



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

DOUGLAS R. SILVA^{1*}, REINALDO GIUDICI¹

¹Universidade de São Paulo, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
Escola Politécnica

*e-mail: douglas.rozendo@usp.br

RESUMO - A melhoria dos processos industriais hoje em dia requer o desenvolvimento de técnicas de medição em linha, de variáveis de processo que reflitam 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. Essa 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, e então analisados seus espectros no NIR. Após a verificação visual de um padrão lógico a respeito do valor do diâmetro e o espectro NIR, foi desenvolvido um modelo de calibração utilizando análise de componentes principais (PCA) e redes neurais artificiais (RNA), válido para monitorar o tamanho de partículas em diferentes formulações (monômeros) e condições de processo.

1 INTRODUÇÃO

O monitoramento das propriedades de polímeros é frequentemente realizado por amostragem e medição *offline* de parâmetros de qualidade em escala de laboratório. Devido ao longo tempo necessário para realizar análises *offline*, 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 *online* e *inline* (de Faria Jr. 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.

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 (grandeza física inversamente proporcional ao comprimento de onda) que variam de 4000 a 12000 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 *online* em tempo real. 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 *offline* 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 estão quase certamente 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 das partículas, informações as quais são importantes para a qualidade do produto.

Alguns trabalhos foram desenvolvidos nesse sentido e reportaram a possibilidade efetiva de se monitorar *online* o tamanho das partículas a partir de espectros de infravermelho próximo (Reis et al., 2003, 2004; Vieira et al., 2001, 2002), 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 monitoramento 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 recentes, porém, sugerem uma oportunidade de estudo nessa direção: a região espectral localizada entre 10.475 e 13.000 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 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 absorbância de outros

componentes tipicamente presentes nesses sistemas.

Esse trabalho almeja estudar de modo sistemático a relação entre o espectro NIR e o tamanho de partícula. Para isso, será apresentado através das análises dos espectros de NIR e de um modelo de calibração, a relação entre essa técnica espectroscópica e o diâmetro médio de partícula (DP).

2 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 1 mostra algumas propriedades desses reagentes.

Tabela 1: Propriedades dos componentes

Composto	Massa Molar (g/mol)	Densidade (g/cm ³)	Ponto de ebulição (°C)
Água destilada	18,02	1,000	100,0
Metacrilado de metila	100,12	0,945	101,0
Estireno	104,15	0,909	145,0
Lauril sulfato de sódio	288,38	0,370	206,0
Persulfato de potássio	270,32	2,480	1689,0
Hidroquinona	110,11	1,330	285,0
Acetona	58,08	0,791	56,1

3 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 1 ilustra a aparelhagem do sistema reacional utilizado nos ensaios experimentais.

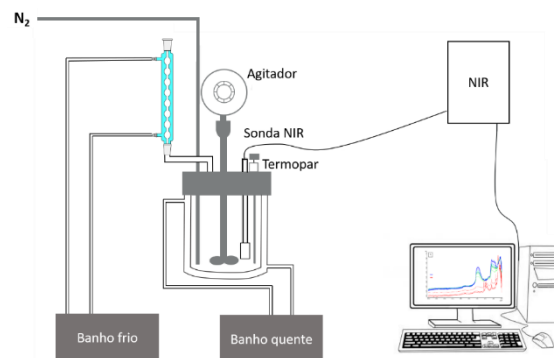


Figura 1: Aparato experimental utilizados nas reações de polimerização em emulsão

4 METODOLOGIA 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 (Dp1 e Dp2) em diferentes proporções (proporção 100:0, 85:25, 50:50, 25:75, 2 0:100) e foram medidos os espectros de NIR, para avaliar 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 pretendeu-se 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.

4.1 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, de St e também copolimerização de MMA e St.

4.11 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°C ou 70°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 2 mostra as formulações dos ensaios MMA1, MMA 2, MMA 3 e ST1.

Tabela 2: Formulações dos ensaios de homopolimerização em batelada

Ensaio	H ₂ O (g)	LSS (g)	KPS (g)	MMA (g)	St (g)
MMA1	406,21	1,10	0,55	177,04	-
MMA2	406,20	3,90	1,83	177,00	-
MMA3	405,48	0,88	0,51	176,94	-
ST1	406,17	3,90	1,83	-	184,13

4.12 Homopolimerizações de MMA e de St em batelada

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 as 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 3 apresenta as formulações utilizadas nesses ensaios de homopolimerização de MMA em batelada com adição intermitente.

Tabela 3: Formulações dos ensaios em batelada com adição intermitente.

Ensaio	H ₂ O (g)	LSS (g)	KPS (g)	Semente (g)	MMA (g) – Adição intermitente			
					Início	20 min.	40 min.	60 min.
MMA4	200,59	0,44	0,51	100,08 (MMA3)	50,17	50,05	50,31	50,06
MMA5	240,72	0,41	0,51	100,04 (MMA1)	35,04	35,01	35,01	35,06
MMA6	400,00	0,44	0,51	100,03 (MMA3)	50,02	50,04	50,04	50,20
MMA7	270,26	0,46	0,55	98,55 (MMA2)	30,03	30,03	30,07	30,05
MMA8	270,00	0,46	0,51	100,46 (MMA1)	35,02	35,06	35,06	35,01
MMA9	400,15	0,44	0,51	100,00 (MMA18)	50,04	50,08	50,05	50,03
MMA10	200,00	0,32	0,50	100,23 (MMA18)	50,22	50,01	-	-

4.13 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 $70^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ 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 depois do início da reação o nitrogênio é mantido com vazão reduzida. A Tabela 4 mostra as formulações utilizadas nos ensaios de copolimerização de MMA e St.

Tabela 4: Formulações dos ensaios de copolimerização de MMA e St

Ensaio	H ₂ O (g)	LSS (g)	KPS (g)	St (g)	MMA (g)
STMMA 1	406,21	3,90	1,83	92,6	88,49
STMMA 2	406,26	3,90	1,83	147,3	35,41
STMMA 3	406,21	3,90	1,83	36,8	141,57

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Conversão

A técnica de gravimetria por volatilização foi empregada para quantificar a conversão experimental global das reações. Foram obtidos resultados satisfatórios relacionados à conversão global, no qual foram obtidos valores superiores a 96% em todos os ensaios.

5.2 Diâmetro médio

O gráfico da Figura 2 mostra a variação dos diâmetros médios das 10 reações de homopolimerização de MMA realizados. Com esses resultados, nota-se que foi obtida uma ampla variação de tamanhos para possibilitar o estudo sobre essa variável, no qual foram obtidas partículas de 100 a 465 nm.

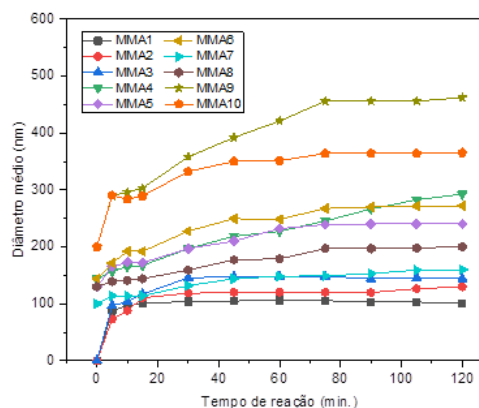


Figura 2: Diâmetros médios dos ensaios de homopolimerização de MMA.

5.3 Estudos do efeito do NIR sobre as variáveis estudadas

5.3.1 Efeito da concentração de partículas sobre os espectros de NIR

Após finalizados os ensaios experimentais de homopolimerização do MMA, foram feitas as diluições com os polímeros sintetizados para alterar a concentração percentual das partículas em termos de teor de sólidos (TS) (30%, 25%, 20%, 15% e 10%). Nesse caso, foi utilizada gravimetria por volatilização para obtenção dos teores.

Também, foi mantido o mesmo diâmetro médio, com o intuito de desassociar a evolução da concentração de partículas com a

evolução do diâmetro, para possibilitar o estudo do efeito da concentração de partículas sobre os espectros de NIR.

A concentração percentual de partículas teve sua identificação visual, a princípio, nos espectros *offline* durante diluição de amostras adicionais. Foram observadas algumas regiões que apresentaram sensibilidade a essa propriedade, principalmente entre 6200 e 7600 cm^{-1} , 5600 e 6200 cm^{-1} , e 4200 e 4800 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. A Figura 3 mostra os espectros referentes ao ensaio MMA1.

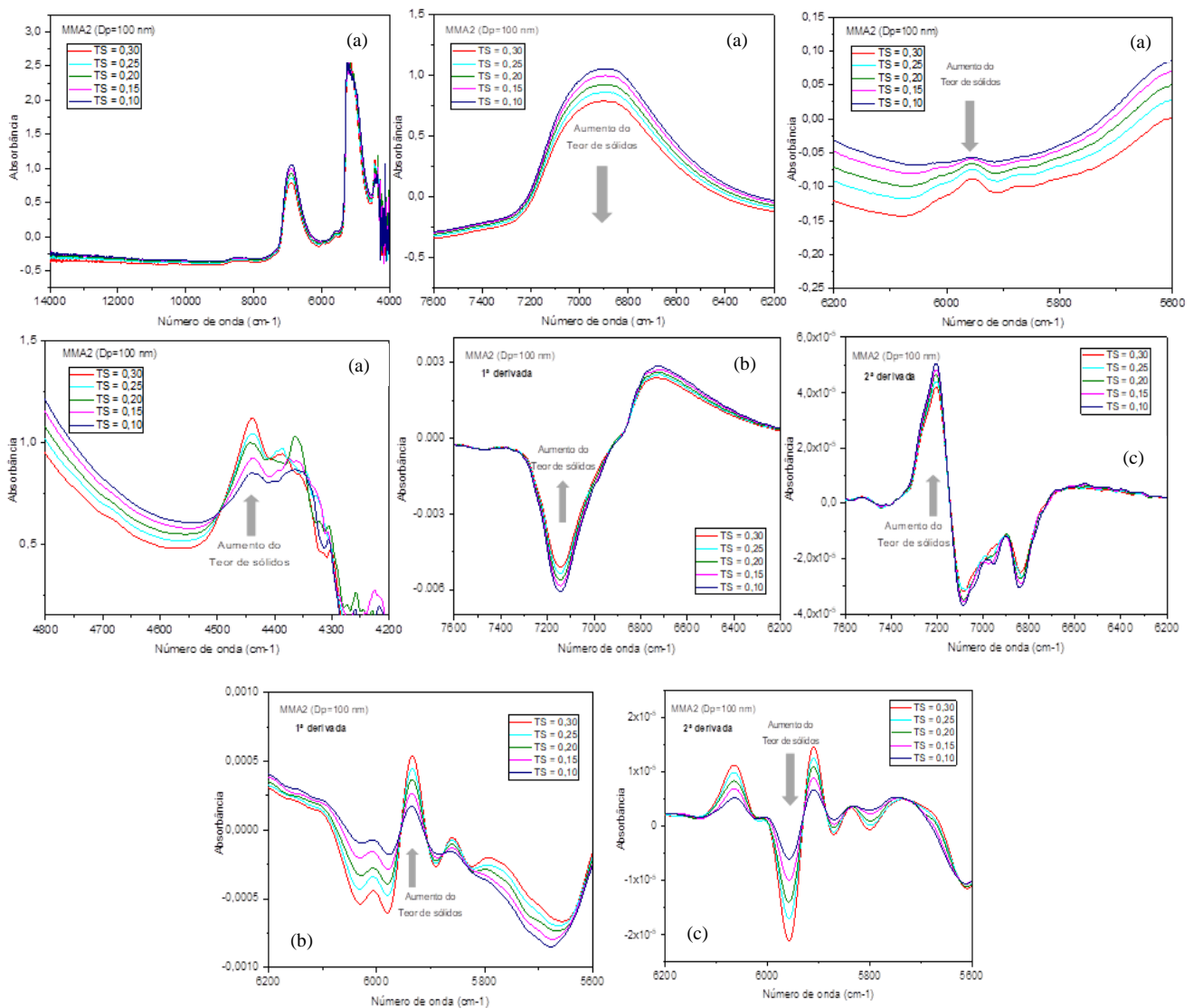


Figura 3: Espectros referentes ao ensaio MMA1 (espectro original (a), primeira (b) e segunda derivada(c)).

Os espectros da Figura 3 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.

5.3.2 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 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. Os espectros NIR das amostras de diferentes diâmetros de partícula para diferentes teores de sólido estão dispostos na Figura 4.

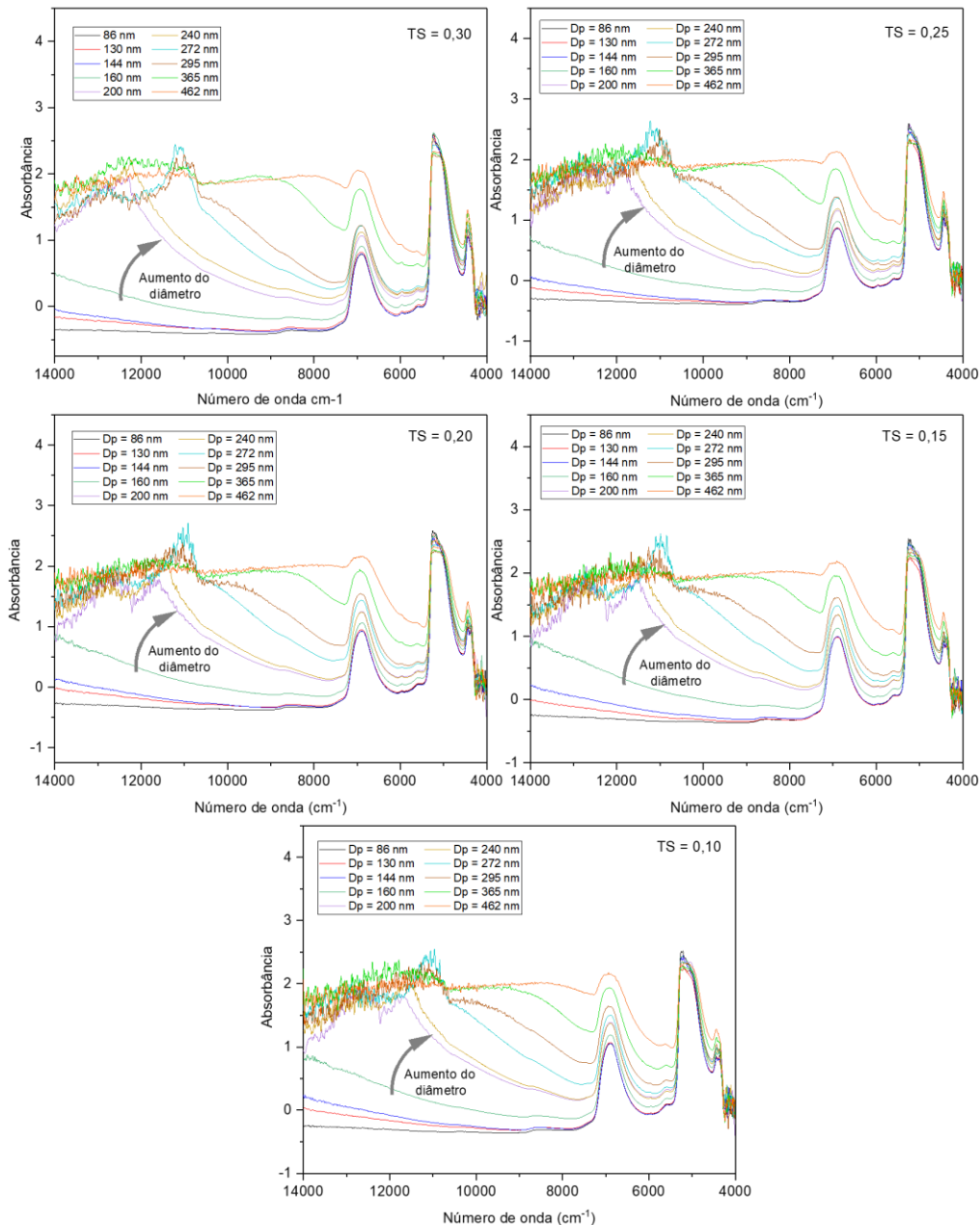


Figura 4: Efeito do diâmetro de partícula no NIR em diferentes Teores de sólido (TS).

É possível observar na Figura 4 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 maiores (>200 nm) são observadas bandas mais intensas 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, entre 9000 e 14000 cm^{-1} , mostrando que há 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 cm^{-1} , chamada de região “física” do espectro, justamente porque nessa região não há presença de bandas significativas associadas às propriedades químicas do polímero.

5.3.3 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 o mesmo TS, foram medidos os espectros NIR (Figura 5) para avaliar a influência da não uniformidade de tamanhos das partículas nos espectros.

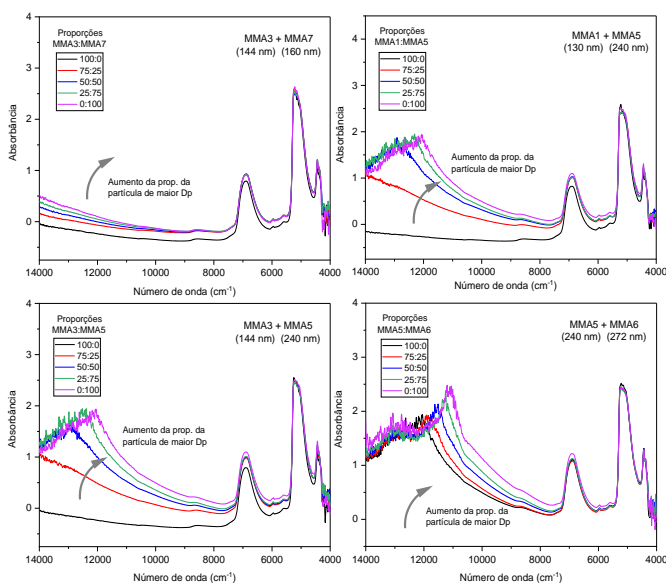


Figura 5: Espectros NIR de misturas de partículas de diferentes tamanhos

Através dos espectros da Figura 5 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.

5.3.4 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 6.

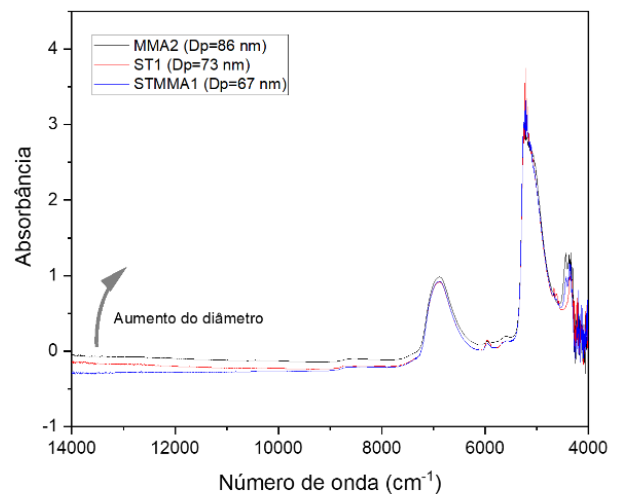


Figura 6: Espectros NIR dos ensaios MMA2, ST1 e STMMAQ com TS de 30%.

Observa-se na Figura 6 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).

5.3.5 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).

Foram analisadas as amostras de copolímeros, e após correlacionar as áreas obtidas através de 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 5.

Tabela 5: 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

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 7.

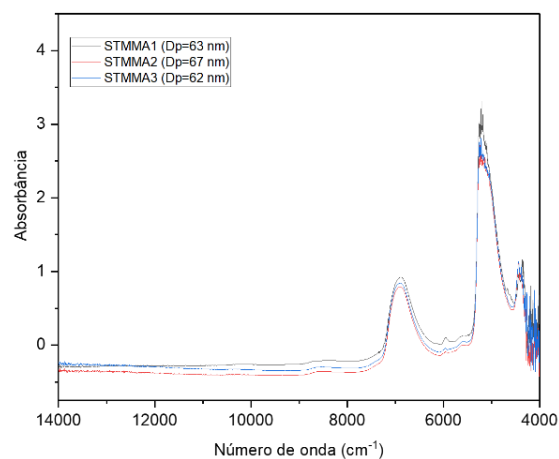


Figura 7: Espectros NIR dos ensaios STMMA1, STMMA2 e STMMA3 com TS de 30%.

Pode ser observado nos espectros da Figura 7 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.

5.3 Modelo de diâmetro – análise de componentes principais (PCA)

A escolha das bandas de absorção para a aplicação da regressão multivariável pode ser realizada de várias maneiras. Xiaobo et al. (2010) verificaram em sua revisão sobre os métodos de seleção das bandas, que os mesmos variam desde métodos manuais (baseados na seleção de picos associados a grupos funcionais presentes na espécie investigada) até os mais sofisticados, baseados em meta-heurísticas e redes neurais.

Nesse caso, para a obtenção do modelo de calibração de diâmetro, inicialmente foi realizada a análise de componentes principais (PCA), no qual foi obtido um novo conjunto reduzido 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. Os gráficos da Figura 8 mostram que 6 componentes principais correspondem a cerca de 98% de toda a variância do conjunto de dados.

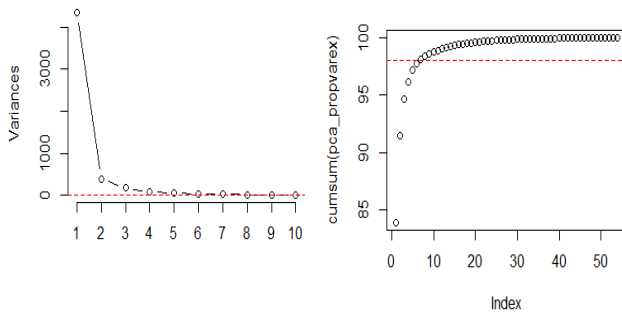


Figura 8: Gráficos de *screeplot* e relação de variância das PC's

5.4 Modelo de diâmetro – Rede Neural artificial (RNA)

Após a realização do PCA foi gerada uma nova base de dados, apenas com os dados dos 6 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, 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. Em seguida, foi feita a partição randômica dos dados, separando 70% dos dados para treinamento (*training*) e 30% para teste (*testing*).

Em seguida, foi utilizada a biblioteca do *RStudio* chamada *neuronet* para o desenvolvimento da RNA. Para a configuração da estrutura da rede neural foi necessário variar o número de neurônios na camada oculta (NH), até ser obtido o erro médio quadrático (MSE) mínimo. Para facilitar a obtenção dos resultados foi utilizado o comando “*for*”, 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 MSE para cada NH tanto para o conjunto de dados de *training* como

de *testing*, como é mostrado no gráfico da Figura 9.

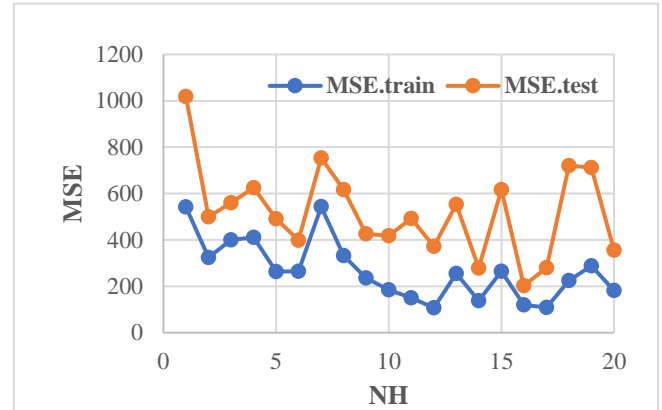


Figura 9: Erro médio quadrático por número de neurônios na camada oculta para treino e teste

Através do gráfico da Figura 9 pode ser observado que o erro médio quadrático mínimo para os dados de teste é de cerca de 203,10, quando a RNA possuía 16 neurônios na camada oculta, sendo este número escolhido como o número ótimo de neurônios nessa camada. Sendo assim, foi utilizada a rede neural cuja sua estrutura pode ser vista na Figura 10.

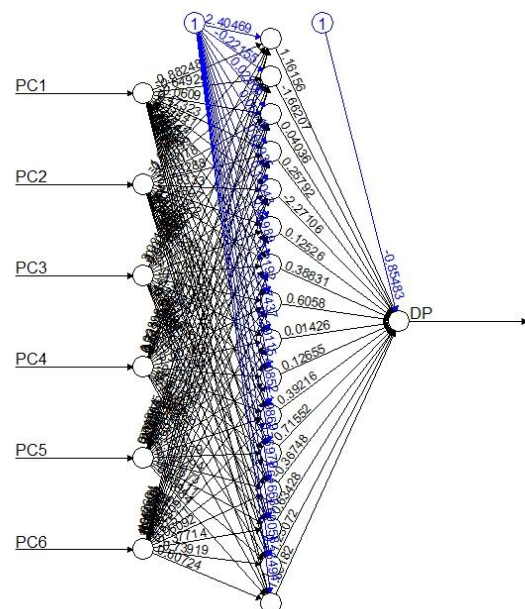


Figura 10: Estrutura da Rede Neural.

Após definição da configuração da rede neural, foram feitas as predições, a fim de se verificar o desempenho da rede. As Figuras 11 e 12 apresentam os resultados obtidos no ajuste para o conjunto de treinamento e para o conjunto de teste, respectivamente, com

variável de saída (DP) medida e predita pelo modelo de rede neural configurado.

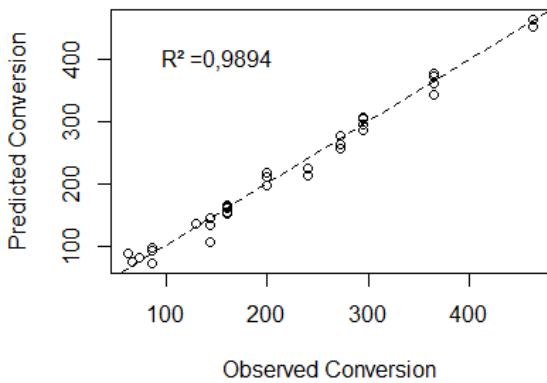


Figura 11: Dados preditos vs medidos (*Training*)

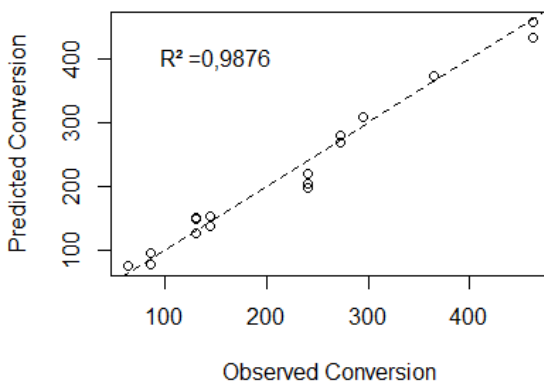


Figura 12: Dados preditos vs medidos (*Testing*)

Os resultados apresentados mostram os testes para verificação da consistência do modelo de rede neural desenvolvido. Quanto mais equitativa a distribuição dos dados, melhor o ajuste realizado. Os ajustes realizados podem ser considerados satisfatórios, pois apesar da pequena dispersão apresentada para os dados de teste, foi obtido um coeficiente de determinação acima de 0,98. Assim o modelo construído a partir de PCA e rede neural pode ser utilizado como modelo de calibração para correlacionar dados de absorvância dos espectros de NIR com o diâmetro médio de partícula.

6 CONCLUSÕES

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 9000 e 14000 cm^{-1} , evidenciando uma relação principalmente do diâmetro médio de partícula com a espectroscopia NIR, e mostrando que é possível a criação de um modelo de calibração para medir essa variável.

REFERÊNCIAS

- DE FARIA, J.R.; MACHADO, F.; LIMA, E.L.; PINTO, J.C. (2009), Monitoring of Vinyl Chloride Suspension Polymerization Using NIRS. 1. Prediction of Morphological Properties, *Computer Aided Chemical Engineering*, v. 27, p.327-332.
- FONTENOT, K.; SCHORK, F.J. (1993), Batch polymerization of methyl methacrylate in mini/macroemulsions, *J. Appl. Polym. Sci.*, 49, 633.
- REIS, M. M. ARAÚJO, P.H.H.; SAYER, C.; GIUDICI, R. (2004), Comparing near infrared and Raman spectroscopy for online monitoring of emulsion copolymerization reactions, *Macromolecular Symposia*, v. 206, n. 1, p. 165–178.
- REIS, M. M. ARAÚJO, P.H.H.; SAYER, C.; GIUDICI, R. (2003), Correlation between Polymer Particle Size and in-situ NIR Spectra, *Macromolecular rapid communications*, v. 24, n. 10, p. 620–624.
- SILVA, W. K. (2009), 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, PEQ-EPUSP – São Paulo – SP. (dissertação de mestrado).
- TORRAGA, M. G. F. (2021), Síntese, monitoramento e modelagem da formação de partículas poliméricas porosas ocas com casca reticulada. PEQ-EPUSP – São Paulo – SP. (Tese de doutorado).
- VIEIRA, R. A. M.; SAYER, C.; LIMA, H. L.; PINTO, J.C., (2001), Detection of

monomer droplets in a polymer latex by near-infrared spectroscopy, *Polymer*, v. 42, n. 21, p. 8901–8906.

VIEIRA, R. A. M.; SAYER, C.; LIMA, H. L.; PINTO, J.C. (2002), 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.

XIAOBO, Z.; JIEWEN, Z.; POVEY, M. J.; HOLMES, M.; HANPIN, M. (2010), Variables selection methods in near-infrared spectroscopy, *Analytica chimica acta*, v. 667, n. 1-2, p. 14-32.

YI, M; QIU, T.; OKUBO, M.; LI, X.; GUO, L. (2018), Innovative online 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.