



Universidade de Brasília – UnB

Instituto de Química – IQ

Dissertação de Mestrado

**Uso de Sensores Virtuais MCR-ALS/PLS e Modelagem
Fenomenológica na Copolimerização de Metacrilato de Metila e
Pivalato de Vinila em Miniemulsão**

Luiz Phelipe Medeiros Cunha

Brasília – DF

1/2023



Universidade De Brasília – UnB

Instituto De Química – IQ

Dissertação de Mestrado

**Uso de Sensores Virtuais MCR-ALS/PLS e Modelagem
Fenomenológica na Copolimerização do Metacrilato de Metila e
Pivalato de Vinila em Miniemulsão**

Dissertação de Mestrado apresentado à
Universidade de Brasília, como parte das exigências
do programa de Pós-graduação em Química para
obtenção do título de Mestre.

Luiz Phelipe Medeiros Cunha

Orientador: Fabricio Machado Silva

Co-orientador: Jez Willian Batista Braga

1/2023

“Seja a mudança que você quer ver no mundo.”

Mahatma Gandhi

Agradecimentos

Agradeço primeiramente à minha família na qual sempre me apoiou e sempre me deu o suporte necessário para desenvolvimento desta pesquisa, principalmente aos meus pais.

Agradeço aos professores Drº Fabricio Machado Silva e Drº Jez Willian Batista Braga pela orientação e todo auxílio dado para execução das atividades. Além de confiar a mim o desenvolvimento deste trabalho tão importante.

Agradeço a todo o pessoal do laboratório LDPQ por todo suporte que deram desde a realização dos experimentos até análise dos dados, o qual foi fundamental, além da convivência sadia durante o tempo de trabalho. Nesses tempos de incertezas que passamos, diversos desafios foram enfrentados. Quero deixar aqui mais um agradecimento a todo respeito, empatia e compreensão por parte dos professores Fabricio e Jez durante essa jornada.

Sumário

1. Capítulo I – Introdução e Objetivos.....	1
2. Capítulo II – Revisão Bibliográfica.....	5
3. Capítulo III – Procedimento Experimental.....	22
4. Capítulo IV – Procedimento Numérico.....	28
5. Capítulo V – Resultados e Discussão: Polimerização.....	36
6. Capítulo VI – Resultados de Discussão: MCR.....	40
7. Capítulo VII – Resultados e Discussão: PLS.....	57
8. Capítulo VIII – Resultados e Discussão: Determinação de Parâmetros (Modelagem Fenomenológica).....	69
9. Capítulo VIII - Conclusão Geral e Perspectivas Futuras.....	80
10. Capítulo IX - Referências Bibliográficas.....	82
11. Apêndice A.....	93
12. Apêndice B.....	101
13. Apêndice C.....	103
14. Apêndice D.....	106
15. Apêndice E.....	111

Índice de Tabelas

Tabela 1. Quantidades de cada monômero.....	23
Tabela 2. Quantidades teóricas de cada reagente.....	24
Tabela 3. Quantidades reais de reagentes utilizadas nas reações.....	93
Tabela 4. Quantidades reais de reagentes utilizados nas reações desqualificadas.....	94

Índice de Figuras

Figura 1. Diagramas simplificados das principais etapas do i) procedimento experimental (a cima) e ii) procedimento numérico (abaixo).....	3
Figura 2. Dispersão da fase orgânica na fase aquosa. (Fonte: Autor).....	9
Figura 3. Meio reacional exposto à alta energia de cisalhamento. (Fonte: Autor).....	9
Figura 4. Diagrama simplificado do preparo da miniemulsão.....	10
Figura 5. Espectros de infravermelho ao longo do tempo de reação.....	11
Figura 6. Decomposição pelo MCR-ALS.....	13
Figura 7. Aproximações iterativas. (Fonte: DE JUAN ^[44] , adaptado).....	14
Figura 8. MCR-ALS composto na direção da coluna.....	15
Figura 9. Diagrama de blocos para o MCR-ALS. ^[47]	17
Figura 10. Diagrama de blocos para o PLS. ^[52]	19
Figura 11. Relação PCA e PLS. (Fonte: HARROU, F. SUN e colaboradores). ^[54]	20
Figura 12. Evolução do erro de calibração (em laranja) e validação cruzada (em azul) com incremento do número de Variáveis Latentes.....	21
Figura 13. Unidade experimental A, componentes: (1) condensador, (2) termoestato - banho de óleo, (3) sonda FT-IR, (4) Termômetro - meio reacional, (5) banho de óleo e (6) placa de aquecimento e agitação magnética.....	25
Figura 14. (superior) Procedimento realizado via MCR para as homopolimerizações e (inferior) para as copolimerizações.....	30

Figura 15. (esquerda) desconvolução das cinco composições e (direita) procedimento de previsão das outras composições.....	31
Figura 16. Perfis de conversão e temperatura ao longo do tempo das reações (A) MMA000, (B) MMA060, (C) MMA090 e (D) MMA100.....	38
Figura 17. Espectros experimentais das homopolimerizações do (A) MMA em PMMA - MMA100 e (B) PVi em PPVi - MMA000.....	41
Figura 18. Espectros ao longo do tempo da reação MMA010 replicata 3.....	42
Figura 19. Espectros obtidos para a espécie (A) PMMA e (B) PPVi de todas as reações.	43
Figura 20. Unidades de repetição para o MMA e o PVi e representação simplificada do copolímero aleatório resultante da incorporação dos monômeros a cadeia polimérica.....	43
Figura 21. Espectros experimentais (ensaios MMA000 e MMA100) e calculados para as quatro espécies: reagentes (MMA e PVi) e produtos (PMMA e PPVi).....	44
Figura 22. Regressão linear (A) com todos os pontos e (B) sem os <i>outliers</i>	45
Figura 23. Previsão dos perfis de conversão de cada replicata pelo MCR das reações (A) MMA000, (B) MMA010, (C) MMA080 e (D) MMA100.....	46
Figura 24. Previsão dos perfis de conversão de cada replicata pelo MCR das reações (A) MMA040 e (B) MMA050.....	47
Figura 25. Previsão dos perfis de conversão de cada replicata pelo MCR das reações (A) MMA020, (B) MMA030, (C) MMA060 e (D) MMA070.....	48
Figura 26. Previsão dos perfis de conversão de cada replicata pelo MCR da reação MMA090.....	48

Figura 27. Previsão dos perfis de conversão com IC pelo MCR das reações (A) MMA000, (B) MMA010, (C) MMA080 e (D) MMA100.....	50
Figura 28. Previsão dos perfis de conversão com IC pelo MCR das reações (A) MMA020, (B) MMA030, (C) MMA040 e (D) MMA050.....	51
Figura 29. Previsão dos perfis de conversão com IC pelo MCR das reações (A) MMA060, (B) MMA070 e (C) MMA090.....	52
Figura 30. Previsão dos perfis de conversão juntamente com a fração mássica obtidos pelo MCR das reações (A) MMA000, (B) MMA010, (C) MMA080 e (D) MMA100.....	53
Figura 31. Previsão dos perfis de conversão juntamente com a fração mássica obtidos pelo MCR das reações (A) MMA040, (B) MMA050 e (C) MMA060.....	54
Figura 32. Processo de previsão da conversão para próximos experimentos - MCR.....	55
Figura 33. Previsão dos perfis de conversão de cada replicata pelo PLS das reações (A) MMA000, (B) MMA010, (C) MMA080 e (D) MMA100.....	59
Figura 34. Previsão dos perfis de conversão de cada replicata pelo PLS das reações (A) MMA040 e (B) MMA050.....	60
Figura 35. Previsão dos perfis de conversão de cada replicata pelo PLS das reações (A) MMA020, (B) MMA030, (C) MMA060 e (D) MMA070.....	61
Figura 36. Previsão dos perfis de conversão de cada replicata pelo PLS da reação MMA090.....	61
Figura 37. Previsão dos perfis de conversão com IC pelo PLS para as reações (A) MMA020, (B) MMA050, (C) MMA060, (D) MMA070 e (E) MMA090.....	63

Figura 38. Seleção dos comprimentos de onda via PLS_toolbox (A) primeira seleção e (B) segunda seleção.....	65
Figura 39. Escolha do número de variáveis latentes (A) toda região espectral, (B) primeira seleção e (C) segunda seleção.....	66
Figura 40. Experimental <i>versus</i> preditos para o modelo de predição para a composição ao longo do tempo.....	67
Figura 41. Processo de previsão da conversão para próximos experimentos - PLS.....	68
Figura 42. Forma estrutural dos meros em análise.....	70
Figura 43. Espectro de RMN para reação MMA040 com foco na região de 4,6 a 5,2 ppm.	70
Figura 44. Fração molar de MMA e predição do modelo de <i>Mayo-Lewis</i>	72
Figura 45. Qualidade de predição do modelo de <i>Mayo-Lewis</i>	73
Figura 46. Modelagem de correção do efeito gel para homopolimerização em miniemulsão do PVI.....	75
Figura 47. Modelagem de correção do efeito gel para homopolimerização em miniemulsão do MMA.....	76
Figura 48. Modelagem da conversão e composição das reações (A) MMA010, (B) MMA020, (C) MMA050, (D) MMA070, (E) MMA080 e (F) MMA090.....	77
Figura 49. Qualidade da predição do modelo fenomenológico.....	78
Figura 50. Perfil de conversão e temperatura ao longo do tempo da reação MMA020.....	98

Figura 51. Perfil de conversão e temperatura ao longo do tempo da reação MMA030.....	98
Figura 52. Perfil de conversão e temperatura ao longo do tempo da reação MMA040.....	99
Figura 53. Perfil de conversão e temperatura ao longo do tempo da reação MMA050.....	99
Figura 54. Perfil de conversão e temperatura ao longo do tempo da reação MMA070..	100
Figura 55. Perfil de conversão e temperatura ao longo do tempo da reação MMA080..	100
Figura 56. Previsão dos perfis de conversão juntamente com a fração mássica obtidos pelo MCR da reação MMA020.....	101
Figura 57. Previsão dos perfis de conversão juntamente com a fração mássica obtidos pelo MCR da reação MMA030.....	101
Figura 58. Previsão dos perfis de conversão juntamente com a fração mássica obtidos pelo MCR da reação MMA070.....	102
Figura 59. Previsão dos perfis de conversão juntamente com a fração mássica obtidos pelo MCR da reação MMA090.....	102
Figura 60. Previsão dos perfis de conversão com IC pelo PLS para reação MMA000....	103
Figura 61. Previsão dos perfis de conversão com IC pelo PLS para reação MMA010....	103
Figura 62. Previsão dos perfis de conversão com IC pelo PLS para reação MMA030....	104
Figura 63. Previsão dos perfis de conversão com IC pelo PLS para reação MMA040....	104
Figura 64. Previsão dos perfis de conversão com IC pelo PLS para reação MMA080....	105
Figura 65. Previsão dos perfis de conversão com IC pelo PLS para reação MMA100....	105
Figura 66. Saída de dados do algoritmo.....	112

Figura 67. Modelagem da copolimerização em miniemulsão para MMA030.....	125
Figura 68. Modelagem da copolimerização em miniemulsão para MMA040.....	125
Figura 69. Modelagem da copolimerização em miniemulsão para MMA060.....	126

Nomenclaturas e Símbolos

ALS – *Alternating Least Squares*

DLS - *Dynamic Light Scatterig* (Espalhamento de Luz Dinâmico)

DSC - *Differential Scannig Calorimetry* (Calorimetria Diferencial de Varredura)

GPC – *Gel Permeation Chromatography* (Cromatografia de Permeação em Gel)

HD – Hexadecano

MCR – *Multivariate Curve Resolution* (Resolução de Curva Multivariada)

MIR – *Mid Infrared* (Infravermelho Médio)

MMA – Metacrilato de Metila

NIPALS – *Non-Linear Iterative Partial Least Squares* (Mínimos Quadrados Parciais Iterativos Não Lineares)

PBO – Peróxido de Benzoíla

PLS – *Partial Leasts Squares* (Mínimos Quadrados Parciais)

PMMA – Poli(metacrilato de metila)

Poli(MMA-co-PVi) – Poli(Metacrilato de Metila-co-Pivalato de Vinila)

PPVi – Poli(Pivalato de Vinila)

PVi – Pivalato de Vinila

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

IV – Infravermelho

FT-IR – *Fourier-transform Infrared* (Infravermelho por Transformada de Fourier)

VIP – *Variable Importance in Projection*

T_g – Temperatura de Transição Vítrea

χ – Conversão

ϕ – Fração do componente

Resumo

A possibilidade de acompanhar as reações em linha e em tempo real tem despertado o interesse em diversos segmentos tecnológicos. Técnicas vibracionais têm se destacado pela facilidade de aquisição de dados e capacidade de gerar uma vasta gama de informações de processo em curtos espaços de tempo. Desta forma, este trabalho vislumbra aplicar técnicas de modelagem para descrição do comportamento da reação de copolimerização em miniemulsão entre o metacrilato de metila (MMA) e o pivalato de vinila (PVi), aliadas ao monitoramento em tempo real com a utilização de uma sonda de FT-IR para inferência da conversão dos monômeros em polímero e da composição da cadeia polimérica. Abordagens Quimiométricas foram utilizadas para o desenvolvimento de modelos de calibração e posterior validação, utilizando-se duas abordagens distintas, Resolução de Curva Multivariada (MCR – do Inglês *Multivariate Curve Resolution*) e Mínimos Quadrados Parciais (PLS – do Inglês *Partial Least Squares*). A partir da composição do copolímero obtido de ¹H-RMN, empregou-se o modelo terminal proposto por *Mayo-Lewis* para determinação das razões de reatividade do par monomérico MMA e PVi ($r_{\text{MMA}} = 18,24 \pm 2,76$ e $r_{\text{PVi}} = 0,0663 \pm 0,0549$, com $r^2 = 0,9722$). Com as equações de balanço de massa das reações, foi possível determinar os fatores de correção para as constantes de propagação ($k_{\text{p}'\text{MMA}} = k_{\text{pMMA}} + 0,59024*\chi^2 + 35,843*\chi - 535,29$ e $k_{\text{p}'\text{PVi}} = k_{\text{pPVi}}*1,83463$) e juntamente às razões de reatividade, construir um modelo teórico capaz de explicar o comportamento experimental. Os modelos de predição desenvolvidos, quimiométricos (MCR-ALS e PLS) e fenomenológico, descreveram de forma satisfatória os perfis de conversão, prevendo de forma acurada o comportamento dinâmico da reação.

Palavras-chaves: Monitoramento, copolimerização, miniemulsão, quimiometria, modelo fenomenológico e determinação de parâmetros.

Abstract

The possibility of in line reaction monitoring raised the attention of several technological fields. The use of vibrational techniques has been growing in these applications due to ease of data acquisition and simple handling, beyond of getting a huge amount of data in a little time window. In this way, this work is intended to apply modeling techniques to describe the behavior of miniemulsion methyl methacrylate (MMA) and vinyl pivalate (VPi) copolymerization associated with real time monitoring, by using a FT-IR in situ probe to infer the conversion of monomers into copolymers and copolymer chain composition. Chemometrics methods have been applied for the development of calibrations and subsequent validation methods, using two different approaches, MCR (Multivariate Curve Resolution) and PLS (Partial Least Squares). Firstly, by using copolymer composition data obtained by $^1\text{H-NMR}$ measurements, Mayo-Lewis' terminal unit effect model was applied to determine the monomer reactivity ratios ($r_{\text{MMA}} = 18,24 \pm 2,76$ and $r_{\text{VPi}} = 0,0663 \pm 0,0549$ with $r^2 = 0,9722$). In use of mass balance model, it was possible to determine the real propagation constant for both homopolymerizations, by a correction factor calculation ($k_p'_{\text{MMA}} = k_{p_{\text{MMA}}} + 0,59024*\chi^2 + 35,843*\chi - 535,29$ and $k_p'_{\text{VPi}} = k_{p_{\text{VPi}}}*1,83463$) and along reactivity ratios, a theoretical prediction model was built to explain experimental data behavior. The prediction models developed, chemometrics (MCR-ALS and PLS) and phenomenological, successfully described the conversion profiles and consequently reaction dynamic behavior.

Keywords: Monitoring, copolymerization, miniemulsion, chemometric, phenomenological model and parameters determination.

1. Capítulo I – Introdução e Objetivos

Introdução

A inclusão de técnicas de acompanhamento em tempo real vem se tornando muito comum no meio industrial e acadêmico. Tratando-se do meio industrial, é possível destacar a questão de o operador da planta ter curtas janelas de tempo para poder tomar uma decisão de atuação quando o processo é sujeito à uma perturbação. A utilização da ferramenta de monitoramento, correta, associada a um bom modelo de predição permite a avaliação acurada da situação do meio reacional em tempo real. Com associação de modelagem fenomenológica do processo, o operador tem confiança da atitude a ser tomada: manter constante ou alterar a variável de processo desejada.^[1,2]

Assim como na indústria, para o meio acadêmico é interessante ressaltar os pontos positivos da utilização do monitoramento, o baixo custo no gerenciamento dos resíduos é um deles, já que com o monitoramento em tempo real, o desperdício é minimizado durante as análises corriqueiras do laboratório. Outro ponto importante, diz respeito às técnicas de caracterização, as quais demandam um alto custo de solvente e de instrumentação, pois uma vez em que se tem um modelo a partir do monitoramento, não se faz necessária a utilização de tal técnica (como por exemplo, RMN ^1H).^[3,4]

Dessa forma, busca-se o desenvolvimento de modelos de processo capazes de fornecer ao operador, de forma segura, a ação a ser tomada na curta janela de tempo, para manter ou alterar a variável de controle desejada.^[5]

Existem diversas técnicas de monitoramento disponíveis, atualmente, que executam de forma satisfatória seu propósito, como densimetria, calorimetria, cromatografia líquida (e gasosa), viscosimetria, fluorescência e as vibracionais, tanto espectroscopia Raman quanto na região do infravermelho. O monitoramento realizado a partir das técnicas espectroscópicas vem sendo mais utilizado, por conseguirem obter uma alta gama de resultados em um curto espaço de tempo, associada ao fácil manuseio da instrumentação.^[6,7]

Tratando-se da síntese de materiais poliméricos, a utilização das técnicas vibracionais ganha destaque perante às demais. Os picos característicos das espécies monoméricas, de forma geral, podem ser identificados, mesmo em dispersões aquosas, o que é característico nos diversos tipos de reações de polimerização (solução, suspensão, emulsão, miniemulsão, entre outras). As respostas espectrais de técnicas vibracionais são satisfatórias, permitindo acompanhar de forma confiável a evolução da reação.^[8]

A seguir, na Figura 1, apresenta-se de forma resumida as etapas utilizadas para o desenvolvimento da pesquisa desde a execução das reações no laboratório até a construção dos algoritmos. Para o procedimento experimental tem-se que: a partir das reações, são obtidos os espectros e realiza-se as devidas caracterizações (conversão gravimétrica e composição via RMN ^1H).

Já para o procedimento numérico, com os espectros, os dados de conversão e composição (a partir do RMN ^1H), são construídos os modelos quimiométricos (sensores virtuais), de caráter preditivo, para obtenção das propriedades de interesse em tempo real em reações futuras.

Por fim, a partir das equações, obtidas via modelagem fenomenológica, e dos dados de composição, determina-se as razões de reatividade do monômeros e, em seguida, utiliza-se dos dados de conversão para estimação de parâmetros que permitam ao modelo fenomenológico inferir as propriedades dos polímeros nas reações de copolimerização em tempo real.

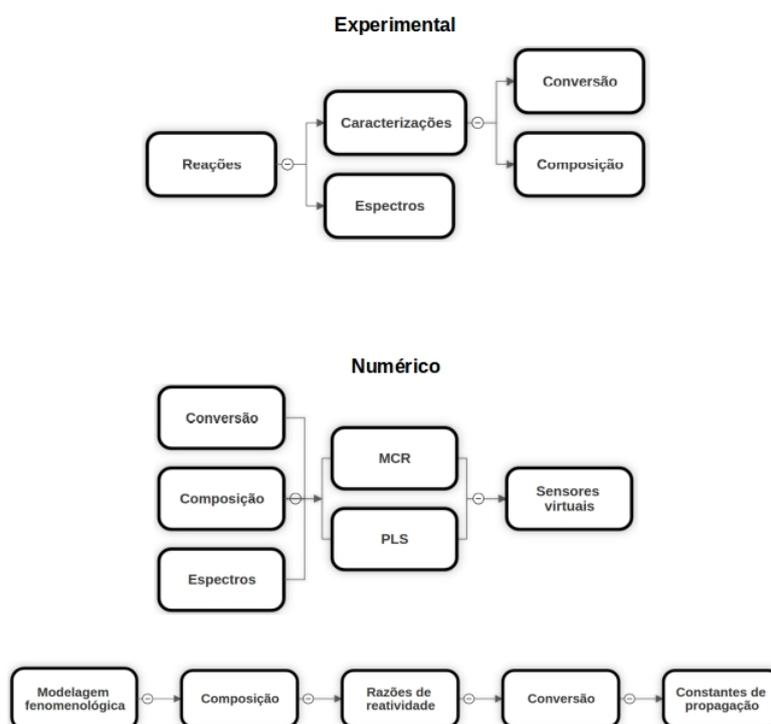


Figura 1. Diagramas simplificados das principais etapas do **i)** procedimento experimental (a cima) e **ii)** procedimento numérico (abaixo).

Objetivos

Considerando os aspectos abordados, este trabalho tem como objetivo principal, construir um modelo de predição, empregando o monitoramento de reação em tempo real, por espectroscopia na região do infravermelho médio e modelagem quimiométrica, para determinar, em tempo real, a conversão e a composição do copolímero formado a partir do metacrilato de metila e pivalato de vinila, em reações com modo de operação em batelada.

Como objetivos específicos serão dois modelos quimiométricos distintos para a modelagem empírica dos dados, baseados nas técnicas de regressão: Resolução de Curvas Multivariada (MCR, do Inglês *Multivariate Curve Resolution*) e Mínimos Quadrados Parciais (PLS, do Inglês *Partial Least Squares*).^[9,10] Além da construção do modelo quimiométrico, para determinação da situação do meio reacional em tempo real, estudos de programação computacional foram incorporados ao trabalho, a partir de modelagem fenomenológica do processo de copolimerização, para se obter, de forma introdutória, estratégias de controle em modo de operação semi-batelada.

Como forma de implementar os modelos em uma plataforma de software livre, pretende-se ainda desenvolver os modelos matemáticos para estimação dos parâmetros de interesse vinculados à modelagem fenomenológica da polimerização foram escritos em linguagem de programação *Python*.

2. Capítulo II – Revisão Bibliográfica

MECANISMO DE POLIADIÇÃO

Os polímeros podem ser diferenciados de acordo com o mecanismo de reação química. Cadeias poliméricas, formadas pela reação entre grupos funcionais, têm seus polímeros classificados como, polímeros de condensação, em que o crescimento da cadeia polimérica normalmente advém da eliminação de moléculas menores. Polímeros de adição são obtidos, de tal forma, que o crescimento das cadeias é feito pela incorporação sucessiva de moléculas monoméricas, sem a formação de moléculas menores.^[11,12,13]

A pesquisa vigente focou-se em reações de polimerizações por poliadição, tendo seu mecanismo bem definido em etapas. Primeiramente, a etapa de iniciação é caracterizada pela formação dos primeiros radicais ativos, a partir da homólise térmica do iniciador que reagirá com a espécie monomérica para formação do primeiro radical polimérico, o qual contém apenas um mero (uma unidade de repetição), como pode ser visto nas Equações 1 e 2.^[14,15,16]

Iniciação:



onde I é a quantidade de iniciador, k_D é a constante de dissociação térmica do iniciador, $R \cdot$ é o radical formado pela dissociação do iniciador, M é a quantidade de monômero, k_I é a constante cinética de iniciação e $M_1 \cdot$ é o radical polimérico formado contendo um mero.

Na etapa de propagação, o radical polimérico, formado na etapa anterior, continua reagindo com outras moléculas de monômero por adição sucessiva, obtendo-se cadeias poliméricas mais longas com o decorrer do tempo, segundo a Equação 3.^[14,15,16]

Propagação:



onde M_n é o radical polimérico contendo n meros e k_p é a constante de propagação.

O crescimento das cadeias poliméricas pode ser interrompido de acordo com duas etapas principais: **i) terminação**, normalmente representada individualmente, como terminação por desproporcionamento ou terminação por combinação, ou ainda, considerando a sinergia entre elas, dependendo do tipo de monômero empregado, e **ii) transferência de cadeia**.

A etapa de terminação por combinação decorre da reação de dois radicais poliméricos, de forma radicalar, de ambos os centros radicalares das moléculas, resultando em uma única cadeia polimérica morta, regido pela Equação 4.^[14,15,16]

Terminação por Combinação:



onde M_m é o radical polimérico contendo m meros, k_{TC} é a constante cinética de terminação por combinação e P_{n+m} é o polímero morto contendo $n+m$ meros.

Por outro lado, o crescimento da cadeia polimérica pode se cessar pelo processo de terminação por desproporcionamento, em que ocorre a transferência de um hidrogênio beta, de um dos centros radicalares, ao outro centro radicalar, culminando em duas cadeias poliméricas mortas e na cadeia que cedeu o hidrogênio beta, tem-se a presença de uma insaturação terminal, conforme Equação 5.^[14,15,16]

Terminação por Desproporcionamento:



onde k_{TD} é a constante cinética de terminação por desproporcionamento, P_n é o polímero morto contendo n meros e P_m é o polímero morto contendo m meros.

Outra maneira, em que a etapa de propagação termina, é quando se tem a transferência do centro radicalar à uma espécie qualquer no meio, podendo ser o solvente, monômero ou até mesmo impurezas, segundo Equação 6.^[14,15,16]

Transferência de Cadeia:



onde Z representa outras espécies do meio reacional como, o solvente, o próprio monômero ou impurezas, k_z é a constante cinética de terminação por transferência de cadeia e $Z \cdot$ É o radical produzido a partir da espécie Z .

Lembrando que tal radical produzido pode iniciar novamente o crescimento das cadeias, similar à Equação 2, ao reagir com uma molécula monomérica.



POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO

A polimerização em miniemulsão é um ótimo método a ser adotado quando se faz necessário a produção de partículas em escala nanométrica. Essa forma de realizar a polimerização é caracterizada pela formação um sistema heterogêneo, em que se tem uma fase orgânica dispersa numa fase aquosa, formando-se microgotas, as quais na presença de uma alta força de cisalhamento, têm seu tamanho diminuído à escala nanométrica.^[17,18,19]

Na fase contínua (fase aquosa), tem-se a água e o surfactante, o qual deve estar presente em concentrações abaixo da concentração micelar crítica (CMC) para evitar a formação de micelas, sendo o responsável pela estabilidade coloidal. O iniciador pode estar presente em ambas as fases, dependendo do seu caráter hidrofílico/hidrofóbico. Caso seja hidrofóbico, o iniciador deve estar presente na fase orgânica e se for hidrofílico na fase aquosa. A fase orgânica consiste essencialmente de monômero (ou aditivos, podendo ser cargas inorgânicas, por exemplo) e co-estabilizador (fundamental para minimizar a degradação difusional dos monômeros de gotas menores à gotas maiores, causando redução na energia livre do sistema, fenômeno conhecido como *Ostwald Ripening*).^[20,21,22]

A Figura 2 ilustra a dispersão de ambas as fases apenas com agitação magnética de baixa intensidade e a formação das microgotas, no exemplo exposto é utilizado um iniciador hidrofóbico, por isso está presente na fase orgânica

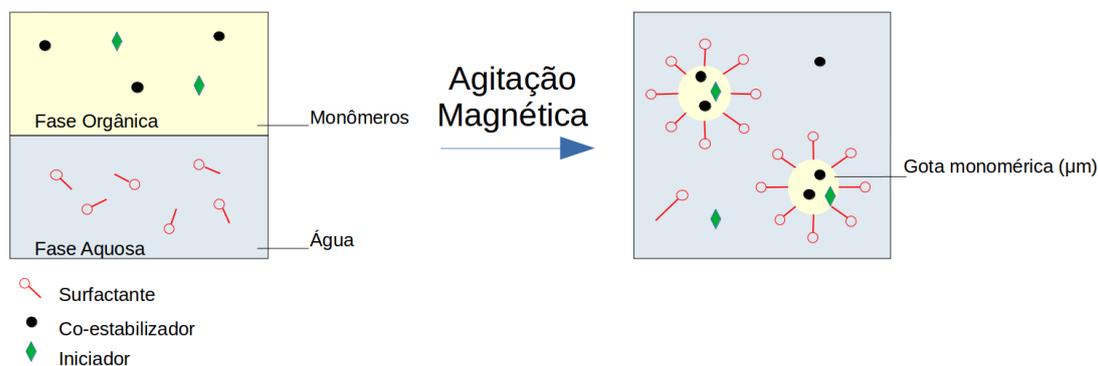


Figura 2. Dispersão da fase orgânica na fase aquosa. (Fonte: Autor)

Após a dispersão de ambas as fases, se faz necessário a exposição do sistema a altas energias de cisalhamento, como no caso da ultrassonicação. Essa fonte de cisalhamento mecânico eleva a temperatura do meio, favorecendo a reação, pela dissociação térmica do iniciador e para evitar tal comportamento, a temperatura do sistema deve ser controlada. A Figura 3 demonstra a atividade da alta energia de cisalhamento exposta ao meio.^[23,24,25]

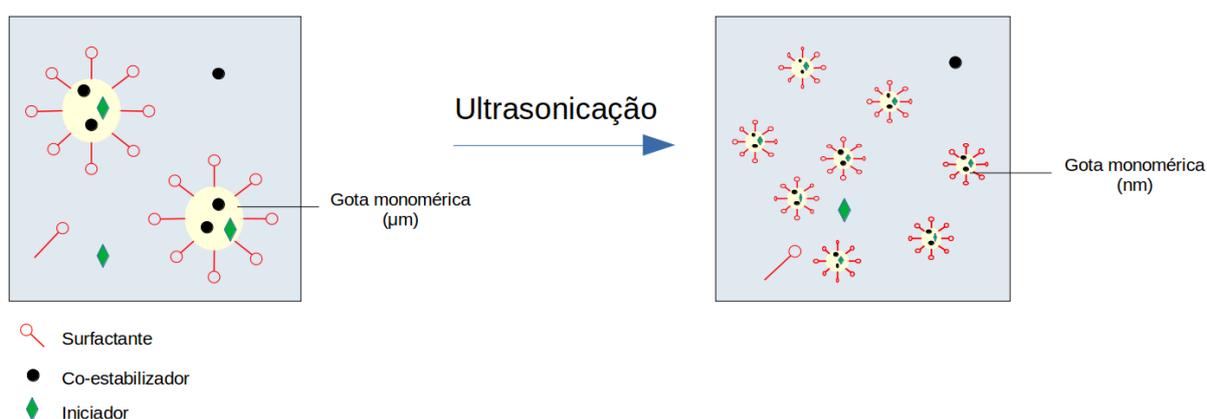


Figura 3. Meio reacional exposto à alta energia de cisalhamento. (Fonte: Autor)

A Figura 4 resume as etapas presentes durante a preparação do meio reacional, tratando-se de uma reação de polimerização em miniemulsão. Primeiramente, a preparação de ambas as fases (orgânica e aquosa) separadas, as quais são dispersas

em seguida, com formação das macrogotas, e expostas a alta energia de cisalhamento, para em fim formar as nanogotas monoméricas, dispersas na forma de um coloide de elevada estabilidade e com uma distribuição estreita de tamanho das gotas, que se comportam como nanorreatores.^[26,27,28]

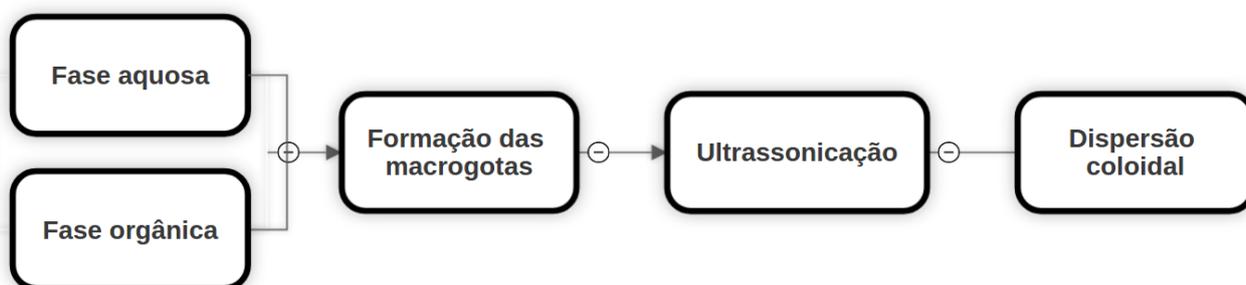


Figura 4. Diagrama simplificado do preparo da miniemulsão.

MONITORAMENTO

A incorporação de técnicas de monitoramento nos processos, tanto industriais e em escala de bancada, apresenta diversas vantagens. Análises *offline* carregam consigo alto consumo de tempo, além de vasto trabalho e gasto com insumos, para caracterizar as amostras. Com o monitoramento sendo aplicado às análises, tais prerrogativas são retiradas, pela obtenção da propriedade de interesse de forma simples e em tempo real.^[29,30]

Diversas técnicas podem ser utilizadas para a realização do monitoramento, desde técnicas espectroscópicas, até calorimetria, densimetria e condutividade. Graças a facilidade da técnica, juntamente à aquisição de uma grande gama de resultados, em um curto período de tempo, a técnica de monitoramento por análise espectroscópica foi a escolhida, para estudo e implementação no vigente trabalho. A Figura 5 ilustra a obtenção dos espectros de infravermelho ao longo do tempo de uma reação de polimerização em miniemulsão.^[31,32,33]

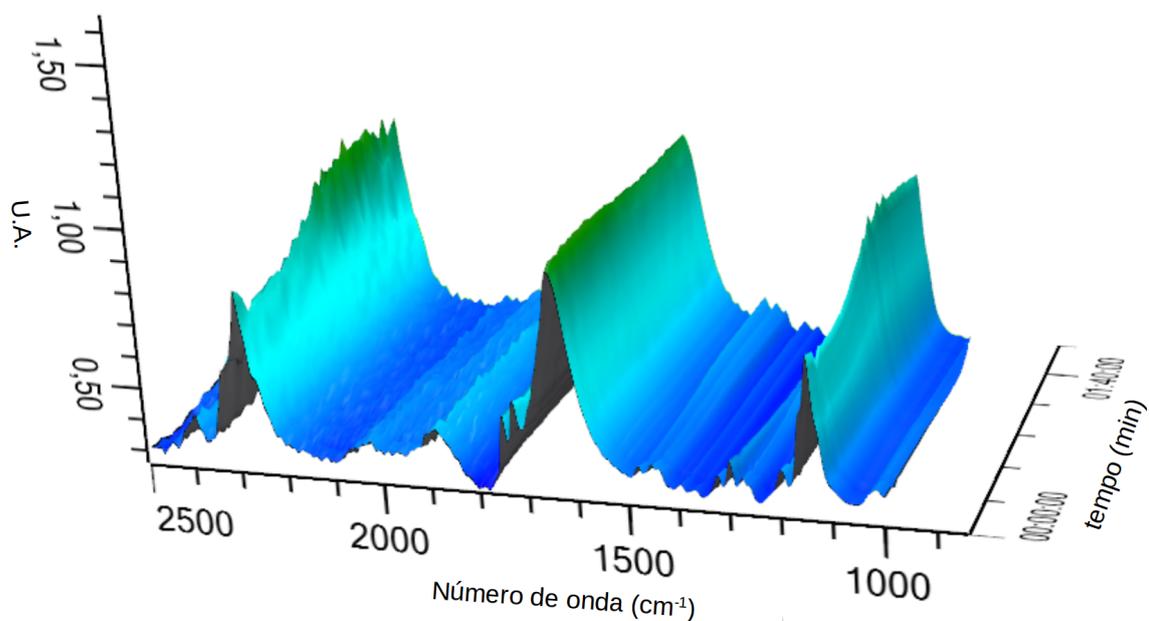


Figura 5. Espectros de infravermelho ao longo do tempo de reação.

A espectroscopia no infravermelho é muito versátil, podendo ser utilizada desde reações de polimerização até reações comumente utilizadas em indústrias farmacêuticas. A partir dos espectros obtidos pela sonda de infravermelho, se faz necessário o tratamento matemático dos mesmos para correlação com os dados laboratoriais das propriedades alvo.^[34,35]

No âmbito da química, análises estatísticas e matemáticas associadas a dados experimentais e de processos são amplamente conhecidos como Quimiometria. Os métodos de calibração de modelo, por Quimiometria, podem ser univariado ou multivariado, como por exemplo, no caso do Infravermelho médio (MIR, do inglês *Mid Infrared*), em que se utiliza um intervalo específico ou até mesmo o espectro inteiro.^[36,37]

Partindo-se do modelo multivariado, nesse trabalho foram construídos modelos de calibração tanto por Resolução de Curvas Multivariada (MCR, do inglês *Multivariate Curve Resolution*) quanto por Mínimos Quadrados Parciais (PLS, do inglês *Partial Least Squares*).

Antes de desenvolver o modelo de calibração, é necessário ressaltar a importância do pré-processamento dos espectros obtidos pela sonda, para melhor acurácia do modelo. Além disso, a partir dos espectros brutos, pode ser discutido a seleção dos

números de onda a serem utilizados, devido desde limitações experimentais, até mesmo à região de maior diferença espectral ao longo do tempo.^[38,39]

Uma ferramenta matemática interessante para aplicação em estudos espectrais é a normalização via SNV (*Standard Normal Variate*). Essa ferramenta é amplamente utilizada para minimizar efeitos não desejados, causados pelo espalhamento de luz associado ao tamanho das partículas, em técnicas espectroscópicas. Pode-se utilizar, de tal tratamento matemático, para realizar correção de linha de base dos espectros, centrando-os em um valor médio e os colocando em uma mesma escala, pela divisão de seu respectivo desvio padrão. A Equação 8 representa a expressão utilizada para normalização via SNV.^[40,41]

$$x_{i,j}^{SNV} = \frac{(x_{i,j} - \bar{x}_i)}{\sqrt{\frac{\sum_{j=1}^p (x_{i,j} - \bar{x}_i)^2}{p-1}}} \quad (8)$$

onde $x_{i,j}^{SNV}$ é o elemento do espectro transformado, $x_{i,j}$ é o elemento original correspondente ao espectro i do comprimento de onda j , \bar{x}_i é a média do espectro i e p é o número de comprimentos de onda do espectro.

RESOLUÇÃO DE CURVA MULTIVARIADA (*MULTIVARIATE CURVE RESOLUTION - MCR-ALS*)

MCR-ALS é uma técnica quimiométrica versátil, capaz de decompor uma matriz de dados, contendo inúmeros espectros, de espécies sobrepostas, e obter ao final, os espectros e a contribuição, para cada componente, de forma individual. A abordagem matemática do MCR-ALS ($\mathbf{D} = \mathbf{CS}^T + \mathbf{E}$) consiste, de uma extensão da Lei de Lambert-Beer ($A = \epsilon cl$, sendo A : absorvância, ϵ : absorvância molar, c : concentração e l : caminho óptico), para análises multivariadas, em que se tem a matriz de dados, sendo decomposta, como pode ser visto na Figura 6, em que \mathbf{D} está associado à matriz com os espectros (brutos ou pré-processados, dependendo da necessidade) – em que, se aplicando às análises por MIR, as linhas contêm as amostras e as colunas os números de

onda, **C** aos valores de intensidade de cada espécie ao longo do tempo, **S^T** aos espectros de cada componente e **E** aos erros associados.^[42,43]

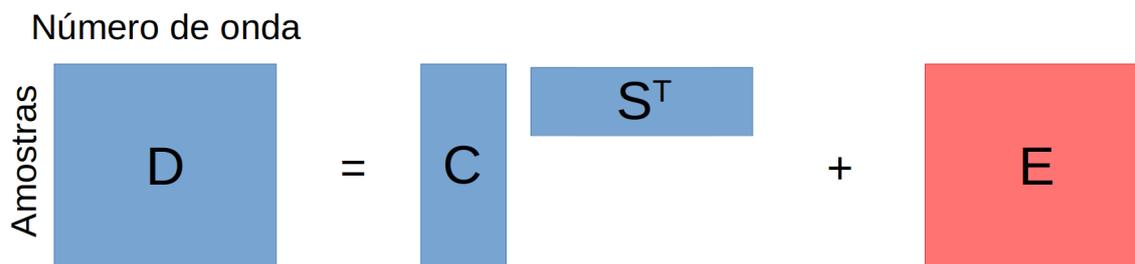


Figura 6. Decomposição pelo MCR-ALS.

O pacote computacional utilizado neste trabalho (MCR-ALS 2.0), permite realizar algumas restrições durante o processo iterativo, podendo-se escolher, aplicar essas operações somente aos espectros, somente para as intensidades relativas ou para ambos. Figura 7 apresenta o efeito de cada uma, em que.^[44,45]

- A incorporação da não negatividade aos cálculos resulta, na não obtenção de valores negativos nos resultados.
- Adicionando-se unimodalidade, o algoritmo interpreta que os dados apresentam apenas um pico (uma moda).
- A presença da aproximação por balanço de massa fornece, ao algoritmo, a informação, de que a soma das intensidades de todas as componentes, tem de ser igual a uma constante.
- A opção de restrições de igualdade atribuí, à variável desejada, valores fixos, os quais o algoritmo não altera ao longo do cálculo.
- A de modelagem, em que, se pode adicionar ao algoritmo, uma expressão, que defina os dados, com caráter físico-químico, para obtenção de perfis mais suaves.

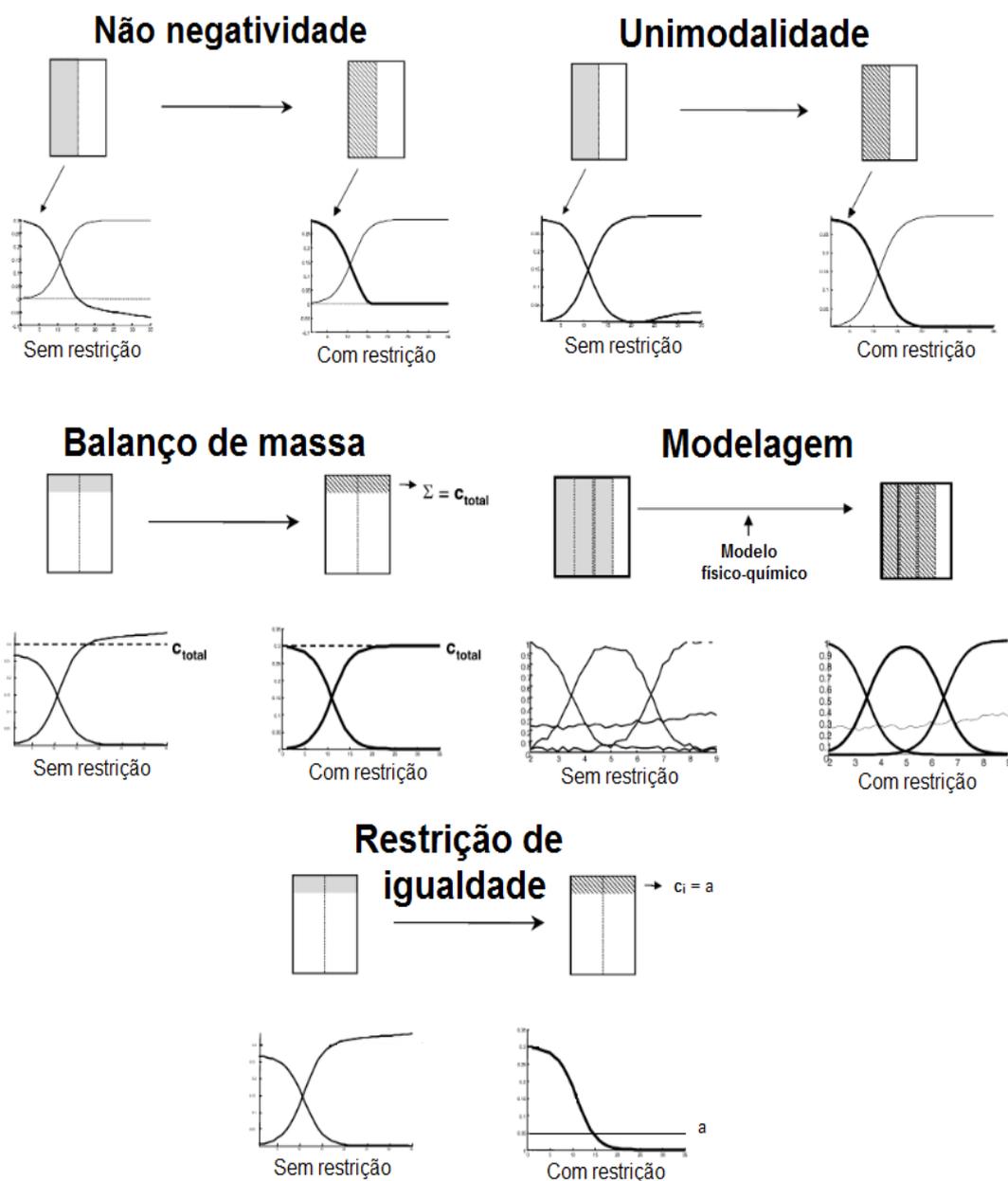


Figura 7. Aproximações iterativas. (Fonte: DE JUAN^[44], adaptado)

A fim de se obter um modelo de predição, robusto o bastante, para se determinar a composição do meio reacional, em tempo real, para qualquer alimentação de monômero, se faz necessário o uso do MCR-ALS, para modelar dados obtidos para diferentes composições reacionais. Ao se utilizar mais de uma reação, para calibração do modelo, como no caso, de várias replicas, logo, mais de uma matriz espectral \mathbf{D} , o MCR-ALS é executado com matrizes em série, na direção da coluna, conforme Figura 8. Esse tipo de abordagem é útil quando se trata de diferentes reações para as mesmas componentes e

tem a vantagem de diminuir a ambiguidade dos resultados pela utilização de mais dados, deixando a informação das multicomponentes mais rica.^[46,47]

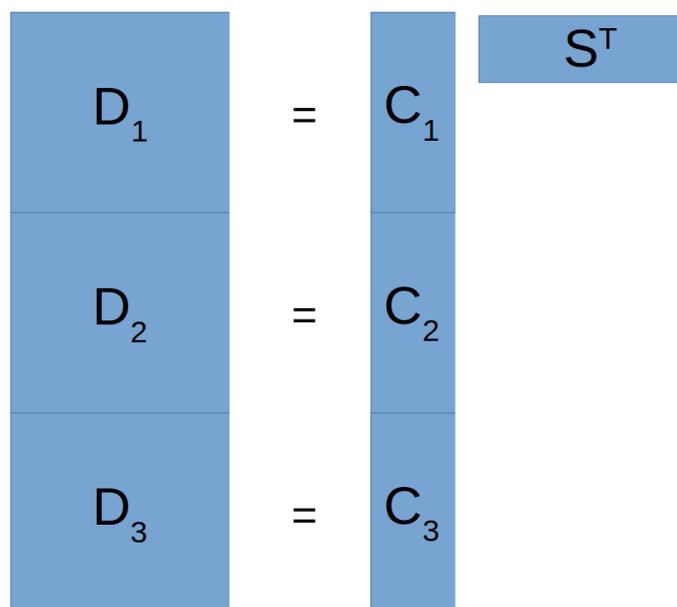


Figura 8. MCR-ALS composto na direção da coluna.

O algoritmo do MCR-ALS funciona de acordo com a Figura 9. A primeira etapa é com relação a obtenção de uma estimativa inicial para os perfis espectrais. Logo após, faz-se o cálculo dos perfis de intensidade de acordo com o algoritmo de mínimos quadrados alternantes (ALS, do inglês *Alternating Least Squares*). Com o valor obtido, calcula-se novamente os espectros, e em seguida, é calculada a estimativa da matriz D e a compara com os valores experimentais da matriz de dados original. Caso a diferença entre duas iterações consecutivas do algoritmo seja inferior ao erro, um valor determinado (geralmente 0,1%) , obtém-se os valores estimados de C e S para análise, do contrário, o algoritmo executa uma nova iteração, substituindo as estimativas iniciais pelas novas soluções obtidas de C e S . Esse processo iterativo se repete, até atingir o critério de convergência ou número de iterações máxima, ambos definidos pelo usuário.^[48,49]

Uma vez obtida a conversão e em posse da matriz C , a qual contém as intensidades relativas de cada espécie, se faz necessário uma calibração com os dados obtidos experimentalmente, para recuperar a propriedade de interesse, no caso, a conversão.

Os índices presentes na Figura 9 o , x , T , $+$, i , e ϵ significam respectivamente, valor inicial, variável de cálculo, matriz transposta, matriz inversa, cálculo iterativo e valor de erro definido para critério de convergência e fim das iterações.

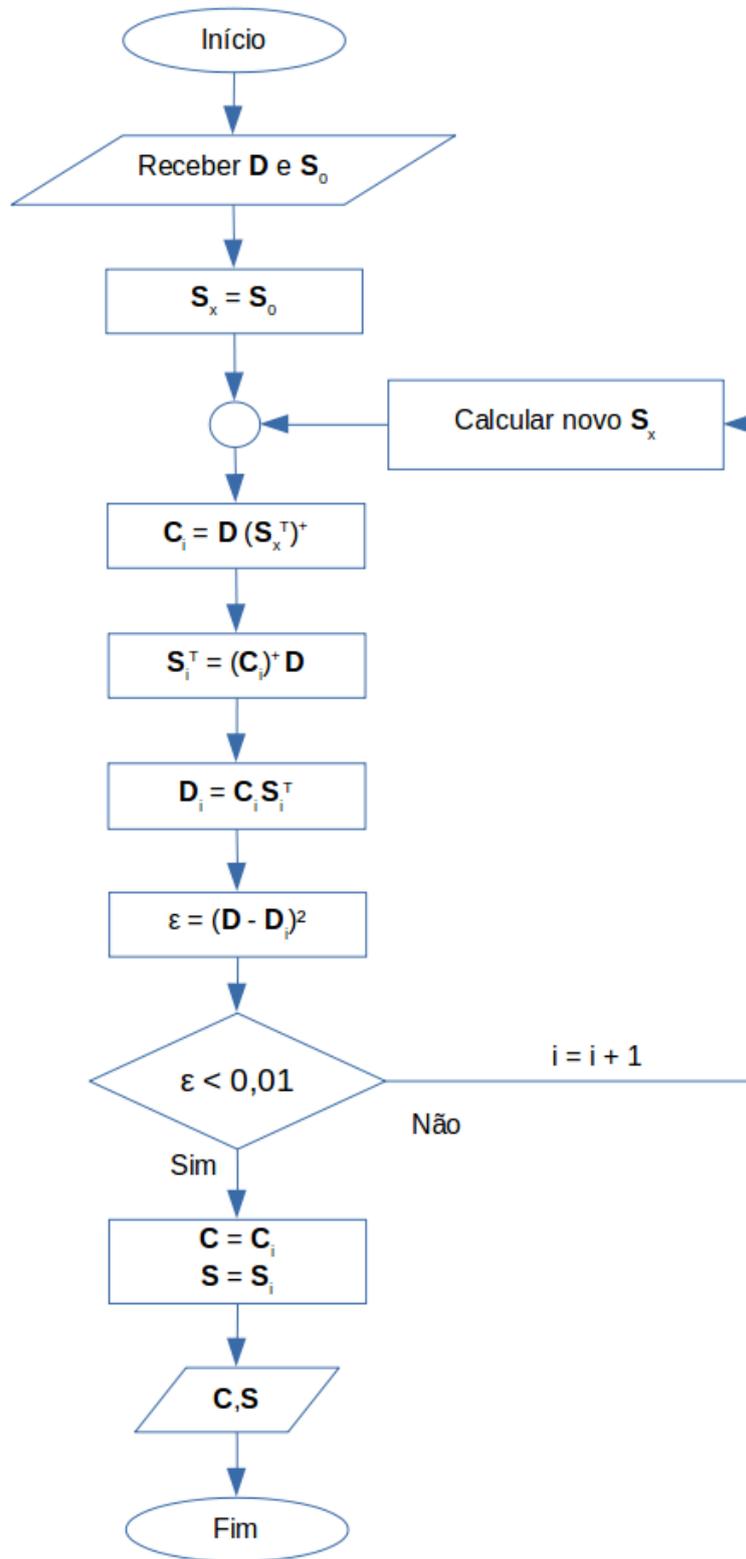


Figura 9. Diagrama de blocos para o MCR-ALS.^[47]

REGRESSÃO POR MÍNIMOS QUADRADOS PARCIAIS (*PARTIAL LEAST SQUARES - PLS*)

Diferentemente da análise pelo MCR, em que se utiliza apenas os dados espectrais, na etapa de modelagem, o PLS utiliza tanto os dados espectrais como os valores de referência da variável de interesse. Dessa forma, essa ferramenta decompõe as matrizes de dados (\mathbf{X} e \mathbf{Y}) em matrizes de escores (\mathbf{T} e \mathbf{U} , respectivamente) e de pesos (\mathbf{P}^T e \mathbf{Q}^T , respectivamente) e ambas decomposições são correlacionadas entre si pela matriz \mathbf{W} , a fim de obter resultados em que se tenha a maior covariância possível entre \mathbf{X} e \mathbf{Y} .^[50,51]

O algoritmo NIPALS (Mínimos Quadrados Parciais Iterativos Não Lineares, do Inglês *Non-Linear Iterative Partial Least Squares*) é um dos mais empregados para a determinação dos parâmetros do modelo. Na Figura 10, é apresentado o diagrama de blocos para estimativa dos parâmetros do PLS via NIPALS, em que primeiro é fornecido ao algoritmo \mathbf{X} e \mathbf{Y} , em seguida uma série de cálculos são feitos para determinação dos escores e pesos, o algoritmo se encerra após obtenção de todas as variáveis latentes desejadas.^[52,53]

Os índices presentes na Figura 10 T e $*$ significam matriz transposta e nova variável obtida durante o cálculo iterativo.

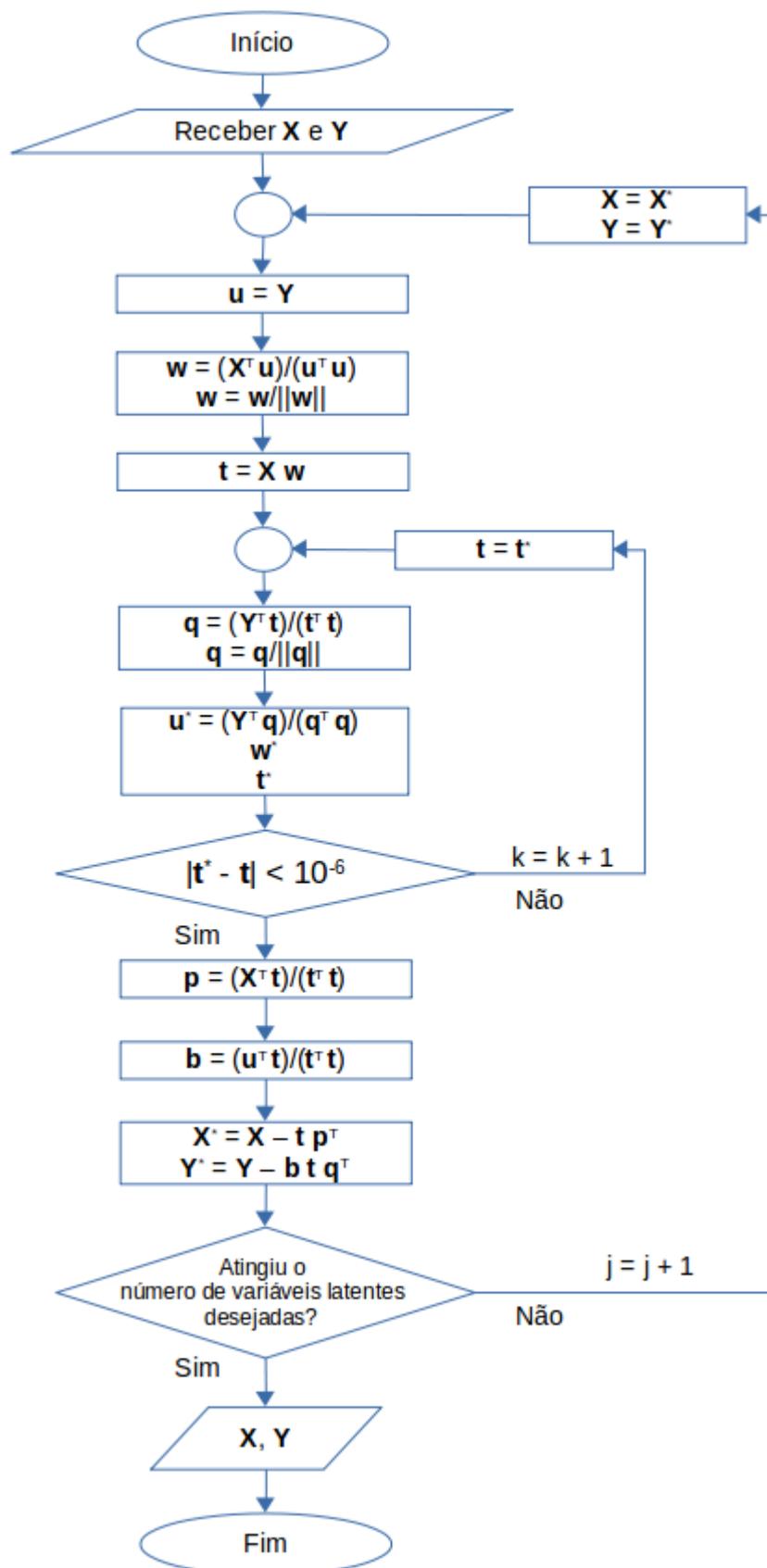


Figura 10. Diagrama de blocos para o PLS.^[52]

Para melhor entendimento da técnica de PLS, podemos observar a Figura 11, a seguir, em que temos uma breve comparação entre o PCA e o PLS. Tem-se as relações externas do PLS (identificadas, na Figura 10, como: $\mathbf{q} = (\mathbf{Y}^T \mathbf{t}) / (\mathbf{t}^T \mathbf{t})$ e $\mathbf{p} = (\mathbf{X}^T \mathbf{t}) / (\mathbf{t}^T \mathbf{t})$, para Y e X, respectivamente; agindo de forma a encontrar a melhor variância das variáveis X e Y, independentemente. Enquanto que a relação interna do PLS (identificadas, na Figura 10, como: $\mathbf{b} = (\mathbf{u}^T \mathbf{t}) / (\mathbf{t}^T \mathbf{t})$), tem por função maximizar a covariância entre X e Y.^[54]

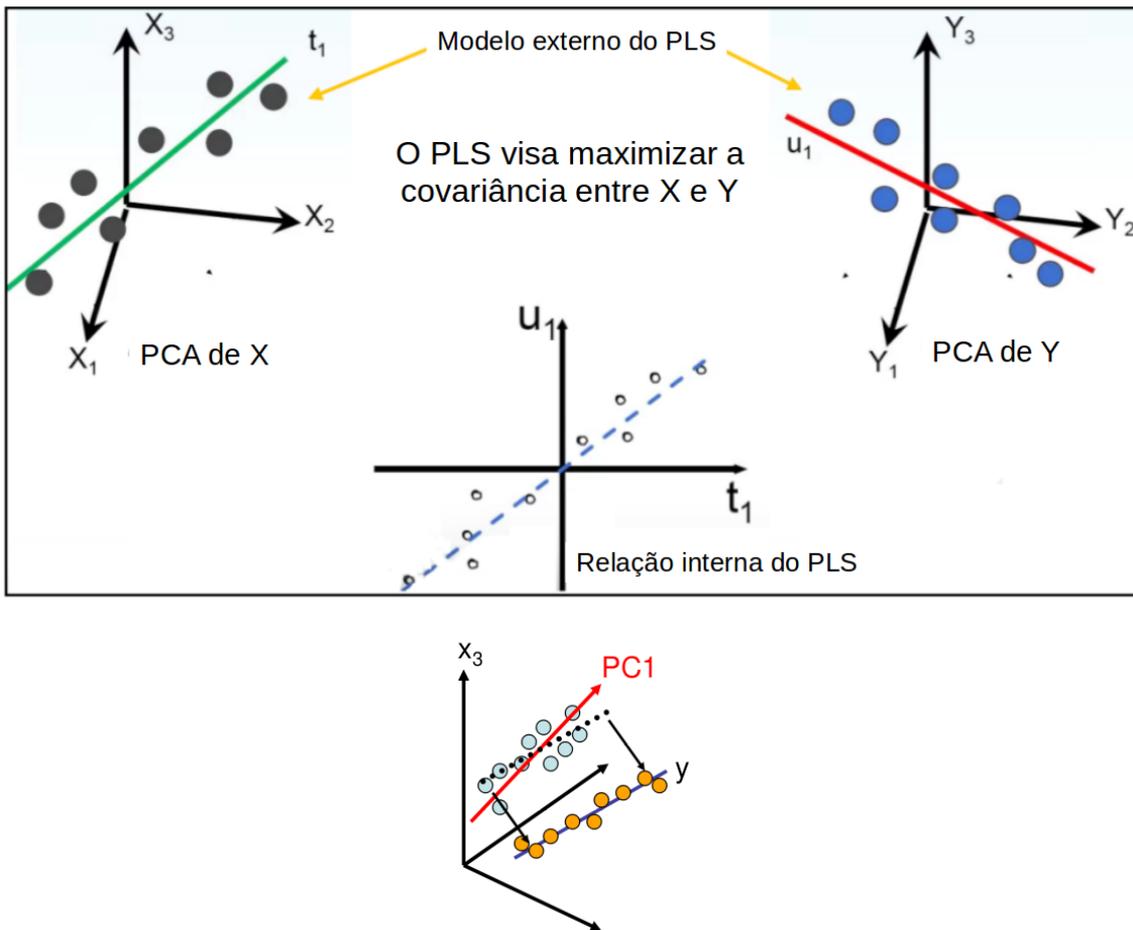


Figura 11. Relação PCA e PLS. (Fonte: HARROU, F. SUN e colaboradores).^[54]

Interessante ressaltar que a escolha do número de variáveis latentes para cada análise é uma etapa muito importante da modelagem, pois a definição errada desse parâmetro pode levar a elevados erros na estimativa das propriedades de interesse (*underfit*) ou sobreajuste dos dados (*overfitting*). Para tal é utilizada a técnica de validação cruzada e escolhe-se o menor número de variáveis latentes, suficientemente capazes de

explicar a máxima variância dos dados sem causar sobreajuste. Na Figura 12, é possível observar a evolução do erro de calibração e erro de validação cruzada com incremento do número de variáveis latentes. A partir de um momento é observado um comportamento assintótico, em que, a inserção de mais variáveis latentes não representam um ganho significativo na variância explicada, e assim, determina-se quantas variáveis latentes serão utilizadas no modelo.

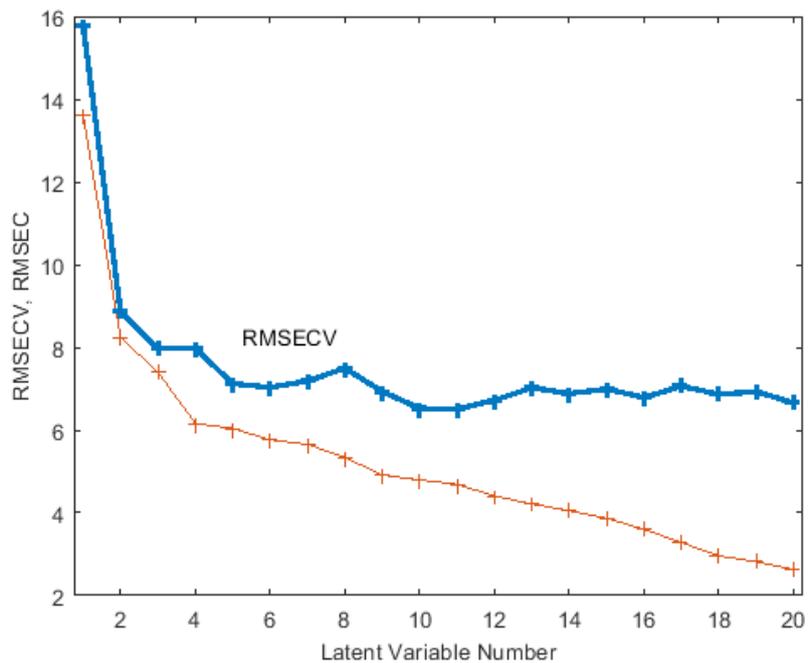


Figura 12. Evolução do erro de calibração (em laranja) e validação cruzada (em azul) com incremento do número de Variáveis Latentes.

3. Capítulo III – Procedimiento Experimental

REAGENTES

Os reagentes utilizados, para as sínteses, foram: água destilada, dodecil lauril éter (90% de pureza, Reagen), pivalato de vinila (pureza de 99%, Sigma-Aldrich), metacrilato de metila (pureza de 99%, Sigma-Aldrich), hexadecano (99% de pureza, Sigma-Aldrich) e peróxido de benzoíla (75% de pureza, Sigma-Aldrich).

REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO

A Tabela 1, a seguir, indica o percentual dos monômeros utilizado, em cada condição reacional, além, de expressar os códigos utilizados, para denominar cada reação.

Tabela 1. Quantidades de cada monômero.

Reação	%MMA	%PVi
MMA000	0	100
MMA010	10	90
MMA020	20	80
MMA030	30	70
MMA040	40	60
MMA050	50	50
MMA060	60	40
MMA070	70	30
MMA080	80	20
MMA090	90	10
MMA100	100	0

Para o preparo das miniemulsões, a fase aquosa foi feita com água destilada e dodecil lauril éter (surfactante) e homogeneizada, em agitação magnética de 300 rpm, assim como a fase orgânica, a qual foi constituída de peróxido de benzoíla (iniciador), hexadecano (coestabilizador) e os monômeros de interesse (metacrilato de metila e pivalato de vinila nas devidas proporções). As quantidades teóricas de cada reagente estão indicadas na Tabela 2.

Tabela 2. Quantidades teóricas de cada reagente.

	Reagente	Quantidades	Pureza	Fabricante
Fase aquosa	Água	80% do total	-	-
	Dodecil Lauril Éter	< [CMC]	90%	Reagen
	Monômeros	20% do total	99%	Sigma-Aldrich
Fase orgânica	Hexadecano	4% da fase orgânica	99%	Sigma-Aldrich
	Peróxido de Benzoíla	2% da fase orgânica	75%	Sigma-Aldrich

Após completa homogeneização, de ambas as fases, por agitação magnética de baixa intensidade, adicionou-se a fase orgânica à fase aquosa e deixou sob agitação magnética de 300 rpm, em seguida, o meio reacional foi submetido a um sistema ultrassônico, sob 70% de amplitude com 750 W de potência, em banho de gelo, durante um minuto.

Com o meio reacional pronto, o mesmo foi inserido na Unidade Experimental A, demonstrado na Figura 13, sob agitação moderada e banho térmico de óleo a 110 °C, com temperatura do meio controlada, ajustada para 85 °C. O aparato instrumental utilizado foi constituído dos seguintes itens: sonda de infravermelho (ReactIR 15 *Mettler Toledo*), condensador de vidro (encaixe 24/40), termômetro de mercúrio, balão tritubular de 250 mL (bocais 24/40, no bocal à direita: a sonda de IV; no meio: o condensador e à esquerda: o termômetro e local de retirada de alíquota com pipeta de vidro), placa de aquecimento com agitação magnética (IKA), banho de óleo de silicone.

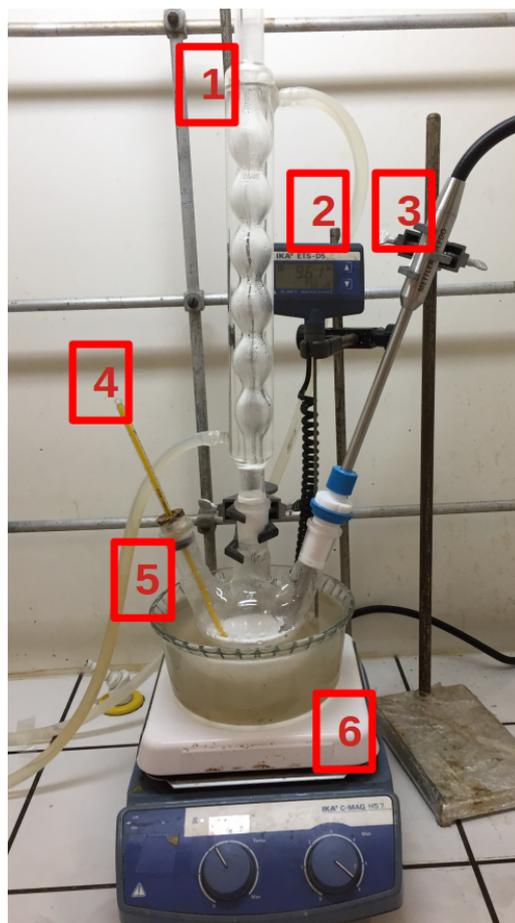


Figura 13. Unidade experimental A, componentes: (1) condensador, (2) termostato - banho de óleo, (3) sonda FT-IR, (4) Termômetro - meio reacional, (5) banho de óleo e (6) placa de aquecimento e agitação magnética.

Durante a síntese, foram retiradas alíquotas, a fim de acompanhar o perfil cinético. Ao total fez-se mais de 60 reações, uma vez que era necessário determinar, primeiramente, os tempos ideais de coleta para cada composição, por conta da limitação do volume do meio de reação, possibilitando apenas a retirada de, no máximo, sete alíquotas por reação. Das 60 reações, apenas 33 foram utilizadas para análises futuras por se enquadrarem no quesito de terem ótimos perfis cinéticos. Essas 33 reações correspondem aos 11 meios reacionais indicados na Tabela 1, todas realizadas em triplicata.

Para cada síntese era necessário esperar duas horas de estabilização da sonda de IV, para início da coleta dos espectros, sendo que, os tempos de reação variaram entre os 11 meios reacionais, desde 45 minutos, sendo a condição mais rápida, até duas horas, a mais longa.

As quantidades reais, de cada reagente, utilizadas para as 33 reações estão dispostas na Tabela 2, no Apêndice A, assim como a Tabela 3, que contém as quantidades reais para as demais reações, que não se enquadraram para análises futuras. Seja por algum problema durante a execução da síntese ou por não apresentar um perfil cinético adequado, essas reações foram descartadas para as caracterizações.

CARACTERIZAÇÕES

Os valores de referência, para a conversão da reação de monômero a polímero, foram obtidos pelo método gravimétrico, em que se transferiu alíquotas de 2,0 mL do meio reacional para cápsulas metálicas, contendo solução, de concentração 2,0 ppm, de inibidor (hidroquinona) e foram colocadas, na estufa a 50 °C, durante 24 horas para secagem do material, restando assim apenas o polímero. Em seguida, foi realizada a pesagem do mesmo, em uma balança com precisão de 0,0001 g. Os dados de conversão gravimétrica apresentados foram calculados com base na Equação 9.

$$\chi = \frac{M_{\text{Alíquotaseca}}}{M_{\text{Alíquota}} \phi_{\text{FaseOrgânica}}} \cdot 100\% \quad (9)$$

Para as análises de RMN ¹H foram feitas duas rodadas de caracterizações. Na primeira delas, com intuito de se utilizar os dados para determinação das razões de reatividade, foram ao total, 27 análises, cujas amostras eram, a primeira alíquota retirada de cada reação de copolimerização (MMA010, MMA020, MMA030, MMA040, MMA050, MMA060, MMA070, MMA080 e MMA090), totalizando 9 reações, mas foram utilizadas amostras de todas as replicatas, totalizando as 27 amostras.

No segundo momento, agora para utilização dos dados para realizar a calibração do modelo para predição de composição ao longo do tempo de reação. Foram feitas ao total 57 análises, utilizando agora, apenas 1 replica de cada reação de copolimerização, mas para alíquotas retiradas para todos os tempos de reação, não somente as primeiras como na primeira rodada.

O procedimento foi realizado com utilização do RMN de 600 MHz (Magneto Ascend 600, Bruker), equipado com sonda para utilizar tubos de RMN de 5 mm, em que se inseriu 15 mg de amostra solubilizada em 0,5 mL de clorofórmio deuterado (CDCl_3), com TMS de referência a 25 °C. O equipamento se encontra na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de Brasília.

4. Capítulo IV – Procedimiento Numérico

MULTIVARIATE CURVE RESOLUTION (MCR-ALS)

Para as análises quimiométricas, foi utilizado o *software* Matlab, versão 2018^a, e o pacote MCR-ALS Toolbox (versão 2.0), desenvolvido e disponibilizado pelo grupo do professor Romà Tauler, obtido do endereço eletrônico: <https://mcrals.wordpress.com/download/mcr-als-2-0-toolbox/>.^[55] Os espectros obtidos pela sonda foram pré-processados de três maneiras, a fim de verificar qual pré-processamento poderia fornecer os melhores resultados. Testou-se, correção de linha de base por SNV, 1^a derivada e a combinação de ambos. Além do pré-processamento, foram feitas duas seleções de comprimentos de onda, na região de 1500 cm⁻¹ a 1050 cm⁻¹, e 1500 cm⁻¹ a 1140 cm⁻¹, que contêm as regiões das bandas características dos monômeros e produto formado.

A primeira rodada de cálculos foi feita com cada uma das composições, de forma individual, dessa forma, os critérios de cálculo utilizados foram otimizados, inicialmente, para cada reação. Nos extremos, para as homopolimerizações (MMA000 e MMA100), utilizou-se como estimativa inicial, os espectros das componentes puras obtidas pela ferramenta do MCR-ALS Toolbox, admitindo um percentual de ruído nos dados de 10%. Adotou-se não negatividade, unimodalidade e restrição de balanço de massa (a soma das componentes ajustadas no modelo não pode ultrapassar 100%) e número máximo de iterações, igual a 50, com parâmetro de convergência de 0,1%, determinando os perfis cinéticos e os espectros para as componentes das homopolimerizações.

Para as demais composições, utilizou-se dos resultados obtidos nas desconvoluções anteriores (os espectros tanto dos reagentes quanto dos produtos) como estimativas iniciais para os cálculos, utilizou-se novamente, como restrições: não negatividade e unimodalidade para os perfis de cinéticos; e fixou-se os espectros dos reagentes aos já encontrados pelas homopolimerizações (MMA000 e MMA100), utilizou-

se também, número máximo de iterações igual a 50, com parâmetro de convergência de 0,1%, para determinar os perfis cinéticos, das 4 componentes e os espectros dos produtos.

A Figura 14 ilustra o procedimento aplicado. Em azul, entende-se como a etapa de cálculo realizada para os extremos (as homopolimerizações MMA000 e MMA100), a matriz **D** é referente aos espectros obtidos experimentalmente, **C** aos perfis cinéticos e **S** aos espectros obtidos para as componentes. Em verde, foi o procedimento aplicado para as copolimerizações, em que se fixou os espectros dos reagentes aos obtidos anteriormente.

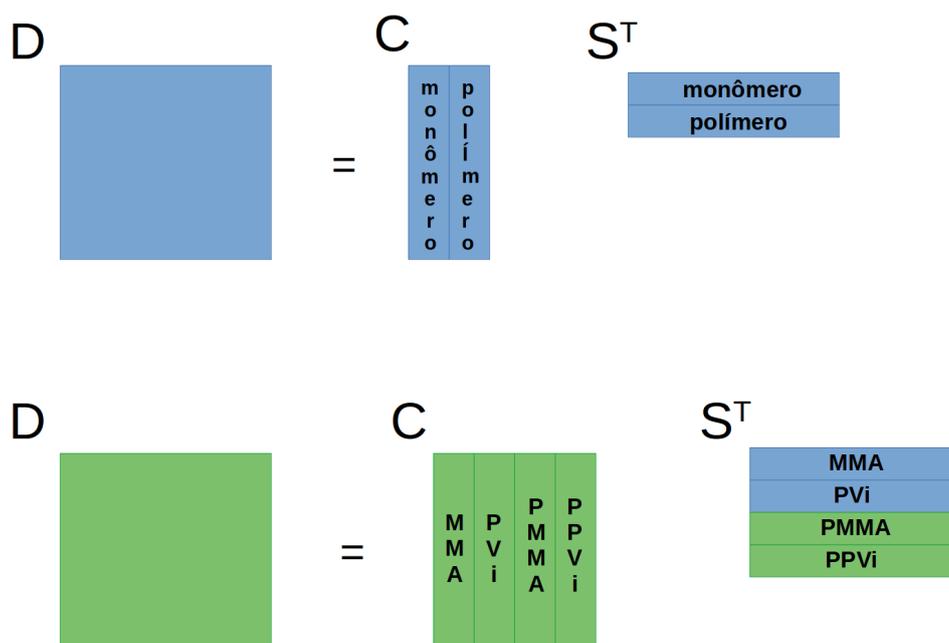


Figura 14. (superior) Procedimento realizado via MCR para as homopolimerizações e **(inferior)** para as copolimerizações.

Na segunda rodada de cálculo, fez-se a decomposição com mais de uma reação, de forma simultânea, visando, obter parâmetros que permitissem construir uma equação, para estimar a conversão da reação. Nesse caso, selecionou-se cinco das 11 reações (MMA000, MMA020, MMA050, MMA080 e MMA100). Utilizou-se, novamente, como

estimativa inicial os espectros das componentes puras, obtidas pela ferramenta do MCR-ALS Toolbox, com ruído de 10%, adotou-se como restrições, não negatividade e unimodalidade para os perfis de concentração, com número máximo de iterações de 50, com critério de convergência de 0,1%.

Obtido os espectros dos reagentes e dos produtos, a partir da desconvolução com as cinco composições, fez-se então, a previsão para as demais da seguinte forma: utilizou-se os espectros obtidos, anteriormente, como estimativa inicial, adotou-se não negatividade e unimodalidade, para os perfis cinéticos e fixou-se os espectros, dos reagentes e dos produtos, aos encontrados na fase de calibração.

A Figura 15, demonstra o procedimento realizado. Em azul tem-se a desconvolução para as cinco matrizes e em verde a previsão dos perfis cinéticos e espectros dos produtos das demais composições. A matriz **D** refere-se aos espectros experimentais, **C** aos perfis cinéticos e **S** aos espectros.

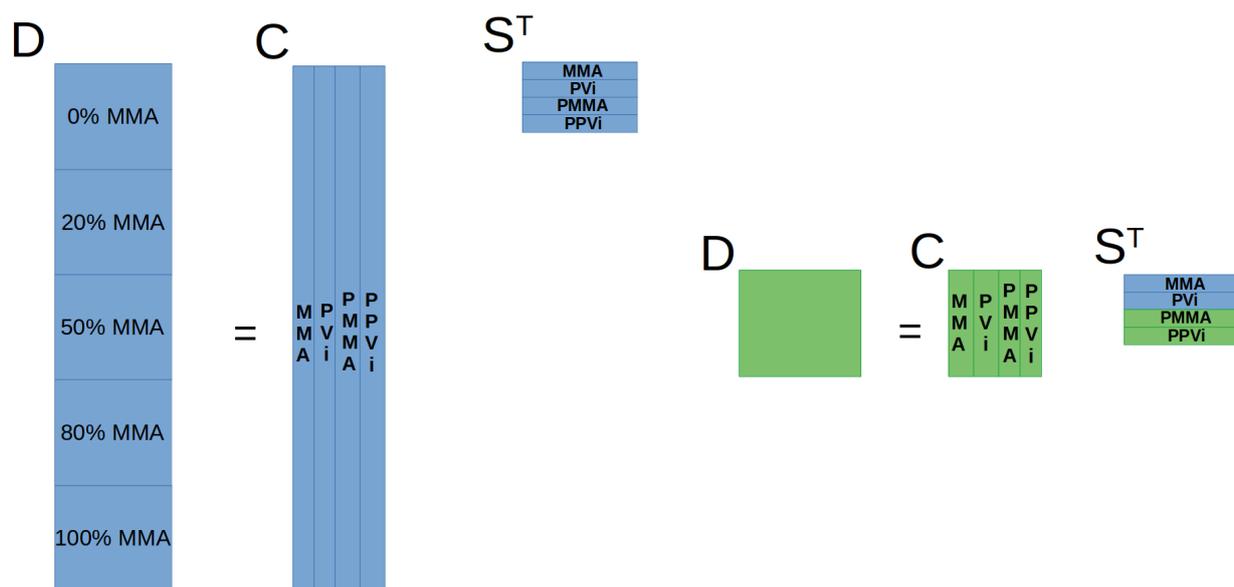


Figura 15. (esquerda) desconvolução das cinco composições e **(direita)** procedimento de previsão das outras composições.

PARTIAL LEAST SQUARES (PLS)

Com a utilização do PLS, foram feitas duas calibrações. Primeiramente, para determinação de um modelo preditivo para a conversão e, em seguida, para determinar a composição. O método de análise teve algumas alterações de um para o outro.

Para realização dos cálculos, do modelo PLS, utilizou-se do mesmo pré-processamento, com correção de linha de base, por SNV, e seleção de número de onda, na região de 1500 cm^{-1} a 1140 cm^{-1} . Também foi utilizado, nessa etapa, o Matlab (versão 2018a), e o pacote PLS_toolbox (versão 8.0).

Para construção do modelo de predição para a composição, partiu-se do pressuposto, das análises já elucidadas pelo MCR. Então, para o PLS já foi feita a calibração do modelo com as reações: MMA000, MMA020, MMA050, MMA080 e MMA100. A escolha do número de variáveis latentes foi realizada por validação cruzada. Os dados das demais reações foram reservados para etapa de validação do método.

A calibração do método, por PLS, apenas necessita dos espectros do meio reacional, para os tempos de reação, que se tem os valores experimentais de referência, o mesmo é levado em consideração para etapa de validação. Uma vez calibrado, o modelo é capaz de analisar os espectros de todos os tempos de reação, para estimar a conversão ao longo de todo tempo da reação.

Para a composição, seguiu-se o mesmo raciocínio da etapa anterior, mas não se obteve resultados satisfatórios, então foi pensado adotar outra maneira de conduzir as análises. Dessa forma, foi utilizada uma ferramenta, do *software* Matlab, em que, a escolha das reações que irão compor o grupo de calibração e validação é realizada com base no algoritmo de Kennard-Stone. O uso desse algoritmo maximiza a distribuição uniforme entre as reações, assegurando maior representatividade no grupo de dados para calibração.^[56]

Outra alteração realizada para melhoria do cálculo, foi a utilização de uma ferramenta do PLS_toolbox, chamada de *VIP Scores (Variable Importance in Projection)* em que se determina quais comprimentos de onda são mais impactantes, reduzindo o número de variáveis para análise, com base em sua importância, nos modelos de PLS, ao longo do tempo de reação. Diferentemente de como foi feito anteriormente, para a conversão, tanto para o MCR quanto para o PLS, em que, realizando a escolha apenas

pela região espectral, com presença dos picos característicos, dos monômeros era suficiente.^[57]

DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS (MODELAGEM FENOMENOLÓGICA)

Para a determinação dos parâmetros de razão de reatividade, r_1 e r_2 , utilizou-se os dados de composição polimérica, obtidos a partir dos espectros de RMN de ^1H das primeiras alíquotas, de cada copolimerização, segundo a Equação 10. Neste tipo de determinação, é crucial a utilização de dados, em que a conversão seja, preferencialmente, abaixo de 10%, (podendo ao máximo chegar a 20%), de forma que a razão de reatividade, do par monomérico, seja determinada, em condições reacionais, que privilegiem a etapa de propagação.

$$X_{MMA} = \frac{N_{PVi} I_{MMA}}{N_{PVi} I_{MMA} + N_{MMA} I_{PVi}} \quad (10)$$

em que N , refere-se ao número de hidrogênios, correspondentes aos picos, e I aos valores das integrais (dos picos advindos do espectro de RMN ^1H), referentes aos monômeros identificados em subscrito.

No Apêndice D encontra o passo a passo utilizado para dedução da equação de *Mayo-Lewis*:

$$F_1 = \frac{f_1^2 r_1 + f_1 f_2}{f_1^2 r_1 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (11)$$

em que, r_i refere-se às razões de reatividade, f_i às proporções de alimentação dos monômeros e F_1 refere-se ao dado de incorporação, calculado pela Equação 10.

A partir da Equação 11, foi possível obter os valores das razões de reatividade pelo método matemático de regressão não linear *Levenberg-Marquardt*. Os cálculos realizados foram feitos no *software QtiPlot versão 0.9.8.9*, com alimentação dos dados experimentais e inserção da função objetiva.

A etapa seguinte foi determinar os parâmetros de correção para modelagem das homopolimerizações. A partir das equações apresentadas por Soares e colaboradores.^[58]

$$\frac{dI}{dt} = -k_D I \quad (12)$$

$$\frac{dM_1}{dt} = \frac{-\bar{n} N_T}{N_A} \left(k_{P_{11}} \Omega_1 + \frac{k_{P_{22}} \Omega_2}{r_2} \right) \frac{M_1}{V_0} \quad (13)$$

$$\frac{dM_2}{dt} = \frac{-\bar{n} N_T}{N_A} \left(\frac{k_{P_{11}} \Omega_1}{r_1} + k_{P_{22}} \Omega_2 \right) \frac{M_2}{V_0} \quad (14)$$

$$\frac{d\varphi_1}{dt} = \frac{-dM_1}{dt} \quad (15)$$

$$\frac{d\varphi_2}{dt} = \frac{-dM_2}{dt} \quad (16)$$

em que, I é a quantidade molar de iniciador, k_D a constante de dissociação, M_1 a quantidade molar de MMA, \bar{n} representa o número médio de radicais por partícula polimérica, N_T o número total de partículas poliméricas, $k_{P_{11}}$ a constante de propagação do MMA, $k_{P_{22}}$ a constante de propagação do PVi, V_0 o volume da fase orgânica, M_2 a quantidade molar de PVi, φ_1 a quantidade molar de PMMA, φ_2 , a quantidade molar de PPVi e

$$\Omega_1 = \frac{\frac{k_{P_{22}} M_1}{r_2}}{\frac{k_{P_{22}} M_1}{r_2} + \frac{k_{P_{11}} M_2}{r_1}} \quad (17)$$

$$\Omega_2 = 1 - \Omega_1 \quad (18)$$

As análises realizadas neste momento foram feitas na linguagem de programação *Python* versão 3.5 e o algoritmo construído contém diversos métodos matemáticos, desde solucionador de equações diferenciais ordinárias, a busca exploratória de dados por *Monte-Carlo* e método de convergência derivativo por *Levenberg-Marquardt*. O algoritmo construído para tal análise se encontra no Apêndice E.

Por se tratar de uma reação bem complexa, a ideia adotada foi utilizar as constantes de propagação, conhecidas, das homopolimerizações e assim, realizar testes de modelagem. Seguindo o princípio da parcimônia, as análises foram feitas a partir do mais simples, para o mais complexo, de considerar um problema de caráter linear a exponencial.

Após as correções das constantes de propagação para ambas homopolimerizações, o próximo passo foi realizar a modelagem para as demais reações (MMA010, MMA020, ..., MMA090). Os cálculos realizados foram feitos em linguagem de programação *Python* versão 3.5 e foi utilizado o método matemático integrativo por *Runge-Kutta* de 4ª ordem, o algoritmos encontra-se no Apêndice E.

5. Capítulo V – Resultados e Discussão:

Polimerização

As Figuras A50-A55 (Apêndice A) apresentam a média do cálculo de conversão gravimétrica, acompanhada das barras de erro, obtidas pelo desvio padrão dos valores de conversão, para cada tempo de amostragem. Os perfis que mais chamaram atenção foram: MMA000, MMA060, MMA090 e MMA100; os demais, que apresentaram comportamento similar a um desses, foram dispostos no Apêndice A.

Nos perfis apresentados na Figura 16, é possível notar os comportamentos provenientes dos efeitos viscosos: efeito gel e efeito vítreo. O efeito gel é pronunciado a baixas conversões, em torno de 20% a 40%, ocasionado pela diminuição da taxa de terminação, uma vez que a mobilidade das cadeias poliméricas, em crescimento, é reduzida. Como consequência, o fenômeno da auto-aceleração da reação torna-se importante, favorecendo a taxa de propagação, evidenciada pelo aumento brusco da conversão, em pouco espaço de tempo.

Já o efeito vítreo, presente em conversões elevadas em torno de 90%, é característico em polimerizações cuja temperatura de reação é inferior à temperatura de transição vítrea do polímero, como o caso atual ($T_{gPMMA} = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{gPPVi} = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$).^[59,60] Com o meio reacional (nanogotas monoméricas e nanopartículas poliméricas, no caso da polimerização em miniemulsão) altamente viscoso, a mobilidade das moléculas de monômero cai drasticamente, diminuindo a taxa de propagação. O efeito vítreo é evidenciado pela presença de uma conversão limite, atingida por conta do congelamento do meio reacional, observada em todos os casos em que não se obteve 100% de conversão.

Na Figura 16A, tem-se um dos extremos, a homopolimerização para o PVi (reação MMA000). O comportamento da conversão ao longo do tempo difere das demais, pois esta não apresenta um retardo na auto-aceleração, o mesmo comportamento também está presente nas reações MMA040 e MMA050, Figuras 52 e 53 no Apêndice A. Para reação MMA060, mostrada na Figura 16B, observa-se um comportamento da conversão, ao longo do tempo, com a presença de dois patamares, bem peculiar se comparada com as demais. Uma pequena variação na temperatura, entre as replicas, causou desvio da conversão, nos tempos de coleta para essa composição. A Figura 16C apresenta os pontos experimentais para reação MMA090, a qual apresentou os menores desvios de conversão, ao longo da reação, além de apresentar baixo desvio para a temperatura.

A Figura 16D, demonstra os dados para a reação MMA100. Interessante notar, nesse caso, o comportamento individual das replicatas para conversão e temperatura do meio reacional. A grande variação na temperatura, para o primeiro tempo de coleta, que diminui em seguida, pode ter sido a causa da grande disparidade entre os dados de conversão, a partir de 15 minutos. A influência da temperatura, em reações de miniemulsão para o MMA, pode ser observado no trabalho realizado por *Chern* e colaboradores^[61], em que é possível observar que menores temperaturas de reação conduzem a taxas de polimerizações menores, como ocorre para a uma das replicas na Figura 16D, obtendo um alto valor de desvio entre as demais.

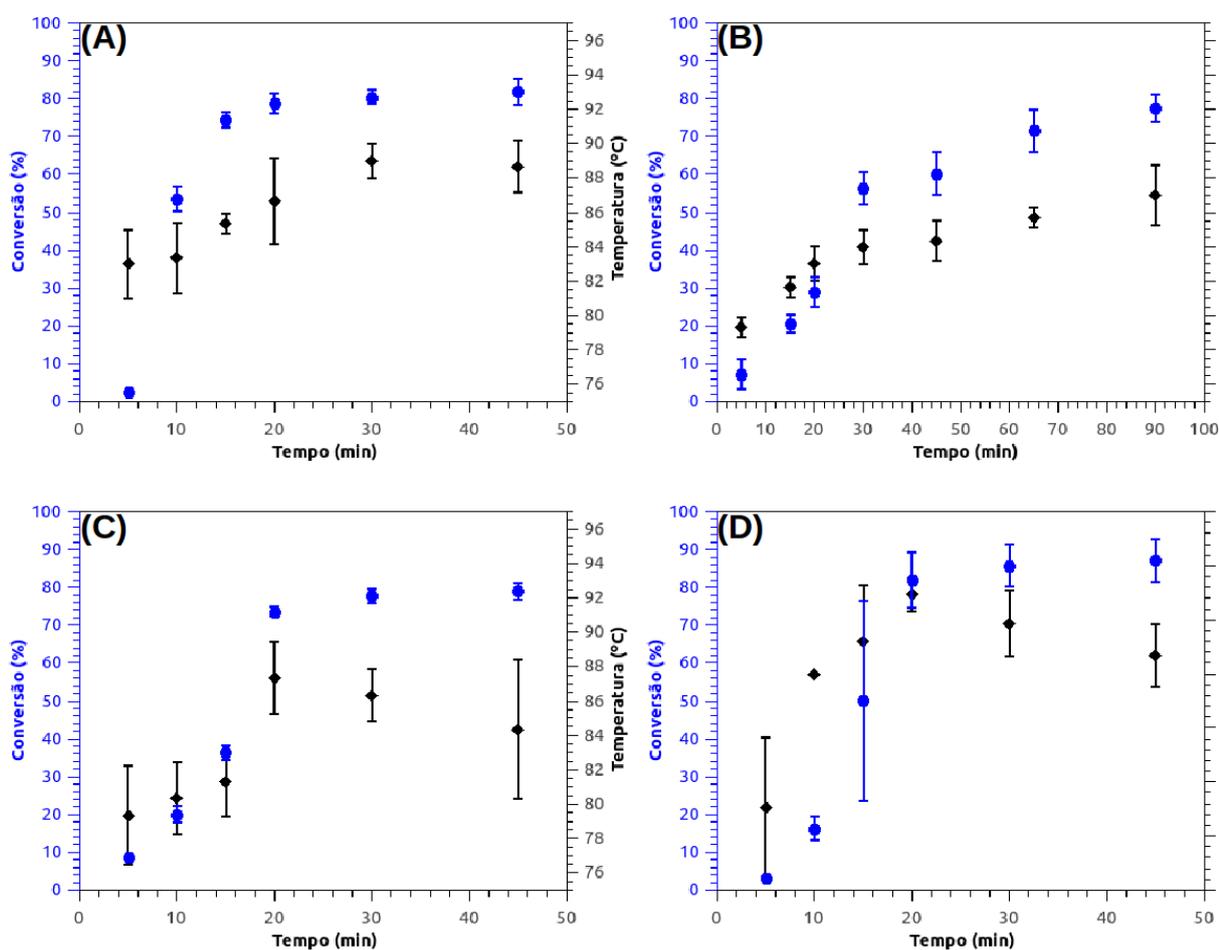


Figura 16. Perfis de conversão e temperatura ao longo do tempo das reações (A) MMA000, (B) MMA060, (C) MMA090 e (D) MMA100.

CONSIDERAÇÃO FINAL

Ao final das mais de 60 reações, com a utilização apenas das 33 melhores, ou seja, cada uma das composições (MMA000, MMA010, ..., MMA100) em triplicatas, os resultados de conversão, ao longo do tempo, apresentaram os comportamentos característicos das reações de polimerização em miniemulsão. Com a presença do efeito gel, no tempos iniciais, seguido da auto-aceleração. Além da observação do efeito vítreo, onde não foi possível alcançar valores mais elevados de conversão, alcançado um patamar final abaixo de 100%.

Reforçando que o controle de temperatura ao longo das reações foi feito da maneira mais otimizada possível. Por se tratar de uma unidade experimental, com utilização de um balão tritubular e controle de temperatura via placa de aquecimento, manter a temperatura de reação estável é um grande desafio. Deixando em aberto, sugestão da utilização de um reator encamisado, juntamente a um banho térmico para um controle mais efetivo da temperatura, e assim, fica em aberto, o possível alcance de conversão mais elevadas.

6. Capítulo VI – Resultados de Discussão: MCR

CONSTRUÇÃO DO MODELO

A etapa de escolha do pré-processamento, foi crucial para o trabalho desenvolvido, conforme já mencionado, foram avaliadas três possibilidades: apenas SNV, apenas 1ª derivada, e ambos juntos. Para decidir qual o melhor pré-processamento, fez-se a calibração individual, com uma reação apenas (MMA100, no caso) e comparou-se os valores obtidos com os valores de conversão medidos experimentalmente. O método com apenas SNV apresentou o melhor resultado e assim, foi o pré-processamento escolhido.

Outra condição, que teve de ser estabelecida, foi a seleção da região espectral, para tal, buscou-se, em um banco de dados, os espectros puros teóricos (tanto do MMA quanto do PVi) e se analisou, em qual região se concentram as maiores variações, dos espectros obtidos experimentalmente, com a sonda de IV. Na Figura 17, é possível realizar uma análise, da região de estudo, para elucidar o comportamento de ambas as espécies nas copolimerizações, que é na região de 1500 cm^{-1} e 1050 cm^{-1} , região de destaque na imagem. O intervalo escolhido apresenta grandes variações das intensidades e ainda coincide com a região de picos de fácil reconhecimento entre as espécies (MMA e PVi).

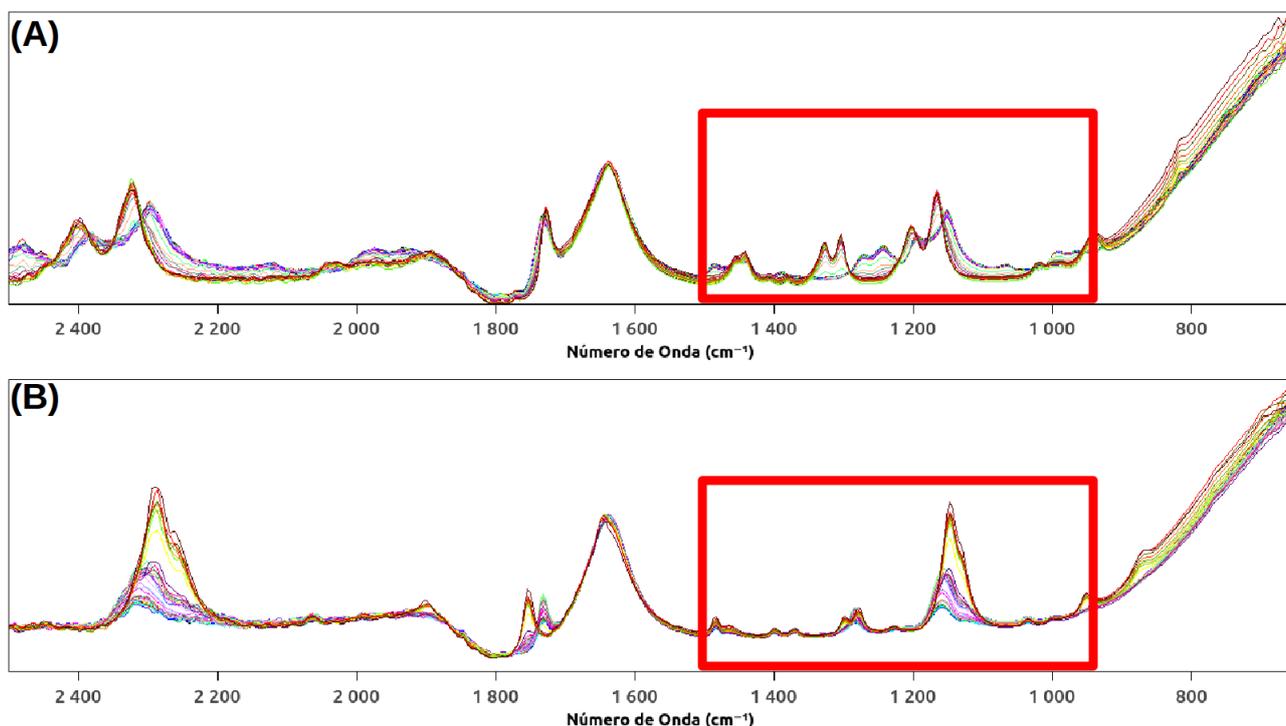


Figura 17. Espectros experimentais das homopolimerizações do **(A)** MMA em PMMA - MMA100 e **(B)** PVi em PPVi - MMA000.

Para reação MMA010, foram retirados os espectros, a partir do tempo igual a 56 minutos, para a última replicata, pelo comportamento anômalo, como pode ser visto na Figura 18 na região de menores números de onda.

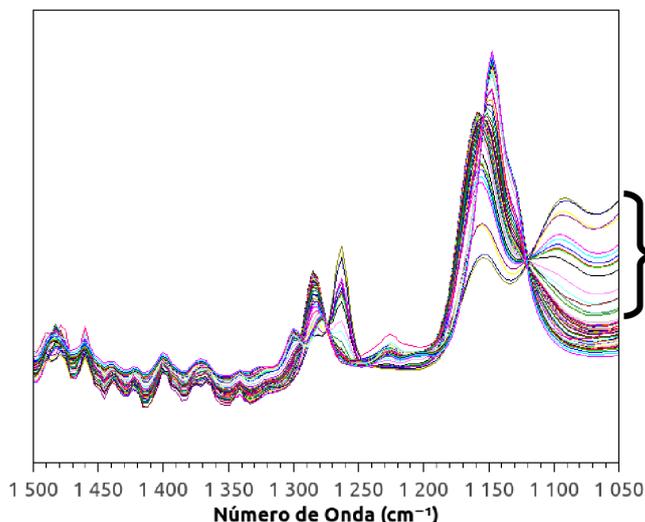


Figura 18. Espectros ao longo do tempo da reação MMA010 replicata 3.

Ao realizar uma rodada de cálculo, como estabelecido pela Figura 14, percebeu-se alguns comportamentos espectrais anômalos, na região entre 1140 cm^{-1} e 1050 cm^{-1} , para algumas composições, dessa forma, foi decidido excluir a mesma para as análises seguintes, estabelecendo por fim, a região de 1500 cm^{-1} a 1140 cm^{-1} , a qual culminou em melhora das análises.

Após outra rodada de cálculo, resolveu-se comparar os resultados de forma qualitativa, observando o desempenho do MCR em detectar os espectros das espécies. A Figura 19A apresenta os espectros, do produto PMMA, para todas as composições e a Figura 19B, os espectros do produto PPVi. Ao analisar ambas figuras, é possível observar que os espectros dos produtos obtidos foram bem similares, em todas as reações, a menos das reações em que se tem pouca quantidade da espécie em análise: MMA010 e MMA020, para Figura 19A e MMA080 e MMA090, para Figura 19B, espectros apresentados nas cores preto e vermelho em ambas Figuras 19A e 19B.

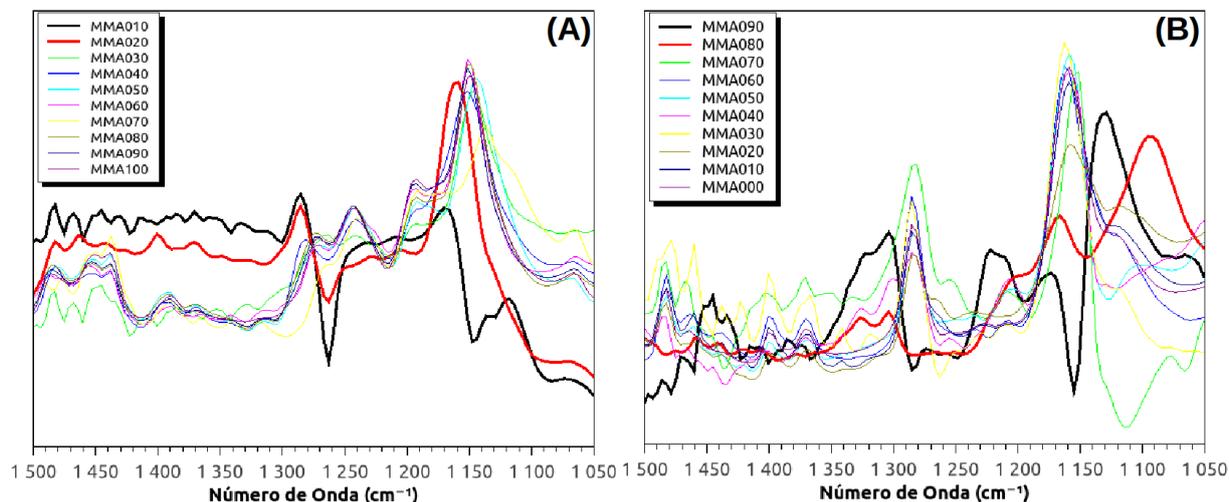
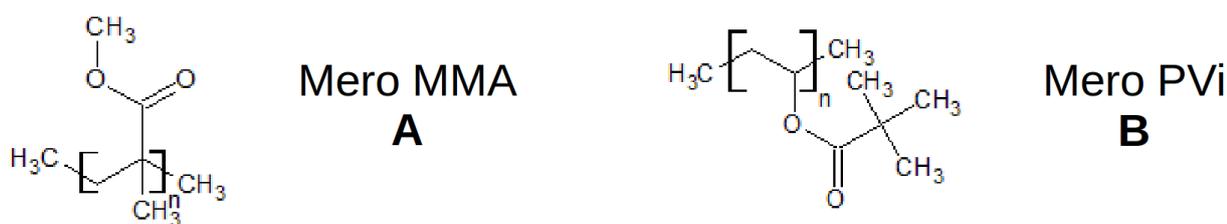


Figura 19. Espectros obtidos para a espécie (A) PMMA e (B) PPVI de todas as reações.

A partir da similaridade encontrada, para os espectros dos produtos nas reações, foi levantada a hipótese de que, os espectros obtidos para cada um dos polímeros, tanto nas homopolimerizações quanto copolimerizações, não se modificavam de forma relevante, a ter de tratá-los como espectros de espécies diferentes, para cada reação analisada. Portanto, deve-se esperar apenas 4 componentes espectrais, principais, para as reações, independente, da composição de partida, as quais seriam os próprios monômeros (MMA e PVI) e as unidades de repetição, provenientes de cada monômero (mero do MMA e mero do PVI). A Figura 20 exemplifica a questão dos meros, para cadeia do copolímero em crescimento, de forma aleatória, sem controle da ordem de inserção de cada um.



Copolímero em crescimento

A-A-A-A-B-B-A-A-B-A-B-A-B-A-A-A-B-B-A-B-A-A-B-A-B-A-A-

Figura 20. Unidades de repetição para o MMA e o PVI e representação simplificada do copolímero aleatório resultante da incorporação dos monômeros a cadeia polimérica.

Dessa forma, pensou-se em realizar uma desconvolução e posterior calibração, contendo apenas 5 composições, e a partir dessa calibração, tentar prever o comportamento das demais reações, como ilustrado na Figura 15.

A escolha das 5 composições, para a desconvolução/calibração, foi feita para tentar abranger da melhor forma possível o comportamento do meio reacional, escolhendo-se assim, as reações: MMA000, MMA020, MMA050, MMA080 e MMA100. Após a desconvolução, fez-se a comparação, entre os espectros obtidos experimentalmente (a partir das homopolimerizações – MMA000 e MMA100) e os espectros obtidos pelo MCR, que pode ser visualizada na Figura 21. Os espectros experimentais, representados por pontos, foram calculados pela média do primeiro espectro, de cada replicata, para os reagentes e pela média do último espectro, de cada replicata, para os produtos.

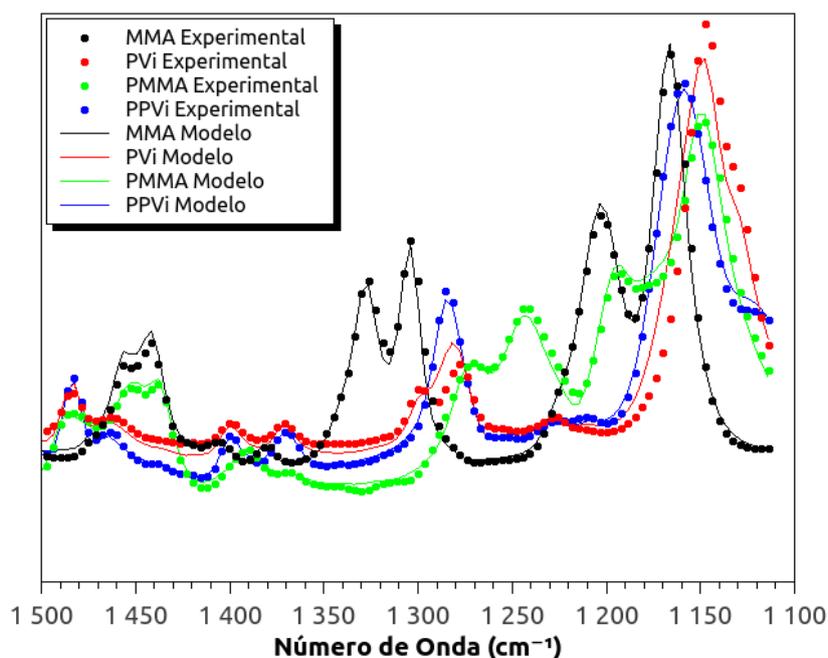


Figura 21. Espectros experimentais (ensaios MMA000 e MMA100) e calculados para as quatro espécies: reagentes (MMA e PVI) e produtos (PMMA e PPVI).

O resultado obtido indica boa concordância entre o predito e observado, ótimo sinal para aplicação do MCR para monitoramento das reações de copolimerização via sonda FT-IR.

A partir da calibração, com efetiva determinação dos espectros das quatro espécies presentes (reagentes: MMA e PVI, consumidos ao longo do tempo; produtos: unidade métrica do MMA e unidade métrica do PVI, produzidos durante a reação), no meio reacional, fez-se a previsão das demais reações via MCR, utilizando-se os espectros estimados, como parâmetros e obtendo os perfis de intensidade relativa.

Para criação de uma correlação, entre as intensidades obtidas pelo MCR e a conversão obtida experimentalmente, fez-se uma regressão, para modelar a relação de ambas as variáveis. O modelo utilizado foi o de regressão linear, pela tendência dos pontos na Figura 22A, a qual apresenta a equação da reta obtida pela regressão e o coeficiente de determinação. Os círculos vermelhos indicam os dados considerados como *outliers*, os mesmos foram removidos para posterior análise (Figura 22).

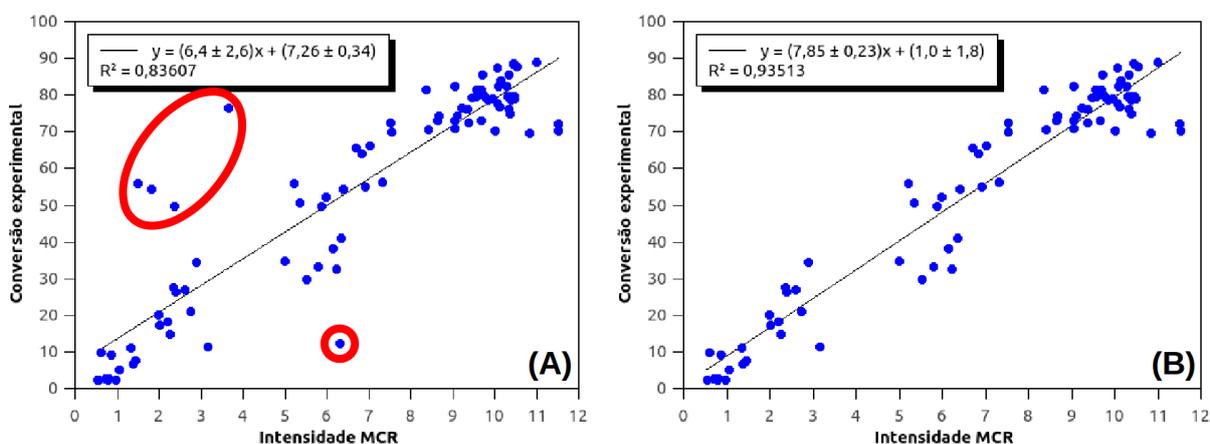


Figura 22. Regressão linear (A) com todos os pontos e (B) sem os *outliers*.

A partir da Equação 19 obtida pela reta, pode-se utilizar os perfis de intensidade relativa, obtidos pelo MCR, e estimar os valores de conversão, para todos os tempos de reação, com a utilização da equação obtida. As Figuras 23-26 exibem os perfis de cada replicata (resultado do MCR).

$$y = 7,85 x + 1,0 \quad (19)$$

MODELO DE PREDIÇÃO

A Figura 23 apresenta, os perfis obtidos para MMA000, MMA010, MMA080 e MMA100. Pelos gráficos apresentados, é possível observar o quão eficaz o MCR foi na determinação dos perfis cinéticos. As curvas acompanham a tendência observada pelos dados de conversão gravimétrica, um ótimo resultado obtido, além de mostrarem, ao longo de todo tempo de reação, as diferenças entre as replicatas, observadas pelas barras de erro dos dados gravimétricos. Os dados de temperatura para os gráficos a seguir se igualam aos já apresentados na sessão Capítulo V – Resultados e Discussão: Polimerização, por isso não foram representados novamente.

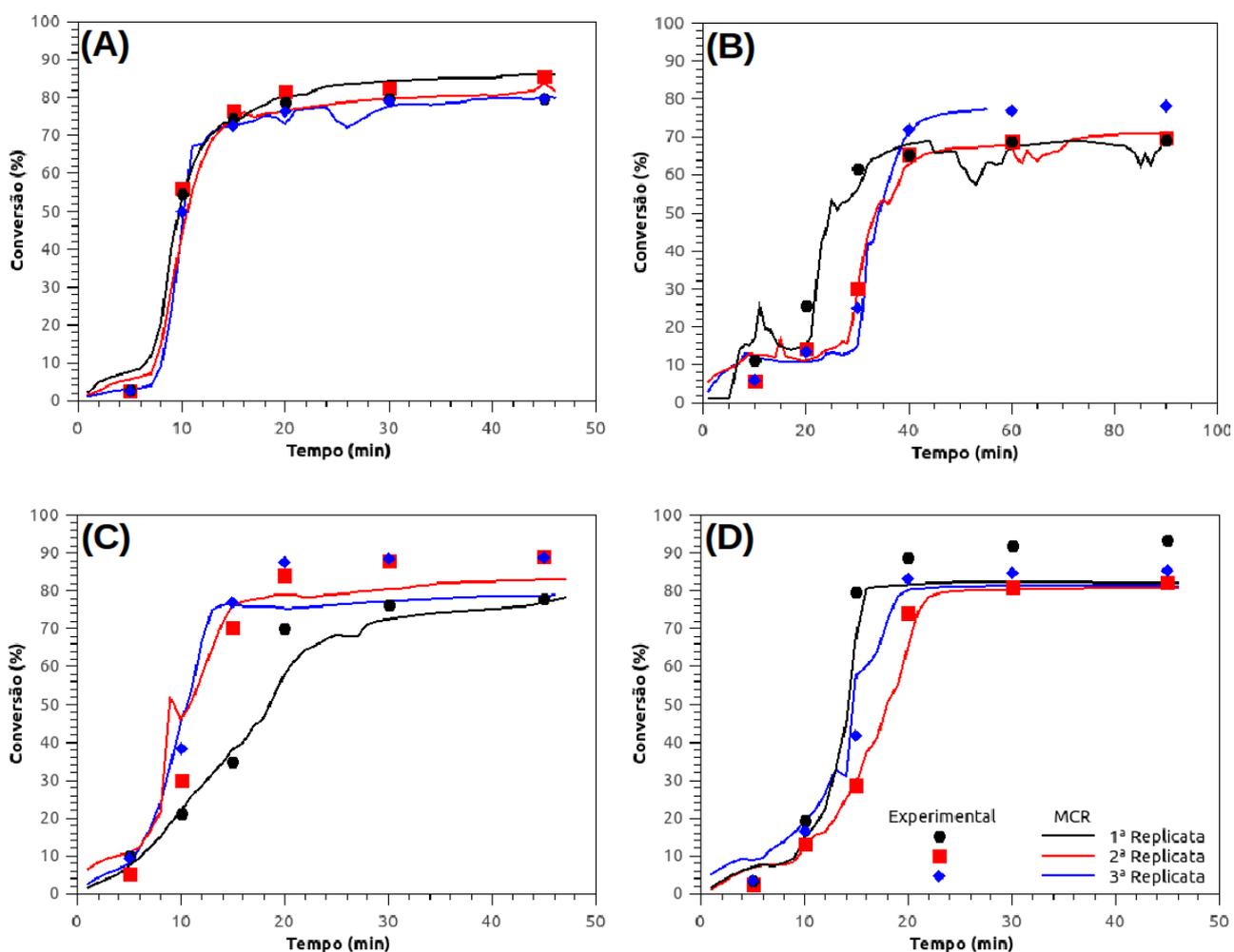


Figura 23. Previsão dos perfis de conversão de cada replicata pelo MCR das reações (A) MMA000, (B) MMA010, (C) MMA080 e (D) MMA100.

A Figura 24 mostra as curvas obtidas, para os perfis de MMA040 e MMA050. Os perfis obtidos concordam com os dados da conversão gravimétrica. Nos gráficos, é possível observar algumas replicatas, as quais apresentaram perfis destoantes dos dados experimentais, em que se foi colocado em questão, a possível repetição das reações de tais composições, para assegurar um resultado melhor pela desconvolução. Vale ressaltar que as reações centrais, como as mostradas a seguir (MMA040 e MMA050), foram as que tiveram maior dificuldade para serem modeladas. Foi observado ao longo dos cálculos, que quanto mais próximo das composições extremas, mais fácil foi para o MCR replicar os perfis gravimétricos.

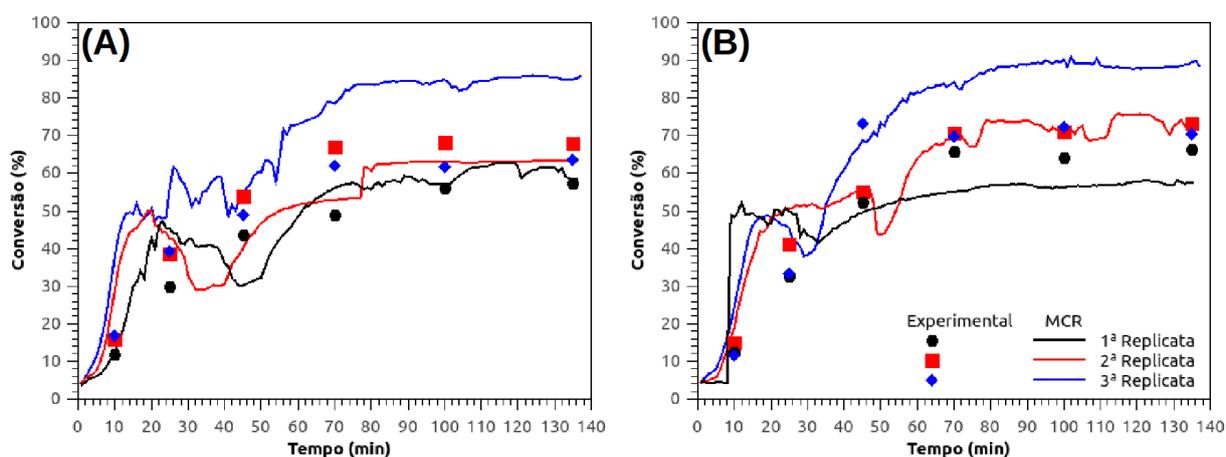


Figura 24. Previsão dos perfis de conversão de cada replicata pelo MCR das reações (A) MMA040 e (B) MMA050.

A Figura 25 apresenta os perfis cinéticos obtidos para MMA020, MMA030, MMA060 e MMA070. Nos gráficos abaixo é interessante notar o sucesso do MCR em acompanhar a tendência do comportamento obtido pela conversão gravimétrica, apesar de alguns dados pontuais ficarem fora das curvas obtidas pela desconvolução. Analisando-se as curvas juntamente com a variação dos dados experimentais também se tem uma boa concordância entre ambos em que o MCR foi capaz de notar tais mudanças entre as replicatas.

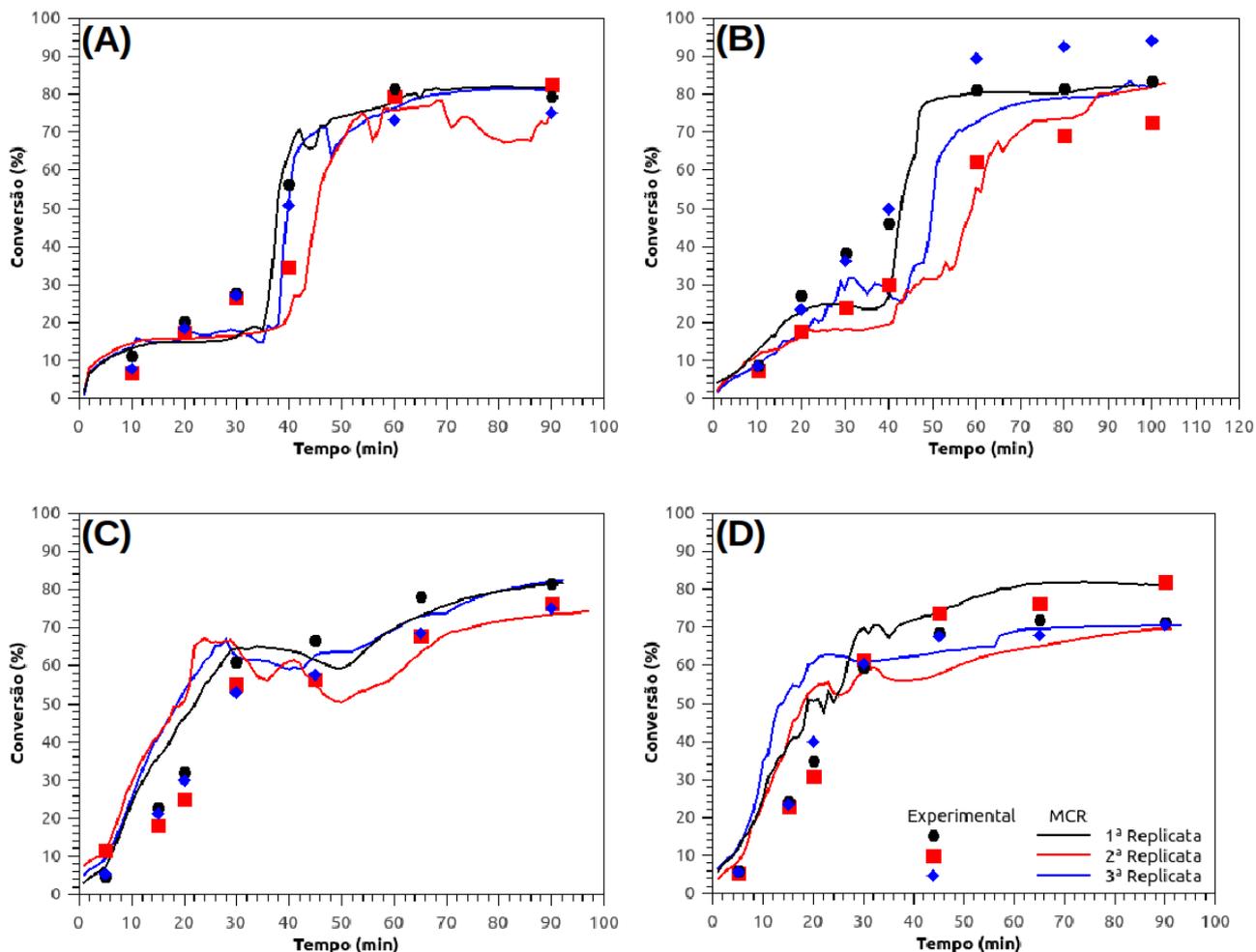


Figura 25. Previsão dos perfis de conversão de cada replicata pelo MCR das reações (A) MMA020, (B) MMA030, (C) MMA060 e (D) MMA070.

A Figura 26 apresenta a reação MMA090, a qual apresentou comportamentos bem peculiares. As curvas obtidas pelo MCR representam bem o perfil, em relação aos dados de conversão gravimétrica. Observa-se que a modelagem, para tal reação, apresentou um erro sistemático, ao longo de todo o tempo de reação, causando uma superestimação pelo modelo para as replicatas, em torno de 5% a mais do que observado experimentalmente.

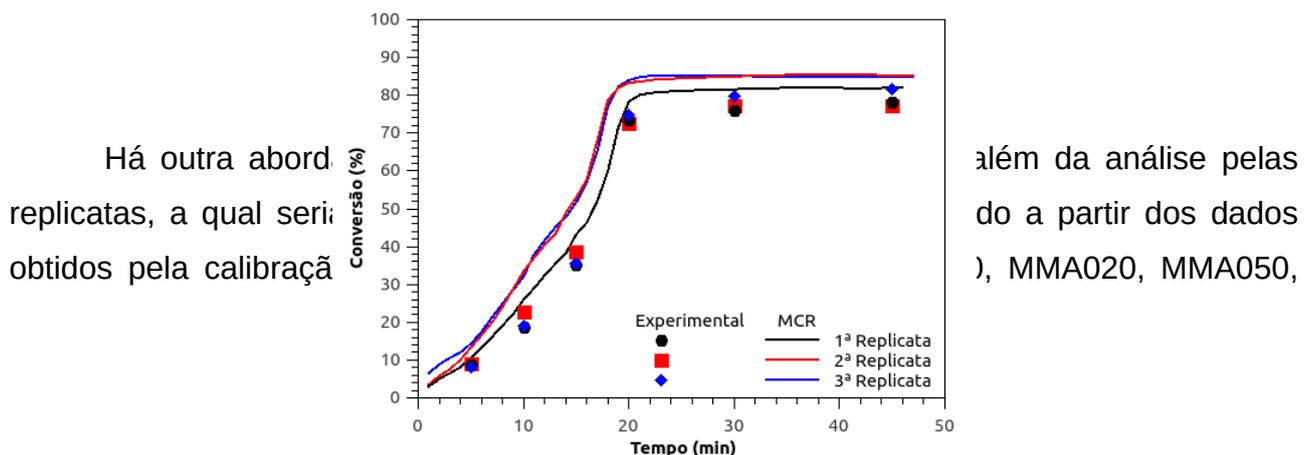


Figura 26. Previsão dos perfis de conversão de cada replicata pelo MCR da reação MMA090.

MMA080 e MMA100). O cálculo realizado para o intervalo de confiança (IC) baseia-se na Equação 20.

$$IC = t_{v,\alpha} s \sqrt{\frac{1}{q} + \frac{1}{n} + \frac{(x_a - \bar{x})^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2}} \quad (20)$$

onde v é o número de graus de liberdade, de acordo com o número de medidas gravimétricas diferentes utilizadas na regressão ($v = 16$), o grau de confiança utilizado foi 0,95 ($\alpha = 0,05$), s é o desvio padrão da regressão ($s = 5,16$), q é o número de replicatas ($q = 3$), n é o número de dados utilizados para regressão ($n = 175$), x_a é a média das intensidades para os valores das previsões, \bar{x} é a média das intensidades para os valores da calibração e x_i é cada valor individual da calibração.

A Figura 27 apresenta a média dos perfis de intensidade, obtidos pelo MCR, juntamente, com o IC calculado, para as previsões das reações MMA000, MMA010, MMA080 e MMA100. Pelo resultado obtido, é possível observar que além de acompanhar a tendência da conversão, ao longo do tempo, obtida pela gravimetria, o IC engloba a maior parte dos dados experimentais, a menos dos pontos, na etapa de auto-aceleração da reação, em que as barras de erro não foram bem modeladas. As temperaturas das reações a seguir são as mesmas apresentadas em Capítulo V – Resultados e Discussão: Polimerização, por isso não foram representados novamente.

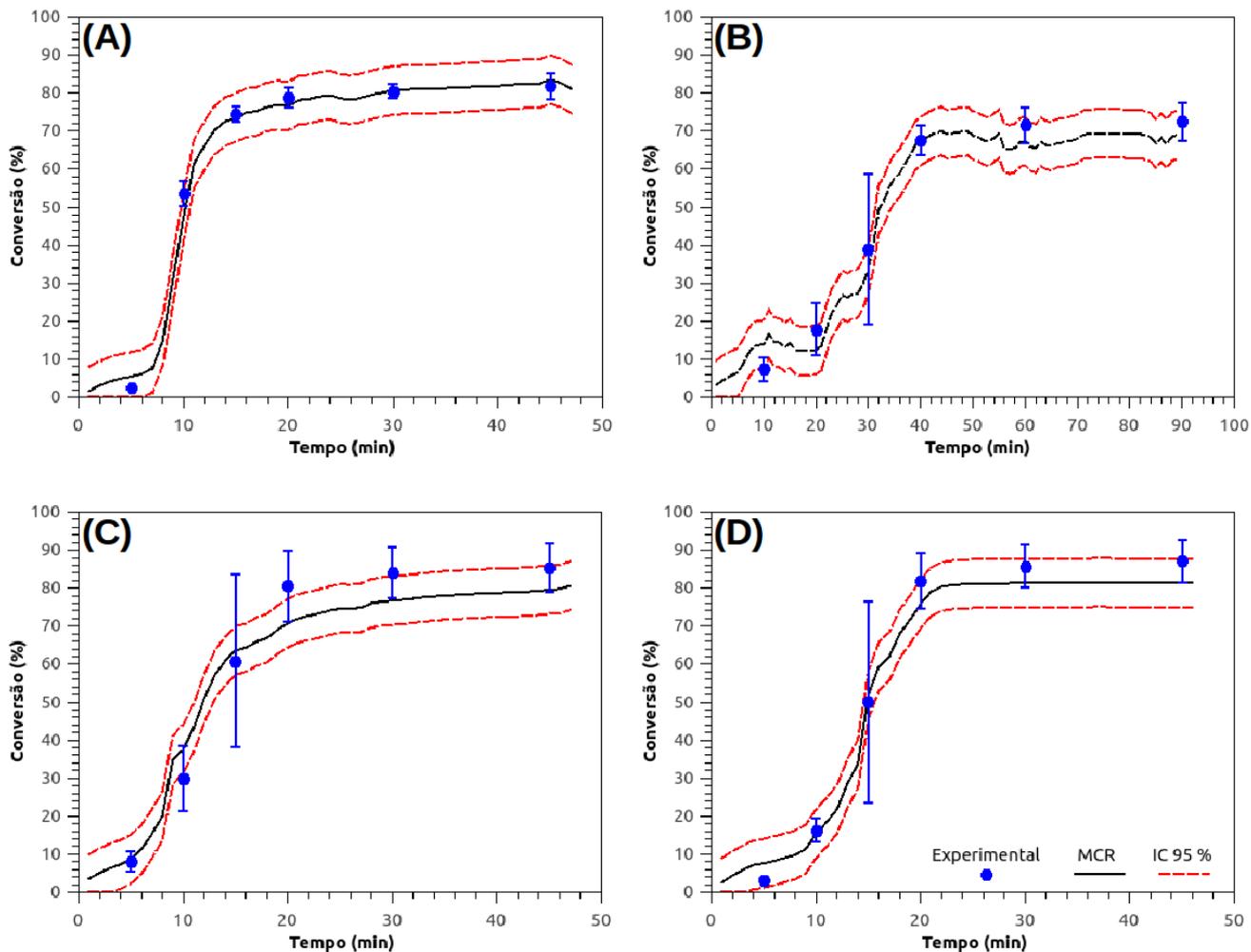


Figura 27. Previsão dos perfis de conversão com IC pelo MCR das reações **(A)** MMA000, **(B)** MMA010, **(C)** MMA080 e **(D)** MMA100.

As reações MMA020, MMA030, MMA040 e MMA050 estão presentes na Figura 28. Ambos os gráficos mostram uma ótima previsão realizada pelo MCR, em que se observa o acompanhamento, das curvas obtidas pelo MCR, pela tendência dos pontos experimentais. É possível observar que para cada composição, na Figura 28, tem-se um pequeno desvio, entre a previsão e os dados gravimétricos, para apenas um tempo de coleta de alíquota.

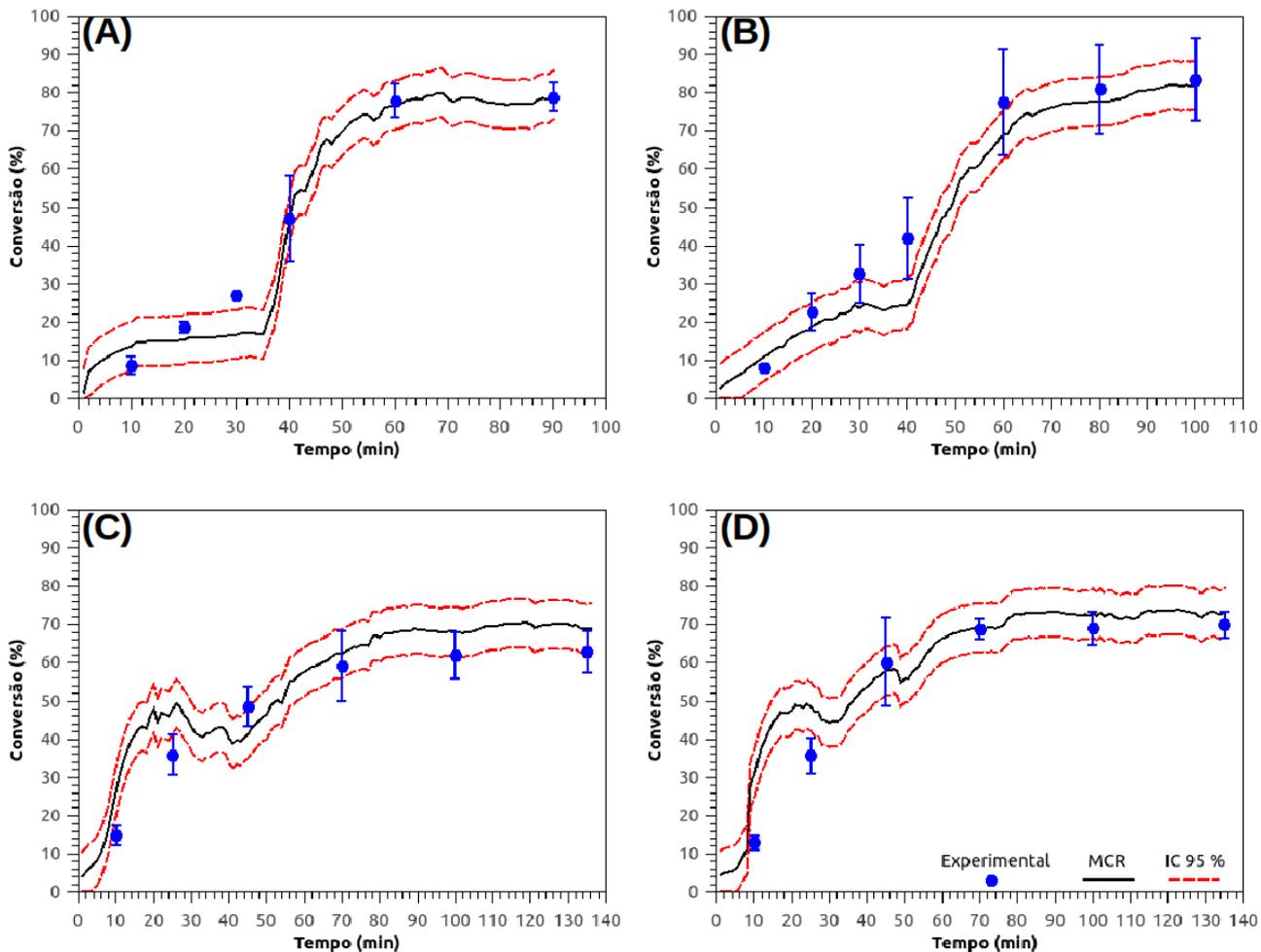


Figura 28. Previsão dos perfis de conversão com IC pelo MCR das reações **(A)** MMA020, **(B)** MMA030, **(C)** MMA040 e **(D)** MMA050.

A Figura 29 apresenta as reações MMA060, MMA070 e MMA090. As curvas obtidas, para essas composições, apresentam um ótimo perfil de conversão, ao longo do tempo, conseguindo demonstrar bem, como a reação se dá, mas cada composição apresenta dois pontos de coleta de alíquota, em que se teve uma discordância entre os dados experimentais e o modelo, obtido via MCR.

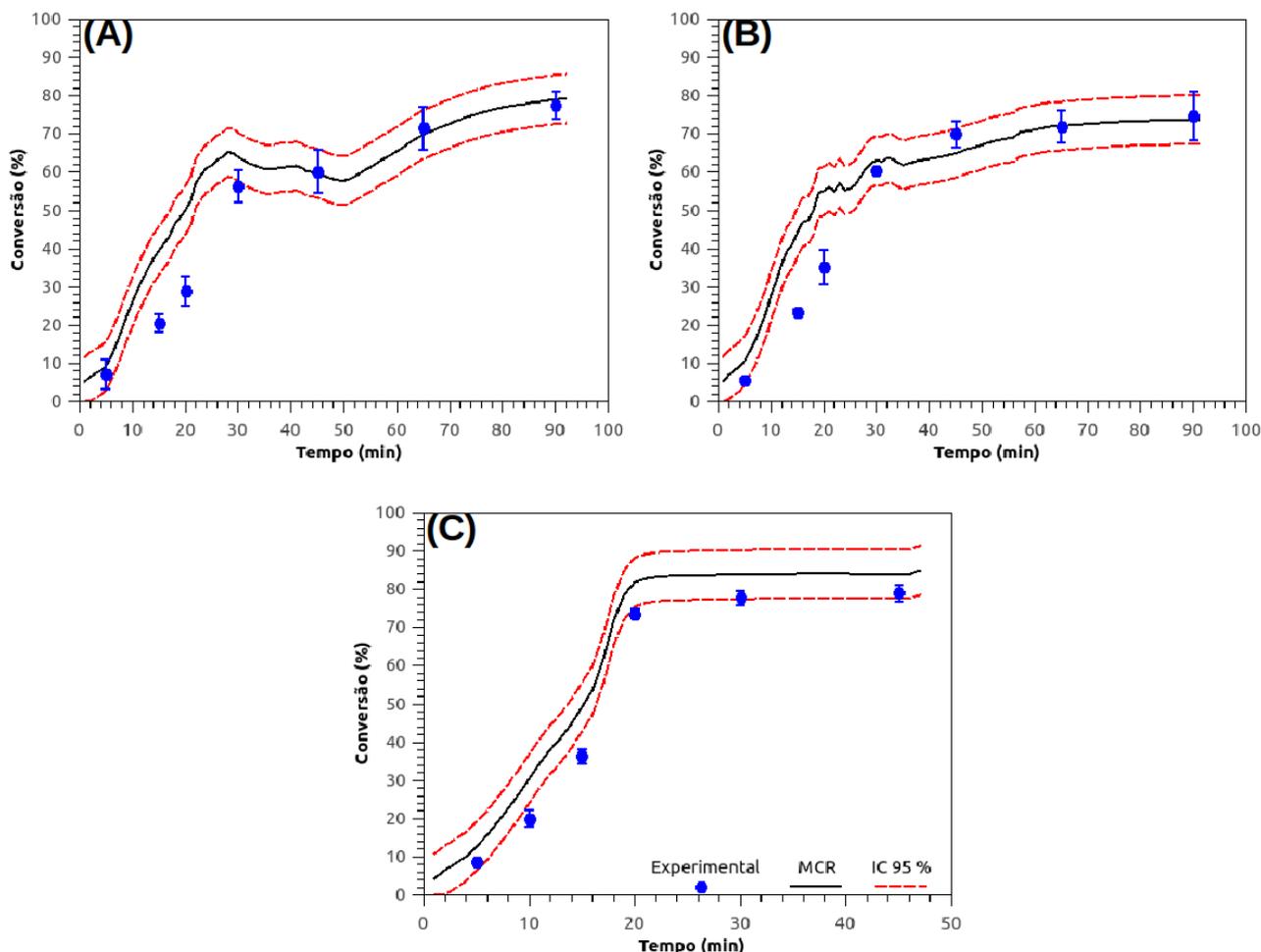


Figura 29. Previsão dos perfis de conversão com IC pelo MCR das reações (A) MMA060, (B) MMA070 e (C) MMA090.

Por fim, uma abordagem bastante interessante do MCR, além de prever o comportamento de produção, é conseguir acompanhar o consumo dos reagentes, em tempo real. Desta forma, para cada composição, foi feita uma normalização individual, para que a quantidade inicial coincidissem com a quantidade utilizada, na alimentação. Em outras palavras, no caso em que se tem 60% MMA e 40% PVi, foi feita uma normalização, em que, o ponto de partida, para o consumo de MMA, partisse de 60% e para o PVi de 40%, a partir dos perfis obtidos, como resultado do MCR.

No geral, o resultado para o consumo dos reagentes foi condizente com o esperado. Com a Figura 30, tem-se uma ideia de como foi o desempenho, dos perfis de consumo para os reagentes (MMA e PVi) e para diversas reações: MMA000, MMA010, MMA080 e MMA100. Estudos realizados, que serão tratados, nesse texto mais a diante, na sessão Capítulo V – Resultados e Discussão: Polimerização, infere uma razão de reatividade muito superior para o monômero MMA perante ao PVi. Tal comportamento foi

evidenciado, em todas as reações (desde MMA010 até MMA090), em que se tem uma taxa de consumo, para o MMA, maior do que para o PVi, até mesmo, em reações com pouca quantidade de MMA. As demais reações com comportamento similar estão dispostas no Apêndice C, Figuras 56-59 (MMA020, MMA030, MMA070 e MMA090).

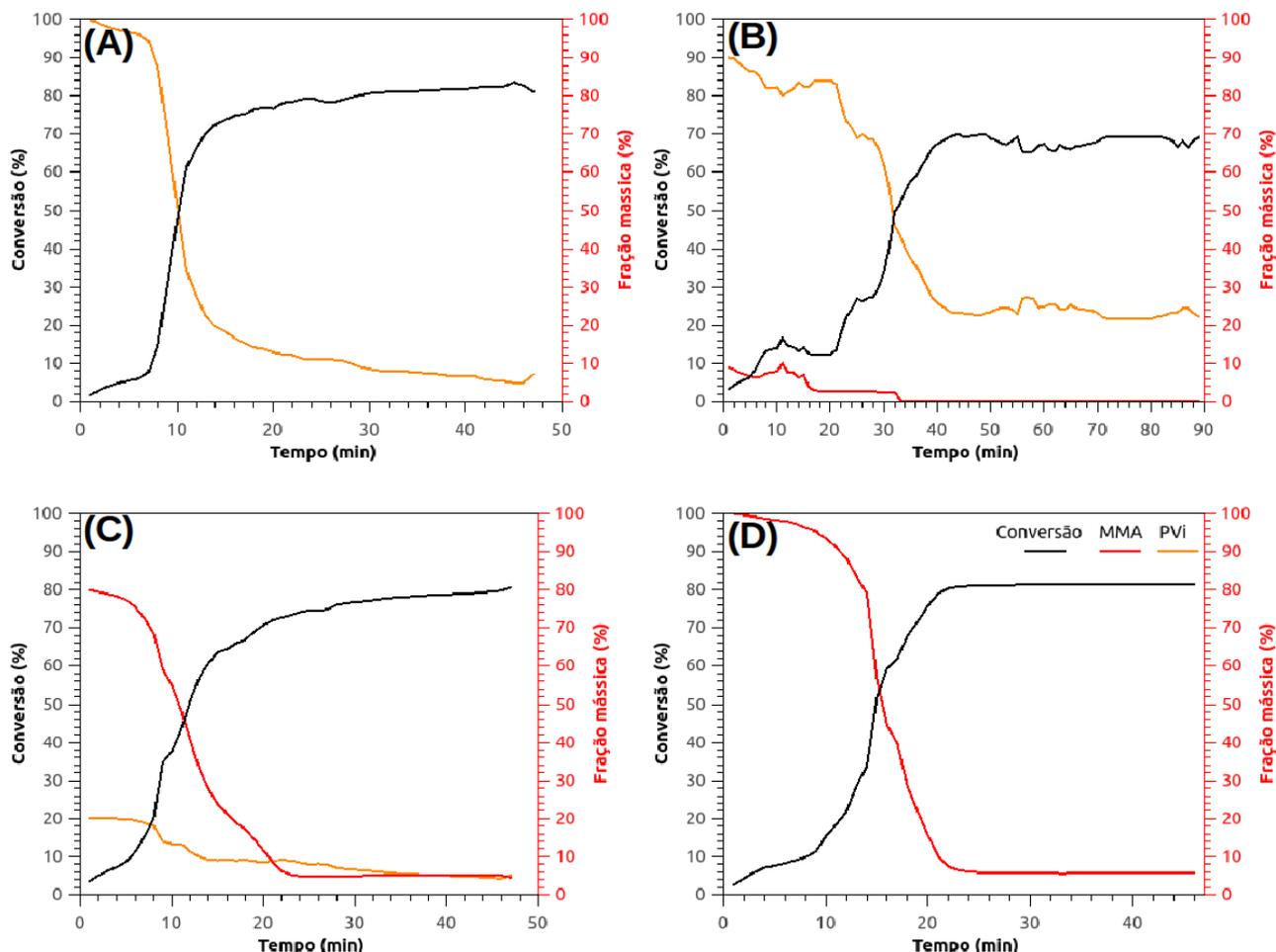


Figura 30. Previsão dos perfis de conversão juntamente com a fração mássica obtidos pelo MCR das reações **(A)** MMA000, **(B)** MMA010, **(C)** MMA080 e **(D)** MMA100.

A Figura 31 exemplifica os casos em que não se obteve um resultado tão verossímil por conta de uma repentina produção inesperada do monômero PVi evidenciada pelo MCR. É interessante notar que tal comportamento é acompanhado de uma queda da conversão do copolímero que está sendo produzido na região em torno de 40 minutos de reação.

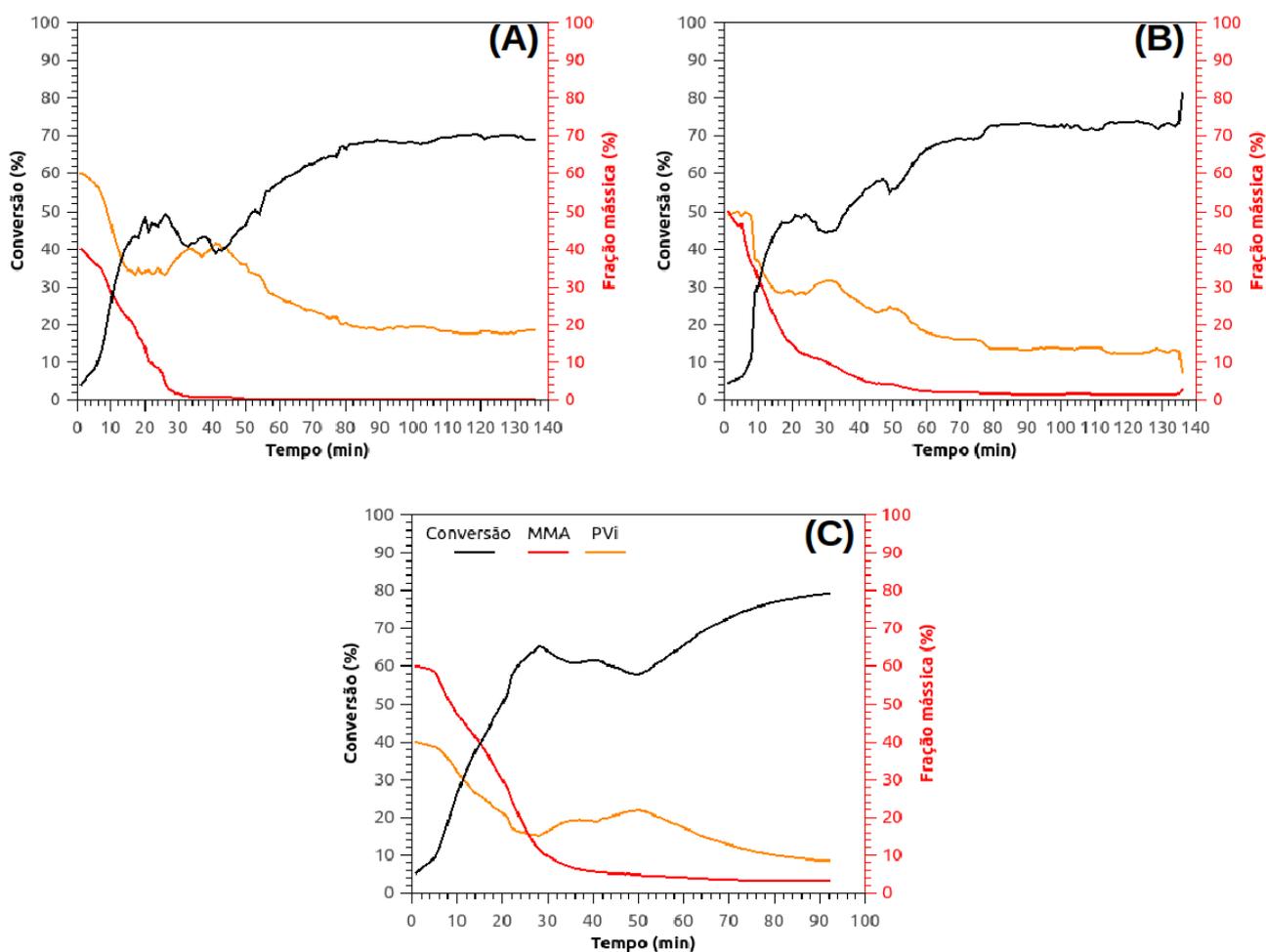


Figura 31. Previsão dos perfis de conversão juntamente com a fração mássica obtidos pelo MCR das reações **(A)** MMA040, **(B)** MMA050 e **(C)** MMA060.

SENSORES VIRTUAIS

Para abordagem pelo MCR, estabeleceu-se os espectros de referência **S** (reagentes e produtos obtidos pela calibração, vide Figura 21), dessa forma, a cada novo espectro obtido pela sonda **D**, durante o tempo de reação, basta calcular o valor da intensidade relativa, para cada componente **C**, e com esse resultado, utilizar a equação da reta de regressão, para obter o valor de conversão, em tempo real. A Figura 32 aborda sucintamente o processo proposto.

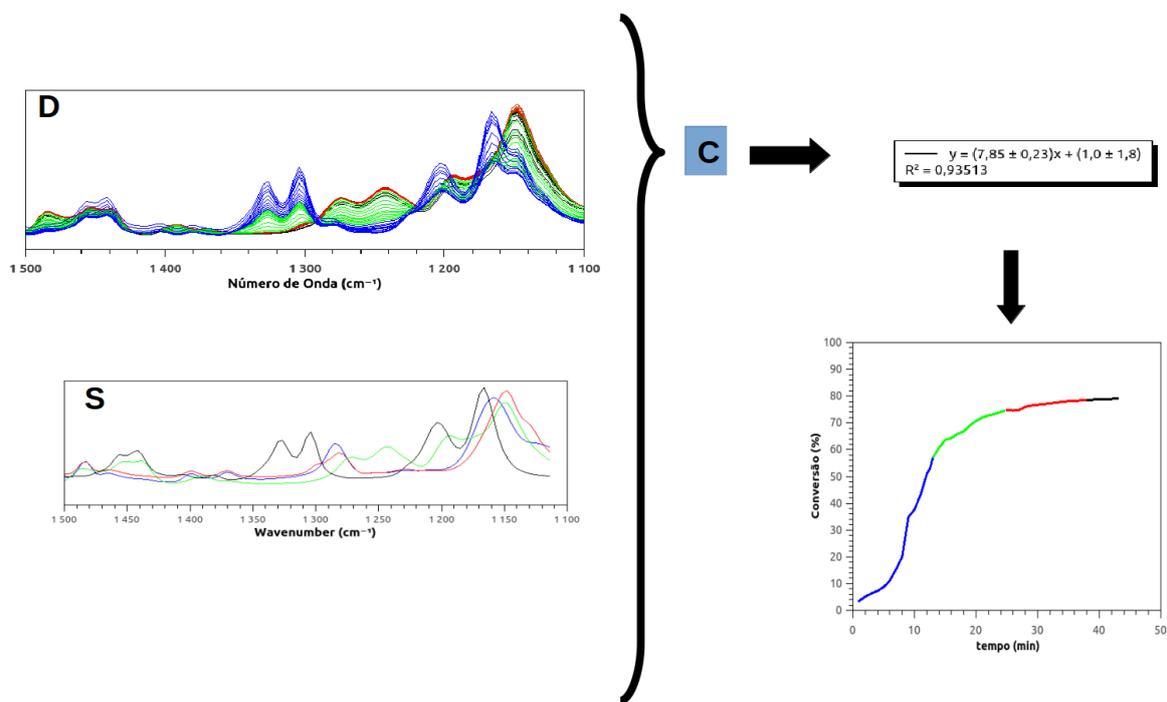


Figura 32. Processo de previsão da conversão para próximos experimentos - MCR.

CONSIDERAÇÃO FINAL

A aplicação do MCR para predição das reações de copolimerização se deu de forma efetiva. Nesse capítulo, foram feitos três tratamentos dos dados, em que todos demonstraram resultados interessantes.

Primeiro, a análise por replicatas, foi possível identificar que o MCR é capaz de identificar diferenças de mesmas reações, mas que acabaram tendo comportamentos diferentes ao longo do tempo.

Com a utilização, em seguida, da análise com Intervalo de Confiança, observou-se a acurácia do modelo para predizer futuras reações, tendo-se uma região alvo de progressão da conversão.

E por fim, a análise por componentes, se demonstrou bem interessante, já indicando uma taxa de consumo do monômero MMA mais elevada, perante ao PVI, característica a qual será mais discutida no Capítulo VIII – Resultados e Discussão: Determinação de Parâmetros (Modelagem Fenomenológica).

Apesar de falhas do modelo, identificadas pela produção inesperada de reagente em algumas reações, o que pode acarretar tomadas de decisão errôneas, a efetividade de uma técnica multivariada como MCR para monitoramento de reação se demonstrou válida. Deixando aqui em aberto, a possibilidade de repetir as reações, que apresentaram falhas, apesar da análise já ter sido feito em triplicata, para mitigação de erros experimentais.

7. Capítulo VII – Resultados e Discussão: PLS

CONSTRUÇÃO DO MODELO

A menos da característica qualitativa, que tem a abordagem pelo MCR, no qual se obtém a elucidação dos espectros envolvidos, aproveitou-se para realizar um estudo da aplicação do PLS nas reações desenvolvidas e ainda uma possível comparação entre os métodos.

A análise por PLS de fato será de fundamental importância mais a diante contando com diversas outras informações: tamanho de partícula, massa molar e temperatura de transição; além da conversão gravimétrica e incorporação na cadeia, analisadas neste trabalho.

MODELO DE PREDIÇÃO - CONVERSÃO

Seguindo o mesmo raciocínio, de apresentação dos resultados utilizados para o MCR, fez-se diversos gráficos, para cada condição de meio reacional, dividindo a abordagem com as replicatas individuais e com aplicação do Intervalo de Confiança (IC), com base no modelo de calibração.

Os perfis obtidos, para as replicatas de forma individual, para o PLS, foram similares ao MCR. A Figura 33 apresenta os perfis das replicatas, individualmente, para as reações: MMA000, MMA010, MMA080 e MMA100. Nota-se, pelos gráficos, a eficácia do modelo PLS, em modelar os perfis cinéticos de tais composições, as curvas apresentam a mesma tendência dos dados experimentais, além de explicar as barras de erros, pela variação das replicatas. As temperaturas para as reações a seguir foram apresentadas em Capítulo V – Resultados e Discussão: Polimerização, por isso não foram representados novamente.

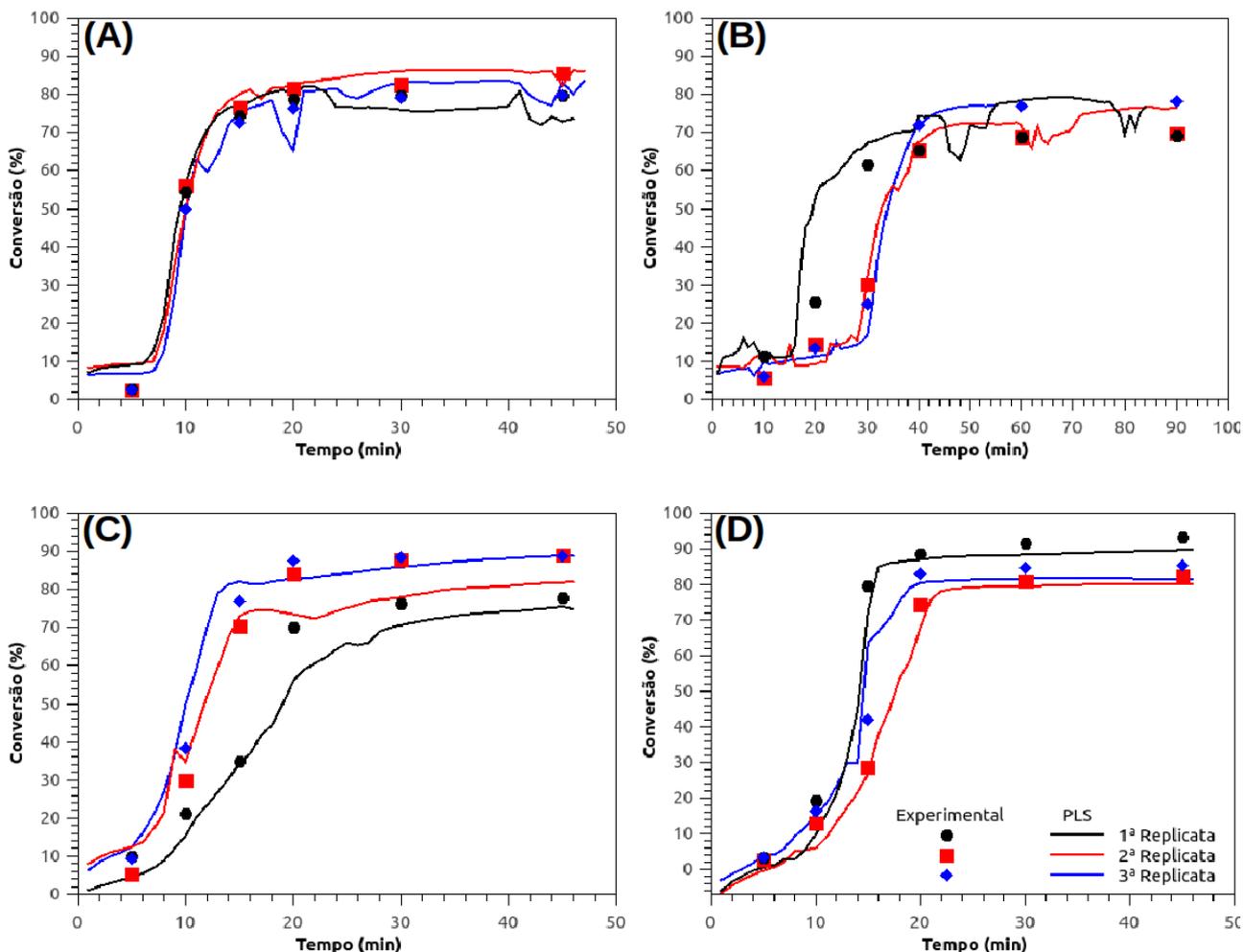


Figura 33. Previsão dos perfis de conversão de cada replicata pelo PLS das reações **(A)** MMA000, **(B)** MMA010, **(C)** MMA080 e **(D)** MMA100.

As reações, MMA040 e MMA050, modeladas pelo PLS, estão presentes na Figura 34. Os perfis obtidos foram satisfatórios, apresentaram uma melhora perante o MCR, visto que, para o PLS, não se tem perfis das replicatas que destoam dos dados gravimétricos, de forma semelhante ao MCR, as reações mais ao centro (MMA040, MMA050 e MMA060), foram as que mais apresentaram dificuldades às técnicas, para se obter bons perfis de conversão, ao longo do tempo de reação.

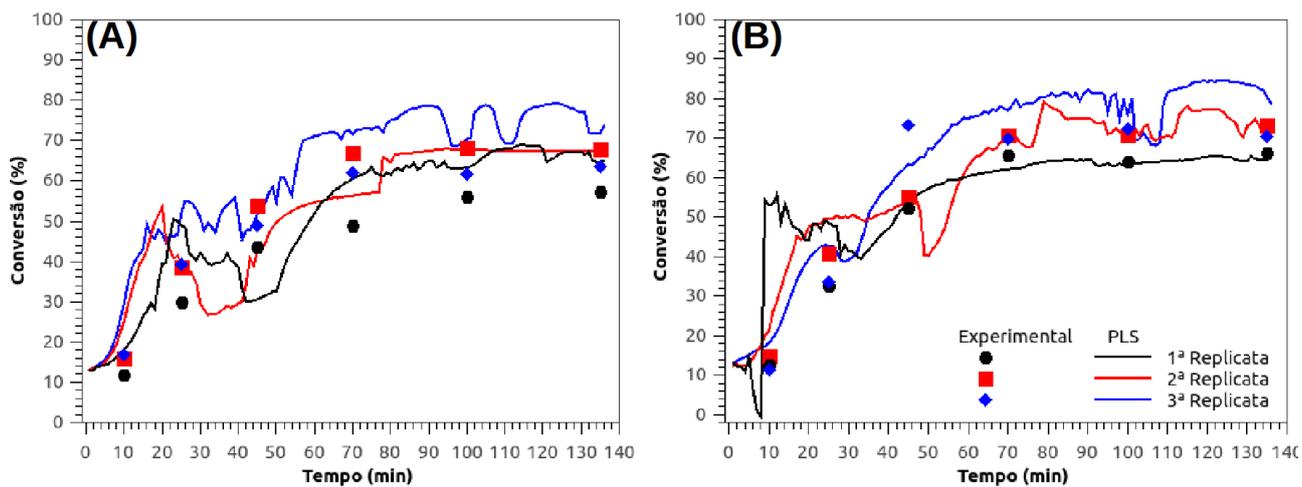


Figura 34. Previsão dos perfis de conversão de cada replicata pelo PLS das reações **(A)** MMA040 e **(B)** MMA050.

A Figura 35 contém os gráficos para as reações: MMA020, MMA030, MMA060 e MMA070. O PLS conseguiu, com sucesso, acompanhar a tendência, observada pelos dados gravimétricos, ao longo do tempo, com ressalvas, para alguns poucos tempos de coleta de alíquota, em que as curvas não englobaram os pontos experimentais.

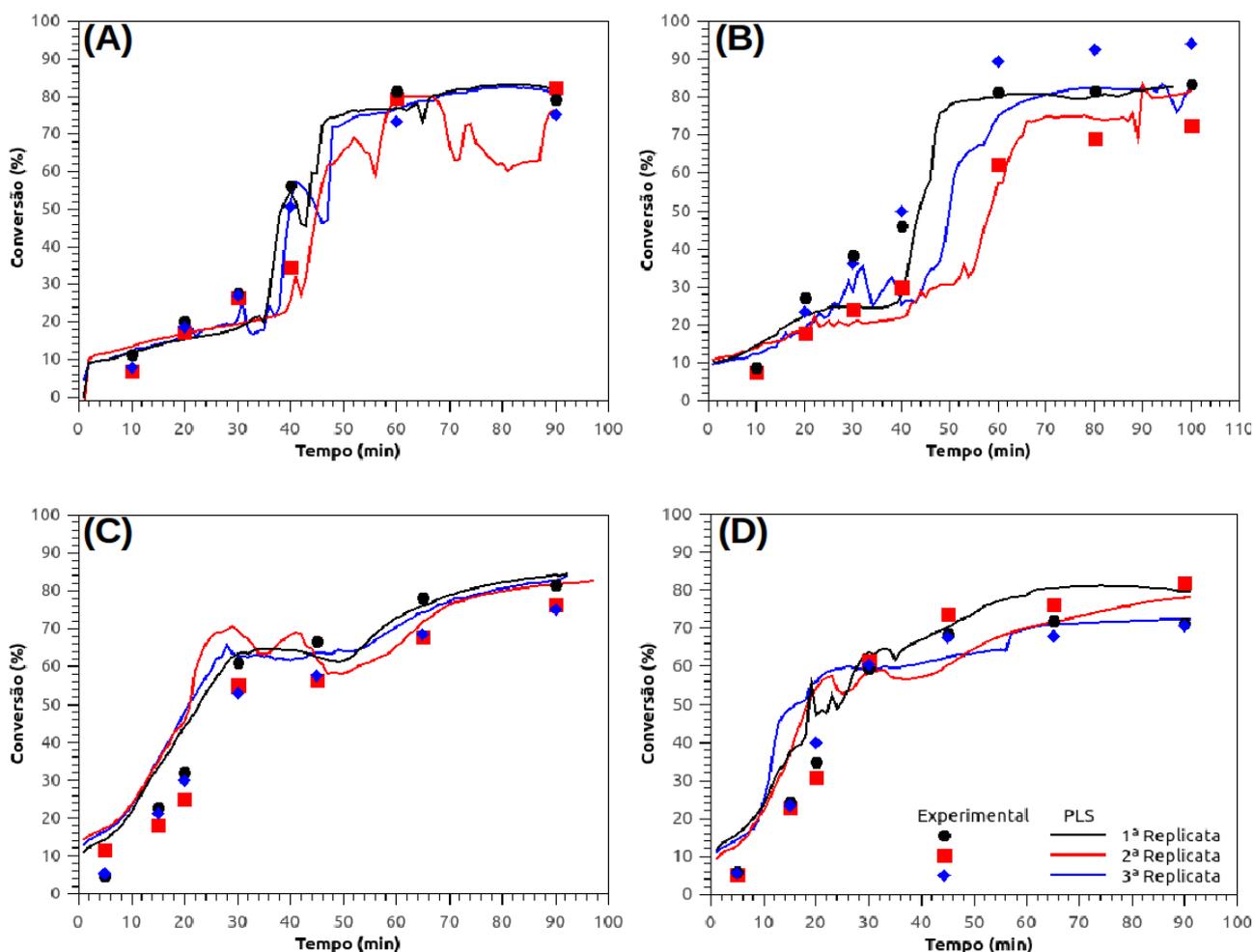


Figura 35. Previsão dos perfis de conversão de cada replicata pelo PLS das reações **(A)** MMA020, **(B)** MMA030, **(C)** MMA060 e **(D)** MMA070.

A reação MMA090, Figura 36, apresentou um comportamento interessante, da mesma forma para o MCR. A tendência das curvas obtidas representa bem os dados experimentais obtidos. É possível observar, ao longo de toda a reação, a presença de um erro sistemático, fazendo com que a previsão, de tal composição, ficasse superestimada, a correção de tal comportamento é facilmente realizada, pela inclusão de uma constante, ao longo de toda reação

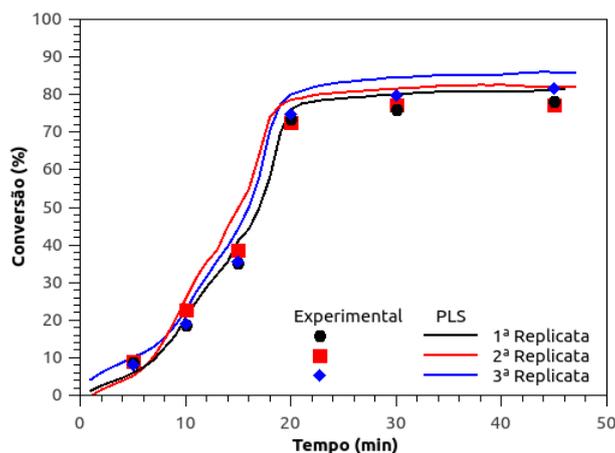


Figura 36. Previsão dos perfis de conversão de cada replicata pelo PLS da reação MMA090.

Levando-se em consideração a abordagem de análise pelo IC, assim como para o MCR, os ruídos são minimizados. Observou-se que o valor absoluto, para o intervalo ficou mais alto para o PLS. O cálculo estabelecido foi de acordo com a Equação 21.

$$IC = t_{v, \alpha/2} \sqrt{MSEC \left(1 + \frac{1}{I_{cal}} + h_i \right)} \quad (21)$$

onde v é o número de graus de liberdade, de acordo com o número dados utilizados na calibração menos um ($v = 79$), o grau de confiança utilizado foi 0,95 ($\alpha = 0,05$), $MSEC$ é a média quadrática do erro de calibração ($MSEC = 36,47834$), I_{cal} é o número de dados utilizados na calibração ($I_{cal} = 80$) e h_i é o *leverage* de cada dado obtido após calibração pelo PLS.

O IC para o PLS é regido, principalmente, pelo MSEC. Como se obteve um alto valor do mesmo, teve-se como resultado, intervalos mais largos, se comparados com o MCR. A previsão dos perfis de conversão, foi obtida com êxito, para todas as composições, a Figura 37 apresenta as reações: MMA020, MMA050, MMA060, MMA070 e MMA090; evidenciando as condições, em que se obteve um resultado, no MCR, com a presença de alguns pontos fora do IC e ótimo resultado, no PLS, abrangendo todos os dados experimentais. As demais composições se encontram no Apêndice C, Figuras 60-65. As temperaturas das reações apresentadas estão presentes em Capítulo V – Resultados e Discussão: Polimerização, por isso não foram representados novamente.

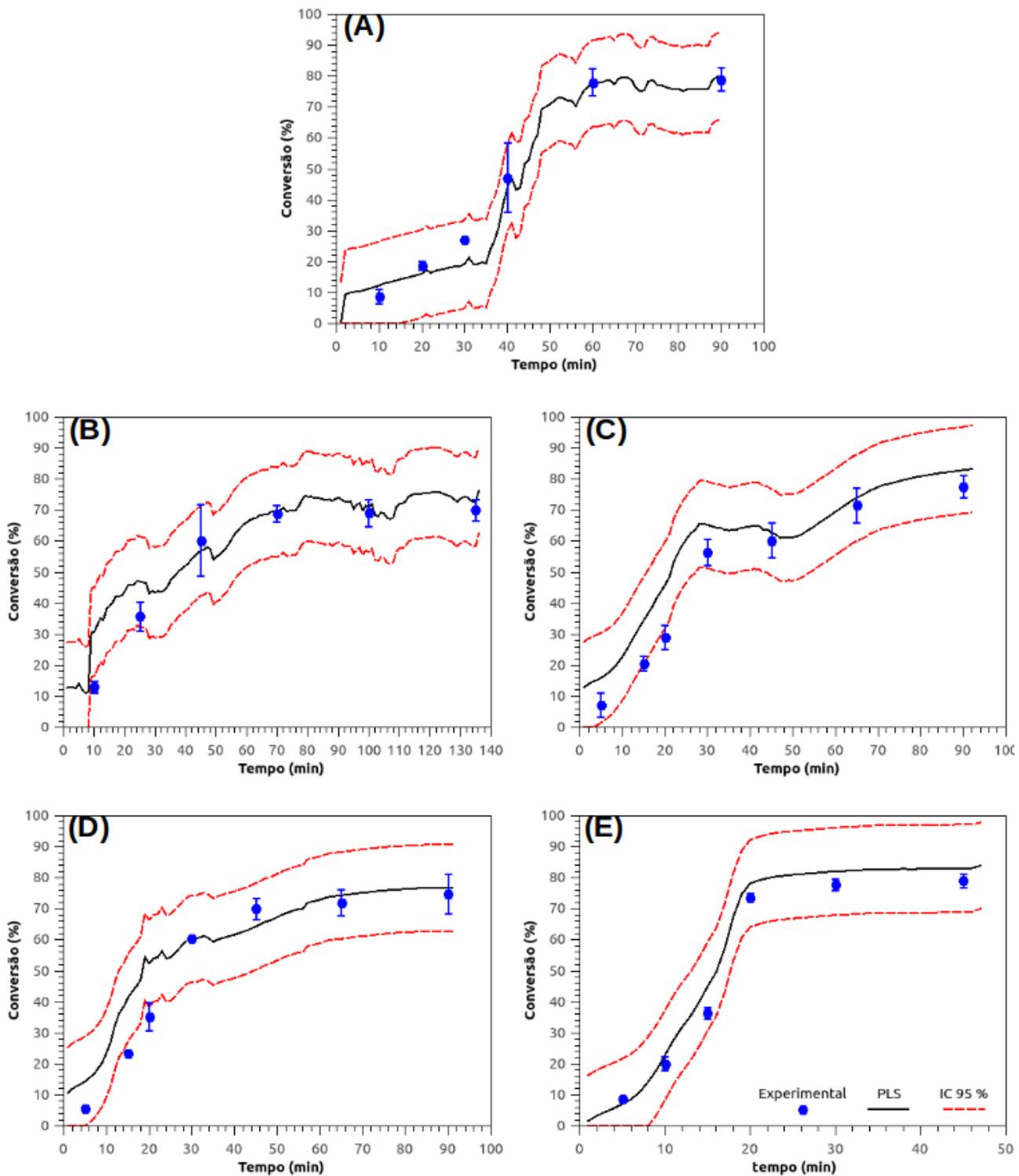


Figura 37. Previsão dos perfis de conversão com IC pelo PLS para as reações (A) MMA020, (B) MMA050. (C) MMA060. (D) MMA070 e (E) MMA090.

MODELO DE PREDIÇÃO – COMPOSIÇÃO

Além da análise por PLS para a conversão, também foi feito para a composição, ou melhor, para a incorporação de cada monômero nas cadeias poliméricas.

A abordagem adotada, nessa etapa, diferenciou-se da anterior. A motivação da mudança foi a tentativa falha de repetir o mesmo procedimento, a qual resultou em um modelo de predição ineficaz.

Apenas ressaltando, que trata-se de dados advindos de técnicas de caracterização de alto custo, como RMN ^1H 600 MHz, portanto, não foi possível realizar em triplicatas. Foi escolhida uma reação de cada composição (MMA010, MMA020, ..., MMA090) e fez-se a análise de RMN ^1H 600 MHz para cada tempo de reação, tendo-se um espaço amostral inferior, quando comparado às análises realizadas para a conversão.

Duas mudanças foram realizadas. Primeiramente, não foi adotado de forma manual, quais reações fariam parte do conjunto de reações, para calibração e validação, utilizou-se a ferramenta do *software* Matlab, PLS_toolbox, a qual é capaz de escolher de forma aleatória, quais reações irão compor cada conjunto, calibração e validação, a partir do conjunto de dados fornecido (com base no algoritmo de Kennard-Stone).

Outra alteração, foi com relação a escolha dos comprimentos de onda analisados. Diferentemente da análise prévia, em que se utilizou as regiões características dos monômeros, dessa vez, também com auxílio da ferramenta PLS_toolbox, foram identificadas as regiões de maior variação espectral ao longo do tempo (com uso da ferramenta *VIP Scores*).

Na Figura 38, a seguir, é possível observar como a escolha foi realizada. Em que, primeiramente foram selecionados os comprimentos de onda mais impactantes, perante à toda região espectral (Figura 38A), e em seguida, foram selecionados novamente, quais eram os mais impactantes, perante à seleção anterior (Figura 38B). Isso permitiu uma seleção enxuta dos comprimentos de onda.

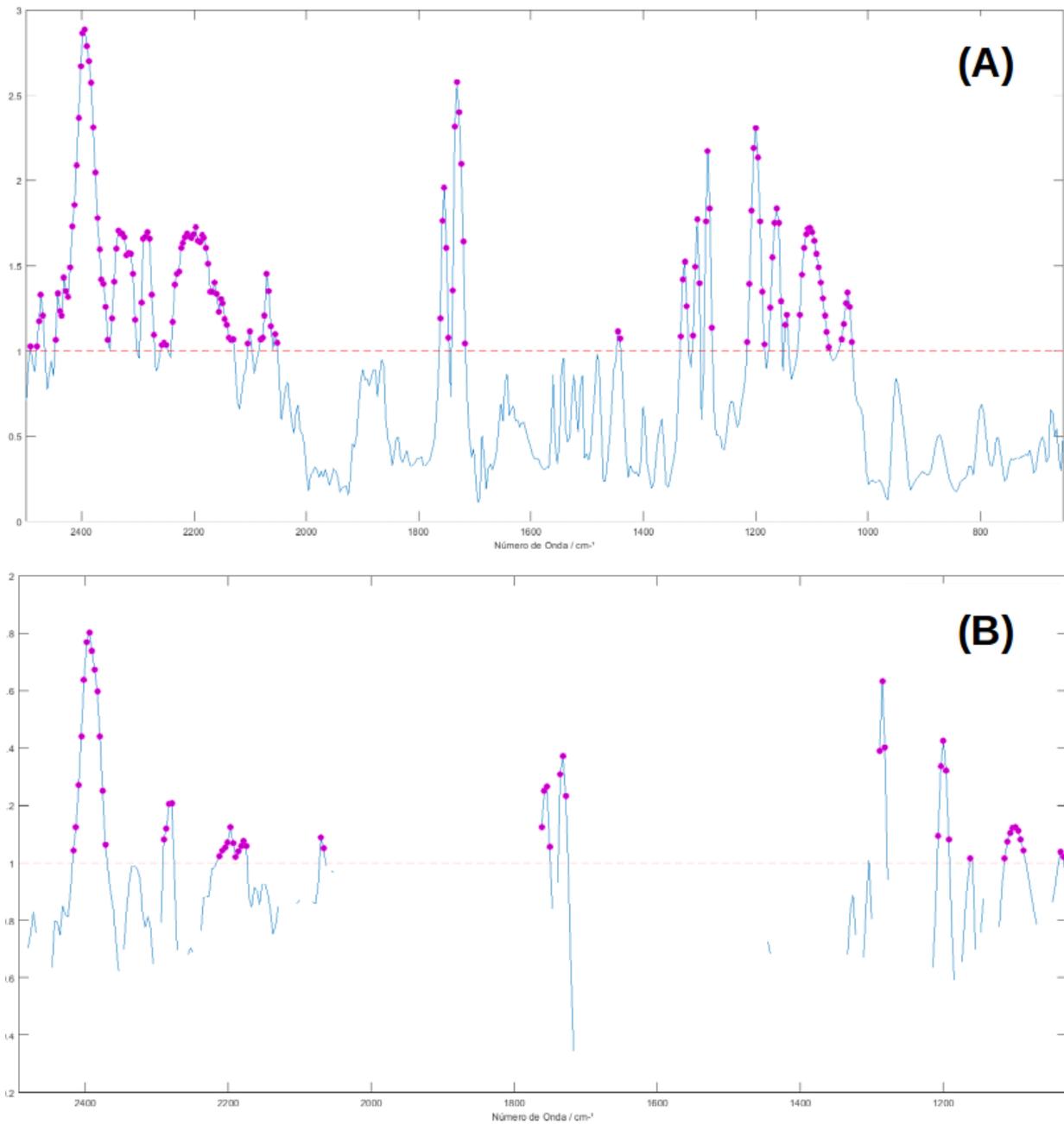


Figura 38. Seleção dos comprimentos de onda via PLS_toolbox **(A)** primeira seleção e **(B)** segunda seleção.

Após a seleção dos comprimentos de onda, conforme demonstrado acima, seguiu-se o procedimento para determinar o número de variáveis latentes, segundo a calibração por validação cruzada dos dados. A Figura 39, demonstra claramente o ganho estabelecido pela escolha seletiva dos comprimentos de onda, primeiro em Figura 39A, com todos os comprimentos de onda, em seguida Figura 39B, contendo apenas os selecionados na primeira etapa e Figura 39C, com os da última seleção.

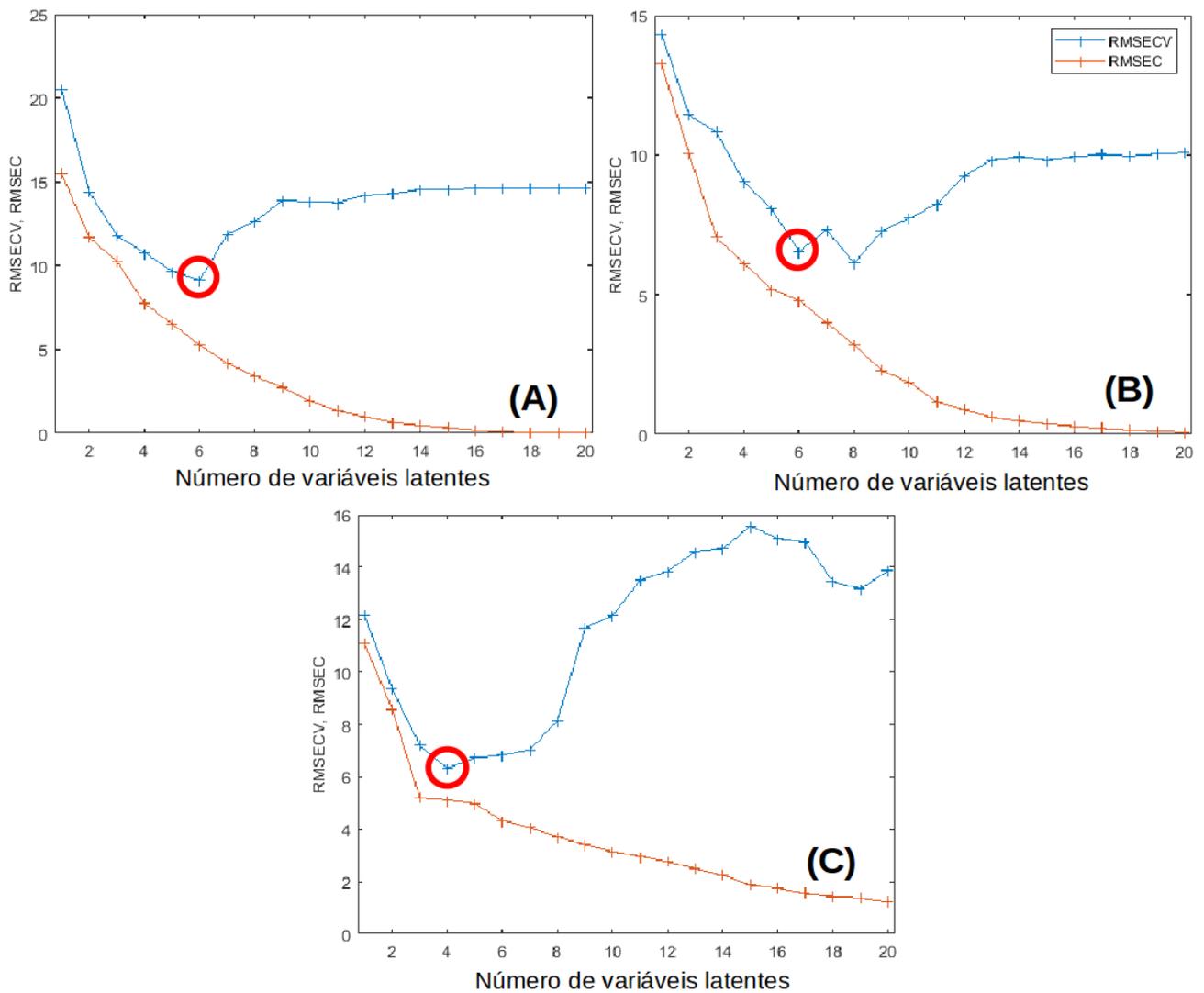


Figura 39. Escolha do número de variáveis latentes **(A)** toda região espectral, **(B)** primeira seleção e **(C)** segunda seleção.

É possível observar o incremento na variância explicada, com a redução do erro associado à calibração (observada pelo RMSECV), além da queda do número de variáveis. Em círculos, na cor vermelha, é possível observar qual seria o número de variáveis latentes escolhida para cada caso, resultando ao final, com um RMSECV próximo a seis, quatro variáveis latentes.

Em prosseguimento, à construção do modelo de calibração para a composição via PLS, chegou-se ao resultado exibido na Figura 40 Evidenciando uma boa correlação entre os valores experimentais e preditos, em que, os círculos, na cor cinza, indicam os valores selecionados para o conjunto de calibração, e os losangos, na cor vermelha, para o conjunto de validação.

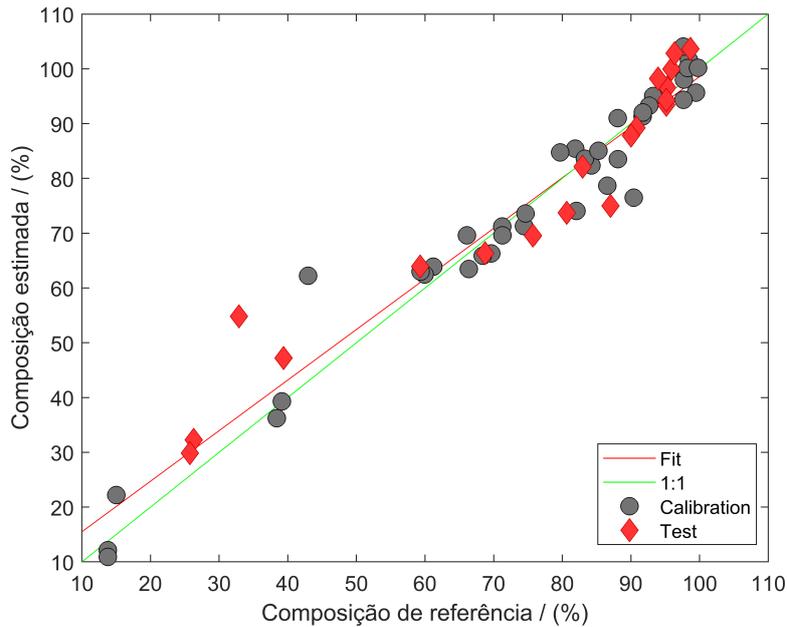


Figura 40. Experimental *versus* preditos para o modelo de predição para a composição ao longo do tempo.

SENSORES VIRTUAIS

Tratando-se do PLS, após a calibração do modelo, obteve-se os coeficientes do modelo linear multivariado. A Equação 22 exemplifica, sendo b_i os coeficientes de regressão do PLS e x_i o valor de intensidade em cada número de onda.

$$\chi = b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + \dots + b_n x_n \quad (22)$$

A implementação do código é mais simples, pois tendo-se em mãos os coeficientes do modelo, a cada espectro novo gerado pela sonda, durante o tempo de reação, basta aplicar a Equação 22. A Figura 41 ilustra como o algoritmo funcionaria, tendo o intuito de exemplificar como ocorreria tal monitoramento em tempo real, para futuras reações, e foi utilizado apenas a conversão, no caso. Para incrementar com as análises de composição, se utilizaria de outro modelo linear, presente no mesmo código, com a construção de um novo gráfico.

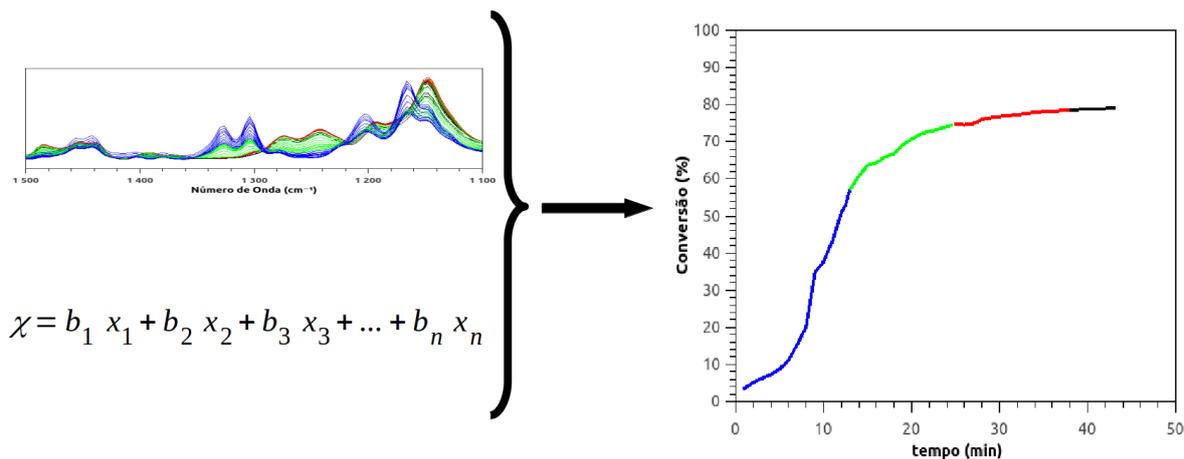


Figura 41. Processo de previsão da conversão para próximos experimentos - PLS.

CONSIDERAÇÃO FINAL

A aplicação da análise multivariada, por PLS, demonstrou ser efetiva, para realização do monitoramento de reação, da copolimerização do par monomérico MMA e PVl, para ambas as características de interesse, tanto conversão quanto composição.

Em comparação com o MCR, tanto para as análises das replicatas quanto para as análises com Intervalo de Confiança, foram observados resultados mais fidedignos com a realidade. Apesar do MCR apresentar uma informação qualitativa mais rica, devido à estimativa dos espectros de cada componente, a produção inesperada de reagente, evidenciada pela modelagem via MCR, não foi observada da mesma forma no PLS, mitigando erros na tomada de decisão para o operador, na hora de manter o controle de reação.

Diferentemente do MCR, em que sem tem a limitação de análise das propriedades de interesse, com o PLS, é possível estender a análise para diversas frentes. Neste trabalho, foi abordado a incorporação, da conversão e da composição, mas outras características essenciais para reações poliméricas, como massa molar e temperatura de transição vítrea, também despertam o interesse, na viabilidade de construção de um modelo de monitoramento.

8. Capítulo VIII – Resultados e Discussão:
Determinação de Parâmetros (Modelagem
Fenomenológica)

RAZÃO DE REATIVIDADE

Importante ressaltar que, nessa etapa, apenas a primeira alíquota, de cada reação importa, com conversão inferior a 10% a no máximo 20%, em torno de 15 minutos, para as reações realizadas. Desta forma, apenas a etapa de propagação, é relevante na modelagem fenomenológica e as etapas de terminação (por combinação e/ou desproporcionamento) e transferência de cadeia podem ser negligenciadas, não afetando o crescimento das cadeias poliméricas.

Para prosseguimento, faz-se necessário, a identificação dos picos de análises dos espectros de RMN ^1H obtidos. Na Figura 42, as estruturas poliméricas, para as homopolimerizações (PMMA e PPVi), vislumbram mostrar a estrutura de interesse, identificadas pelas letras **a** e **b**.

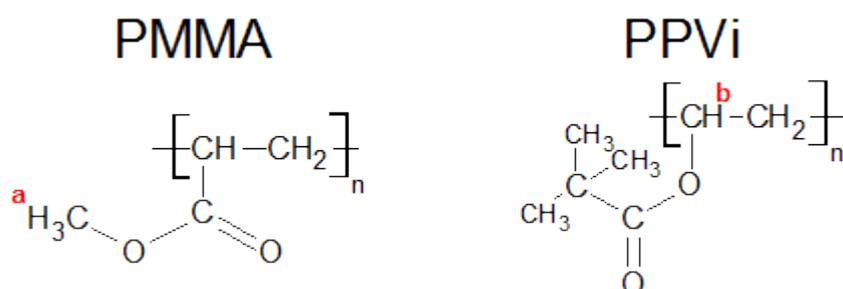


Figura 42. Forma estrutural dos meros em análise.

A partir de trabalhos já publicados, por *Isaure* e colaboradores^[62] e *Islam* e colaboradores^[63], pode-se elucidar os picos, das estruturas destacadas, na Figura 42, nos espectros de RMN. A Figura 43 é o resultado para reação MMA040, segunda replicata, com enfoque acentuado na região de 4,5 a 4,9 ppm, característica para o mero do

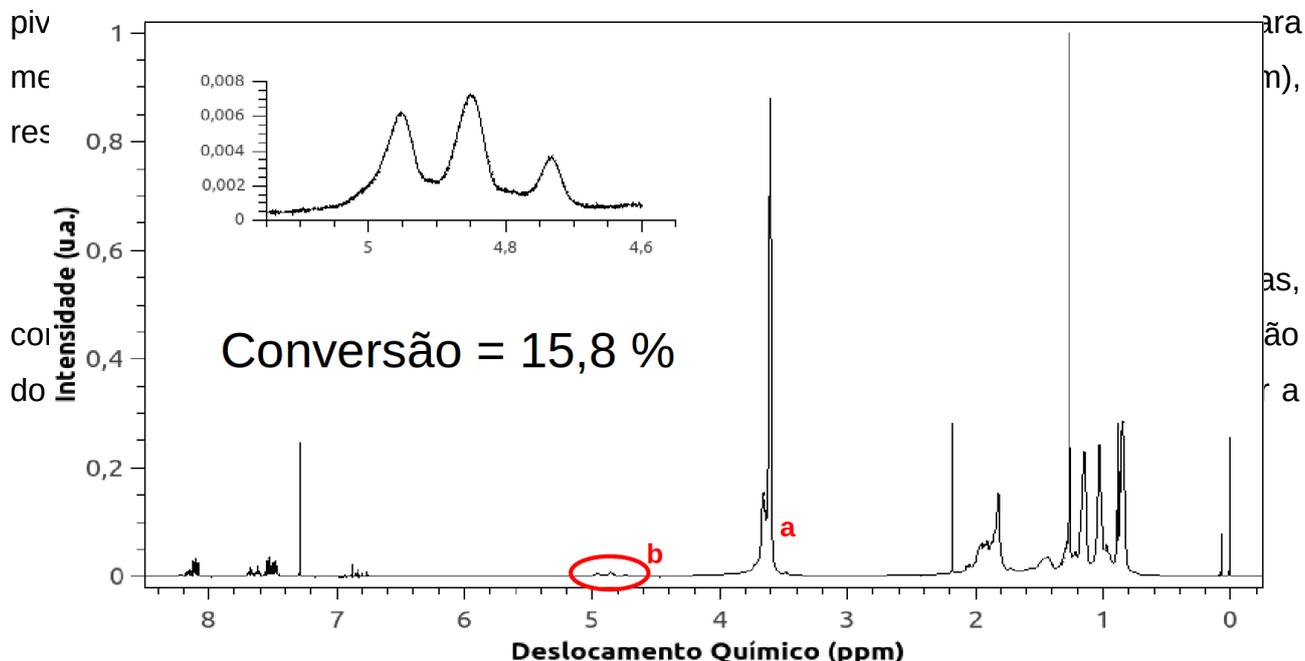


Figura 43. Espectro de RMN para reação MMA040 com foco na região de 4,6 a 5,2 ppm.

Equação 10, para determinar a incorporação do monômero (MMA no caso abordado), na cadeia polimérica.^[64]

$$X_{MMA} = \frac{N_{PVi} I_{MMA}}{N_{PVi} I_{MMA} + N_{MMA} I_{PVi}} \quad (10)$$

Com a demonstração da análise fenomenológica, para etapa de propagação, presente no Apêndice D, é possível obter, considerando-se o efeito terminal (em que apenas a última unidade métrica da cadeia, em crescimento, é levada em consideração nos cálculos), a Equação 11, dada por *Mayo-Lewis*.^[65]

$$F_1 = \frac{f_1^2 r_1 + f_1 f_2}{f_1^2 r_1 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (11)$$

A Equação 11 foi utilizada, para determinar os parâmetros r_1 e r_2 (razões de reatividade), a partir, dos dados experimentais de f_i , que trata-se, da proporção de alimentação dos monômeros, no meio reacional (1 referente ao MMA e 2 ao PVi) e F_1 , que refere-se ao dado de incorporação, calculado pela Equação 10.

A etapa de determinação dos parâmetros, para consolidação da curva de tendência dos pontos experimentais, segundo a Equação 11, foi feita em *Python*, as linhas de código estão presente no Apêndice E. A Figura 44 exibe o resultado obtido, juntamente, com os parâmetros obtidos.

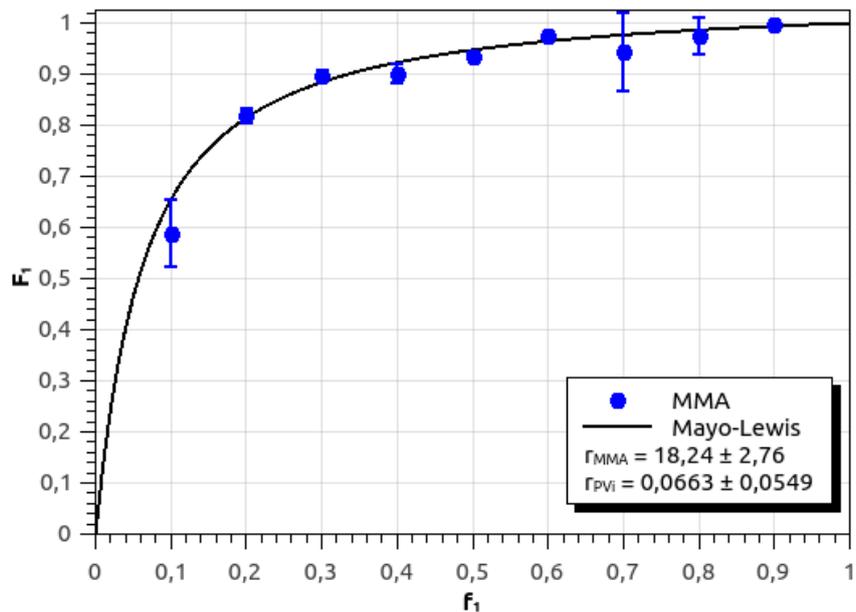


Figura 44. Fração molar de MMA e predição do modelo de *Mayo-Lewis*.

Os valores obtidos foram satisfatórios, baseado, na otimização, por mínimos quadrados, usando o método de *Levenberg-Marquardt*, obteve como razões de reatividade $r_{\text{MMA}} = 18,24 \pm 2,76$ e $r_{\text{PVI}} = 0,0063 \pm 0,0549$. Estes parâmetros estão em concordância com os valores obtidos, por *Dossi* e colaboradores^[66] em que $r_{\text{MMA}} = 27,8$ e $r_{\text{VAc}} = 0,014$, determinado para o par metacrilato de metila e acetato de vinila (que apresenta estrutura bem similar ao PVI).

Na Figura 45, é possível observar a qualidade da predição, ao se analisar os valores Experimentais e Preditos. Alcançando um valor de coeficiente de determinação, elevado para análises de predição, de $R^2 = 0,9914$.

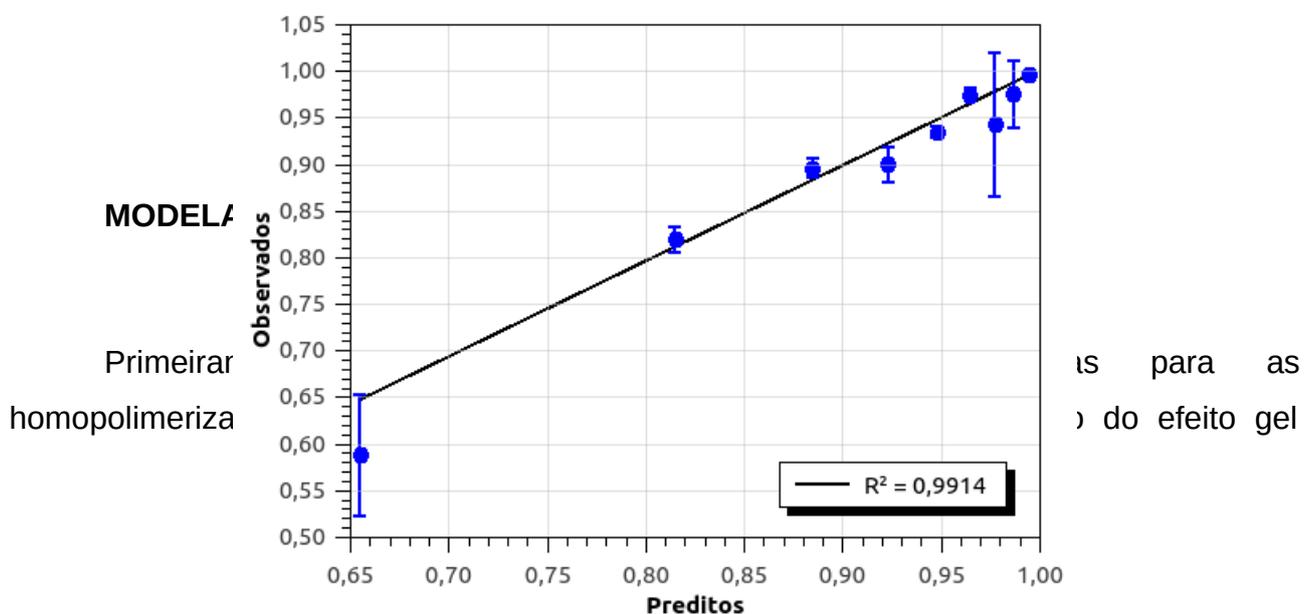


Figura 45. Qualidade de predição do modelo de *Mayo-Lewis*.

presenciado, durante as reações. Para tal, utilizou-se o código em *Python* presente no Apêndice E.

Diversas modelagens foram realizadas para determinar, com sucesso as constantes de propagação do par monomérico MMA e PVi. Partindo de modelagens mais simples, como, o incremento apenas de uma constante, foi possível determinar, com êxito a constante de propagação da reação em miniemulsão para o PVi. Com as Equações 12-16, foi possível realizar as modelagens para as homopolimerizações.

$$\frac{dI}{dt} = -k_D I \quad (12)$$

$$\frac{dM_1}{dt} = \frac{-\bar{n} N_T}{N_A} \left(k_{P_{11}} \Omega_1 + \frac{k_{P_{22}} \Omega_2}{r_2} \right) \frac{M_1}{V_0} \quad (13)$$

$$\frac{dM_2}{dt} = \frac{-\bar{n} N_T}{N_A} \left(\frac{k_{P_{11}} \Omega_1}{r_1} + k_{P_{22}} \Omega_2 \right) \frac{M_2}{V_0} \quad (14)$$

$$\frac{d\phi_1}{dt} = \frac{-dM_1}{dt} \quad (15)$$

$$\frac{d\phi_2}{dt} = \frac{-dM_2}{dt} \quad (16)$$

Após os cálculos, foi observado a necessidade de correção das constantes de propagação inicialmente utilizadas. O passo realizado a seguir, foi necessário por conta dos efeitos gel e vítreo observados em todas as reações. Isto posto, a correção das constantes foi realizado partindo de hipóteses mais simples a mais complexas.

Na construção do algoritmo para realização dos cálculos necessários, foram utilizados os métodos matemáticos de busca exploratória por *Monte-Carlo*, otimização derivativa por *Levenberg-Marquardt* e integrador de equações diferenciais ordinárias. As linhas de código utilizadas, escritas em *Python*, se encontram no Apêndice E.

Como primeira tentativa, realizou-se apenas a inserção de uma constante de proporcionalidade à constante de propagação. A modelagem obtida para a homopolimerização do PVi foi bem sucedida. Na Figura 46, a seguir, é possível observar o perfil cinético obtido pela modelagem, condizente com o esperado para a reação de

homopolimerização do PVi. Obteve-se um fator de correção da constante de propagação igual a 1,83463.

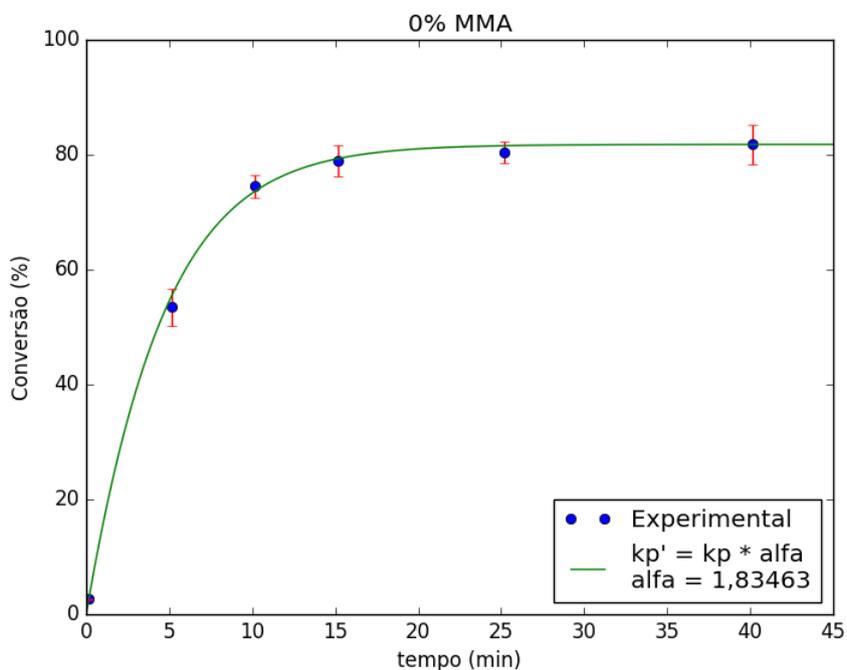


Figura 46. Modelagem de correção do efeito gel para homopolimerização em miniemulsão do PVi.

Para o MMA, apenas a adição de uma constante para a correção não foi suficiente. Isto posto, seguiu-se as tentativas, com a inserção de um modelo linear, o qual também falhou. Em seguida, ao adicionar um modelo quadrático, obteve-se o resultado capaz de descrever o perfil cinético para a homopolimerização em miniemulsão do MMA. A Figura 47, logo abaixo, apresenta os fatores de correção obtidos, via modelo quadrático.

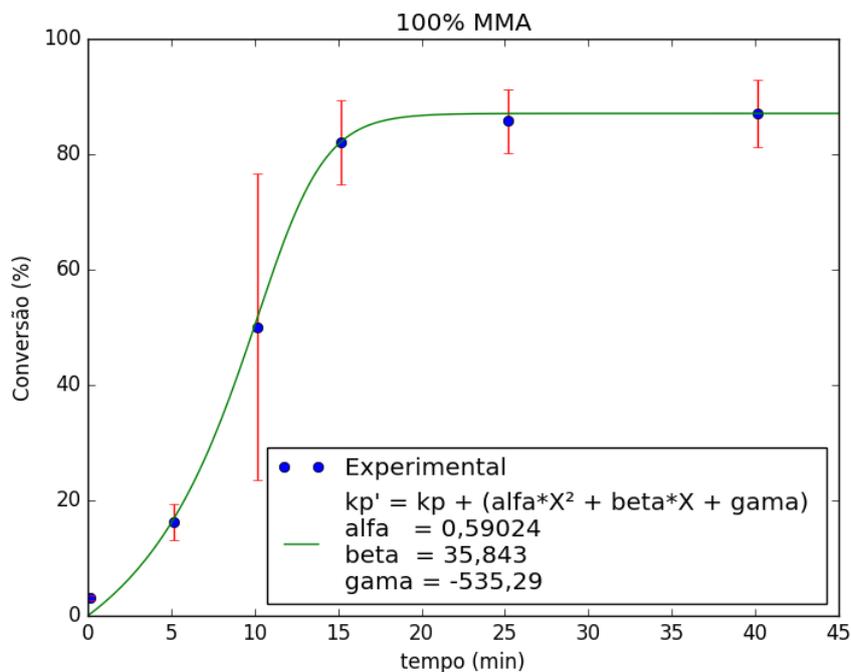


Figura 47. Modelagem de correção do efeito gel para homopolimerização em miniemulsão do MMA.

Importante ressaltar que também foram feitos outros testes para a modelagem do MMA, mas que resultaram em resultados insatisfatórios. Tentou-se previamente a inserção de modelos contendo um fator exponencial, dependente da conversão ao longo do tempo, tanto em modelo linear quanto quadrático e ambos falharam na explicação do perfil cinético da homopolimerização em miniemulsão do MMA.

Tendo-se as razões de reatividade do par monomérico MMA e PVi, juntamente de suas constantes de propagação corrigidas, diversas rodadas de cálculos foram feitas. Com o intuito, de entender, se essa condição era suficientemente capaz, de explicar a copolimerização, ou seja, capaz de identificar os perfis cinéticos das demais composições (MMA010, MMA020, ..., MMA090).

A Figura 48, apresenta a modelagem obtida de diversas reações (MMA010, MMA020, MMA050, MMA070, MMA080 e MMA090), as demais composições, Figuras 67-69, se encontram no Apêndice E.

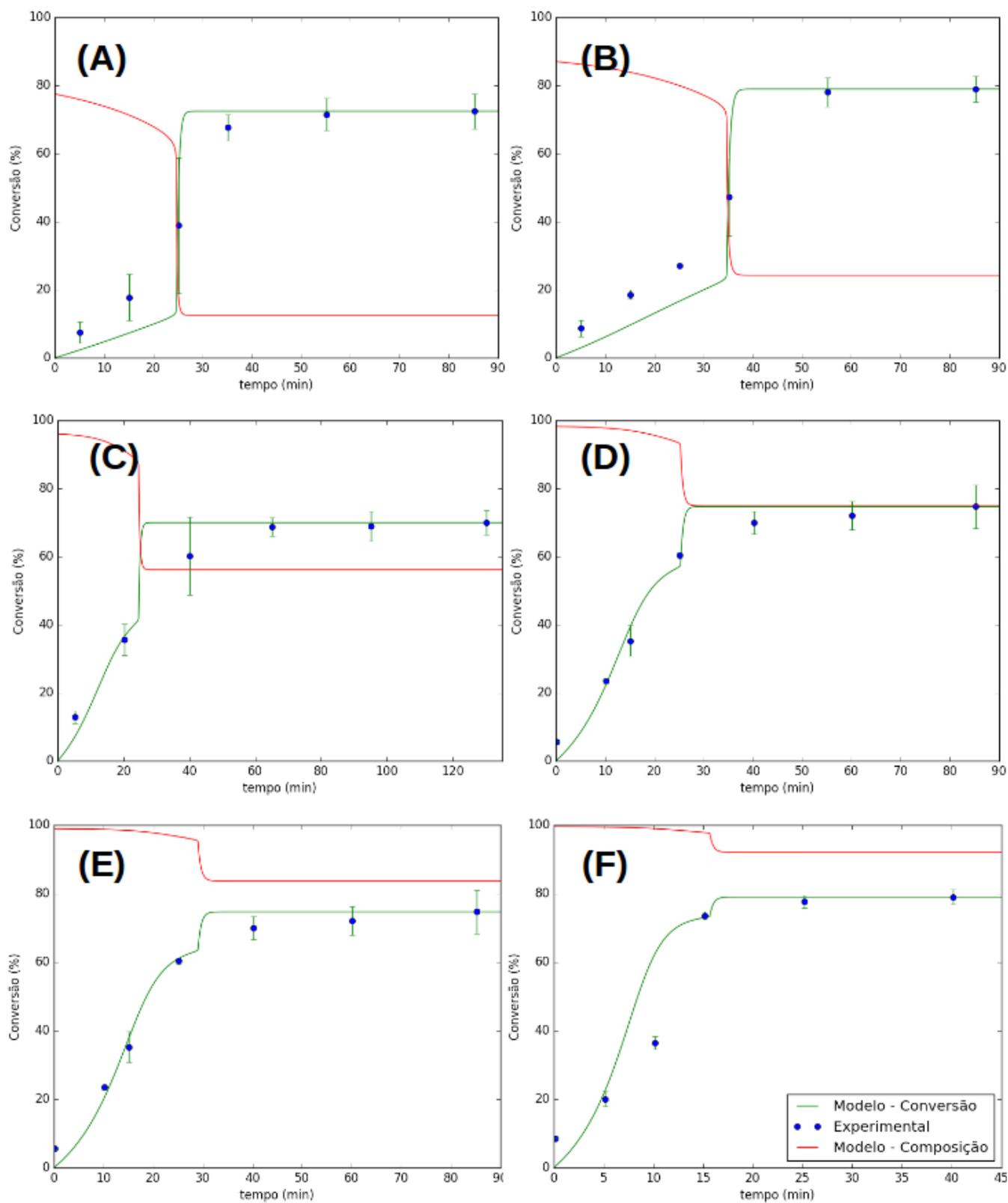


Figura 48. Modelagem da conversão e composição das reações **(A)** MMA010, **(B)** MMA020, **(C)** MMA050, **(D)** MMA070, **(E)** MMA080 e **(F)** MMA090.

Apesar de algumas reações não serem 100% fidedignas, com o não reconhecimento de alguns pontos experimentais, pelo modelo, de forma macro, é possível observar a eficácia obtida. Um ponto a ser ressaltando com tal análise, é com relação à auto-aceleração, a qual tem seu efeito reduzido com o incremento de MMA na alimentação, um fato antes desconhecido, por todas as análises realizadas anteriormente.

Outra observação a ser feita com relação aos resultados da modelagem é com relação à súbita elevação da taxa de produção do copolímero. A partir da modelagem realizada para a composição, descrita pela cor vermelha na Figura , é possível inferir que tal alteração no comportamento da reação advém do consumo total da espécie mais reativa (MMA).

A Figura 49, a baixo, elucida o caráter das previsões realizadas para todas as reações (MMA010, MMA020, ..., MMA090). É possível notar que apenas uma condição de reação cujo coeficiente de determinação é baixo ($r^2 = 0,8841$). A previsão para a reação MMA090 apresentou dados destoantes dos valores experimentais, que podem ser vistos logo no início da reação e aos 10 minutos, o ponto fora da tendência mais em destaque.

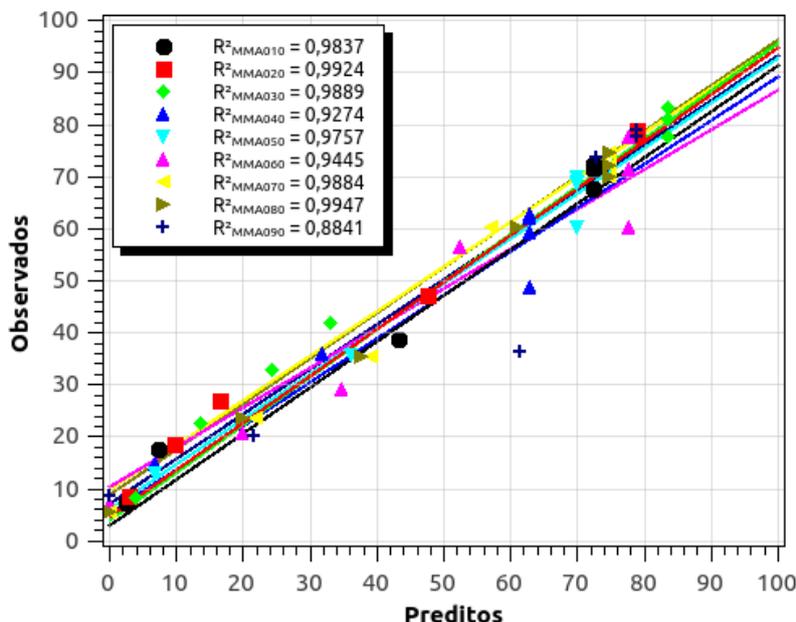


Figura 49. Qualidade da previsão do modelo fenomenológico.

É possível concluir que, com o conhecimento das razões de reatividade e das constantes de propagação das homopolimerizações devidamente corrigidas, é possível modelar as reações em miniemulsão da copolimerização do par monomérico Metacrilato de Metila e Pivalato de Vinila.

CONSIDERAÇÃO FINAL

A associação da análise fenomenológica com o monitoramento em tempo real se torna uma ferramenta robusta, para realização de controle de processos. Partindo-se do mais simples, como a determinação das razões de reatividade do par monomérico e, em seguida, indo para cálculos mais robustos, como a correção do efeito gel, para as homopolimerizações e, por fim, modelagem das reações de copolimerização, esse capítulo se encerra, com a obtenção de resultados bem-sucedidos.

9. Capítulo VIII - Conclusão Geral e Perspectivas Futuras

Apesar das conclusões parciais, expressadas de forma breve, ao final de cada capítulo de resultado e discussão, faz-se necessário este fechamento, abrangendo o trabalho, de forma completa. Além de deixar, em aberto, questões as quais ainda causam dúvidas, a partir de resultados obtidos, assim como, instigar novos desafios, para serem explorados. De certa forma, deixando a pesquisa em monitoramento em tempo real do par monomérico MMA e PVi cada vez mais robusta.

Os resultados obtidos, ao final dessa dissertação de mestrado, foram satisfatórios, demonstrando a capacidade de monitoramento em tempo real para reação de copolimerização, tanto via MCR-ALS quanto PLS. Após a elaboração do modelo para o PLS contendo apenas a propriedade de conversão gravimétrica, obteve-se um modelo mais completo para tal reação, envolvendo outras propriedades de interesse como, a composição.

Com relação às análises fenomenológicas, foi possível obter os parâmetros para reação entre o metacrilato de metila e o pivalato de vinila. A partir dos parâmetros obtidos (razão de reatividade do par monomérico), foi possível expandir a modelagem fenomenológica, para obtenção de valores de conversão e determinar as constantes de propagação para a copolimerização do par.

Para continuidade do trabalho, diversas análises poderão ser realizadas, com intuito de deixar o modelo mais robusto. Técnicas de caracterizações, importantes às análises de reações poliméricas, como massa molar e temperatura de transição vítrea, fazem muito sentido serem estudadas no futuro, para incrementar o resultado obtido até o momento.

Com relação à análise fenomenológica, para determinar as razões de reatividade, foi utilizado o modelo terminal proposto por *Mayo-Lewis*. O estudo e inserção de cálculos feitos a partir de outro modelo, como por exemplo, o do efeito penúltimo, o qual apresenta maior verossimilhança com resultados experimentais, acaba por deixar o trabalho mais rico.

10. Capítulo IX - Referências Bibliográficas

Referências Bibliográficas

- [1] HUNGENBERG, K.; REED, W. F. Online monitoring, control, and optimization of polymer reactions and processes. *Macromolecular Reaction Engineering*, v. 11, n. 4, p. 1700030, 2017.
- [2] WIELAND, F., GLOESS, A. N., KELLER, M., WETZEL, A., SCHENKER, S., & YERETZIAN, C. Online monitoring of coffee roasting by proton transfer reaction time-of-flight mass spectrometry (PTR-ToF-MS): towards a real-time process control for a consistent roast profile. *Analytical and bioanalytical chemistry*, v. 402, n. 8, p. 2531-2543, 2012.
- [3] LEGNER, R., WIRTZ, A., KOZA, T., TETZLAFF, T., NICKISCH-HARTFIEL, A., & JAEGER, M. Application of green analytical chemistry to a green chemistry process: Magnetic resonance and Raman spectroscopic process monitoring of continuous ethanolic fermentation. *Biotechnology and bioengineering*, v. 116, n. 11, p. 2874-2883, 2019.
- [4] BRETT, C. M. Novel sensor devices and monitoring strategies for green and sustainable chemistry processes. *Pure and applied Chemistry*, v. 79, n. 11, p. 1969-1980, 2007.
- [5] SINGH, V.; KODAMANA, H. Reinforcement learning based control of batch polymerisation processes. *IFAC-PapersOnLine*, v. 53, n. 1, p. 667-672, 2020.
- [6] CHEN, X., LAUGJLIN, K., SPARKS, J. R., LINDER, L., FAROZIC, V., MASSER, H., & PETR, M. In situ monitoring of emulsion polymerization by Raman spectroscopy: a robust and versatile chemometric analysis method. *Organic Process Research & Development*, v. 19, n. 8, p. 995-1003, 2015.

- [7] ZHU, L., BRERETON, R. G., THOMPSON, D. R., HOPKINS, P. L., & ESCOTT, R. E. On-line HPLC combined with multivariate statistical process control for the monitoring of reactions. *Analytica chimica acta*, v. 584, n. 2, p. 370-378, 2007.
- [8] CHEN, X., PELL, R., SANSANI, S., CRAMM, B., VILLA, C., & DIXIT, R. In Situ Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared (ATR FT-IR) Spectroscopy Monitoring of 1, 2-Butylene Oxide Polymerization Reaction by Using Iterative Concentration-Guided Classical Least Squares. *Applied Spectroscopy*, v. 67, n. 8, p. 940-948, 2013.
- [9] GARRIDO, M.; RIUS, F. X.; LARRECHI, M. S. Multivariate curve resolution–alternating least squares (MCR-ALS) applied to spectroscopic data from monitoring chemical reactions processes. *Analytical and bioanalytical chemistry*, v. 390, n. 8, p. 2059-2066, 2008.
- [10] KILLNER, M. H. M.; ROHWEDDER, J. J. R.; PASQUINI, C. A PLS regression model using NIR spectroscopy for on-line monitoring of the biodiesel production reaction. *Fuel*, v. 90, n. 11, p. 3268-3273, 2011.
- [11] MACHADO, F.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C. Uma revisão sobre os processos de polimerização em suspensão. *Polímeros*, v. 17, n. 12, p. 166-179, 2007.
- [12] GIANNETTI, E; NICOLETTI, G. M.; MAZZOCCHI, R. Homogeneous Ziegler–Natta catalysis. II. Ethylene polymerization by IVB transition metal complexes/methyl aluminoxane catalyst systems. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, v. 23, n. 8, p. 2117-2134, 1985.
- [13] CANEVAROLO Jr, S. V., *Ciência dos Polímeros*, 2002.

- [14] ODIAN, G., Principles of polymerization, 2004.
- [15] AMBROGI, P. M.; COLMÁN, M. M. E.; GIUDICI, R. Modelling, simulation and experimental validation for styrene miniemulsion polymerization process. *Computer Aided Chemical Engineering*, v. 38, , p. 2211-2216, 2016.
- [16] BILLMEYER, F. W., Textbook of polymer science, 1984.
- [17] STEINMACHER, F. R., BERNARDY, N., MORETTO, J. B., BARCELOA, E. I., ARAUJO, P. H., SAYER, C. Kinetics of MMA and VAc miniemulsion polymerizations using miglyol and castor oil as hydrophobe and liquid core. *Chemical engineering & technology*, v. 33, n. 11, p. 1877-1887, 2010.
- [18] BAO, Z.; SMITH, K. W. Miniemulsion polymerization to prepare drag reducers. U.S. Patent, , n. 9,951,151, , 2018.
- [19] CARDOSO, P. B.; ARAÚJO, P. H.; SAYER, C. Encapsulation of jojoba and andiroba oils by miniemulsion polymerization. Effect on molar mass distribution. *Macromolecular Symposia*, v. 324, n. 1, p. 114-123, 2013.
- [20] LOVELL, P. A.; SCHORK, F. J. Fundamentals of Emulsion Polymerization. *Biomacromolecules*, , , , 2020.
- [21] LANDFESTER, K., BECHTHOLD, N., TIARKS, F., & ANTONIETTI, M. Formulation and stability mechanisms of polymerizable miniemulsions. *Macromolecules*, v. 32, n. 16, p. 5222-5228, 1999.
- [22] LANDFESTER, K. Synthesis of colloidal particles in miniemulsions. *Annu. Rev. Mater. Res.*, v. 36, , p. 231-279, 2006.

- [23] BURUGA, K; KALATHI, J. T. Fabrication of γ -MPS-Modified HNT-PMMA Nanocomposites by Ultrasound-Assisted Miniemulsion Polymerization. JOM, v. 70, n. 7, p. 1307-1312, 2018.
- [24] SAMER, C. J.; SCHORK, F. J. The role of high shear in continuous miniemulsion polymerization. Industrial & engineering chemistry research, v. 38, n. 5, p. 1801-1807, 1999.
- [25] TIARKS, F.; LANDFESTER, K.; ANTONIETTI, M. Preparation of polymeric nanocapsules by miniemulsion polymerization. Langmuir, v. 17, n. 3, p. 908-918, 2001.
- [26] ASUA, J. M. Miniemulsion polymerization. Elsevier, v. 21, n. 7, p. 1283-1346, 2002.
- [27] BUTTÉ, A., CHOW, P. Y., DESIMONE, J. M., FONTENOT, K., GAN, L. M., ITO, K., KAWAGUCHI, S., KENNEDY, K. A., LUO, Y., NOMURA, M., ROBERTS, G. W., RUSSUM, J. P., SCHORK, F. J., SMULDERS, W., SUZUKI, K., TOBITA, H. Polymer particles. Springer, , , , 2005.
- [28] MENDES, A. N., HUBBER, I., SIQUEIRA, M., BARBOSA, G. M., DE LIMA MOREIRA, D., HOLANDINO, C., PINTO, J. C. & NELE, M. Preparation and cytotoxicity of poly (methyl methacrylate) nanoparticles for drug encapsulation. Macromolecular Symposia, v. 319, n. 1, p. 34-40, 2012.
- [29] VERGOTE, G. J., De BEER, T. R. M., VERVAET, C., REMON, J. P., BAEYENS, W. R. G., DIERICX, N., VERPOORT, F. In-line monitoring of a pharmaceutical blending process using FT-Raman spectroscopy. European Journal of Pharmaceutical Sciences, v. 21, n. 4, p. 479-485, 2004.

- [30] LIU, S., CHENG, Y., ZHANG, H., QIU, Z., KWOK, R. T., LAM, J. W., & TANG, B. Z. In Situ Monitoring of RAFT Polymerization by Tetraphenylethylene Containing Agents with Aggregation Induced Emission Characteristics. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 57, n. 21, p. 6274-6278, 2018.
- [31] REED, W. F.; ALB, A. M., *Monitoring polymerization reactions: from fundamentals to applications*, 2014.
- [32] SANTOS, A. F., SILVA, F. M., LENZI, M. K., & PINTO, J. C. *Monitoring Polymerization Reactions: From Fundamentals to Applications*. John Wiley & Sons, , , p. 107-134, 2014.
- [33] REY, C., ZUVIRIA, G., RIVELLO, S., GIANNETTI, R., TOMBA, J. P., & CARELLA, J. M. Reactor and Product Optimization via Raman Fiber Optics Monitoring: Application to Polymer-Based Proppants. *Macromolecular Reaction Engineering*, , , p. 2000035, 2020.
- [34] MOWER, M. P.; BLACKMOND, D. G. In-situ monitoring of enantiomeric excess during a catalytic kinetic resolution. *ACS Catalysis*, v. 8, n. 7, p. 5977-5982, 2018.
- [35] WU, W., SAVEREIDE, L. M., NOTESTEIN, J., & WEITZ, E. In-situ IR spectroscopy as a probe of oxidation/reduction of Ce in nanostructured CeO₂. *Applied Surface Science*, v. 445, , p. 548-554, 2018.
- [36] NÆS, T.; MARTENS, H. Multivariate calibration. II. Chemometric methods. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, v. 3, n. 10, p. 266-271, 1984.
- [37] PUSKAS, J. E.; LANZENDÖRFER, M. G.; PATTERN, W. E. Mid-IR real-time monitoring of the carbocationic polymerization of isobutylene and styrene. *Polymer Bulletin*, v. 40, n. 1, p. 55-61, 1998.

- [38] CHEN, X., LAUGHLIN, K., SPARKS, J. R., LINDER, L., FAROZIC, V., MASSER, H., PETR, M. In situ monitoring of emulsion polymerization by Raman spectroscopy: a robust and versatile chemometric analysis method. *Organic Process Research & Development*, v. 19, n. 8, p. 995-1003, 2015.
- [39] VELOSO, I. I., RODRIGUES, K. C., RIBEIRO, M. P., CRUZ, A. J., & BADINO, A. C. Temperature Influence in Real-Time Monitoring of Fed-Batch Ethanol Fermentation by Mid-Infrared Spectroscopy. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 59, n. 41, p. 18425-18433, 2020.
- [40] TAULER, R.; WALCZAK, B., *Comprehensive chemometrics: chemical and biochemical data analysis*, 2009.
- [41] ZEAITER, M.; ROGER, J.-M.; BELLON-MAUREL, V. Robustness of models developed by multivariate calibration. Part II: The influence of pre-processing methods. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, v. 24, n. 5, p. 437-445, 2005.
- [42] GRASSI, S., ALAMPRESE, C., BONO, V., CASIRAGHI, E., AMIGO, J. M. Modelling milk lactic acid fermentation using multivariate curve resolution-alternating least squares (MCR-ALS). *Food and bioprocess technology*, v. 7, n. 6, p. 1819-1829, 2014.
- [43] SERRANO, N., PÉREZ-RÀFOLS, C., ARIÑO, C., ESTEBAN, M., & DÍAZ-CRUZ, J. M. MCR-ALS of voltammetric data for the study of environmentally relevant substances. *Microchemical Journal*, v. 158, , p. 105177, 2020.
- [44] DE JUAN, A.; TAULER, R. Multivariate curve resolution (MCR) from 2000: progress in concepts and applications. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, v. 36, n. 3-4, p. 163-176, 2006.

- [45] KUMAR, K.; MISHRA, A. K. Understanding the effect of calibration set design for the application of MCR-ALS analysis on excitation–emission matrix fluorescence (EEMF) data sets under commonly used non-negativity constraints. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v. 149, , p. 70-77, 2015.
- [46] DE JUAN, A.; TAULER, R. Chemometrics applied to unravel multicomponent processes and mixtures: Revisiting latest trends in multivariate resolution. *Analytica Chimica Acta*, v. 500, n. 1-2, p. 195-210, 2003.
- [47] DE LUCA, M., IOELE, G., GRANDE, F., PLATIKANOV, S., TAULER, R., & RAGNO, G. Photostability study of multicomponent drug formulations via MCR-ALS: the case of the hydrochlorothiazide-amiloride mixture. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, v. 186, , p. 113332, 2020.
- [48] TAULER, R. Multivariate curve resolution applied to second order data. *Chemometrics and intelligent laboratory systems*, v. 30, n. 1, p. 133-146, 1995.
- [49] DE LUCA, M., IOELE, G., SPATARI, C., & RAGNO, G. A single MCR-ALS model for drug analysis in different formulations: application on diazepam commercial preparations. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, v. 134, , p. 346-351, 2017.
- [50] OTTO, M., *Chemometrics: statistics and computer application in analytical chemistry*, 2016.
- [51] LI, Y., WEI, Y., ZHANG, D., HUO, Y., & WU, M. Impacts Of Demographic Factors on Carbon Emissions Based on the Stirpat Model and the PLS Method: A Case Study of Shanghai. *Environmental Engineering & Management Journal (EEMJ)*, v. 19, n. 8, p. 1443-1458, 2020.

- [52] WOLD, S., GELADI, P., ESBENSEN, K., & ÖHMAN, J. Multiway principal components and PLS analysis. *Journal of chemometrics*, v. 1, n. 1, p. 41-56, 1987.
- [53] JALILI-JAHANI, N.; FATEHI, A.; ZERAATKAR, E. PLS and N-PLS based MIA-QSPR modeling of the photodegradation half-lives for polychlorinated biphenyl congeners. *RSC Advances*, v. 10, n. 56, p. 33753-33761, 2020.
- [54] HARROU, F. SUN, Y., MADAKYARY, M. & BOUYEDOU, B. An improved multivariate chart using partial least squares with continuous ranked probability score. *IEEE Sensors Journal*, v. 18, n. 16, p. 6715-6726, 2018.
- [55] JAUMOT, J.; DE JUAN, A.; TAULER, R MCR-ALS GUI 2.0: new features and applications. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v. 140, , p. 1-12, 2015.
- [56] Morais, C. L., Santos, M. C., Lima, K. M., & Martin, F. L. Improving data splitting for classification applications in spectrochemical analyses employing a random-mutation Kennard-Stone algorithm approach. *Bioinformatics*, v. 35, n. 24, p. 5257-5263, 2019.
- [57] Oussama, A., Elabadi, F., Platikanov, S., Kzaiber, F., & Tauler, R. Detection of olive oil adulteration using FT-IR spectroscopy and PLS with variable importance of projection (VIP) scores. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 89, n. 10, p. 1807-1812, 2012.
- [58] Soares, M., Machado, F., Guimaraes, A., Amaral, M. M., & Pinto, J. C. Real-time monitoring and parameter estimation of the emulsion polymerization of carboxylated styrene/butadiene latexes.. *Polymer Engineering & Science*, v. 51, n. 10, p. 1919-1932, 2011.

- [59] ROTH, C. B.; DUTCHER, J. R. Glass transition temperature of freely-standing films of atactic poly (methyl methacrylate). *The European Physical Journal E*, v. 12, n. 1, p. 103-107, 2003.
- [60] JENSEN, A. T., DE OLIVEIRA, A. C. C., GONÇALVES, S. B., GAMBETTA, R., & MACHADO, F. Evaluation of the emulsion copolymerization of vinyl pivalate and methacrylated methyl oleate. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 133, n. 45, p. 44129, 2016.
- [61] CHERN, CS; LIOU, YC. Kinetics of styrene miniemulsion polymerization stabilized by nonionic surfactant/alkyl methacrylate. *Polymer*, v. 40, n. 13, p. 3763-3772, 1999.
- [62] ISAURE, F.; CORMACK, P. AG; SHERRINGTON, D. C. Facile synthesis of branched poly(methyl methacrylate)s. *Journal of Materials Chemistry*, v. 13, n. 11, p. 2701-2710, 2003.
- [63] ISLAM, M. N., HALDORAI, Y., SHIM, J. J. Synthesis of poly(vinyl pivalate) by atom transfer radical polymerization in supercritical carbon dioxide. *European polymer journal*, v. 61, , p. 93-104, 2014.
- [64] EREN, T.; KÜSEFOĞLU, S. H. Synthesis and characterization of copolymers of bromoacrylated methyl oleate. *Journal of applied polymer science*, v. 94, n. 6, p. 2475-2488, 2004.
- [65] SANTOS, M. P., TORRAGA, M. G., BARBOSA, N. B., TAVARES, D. T., GIUDICI, R. Estimation of Reactivity Ratios in the Copolymerization of Styrene and VeoVa \square 10. *Macromolecular Reaction Engineering*, , , p. 2000001-2000009, 2020.

[66] DOSSI, M., LIANG, K., HUTCHINSON, R. A., & MOSCATELLI, D. Investigation of free-radical copolymerization propagation kinetics of vinyl acetate and methyl methacrylate. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 114, n. 12, p. 4213-4222, 2010.

11. Apêndice A

Tabela 3. Quantidades reais de reagentes utilizadas nas reações.

Reação	H ₂ O (g)	SDS (g)	MMA (g)	PVi (g)	Hexadecano (g)	PBO (g)	
MMA000	1	128,8442	0,5563	0,0000	31,9991	1,2887	0,8603
	2	128,7558	0,5614	0,000	33,3572	1,3079	0,8626
	3	118,3195	0,5572	0,0000	31,9998	1,2892	0,8544
MMA010	1	127,9844	0,5458	3,1952	28,7851	1,2774	0,8599
	2	128,2407	0,5499	3,2223	28,8439	1,2745	0,8537
	3	128,4010	0,5489	3,2307	28,8651	1,2900	0,8527
MMA020	1	118,5280	0,5518	6,4187	25,6222	1,2764	0,8551
	2	128,7367	0,5521	6,4069	26,6217	1,2804	0,8423
	3	128,7860	0,5541	6,4139	25,7981	1,2881	0,8494
MMA030	1	128,6596	0,5328	9,6094	22,4036	1,3559	0,8549
	2	128,9189	0,5411	9,6103	22,3988	1,3421	0,8559
	3	128,3232	0,5540	9,6045	22,4093	1,3079	0,8502
MMA040	1	128,0577	0,5023	13,0118	19,5568	1,2860	0,8536
	2	128,9645	0,5056	12,8073	19,2247	1,2969	0,8527
	3	128,5886	0,5425	12,8978	19,2737	1,2764	0,8585
MMA050	1	128,3261	0,5589	16,0308	16,0097	1,2797	0,8555
	2	128,2698	0,5541	16,0346	16,0095	1,2802	0,8646
	3	128,5322	0,5299	16,0007	16,0149	1,2890	0,8523
MMA060	1	128,2419	0,5360	19,6115	13,0901	1,3119	0,8440
	2	129,1293	0,5454	19,3180	12,8318	1,2813	0,8604
	3	128,6382	0,5140	19,2617	12,8778	1,2811	0,8436
MMA070	1	129,0282	0,5246	22,4029	9,6001	1,3172	0,8428
	2	128,2705	0,5181	22,4182	9,6470	1,3600	0,8694
	3	127,9801	0,5393	22,4476	9,6048	1,2852	0,8441

	1	128,2889	0,5582	25,6221	6,4135	1,2839	0,8522
MMA080	2	129,4996	0,5226	25,6120	6,4193	1,2889	0,8513
	3	128,0548	0,5325	25,6286	6,4024	1,2799	0,8571
	1	128,8441	0,5563	28,8441	3,2021	1,2824	0,8531
MMA090	2	127,8707	0,5584	28,8654	3,2693	1,2902	0,8601
	3	127,8955	0,5380	28,8318	3,2305	1,2804	0,8578
MMA100	1	128,1116	0,5588	32,1299	0,0000	1,3727	0,8559
	2	128,0292	0,5564	32,0231	0,0000	1,2947	0,8580
	3	118,3035	0,5669	32,0329	0,0000	1,2588	0,8348

Tabela 4. Quantidades reais de reagentes utilizados nas reações desqualificadas.

Reação		H ₂ O (g)	SDS (g)	MMA (g)	PVi (g)	Hexadecano (g)	PBO (g)
MMA000	4	128,9605	0,5573	0,0000	32,2282	1,2903	0,8608
	4	128,4798	0,5179	3,2156	28,8079	1,3158	0,8430
MMA010	5	128,7988	0,5176	3,2767	28,8037	1,2737	0,8535
	6	128,5400	0,5438	3,2481	28,8173	1,2851	0,8587
	7	127,7176	0,5519	3,2004	28,8003	1,2727	0,8582
	4	128,2797	0,5498	6,3892	25,4756	1,2835	0,8452
MMA020	5	128,2456	0,5427	6,4662	25,8184	1,2810	0,8524
	6	129,0483	0,5435	6,3966	25,5986	1,3008	0,8605
	4	128,2697	0,5065	9,8527	22,8510	1,2857	0,8534
	5	128,2166	0,5237	9,7611	22,4385	1,2860	0,8513
	6	128,5971	0,5554	9,5991	22,4116	1,2962	0,8398
MMA030	7	128,8088	0,5540	9,5987	22,4056	1,2859	0,8543
	8	128,4781	0,5435	9,6031	22,3968	1,2862	0,8600
	9	128,4874	0,5493	9,6023	22,3989	1,2935	0,8465
	10	128,4287	0,5453	9,6074	22,4299	1,2908	0,8584
MMA040	4	128,2584	0,5332	12,8769	19,2520	1,2922	0,8381

	5	118,2530	0,4981	12,8489	19,2670	1,2953	0,8613
	6	129,7795	0,5259	12,8025	19,1999	1,2807	0,8526
	4	128,1708	0,5637	15,9971	16,0174	1,2720	0,8641
MMA050	5	127,8904	0,5585	16,0027	15,9907	1,2809	0,8610
	6	129,8205	0,5435	16,0839	16,0010	1,3124	0,8566
MMA060	4	129,0957	0,5279	19,3718	12,8008	1,2781	0,8752
	4	128,0955	0,5271	22,4033	9,5944	1,2836	0,8573
MMA070	5	128,4357	0,5404	22,8780	9,8095	1,2813	0,8536
	6	128,4743	0,5506	22,4017	9,6356	1,3345	0,8589
	7	128,3685	0,5376	22,4228	9,6168	1,2843	0,8528
MMA080	4	128,7215	0,5578	25,6202	6,4218	1,2865	0,8531
MMA100	4	129,5875	0,5557	31,8583	0,0000	1,2790	0,8557

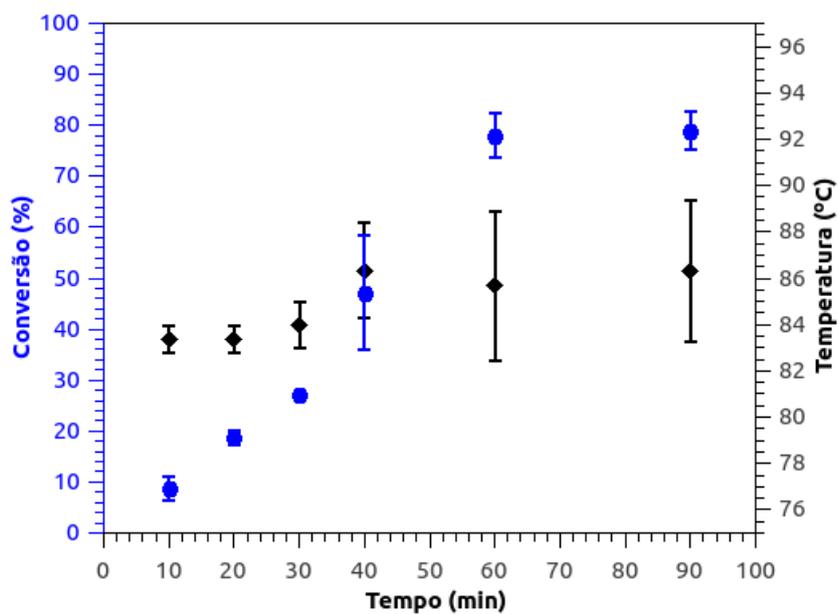


Figura 50. Perfil de conversão e temperatura ao longo do tempo da reação MMA020.

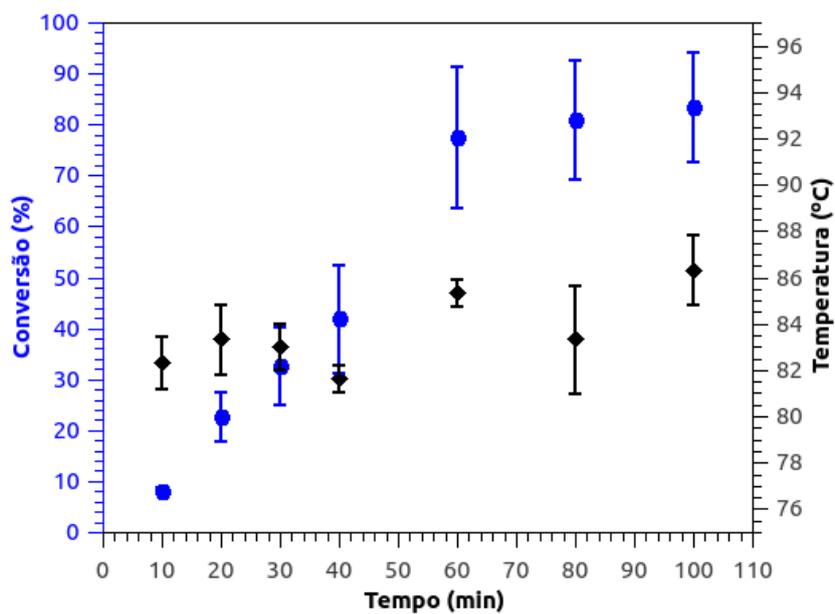


Figura 51. Perfil de conversão e temperatura ao longo do tempo da reação MMA030.

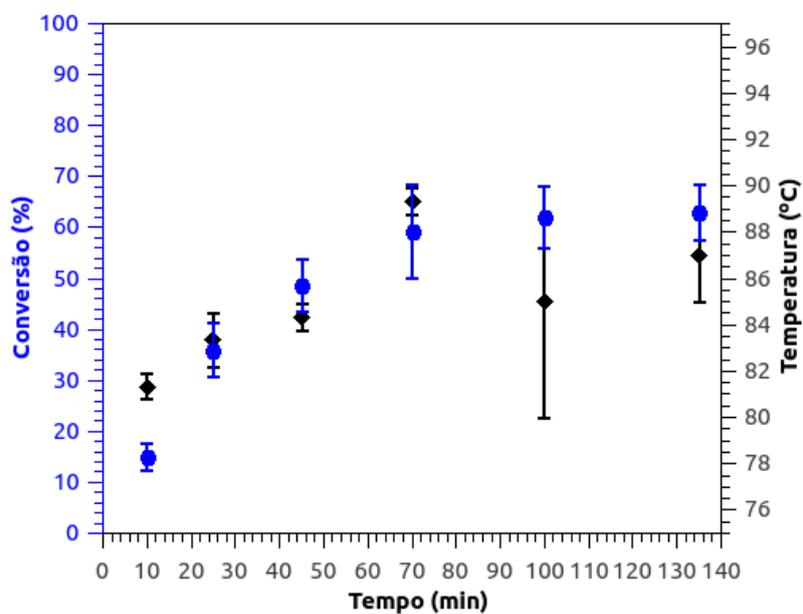


Figura 52. Perfil de conversão e temperatura ao longo do tempo da reação MMA040.

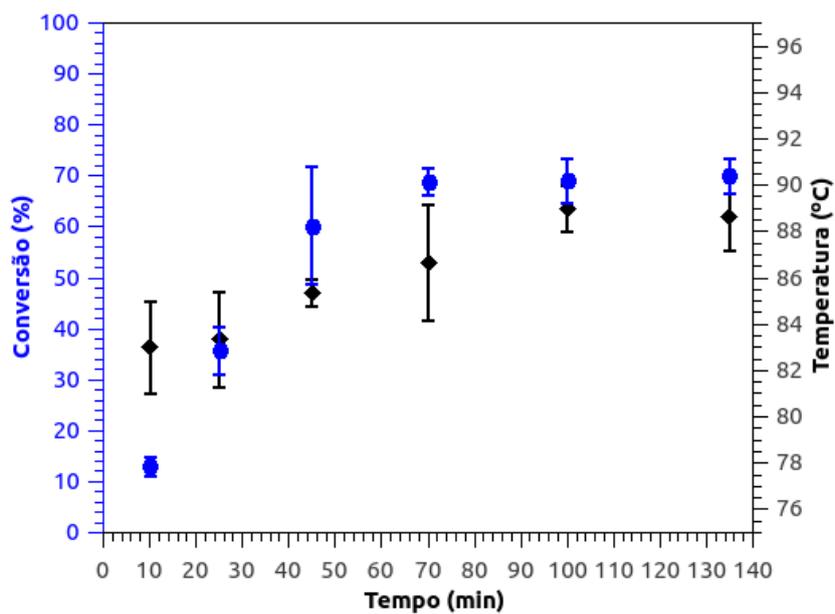


Figura 53. Perfil de conversão e temperatura ao longo do tempo da reação MMA050.

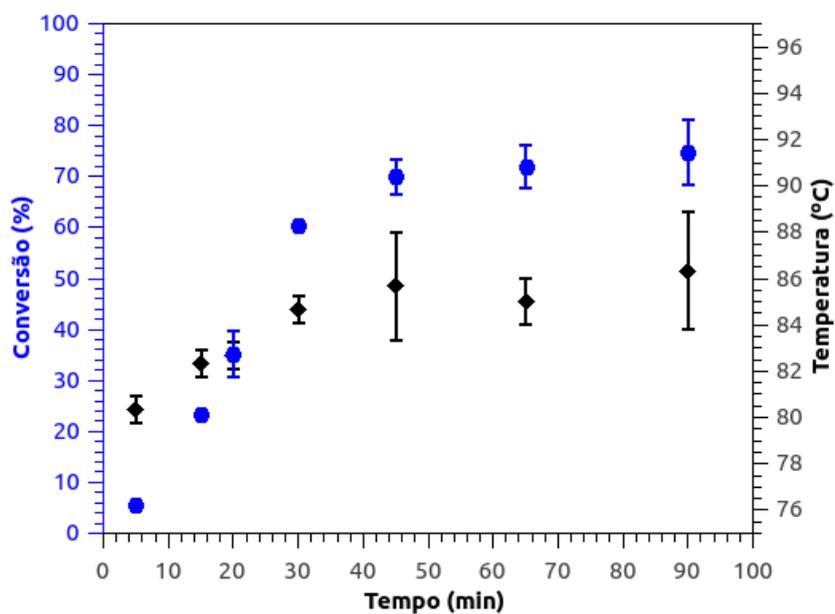


Figura 54. Perfil de conversão e temperatura ao longo do tempo da reação MMA070.

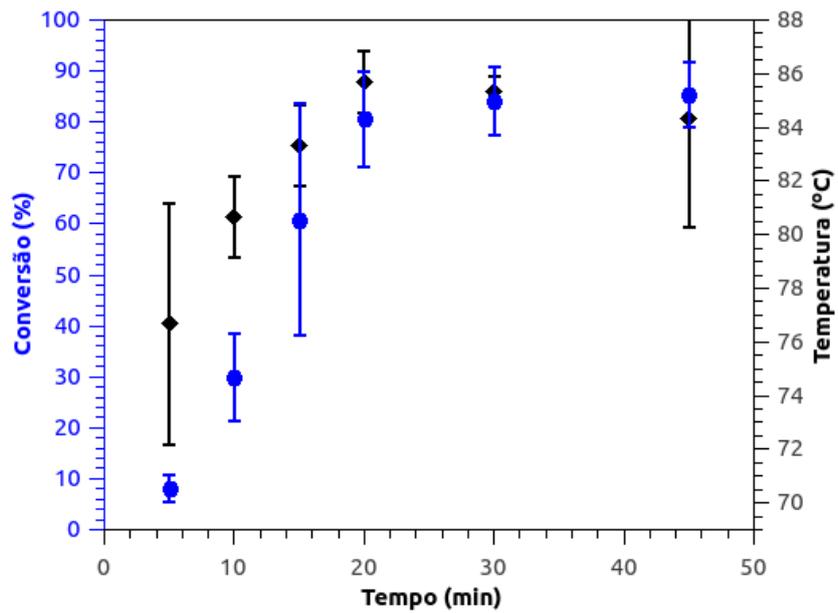


Figura 55. Perfil de conversão e temperatura ao longo do tempo da reação MMA080.

12. Apêndice B

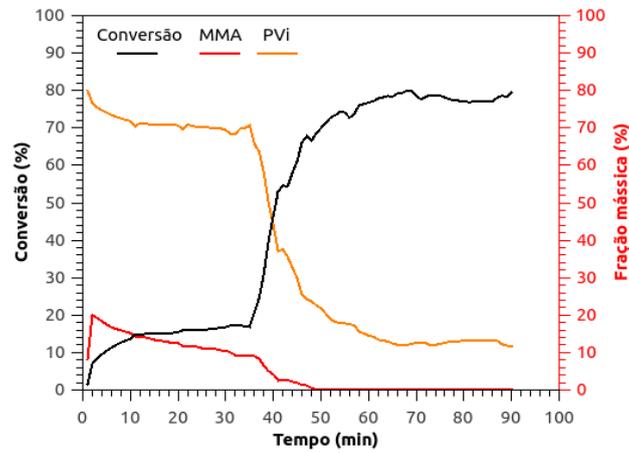


Figura 56. Previsão dos perfis de conversão juntamente com a fração mássica obtidos pelo MCR da reação MMA020.

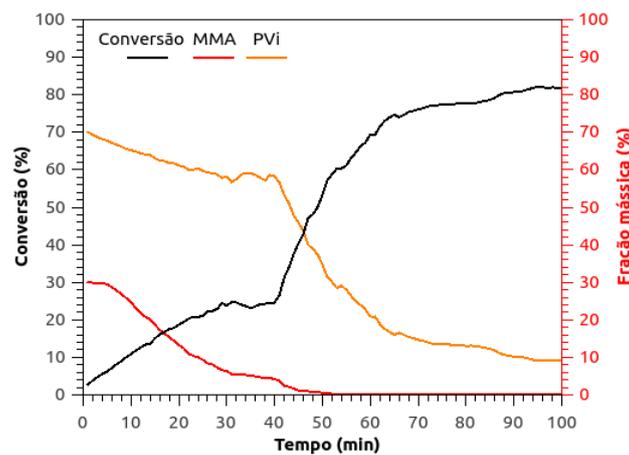


Figura 57. Previsão dos perfis de conversão juntamente com a fração mássica obtidos pelo MCR da reação MMA030.

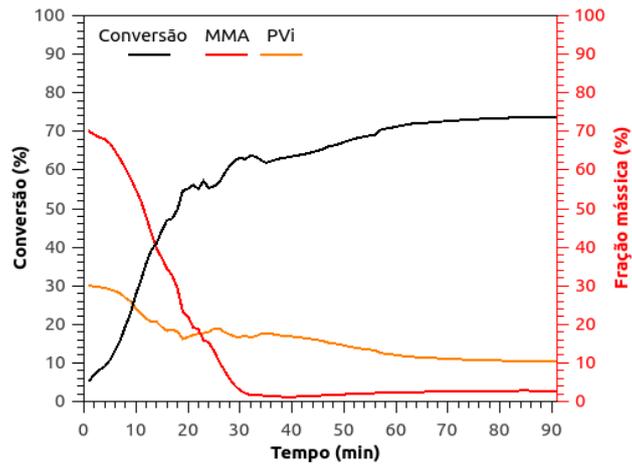


Figura 58. Previsão dos perfis de conversão juntamente com a fração mássica obtidos pelo MCR da reação MMA070.

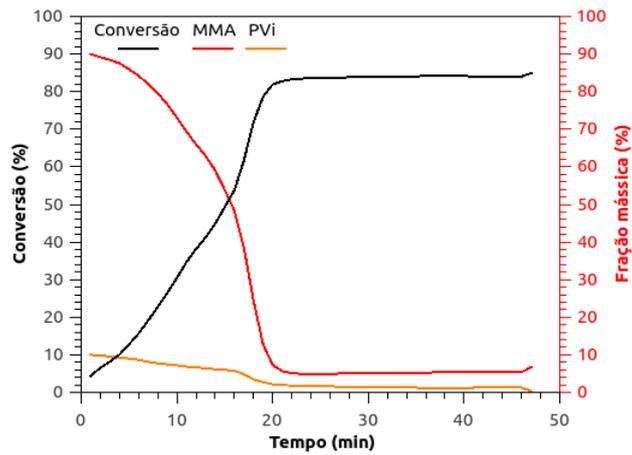


Figura 59. Previsão dos perfis de conversão juntamente com a fração mássica obtidos pelo MCR da reação MMA090.

13. Apêndice C

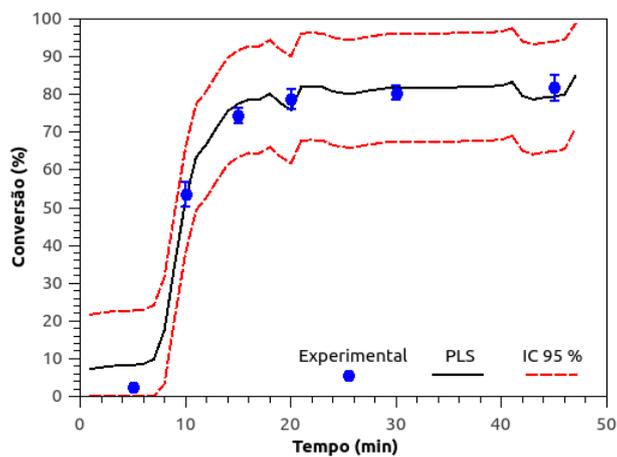


Figura 60. Previsão dos perfis de conversão com IC pelo PLS para reação MMA000.

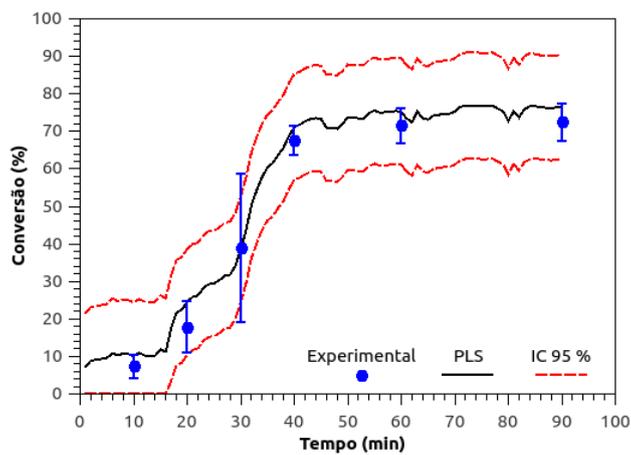


Figura 61. Previsão dos perfis de conversão com IC pelo PLS para reação MMA010.

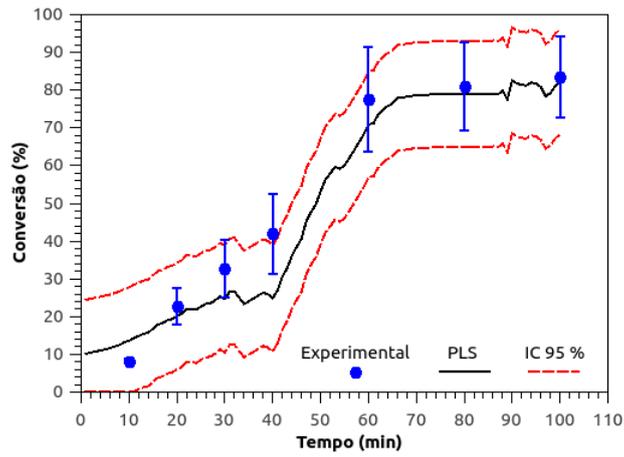


Figura 62. Previsão dos perfis de conversão com IC pelo PLS para reação MMA030.

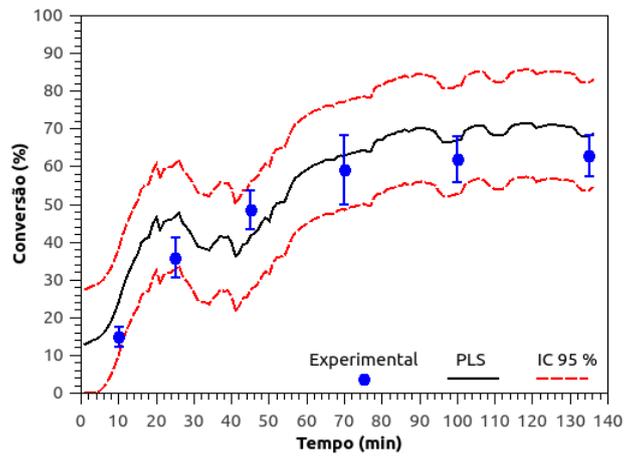


Figura 63. Previsão dos perfis de conversão com IC pelo PLS para reação MMA040.

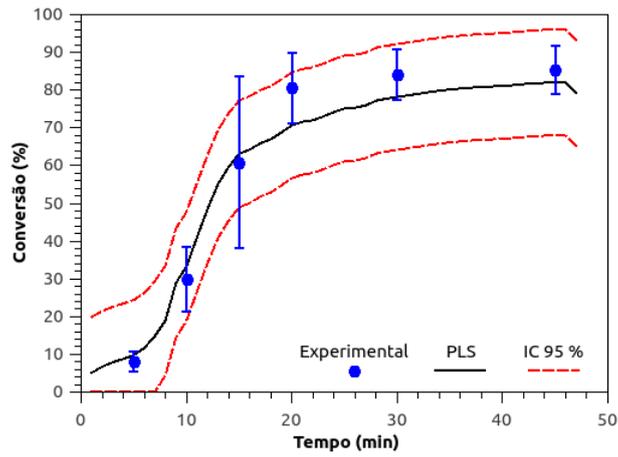


Figura 64. Previsão dos perfis de conversão com IC pelo PLS para reação MMA080.

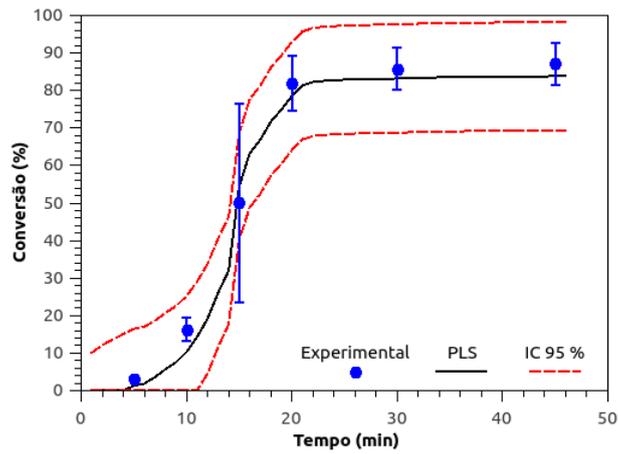


Figura 65. Previsão dos perfis de conversão com IC pelo PLS para reação MMA100.

14. Apêndice D

A abordagem aqui utilizada se resume à etapa de propagação de uma copolimerização que considera que apenas a unidade terminal é determinante para o crescimento da cadeia polimérica, cujo modelo resultante do balanço de massa é conhecido com o modelo terminal ou modelo de *Mayo-Lewis*. De acordo com a abordagem do modelo terminal, $P_{i,j}$ corresponde as cadeias poliméricas em crescimento contendo i unidades méricas do monômero 1 (MMA) e j unidades méricas do monômero 2 (PVi), mas terminadas pelo monômero 1. De forma análoga, $Q_{i,j}$ corresponde as cadeias poliméricas em crescimento contendo i unidades méricas do monômero 1 e j unidades méricas do monômero 2, mas terminadas pelo monômero 2. Já P e Q correspondem a concentração total de cadeias poliméricas terminadas em MMA e PVi, respectivamente. Desta forma, a incorporação de mais meros (M_1 para o MMA e M_2 para o PVi) é dada segundo as reações abaixo:



As leis de velocidade para cada componente é dada por:

$$\frac{d M_1}{d t} = - (k_{p_{11}} P M_1 + k_{p_{21}} Q M_1) \quad (27)$$

$$\frac{d M_2}{d t} = - (k_{p_{12}} P M_2 + k_{p_{22}} Q M_2) \quad (28)$$

$$\frac{d P}{d t} = - (k_{p_{12}} P M_2 - k_{p_{21}} Q M_1) \quad (29)$$

$$\frac{d Q}{d t} = k_{p_{12}} P M_2 - k_{p_{21}} Q M_1 \quad (30)$$

Admitindo Estado Estacionário, tem-se que:

$$\frac{d P}{d t} = 0 \quad (31)$$

$$\frac{d Q}{d t} = 0 \quad (32)$$

Desta forma, igualando a zero a Equação 27 (ou a Equação 28):

$$k_{p_{12}} P M_2 = k_{p_{21}} Q M_1 \quad (33)$$

$$Q = \frac{k_{p_{12}} P M_2}{k_{p_{21}} M_1} \quad (34)$$

$$\frac{d M_1}{d M_2} = \frac{-M_1 (k_{p11} P + k_{p21} Q)}{-M_2 (k_{p12} P + k_{p22} Q)} \quad (35)$$

Substituindo-se Equação 34 em 35:

$$\frac{d M_1}{d M_2} = \frac{-M_1 \left(k_{p11} P + \frac{k_{p12} P M_2}{M_1} \right)}{-M_2 \left(k_{p12} P + k_{p22} \frac{k_{p12} P M_2}{k_{p21} M_1} \right)} \quad (36)$$

As razões de reatividade são definidas por:

$$r_1 = \frac{k_{p11}}{k_{p12}} \quad (37)$$

$$r_2 = \frac{k_{p22}}{k_{p21}} \quad (38)$$

Desta forma, substituindo-se Equações 37 e 38 em 36:

$$\frac{d M_1}{d M_2} = \frac{-M_1 \left(r_1 k_{p12} P + \frac{k_{p12} P M_2}{M_1} \right)}{-M_2 \left(k_{p12} P + r_2 k_{p21} \frac{k_{p12} P M_2}{k_{p21} M_1} \right)} \quad (39)$$

$$\frac{d M_1}{d M_2} = \frac{M_1 k_{p12} P \left(r_1 + \frac{M_2}{M_1} \right)}{M_2 k_{p12} P \left(1 + r_2 \frac{M_2}{M_1} \right)} \quad (40)$$

$$\frac{d M_1}{d M_2} = \frac{M_1 (M_1 r_1 + M_2)}{M_2 (M_1 + r_2 M_2)} \quad (41)$$

As frações monoméricas (f_i) e poliméricas (F_1) são definidas como:

$$f_1 = \frac{M_1}{M_1 + M_2} \quad (42)$$

$$f_2 = \frac{M_2}{M_1 + M_2} \quad (43)$$

$$F_1 = \frac{d M_1}{d M_1 + d M_2} \quad (44)$$

$$F_1^{-1} = \frac{d M_1 + d M_2}{d M_1} \quad (45)$$

$$F_1^{-1} = 1 + \frac{d M_2}{d M_1} \quad (46)$$

Substituindo-se Equação 41 em 46:

$$F_1^{-1} = 1 + \frac{M_2 (M_1 + r_2 M_2)}{M_1 (M_1 r_1 + M_2)} \quad (47)$$

$$F_1^{-1} = \frac{M_1 (M_1 r_1 + M_2) + M_2 (M_1 + r_2 M_2)}{M_1 (M_1 r_1 + M_2)} \quad (48)$$

$$F_1 = \frac{M_1^2 r_1 + M_1 M_2}{M_1^2 r_1 + M_1 M_2 + M_1 M_2 + r_2 M_2^2} \quad (49)$$

Multiplicando-se e dividindo-se pelo mesmo fator sem alterar a equação:

$$F_1 = \frac{M_1^2 r_1 + M_1 M_2}{M_1^2 r_1 + 2 M_1 M_2 + r_2 M_2^2} \cdot \left(\frac{\frac{1}{M_1 + M_2}}{\frac{1}{M_1 + M_2}} \right) \quad (50)$$

Retomando às frações monoméricas (f_i), substituindo-se Equações 42 e 43 em 50:

$$F_1 = \frac{f_1^2 r_1 + f_1 f_2}{f_1^2 r_1 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (51)$$

15. Apêndice E

```
#####  
#                                                                 #  
#   Determinação da razão de reatividade entre o MMA e o PVi   #  
#                                                                 #  
#   Escrito por: Luiz Cunha                                     #  
#                                                                 #  
#   Data: 16/06/2020                                           #  
#                                                                 #  
#   Última modificação: 16/06/2020                             #  
#                                                                 #  
#   Descrição: Método de otimização por ajuste de curva por Levenberg-Marquardt #  
#                                                                 #  
#####  
  
# Importando as bibliotecas  
import numpy as np  
from scipy.optimize import curve_fit  
import matplotlib.pyplot as plt  
  
# Atribuindo os dados experimentais às variáveis  
dados = np.loadtxt('dados_f1_F1.csv', delimiter = ',')  
f1, F1, e = dados[:,0], dados[:,1], dados[:,2]  
  
# Definindo a função na qual contém os parâmetros a serem determinados  
def Fit(f1,r1,r2):  
    return ((f1**2)*r1 + f1*(1-f1))/((f1**2)*r1 + 2*f1*(1-f1) + r2*((1-f1)**2))  
  
# Aplicação do método de otimização por Levenberg-Marquardt  
opt, cov = curve_fit(Fit,f1,F1, sigma=e, bounds=(0,np.inf))  
print('opt = ',opt, 'cov = ',cov)  
print('r1 = ',opt[0],'+/-',cov[0,0]**0.5)  
print('r2 = ',opt[1],'+/-',cov[1,1]**0.5)
```

Montagem e exportação do gráfico para arquivo .png

```
xFit = np.linspace(0,1,100)
plt.plot(f1,F1,'.')
```

plt.errorbar(f1, F1, yerr=e, fmt='none')

```
plt.plot(xFit, Fit(xFit, opt[0], opt[1]), 'r-')
plt.savefig('modelo', format='png')
```

Exportando as razões de reatividade com seus erros associados para arquivo .csv

```
r1 = opt[0]
r2 = opt[1]
e_r1 = cov[0,0]**0.5
e_r2 = cov[1,1]**0.5
np.savetxt('Parâmetros.csv', (r1,r2,e_r1,e_r2), delimiter=',')
```

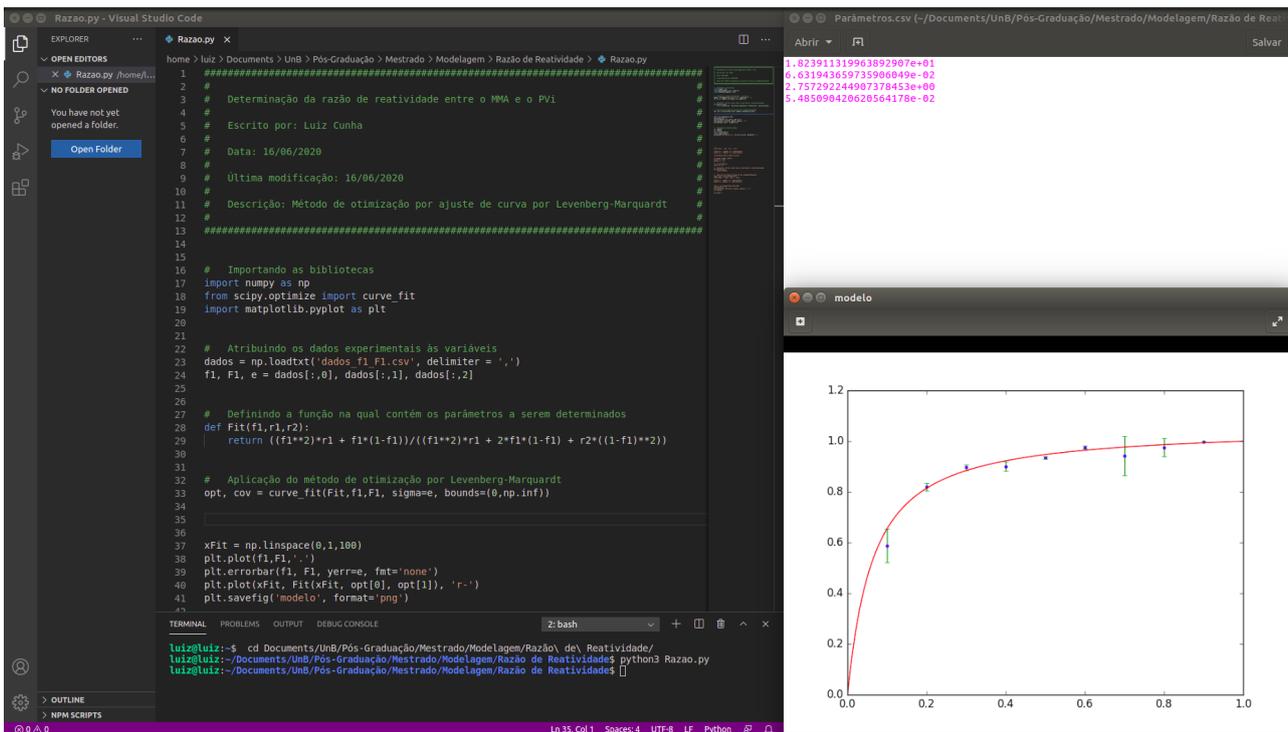


Figura 66. Saída de dados do algoritmo.

```
#####
#
# Correção do efeito gel, determinação da constante de propagação do PVi #
#
# Escrito por: Luiz Cunha #
#
# Data: 17/11/2021 #
#
# Última modificação: 27/01/2022 #
#
# Descrição: Método de otimização por ajuste de curva por Levenberg-Marquardt #
# e busca exploratória por Monte-Carlo #
#####
```

```
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
from scipy.integrate import odeint as od
from scipy.optimize import least_squares as ls
```

```
# Definição da função das derivadas
```

```
def DERIV(Y, amostras, KP):
```

```
kp[0] = kp_init[0]
```

```
kp[1] = kp_init[1] * (KP)
```

```
# Probabilidade dos radicais nas partículas poliméricas
```

```
Omega[0] = (kp[1]*Y[1]/rr[1]) / ((kp[1]*Y[1]/rr[1]) + (kp[0]*Y[2]/rr[0]))
```

```
Omega[1] = 1.0 - Omega[0]
```

```
# Volume da fase orgânica
```

```
Vo = Y[1]*MM[1]/Dens[0] + Y[2]*MM[2]/Dens[1] + Y[3]*MM[1]/Dens[2] +
Y[4]*MM[2]/Dens[3]
```

```
DY[0] = - kd * Y[0]
```

```
DY[1] = (- (n_barra*Np/Na) * (kp[0]*Omega[0] + kp[1]*Omega[1]/rr[1]) * (Y[1]/Vo))
```

```
DY[2] = (- (n_barra*Np/Na) * (kp[0]*Omega[0]/rr[0] + kp[1]*Omega[1]) * (Y[2]/Vo))
```

```
DY[3] = - DY[1]
```

```
DY[4] = - DY[2]
```

```
return DY
```

```
# Definição da função objetiva
```

```

def Obj_f (KP):

sol = od(DERIV, Y_0, amostras, args=(KP,))

Conv = Conv_Exp[len(Conv_Exp)-1]*(((MI[1] - sol[:, 1]*MM[1]) + (MI[2] - sol[:, 2]*MM[2])) /
(MI[1] + MI[2]))

return ((Conv - Conv_Exp)**2)

# Inicializando os vetores
Y_0 = [0 for i in range(5)]
DY = [0 for i in range(5)]
Dens = [0 for i in range(4)]
MI = [0 for i in range(3)]
MM = [0 for i in range(3)]
kp_init = [0 for i in range(2)]
kp = [0 for i in range(2)]
Omega = [0 for i in range(2)]
rr = [0 for i in range(2)]
f_obj = 0

# Dados experimentais para comparação
dados_Exp = np.loadtxt('Exp_MMA000.csv', delimiter = ',')
tExp, Conv_Exp, e = dados_Exp[:,0], dados_Exp[:,1], dados_Exp[:,2]

# Definindo os parâmetros de reação
M = 32 # Massa total de monômeros
f_MMA = 0 # Fração mássica de MMA
MI = [0.32, M*f_MMA, M*(1.0 - f_MMA)] # Massa inicial [PBO, MMA, PVi] (g)
MM = [242.23, 100.12, 128.17] # Massa molar [PBO, MMA, PVi] (g/mol)
for i in range(3): # Quantidades molares iniciais de PBO (i = 0) / MMA (i = 1) / PVi (i = 2)
Y_0[i] = MI[i]/MM[i]

Dens[0] = (0.9654 - 1.09e-3*(85) - 0.97e-6*(85.0**2.0))*1000.0 # Densidade MMA (g/L)
Dens[1] = 866.0 # Densidade PVi (g/L)
Dens[2] = (1.18 - 0.10e-2 * 85.0) * 1000.0 # Densidade PMMA (g/L)
Dens[3] = 1005.0 # Densidade PPVi (g/L)

Dp_DLS = 254.73 # Diâmetro DLS (nm)
Vm = 1000.0*(np.pi*(Dp_DLS*1.0e-9)**3.0/6.0) # Volume médio de partícula (L)

Np = (MI[1] + MI[2])/((Dens[0]*f_MMA + Dens[1]*(1.0 - f_MMA))*Vm) # Número de
partículas

```

```

T = 85.0 + 273.15 # Temperatura de reação (K)
n_barra = 0.5 # Número médio de radical por partícula polimérica
Na = 6.022e23 # Número de avogadro

kd = 1.345e9*np.exp(-83400.0/(8.315*T)) # Constante cinética de decomposição do
iniciador (1/s)
kp_init[0] = 4.92e5*np.exp(-4353.0/(1.9876*T)) # Constante cinética de propagação da
homopolimerização do MMA
kp_init[1] = 6.78e6*np.exp(-17400.0/(8.315*T)) # Constante cinética de propagação da
homopolimerização do PVi
rr = [14.20385, 0.080640]

to = 0
tf = 45*60
tempo = np.linspace(to, tf, 181)
amostras = (tExp-4.85)*60
Conv = np.zeros(len(amostras))
Comp = np.zeros(len(amostras))
Conv_amostras = np.zeros(len(amostras))

# Definindo os parâmetros de iteração
max_iter = 1000
dimension = 1
min_KP = np.array([0.0])
max_KP = np.array([1000.0])
shape_KP_i = (max_iter,dimension)
KP_i = np.zeros(shape_KP_i)
obj_f = np.zeros(max_iter)

# Obtendo os chutes iniciais por Monte-Carlo
i = 0
while i < max_iter:

    KP_rand = np.random.random(dimension)
    KP_i[i,:] = min_KP[:] + KP_rand[:] * (max_KP[:] - min_KP[:])
    obj_f[i] = np.sum(Obj_f(KP_i[i,:]))
    i += 1

# Determinando o melhor valor do Monte-Carlo
best_f_MC = np.min(obj_f)
best_min_MC_loc = np.argmin(obj_f)
best_KP_MC = KP_i[best_min_MC_loc]

```

```
# Determinação dos Parâmetros por Levenberg-Marquardt
```

```
KP_LM = ls(Obj_f, best_KP_MC, method='lm')
```

```
kp_opt = KP_LM.x
```

```
print('beta = ', kp_opt)
```

```
sol_all = od(DERIV, Y_0, tempo, args=(kp_opt,))
```

```
Conv_sol = Conv_Exp[len(Conv_Exp)-1]*(((MI[1] - sol_all[:, 1]*MM[1]) + (MI[2] - sol_all[:,  
2]*MM[2])) / (MI[1] + MI[2]))
```

```
# Montagem do gráfico
```

```
py.plot(amostras/60,Conv_Exp,'o', label='Experimental')
```

```
py.plot(tempo/60,Conv_sol,'-', label='Modelo')
```

```
py.errorbar(amostras/60, Conv_Exp, yerr=e, fmt='none')
```

```
py.legend(loc='best')
```

```
py.ylabel('Conversão (%)')
```

```
py.xlabel('tempo (min)')
```

```
py.axis([to, tf/60, 0, 100])
```

```
py.title('0% MMA')
```

```
py.show()
```

```
#####
#
# Correção do efeito gel, determinação da constante de propagação do MMA #
#
# Escrito por: Luiz Cunha #
#
# Data: 06/11/2021 #
#
# Última modificação: 28/01/2022 #
#
# Descrição: Método de otimização por ajuste de curva por Levenberg-Marquardt #
# e busca exploratória por Monte-Carlo #
#####
```

```
import numpy as np
```

```
import matplotlib.pyplot as plt
from scipy.integrate import odeint as od
from scipy.optimize import least_squares as ls
```

```
# Definição da função das derivadas
```

```
def DERIV(Y, amostras, KP):
```

```
Chi = 100*((MI[1] - Y[1]*MM[1]) + (MI[2] - Y[2]*MM[2])) / (MI[1] + MI[2])
```

```
kp[0] = kp_init[0] + (KP[0]*Chi**2 + KP[1]*Chi + KP[2])
```

```
kp[1] = kp_init[1]
```

```
# Probabilidade dos radicais nas partículas poliméricas
```

```
Omega[0] = (kp[1]*Y[1]/rr[1]) / ((kp[1]*Y[1]/rr[1]) + (kp[0]*Y[2]/rr[0]))
```

```
Omega[1] = 1.0 - Omega[0]
```

```
# Volume da fase orgânica
```

```
Vo = Y[1]*MM[1]/Dens[0] + Y[2]*MM[2]/Dens[1] + Y[3]*MM[1]/Dens[2] +
Y[4]*MM[2]/Dens[3]
```

```
DY[0] = - kd * Y[0]
```

```
DY[1] = (- (n_barra*Np/Na) * (kp[0]*Omega[0] + kp[1]*Omega[1]/rr[1]) * (Y[1]/Vo))
```

```
DY[2] = (- (n_barra*Np/Na) * (kp[0]*Omega[0]/rr[0] + kp[1]*Omega[1]) * (Y[2]/Vo))
```

```
DY[3] = - DY[1]
```

```
DY[4] = - DY[2]
```

```
return DY
```

```

# Definição da função objetiva
def Obj_f (KP):

sol = od(DERIV, Y_0, amostras, args=(KP,))
Conv = Conv_Exp[len(Conv_Exp)-1]*(((MI[1] - sol[:, 1]*MM[1]) + (MI[2] - sol[:, 2]*MM[2])) /
(MI[1] + MI[2]))

return ((Conv - Conv_Exp)**2)

# Inicializando os vetores
Y_0 = [0 for i in range(5)]
DY = [0 for i in range(5)]
Dens = [0 for i in range(4)]
kp_init = [0 for i in range(2)]
kp = [0 for i in range(2)]
Omega = [0 for i in range(2)]
rr = [0 for i in range(2)]
f_obj = 0

# Dados experimentais para comparação
dados_Exp = np.loadtxt('Exp_MMA100.csv', delimiter = ',')
tExp, Conv_Exp, e = dados_Exp[:,0], dados_Exp[:,1], dados_Exp[:,2]

# Definindo os parâmetros de reação
M = 32 # Massa total de monômeros
f_MMA = 1 # Fração mássica de MMA
MI = [0.32, M*f_MMA, M*(1.0 - f_MMA)] # Massa inicial [PBO, MMA, PVi] (g)
MM = [242.23, 100.12, 128.17] # Massa molar [PBO, MMA, PVi] (g/mol)
for i in range(3): # Quantidades molares iniciais de PBO (i = 0) / MMA (i = 1) / PVi (i = 2)
Y_0[i] = MI[i]/MM[i]

Dens[0] = (0.9654 - 1.09e-3*(85) - 0.97e-6*(85.0**2.0))*1000.0 # Densidade MMA (g/L)
Dens[1] = 866.0 # Densidade PVi (g/L)
Dens[2] = (1.18 - 0.10e-2 * 85.0) * 1000.0 # Densidade PMMA (g/L)
Dens[3] = 1005.0 # Densidade PPVi (g/L)

Dp_DLS = 128.59 # Diâmetro DLS (nm)
Vm = 1000.0*(np.pi*(Dp_DLS*1.0e-9)**3.0/6.0) # Volume médio de partícula (L)

```

```

Np = (MI[1] + MI[2])/((Dens[0]*f_MMA + Dens[1]*(1.0 - f_MMA))*Vm) # Número de
partículas

T = 85.0 + 273.15 # Temperatura de reação (K)
n_barra = 0.5 # Número médio de radical por partícula polimérica
Na = 6.022e23 # Número de avogadro

kd = 1.345e9*np.exp(-83400.0/(8.315*T)) # Constante cinética de decomposição do
iniciador (1/s)
kp_init[0] = 4.92e5*np.exp(-4353.0/(1.9876*T)) # Constante cinética de propagação da
homopolimerização do MMA
kp_init[1] = 6.78e6*np.exp(-17400.0/(8.315*T)) # Constante cinética de propagação da
homopolimerização do PVi
rr = [14.20385, 0.080640]

to = 0
tf = 45*60
tempo = np.linspace(to, tf, 181)
amostras = (tExp-4.85)*60
Comp = np.zeros(len(amostras))
Conv_amostras = np.zeros(len(amostras))

# Definindo os parâmetros de iteração
max_iter = 1000
dimension = 3
min_KP = np.array([0.0, 0.0, 0.0])
max_KP = np.array([1000.0, 1000.0, 1000.0])
shape_KP_i = (max_iter,dimension)
KP_i = np.zeros(shape_KP_i)
obj_f = np.zeros(max_iter)

# Obtendo os chutes iniciais por Monte-Carlo
i = 0
while i < max_iter:

    KP_rand = np.random.random(dimension)
    KP_i[i,:] = min_KP[:] + KP_rand[:] * (max_KP[:] - min_KP[:])
    obj_f[i] = np.sum(Obj_f(KP_i[i,:]))
    i += 1

# Determinando o melhor valor do Monte-Carlo
best_f_MC = np.min(obj_f)
best_min_MC_loc = np.argmin(obj_f)

```

```
best_KP_MC = KP_i[best_min_MC_loc]
```

```
# Determinação dos Parâmetros por Levenberg-Marquardt
```

```
KP_LM = ls(Obj_f, best_KP_MC, method='lm')
```

```
kp_opt = KP_LM.x
```

```
print('beta = ', kp_opt)
```

```
sol_all = od(DERIV, Y_0, tempo, args=(kp_opt,))
```

```
Conv_sol = Conv_Exp[(len(Conv_Exp)-1)*((MI[1] - sol_all[:, 1]*MM[1]) + (MI[2] - sol_all[:, 2]*MM[2])) / (MI[1] + MI[2])]
```

```
# Montagem do gráfico
```

```
py.plot(amostras/60, Conv_Exp, 'o')
```

```
py.plot(tempo/60, Conv_sol, '-', label="kp' = kp + (a*X2 + b*X + c)")
```

```
py.errorbar(amostras/60, Conv_Exp, yerr=e, fmt='none')
```

```
py.legend(loc='best')
```

```
py.ylabel('Conversão (%)')
```

```
py.xlabel('tempo (min)')
```

```
py.axis([to, tf/60, 0, 100])
```

```
py.title('100% MMA')
```

```
py.show()
```

```
#####
#
#   Modelagem da Copolimerização do par monomérico MMA e PVI
#
#   Escrito por: Luiz Cunha
#
#   Data: 24/02/2022
#
#   Última modificação: 28/03/2022
#
#   Descrição: Método de otimização por ajuste de curva por Levenberg-Marquardt
#   e integrado por Range-Kutta-Gill de 4ª Ordem
#####
```

```
import numpy as np
import math as ma
import matplotlib.pyplot as py
```

```
# Inicializando os vetores
Y = [0 for i in range(5)]
Dens = [0 for i in range(4)]
f1 = [0 for i in range(4)]
f2 = [0 for i in range(4)]
f3 = [0 for i in range(4)]
f4 = [0 for i in range(4)]
DY = [0 for i in range(5)]
kp = [0 for i in range(2)]
kp_init = [0 for i in range(2)]
Omega = [0 for i in range(2)]
tempo = []
Conv = []
Comp = []
```

```
# Dicionários
file_dict = {"0.0": 'Exp_MMA000.csv',
"0.1": 'Exp_MMA010.csv',
"0.2": 'Exp_MMA020.csv',
"0.3": 'Exp_MMA030.csv',
"0.4": 'Exp_MMA040.csv',
"0.5": 'Exp_MMA050.csv',
"0.6": 'Exp_MMA060.csv',
```

```
"0.7": 'Exp_MMA070.csv',  
"0.8": 'Exp_MMA080.csv',  
"0.9": 'Exp_MMA090.csv',  
"1.0": 'Exp_MMA100.csv',}
```

```
time_dict = {"0.0": 45*60,  
"0.1": 90*60,  
"0.2": 90*60,  
"0.3": 100*60,  
"0.4": 135*60,  
"0.5": 135*60,  
"0.6": 90*60,  
"0.7": 90*60,  
"0.8": 90*60,  
"0.9": 45*60,  
"1.0": 45*60,}
```

```
title_dict = {"0.0": '0% MMA',  
"0.1": '10% MMA',  
"0.2": '20% MMA',  
"0.3": '30% MMA',  
"0.4": '40% MMA',  
"0.5": '50% MMA',  
"0.6": '60% MMA',  
"0.7": '70% MMA',  
"0.8": '80% MMA',  
"0.9": '90% MMA',  
"1.0": '100% MMA'}
```

```
Dp_dict = {"0.0": 254.73,  
"0.1": 118.06,  
"0.2": 128.30,  
"0.3": 131.05,  
"0.4": 111.09,  
"0.5": 122.18,  
"0.6": 126.81,  
"0.7": 129.78,  
"0.8": 138.57,  
"0.9": 114.08,  
"1.0": 128.59}
```

```
# Definindo os parâmetros
```

```
M = 32 # Massa total de monômeros
```

```
f_MMA = 1.0 # Fração mássica de MMA
```

```
MI = [0.32, M*f_MMA, M*(1.0 - f_MMA)] # Massa inicial [PBO, MMA, PVi] (g)
```

```
MM = [242.23, 100.12, 128.17] # Massa molar [PBO, MMA, PVi] (g/mol)
```

```
for i in range(3): # Quantidades molares iniciais de PBO (i = 0) / MMA (i = 1) / PVi (i = 2)
```

```

Y[i] = MI[i]/MM[i]

Dens[0] = (0.9654 - 1.09e-3*(85) - 0.97e-6*(85.0**2.0))*1000.0 # Densidade MMA (g/L)
Dens[1] = 866.0 # Densidade PMMA (g/L)
Dens[2] = (1.18 - 0.1e-2*(85.0))*1000.0 # Densidade PVi (g/L)
Dens[3] = 1005.0 # Densidade PPVi (g/L)

Dp_DLS = Dp_dict[str(f_MMA)] # Diâmetro DLS (nm)
Vm = 1000.0*(np.pi*(Dp_DLS*1e-9)**3.0/6.0) # Volume médio de partícula (L)
Np = (MI[1] + MI[2])/((Dens[0]*f_MMA + Dens[1]*(1.0 - f_MMA))*Vm) # Número de
partículas

T = 85.0 + 273.15 # Temperatura de reação (K)
n_barra = 0.5 # Número médio de radical por partícula polimérica
Na = 6.022e23 # Número de avogadro

kd = 1.345e9*np.exp(-83400.0/(8.315*T)) # Constante cinética de decomposição do
iniciador (1/s)
kp_init[0] = 4.92e5*ma.exp(-4353/(1.9876*T)) # Constante cinética de propagação teórica
da homopolimerização de MMA
kp_init[1] = 6.78e6*ma.exp(-17400/(8.315*T)) # Constante cinética de propagação teórica
da homopolimerização de PVi
RR = [18.24, 0.0063] # Razão de reatividade (0) r1 / (1) r2

# Definição do integrador Range-Kutta-Gill de 4ª ordem
def RKG4(Y):
Y = np.array(Y)

f1 = np.dot(h, DERIV(Y))
f2 = np.dot(h, DERIV(Y + 0.5*f1))
f3 = np.dot(h, (DERIV(Y + (-0.5 + 1.0/ma.sqrt(2.0))*f1 + (1.0 - 1.0/ma.sqrt(2.0))*f2)))
f4 = np.dot(h, (DERIV(Y - 1.0*f2/ma.sqrt(2.0) + (1.0 + 1.0/ma.sqrt(2.0))*f3)))
Y = (Y + (f1 + 2.0*(1.0 - 1.0/ma.sqrt(2.0))*f2 + 2.0*(1.0 + 1.0/ma.sqrt(2.0))*f3 + f4)/6.0)
return Y

# Definição das derivadas
def DERIV(Y):
Y = np.array(Y)

Chi = 100.0*((MI[1] - Y[1]*MM[1]) + (MI[2] - Y[2]*MM[2])) / (MI[1] + MI[2])

alfa = 0.59029987
beta = 35.83935564
gama = -535.26439563
kp[0] = kp_init[0] + (alfa*Chi**2 + beta*Chi + gama) # Constante cinética de propagação
corrigida da homopolimerização de MMA

```

```

delta = 1.83463946
kp[1] = kp_init[1] * delta # Constante cinética de propagação corrigida da
homopolimerização de PVi

Omega[0] = ((kp[1]*Y[1]/RR[1]) / (kp[1]*Y[1]/RR[1] + kp[0]*Y[2]/RR[0]))
Omega[1] = 1.0 - Omega[0]

Vo = (Y[1]*MM[1]/Dens[0] + Y[2]*MM[2]/Dens[1] + Y[3]*MM[1]/Dens[2] +
Y[4]*MM[2]/Dens[3])

DY[0] = - kd * Y[0]
DY[1] = (- (n_barra*Np/Na) * (kp[0]*Omega[0] + kp[1]*Omega[1]/RR[1]) * (Y[1]/Vo))
DY[2] = (- (n_barra*Np/Na) * (kp[0]*Omega[0]/RR[0] + kp[1]*Omega[1]) * (Y[2]/Vo))
DY[3] = - DY[1]
DY[4] = - DY[2]

return DY

to = 0 # Tempo inicial (s)
tf = time_dict[str(f_MMA)] # Tempo final de reação (s)
h = 0.25 # Passo de integração

# Dados experimentais
dados_Exp = np.loadtxt(file_dict[str(f_MMA)], delimiter = ',')
tExp, Conv_Exp, e = dados_Exp[:,0], dados_Exp[:,1], dados_Exp[:,2]

# Cálculo da Conversão e Composição
t = to
while t <= tf:
    Y = RKG4(Y)
    t = t + h
    Composition = 100.0 * (Y[3]/(Y[4] + Y[3]))
    Conversion = (Conv_Exp[len(Conv_Exp)-1]*((MI[1] - Y[1]*MM[1]) + (MI[2] - Y[2]*MM[2])) /
(MI[1] + MI[2]))

tempo.append(t/60)
Comp.append(Composition)
Conv.append(Conversion)

# Montagem do gráfico
py.plot(tempo,Conv,label='Conversão (%)')
py.plot(tExp-4.85,Conv_Exp,'o', label='Experimental')
py.errorbar(tExp-4.85, Conv_Exp, yerr=e, fmt='none')
py.legend(loc='best')

```

```

py.xlabel('tempo (min)')
py.ylabel('Conversão (%)')
py.axis([to, tf/60, 0, 100])
py.title(title_dict[str(f_MMA)] )
py.show()

```

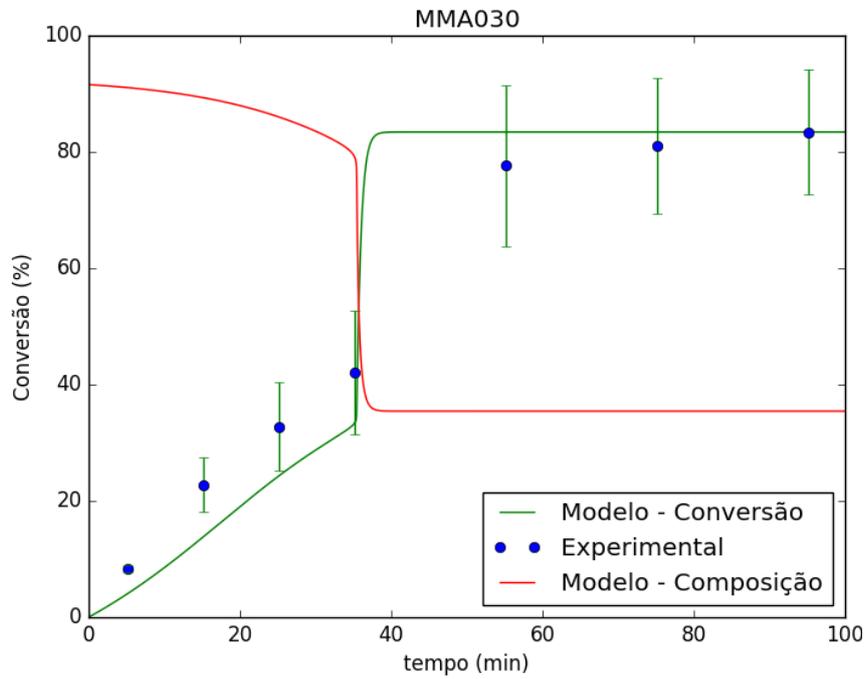


Figura 67. Modelagem da copolimerização em miniemulsão para MMA030.

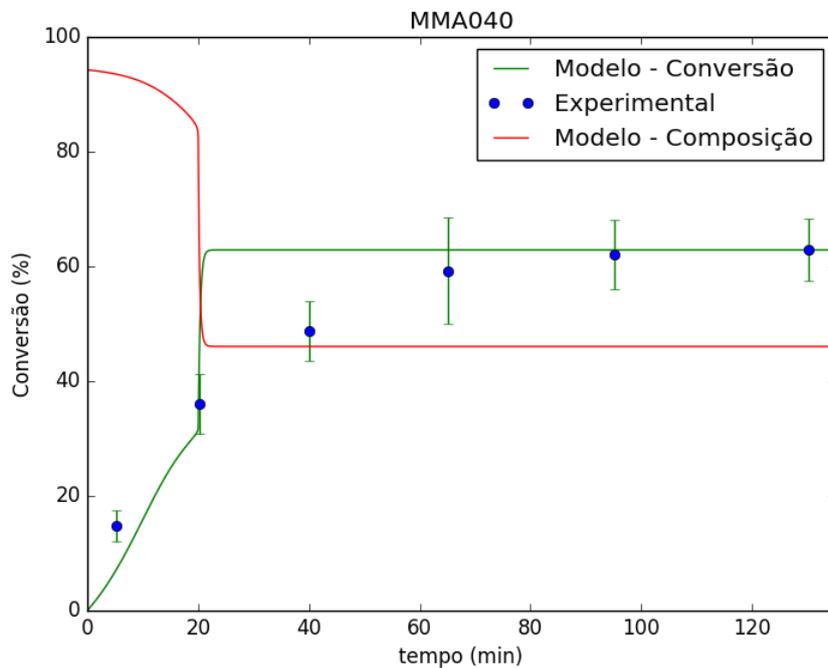


Figura 68. Modelagem da copolimerização em miniemulsão para MMA040.

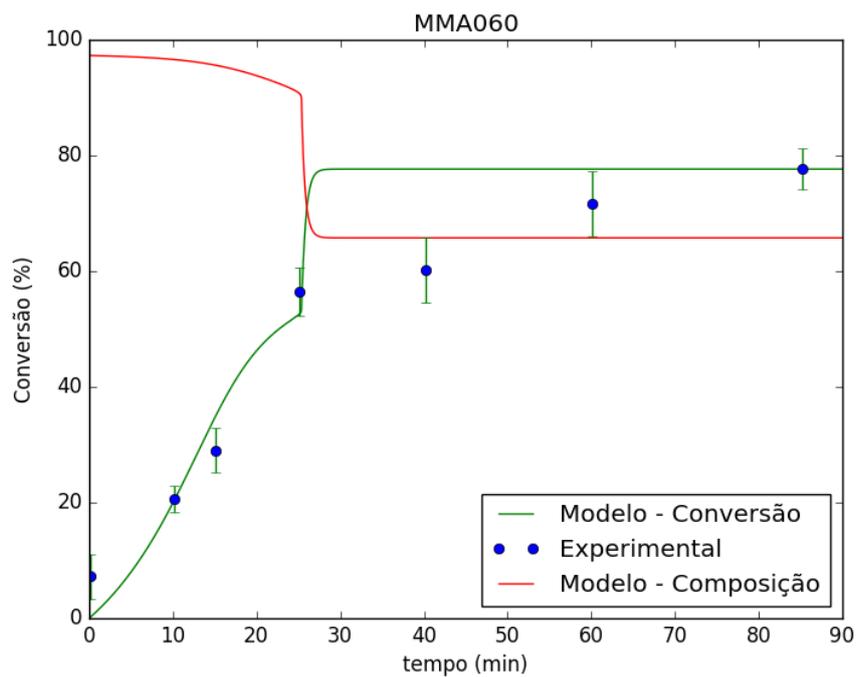


Figura 69. Modelagem da copolimerização em miniemulsão para MMA060.

DECLARAÇÃO DE ORIGINALIDADE DE DISSERTAÇÃO DE Mestrado OU TESE DE
DOUTORADO

Declaro que a presente dissertação/tese é original, elaborada especialmente para este fim, não tendo sido apresentada para obtenção de qualquer título e que identifico e cito devidamente todas as autoras e todos os autores que contribuíram para o trabalho, bem como as contribuições oriundas de outras publicações de minha autoria.

Declaro estar ciente de que a cópia ou o plágio podem gerar responsabilidade civil, criminal e disciplinar, consistindo em grave violação à ética acadêmica.

Brasília, (dia) de (mês) de (ano).

Assinatura do/a discente: Luiz Felipe M. Cunha

Programa: PPGR

Nome completo: Luiz Felipe Menezes Cunha

Título do Trabalho: Uso de Sensores Virtuais MCR-ALS/PLS e Modelagem Fenomenológica na Copolimerização do Metacrilato de Metila e Pivalato de Metila em Nanocelulose

Nível: Mestrado () Doutorado

Orientador/a: Fabrizio Machado Silva