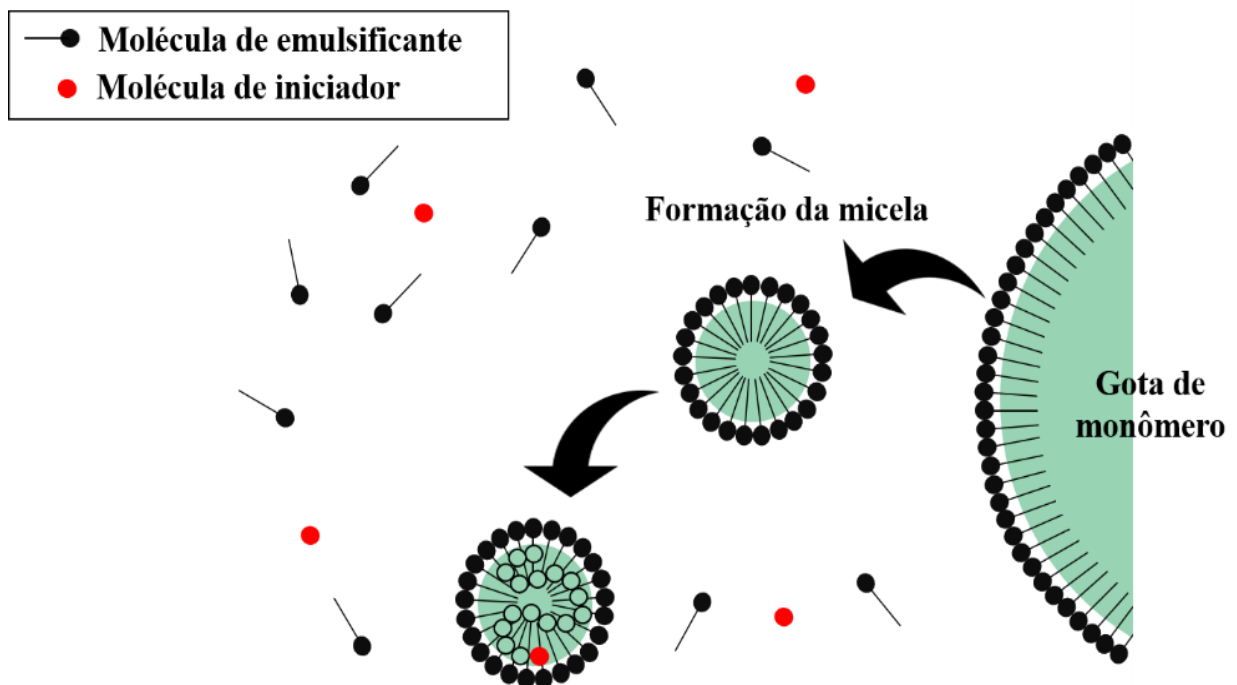
Tanto em reações de poliadição quanto de policondensação, é comum a obtenção de homopolímeros (usando apenas um monômero) ou de copolímeros (usando dois ou mais monômeros). A depender do meio físico, esses dois tipos de mecanismo de polimerização podem ser realizados em cinco tipos diferentes de processos: suspensão, emulsão, massa, microssuspensão e solução (XIE et al., 1991d).

### 3.2 POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO

A polimerização em emulsão é uma das técnicas mais frequentemente usadas na preparação de partículas de polímero em emulsões coloidais tendo água como meio dispersante. As características distintas da polimerização de emulsão foram estudadas minuciosamente nas últimas décadas, e várias teorias clássicas foram desenvolvidas para melhor compreensão deste processo, incluindo cinética de polimerização, mecanismos de nucleação e formação de partículas (QIAO et al., 2020).

De acordo com Ramezanpour e Rezaee (2021), esse é um dos processos mais importantes e mais utilizados industrialmente para a preparação de látex polimérico. Esse método pode ser estendido a vários outros produtos industriais, como adesivos, revestimentos, tintas, alimentos e produtos biomédicos e farmacêuticos. A existência de água em sistema de emulsão desempenha um papel vital como meio de dispersão ambientalmente correto. Uma representação esquemática da polimerização em emulsão pode ser observada na Figura 4.

Figura 4: Representação esquemática da polimerização em emulsão.



Fonte: Autor (2022).

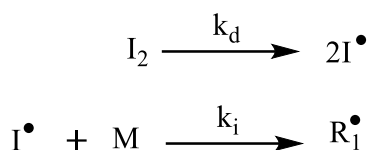


### 3.2.1 Mecanismos da polimerização em emulsão

De forma geral, o mecanismo cinético das reações de homopolimerização (polimerização em modo batelada) pode ser descrito por três etapas: iniciação, propagação e terminação.

Na primeira etapa, o iniciador é decomposto gerando radicais livres que se unem às moléculas de monômeros. A cinética desta etapa encontra-se apresentada na Figura 5.

Figura 5: Etapa de iniciação.

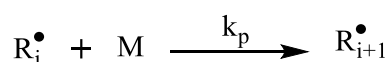


Fonte: Adaptado de Matyjaszewski e Davis (2002).

onde  $I_2$  é o iniciador,  $M$  representa o monômero,  $R_1^\bullet$  é o radical livre com comprimento de cadeia 1, e  $k_d$  e  $k_i$  indicam as constantes cinéticas de decomposição e iniciação, respectivamente.

Na etapa de propagação, as moléculas de monômero com os radicais ativados unem-se com outras moléculas de monômero sucessivamente, aumentando o tamanho da cadeia, como representado pela Figura 6.

Figura 6: Etapa de propagação.

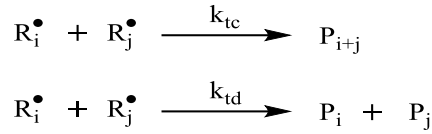


Fonte: Adaptado de Matyjaszewski e Davis (2002).

onde  $R_i^\bullet$  é o radical ativado de tamanho  $i$ ,  $R_{i+1}^\bullet$  indica o radical de cadeia de tamanho maior, enquanto  $k_p$  representa a constante cinética de propagação.

E na última etapa, a terminação, o radical ativado une-se a outro radical ativado formando uma única molécula desativada, mecanismo conhecido como terminação por combinação, ou ocorre a transferência de um hidrogênio 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. Essa etapa pode ser descrita pelas reações esquematizadas na Figura 7.

Figura 7: Etapa de terminação.



Fonte: Adaptado de Matyjaszewski e Davis (2002).

onde P representa o polímero, enquanto  $k_{tc}$  e  $k_{td}$  são as constantes cinéticas de terminação por combinação e por desproporcionamento, respectivamente.

A terminação também pode ocorrer através de reações de transferência de cadeia, nas quais o radical polimérico em crescimento abstrai um hidrogênio de uma molécula pequena (o assim chamado agente de transferência de cadeia), tornando-se uma molécula de polímero morto com o mesmo tamanho do radical original e um radical pequeno que pode iniciar uma nova cadeia em crescimento.

O mecanismo clássico de polimerização em emulsão, proposto por Harkins em 1945, observa a ocorrência de três intervalos no decurso de um processo de polimerização em batelada, como ilustrado na Figura 8. Ademais, a Figura 9 mostra o gráfico da taxa de polimerização pelo tempo, destacando esses intervalos citados.

Figura 8: Intervalos da polimerização em emulsão.

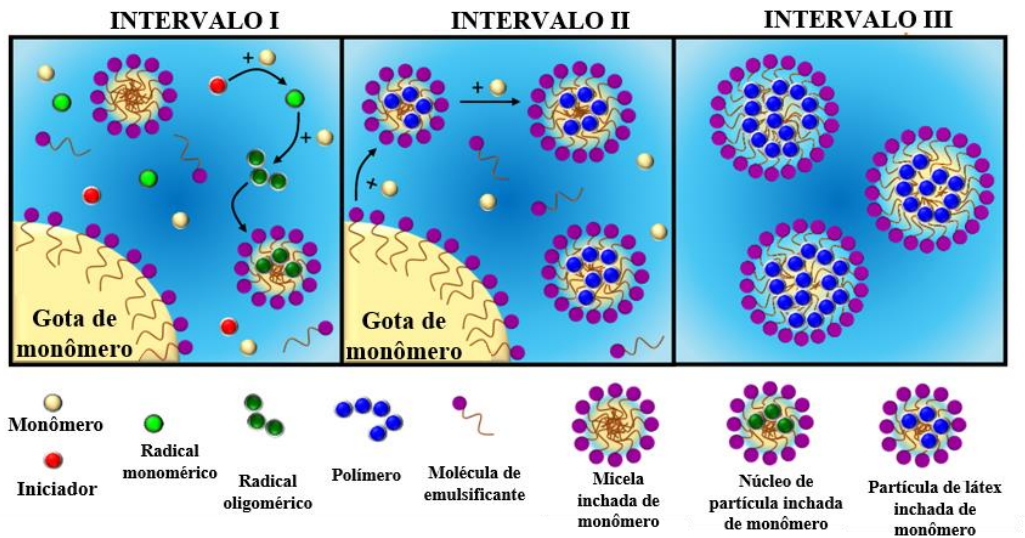
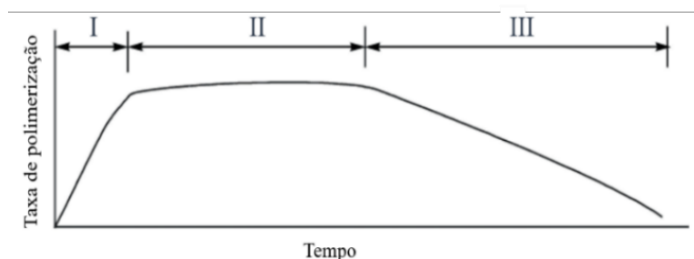


Figura 9: Gráfico de taxa de polimerização para os intervalos da polimerização em emulsão.



Fonte: Adaptado de El-hoshoudy (2018).

No intervalo I, o sistema é a princípio composto por gotas de monômero estabilizadas pelo emulsificante, pelas micelas possuindo monômero e pela fase aquosa. O iniciador se decompõe na fase aquosa em radicais livres, dando princípio à propagação na fase aquosa. Os radicais oligoméricos pequenos entram nas micelas, ou continuam a propagar na fase aquosa até um determinado tamanho crítico, gerando novas partículas poliméricas. Esse intervalo é marcado pela nucleação de novas partículas e pelo aumento da taxa de reação, exatamente pelo crescimento do número de partículas (ZHU; HAMIELEC, 2012).

Depois, no intervalo II, três fases são observadas: a fase aquosa, as gotas de monômero e as partículas de polímero. A concentração de monômero nas partículas poliméricas fica constante, ao passo que as partículas crescem por conta da propagação no interior destas, uma vez que o monômero vai migrando constantemente das gotas e sendo absorvido pelas partículas. Já que a concentração de monômero é constante e o número de partículas não muda, a taxa de polimerização segue constante. Esse estágio de crescimento de partícula é concluído quando não há mais gotas de monômero (CZAJKA; ARMES, 2021).

A etapa final da reação é representada pelo intervalo III, na qual o monômero é consumido pela polimerização. Apenas as partículas poliméricas e a fase aquosa são remanescentes nesse intervalo, sendo que a maior parte do monômero está inchando as partículas poliméricas. À medida que a reação continua, a concentração de monômero nas partículas diminui, conseqüentemente reduzindo também a taxa de reação (CZAJKA; ARMES, 2021).

O mecanismo clássico de formação de partículas em uma polimerização em emulsão, chamado de nucleação micelar, ocorre quando se polimerizam monômeros com baixa solubilidade em água. O monômero é consumido na reação até as gotas deste desaparecerem, de modo que, ao final, tem-se somente a fase aquosa e as partículas poliméricas, nas quais encontra-se o monômero restante inchado. Já no caso de monômeros com maior solubilidade em fase aquosa, a formação de partículas pode ser dar também por outro mecanismo, chamado de nucleação homogênea, no qual os radicais em crescimento na fase aquosa possuem um determinado tamanho crítico acima do qual precipitariam no meio, dando origem a novas partículas (SILVA, 2009).

Entretanto, independentemente do tipo de mecanismo, o controle do tamanho das partículas formadas durante a reação é extremamente importante, por

afetar a qualidade do produto final, além de impactar as propriedades do polímero sintetizado, como viscosidade e estabilidade. Ainda, como o peso molecular e a cinética da reação de polimerização são afetados por conta do tamanho das partículas, o monitoramento destas, nesses processos de polimerização heterogênea é de extrema importância (CHICOMA; SAYER; GIUDICI, 2011; CHICOMA, 2011).

### 3.2.2 Componentes da reação de polimerização em emulsão

Os componentes típicos de uma formulação de polimerização em emulsão são: iniciador solúvel em água, emulsificante, meio de dispersão (água), e monômero de baixa solubilidade em água. No início, uma nova fase se forma rapidamente: um colóide polimérico, compondo uma fase discreta 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 tamanhos da ordem de 100 nm cada, contendo muitas cadeias poliméricas (COEN et al., 2004).

#### 3.2.2.1 Iniciadores

O iniciador age gerando radicais livres por decomposição térmica, ou reações redox. Os iniciadores podem ser: solúveis em água como dicloridrato de 2,2-Azobis (2-amidinopropano),  $K_2S_2O_8$ , APS (persulfato de amônio), KPS (persulfato de potássio), NPS (persulfato de sódio) e  $H_2O_2$  (peróxido de hidrogênio); peróxidos parcialmente solúveis em água, como hidroperóxido de t-butila e peróxido de ácido succínico, e compostos azo, tais como 4,4-azobis (ácido 4-cianopentanóico); e sistemas redox como persulfato com íon ferroso, hidroperóxido de cumil ou peróxido de hidrogênio com íon ferroso, sulfito ou bissulfito (CHERN, 2008).

A escolha do iniciador é crucial tanto para o curso do próprio processo de polimerização quanto para as propriedades das partículas formadas. Através de experimentos com diferentes tipos de iniciadores, Tauer e Müller (2003) mostraram que o tipo de iniciador não é importante apenas no que diz respeito à taxa de polimerização e o peso molecular, mas que propriedades como tamanho de partícula e a viscosidade do látex podem ser ajustadas com esse parâmetro.

### 3.2.2.2 Emulsificantes

Emulsificantes são compostos orgânicos com grupamentos funcionais de polaridades opostas nas extremidades. A fim de desenvolver um processo de polimerização em emulsão de sucesso, a seleção do emulsificante é fundamental, pois ele desempenha um papel primordial no processo, agindo para diminuir a tensão interfacial entre o monômero e a fase aquosa para promover a dispersão das gotas, como também na estabilização do látex. Além disso, em concentrações acima da concentração micelar crítica (CMC), ocorre a formação de micelas nas quais acontece a polimerização através do mecanismo de nucleação.

Os emulsificantes aniônicos são os mais comumente usados na polimerização em emulsão. Estes incluem sabão de ácidos graxos (estearato, laurato ou palmitato de sódio ou potássio), sulfatos e sulfonatos (lauril sulfato de sódio e dodecilbenzeno sulfonato de sódio). Os sulfatos e sulfonatos são úteis para a polimerização em meio ácido onde sabões de ácidos graxos são instáveis ou onde o produto final deve ser estável em relação ácido ou íons de metais pesados. Tensoativos não iônicos, como poli(óxido de etileno), poli(álcool vinílico) e hidroxietil celulose são algumas vezes usados em conjunto com emulsificantes aniônicos para melhorar a estabilidade de congelamento-descongelamento e cisalhamento do polímero, ou para ajudar no controle tamanho de partícula e distribuição de tamanho (ODIAN, 2004).

### 3.2.2.3 Meio de dispersão

A água é o meio de dispersão mais frequentemente usado na polimerização por emulsão. Ela representa o meio de transferência de monômero de gotículas para partículas e age como um solvente para emulsificante, iniciador e outros componentes. A alta condutividade térmica da água a torna um meio de transferência de calor muito eficaz, e seu alto calor específico e grande calor latente de vaporização fornecem uma grande margem de segurança no caso de uma polimerização descontrolada. Além disso, a água é abundante, não tóxica, ecologicamente correta e barata (LOVELL; SCHORK, 2020).

#### 3.2.2.4 Monômeros

A polimerização em emulsão requer monômeros polimerizáveis por radicais livres. Geralmente, vinil monômeros são usados neste tipo de polimerização, como acrilamida, ácido acrílico, butadieno, estireno, acrilonitrila, éster de acrilato, monômeros de éster de metacrilato, acetato de vinila, cloreto de vinila e muitos outros derivados de vinila. Dependendo da solubilidade do monômero em fase aquosa, existem três categorias de monômeros de polimerização de emulsão típicos que compreendem: monômeros de alta solubilidade, como acrilonitrila (AN); monômeros de meia solubilidade, como metacrilato de metila (MMA) e monômeros insolúveis em fase aquosa, como butadieno e estireno (St) (EL-HOSHOUDY, 2018).

#### 3.2.2.5 Outros constituintes

Existem outros componentes que também podem ser envolvidos no meio de polimerização em emulsão, como aditivos anticongelantes que incluem eletrólitos inorgânicos, etilenoglicol, glicerol, metanol e éteres monoalquílicos de etilenoglicol, para permitir a polimerização em temperaturas abaixo de 0°C. Além de agentes quelantes que costumam solubilizar o sistema iniciador ou desativar vestígios de elementos de dureza (íons  $\text{Ca}^{+2}$  e  $\text{Mg}^{+2}$ ), como ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) ou seus sais de metais alcalinos, bem como tampões usados para estabilizar o látex em relação às mudanças de pH, como carbonato de sódio (ODIAN, 2004).

#### 3.2.3 Distribuição do tamanho de partícula de látex (DTP)

A distribuição do tamanho das partículas (DTP) é uma das características mais importantes de um látex, determinando suas propriedades reológicas, teor máximo de sólidos, adesão, tempo de secagem, etc. Látex de alto teor de sólidos (ATS) é um excelente exemplo de produto que exige um controle preciso da DTP. (VALE; MCKENNA, 2005).

As partículas no processo de polimerização em emulsão podem ter formas irregulares, e mesmo as que são esféricas terão formas irregulares devido à aglomeração. Geralmente não há um único número ou conjunto de números adequados para descrever o tamanho físico de partículas irregulares (JENNINGS;

PARSLOW, 1988). Em geral, há sempre uma distribuição de tamanho de partícula no sistema de polimerização em emulsão. De acordo com os regulamentos do NIST (do inglês, *National Institute of Standards and Technology*) dos Estados Unidos, se pelo menos 90% das partículas estiverem contidas em 5% do tamanho médio, essas são chamadas de partículas monodispersas (JILLAVENKATESA; DAPKUNAS; LUM, 2001). Sob algumas condições especiais de polimerização em emulsão, a distribuição de tamanho de partícula do látex é muito ampla, e o tamanho de partículas maiores e menores diferem amplamente. Esta distribuição de tamanho é chamada de polidispersidade.

A formulação de polímeros geralmente requer uma DTP bem definida para manter níveis aceitáveis de viscosidade. Armalar e Arsua (2003) realizaram simulações utilizando parâmetros determinados experimentalmente, para avaliar a dependência da viscosidade com relação ao diâmetro de partículas grandes e pequenas de látex com alto teor de sólidos de uma DTP bimodal. Os autores observaram que quanto menor o diâmetro das partículas pequenas, maior deveria ser o diâmetro das partículas grandes, para reduzir a viscosidade. Eles também verificaram que a inclusão de partículas de tamanho intermediário resulta em um aumento significativo da viscosidade, o que indica que o simples conceito que diz que quanto maior a polidispersidade, menor a viscosidade, nem sempre é plausível.

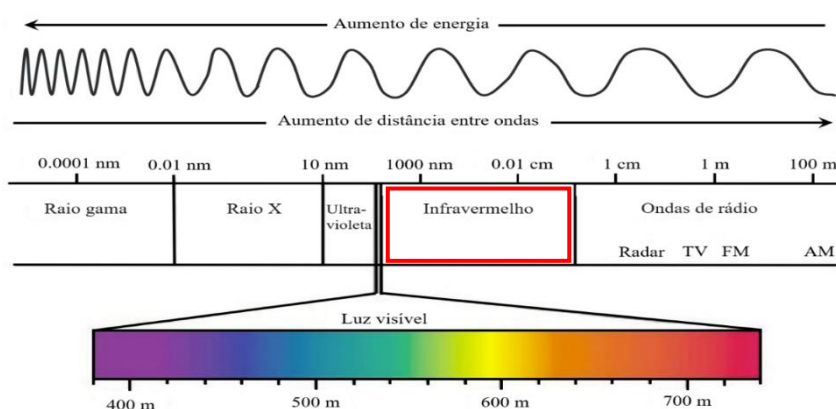
Os métodos de medição de DTP podem ser categorizados em *off-line*, *on-line* e *in-line*. O termo "*off-line*" é usado para se referir à amostragem manual, diluição e análise em um instrumento específico, e os resultados normalmente excedem 60 minutos. A expressão "*on-line*" é usada para se referir à amostragem, diluição e análise automáticas em um momento específico sob controle de computador. Ela é usada, por exemplo, em um *by-pass* de um reator, no qual as condições do processo foram adaptadas à análise, ou amostras são retiradas continuamente do reator e então analisadas de forma automatizada. O tempo entre a amostragem e a apresentação dos resultados para medições *on-line* é geralmente menor que 10 minutos. O termo "*in-line*" é usado para se referir à análise automática sem amostragem. Ele fornece dados contínuos do processo usando sondas analíticas, sensores, *soft-sensor*, endoscópio e assim por diante, que constroem uma conexão direta permanente com o fluxo do processo. Em geral, nenhuma amostra é necessária para medição em linha e as condições locais do processo não devem ser alteradas pela sonda analítica (LANDFESTER et al., 1998).

Herrera-Ordóñez (2019) enfatizou os papéis importantes da distribuição do tamanho das partículas também em relação à determinação da cinética da reação e na taxa de reação. Para ele, a distribuição de tamanho de partícula sempre ocorre em sistemas de polimerização em emulsão, e certos fenômenos chave são significativamente afetados por essa distribuição. Em particular, a formação de partículas é um excelente exemplo desse tipo de fenômeno: a cinética da formação de partículas depende drasticamente da distribuição geral do tamanho das partículas. Portanto, ferramentas para medir a distribuição de tamanho de partícula durante a polimerização em emulsão são úteis e essenciais.

### 3.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (IV)

A espectroscopia de infravermelho (IV) é uma técnica que compreende a região do infravermelho do espectro eletromagnético, ilustrado na Figura 10. Trata-se de um tipo de espectroscopia de absorção molecular em que a energia, quando absorvida por uma determinada molécula, promove transições vibracionais e rotacionais. Como as demais técnicas espectroscópicas, ela é usada principalmente para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra.

Figura 10: Espectro magnético.



Fonte: Adaptado de Silva (2009).

A região do infravermelho, indicada pelo contorno vermelho na Figura 10, ainda é dividida em três partes: infravermelho próximo (NIR), infravermelho médio (MIR, do inglês *middle infrared*) e infravermelho distante (FIR, do inglês *far infrared*) (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2009). A Tabela 1 mostra o comprimento e número de ondas para cada uma dessas regiões.



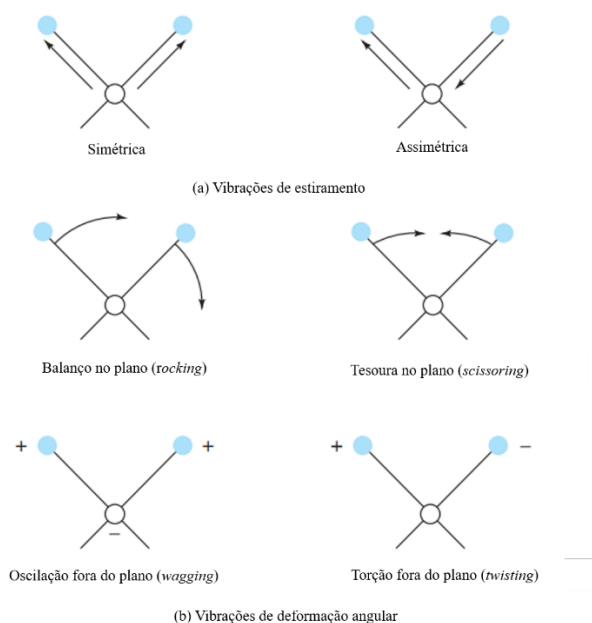
Tabela 1: Regiões do infravermelho.

Região	Comprimento de ondas (nm)	Número de ondas (cm <sup>-1</sup> )
NIR	700 – 2500	14300 - 4000
MIR	2500 - 5x10 <sup>4</sup>	4000 - 200
FIR	5x10 <sup>4</sup> - 10 <sup>6</sup>	200- 10

Fonte: Adaptado de Basuk (2018).

Qualquer molécula submetida a uma temperatura maior do que o zero absoluto apresentará movimentos vibracionais e rotacionais. Quando as frequências de tais movimentos são iguais às frequências da radiação incidente, a molécula absorve energia. A absorção ocorre somente quando os movimentos em questão ocasionam uma variação do momento de dipolo da molécula, resultando em uma variação na amplitude dos movimentos de estiramentos e deformações moleculares. Assim, tem-se rotações e vibrações moleculares que podem ser de estiramento ou de deformação angular, conforme ilustrado na Figura 11.

Figura 11: Vibrações moleculares que ocorrem com a absorção da radiação de infravermelho.



Fonte: Adaptado de Skoog, Holler e Crouch (2017).

### 3.3.1 Espectroscopia no infravermelho próximo (NIR)

William Herschel descobriu a região espectral do NIR, exatamente após a

região da luz vermelha visível, no século 19 (WORKMAN, 1996). O NIR começou a ser explorado na década de 1960 e teve um rápido desenvolvimento no final da década de 1980, e tornou-se uma ferramenta analítica verde poderosa para a análise de rotina de características de qualidade. (CHEN et al., 2011). A luz NIR cobre um espectro eletromagnético de 700 a 2500 nm, que fica entre a luz visível e a luz infravermelha média. O princípio básico da espectroscopia no infravermelho próximo é irradiar a amostra usando um comprimento de luz compreendido no intervalo mencionado e registrar a radiação refletida ou transmitida. A espectroscopia NIR está fundamentada na absorção de radiação ou frequência de vibração por moléculas orgânicas (ARENDSE et al., 2018).

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. 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 das ligações químicas presentes na molécula, bem como da região do espectro envolvida, permitindo a identificação de compostos, ou seja, a informação química sobre o meio reacional. Por outro lado, a presença de partículas no meio reacional (meio heterogêneo) causa espalhamento da radiação eletromagnética, que se dá com intensidade diferente para diferentes comprimentos de onda e em função do tamanho de partícula. Dessa forma, os espectros medidos nestas condições apresentam, em certas faixas espectrais, também informação sobre o tamanho e a concentração das partículas (ou seja, informação “física”). Assim, é possível monitorar não apenas as transformações de composição química do meio (monômeros sendo convertidos em polímeros) mas também a mudanças dessas variáveis físicas.

A tecnologia NIR se desenvolveu rapidamente com o aprimoramento da instrumentação e das fibras ópticas, os avanços da tecnologia de computador e novos métodos matemáticos relacionados ao processamento de dados (CORRO-HERRERA et al., 2016). O NIR oferece vantagens como análise rápida, precisa e de baixo custo, operação simples, e nenhum pré-tratamento de amostra. Além disso, tem flexibilidade de sonda e é adequado para aplicações *online* e análise multivariada de dados para

determinar os principais componentes em amostras, sendo uma ferramenta poderosa para monitoramento de processos e controle de qualidade (BUREAU et al., 2009; GEORGIEVA et al., 2013; MAINALI et al., 2014; NORDEY et al., 2017). A análise NIR inclui as seguintes etapas: 1) coleta de espectros NIR de amostras conhecidas; 2) pré-processamento dos espectros originais; 3) eliminação de amostras anormais 4) estabelecimento e validação do modelo usando métodos quimiométricos; e 5) previsualização dos parâmetros alvo das amostras desconhecidas ou caracterizar as propriedades das amostras.

De Faria et al. (2009) comprovaram que a técnica de espectroscopia NIR pode ser usada com sucesso, por exemplo, para monitorar propriedades relacionadas à morfologia das partículas de policloreto de vinila (PVC). Este trabalho tem um destaque muito importante nessa área, pois o mesmo foi o primeiro na literatura aberta a usar a espectroscopia NIR para prever parâmetros morfológicos de partículas de PVC em suspensão, como densidade aparente (BD, do inglês *bulk density*), absorção de plastificante a frio (CPA, do inglês *cold plasticizer absorption*) e diâmetro de partícula (Dp). Desta forma, foi mostrado que o monitoramento em linha dessas variáveis durante a polimerização monocloreto de vinila (MVC) com uma sonda NIR pode ser usada como peça fundamental durante a implementação de esquemas avançados de monitoramento, visando controle da morfologia das resinas de PVC, o que mostra que a utilidade dessa técnica espectroscópica é importante e bastante ampla em termos de aplicações práticas.

### 3.3.2 Espectroscopia NIR no monitoramento de tamanho de partículas poliméricas

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.

Enquanto técnicas convencionais de medição de tamanho de partícula, como técnicas de espalhamento dinâmico de luz ou de observação direta em microscopia de transmissão eletrônica, exigem amostragem, diluição e, possivelmente, outros preparos específicos da amostra a ser analisada, a espectroscopia NIR, quando usada em conjunto com sondas de fibra óptica (sensores) apresenta um grande potencial por sua simplicidade, versatilidade e facilidade de implementação, com a

possibilidade de monitoramento em linha, em tempo real e simultaneamente de diferentes variáveis. É também uma técnica não-invasiva e não destrutiva, com a qual é possível obter informações tanto químicas, quanto físicas da amostra, como, por exemplo, dados relacionados com o tamanho das partículas, possibilitando sua aplicação em diversos processos, entre eles, no monitoramento de reações polimerização em emulsão.

Para aplicações pioneiras de espectroscopia NIR em sistemas de polimerização em emulsão, Gossen, Macgregor e Pelton (1993), estabeleceram um modelo de calibração NIR de concentrações de polímero durante a copolimerização em emulsão de estireno (St) e metacrilato de metila (MMA), e descobriram que os espectros NIR também podem conter indicativos o tamanho de partícula do polímero.

Santos et al. (2011) verificaram, através de análises de espectroscopia NIR durante polimerização em suspensão de MMA, que o espectro NIR é sensível a mudanças no tamanho médio de gota em suspensões aquosas de MMA e poli(metacrilato de metila) PMMA, especialmente na faixa espectral de 1500 a 1800 nm. Os autores também observaram que as sensibilidades espectrais às mudanças nos tamanhos médios das partículas dependem do material do polímero, o que indica que as capacidades de monitoramento e controle das técnicas baseadas em NIR dependem do sistema químico particular analisado. Além disso, foi notado que o controle dos tamanhos médios de partícula e distribuições de tamanho de partícula nas polimerizações em suspensão de MMA requer que ações sejam tomadas nas fases iniciais de polimerização, devido ao início do efeito gel muito forte e característico das polimerizações de MMA, que levam à estabilização muito rápida da morfologia da partícula quando a conversão fica acima de 30%.

Muito esforço tem sido empregado no desenvolvimento de técnicas em linha de monitoramento de tamanho de partículas em meios heterogêneos, muitas delas com uso de espectroscopia. Contudo, a maioria dessas investigações está relacionada a sistemas diluídos ou em ausência de reação química (ASSENHAIMER, 2015; CHATZI; BOUTRIS; KIPARISSIDES, 1991; CLIFFORD et al., 1993; LIU et al., 1997; POPP et al., 1998). O principal obstáculo para a realização de medidas em linha e em tempo real de tamanho de partículas com reação química 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 do tamanho das partículas). No caso específico da espectroscopia de infravermelho próximo, há elevado grau de sobreposição de picos, gerando interferências, bandas largas e espalhadas, dificultando a identificação das variáveis de interesse (SILVA, 2009).

Trabalhos mais recentes usando a espectroscopia NIR *on-line* como método de análise sugerem que existe a possibilidade de compreender as variações no tamanho das partículas de látex, peso molecular e conversão de monômeros durante a polimerização em emulsão, o que pode ser útil controlar a polimerização em emulsão e melhorar as propriedades dos produtos finais, mesmo que a espectroscopia NIR seja um método de análise indireta e ainda seja necessária uma técnica de análise de referência (YI et al., 2018).

Teorias tipicamente aplicadas para relacionar medidas espectroscópicas com medidas de tamanho de partícula, como por exemplo, a Teoria de Mie (BOHREN; HUFFMAN, 1983), não preveem sistemas com reações químicas. Além do mais, os modelos não são aplicáveis a soluções concentradas, devido ao efeito de “múltiplo espalhamento de luz”, em que a luz espalhada por uma partícula é afetada pelo espalhamento causado por outras partículas antes de ser detectada pelo sensor espectroscópico, o que altera os resultados. Apesar das recentes tentativas de remover os efeitos de espalhamento de luz pelo uso da Teoria de Transferência Radiativa, a aplicação dos modelos ópticos na medição de regressão por componentes principais (PCR, do inglês *principal component regression*) e regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) podem ser consideradas como algumas das técnicas padrão de calibração para espectroscopia NIR, utilizadas para superar as dificuldades relativas à complexidade da informação obtida e relacionar o espectro medido com as variáveis de interesse. Tais modelos são, na essência, relações lineares multivariáveis; no entanto, outros métodos não lineares também podem ser empregados, como modelos de redes neurais.

Alguns trabalhos desenvolvidos com o uso de espectroscopia de infravermelho próximo reportaram a possibilidade efetiva de se monitorar *on-line* o tamanho das partículas a partir de espectros NIR (GOSEN; MACGREGOR; PELTON, 1993; REIS et al., 2003, 2004; SANTOS; LIMA; PINTO, 1999; VIEIRA et al., 2001, 2002), porém, os modelos de calibração encontrados são válidos exclusivamente para as condições em que a calibração foi realizada. Não foi encontrado até o presente momento um modelo que seja válido para diferentes

sistemas reacionais, ainda que a variável que se deseja monitorar seja uma medida física, no caso, de tamanho de partícula, devido principalmente à sobreposição de bandas do espectro NIR e, especialmente, a dificuldade de separar os diferentes efeitos relacionados ao espalhamento (por exemplo, tamanho e concentração das partículas).

Reis et al. (2004) e Silva (2009) verificaram em seus estudos de monitoramento de polimerizações em emulsão que a região do espectro de infravermelho próximo, localizada entre 10.475 e 13.000  $\text{cm}^{-1}$ , apresenta alta sensibilidade à evolução do tamanho de partículas durante reação, porém apresentaram mínima absorbância dos demais componentes presentes no meio, se apresentando como uma região promissora para estudos futuros com o objetivo de prever a evolução do tamanho de partículas durante reação.

Uma dificuldade, entretanto, reportada por Silva (2009), sugere a necessidade da realização de um estudo sistemático e detalhado para a analisar essa região do espectro NIR: no seu estudo de homopolimerização de metacrilato de metila, esse autor verificou que, em alguns experimentos, a intensidade do espectro aumentou proporcionalmente com tamanho da partícula, porém, em outras situações, foi observado o comportamento oposto. Algumas sugestões foram dadas como possíveis explicações desse comportamento complexo, como a velocidade de homogeneização, a variação na concentração de partículas, entre outros, porém nenhum desses fatores foram investigados, de modo que permanece a dúvida de como exatamente as variações de tamanho de partícula afetam o espectro NIR nesta região. Por ser uma região aparentemente livre de absorbância de outros componentes, um estudo detalhado, visando o esclarecimento da causa raiz do comportamento espectral na região de interesse, poderia contribuir para a criação de um único modelo de calibração robusto.

### 3.4 CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA

Embora a princípio possam existir situações em que é possível estabelecer relações entre informações limitadas ou pontuais do espectro com as variáveis a serem monitoradas (por exemplo, a altura ou área de um pico em função da concentração de um dado componente), no caso da espectroscopia NIR esta situação é dificultada pela existência de bandas largas e sobrepostas, de forma que

é necessário o uso das informações contidas em amplas regiões do espectro. Isto implica em usar métodos de análise de dados e calibração multivariada, também chamados de métodos quimiométricos. Além disso, as informações do espectro, pela própria natureza, são fortemente correlacionadas entre si. Assim, este problema pode ser 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 ou componentes principais, conforme a metodologia de tratamento matemático, representa a informação “independente” contida no espectro, o qual pode então ser usado para estabelecer o modelo de calibração mais robusto com as variáveis monitoradas (SILVA, 2009).

Segundo Tomuta et al. (2018), a estratégia de desenvolvimento do conjunto de calibração aplicada para a criação de métodos espectroscópicos quantitativos depende da complexidade da amostra (o número de respostas e o número de fatores interferentes incluídos na calibração) e do tipo de método que é desenvolvido, considerando aqui *off-line* ou métodos de monitoramento em tempo real.

A calibração multivariada é um conceito que a princípio pode envolver qualquer tipo de modelo estatístico de regressão ou classificação. A eficácia do tipo de modelos bilineares amplamente usados para aplicações NIR tem sido relatada por diversos pesquisadores. A menos que os valores espectrais tenham uma forte relação não linear com os valores químicos de referência, os modelos bilineares para tarefas de regressão, como PCA e PLS permanecem como as arquiteturas de modelos mais utilizadas (DIAZ et al., 2021).

A aplicação da espectroscopia vibracional para monitoramento em linha implica no uso de sondas de fibra óptica montadas na interface do próprio processo para aquisição de dados espectrais com taxa definida. A maneira mais simples de calibrar um método em linha é adquirir espectros em tempo real ao longo de todo o comprimento do processo junto com a coleta de amostras em intervalos regulares. Os valores de resposta obtidos pelos métodos de referência são correlacionados com os dados espectrais, considerando o tempo do processo como um elo entre os dois (GENDRE et al., 2011).

Blanco et al. (2010) desenvolveram métodos utilizando NIR para controlar etapas individuais de fabricação de comprimidos de paracetamol, retomando a

etapa intermediária de granulação e formação de comprimidos. Antes de construir um modelo de calibração, tanto as amostras preparadas em laboratório quanto aquelas provenientes de produção industrial foram consideradas para avaliar as eventuais diferenças espectrais. No caso do ensaio de conteúdo ativo de grânulos, o conjunto de calibração foi construído exclusivamente em amostras preparadas em laboratório, enquanto no caso do ensaio de comprimidos as diferenças entre as amostras de laboratório e de produção fizeram com que o conjunto de calibração incluísse ambas, a fim de garantir a representatividade. Para caracterização do tamanho de partícula do grânulo, as amostras coletadas ao longo de um período de dois anos garantiram a presença de variação futura esperada no conjunto de previsão.

#### 3.4.1 Análise de componentes principais (PCA)

A análise de Componentes Principais (PCA) permite identificar correlações entre grupos de variáveis, de modo a detectar as variáveis mais importantes do sistema, ou seja, aquelas que mais afetam a variância dos dados experimentais. É uma estratégia amplamente usada no tratamento de dados espectrais, por reduzir o número de variáveis a serem analisadas posteriormente, reduzindo assim a dimensão do problema.

A PCA consiste em transformar as variáveis originais de um sistema multivariado em um novo conjunto de variáveis (componentes) não-correlacionadas entre si, cada uma delas sendo uma combinação linear particular das variáveis originais. Assim, para um número de  $n$  variáveis originais  $x_j$  ( $j = 1, \dots, n$ ), um número menor de  $p$  componentes não-correlacionados  $e_i$  ( $i = 1, \dots, p$ ) pode ser obtido, o qual é uma combinação linear das variáveis originais na forma geral, conforme a Equação 1:

$$e_i = w_{i1} x_1 + \dots w_{ij} x_j + \dots w_{in} x_n \quad (1)$$

na qual  $w_{ij}$  são os pesos ou “loadings” da variável  $x_j$  no componente  $e_i$ , sendo calculadas de modo que cada componente represente o máximo de variabilidade do sistema, em ordem decrescente (JOHNSON; WICHERN, 2007; JOLLIFFE, 1986).



Essa análise pode reduzir a dimensionalidade dos dados, por meio dos quais indicadores possivelmente correlacionados são convertidos em indicadores complexos independentes chamados de componentes principais (PC, do inglês *principal components*). Cada componente principal reflete quantitativamente na maioria das variáveis originais sem que estas se sobreponham. Além disso, o problema é muito simplificado atribuindo-se fatores confundidos a vários componentes principais, mesmo com variáveis múltiplas e, assim, muito mais dados científicos e sólidos são protegidos (ZHOU et al., 2020).

Bittner et al. (2011) estudaram a aplicabilidade da espectroscopia NIR em combinação com a análise de dados multivariados para determinar o tamanho de partícula de materiais a granel de amoxicilina tri-hidratada, com um gasto mínimo na preparação da amostra. Ao fracionar as partículas, modelos qualitativos robustos como PCA e quantitativos, como regressão por componentes principais (PCR) e regressão por mínimos quadrados parciais (PLS), foram estabelecidos, demonstrando alta linearidade entre absorvância e diâmetro de partícula recíproco do composto em uma certa faixa de número de onda. Os autores demonstraram que a espectroscopia NIR pode ser aplicada com sucesso como um método não invasivo rápido e robusto para análise de tamanho de partículas.

### 3.4.2 Regressão por componentes principais (PCR)

A regressão por componentes principais (PCR) é uma técnica estatística que combina a análise de componentes principais (PCA) com a regressão linear. Ela é usada para abordar problemas de regressão que se tem múltiplas variáveis independentes (ou preditoras) que podem estar correlacionadas entre si. A PCR é amplamente utilizada em muitas áreas, incluindo quimiometria, análise de dados espectrais, bioinformática, processamento de imagens, dentre outras (MARTINS et al. 2016).

As vantagens da PCR incluem a redução de multicolinearidade, uma vez que os componentes principais são ortogonais entre si, e a capacidade de lidar com conjuntos de dados de alta dimensionalidade. No entanto, é importante ressaltar que, ao usar PCR, a interpretação dos coeficientes da regressão pode ser um pouco mais complexa, pois os componentes principais não tem interpretações diretas nas unidades originais das variáveis.

### 3.4.3 Regressão por mínimos quadrados parciais (PLS)

O método de regressão por mínimos quadrados parciais é o método mais usado em calibração multivariada. Diferentemente de outros métodos, ele utiliza tanto as respostas instrumentais  $x$ , quanto as variáveis a serem previstas  $y$  (variáveis de interesse), no cálculo das variáveis latentes (variáveis independentes). Nesse método, as matrizes  $X$  (matriz de respostas instrumentais) e  $Y$  (matriz de variáveis de interesse) são decompostas simultaneamente em uma soma de “ $h$ ” variáveis latentes, na forma das Equações 2 e 3:

$$X = TP' + e = \sum t_h p'_h + e \quad (2)$$

$$Y = UQ' + f = \sum u_h q'_h + f \quad (3)$$

onde  $T$  e  $U$  são as matrizes de “scores” das matrizes  $X$  e  $Y$ , respectivamente;  $P$  e  $Q$  são as matrizes de “loadings” das matrizes  $X$  e  $Y$ , respectivamente; enquanto  $e$  e  $f$  são os resíduos.

A correlação entre os dois blocos  $X$  e  $Y$  é simplesmente uma relação linear obtida pelo coeficiente de regressão linear, de acordo com a Equação 4:

$$u_h = b_h \cdot t_h \quad (4)$$

onde “ $h$ ” é referente às variáveis latentes, sendo que os valores de  $b_h$  são agrupados na matriz diagonal  $B$ , que contém os coeficientes de regressão entre a matriz de scores  $U$  de  $Y$  e a matriz de scores  $T$  de  $X$ . A melhor relação linear possível entre os scores desses dois blocos é obtida através de pequenas rotações das variáveis latentes dos blocos de  $X$  e  $Y$ . A matriz  $Y$  pode ser calculada de  $u_h$  pela Equação 5:

$$Y = TBQ' + f \quad (5)$$

e o valor das variáveis de interesse em novas amostras é previsto a partir dos novos scores,  $T^*$ , pela Equação 6:

$$Y = T^*BQ' \quad (6)$$

Nesse processo é necessário achar o melhor número de variáveis latentes, o que normalmente é feito pelo procedimento de validação cruzada, no qual o conjunto de dados é separado em dois subconjuntos, um usado no procedimento de regressão e outro para validação, possibilitando a determinação do erro mínimo de previsão (FERREIRA et al., 1999; JOHNSON; WICHERN, 2007; SILVA, 2009).

O PLS é um método de regressão bem estabelecido e usado com mais frequência na literatura, que pode ser considerado o padrão em análises quantitativas realizadas por espectroscopia NIR. Por ser uma regressão linear, a aplicabilidade dos modelos de previsão de PLS pode enfrentar limitações em certos casos. Métodos quantitativos não lineares, por exemplo, a regressão do processo gaussiano (GPR, do inglês *gaussian process regression*) ou redes neurais artificiais (RNA) demonstram um potencial considerável em sua aplicabilidade a cenários analíticos espectroscópicos NIR mais difíceis (MAYR et al., 2021).

#### 3.4.4 Redes neurais artificiais (RNAs)

Na busca por um sistema de controle compatível com a complexidade da maioria dos processos industriais, várias pesquisas têm sido elaboradas de acordo com o desenvolvimento de novas ferramentas e tecnologias. Neste sentido, o uso de Redes Neurais Artificiais (RNAs) torna-se cada vez mais uma opção atrativa, haja vista a atual ampliação da capacidade computacional (FLECK et al., 2016).

Em sua forma mais geral, uma rede neural é um sistema projetado para modelar a maneira como o cérebro realiza uma tarefa particular, sendo normalmente implementada utilizando-se componentes eletrônicos ou é simulada por propagação em um computador digital. Para alcançarem bom desempenho, as redes neurais empregam uma interligação maciça de células computacionais simples, denominadas de “neurônios” ou unidades de processamento (HAYKIN, 2001).

Duas arquiteturas básicas de conexão dos neurônios em RNA se destacam: a recorrente e a feedforward. As redes neurais do tipo feedforward correspondem a grande maioria das aplicações com redes neurais existentes. Em uma rede feedforward, cada camada se conecta à próxima camada, porém não há caminho de

volta. Todas as conexões, portanto, têm a mesma direção, partindo da camada de entrada rumo a camada de saída.

O algoritmo para treinamento de RNA mais conhecido é o “backpropagation”. Nesse caso, o aprendizado é realizado por ajuste iterativo dos pesos da rede para minimizar as diferenças entre a saída atual e a saída desejada. A rede é inicializada com pesos aleatórios. Durante o processo de aprendizagem, um vetor de entrada é apresentado para a rede e propagado para determinar os valores da saída. A seguir, o vetor de saída produzido pela rede é comparado com o vetor de saída desejado, resultando num sinal de erro, que é retropropagado através da rede para permitir o ajuste dos pesos (TISSOT et al, 2012).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 REAGENTES

Os reagentes utilizados nos ensaios experimentais e nas caracterizações foram: água destilada, metacrilato de metila (MMA) (Sigma Aldrich, 99%), estireno (St) (Sigma Aldrich, 99%), lauril sulfato de sódio (LSS) (Química Moderna), persulfato de potássio (KPS) (Sigma Aldrich, >99%), hidroquinona (Sigma Aldrich, >99%) e acetona (Sigma Aldrich, >99,5%).

A Tabela 3 apresenta as principais propriedades das substâncias químicas utilizadas.

Tabela 2: Propriedades dos componentes utilizados nos experimentos.

<b>Composto</b>	<b>Descrição</b>	<b>Massa Molar (g/mol)</b>	<b>Densidade relativa (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Ponto de ebulição (°C)</b>
Água destilada	Dispersante	18,020	1,000	100,0
Metacrilato de metila	Monômero	100,121	0,945	101,0
Estireno	Monômero	104,150	0,909	145,0
Lauril sulfato de sódio	Emulsificante	288,380	0,370	206,0
Persulfato de potássio	Iniciador	270,320	2,480	1689,0
Hidroquinona	Inibidor	110,110	1,330	285,0
Acetona	Solvente	58,080	0,791	56,1

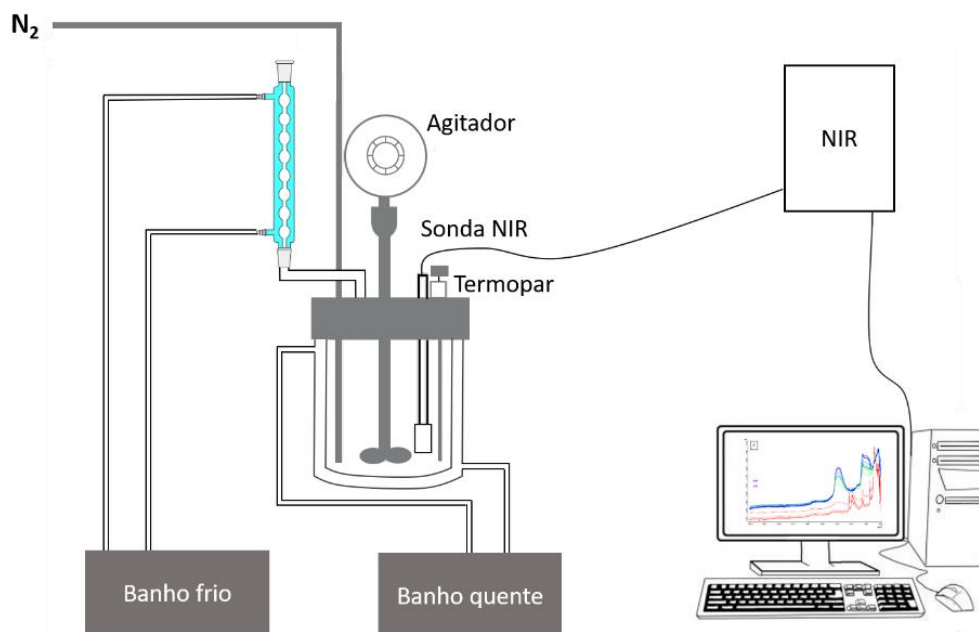
Fonte: FISPQ dos compostos.

### 4.2 APARATO REACIONAL

O aparato experimental utilizado para as reações de polimerização em emulsão constitui de um reator encamisado de 1 L com quatro bocas, condensador, borbulhador de nitrogênio, termopar, agitador mecânico, fibra óptica e a sonda NIR. Além disso, foram utilizados banho frio ligado ao condensador e um banho quente utilizado para controle de temperatura e aquecimento do sistema.

A Figura 12 ilustra a aparelhagem do sistema reacional utilizado nos ensaios experimentais.

Figura 12: Aparato experimental utilizados nas reações de polimerização em emulsão.



Fonte: Autor (2022).

### 4.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Para estudar de modo particular e sistemático a relação entre o espectro NIR e o tamanho e concentração das partículas de polímero dispersas no meio, bem como elucidar os aspectos fundamentais envolvidos nesta relação, foi realizado um planejamento experimental que seguiu as seguintes etapas:

**Etapa 1:** nessa etapa foi feito um conjunto de dez ensaios utilizando o MMA, variando-se a concentração de emulsificante e de iniciador a fim de se obter amostras com diferentes tamanhos de partícula, com um dado teor de sólidos mais alto, da ordem de 30%.

**Etapa 2:** não foi necessário fazer novas sínteses, nessa etapa. Foram feitas diluições com os polímeros sintetizados para alterar a concentração das partículas (40%, 35%, 30%, 25%, 20%, 15%, 10%), mantendo o mesmo tamanho de partícula, para posterior estudo do efeito da concentração de partículas sobre os espectros de NIR.

**Etapa 3:** também não foram feitas novas sínteses nessa etapa. Foi realizada uma outra série de medições, misturando-se partículas já produzidas

com diferentes tamanhos ( $Dp_1$  e  $Dp_2$ ) em diferentes proporções (proporção 100:0, 85:25, 50:50, 25:75, 20:100) e foram medidos os espectros de NIR, para que possibilitar a obtenção de informações de como a não uniformidade de tamanhos das partículas pode afetar os espectros.

**Etapa 4:** nessa etapa foram feitas novas sínteses de polimerizações, dois ensaios, usando um monômero diferente, homopolimerização de St e copolimerização MMA-St (proporção molar de 50:50) em condições similares a de um dos ensaios de homopolimerização de MMA. Foram comparados os espectros destas três amostras e depois foram comparados os espectros das partículas de copolímero (MMA-St) com misturas de partículas dos dois homopolímeros (MMA + St), em proporção similar à da composição do copolímero. Nessa etapa foi almejado avaliar o efeito da "uniformidade de composição" das partículas.

**Etapa 5:** foram realizados dois ensaios de copolimerização nas mesmas condições utilizadas nas sínteses anteriores, mas variando a proporção de MMA e St na formulação (20:80 e 80:20), de modo a ter partículas de copolímero de diferentes composições, juntamente com o copolímero sintetizado com proporção equimolar dos dois monômeros, para por fim comparar os espectros dessas amostras, permitindo avaliar o efeito da composição das partículas sobre os espectros.

#### 4.4 REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO

As reações de polimerização em emulsão para produção das partículas a serem utilizadas nesse estudo foram realizadas em modo batelada e batelada com adição intermitente. Além disso, foram feitas reações de homopolimerização de MMA, homopolimerização de St e também copolimerização de MMA e St.

##### 4.4.1 Homopolimerizações de MMA e de St em batelada

Foram realizadas três reações de homopolimerização de MMA e uma homopolimerização de St em regime batelada seguindo o mesmo procedimento, inicialmente baseado na metodologia utilizada por Fontenot e Schork (1993). A agitação do reator foi estabelecida em 400 rpm e a temperatura foi mantida numa faixa

de  $60^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$  ao longo da reação para obtenção de homopolímeros de MMA e de  $70^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$  ao longo da reação para obtenção do homopolímero de St. Inicialmente foi feita a carga inicial com água, emulsificante e monômero (MMA ou St), que foi borbulhada com nitrogênio durante 30 minutos, com o objetivo de eliminar o oxigênio do meio reacional, evitando a inibição da reação de polimerização. Em seguida a carga foi aquecida com a água proveniente do banho quente, que circulava pela camisa do reator, até a temperatura de  $60^{\circ}\text{C}$  ou  $70^{\circ}\text{C}$ , quando por fim foi adicionado o iniciador e a polimerização iniciou. Após o início da reação o nitrogênio é mantido com vazão reduzida. As reações de homopolimerização de MMA tiveram duração de 120 minutos, enquanto a reação de homopolimerização de St durou 240 minutos. Por esse método, variando-se adequadamente as concentrações de emulsificante e iniciador, foram produzidas partículas poliméricas de tamanhos definidos, cobrindo a faixa de interesse do estudo.

A Tabela 3 mostra as formulações dos ensaios MMA1, MMA 2, MMA 3 e ST1.

Tabela 3: formulações dos ensaios de homopolimerização em batelada.

<b>Ensaio</b>	<b>H<sub>2</sub>O (g)</b>	<b>LSS (g)</b>	<b>KPS (g)</b>	<b>MMA (g)</b>	<b>St (g)</b>
MMA1	406,2065	1,0962	0,5555	177,0483	-
MMA2	406,2040	3,9033	1,8308	177,0003	-
MMA3	405,4798	0,8804	0,5103	176,9400	-
ST1	406,1750	3,9033	1,8304	-	184,1287

Fonte: Autor (2022).

#### 4.4.2 Homopolimerizações de MMA em batelada com adição intermitente

Nesses experimentos, as partículas de polímeros previamente produzidas foram utilizadas como sementes para a obtenção de polímeros de partículas com maiores diâmetros. Esses procedimentos também foram baseados na metodologia utilizada por Fontenot e Schork (1993) quanto às condições operacionais, enquanto às formulações inicialmente foram baseadas na metodologia de Silva (2009). O tempo total de reação foi de 120 minutos e a diferença nesses ensaios, além da utilização de ensaios anteriores como sementes, se deu pela adição de monômero em 4 momentos



distintos, na carga inicial, com 20, 40 e 60 minutos. Cada adição intermitente foi realizada de modo rápido, com o auxílio de um funil, com duração de poucos segundos.

A Tabela 4 apresenta as formulações utilizadas nesses ensaios de homopolimerização de MMA em batelada com adição intermitente.

Tabela 4: Formulações dos ensaios em batelada com adição intermitente.

Ensaio	H <sub>2</sub> O (g)	LSS (g)	KPS (g)	Semente (g)	MMA (g) – Adição intermitente			
					Início	20 min.	40 min.	60 min.
MMA4	200,59	0,438	0,510	100,08 (MMA3)	50,17	50,05	50,31	50,06
MMA5	240,72	0,409	0,513	100,04 (MMA1)	35,04	35,01	35,01	35,06
MMA6	400,00	0,440	0,512	100,03 (MMA3)	50,02	50,04	50,04	50,20
MMA7	270,26	0,460	0,551	98,55 (MMA2)	30,03	30,03	30,07	30,05
MMA8	270,00	0,461	0,512	100,46 (MMA1)	35,02	35,06	35,06	35,01
MMA9	400,15	0,440	0,510	100,00 (MMA18)	50,04	50,08	50,05	50,03
MMA10	200,00	0,321	0,499	100,23 (MMA18)	50,22	50,01	-	-

Fonte: Autor (2022).

#### 4.4.3 Copolimerizações de MMA e ST

Foram realizados três ensaios de copolimerização variando a proporção molar de MMA e St na formulação (20:80, 50:50 e 80:20), de modo a ter partículas de copolímeros de diferentes composições. A agitação do reator foi estabelecida em 600 rpm e a temperatura foi mantida numa faixa de 70° C ± 10° C ao longo das reações. De início, foi feita a carga inicial com água, emulsificante e monômeros (MMA e ST), que foi borbulhada com nitrogênio durante 30 minutos. Em seguida a mistura reacional foi submetida a aquecimento com a água proveniente do banho quente, que circulava

pela camisa do reator, até a temperatura de 70° C, quando por fim foi adicionado o iniciador e a copolimerização foi iniciada. As reações duraram cerca de 240 minutos e assim como nos ensaios anteriores, depois do início da reação o nitrogênio é mantido com vazão reduzida.

A Tabela 5 mostra as formulações utilizadas nos ensaios de copolimerização de MMA e ST.

Tabela 5: Formulações dos ensaios de copolimerização de MMA e St.

<b>Ensaio</b>	<b>H<sub>2</sub>O (g)</b>	<b>LSS (g)</b>	<b>KPS (g)</b>	<b>St (g)</b>	<b>MMA (g)</b>
STMMA1	406,2098	3,9032	1,8304	92,5928	88,4967
STMMA2	406,2654	3,9017	1,8335	147,3107	35,4167
STMMA3	406,2078	3,9028	1,8307	36,7908	141,5727

Fonte: Autor (2022).

## 4.5 MÉTODOS ANALÍTICOS

### 4.5.1 Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS)

A técnica de Espalhamento Dinâmico de Luz (*Dynamic Light Scattering*), também chamada de Espectroscopia de Correlação de Fótons é amplamente utilizada para determinar o tamanho médio de emulsões, partículas e moléculas em suspensão com diâmetro variando no intervalo de 0,3 nm a 6 µm (DIALETACHI, 2017).

O princípio básico da DLS envolve a análise das flutuações da intensidade da luz espalhada pelas partículas em movimento térmico aleatório. A DLS utiliza um laser para iluminar a amostra contendo as partículas em suspensão. À medida que o laser incide sobre as partículas, a luz é espalhada em todas as direções devido às interações entre a luz e as partículas. Essas partículas estão em constante movimento browniano, devido às colisões aleatórias com as moléculas do solvente. Esse movimento resulta em flutuações nas posições das partículas ao longo do tempo (KARMAKAR, 2019).

Ao coletar a luz espalhada e analisar suas flutuações de intensidade, é possível obter informações sobre o movimento browniano das partículas e, a partir disso, determinar o tamanho médio das partículas e sua distribuição de tamanhos. A análise das flutuações é realizada por meio da autocorrelação da intensidade da luz espalhada, que envolve a correlação temporal das flutuações de intensidade. A

autocorrelação é processada para extrair informações sobre o tempo característico das flutuações, que está relacionado ao tamanho das partículas (HASSAN, 2015).

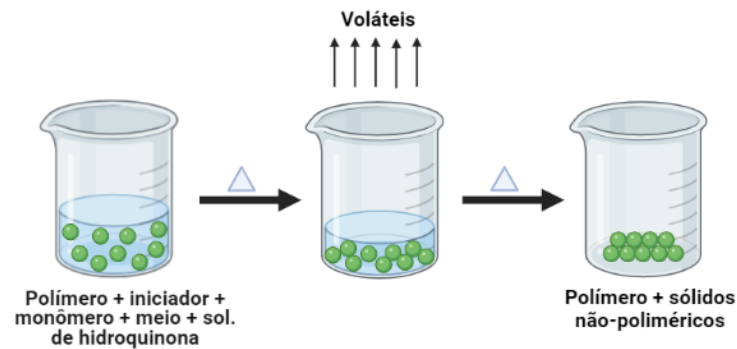
O equipamento utilizado para as medições desse estudo foi o modelo Zetasizer nano-S ZS90, da *Malvern Instruments*, que também calcula a distribuição do tamanho de partícula (DTP). Nesse trabalho, as amostras dos ensaios de homopolimerização de MMA foram diluídas em água saturada com o MMA, as amostras dos ensaios de homopolimerização de St foram diluídas em água saturada com o St, e as de copolimerização foram diluídas em água saturada com uma mistura de MMA e St. Posteriormente, essas diluições foram transferidas para uma cubeta de vidro e levadas ao equipamento para realização das análises, à temperatura ambiente (20°C), com ângulo de incidência do laser no detector de 90°, operando na faixa de 200-500 kcps (103 contagens de fótons incidentes no detector por segundo). O tempo de estabilização da amostra foi de 120 s, e foram realizadas leituras em triplicatas.

#### 4.5.2 Gravimetria

A técnica de gravimetria por volatilização foi empregada para quantificar a conversão experimental global das reações. Este método consiste no isolamento ou pesagem de um composto na forma mais pura possível, ou seja, a amostra a ser analisada perde massa por meio da evaporação de seus componentes voláteis ao ser colocada em uma estufa (BARBOSA, 2015).

Foram coletados aproximadamente 5g de amostra em placas de alumínio, onde em seguida foram adicionados aproximadamente 5g de solução de hidroquinona a 1% para interromper a polimerização. Após as medidas das massas as placas foram conduzidas a uma estufa a 60° C por um período de aproximadamente 24 horas ou até serem observadas massas constantes. A Figura 13 apresenta o esquema que representa a técnica de gravimetria.

Figura 13: Esquema representativo da técnica de gravimetria por volatilização.



Fonte: Autor (2022).

Para calcular a conversão global de monômero foram utilizadas as seguintes equações, em que  $m_0$  é a massa da placa de alumínio,  $m_1$  representa a massa da amostra,  $m_2$  a massa da solução de hidroquinona,  $m_3$  é a massa da amostra seca somada à placa de alumínio,  $mM$  a massa de monômero,  $mT$  a massa total da formulação,  $mSnp$  a massa de sólidos não polimerizáveis, enquanto  $FHQ$  representa a fração de hidroquinona.

- Teor de sólidos (TS): 
$$TS = \frac{m_3 - m_0 - (m_2 \times FHQ)}{m_1} \quad (7)$$

- Fração de monômero (FM): 
$$FM = \frac{mM}{mT} \quad (8)$$

- Sólidos não polimerizáveis (FSnp): 
$$FSnp = \frac{mSnp}{mT} \quad (9)$$

- Fração de polímero (FP): 
$$FP = TS - FSnp \quad (10)$$

- Conversão global de monômero (%): 
$$X_{global} = \frac{FP}{FM} \times 100 \quad (11)$$

#### 4.5.3 Espectroscopia no infravermelho próximo (NIR)

Foram realizadas análises *off-line* no NIR, através de amostragem, para coleta dos espectros utilizados para monitorar os parâmetros de polimerização do presente estudo, e também foram feitas análises *in-line* no mesmo equipamento com a finalidade de monitorar a síntese de alguns polímeros.

As amostras de todos os ensaios realizados foram analisadas por técnicas NIR, utilizando um sensor de infravermelho de imersão (Hellma modelo 661-622-NIR com sistema de transflexão e caminho óptico de 1 mm), ligado a um espectrômetro Bruker IFS 28/N. A Tabela 6 mostra as principais especificações do equipamento.

Tabela 6: Especificações do espectrômetro com transformada de Fourier IFS28/N da Bruker.

Especificação	Dado
Região do espectro	14000 – 4000 $\text{cm}^{-1}$
Resolução	2 $\text{cm}^{-1}$
<i>Beamsplitter</i>	Quartzo
Fonte de luz	Tungstênio

Fonte: Autor (2022).

Nos espectrômetros com Transformada de Fourier (FT), as absorvâncias são medidas usando interferometria. O princípio básico envolve a divisão de um feixe de luz em dois caminhos ópticos: um caminho de referência e um caminho de amostra. Esses dois caminhos são recombinados e interferem um com o outro. No caminho de referência, um espelho se move de forma controlada para alterar o comprimento óptico do percurso. Essa variação no caminho óptico resulta em uma mudança na interferência quando o feixe é recombinado com o caminho da amostra. A interferência entre os dois caminhos é detectada e convertida em um sinal elétrico, chamado interferograma, que é então processado por meio de uma Transformada de Fourier para obter um espectro no domínio da frequência. O espectro resultante mostra a intensidade da luz em diferentes frequências, e a absorvância é determinada a partir da relação entre a intensidade da luz transmitida pela amostra e a intensidade da luz de referência (KHAN et al., 2018).

Os espectros medidos obtidos na análise *off-line* tiveram resolução e número de varreduras compatíveis com um tempo de aquisição curto, da ordem de 20 a 30 segundos por espectro. Já os testes *in-line* foram coletados a cada 30 segundos sendo cada espectro gerado com 4 leituras (*scans*).

Para os testes *off-line*, após finalizados os ensaios experimentais, foram feitas diluições com os polímeros sintetizados para alterar a concentração percentual das partículas em termos de teor de sólidos (30%, 25%, 20% 15% 10%), mantendo o mesmo diâmetro médio, com o intuito de desassociar a evolução da concentração de

partículas com a evolução do diâmetro, e com isso fazer um estudo sistemático sobre o efeito do NIR sobre a concentração e o tamanho de partícula, bem como gerar dados para o desenvolvimento do modelo de calibração desse presente trabalho.

#### 4.5.4 Cromatografia gasosa (GC)

As concentrações residuais dos monômeros MMA e St nos ensaios de copolimerização STMMA1, STMMA2 e STMMA3 foram estimadas pela técnica de cromatografia gasosa (GC). A cromatografia gasosa é uma técnica que permite separar e quantificar componentes em misturas, aplicável para substâncias com ponto de ebulição inferior a 400°C (FONSECA; DUBÉ; PENLIDIS, 2009). Ela pode ser utilizada em reações de polimerização, uma vez que permite quantificar monômeros não reagidos na mistura reacional, fornecendo dados de conversão individualizada de monômeros, e composição do copolímero.

A análise foi feita em um cromatógrafo com detector de ionização de chama (FID) modelo GC-17A com amostrador *headspace* (espaço confinante) HSS-4A, ambos da SHIMADZU, de forma que o espaço vazio dentro do *vial* (frasco), contendo a fase vapor da amostra é injetado na coluna. O *software* de operação, aquisição e tratamento dos dados foi o CLASS GC 10 da SHIMADZU.

As condições operacionais do GC durante a análise estão presentes na Tabela 7.

Tabela 7: Condições operacionais utilizadas nas análises cromatográficas.

<b>Condição operacional</b>	<b>Valor</b>
Temperatura coluna [°C]	70
Temperatura injetor [°C]	200
Temperatura FID [°C]	250
Temperatura seringa [°C]	120
Pressão da coluna [kPa]	98
Vazão da coluna [mL.min <sup>-1</sup> ]	5
Velocidade linear [cm.s <sup>-1</sup> ]	123,8
Vazão total [mL.min <sup>-1</sup> ]	12,9
Razão de <i>split</i> [1:X]	1

Fonte: Autor (2022).

Para que seja possível determinar do teor de monômero residual nas amostras se faz necessária a construção de uma curva de calibração. A curva faz relação entre a área absoluta do pico de um componente (monômero) com sua concentração. Para isso, são preparadas misturas padrões, de composições conhecidas e mais próxima possível da amostra reacional, e é feita a injeção na coluna um determinado volume, que deve ser igual para a amostra reacional e a mistura padrão.

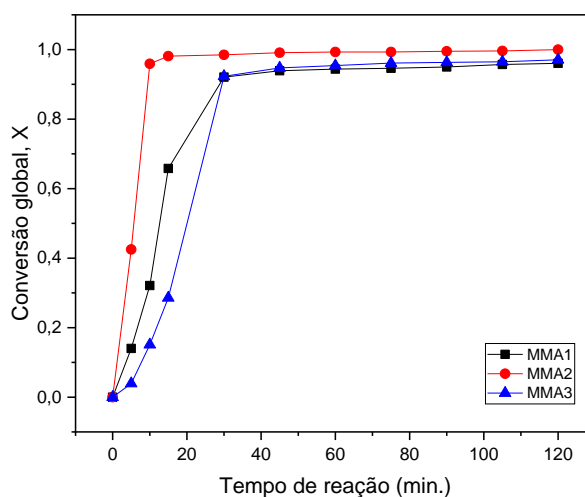
Foram preparados cinco padrões, com proporções diferentes de monômero, contendo frações mássicas na faixa de 0,06 a 0,26 de monômero por massa de amostra, faixa que condiz com o teor mássico de monômeros utilizado nas reações.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CONVERSÃO

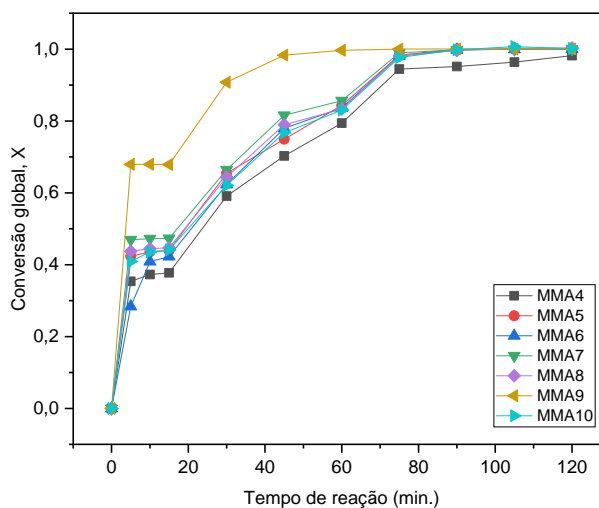
Foram obtidos resultados satisfatórios relacionados à conversão global, no qual foram obtidos valores superiores a 96%. O gráfico da Figura 14 mostra as conversões das reações de homopolimerização de MMA em batelada, enquanto a Figura 15 apresenta as conversões dos ensaios de homopolimerização de MMA em batelada com adição intermitente e, por fim, a Figura 16 as conversões da homopolimerização de estireno e copolimerizações de estireno e MMA.

Figura 14: Conversões das homopolimerizações de MMA em batelada.



Fonte: Autor (2022).

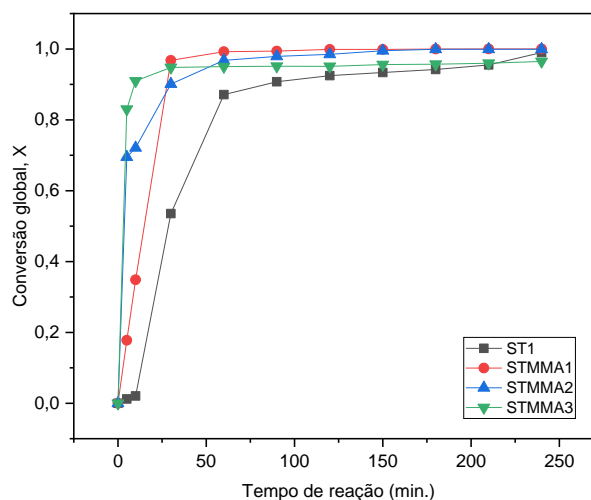
Figura 15: Conversões das homopolimerizações de MMA em batelada com adição intermitente.



Fonte: Autor (2022)



Figura 16: Conversões da homopolimerização de St e copolimerizações de St e MMA.



Fonte: Autor (2022).

As conversões globais esperadas em sínteses de polimerização em emulsão de MMA podem variar dependendo das condições específicas da reação e dos objetivos do processo. No entanto, geralmente, espera-se alcançar conversões globais elevadas para obter um polímero sólido com propriedades desejadas. Czajka et al. (2021), em seu trabalho sobre o estudo de dispersão de raios X durante a polimerização de metacrilato de metila, obtiveram conversões globais de 93 a 95%.

Em pesquisa sobre polimerização em emulsão de estireno e metacrilato de metila usando surfactantes catiônicos comutáveis, Fowler et al. (2011) observaram que a conversão em todos os casos estudados (para estireno e MMA) foi superior a 80%. No caso da polimerização de MMA, o tempo de indução foi maior quando uma menor concentração de iniciador (0,07 mol % versus 1,0 mol %) foi usada, levando a um tempo maior para atingir a conversão máxima, que foi > 95%.

Pode ser observado nos gráficos de conversão das Figuras 14, 15 e 16 que a polimerização utilizando estireno geralmente procedeu mais lentamente do que a do MMA. O fato de o PMMA ser mais hidrofílico que o poliestireno permite que mais superfície seja estabilizada pela mesma quantidade de surfactante, levando a um maior número de partículas. O poliestireno produziu mais coágulo e alcançou conversões gerais mais baixas.

A alta taxa de conversão de monômero em reações de polimerização em emulsão tanto de MMA como estireno pode ser atribuída a várias razões, como: tamanho das partículas, estabilização da emulsão, presença de emulsificantes e iniciadores adequados controle de temperatura, remoção do calor gerado, dentre outros.

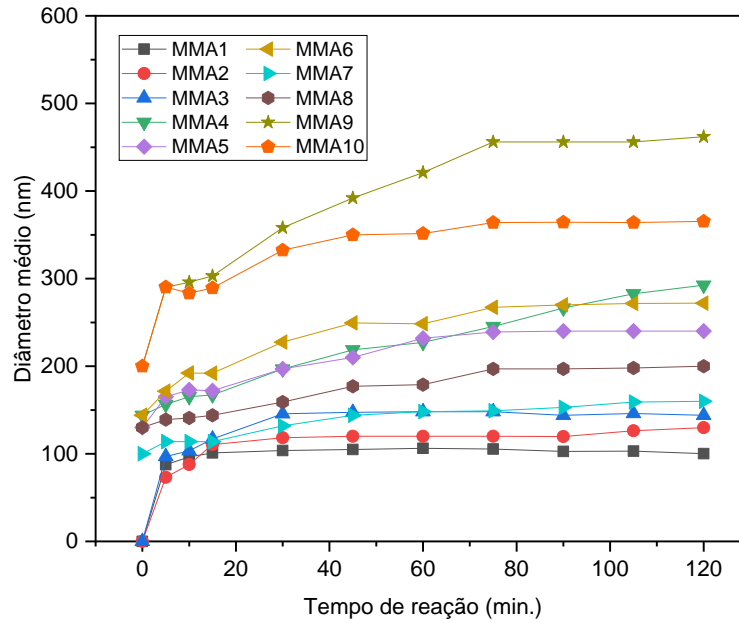
## 5.2 DIÂMETRO MÉDIO

Em reações de polimerização em emulsão de MMA, os diâmetros médios de partícula esperados podem variar dependendo das condições específicas da reação, como a concentração de surfactante, a taxa de adição de monômero, a temperatura e a presença de agentes estabilizadores de partículas. Em geral, os diâmetros médios de partícula em sistemas de polimerização em emulsão de MMA podem variar de algumas dezenas de nanômetros a vários micrômetros. O tamanho das partículas é uma característica crítica que influencia as propriedades finais do polímero, como a estabilidade da dispersão, a reologia e as propriedades mecânicas (ALB e REED, 2008)

Segundo Doyle et al. (2003), para obter partículas de tamanho desejado e controlar a distribuição de tamanho, é importante otimizar as condições de reação. Isso pode ser feito ajustando a concentração de surfactante, a taxa de adição de monômero, a temperatura e o pH. A seleção adequada do surfactante também desempenha um papel fundamental na formação e estabilização das partículas.

As medidas de tamanho por espalhamento de luz calculam o diâmetro equivalente das partículas através de uma média ponderada pela intensidade de luz espalhada. O gráfico da Figura 17 mostra a variação dos diâmetros médios das 10 reações de homopolimerização de MMA realizados. Com esses resultados, é notado que foi obtida uma boa variação de tamanhos para possibilitar os estudo sobre essa variável, no qual foram obtidas partículas de 100 a 465 nm.

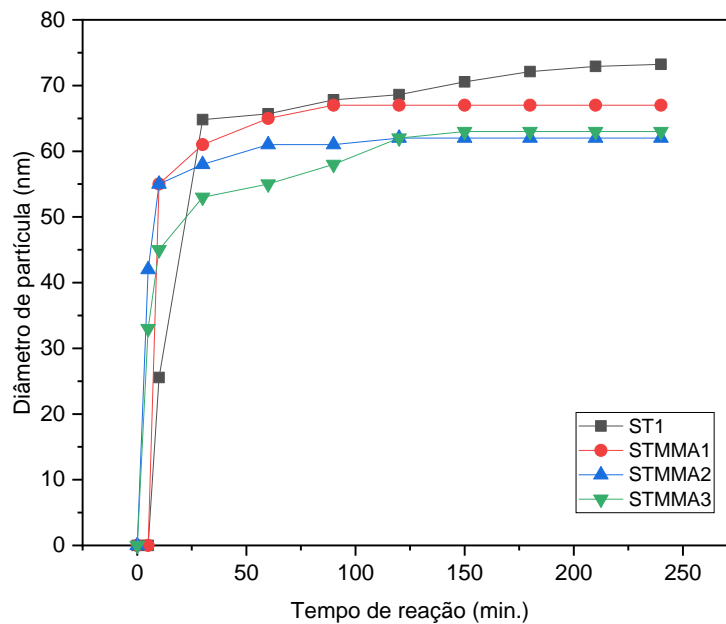
Figura 17: Diâmetros médios das partículas obtidas através da homopolimerização de MMA.



Fonte: Autor (2022).

O Gráfico da Figura 18 apresenta os diâmetros médios obtidos durante a reação de homopolimerização de estireno e as copolimerizações de estireno e MMA.

Figura 18: Diâmetros médios das partículas obtidas através da homopolimerização de estireno e copolimerizações de estireno e MMA.



Fonte: Autor (2022).

Nesse caso, é observado que foram obtidos diâmetros médios de partículas menores do que os dos produtos obtidos nas homopolimerizações de MMA. As condições e formulações utilizadas contribuíram para esse resultado, bem como a estrutura química dos monômeros. O estireno é um monômero que contém um anel benzênico, o que o torna mais volumoso e rígido. Durante a polimerização as moléculas de estireno tendem a se organizar de forma mais compacta, resultando em cadeias poliméricas menores e mais densas. Por outro lado, o metil metacrilato possui uma estrutura mais flexível e menos volumosa, e nesse caso, durante a polimerização as moléculas de MMA podem se organizar de maneira mais espaçada, levando a formação de cadeias maiores e menos densas em comparação com o estireno.

### 5.3 DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULA (DTP)

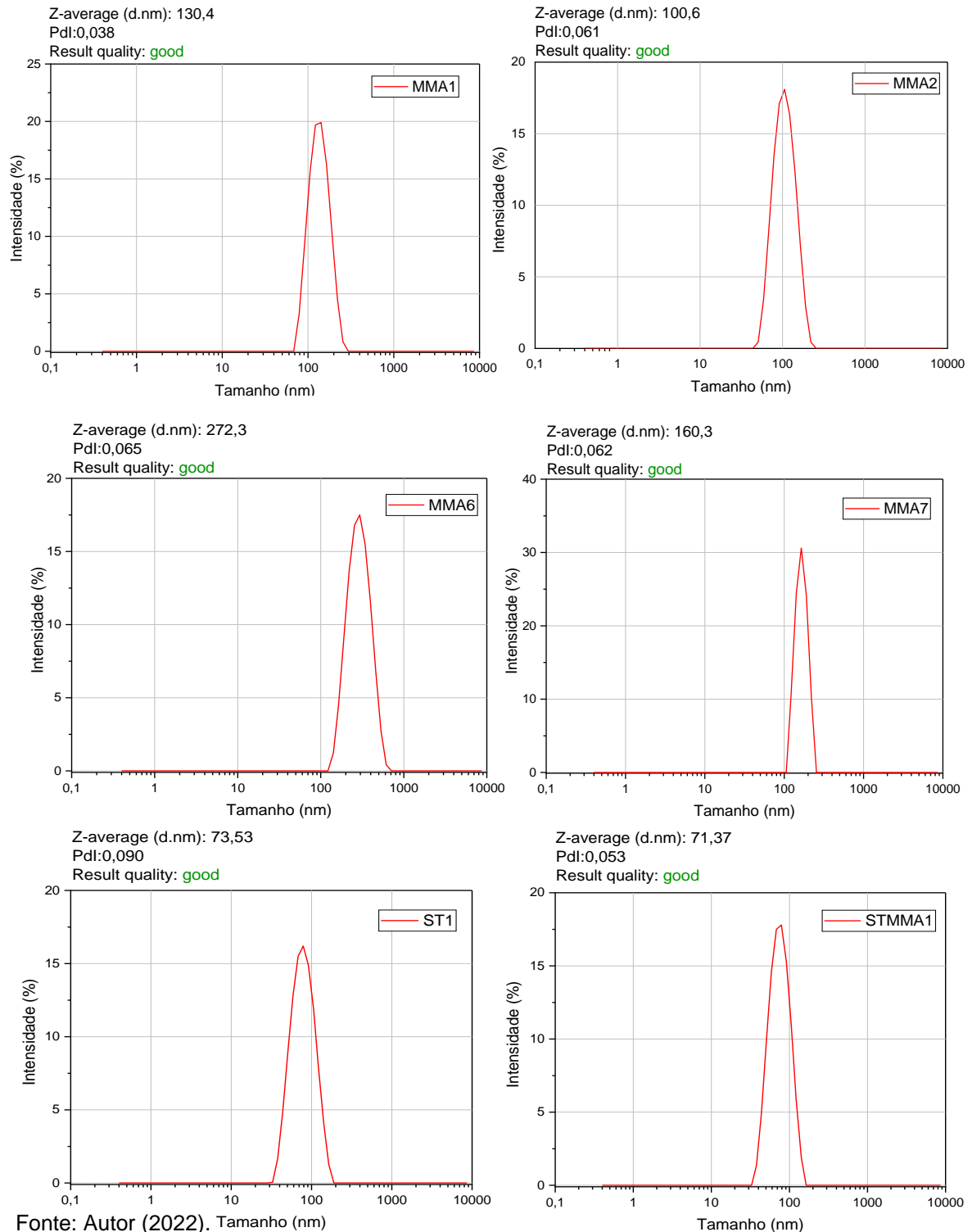
A distribuição de tamanho de partículas em reações de polimerização em emulsão refere-se à variação dos tamanhos das partículas presentes na dispersão polimérica formada durante a reação. Essa distribuição pode ser ampla (ampla faixa de tamanhos) ou estreita (tamanhos mais uniformes) e é um aspecto crítico que afeta as propriedades finais do polímero.

Controlar a distribuição de tamanho de partícula (DTP) é uma tarefa importante no processamento de polimerização em emulsão. O DTP é um parâmetro importante que afeta a reologia do polímero, adesão, propriedades ópticas, resistência mecânica e o látex estabilidade e é um parâmetro importante no controle do processo produtividade porque determina a taxa de reação (EDOUARD et al. 2005).

Atualmente, a distribuição granulométrica do látex preparado por polimerização em emulsão pode ser obtida por meio de métodos experimentais ou cálculos numéricos. Técnicas de cálculo numérico foram discutidas em detalhes por Sheibat-Othman et al. (2017), mas alguns modelos matemáticos requerem dados experimentais de medição em linha para verificação.

Tal qual o diâmetro médio, a distribuição de tamanho primária obtida pela análise de DLS é ponderada pela intensidade de luz espalhada pelas partículas e, no geral, a técnica tende a superestimar a largura da distribuição. A Figura 19 mostra a distribuição de tamanhos como um gráfico da intensidade relativa de luz espalhada em função das classes de tamanho em escala logarítmica para as reações as seguintes amostras: MMA1, MMA2, MMA6, MMA7, ST1 e STMMA1.

Figura 19: DTP de amostras de homopolimerização de MMA, St e copolimerização de St e MMA.



O índice de polidispersidade (PDI) da amostra é fornecido pelo equipamento e é uma medida da amplitude da distribuição de tamanho de partículas, e de acordo com Horgan e Vincent (2003), esse índice fornece uma indicação da distribuição de tamanho de micela/partícula. Valores acima de 0,2 são considerados como sendo

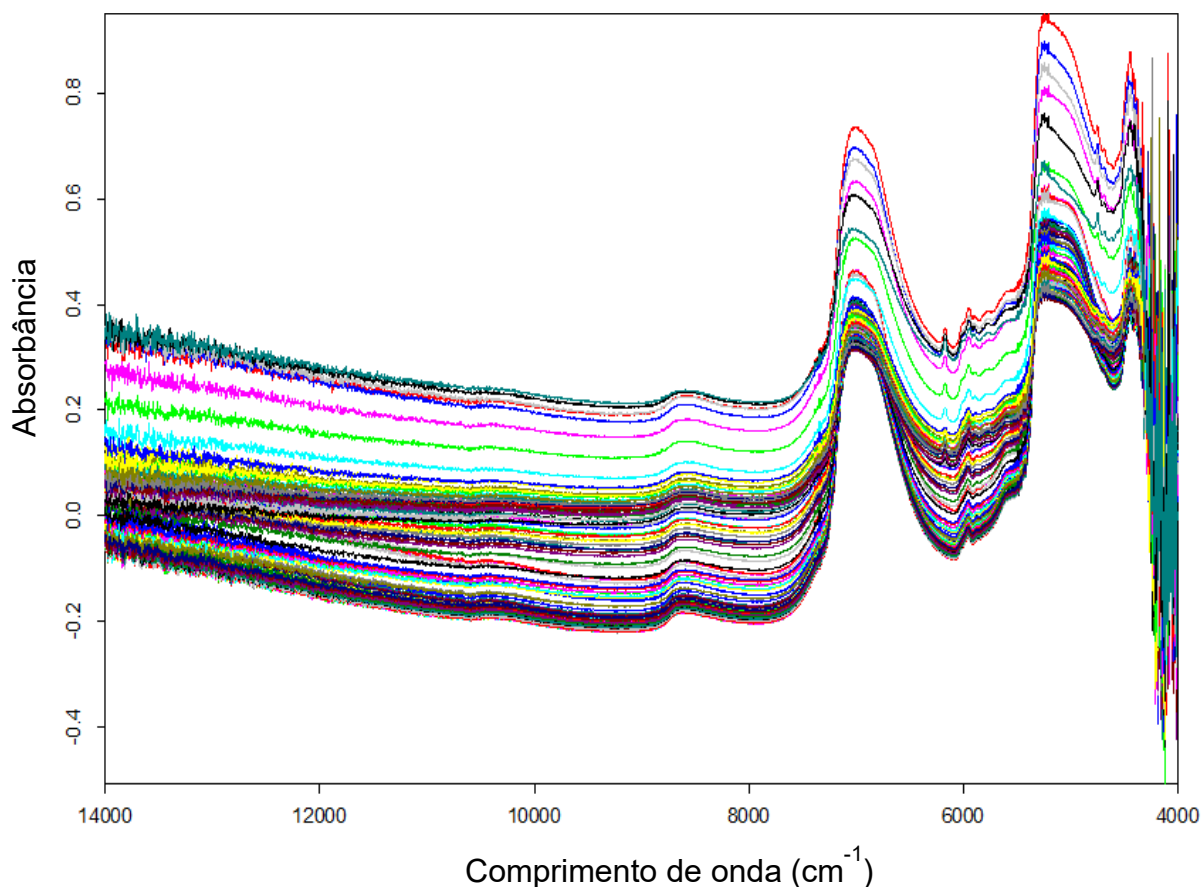
indicativo de distribuições amplas, enquanto amostras estreitas e monodispersas geralmente têm PDI inferiores a 0,1. Dessa forma, pode ser observado nos gráficos da Figura 19 que as amostras analisadas podem ser consideradas monodispersas, uma vez que foram obtidos valores de PDI entre 0,038 e 0,090.

## 5.4 ESTUDOS DO EFEITO DO NIR SOBRE AS VARIÁVEIS ESTUDADAS

### 5.4.1 Evolução da reação de polimerização sobre os espectros de NIR *in-line*

Os espectros NIR coletados durante os experimentos de reação de polimerização mostram o comportamento apresentado na Figura 20, neste caso, no decorrer do ensaio MMA3.

Figura 20: Espectros NIR coletados *in-line* durante o ensaio MMA3.



Fonte: Autor (2022).

No tempo  $t=0$ , da coleta inicial, o meio reacional era constituído somente de monômero (MMA), água, emulsificante e iniciador, assim, na ausência de partículas poliméricas nos instantes iniciais, a região de 14000-9000  $\text{cm}^{-1}$  apresenta uma

absorbância praticamente nula. Nesta região não há presença de bandas de absorção significativas relacionadas aos componentes químicos, enquanto na região de 6500-5400  $\text{cm}^{-1}$ , podem ser observados picos relacionados a dupla ligação presente no monômero ( $\text{C}=\text{CH}_2$ ). Essa ligação dupla desaparece quando ocorre a conversão de monômero em polímero durante a polimerização. Ademais, no espectro aparece também a maior concentração de ligações C-H do MMA na forma ( $-\text{CH}_2$ ) na região entre 5600 e 6100  $\text{cm}^{-1}$ . (SILVA, 2009).

À medida que a reação ocorre, pode ser observada a inclinação da linha base ao longo de todo o espectro. Essa inclinação está relacionada à formação das partículas e o espalhamento de luz decorrente. Dessa forma, as regiões do espectro ligada à parte química do processo (consumo da dupla ligação e formação da cadeia polimérica) estão correlacionadas com a parte física (formação e crescimento das partículas poliméricas).

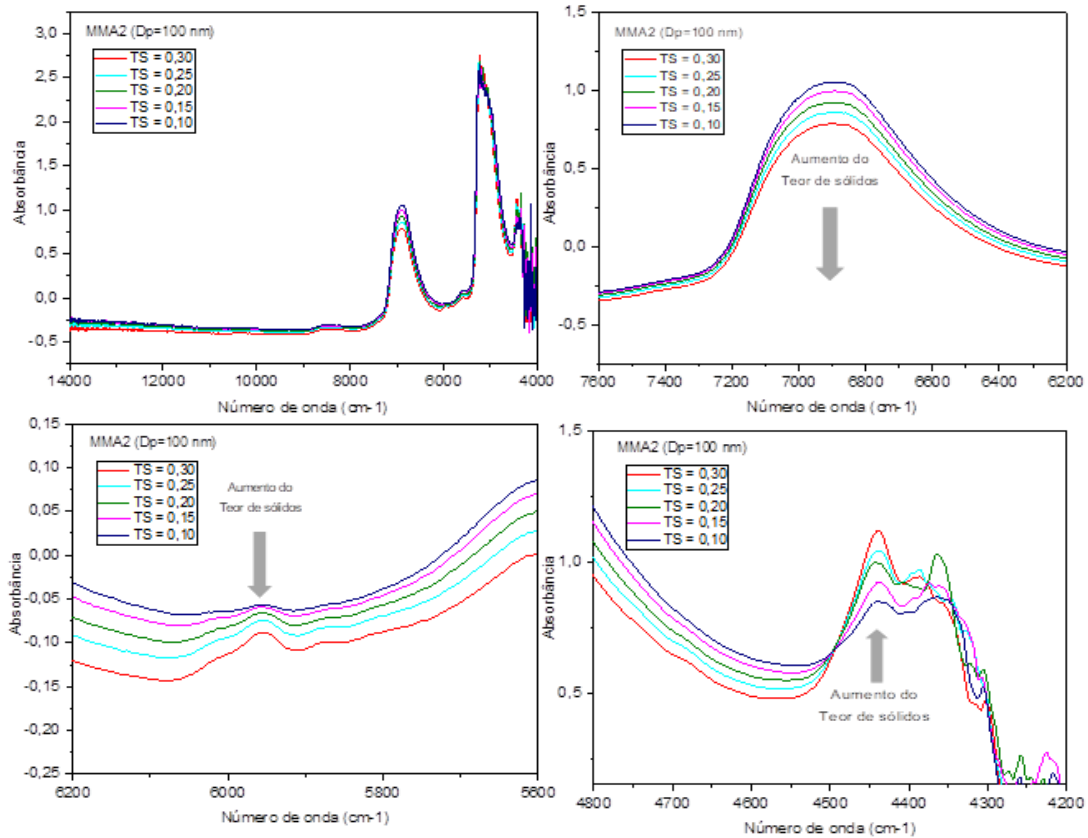
#### 5.4.2 Efeito da concentração de partículas sobre os espectros de NIR

Após finalizados os ensaios experimentais de homopolimerização do MMA e as diluições com os polímeros sintetizados (amostras finais) para alterar a concentração percentual das partículas em termos de teor de sólidos (30%, 25%, 20%, 15% e 10%), mantendo o mesmo diâmetro médio, com o intuito de desassociar a evolução da concentração de partículas com a evolução do diâmetro, foi possível estudar o efeito da concentração de partículas sobre os espectros de NIR.

A concentração percentual de partículas teve sua identificação visual, a princípio, nos espectros *off-line* durante diluição de amostras adicionais. Foram observadas algumas regiões que apresentaram sensibilidade a essa propriedade, principalmente entre 6200 e 7600  $\text{cm}^{-1}$ , 5600 e 6200  $\text{cm}^{-1}$ , e 4200 e 4800  $\text{cm}^{-1}$ .

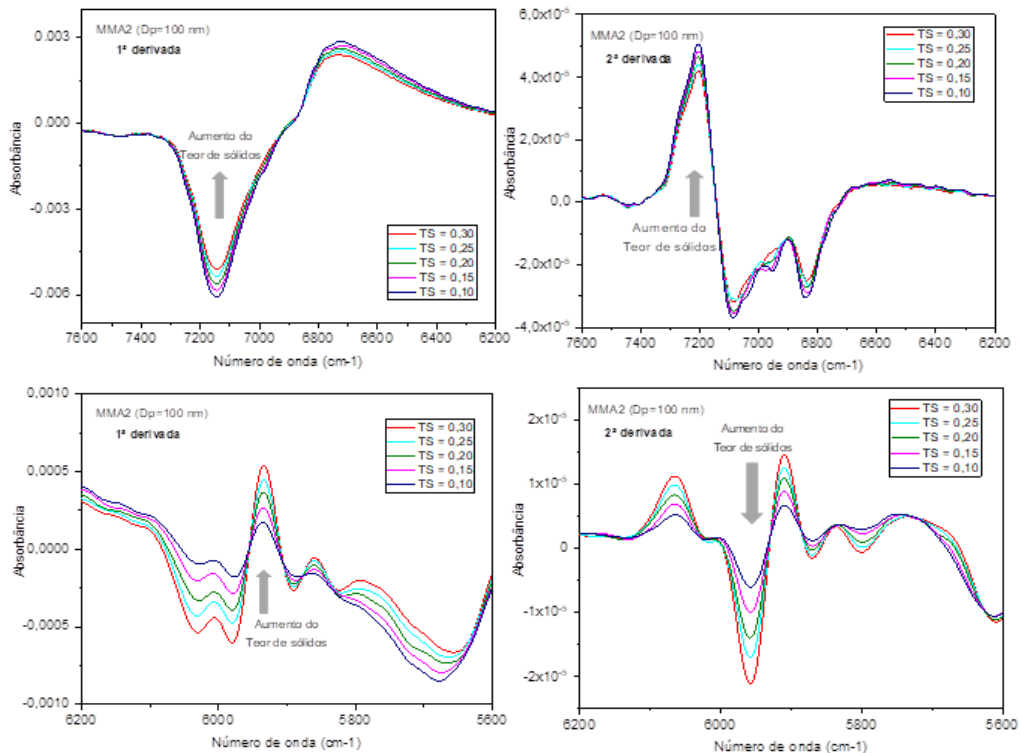
Foram comparados os espectros com diferentes pré-tratamentos: (a) espectro original apenas com suavização de ruídos (*smoothing*) em 25 pontos; (b) 1ª derivada e (c) 2ª derivada. As Figuras 21 e 22 mostram os espectros referentes ao ensaio MMA1.

Figura 21: Espectros das diluições do ensaio MMA1.



Fonte: Autor (2022).

Figura 22: Espectros após tratamento da primeira e segunda derivada as diluições do ensaio MMA1.



Fonte: Autor (2022).



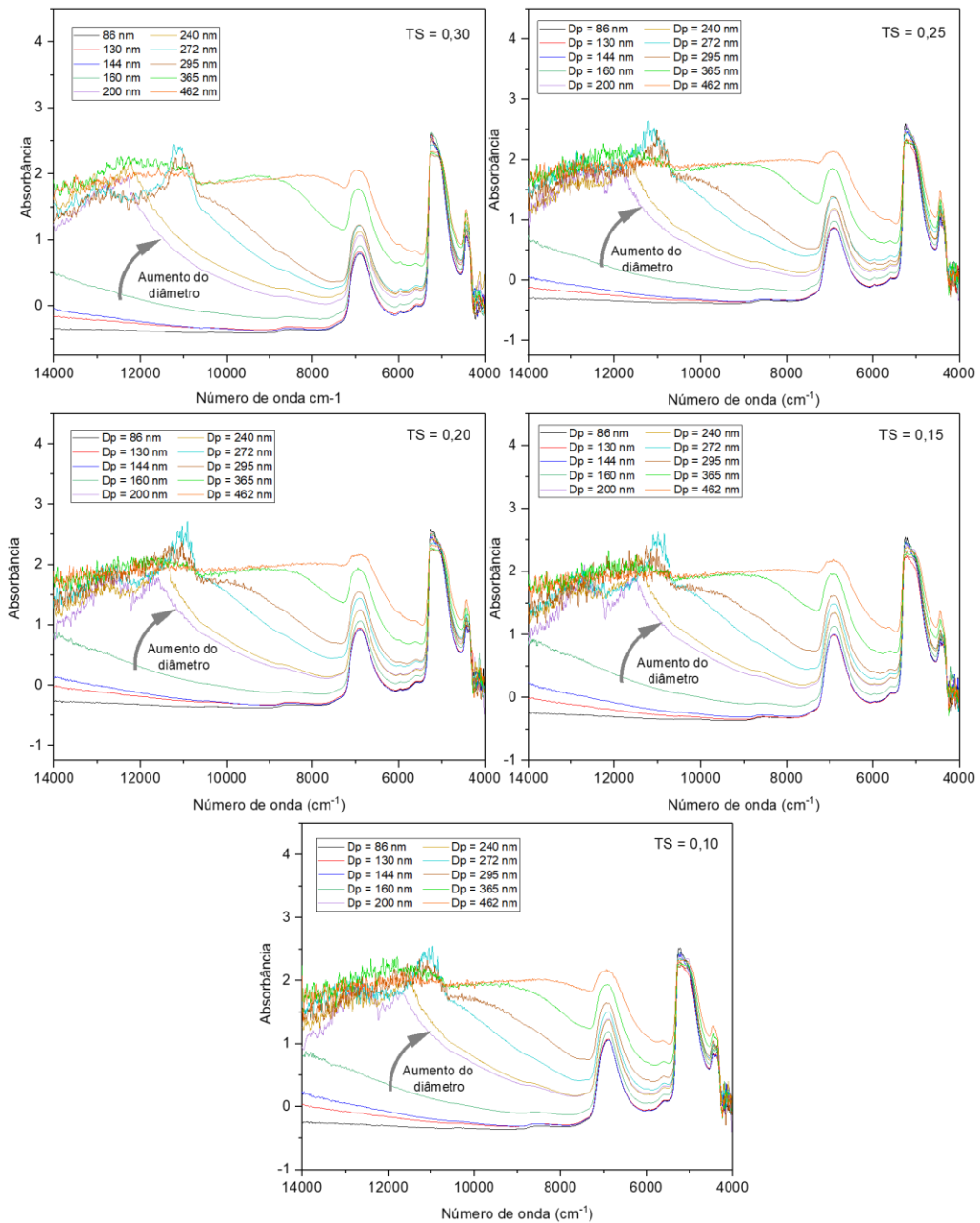
Os espectros das Figuras 17 e 18 mostram uma boa sensibilidade tanto nos espectros originais quanto para a 1ª e 2ª derivada, nas três regiões observadas. O aumento do teor de sólidos é observado nos espectros, conforme indicado pelas setas, sempre indicando um padrão. Os estudos feitos por Silva (2009) também comprovam estes comportamentos quanto à sensibilidade do espectro NIR em relação à concentração de partículas, sendo que em alguns casos a relação era observada nos espectros originais e de 1ª e 2ª derivada enquanto em outros momentos era notada a sensibilidade apenas nos espectros de 1ª e 2ª derivada. Entretanto, vale salientar que Silva (2009) analisou outras regiões do espectro NIR.

#### 5.4.3 Efeito do diâmetro médio de partículas sobre os espectros de NIR

Em seus estudos de monitoramento de polimerizações em emulsão, Reis et al. (2004) e Silva (2009) observaram que a região do espectro de infravermelho próximo, localizada entre 10475 e 13000  $\text{cm}^{-1}$ , apresenta alta sensibilidade à evolução do tamanho de partículas, entretanto permaneceu a dúvida de como exatamente as variações de tamanho afetam o NIR nessa região específica. Vale ressaltar também, que esse estudo é primordial para ser verificada a possibilidade da criação de um modelo de calibração robusto capaz de monitorar o diâmetro de partícula em reações de polimerização em emulsão.

Os espectros NIR das amostras de diferentes diâmetros de partícula para diferentes teores de sólido estão dispostos na Figura 23.

Figura 23: Efeito do diâmetro de partícula no NIR em diferentes Teores de sólido (TS).



Fonte: Autor (2022).

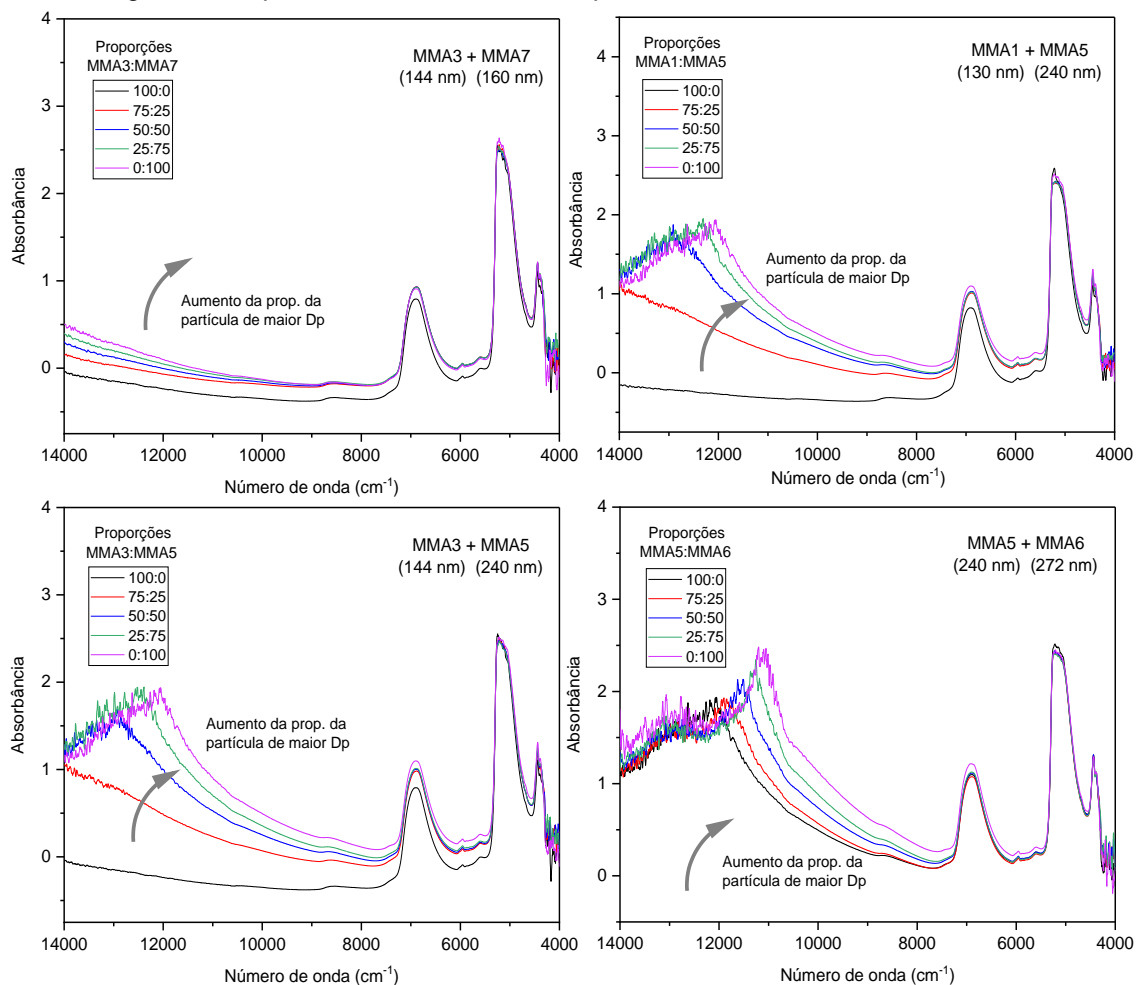
É possível observar na Figura 23 que existe um padrão nos espectros medidos. Não apenas a intensidade do sinal aumenta com diâmetros maiores, como também há uma variação angular conforme indicado pelas setas nos gráficos apresentados. Além disso, foi visto que no caso dos espectros de partículas de tamanhos maiores (200, 240, 272, 295, 365 e 462 nm) são observadas bandas mais expressivas e a presença de mais vibrações, diferentemente dos demais espectros (86, 130, 144 e

160 nm). Dessa forma, percebe-se que quanto maior o tamanho de partícula, mais evidentes são os sinais no NIR, na região entre 9000 e 14000  $\text{cm}^{-1}$ , mostrando que há, de fato, possibilidade de ser criado um modelo de calibração para monitoramento dessa variável física. Segundo Torraga (2021), a principal alteração nos espectros NIR é observada justamente na região entre 9000 e 14000  $\text{cm}^{-1}$ , chamada de região “física” do espectro, justamente porque nessa região não há presença de bandas significativas associadas às propriedades químicas do polímero.

#### 5.4.4 Efeito da não uniformidade de tamanho de partículas sobre o espectro NIR

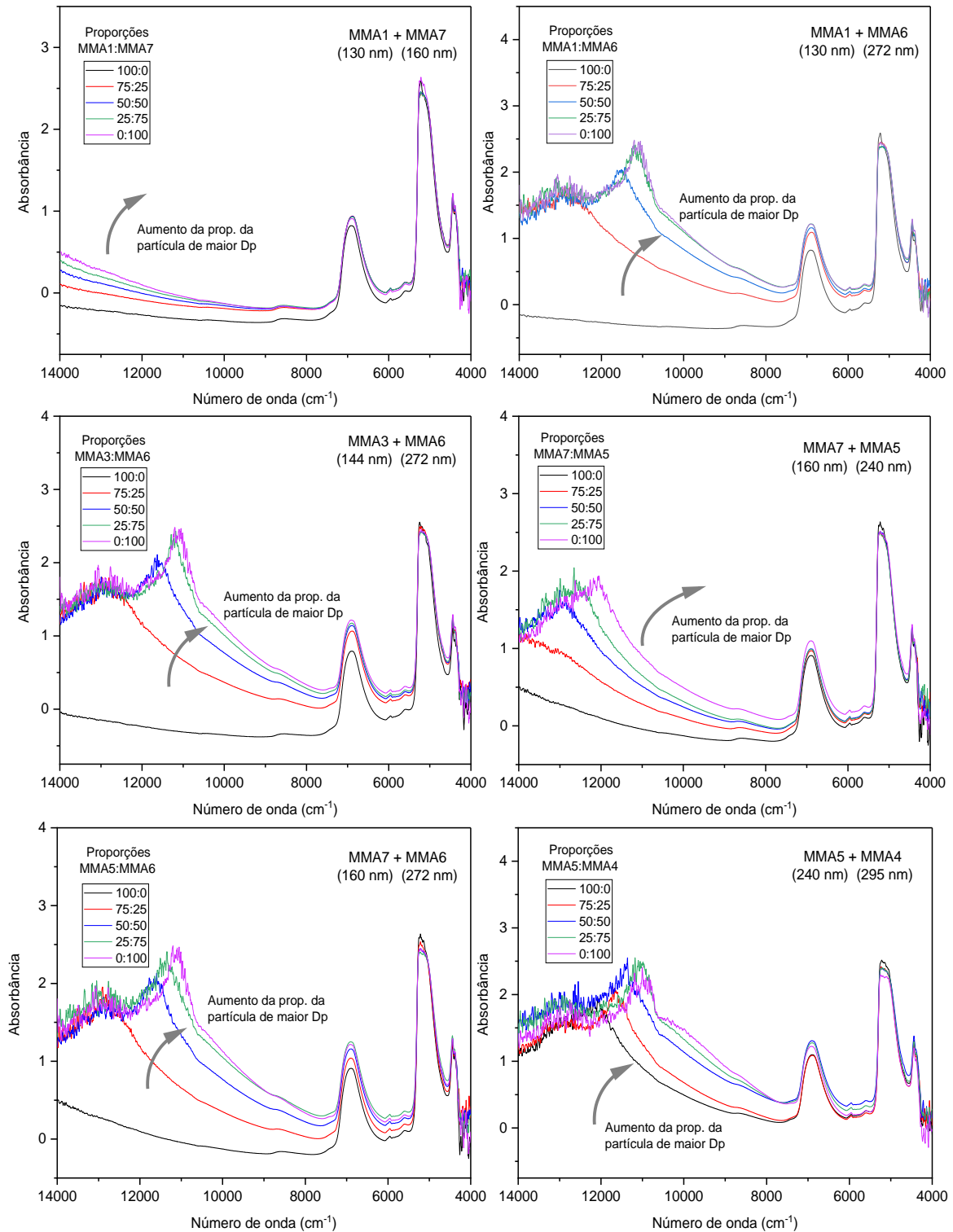
Após mistura de partículas já produzidas com diferentes tamanhos ( $D_{p1}$  e  $D_{p2}$ ) em diferentes proporções em massa (100:0, 85:25, 50:50, 25:75, 0:100) e com os mesmos teores de sólidos, foram medidos os espectros de NIR (Figura 24) para saber como a não uniformidade de tamanhos das partículas pode afetar os espectros.

Figura 24: Espectros NIR de misturas de partículas de diferentes tamanhos.



Fonte: Autor (2022).

Figura 25: Espectros NIR de misturas de partículas de diferentes tamanhos.



Fonte: Autor (2022).

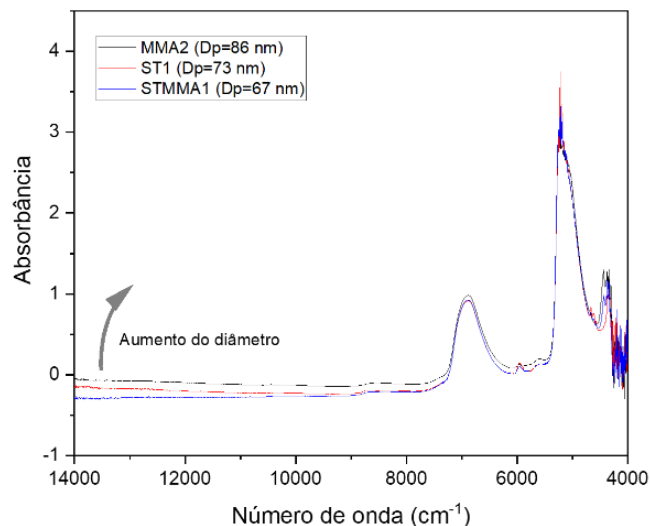
Através dos espectros das Figuras 24 e 25 é possível perceber que os espectros variam conforme indicado pelas setas, aumentando a sua intensidade e variando a angulação com o aumento da proporção da partícula de maior diâmetro. Pode ser

visto também, que nas misturas de partículas menores (<200 nm) com partículas maiores, nas proporções de 50:50 em massa, as bandas que prevalecem no espectro são mais características das partículas maiores, com bandas mais evidenciadas.

#### 5.4.5 Efeito da uniformidade de composição de partículas sobre o espectro NIR

Para esse estudo foi feita uma análise comparativa dos espectros do homopolímero de MMA2, do homopolímero de St (ST1) e do copolímero MMA-St (STMMA1), sintetizados nas mesmas condições e formulações. Após, foram realizadas as análises de NIR, para comparar os espectros dos ensaios MMA2, ST1 e STMMA1, apresentados na Figura 26.

Figura 26: Espectros NIR dos ensaios MMA2, ST1 e STMMAQ com TS d TS de 30%.



Fonte: Autor (2022).

Observa-se na Figura 26 que os espectros dos três ensaios diferem ligeiramente entre si, e essa diferença entre eles mostra mais uma vez o padrão relacionado a maiores intensidades de sinais e variação de inclinação com aumento do diâmetro de partícula. Os três ensaios realizados com condições similares apresentaram pequena diferença em seus valores de diâmetro médio (67,73 e 86 nm).

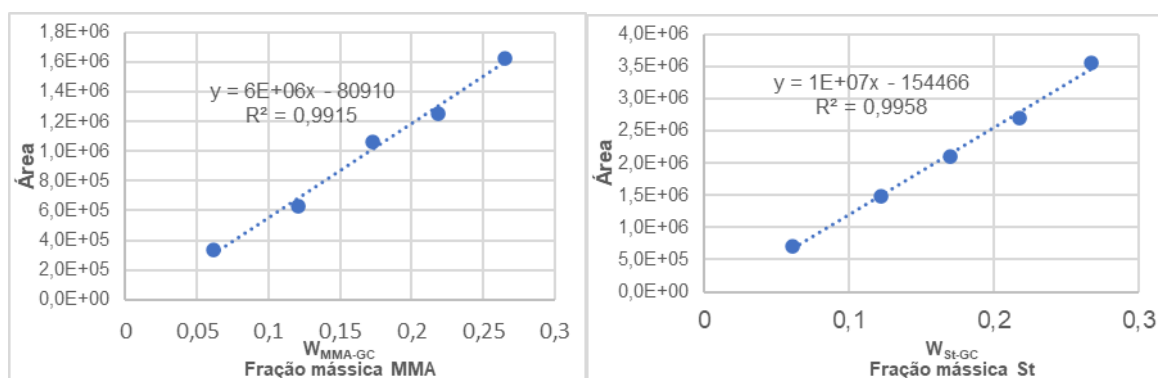
#### 5.4.6 Efeito da composição de partículas sobre o espectro NIR

Esse estudo foi feito através da comparação dos espectros das partículas obtidas em três ensaios variando proporção molar de MMA e ST. Esses ensaios são: STMMA1 (50:50 MMA:St), STMMA2 (20:80 MMA:St) e STMMA2 (80:20 MMA:St).

As concentrações residuais de MMA e St nos ensaios de copolimerização STMMA1, STMMA2 e STMMA3 foram estimadas pela técnica de cromatografia gasosa (GC).

A Figura 27 apresenta as curvas de calibração dos monômeros estudados, onde é observada a relação entre a área e a fração mássica desses monômeros.

Figura 27: Curva de calibração obtida por cromatografia gasosa para o MMA e St.



Fonte: Autor (2022).

Em seguida foram analisadas as amostras de copolímeros, e após correlacionar as áreas obtidas com as curvas de calibrações bem como com as equações de conversão, fração mássica e composição, foi estimada a composição de cada copolímero, conforme dados da Tabela 8.

Tabela 8: Composições dos copolímeros obtidas por GC.

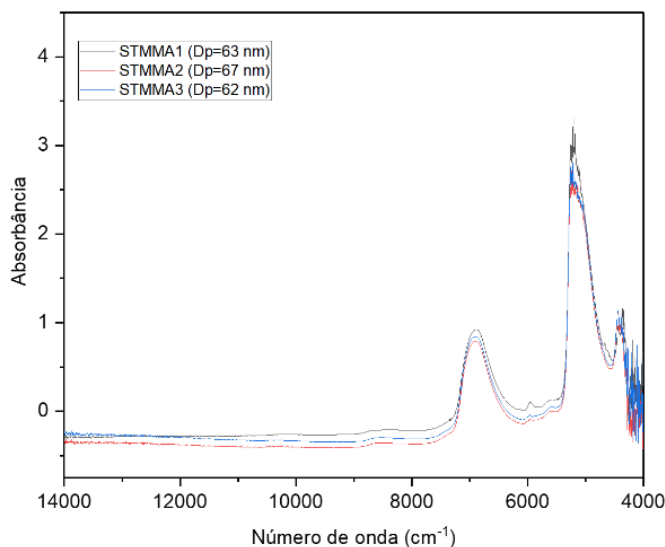
Ensaio	Composição MMA	Composição St
STMMA1	0,5008	0,4992
STMMA2	0,1985	0,8015
STMMA3	0,7917	0,2083

Fonte: Autor (2022).

Dessa forma, pode-se analisar que as composições dos copolímeros divergiram muito pouco da proporção molar dos ensaios. Isso era esperado, uma vez que os monômeros MMA e St possuem taxas de reatividades muito próximas, 0,46 e 0,52, respectivamente. Além disso, a análise de GC também confirmou as conversões obtidas anteriormente por gravimetria, de aproximadamente 99% nos três ensaios.

A fim de avaliar o efeito dessas diferentes composições no espectro NIR, foram medidos os espectros dos 3 ensaios de copolímeros e foram obtidos os espectros presentes na Figura 28.

Figura 28: Espectros NIR dos ensaios STMMA1, STMMA2 e STMMA3 (63, 67 e 62 nm, respectivamente) com TS de 30%.



Fonte: Autor (2022).

Pode ser observado nos espectros da Figura 28 que mesmo variando a composição dos copolímeros, a diferença entre os espectros é bem pequena. Uma vez que os tamanhos dos diâmetros dessas partículas são de valores muito próximos, isso corrobora para mostrar que o NIR apresenta uma boa sensibilidade para o monitoramento dessa variável física, o que pode possibilitar a criação de um modelo robusto para monitoramento do tamanho de partículas obtidas em reações de polimerização em emulsão com diferentes formulações e parâmetros reacionais.

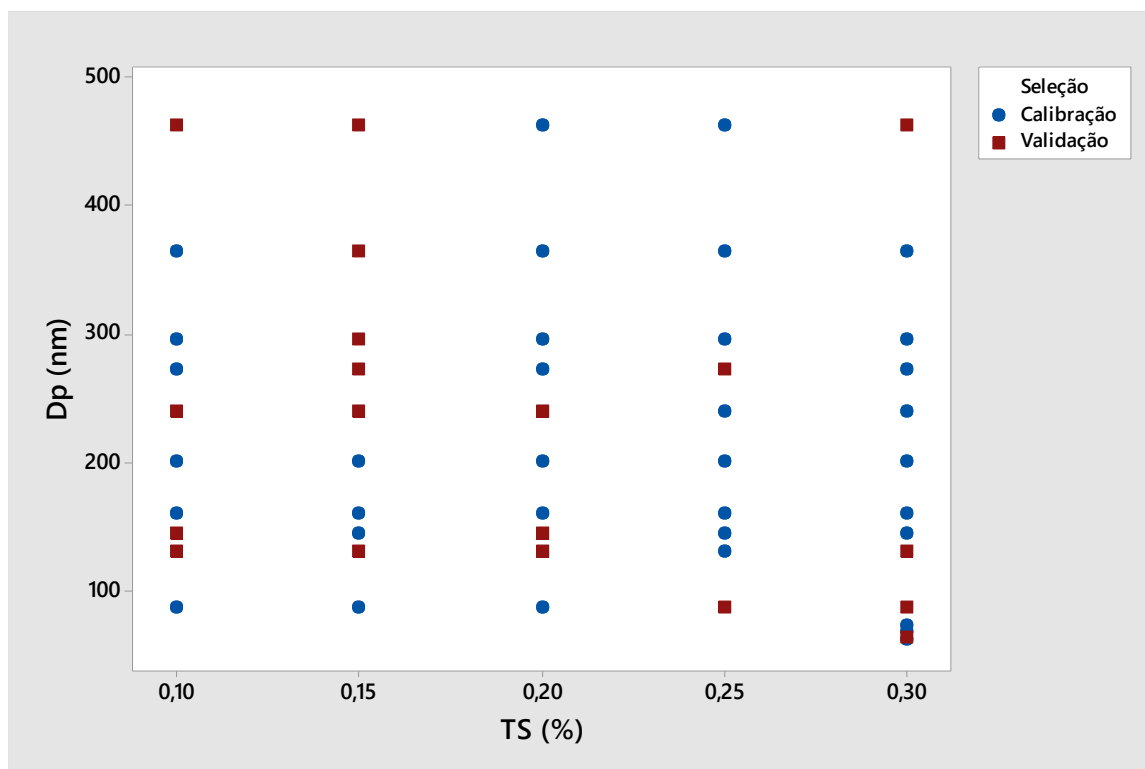
## 5.5 MODELO DE CALIBRAÇÃO NIR

### 5.5.1 Seleção das amostras e bandas utilizadas nos modelos

A escolha do conjunto de ensaios para calibração e validação externa do modelo de monitoramento de diâmetro de partícula foi feita utilizando como conjunto de calibração amostras próprias coletadas nas reações de polimerização em emulsão, tanto nas amostras finais como nas diluições. Ademais, foi priorizada a seleção de amostras para calibração que abrangessem ampla faixa diâmetro de partícula e foram utilizadas, também, as amostras em diferentes teores de sólidos. Já a separação dos dados para a calibração e validação foram feitas a partir de uma partição randômica

no *RStudio*, no qual 70% dos dados foram utilizados para calibração e 30% para validação conforme apresentado na Figura 29. Além disso, no desenvolvimento dos modelos todos os dados passaram por normalização mín-máx, que consiste em redimensionar cada dado entre um valor mínimo e máximo (geralmente 0 e 1).

Figura 29: Amostras de calibração e validação.



Fonte: Autor (2022).

Em termos das bandas escolhidas para a calibração e validação do modelo foram utilizadas duas bases de dados distintas. A primeira, utilizando apenas as absorvâncias entre de os números de onde de 14000 a 9000  $\text{cm}^{-1}$ , uma vez que tanto a literatura como nossos resultados apresentados anteriormente indicam que essa é uma região de interesse em termos de diâmetro de partículas, e a segunda base cobrindo todo o espectro, de 14000 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Ambas bases de dados foram utilizadas no desenvolvimento de modelos de calibração utilizando PCR, PLS e RNA no *RStudio*. Além disso, os critérios utilizados para avaliação e seleção dos modelos foram o coeficiente de determinação ( $R^2$ ), que mede a proporção da variabilidade dos dados que é explicada pelo modelo, e o erro médio quadrático da validação cruzada (RMSECV), que verifica a precisão do modelo.

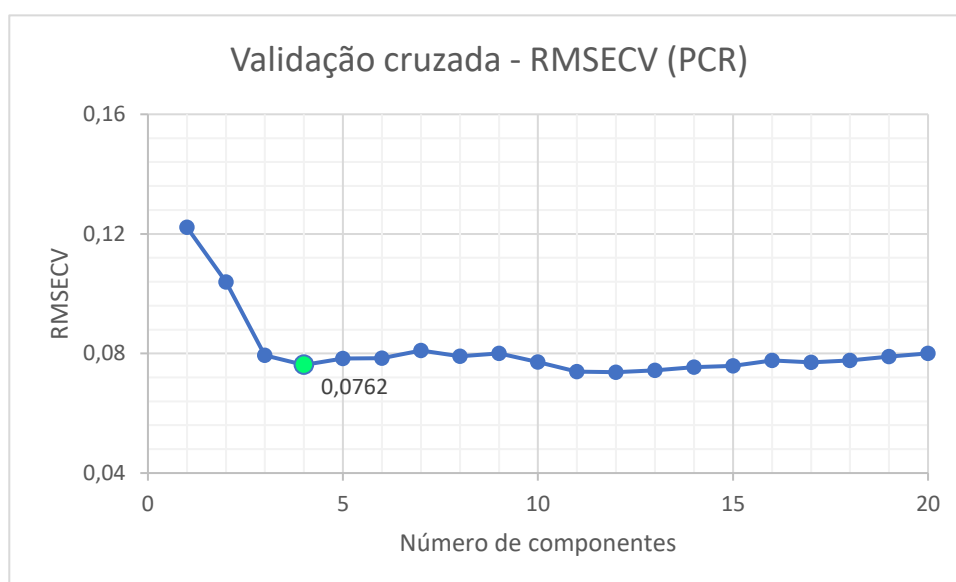


## 5.5.2 Modelos de diâmetro utilizando PCR

### 5.5.2.1 PCR - Base de dados de 14000 a 9000 $\text{cm}^{-1}$

No desenvolvimento do modelo de calibração por PCR foi analisada a menor quantidade possível de variáveis latentes de maneira que o modelo ainda obtivesse um valor razoável de  $R^2$  e o menor valor de RMSECV. Na Figura 30, pode ser observado o gráfico dos erros médios quadráticos da validação cruzada pelo número de componentes PCR.

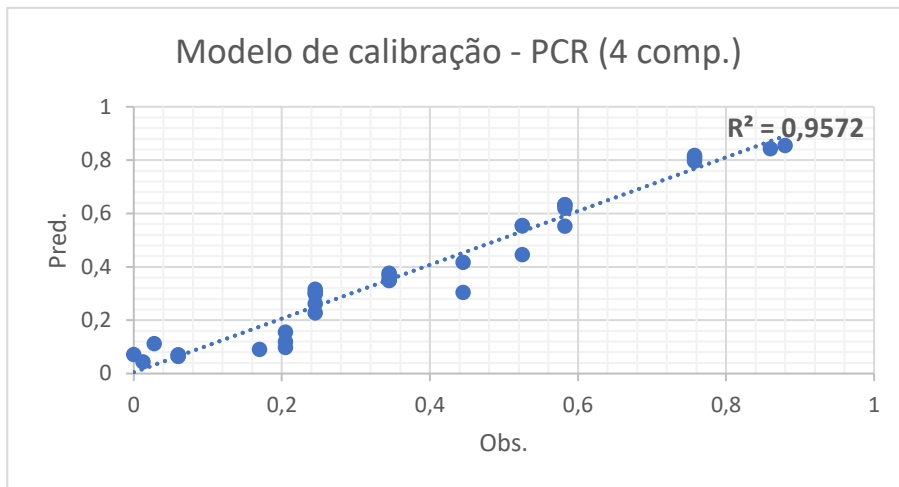
Figura 30: Parâmetros do modelo de Dp por PCR (14000 a 9000  $\text{cm}^{-1}$ ).



Fonte: Autor (2022).

Nota-se no gráfico da Figura 30 que a partir de 4 componentes o valor de RMSECV não muda significativamente, logo, opta-se nesse caso pela escolha de 4 componentes para esse modelo, no qual  $\text{RMSECV} = 0,0762$ . A Figura 31 apresenta a curva obtida com o modelo de calibração para os valores observados e preditos pelo modelo utilizando apenas os dados separados para calibração (70% da base de dados) com o número de componentes estabelecido anteriormente, e foi obtido  $R^2 = 0,9572$ .

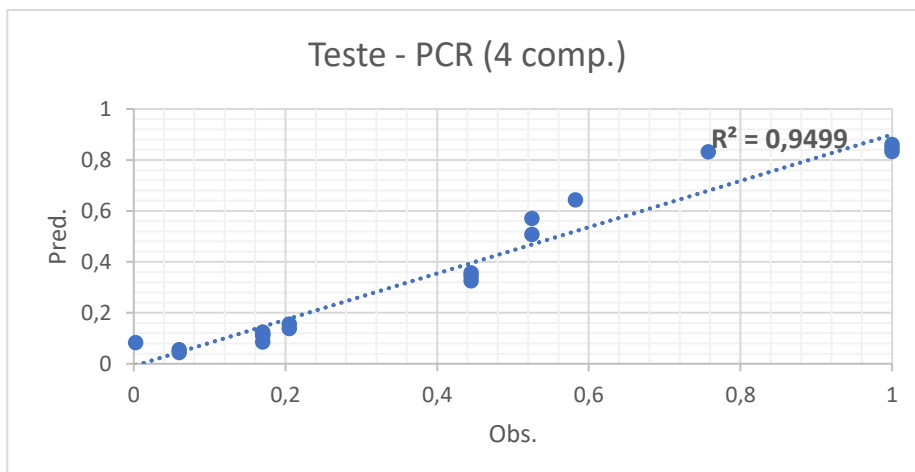
Figura 31: Modelo de calibração PCR (base de 14000 a 9000  $\text{cm}^{-1}$ ).



Fonte: Autor (2022).

Utilizando a base de dados separada previamente para validação do modelo, que não foi utilizada na calibração, foi alcançado no teste o valor de  $R^2 = 0,9499$ , conforme mostra a Figura 32. Além do mais, foi obtido o RMSECV = 0,0869.

Figura 32: Teste do modelo PCR (base de 14000 a 9000  $\text{cm}^{-1}$ ).



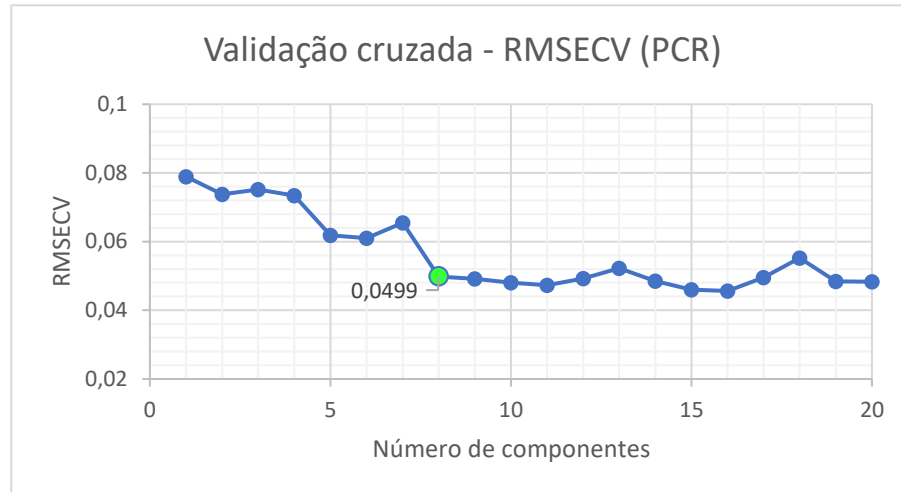
Fonte: Autor (2022).

#### 5.5.2.2 PCR - Base de dados de 14000 a 4000 $\text{cm}^{-1}$

Na Figura 33, pode ser observado o gráfico dos erros médios quadráticos da validação cruzada pelo número de componentes PCR no caso do modelo em que foi usada a base de dados completa, com todas as absorvâncias dos espectros NIR, onde nota-se que a partir de 8 componentes o valor de RMSECV não muda

consideravelmente, então, decide-se nesse caso pela escolha de 8 componentes para esse modelo, no qual  $RMSECV = 0,0499$ .

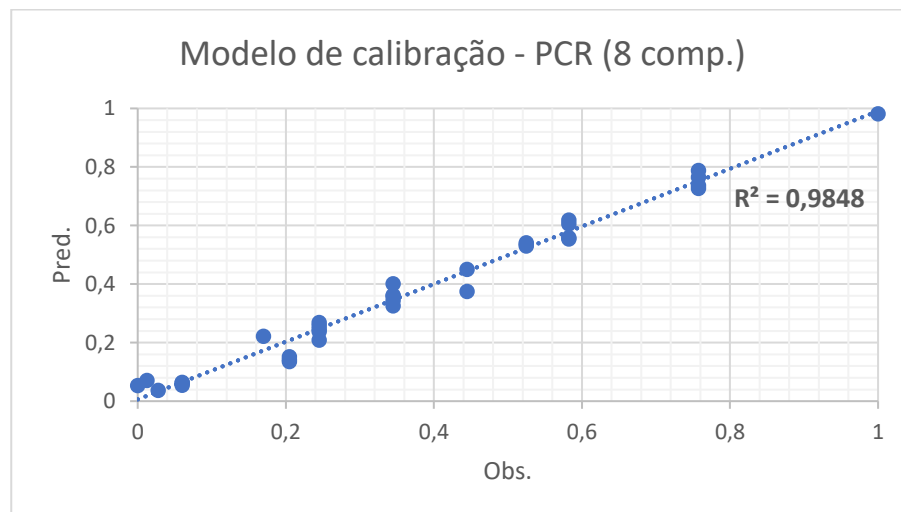
Figura 33: Parâmetros do modelo de Dp por PCR (14000 a 4000  $cm^{-1}$ ).



Fonte: Autor (2022).

A partir desse número de componentes, foi construído o modelo de calibração, apresentado na Figura 34, no qual foi conseguido o coeficiente de determinação  $R^2 = 0,9848$ .

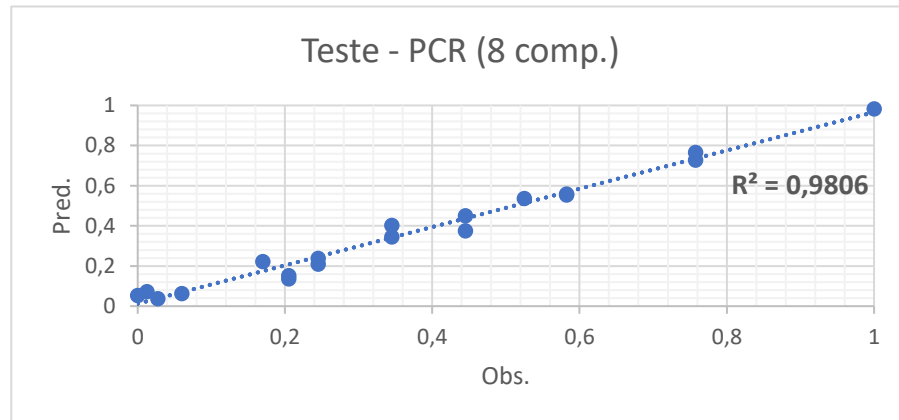
Figura 34: Modelo de calibração PCR (base de 14000 a 4000  $cm^{-1}$ ).



Fonte: Autor (2022).

Já com base de dados reservados anteriormente para teste do modelo, foi obtido o valor de  $R^2 = 0,9806$ , conforme mostra a Figura 35. Ademais, foi obtido o  $RMSECV = 0,0494$ .

Figura 35: Teste do modelo PCR (base de 14000 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ ).



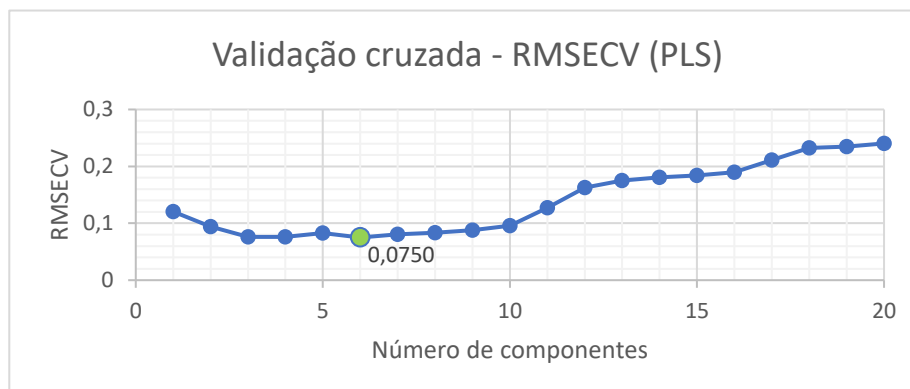
Fonte: Autor (2022).

### 5.5.3 Modelos de diâmetro utilizando PLS

#### 5.5.3.1 PLS - Base de dados de 14000 a 9000 $\text{cm}^{-1}$

No desenvolvimento dos modelos de calibração por PLS também foi priorizada a menor quantidade possível de variáveis latentes de modo que o modelo ainda obtivesse um valor razoável de  $R^2$  e o menor valor de  $RMSECV$ . Na Figura 36, pode ser observado o gráfico dos erros médios quadráticos da validação cruzada pelo número de componentes PLS.

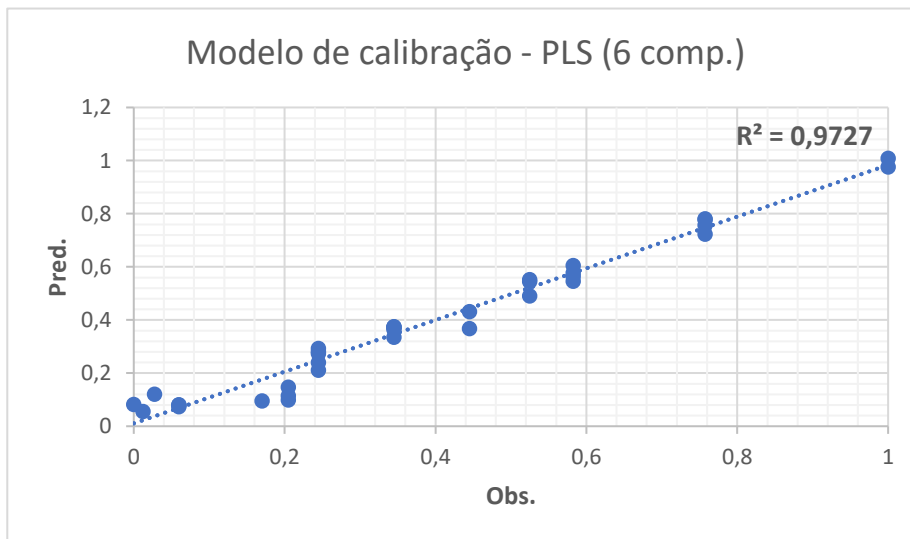
Figura 36: Parâmetros do modelo de Dp por PLS (14000 a 9000  $\text{cm}^{-1}$ ).



Fonte: Autor (2022).

Observa-se no gráfico da Figura 36 que a partir de 6 componentes o valor de RMSECV começa a aumentar aos poucos até que depois de 10 componentes o erro aumenta significativamente, logo, escolhe-se nesse caso pelo número de 6 componentes para esse modelo, no qual  $RMSECV = 0,0750$ . Já a Figura 37 mostra a curva obtida com o modelo de calibração para os valores observados e preditos pelo modelo utilizando apenas os dados separados para calibração (70% da base de dados) com o número de componentes estabelecido anteriormente, e foi obtido  $R^2 = 0,9727$ .

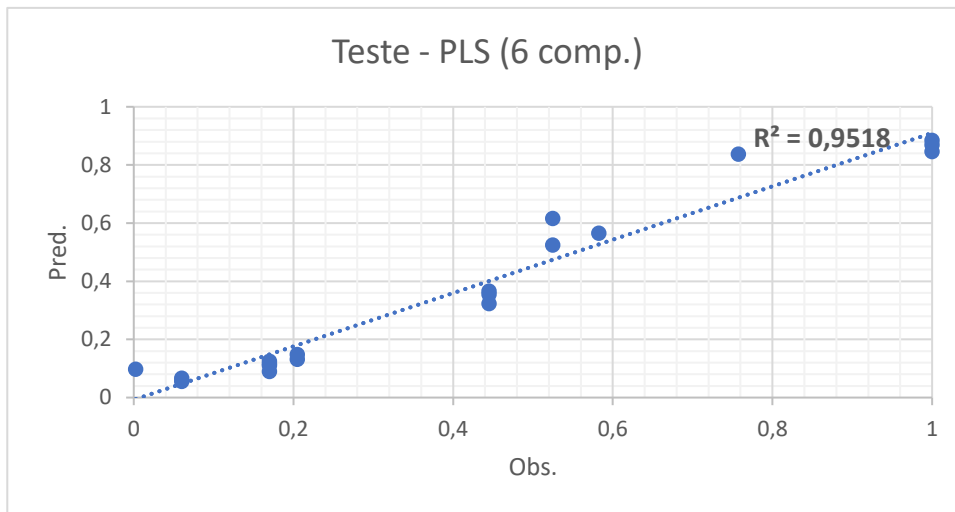
Figura 37: Modelo de calibração PLS (base de 14000 a 9000  $cm^{-1}$ ).



Fonte: Autor (2022).

Em seguida, utilizando a base de dados separada previamente para validação do modelo, foi alcançado no teste o valor de  $R^2 = 0,9518$ , conforme mostra a Figura 38. Além disso, foi obtido o  $RMSECV = 0,0827$ .

Figura 38: Teste do modelo PLS (base de 14000 a 9000  $\text{cm}^{-1}$ ).

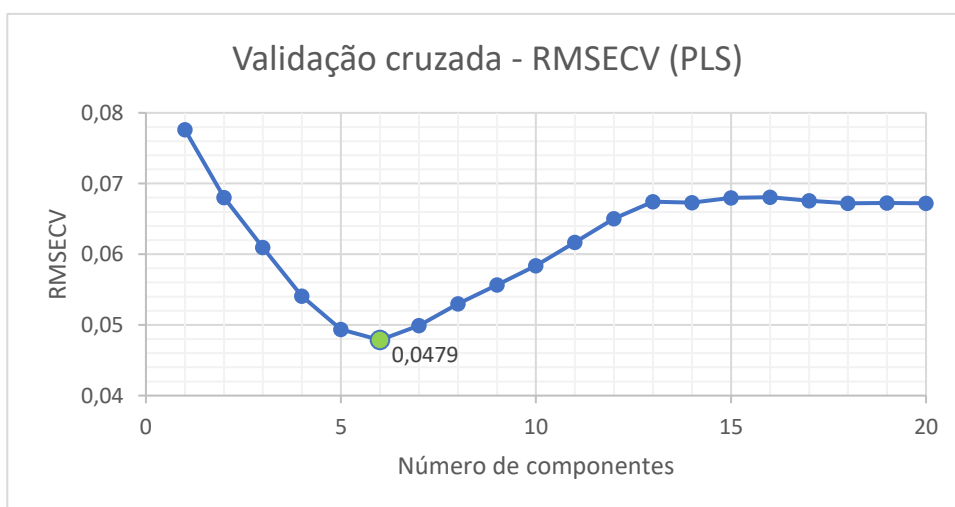


Fonte: Autor (2022).

### 5.5.3.2 PCR - Base de dados de 14000 a 4000 $\text{cm}^{-1}$

Na Figura 39, pode ser observado o gráfico dos erros médios quadráticos da validação cruzada pelo número de variáveis latentes no caso do modelo em que foi usada a base de dados completa, com todas as absorvâncias dos espectros NIR, onde percebe-se que a partir de 6 componentes o valor de RMSECV aumenta consideravelmente, então, decide-se nesse caso pela escolha de 6 componentes para esse modelo, no qual  $\text{RMSECV} = 0,0479$ .

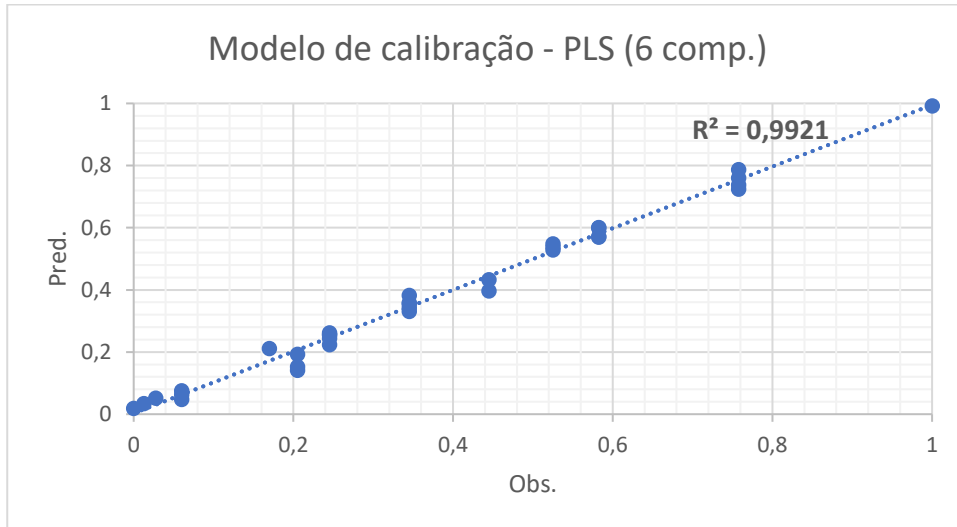
Figura 39: Parâmetros do modelo de Dp por PLS (14000 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ ).



Fonte: Autor (2022).

A partir desse número de componentes, foi construído o modelo de calibração, apresentado na Figura 40, no qual foi obtido o coeficiente de determinação  $R^2 = 0,9921$ .

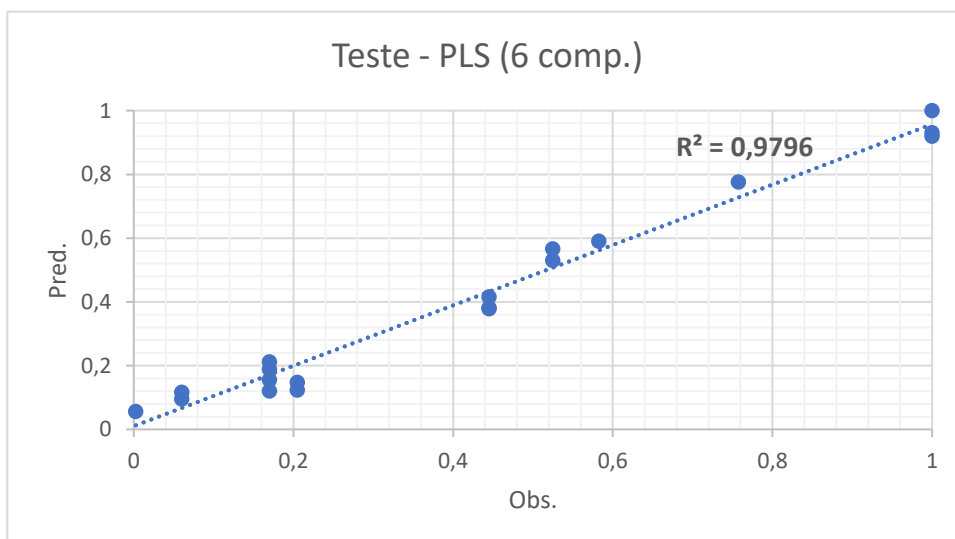
Figura 40: Modelo de calibração PLS (base de 14000 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ ).



Fonte: Autor (2022).

E, com base de dados reservados anteriormente para teste do modelo, foi obtido o valor de  $R^2 = 0,9796$ , conforme mostra a Figura 41. Ademais, foi obtido o  $\text{RMSECV} = 0,0484$ .

Figura 41: Modelo de calibração PLS (base de 14000 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ ).



Fonte: Autor (2022).

## 5.5.4 Modelos de diâmetro utilizando RNA

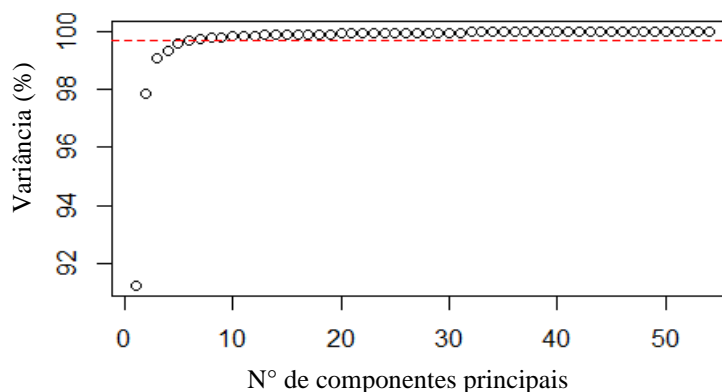
### 5.5.4.1 Análise de Componentes Principais (PCA)

A realização de uma análise de componentes principais na criação de um modelo de calibração com redes neurais artificiais ajuda a reduzir a dimensionalidade dos dados, removendo informações redundantes e destacando os principais padrões. Isso pode acelerar o treinamento da rede, além de reduzir o risco de *overfitting*, que ocorre quando o modelo é treinado de forma tão específica para os dados de treinamento que o mesmo se torna excessivamente sensível a ruídos e variações aleatórias presentes nos dados, o que faz com que o modelo não consiga se ajustar muito bem para novos dados que não foram vistos durante o treinamento.

Nesse caso, para a obtenção dos modelos de calibração de diâmetro com RNA, inicialmente foi realizada uma PCA, na qual foram obtidos novos conjuntos reduzidos de variáveis, chamadas de variáveis latentes ou componentes principais. Conforme a metodologia de tratamento matemático, essas variáveis representam a informação independente contida no espectro, a qual pode então ser usada para estabelecer o modelo de calibração mais robusto com as variáveis monitoradas.

As Figuras 42 e 43 apresentam os gráficos de relação de variância dos dados com o número de componentes principais (PC's), para a base de dados NIR que contempla o intervalo de absorvâncias em  $14000$  a  $9000\text{ cm}^{-1}$  e  $14000$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

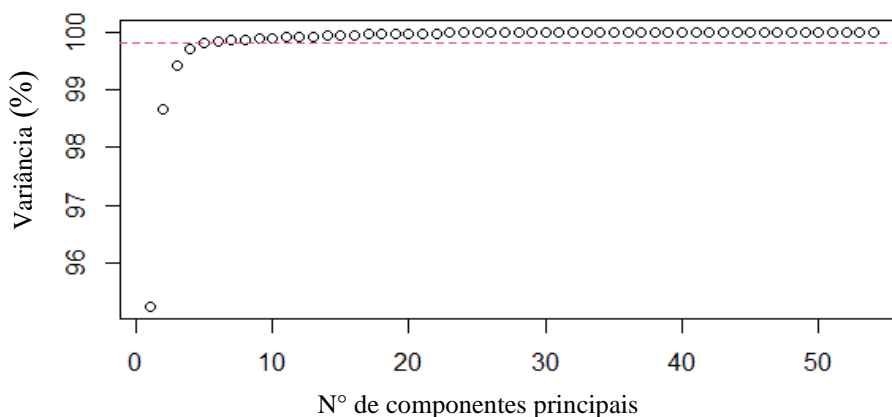
Figura 42: Relação de variância das PC's (Base de  $14000$  a  $9000\text{ cm}^{-1}$ ).



Fonte: Autor (2022).



Figura 43: Relação de variância das PC's (Base de 14000 a 4000 cm<sup>-1</sup>).



Fonte: Autor (2022).

A partir do gráfico da Figura 42, constata-se que para a base de dados de 14000 a 9000 cm<sup>-1</sup>, pode ser observado que com apenas 5 PC's tem-se cerca de 99,7% de toda a variância do conjunto de dados, enquanto que para a base de 14000 a 4000 cm<sup>-1</sup>, conforme Figura 43, essa variância de aproximadamente 99,7% foi obtida com 6 componentes principais, ficando então definidos os números de PC's de ambos os casos.

#### 5.5.4.2 RNA - Base de dados de 14000 a 9000 cm<sup>-1</sup>

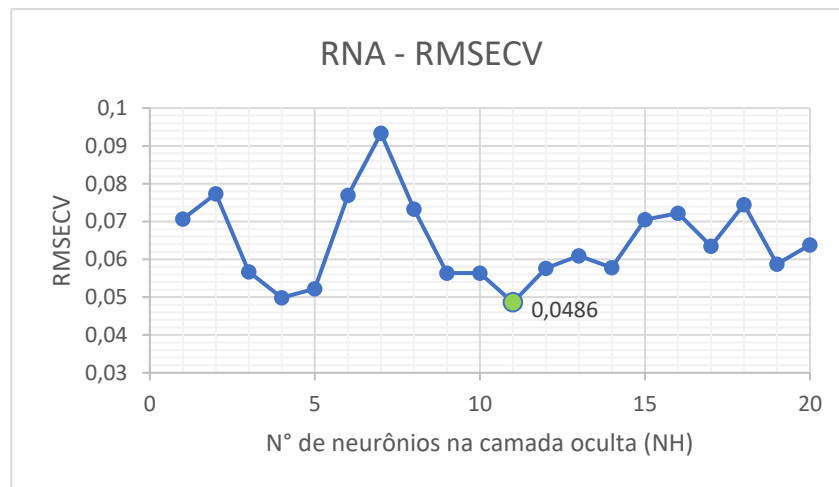
Após a realização do PCA foi gerada uma nova base de dados, apenas com os dados dos componentes principais e os diâmetros médios de partícula (Dp). Os scores dos componentes principais foram utilizados como entrada da rede neural, enquanto os diâmetros médios de partícula representaram a saída.

Como os dados têm intervalos muito diferentes, também foi feita a normalização dos mesmos, no intuito de alterar os valores das colunas numéricas no conjunto de dados para uma escala comum, sem distorcer as diferenças nos intervalos de valores. Além disso, foram desenvolvidas redes do tipo *feedforward* com o algoritmo *backpropagation*.

Para o desenvolvimento do modelo foram utilizados apenas os dados separados para a calibração, 70% dos dados conforme citado anteriormente. Na configuração da estrutura da rede neural foi necessário variar o número de neurônios

na camada oculta (NH), até ser obtido o RMSECV mínimo. Para facilitar a obtenção dos resultados foi utilizado o comando “for” no *RStudio*, que repete um comando controlado por uma variável, para executar a função da RNA variando o NH de 1 até 20, sendo realizadas 5 repetições para cada um desses números, para treinar a rede. E assim, foram obtidos os valores de erro para cada NH para o conjunto de dados de treinamento, como mostra a Figura 44.

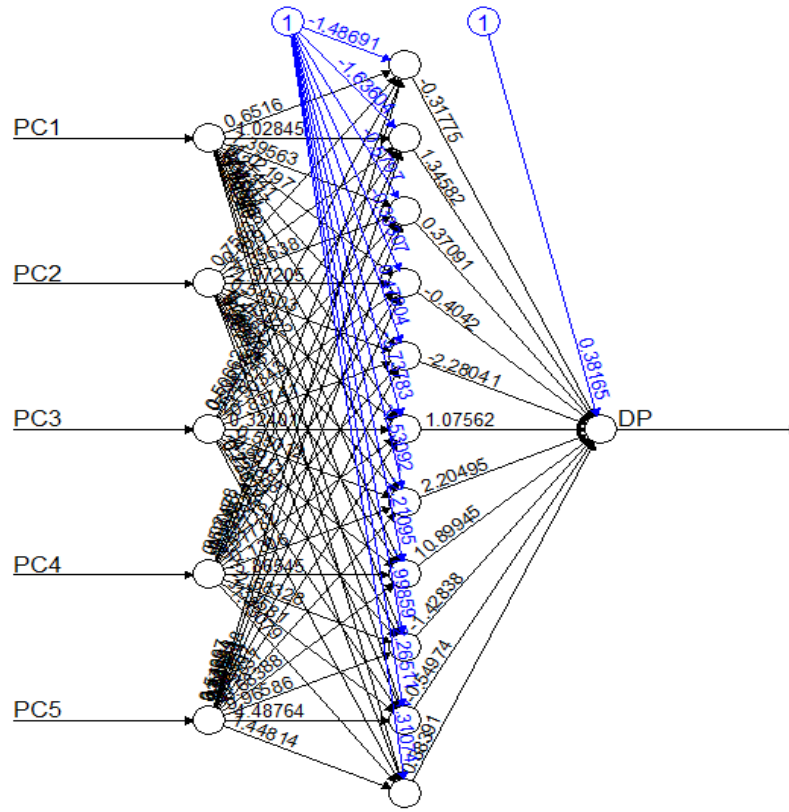
Figura 44: RMSECV por NH na camada oculta para dados treinamento (base de 14000 a 9000  $\text{cm}^{-1}$ ).



Fonte: Autor (2022).

Através do gráfico da Figura 44 pode ser observado que o RMSECV mínimo para os dados de teste é de cerca de 0,0486, quando a RNA tem 11 neurônios na camada oculta, sendo este número escolhido como o número ótimo de neurônios nessa camada. Dessa forma, foi utilizada a rede neural cuja sua estrutura pode ser vista na Figura 45.

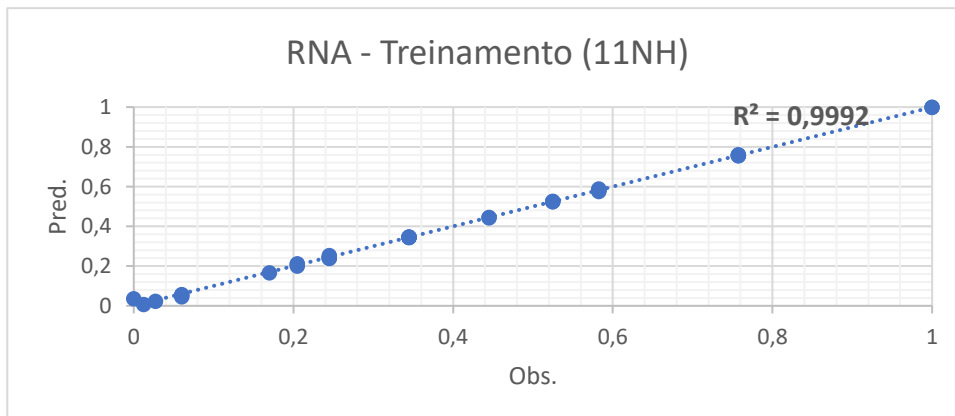
Figura 45: Estrutura da Rede Neural Artificial (base de 14000 a 9000  $\text{cm}^{-1}$ ).



Fonte: Autor (2022).

Após definição da configuração estrutura da rede e do treinamento, foram feitas as previsões para os dados de treino a fim de se verificar o desempenho da RNA. A Figura 46 apresenta os resultados obtidos no ajuste para o conjunto de treinamento.

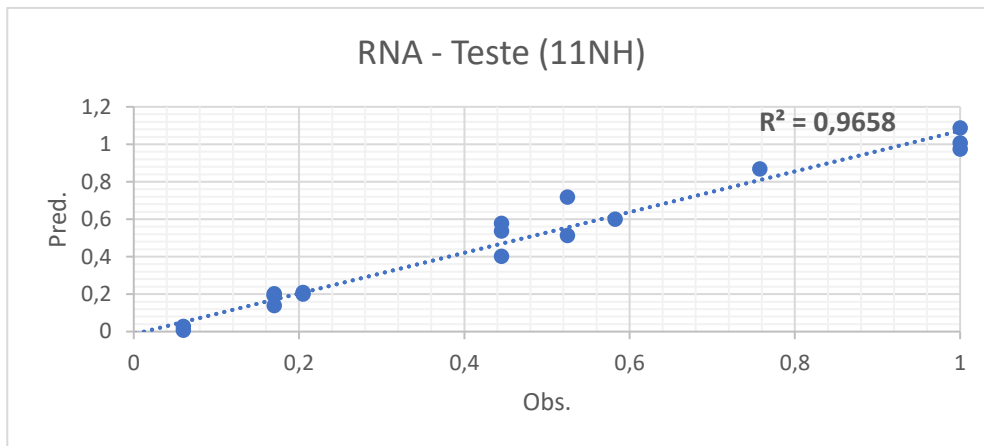
Figura 46: Ajuste do modelo de calibração de RNA (base de 14000 a 9000  $\text{cm}^{-1}$ ).



Fonte: Autor (2022).

Nota-se no gráfico apresentado na Figura 46 que o modelo obteve um coeficiente de determinação satisfatório, muito próximo de 1, e além disso o mesmo teve um RMSECV de 0,0075. E, posteriormente, com base de dados reservados para teste do modelo, foi obtido o um ajuste com valor de  $R^2 = 0,9658$ , conforme mostra a Figura 47. Além do mais, foi obtido o  $RMSECV = 0,0744$ .

Figura 47: Ajuste do teste do modelo de calibração de RNA (base de 14000 a 9000  $cm^{-1}$ ).

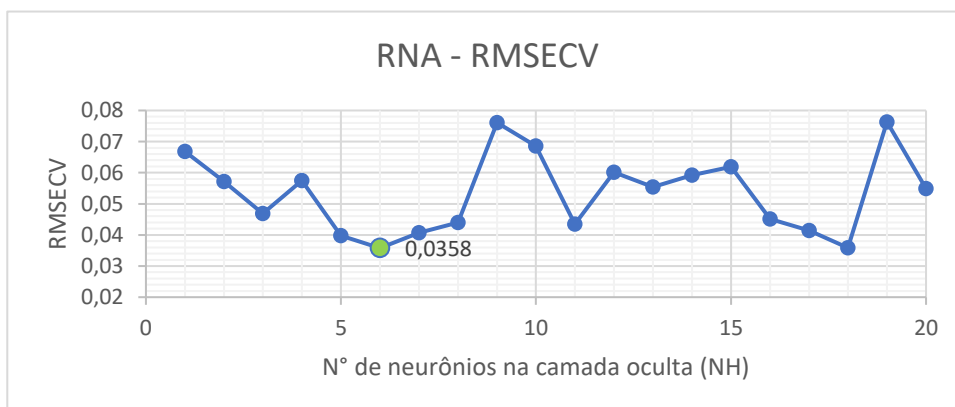


Fonte: Autor (2022).

#### 5.5.4.3 RNA - Base de dados de 14000 a 4000 $cm^{-1}$

Nesse caso também foi variado o NH de 1 até 20, e foram realizadas 5 repetições para cada um desses números, para treinar a rede. E assim, foram obtidos os valores de erro para cada NH para o conjunto de dados de treinamento, como mostra a Figura 47.

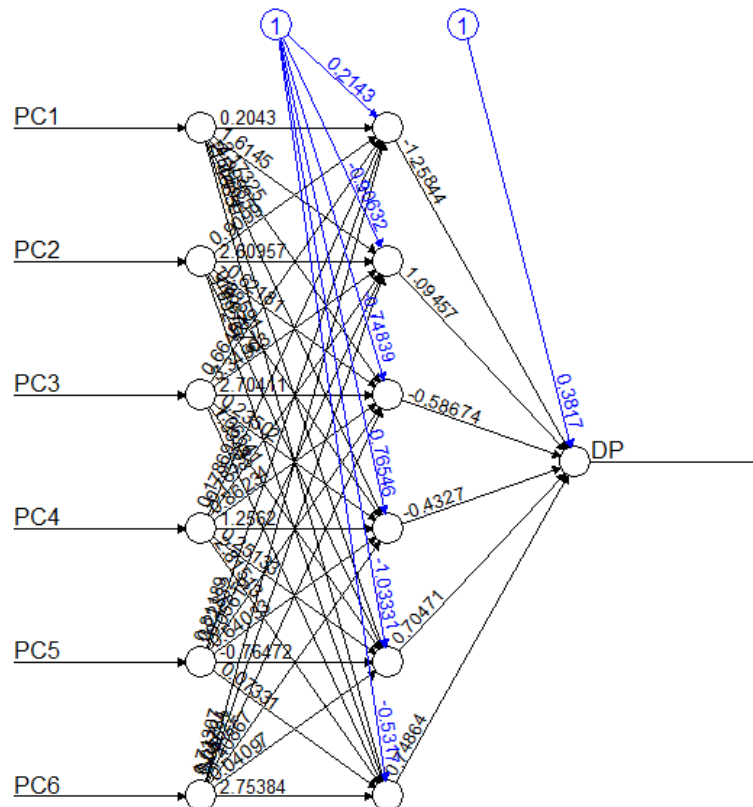
Figura 48: RMSECV por NH na camada oculta para dados treinamento (base de 14000 a 4000  $cm^{-1}$ ).



Fonte: Autor (2022).

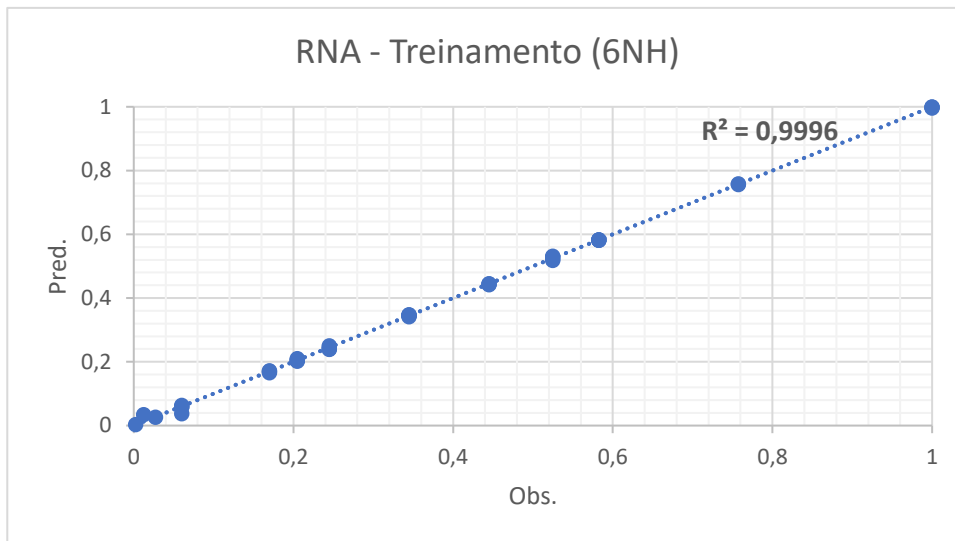
Através da Figura 48 pode ser notado que o RMSECV mínimo para os dados de teste é de cerca de 0,0358, quando a RNA tem 6 neurônios na camada oculta, sendo este número escolhido como o número ótimo de neurônios nessa camada. Assim, foi utilizada a rede neural cuja sua estrutura pode ser vista na Figura 49.

Figura 49: Estrutura da Rede Neural Artificial (base de 14000 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ ).



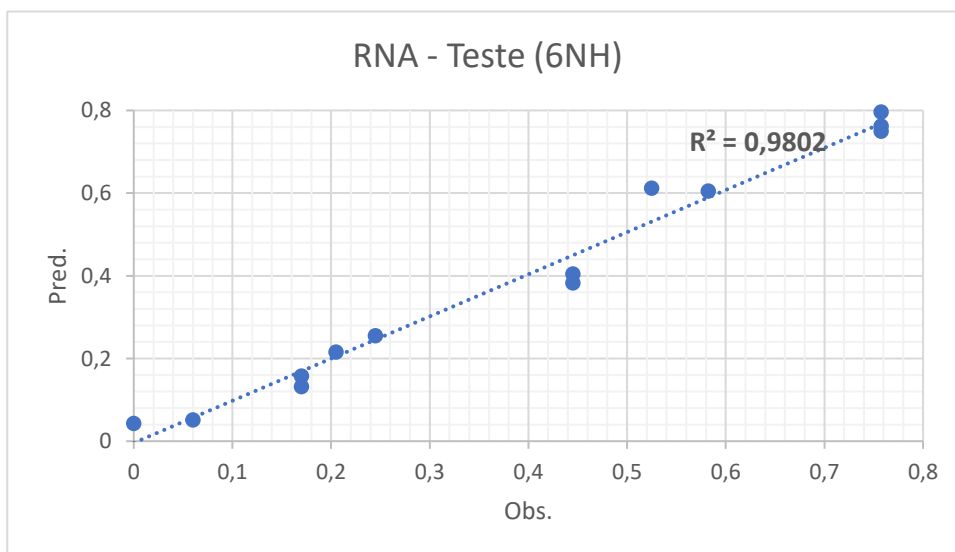
Fonte: Autor (2022).

Realizada a configuração da estrutura da rede neural e o treinamento, foram feitas as predições para os dados de treino no intuito de se verificar o desempenho da RNA. A Figura 50 mostra os resultados obtidos no ajuste para o conjunto de treinamento.

Figura 50: Ajuste do modelo de calibração de RNA (base de 14000 a 4000 cm<sup>-1</sup>).

Fonte: Autor (2022).

Percebe-se no gráfico apresentado na Figura 50 que o modelo obteve um coeficiente de determinação satisfatório, também muito próximo de 1, e além do mais o mesmo teve um RMSECV de 0,0056. E, em seguida, com base de dados reservados para teste do modelo, foi obtido o um ajuste com valor de  $R^2 = 0,9802$ , conforme mostra a Figura 51. Além disso, foi obtido o RMSECV = 0,0381.

Figura 51: Ajuste do teste do modelo de calibração de RNA (base de 14000 a 4000 cm<sup>-1</sup>).

Fonte: Autor (2022).

### 5.5.5 Comparações dos modelos de diâmetro desenvolvidos

As Tabelas 9 e 10 mostram comparações dos modelos desenvolvidos para diâmetro de partícula com diferentes métodos para a seleção de bandas do espectro NIR entre 14000 a 9000  $\text{cm}^{-1}$  e 14000 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  (todo o espectro), respectivamente.

Tabela 9: Comparação dos resultados dos modelos de calibração para diâmetro de partícula (base de 14000 a 9000  $\text{cm}^{-1}$ ).

<b>MÉTODO</b>	<b>Componentes</b>	<b>RMSECV</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
PCR	4	0,0762	0,9572
PLS	6	0,0750	0,9727
RNA	5	0,0486	0,9992

Fonte: Autor (2022).

Tabela 10: Comparação dos resultados dos modelos de calibração para diâmetro de partícula (base de 14000 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ ).

<b>MÉTODO</b>	<b>Componentes</b>	<b>RMSECV</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
PCR	8	0,0499	0,9848
PLS	6	0,0479	0,9921
RNA	6	0,0358	0,9996

Fonte: Autor (2022).

De modo geral, pode ser observado que a seleção de bandas não traz ganhos significativos nos resultados dos modelos em termos de R<sup>2</sup> e RMSECV, o que mostra que o próprio método estatístico do PCR, PLS e RNA já é suficiente para se obter um modelo de calibração sem a necessidade de seleção de bandas, que pode remover dados importantes do espectro. Nota-se, também, através das Tabelas 9 e 10 que, em geral, o método RNA obteve os melhores resultados em relação aos outros dois, bem como percebe-se que os modelos com PLS apresentaram resultados mais satisfatórios em comparação com aqueles desenvolvidos com o uso de PCR.

Redes neurais artificiais oferecem vantagens sobre modelos de calibração tradicionais, como PCR e PLS, devido a sua capacidade de lidar com relações não lineares e capturar padrões complexos nos dados. RNAs podem aprender automaticamente a partir dos dados, adaptando-se a características intrincadas que podem ser perdidas por modelos lineares como PCR e PLS. Além disso, RNAs podem lidar com grandes conjuntos de dados e variáveis inter-relacionadas de maneira mais eficaz. Contudo, também requerem mais dados para treinamento e ajuste de hiperparâmetros, e podem ser mais complexas de interpretar do que modelos lineares. A escolha depende das necessidades específicas do problema e da disponibilidade de dados e recursos.

No caso dos modelos com RNA, é importante frisar que a quantidade de neurônios na camada oculta tem um impacto significativo na performance e complexidade de aprendizado. Se a camada oculta tiver poucos neurônios, a rede pode não ser capaz de capturar a complexidade dos padrões nos dados, resultando em uma baixa capacidade de aprendizado e em subajuste (*underfitting*). Por outro lado, se a camada tiver muitos neurônios nessa camada, a rede pode se tornar excessivamente complexa e ter dificuldades de generalizar para novos dados, levando a um sobreajuste (*overfitting*).

A espectroscopia de infravermelho próximo se mostrou uma técnica simples, rápida, não destrutiva, de baixo custo e não prejudicial ao meio ambiente para monitoramento de reações de polimerização em emulsão. A partir dos resultados obtidos, pode-se dizer que os modelos obtidos, em especial o modelo com redes neurais no qual foi utilizado todo o espectro, são capazes de monitorar o diâmetro de partícula para diferentes sistemas.



## 6 CONCLUSÃO

Os ensaios realizados foram bem sucedidos em relação a formação de partículas com diâmetros médios diferentes que possibilitam o estudo em questão. Todos os ensaios tiveram alta conversão e formaram partículas monodispersas.

Foi possível analisar de forma visual, inicialmente, o efeito da concentração de partícula, o efeito do diâmetro de partículas, a não uniformidade do tamanho, o efeito da uniformidade da composição e o efeito da composição das partículas sobre os espectros de NIR. Após análise dos espectros, foram observadas algumas regiões de boa sensibilidade em relação às propriedades estudada, sendo a principal delas situada entre 14000 e 9000  $\text{cm}^{-1}$ , evidenciando uma relação da concentração e do diâmetro médio de partícula com a espectroscopia NIR.

Foi possível desenvolver modelos de calibração com diferentes regiões do espectro bem como com o uso de diferentes métodos e calibração multivariada. No entanto, foi visto que escolher a região apenas de 14000 e 9000  $\text{cm}^{-1}$  não faz o modelo ter um melhor desempenho. Além disso, os modelos criados com utilização de redes neurais artificiais tiveram as melhores performances e precisão. Sendo assim, o estudo reforça que é possível 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.

É importante ressaltar que as análises de espectroscopia NIR estão sujeitas a interferências no espectro, que podem afetar os resultados do modelo de calibração. Das quais podem ser citadas a presença de bolhas de ar no caminho óptico da sonda, não uniformidades na amostra, concentrações de água elevadas nas amostras, diferenças no caminho óptico da sonda, variação na intensidade da fonte de NIR, dentre outras.

Os modelos criados para determinação do diâmetro de partícula, em comparação com uma técnica comum de medição como o DLS, possibilitam a obtenção do resultado de maneira muito mais rápida, sendo uma grande vantagem para o controle de qualidade na indústria, que necessita da resposta mais veloz a fim de ser possível tomar decisões baseadas nos dados em questão.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALB, A. M.; REED, W. F. Simultaneous Monitoring of Polymer and Particle Characteristics during Emulsion Polymerization. *Macromolecules*, 41(7), 2406–2414, 2008.
- AMARAL, M.; ASUA, J. M. Simulação da influência da distribuição de tamanhos de partícula na viscosidade de látices com alto conteúdo em sólidos. **Anais do 7o Congresso Brasileiro de Polímeros**, 966-969, 2003.
- ARENDSE, E.; FAWOLE, O.A.; MAGWAZA, L.S.; OPARA, U.L. Non-destructive prediction of internal and external quality attributes of fruit with thick rind: A review, **Journal of Food Engineering**, 217, pp. 11-23, 2018.
- ASSENHAIMER, C. **Evaluation of Emulsion Destabilization by Light Scattering Applied to Metalworking Fluids**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2015.
- BASUK, M. Improving the Performance of Human Body with Far Infra-Red Rays Reflecting Textiles. **Curr Trends Fashion Technol Textile Eng**, 4(3): 555640, 2018.
- BITTNER, L. K.; HEIGL, N.; PETTER, C. H.; NOISTERNIG, M. F.; GRIESSER, U. J.; BONN, G. K.; HUCK, C. W. Near-infrared reflection spectroscopy (NIRS) as a successful tool for simultaneous identification and particle size determination of amoxicillin trihydrate. **J Pharm Biomed Anal**, 5;54 (5),1059-64, 2011.
- BLANCO, M; PEGUERO, A. Controlling individual steps in the production process of paracetamol tablets by use of NIR spectroscopy. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, 51:797-804, 2010.
- BOHREN, C.F., HUFFMAN, D. **Absorption and scattering of light by small particles**. New York: [s.n.], 1986.
- BUREAU, S.; RUIZ, D.; REICH, M.; GOUBLE, B.; BERTRAND, D.; AUDERGON, J.-M.; RENARD, C.M.G.C. Rapid and non-destructive analysis of apricot fruit quality using FT-near-infrared spectroscopy. **Food Chemistry**, 113 (4), pp. 1323-1328, 2009.

CHATZI, E. G.; BOUTRIS, C. J.; KIPARISSIDES, C. On-line monitoring of drop size distributions in agitated vessels. 1. Effects of temperature and impeller speed.

**Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 30, n. 3, p. 536–543, 1991.

CHEN, G. L.; ZHANG, B.; WU, J. G.; SHI, C. H. Nondestructive assessment of amino acid composition in rapeseed meal based on intact seeds by near-infrared reflectance spectroscopy. **Animal Feed Science and Technology**, 165(1-2):111-119, 2011.

CHERN, C-S. **Emulsion polymerizations in nonuniform latex particles. Principles and applications of emulsion polymerization**. John Wiley & Sons, 200-222, 2008.

CLIFFORD, R. H.; TAN, H.; LIU, H.; MONTASER, A.; ZARRIN, F.; KEADY, P.B. Particle size measurements in the submicron range by the differential electromobility technique: comparison of aerosols from thermospray, ultrasonic, pneumatic and frit-type nebulizers. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 48, n. 10, p. 1221–1235, 1993.

COLEGROVE, B.; DESHPANDE, K.; HARNER, R.; MIKOLAJCZYK, L.; STEPHENSON S.K.; TATE J. D.; WESTON J. Use of Online Spectroscopy to Control Polymerization in Industrial Processes. **Macromolecular Reaction Engineering**, v. 11, n.3, 2017.

CORRO-HERRERA, V.A.; GÓMEZ-RODRÍGUEZ, J.; HAYWARD-JONES, P.M.; BARRADAS-DERMITZ, D.M.; AGUILAR-USCANGA, M.G.; GSCHAEDLER-MATHIS, A.C. In-situ monitoring of *Saccharomyces cerevisiae* ITV01 bioethanol process using near-infrared spectroscopy NIRS and chemometrics. **Biotechnology Progress**, 32 (2), pp. 510-517, 2016.

COUTINHO, F. M. B.; OLIVEIRA, C. M. F. **Reações de Polimerização em Cadeia**. Rio de Janeiro: Interciência, 1ed.,198f, 2006.

CZAJKA, A.; ARMES, S.P.; LOVELL, P.A. Time-Resolved Small-Angle X-ray Scattering Studies during Aqueous Emulsion Polymerization. **Journal of the American Chemical Society**, 143 (3), 1474-1484, 2021.

DE FARIA, J.R.; MACHADO, F.; LIMA, E.L.; PINTO, J.C. Monitoring of Vinyl Chloride Suspension Polymerization Using NIRS. 1. Prediction of Morphological Properties. **Computer Aided Chemical Engineering**, v. 27, p.327-332, 2009.

DE FARIA, Jr. M. J. **Monitoramento In-Situ e em Tempo Real de Variáveis Morfológicas do PVC com o Uso de Uma Sonda NIR**. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2008.

DIAZ, V. F.; KETELAERE, B.D.; AERNOUTS, B.; SAEYS, W. Cost-efficient unsupervised sample selection for multivariate calibration. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, V. 215, 104352, 2021.

DOYLE, F. J., HARRISON, C. A.; CROWLEY, T. J. Hybrid model-based approach to batch-to-batch control of particle size distribution in emulsion polymerization. **Computers & Chemical Engineering**, 27(8-9),1153–1163, 2003.

EDOUARD, D., SHEIBAT-OTHMAN, N.; HAMMOURI, H. Observer design for particle size distribution in emulsion polymerization. **AIChE Journal**, 51(12), 3167–3185, 2005.

EL-HOSHOUDY, A.N.M.B. Emulsion Polymerization Mechanism. In: Çankaya N., editor. Recent Research in Polymerization. InTech; Rijeka, Croatia, 2018.

FLECK, L.; TAVARES, M. H. F.; EYNG, E.; HELMANN, A. C.; ANDRADE, M. A. M. Redes Neurais Artificiais: Princípios Básicos. **Revista Eletrônica Científica Inovação e Tecnologia da UTFPR**, v. 1, n. 13, p. 47-57, 2016.

GENDRE, C; BOIRET, M; GENTY, M; CHAMINADE, P; MANUEL, J. Real-time predictions of drugrelease and end point detection of a coating operation by in-line near infrared measure-ments. **International Journal of Pharmaceutics**, 421(2):237-243, 2011.

GEORGIEVA, M.; NEBOJAN, I.; MIHALEV, K.; YONCHEVA, N.; KLJUSURIC, J. G.; KURTANJEK, Z. Application of NIR spectroscopy and chemometrics in quality control of wild berry fruit extracts during storage. **Croatian Journal of Food Technology, Biotechnology and Nutrition**, 8(3–4), 67–73, 2013.

GOSSEN, P. D.; MACGREGOR, J. F.; PELTON, R. H. Composition and Particle Diameter for Styrene/Methyl Methacrylate Copolymer Latex Using UV and NIR Spectroscopy. **Appl. Spectrosc.**, v. 47, n. 11, p. 1852–1870, 1993.

HASSAN, P. A.; RANA, S.; VERMA, G. Making Sense of Brownian Motion: Colloid Characterization by Dynamic Light Scattering. *Langmuir*, 31 (1), 3–12, 2015.

HAYKIN, S. **Redes Neurais- Princípios e Práticas**. Bookman, São Paulo, 2ª ed. 2001.

HERRERA-ORDONEZ, J. Simplified calculation of the average number of radicals per particle in emulsion polymerization: Effect of particle nucleation and coagulation rates, **Macromol. React. Eng**, 13 (6),1900025, 2019.

JENNINGS, B.R.; PARSLOW, K. Particle size measurement: The equivalent spherical diameter, **Proc. R. Soc. London**, Ser. A 419, 137–149, 1988.

JILLAVENKATESA, A.; DAPKUNAS, S.J.; Lum L.H. **Particle Size Characterization**, NIST Recommended Practice Guide, Special Publication 960-1, 2001.

KAMMONA, O.; CHATZI, E. G.; KIPARISSIDES, C. Recent Developments in Hardware Sensors for the On-Line Monitoring of Polymerization Reactions. **Journal of Macromolecular Science**, Part C: Polymer Reviews, v. 39, n. 1, p. 57–134, 1999.

KARMAKAR, S. Particle Size Distribution and Zeta Potential Based on Dynamic Light Scattering: Techniques to Characterise Stability and Surface distribution of Charged Colloids. **In Recent Trends in Materials Physics and Chemistry**; Studium Press (India) Pvt Ltd.:New Delhi, India, pp. 117–159, 2019.

KHAN, S.A., KHAN, S.B., KHAN, L.U., FAROOQ, A., AKHTAR, K., ASIRI, A.M. Fourier Transform Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Application in Functional Groups and Nanomaterials Characterization. In: Sharma, S. (eds) **Handbook of Materials Characterization**. Springer, Cham, 2018.

LANDFESTER, K.; SPIEGEL, S.; BORN, R.; SPIESS, H.W. On-line detection of emulsion polymerization by solid-state NMR spectroscopy, **Colloid Polym. Sci.** 276 (4), 356–361, 1998.

LIU, D.-Y.; RUTHERFORD, D.; KINSEY, M.; PRATHER, K.A. Real-Time Monitoring of Pyrotechnically Derived Aerosol Particles in the Troposphere. **Analytical Chemistry**, v. 69, n. 10, p. 1808–1814, 1997.

LOVELL, P. A.; SCHORK, F. J. Fundamentals of Emulsion Polymerization. **Biomacromolecules**, 21, 4396–4441, 2020.

MAINALI, D.; LI J.; YEHL, P.; CHETWYN, N. Development of a comprehensive near infrared spectroscopy calibration model for rapid measurements of moisture content in multiple pharmaceutical products. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, 95, pp. 169-175, 2014.

MATYJASZEWSKI, K.; DAVIS, T. P. **Handbook of Radical Polymerization || The Kinetics of Free-Radical Polymerization**, 187–261, 2002,

MAYR, S.; BEĆ, K.B.; GRABSKA, J.; WIEDEMAIR, V.; PÜRGY, V.; POPP, M.A.; BONN, G.K.; HUCK, C.W. Challenging handheld NIR spectrometers with moisture analysis in plant matrices: Performance of PLSR vs. GPR vs. ANN modelling. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc*, 249, 119342, 2021.

NORDEY, T.; JOAS, J.; DAVRIEUX, F.; CHILLET, M.; LÉCHAUDEL, M. Robust NIRS models for non-destructive prediction of mango internal quality. **Scientia Horticulturae**, 216, pp. 51-57, 2017.

ODIAN G. **Emulsion polymerization, Principles of polymerization**. Fourth edition John Wiley & Sons, Inc, 350-371, 2004.

POPP, J.; LANKERS, M.; TRUNK, M.; HARTMANN, I.; URLAUB, E.; KIEFER, W. High-Precision Determination of Size, Refractive Index, and Dispersion of Single Microparticles from Morphology-Dependent Resonances in Optical Processes. **Appl. Spectrosc.**, v. 52, n. 2, p. 284–291, 1998.

RAMEZANPOUR, M.; SHIRIN-ABADI A. R. Emulsion polymerization using three types of RAFT prepared well-defined polymeric stabilizers based on 2-dimethylaminoethyl methacrylate (DMAEMA) under CO<sub>2</sub> atmosphere: a comparative study. **J Polym Res**, 28, 256 ,2021.

REIS, M. M. ARAÚJO, P.H.H.; SAYER, C.; GIUDICI, R. Comparing near infrared and Raman spectroscopy for on-line monitoring of emulsion copolymerization reactions.

**Macromolecular Symposia**, v. 206, n. 1, p. 165–178, 2004.

REIS, M. M. ARAÚJO, P.H.H.; SAYER, C.; GIUDICI, R. Correlation between Polymer Particle Size and in-situ NIR Spectra. **Macromolecular rapid**

**communications**, v. 24, n. 10, p. 620–624, 2003.

RODOLFO, Jr. A.; NUNES, L. R., ORMANJI, W., 2006, **Tecnologia do PVC**. 2 ed. Brasil, ProEditores Associados Ltda.

SANTOS, A. F.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C. Determinação em linha de tamanho de partículas na polimerização em suspensão. **Polímeros**, v. 9, p. 39–45, 1999.

SANTOS, J.G.; WAY, D.V.; MELO, P.A.; NELE, M.; PINTO, J.C. Analysis of Near Infrared Spectra during Methyl methacrylate (MMA) Suspension Polymerizations.

**Macromol. Symp.**, 299, pp. 57-65, 2011.

SHEIBAT-OTHMAN, N., VALE, H. M., POHN, J. M., & MCKENNA, T. F. L. Is Modeling the PSD in Emulsion Polymerization a Finished Problem? An Overview. *Macromolecular Reaction Engineering*, 11(5), 1600059, 2017.

SHRIVASTAVA A. **Introduction to Plastics Engineering**. Society of Plastic Engineering, 2018.

SILVA, W. K. **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**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2009.

SILVA, W. K.; CHICOMA, D. L.; GIUDICI, R. In-Situ Real-Time Monitoring of Particle Size, Polymer, and Monomer Contents in Emulsion Polymerization of Methyl Methacrylate by Near Infrared Spectroscopy. **Polymer Engineering and Science**, v. 47, p. 2024–2034, 2011.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; CROUCH, S.R. **Principal of Instrumental Analysis**. 7th Edition, Sunder College Publisher, New York, 2017.

SOUSA, S., MARTINS, F., ALVIMFERRAZ, M., & PEREIRA, M. Multiple linear regression and artificial neural networks based on principal components to predict ozone concentrations. *Environmental Modelling & Software*, 22(1), 97–103, 2007.

TAUER, K., MÜLLER, H. On the role of initiator in emulsion polymerization. **Colloid Polym Sci**, 281, 52–65, 2003.

TISSOT H. C.; CAMARGO L. C.; POZO A. T. R. Treinamento de Redes Neurais Feedforward: comparativo dos algoritmos Backpropagation e Differential Evolution. **Brazilian Conference on Intelligent Systems 2012**, 2012.

TOMUTA, I. PORFIRE, A.; CASIAN, T.; GAVAN, A. Multivariate Calibration for the Development of Vibrational Spectroscopic Methods; **IntechOpen: Rijeka**, Chapter 3, 2018.

VALE, H. M.; MCKENNA, T. Modeling particle size distribution in emulsion polymerization reactors. **Progress in Polymer Science**, 30(10), pp.1019-1048, 2005.

VIEIRA, R. A. M.; SAYER, C.; LIMA, H. L.; PINTO, J.C. Detection of monomer droplets in a polymer latex by near-infrared spectroscopy. **Polymer**, v. 42, n. 21, p. 8901–8906, 2001.

VIEIRA, R. A. M.; SAYER, C.; LIMA, H. L.; PINTO, J.C. In-line and in situ monitoring of semi-batch emulsion copolymerizations using near-infrared spectroscopy. **Journal of applied polymer science**, v. 84, n. 14, p. 2670–2682, 2002.

WORKMAN, J. J., “A brief review of near infrared in petroleum product analysis,” **J. Near Infrared Spectrosc**, 4(1–4), 69–74, 1996.

XIE, T. Y.; HAMIELEC, A. E.; WOOD, P. E.; WOODS, D. R. “Suspension, Bulk and Emulsion Polymerization of Vinyl Chloride - Mechanism, Kinetics and reactor modelling”, **Journal of Vinyl Technology**, v.13, n.1, pp.2 – 26, 1991d.



YI, M.; QIU, T.; OKUBO, M.; LI, X.; GUO, L. Innovative on-line near-infrared (NIR) spectroscopy to estimate content of each phase in composite polymer particles prepared by seeded emulsion polymerization. **Vibrational Spectroscopy**, v. 95, p.23-31, 2018.

ZHOU, W.; LIU, H.; XU, Q.; LI, P.; ZHAO, L.; GAO, H. Glycerol's generalized two-dimensional correlation IR/NIR spectroscopy and its principal component analysis. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 228, 117824, 2020.

ZHU, S.; HAMIELEC, A. Polymerization Kinetic Modeling and Macromolecular Reaction Engineering. **Polymer Science: A Comprehensive Reference**, V.4, 779-831, 2012.

CHICOMA, D. L.; SAYER, C.; GIUDICI, R. In-Line Monitoring of Particle Size during Emulsion Polymerization under Different Operational Conditions using NIR Spectroscopy. **Macromolecular Reaction Engineering**, 5(3-4), 150–162, 2011.

TORRAGA, M. G. F. **Síntese, monitoramento e modelagem da formação de partículas poliméricas porosas ocas com casca reticulada**. Tese de Doutorado., Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil, 2021.

QIAO, X.G.; MA, H.H.; ZHOU, Z.; SHI, Y.L.; PANG, X.C.; ZHOU, S.Z. New sight for old polymerization technique based on aggregation-induced emission: Mechanism analysis for conventional emulsion polymerization. **Dyes and Pigments**. V.172, 107796, 2020.

HARKINS, W.D. A general theory of the reaction loci in emulsion polymerization. **J. Chem. Phys.**, 13, pp. 381-382, 1945.

COEN, E.M.; PEACH, S.; MORRISON, B.R.; GILBERT, R.G. First-principles calculation of particle formation in emulsion polymerization: pseudo-bulk systems. **Polymer**, 45, pp. 3595-3608, 2004.

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.

HAIGH, J.; JOHNSON, R. A.; WICHERN, D. W. Applied Multivariate Statistical Analysis. **The Mathematical Gazette**, 72(462), 331, 1988.

JOHNSON, R.A.; WICHERN, D.W. **Applied Multivariate Statistical Analysis**. Prentice Hall, 2007.

FONTENOT, K.; SCHORK, F.J. Sensitivities of droplet size and stability in monomeric emulsions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 32 (2), pp. 373-385, 1993.

DIALETACHI, E. L. G. **Espalhamento dinâmico de luz em sistemas coloidais diluídos**. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.

BARBOSA, Natalia Bahia. **Copolimerização de estireno e VeoVa 10: determinação das razões de reatividade e estudo do processo de polimerização em emulsão**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018.

FONSECA, G. E.; DUBÉ, M. A.; PENLIDIS, A. A critical overview of sensors for monitoring polymerizations. **Macromolecular Reaction Engineering**, 3, 327–373, 2009.

HORGAN, A.; VINCENT, B. Polystyrene nanoparticles based on poly (butyl methacrylate-g-methoxypoly (ethylene glycol)) and poly (methyl methacrylate-g-methoxypoly (ethylene glycol)) graft copolymers, **Journal of Colloid and Interface Science**, 262 (2), pp. 536-547, 2003.