



MONITORAMENTO E CONTROLE DOS TAMANHOS DE PARTÍCULAS EM
POLIMERIZAÇÕES EM SUSPENSÃO DO MMA USANDO NIRS

Jorge Guimarães França dos Santos Júnior

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientador(es): José Carlos Costa da Silva Pinto
Márcio Nele de Souza

Rio de Janeiro

Março de 2012

MONITORAMENTO E CONTROLE DOS TAMANHOS DE PARTÍCULAS EM
POLIMERIZAÇÕES EM SUSPENSÃO DO MMA USANDO NIRS

Jorge Guimarães França dos Santos Júnior

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. José Carlos Costa da Silva Pinto, D.Sc.

Prof. Márcio Nele de Souza, D.Sc.

Prof. Príamo Albuquerque Melo Junior, D.Sc.

Prof. Marcos Lopes Dias, D.Sc.

Prof. Ricardo Antonio Francisco Machado, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2012

Santos Jr, Jorge Guimarães França dos

Monitoramento e Controle dos Tamanhos de Partículas em Polimerizações em Suspensão do MMA Usando NIRS / Jorge Guimarães França dos Santos Júnior – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2012.

XII, 217 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Márcio Nele de Souza

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2012.

Referências Bibliográficas: p. 196-217.

1. Polimerização em Suspensão. 2. Tamanhos de Partículas. 3. Espectroscopia de Infravermelho Próximo (NIRS). 4. Cargas Inorgânicas. I. Pinto, José Carlos Costa da Silva *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

Dedicatória

*Aos meus queridos pais (Jorge e Kátia),
pelos exemplos de vida e de superação.*

Agradecimentos

Primeiramente a Deus, nosso pai, por toda saúde.

Ao meu pai (Jorge) e a minha mãe (Kátia), por todo amor, carinho, paciência e dedicação quando mais precisei.

À Luciana, minha querida esposa e fiel amiga e companheira desde o início de nossa caminhada profissional em 1999.

Aos orientadores:

Zé, profissional competente e grande amigo, pela orientação e força em todos os momentos e por toda confiança depositada em mim;

Márcio, pela amizade, eterna descontração e orientação sempre que precisei;

Ao Príamo, pela amizade e pelas valiosas sugestões de trabalho.

Ao Dr. Sajjadi e sua esposa, Dr. Jahanzad, por todo apoio, amizade e orientação durante o período de doutorado sanduíche no exterior, realizado em Londres.

À Débora, Duda, Larissa e Isabella, por toda ajuda no desenvolvimento das atividades experimentais.

A toda galera do LMSCP e aos meus amigos desde a época do colégio, por todos os momentos inesquecíveis de descontração (festas, churrascos, feijoadas e muitos outros).

Ao PAM, em especial à Mariana, pelas análises no MEV.

Ao CNPq, pelo auxílio financeiro.

E a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Acknowledgements

I would like to thank professors Dr. Shahriar Sajjadi and his wife Dr. Fatemeh Jahanzad for all support, friendship and counseling during the sandwich PhD period held in London, from November 2009 until November 2010. The study carried out at King's College London and at London South Bank University contributed significantly to the development of part of this thesis, to my technical improvement and, most of all, it was a novel and unique experience in my life. Dr. Sajjadi and Dr. Jahanzad proved to be extraordinary people, with whom living becomes very pleasant, which greatly facilitated my adaptation to a foreign country, especially in the first months.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

MONITORAMENTO E CONTROLE DOS TAMANHOS DE PARTÍCULAS EM POLIMERIZAÇÕES EM SUSPENSÃO DO MMA USANDO NIRS

Jorge Guimarães França dos Santos Júnior

Março/2012

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Márcio Nele de Souza

Programa: Engenharia Química

Os processos de polimerização em suspensão são bastante empregados para produção de resinas poliméricas visando às mais diversas aplicações. Neste processo, a reação ocorre em um meio heterogêneo e o controle apropriado do tamanho médio das partículas poliméricas formadas, assim como a distribuição dos tamanhos das partículas, aparece como um dos grandes desafios do processo. Nesse contexto, é importante ressaltar o crescente uso da espectroscopia de infravermelho próximo para o monitoramento em tempo real de reatores de polimerização. Neste trabalho, mostrou-se que é possível obter uma curva de calibração relacionando o tamanho médio final das partículas de poli(metacrilato de metila) (PMMA) com o sinal medido nos instantes iniciais da polimerização do metacrilato de metila (MMA) em suspensão. A validação da curva de calibração mostrou excelente desempenho da mesma para predição dos valores médios das partículas de PMMA obtidas ao final da batelada. Adicionalmente, foi feito um estudo para investigar a influência da incorporação *in situ* de cargas inorgânicas (sulfato de bário, dióxido de zircônio, hidroxiapatita e sílica) sobre a evolução das distribuições de tamanhos de partículas durante polimerizações em suspensão do MMA. Os resultados mostraram que a adição *in situ* das cargas afeta as distribuições e os tamanhos médios das partículas de PMMA obtidas.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

MONITORING AND CONTROL OF AVERAGE PARTICLE SIZE IN MMA
SUSPENSION POLYMERIZATIONS USING NIRS

Jorge Guimarães França dos Santos Júnior

March/2012

Advisors: José Carlos Costa da Silva Pinto

Márcio Nele de Souza

Department: Chemical Engineering

Suspension polymerization processes are extensively used for production of polymer resins intended for different applications. Suspension processes are heterogeneous and monitoring and control of the final average particle sizes and particle size distributions (PSD) constitute the most important issues in these technologies. For this reason, the use of near infrared spectroscopy for real-time monitoring and control of suspension polymerization reactors is growing steadily. In this work, a calibration model was built to correlate near infrared spectral data, collected in situ and in real time during methyl methacrylate (MMA) suspension polymerizations, with the average size of the final poly(methyl methacrylate) (PMMA) particles. The model was validated with independent experimental data obtained in suspension polymerization, showing excellent agreement with the predicted average particle sizes. Additionally, a study was carried out in order to investigate the influence of in situ incorporation of inorganic fillers (barium sulfate, zirconium dioxide, silica and hydroxyapatite) upon the evolution of PSD during MMA suspension polymerizations. The results showed that the in situ addition of fillers can affect the PSD and average particle sizes of the obtained PMMA beads.

Índice

Capítulo I - Introdução	1
1 – Introdução	1
2 - Objetivos da Tese	4
2.1 – Objetivo Geral	4
2.2 – Objetivo Específico	4
3 - Estrutura da Tese	4
Capítulo II – Fundamentos Teóricos e Revisão Bibliográfica	7
1 - Polímeros	7
2 - Polimerização em Suspensão	9
2.1 - Vantagens e Desvantagens da Polimerização em Suspensão	9
2.2 - Tipos de Processos de Polimerização em Suspensão	10
2.2.1 - Polimerização em Suspensão do Tipo Pérola	11
2.2.2 - Polimerização em Suspensão do Tipo Granular	12
2.2.3 - Polimerização em Massa-Suspensão ou Semi-Suspensão	12
2.2.4 - Polimerização em Suspensão Inversa	12
2.2.5 - Polimerização em Dispersão	13
2.3 - Cinética da Polimerização em Suspensão	13
2.3.1 - Mecanismo Cinético da Polimerização em Suspensão do MMA	14
2.4 - As Partículas Formadas na Polimerização em Suspensão	20
2.4.1 - Variáveis que Influenciam o Tamanho das Partículas e sua Distribuição	21
2.4.1.1 - Agentes de Suspensão	22
2.4.1.2 - Velocidade de Agitação	29
2.5 - Controle dos Tamanhos das Partículas e suas Distribuições	31
2.5.1 - Importância do Controle do Tamanho de Partícula e Exemplos de Aplicações	33
2.6 - Métodos de Determinação dos Tamanhos de Partículas e suas Distribuições	36
2.7 – Técnica de Difração a Laser	38
2.7.1 – Instrumentação	40

2.7.2 – Cálculo dos Tamanhos de Partículas e suas Distribuições	41
2.7.3 – Considerações Finais Sobre a Técnica de Difractometria a Laser	42
3 – Radiação (Onda) Eletromagnética	44
4 - Espectroscopia de Infravermelho Próximo (NIRS)	46
4.1 - Um pouco de História	47
4.2 – Teoria: Interação da Radiação Eletromagnética (NIR) com a Matéria	48
4.2.1 – Refração e Reflexão	49
4.2.2 – Absorção	53
4.2.3 – Espalhamento	64
4.3 - Instrumentação: Tipos de Espectrofotômetros	68
4.3.1 – Acessórios	69
4.3.2 – Tipos de Espectrofotômetros	72
4.4 - Quimiometria e Técnicas de Calibração	73
4.4.1 – Quimiometria	73
4.4.2 - Técnicas de Calibração	75
4.4.2.1 - Análise em Componentes Principais (PCA)	77
4.4.2.2 - Regressão Linear Múltipla (MLR)	79
4.4.2.3 - Método dos Mínimos Quadrados Parciais (PLS)	82
4.5 – Aplicações	84
4.5.1 - Aplicações da Espectroscopia NIR em Sistemas de Polimerização ..	84
4.5.1.1 - Aplicações da Espectroscopia NIR em Sistemas de	90
Polimerização em Massa e Solução	
4.5.1.2 - Aplicações da Espectroscopia NIR em Sistemas de	92
Polimerização em Emulsão	
4.5.1.3 - Aplicações da Espectroscopia NIR em Sistemas de	93
Polimerização em Suspensão	
5 - Espectroscopia Raman	96
5.1 - Aplicações da Espectroscopia Raman em Sistemas de Polimerização	97
6 – Conclusões Finais	99
Capítulo III – Testes de Sensibilidade e Polimerizações em Suspensão	100
Usando o NIR	
1 – Introdução	100
2 – Experimental	101

2.1 – Unidade Experimental e Procedimento Experimental	101
2.1.1 – Testes de Sensibilidade do Espectrofotômetro NIR ao Tamanho da Gota de MMA em Suspensão Aquosa e Reações de Polimerização em Suspensão	101
2.1.2 – Testes de Sensibilidade do Espectrofotômetro NIR ao Tamanho de Partícula de Diferentes Polímeros	105
2.2 – Materiais	106
2.3 – Procedimentos Analíticos e Caracterizações	106
2.3.1 – Conversão	107
2.3.2 – Distribuição dos Tamanhos de Partículas	107
2.3.3 – Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)	107
2.3.4 – Espectrofotômetro NIR e Aquisição dos Espectros	108
3 – Resultados e Discussões	109
3.1 – Estudo Preliminar: Testes de Sensibilidade e Polimerizações em Suspensão	109
3.1.1 – Absorção dos Componentes do Sistema no Espectro NIR	109
3.1.2 – Testes de Sensibilidade do Espectrofotômetro NIR ao Tamanho da Gota de MMA em Suspensão Aquosa	112
3.1.3 – Reações de Polimerização em Suspensão Monitoradas em Tempo Real Através da Espectroscopia NIR: Resultados Preliminares	115
3.1.4 - Testes de Sensibilidade do Espectrofotômetro NIR ao Tamanho da Partícula de Polímero	125
3.2 – Aplicação da Espectroscopia NIR para Monitoramento e Controle de Polimerizações em Suspensão de MMA: Calibração e Validação da Técnica.	132
4 – Conclusões	140
Capítulo IV - Polimerizações em Suspensão com Cargas Inorgânicas <i>In Situ</i>	141
1 – Introdução	141
2 – Experimental	142
2.1 – Reações de Polimerização em Suspensão de MMA com Adição <i>In Situ</i> de Cargas Inorgânicas	142
2.1.1 – Descrição da Unidade Experimental	142
2.1.2 – Procedimento Experimental	144
2.2 – Suspensões de MMA e Partículas Inorgânicas em Solução Aquosa de PVA Analisadas no Espectrofotômetro NIR	145

2.2.1 – Descrição da Unidade Experimental	146
2.2.2 – Procedimento Experimental	147
2.3 – Materiais	148
2.4 – Procedimentos Analíticos e Caracterizações	149
2.4.1 – Conversão	149
2.4.2 – Distribuição dos Tamanhos de Partículas	150
2.4.3 – Microscopia Óptica	151
2.4.4 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	151
2.4.5 – Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)	151
2.4.6 – Espectrofotômetro NIR e Aquisição dos Espectros	152
3 – Resultados e Discussões	153
3.1 – Reações de Polimerização em Suspensão de MMA com Adição <i>In situ</i> de Cargas Inorgânicas	153
3.1.1 - Reações de Polimerização em Suspensão de MMA	153
3.1.2 - Reações de Polimerização em Suspensão de MMA com Adição <i>In</i> <i>Situ</i> de BaSO ₄	158
3.1.3 - Reações de Polimerização em Suspensão de MMA com Adição <i>In</i> <i>Situ</i> de HAp	171
3.1.4 - Reações de Polimerização em Suspensão de MMA com Adição <i>In</i> <i>Situ</i> de ZrO ₂	176
3.1.5 - Reações de Polimerização em Suspensão de MMA com Adição <i>In</i> <i>Situ</i> de SiO ₂	181
3.2 - Cromatografia de Permeação em Gel	187
3.3 – Suspensões de MMA e Partículas Inorgânicas em Solução Aquosa de PVA Analisadas no Espectrofotômetro NIR	189
4 – Conclusões	193
Capítulo V – Conclusões e Sugestões	194
Capítulo VI – Referências Bibliográficas	196

Capítulo I

Introdução

1) Introdução

No atual quadro de desenvolvimento mundial, a sociedade espera produtos melhores em um contexto amplo de aspectos, estando em constante busca por materiais nobres, com aplicações versáteis, de acordo com suas necessidades de consumo. Devido à capacidade de substituir materiais tradicionais como, por exemplo, vidro, madeira, couro e metal, os polímeros apresentam uma imensa gama de aplicações, além de permitirem menores custos de produção e mais fácil processamento.

As indústrias de polimerização trabalham com a idéia de aumentar a produtividade de produtos de alta qualidade com o menor custo possível e empregando processos mais flexíveis e seguros. Isto é fortemente motivado pela competição comercial agressiva, pelo aumento das expectativas de qualidade dos clientes e pela pressão da sociedade por processos e plantas menos poluentes (OGUNNAIKE, 1996). Estas mudanças podem ser enfrentadas mais eficientemente com a ajuda de modelagem e técnicas de controle e otimização. Muitas destas técnicas foram desenvolvidas especialmente para processos de polimerização. Contudo, deve ser observado que não há uma técnica universal que possa ser usada em todos os casos. Cada caso particular deve ser analisado cuidadosamente, para permitir a seleção do conjunto de técnicas de controle de processo mais apropriado e mais correto (SANTOS *et al.*, 2005).

Nesse contexto, entende-se facilmente o motivo do crescente uso de sistemas avançados de monitoramento de processos nas indústrias de polímeros, sobretudo diante do desenvolvimento de tecnologias aptas para a predição de propriedades de difícil mensuração de modo rápido e confiável. Dentre os avanços tecnológicos recentes relacionados ao monitoramento de processos, destaca-se o uso da técnica de espectrometria de infravermelho próximo (NIR), que vem sendo aplicada para o acompanhamento de variáveis de processos em diferentes setores industriais.

Uma vez que a falta de instrumentos capazes de medir e monitorar a qualidade de resinas poliméricas constitui o principal problema do setor, em especial o controle dessas reações no próprio reator (GIUDICI, 2000), fica clara a importância e a atenção

que vem sendo direcionada ao uso da espectroscopia NIR para o acompanhamento em tempo real dos reatores de polimerização. Como consequência, o número de trabalhos que reportam aplicações de NIR para o monitoramento e controle em linha e *in-situ* de reatores de polimerização vem crescendo exponencialmente, com aplicações em processos de polimerização em massa, solução, suspensão e emulsão.

Os processos de polimerização em suspensão são bastante empregados para produção de resinas poliméricas por apresentarem muitas vantagens, como a facilidade de separação, fácil remoção de calor e controle de temperatura e, principalmente, pelos baixos níveis de impureza e de aditivação no produto final. Por isso, processos de polimerização em suspensão são apropriados para obtenção de produtos para aplicações biotecnológicas e médicas, dentre outras (MACHADO *et al.*, 2007).

Em uma típica reação de polimerização em suspensão, uma fase orgânica composta de monômero(s), iniciador e o produto final (polímero) são suspensos em uma fase aquosa contendo aditivos (em especial um estabilizante) e monômero residual. A reação ocorre então em um meio heterogêneo e o controle apropriado do tamanho médio das partículas poliméricas formadas, assim como a distribuição dos tamanhos das partículas (DTP), aparece como um dos grandes desafios tecnológicos desse processo (SANTOS *et al.*, 2005).

Conforme citado anteriormente, uma importante finalidade das partículas poliméricas obtidas em suspensão é a produção de materiais para aplicação em procedimentos médicos. Apesar de não constituir um tema recente, a aplicação de polímeros na área médica, com especial destaque para a odontologia e a ortopedia, vem despertando bastante interesse dos pesquisadores em diversas partes do mundo. Dentro deste contexto, vale destacar a importância do poli(metacrilato de metila) (PMMA), em função das excelentes propriedades ópticas e mecânicas, aliadas à excelente biocompatibilidade desses materiais (PARK, 1995, APPLE e SIMS, 1996, HENDRIKS *et al.*, 2004). Tais características tornam o PMMA o principal polímero usado como cimento ósseo em aplicações médicas e dentárias, tanto para a confecção de próteses como para o preenchimento ou fixação das mesmas (PASCUAL *et al.*, 1996, VAZQUEZ *et al.*, 1997, LIU *et al.*, 2003, KURTZ *et al.*, 2005). Para essas aplicações, especificamente, o tamanho médio das partículas do PMMA presente na formulação é de extrema importância para processabilidade e aplicabilidade da resina final obtida (SANTOS JR *et al.*, 2011; WAY, 2011).

Por tudo isso, a motivação principal deste trabalho é aproveitar o enorme potencial da espectroscopia NIR como ferramenta para o monitoramento e controle em linha, *in-situ* e em tempo real do tamanho médio das partículas de PMMA durante o processo de polimerização em suspensão, que constitui certamente um dos principais desafios tecnológicos desse sistema de polimerização. Além disso, a implementação de uma estratégia de controle permitirá adaptar o processo à formulação e ao uso pretendido do PMMA em diversas aplicações médicas que vêm sendo estudadas no Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos (LMSCP) do Programa de Engenharia Química (PEQ) da COPPE/UFRJ. O sucesso dessa etapa pode resultar em economia significativa de produção, uma vez que as perdas de material polimérico produzido fora das especificações morfológicas pré-estabelecidas na aplicação podem ser reduzidas.

Uma outra motivação relevante para a realização deste trabalho está relacionada aos resultados que foram obtidos em polimerizações de estireno em suspensão (SANTOS *et al.*, 1998 e 2000), em que foi possível monitorar e controlar o tamanho médio das partículas de poli(estireno) (PS) com o uso da espectroscopia NIR. Posteriormente, os resultados foram também estendidos para polimerizações de poli(cloreto de vinila) (PVC) (DE FARIA JUNIOR *et al.*, 2009, 2010a e 2010b).

É importante enfatizar que esse trabalho apresenta caráter original pelos seguintes aspectos:

- i) Não há registro de trabalhos que reportam o emprego da técnica de espectroscopia NIR para o monitoramento em tempo real do processo de polimerização do MMA em suspensão;
- ii) Não há dados reportados na literatura a respeito do controle dos tamanhos de partículas em tempo real em processos de polimerização em suspensão do MMA.

Dessa forma, o presente trabalho está inserido em um contexto bastante original e potencialmente útil para aplicações reais na indústria de produção do PMMA em suspensão e suas posteriores aplicações. Particularmente, esse trabalho abre oportunidades para novos desenvolvimentos na área de controle dos tamanhos de partículas poliméricas em sistemas reais de polimerização em suspensão.

2) Objetivos da Tese

A seguir são descritos os objetivos almejados nesta tese, apresentados primeiramente numa visão mais ampla e, depois, de uma maneira mais específica.

2.1) Objetivo Geral

Estudar a viabilidade da utilização da espectroscopia de infravermelho próximo (NIR) para o monitoramento em tempo real da evolução dos tamanhos médios das partículas formadas durante a polimerização em suspensão do poli(metacrilato de metila) (PMMA).

2.2) Objetivo Específico

Utilizar um espectrofotômetro NIR para desenvolver estratégias de controle em tempo real para os tamanhos médios de partículas formadas durante a polimerização do MMA em suspensão, com o objetivo de manter as distribuições de tamanhos e seus valores médios nas regiões de interesse, pré-estabelecidas em função das necessidades de cada aplicação final pretendida.

Serão conduzidos testes de calibração para a técnica de espectroscopia NIR e os modelos de calibração serão validados experimentalmente em condições reais de operação. Os sinais obtidos pelo espectrofotômetro NIR serão usados em tempo real por esse modelo de calibração do processo, que fará então a previsão da evolução dos tamanhos. O sinal de controle será calculado de maneira a fazer com que a distribuição final dos tamanhos seja exatamente aquela desejada, ou se encontre o mais próximo possível dela, por intermédio da manipulação da velocidade de agitação do sistema reacional.

3) Estrutura da Tese

A presente tese está estruturada em 6 capítulos (incluindo esta introdução), descritos a seguir. No Capítulo II é apresentada uma ampla revisão sobre o assunto central desta tese, incluindo a descrição de conceitos básicos e fundamentais e os principais trabalhos reportados na literatura a respeito do uso do NIR em reatores de

polimerização. O capítulo começa tratando sobre polímeros, identificando suas classificações e abordando os principais processos de obtenção. Posteriormente, aborda-se a polimerização em suspensão em particular. São apresentadas suas vantagens e desvantagens (quando comparada às outras técnicas), os tipos de processos de polimerização em suspensão, a cinética da reação, o processo de formação das partículas e as principais variáveis que o afetam. Por último, é discutida a importância do controle dos tamanhos das partículas e as principais técnicas empregadas, destacando-se, dentre elas, a importância da espectroscopia NIR. Nesse ponto, uma vasta revisão sobre espectroscopia NIR é apresentada, abordando-se desde os fundamentos teóricos até a instrumentação analítica usada e seus acessórios. A aplicação da espectroscopia NIR como ferramenta de monitoramento e controle de processos é também apresentada, citando-se os principais trabalhos disponíveis na literatura, com ênfase nos processos de polimerização e, em especial, na técnica de suspensão.

No Capítulo III, são descritas a unidade experimental utilizada, os reagentes utilizados, os procedimentos analíticos empregados e toda metodologia experimental adotada no estudo a respeito da utilização do espectrofotômetro NIR em sistemas contendo suspensões de MMA em água, de MMA em solução aquosa de PVA, de PS em água, de PVC em água e de PMMA em água. Também são apresentados os resultados principais obtidos em um estudo inicial exploratório a respeito do monitoramento em tempo real de polimerizações em suspensão do MMA usando NIRS, que foram fundamentais para definição da melhor estratégia a ser adotada e o melhor caminho a ser seguido na pesquisa. Por fim, são apresentados os procedimentos empregados para calibração do espectrofotômetro NIR e construção e validação do modelo de calibração.

No Capítulo IV, são descritas a unidade experimental utilizada, os reagentes utilizados, os procedimentos analíticos empregados e toda metodologia experimental adotada no estudo a respeito da polimerização em suspensão do MMA com adição *in situ* de diferentes cargas inorgânicas. As cargas testadas nesta tese foram: sulfato de bário (BaSO_4), dióxido de zircônio (ZrO_2), hidroxiapatita (HAp) e sílica (SiO_2). Todas as reações de polimerização feitas nesta etapa da pesquisa foram realizadas durante o período de doutorado sanduíche no exterior (Londres), na King`s College London e London South Bank University. Por fim, são mostrados os resultados de um estudo

complementar, a respeito do monitoramento de suspensões de MMA e cargas inorgânicas em solução aquosa de PVA usando NIRS.

No Capítulo V são apresentadas as principais conclusões obtidas ao longo do desenvolvimento desta tese, assim como as perspectivas futuras e sugestões para próximos estudos sobre o tema.

No capítulo VI é apresentada uma listagem de todas as referências bibliográficas que foram utilizadas nesta tese.

Capítulo II

Fundamentos Teóricos e Revisão Bibliográfica

1) Polímeros

A palavra polímero vem do grego *poli* (muitas) + *mero* (partes). Este último termo é também usado para descrever a unidade proveniente de um composto químico (monômero) que constitui a cadeia polimérica como unidade fundamental. Assim, os polímeros podem ser definidos como macromoléculas formadas a partir de unidades menores. O processo por meio do qual essas várias unidades de repetição reagem para formar a macromolécula é chamado de reação de polimerização. Sob o ponto de vista químico, o polímero é o produto, enquanto o(s) reagente(s) recebe(m) o nome de monômero(s).

Existe no mercado uma grande variedade de polímeros, derivados de diferentes compostos químicos. Cada polímero é mais indicado para uma ou mais aplicações, dependendo de suas propriedades físicas, mecânicas, elétricas, ópticas, etc. Os tipos de polímeros mais consumidos atualmente são os polietilenos, polipropilenos, poliestirenos, poliésteres e poliuretanos, que devido às grandes escalas de produção e utilização são chamados de polímeros “commodities”. Entretanto, é importante citar que outras classes de polímeros, como os poliacrilatos, policarbonatos e fluorpolímeros, têm encontrado uso comercial crescente. Vários outros polímeros são fabricados em menor escala por terem uma aplicação mais específica e/ou custos elevados, sendo por isso chamados de plásticos de engenharia (FERNANDES e LONA, 2002).

A classificação dos polímeros pode ser abordada sob diferentes aspectos (KIPARISSIDES, 1996), que vão desde as características do monômero até o processo de obtenção do polímero e sua aplicação final. Entretanto, de uma maneira simplificada, os polímeros podem ser classificados em função de sua ocorrência na natureza (naturais ou sintéticos), de sua composição química (seqüência da cadeia principal), da estrutura molecular dos monômeros, do mecanismo de crescimento da cadeia polimérica, do processo de polimerização e de sua utilização industrial (MANO e MENDES, 1999, ODIAN, 2004).

A classificação em função da composição química é feita, dentre outros critérios, a partir do número de monômeros que deram origem ao polímero. Quando o polímero é formado a partir de um único monômero, ele é chamado de homopolímero. No caso de dois ou mais monômeros serem utilizados, ele é classificado como um copolímero, que pode ser ainda classificado como copolímero em bloco, alternado, aleatório, enxertado (grafitizado) ou estrela, em função da distribuição dos meros nas cadeias poliméricas. Entretanto, outros critérios, como estereo-regularidade e linearidade da cadeia, também podem ser considerados para classificar os polímeros.

Em função da estrutura molecular dos monômeros, os polímeros podem ser classificados como polímeros de condensação ou polímeros de adição. No primeiro caso, os monômeros devem apresentar grupos multifuncionais reativos e a reação ocorre por condensação, com a frequente eliminação de uma molécula pequena (formação de subproduto), como a água, por exemplo. No segundo caso, os polímeros devem apresentar uma ou mais insaturações e a reação se processa por um mecanismo de adição, que ocorre a partir do rompimento da insaturação.

Em função do mecanismo de reação (crescimento da cadeia polimérica), os polímeros podem ser classificados como polímeros de crescimento em etapas ou em cadeia. Muitos autores admitem que as classificações como polímeros de condensação e polímeros de crescimento em etapas são equivalentes e, analogamente, polímeros de adição e polímero de crescimento em cadeia também o são. Embora na maioria das vezes esta correlação possa ser feita, é importante ter em mente que este tipo de classificação é equivocada e inapropriada (ODIAN, 2004). Na polimerização em cadeia, os monômeros são adicionados à molécula em crescimento na forma de uma molécula de cada vez. Na polimerização em etapas, o crescimento da macromolécula pode envolver a incorporação de cadeias menores previamente formadas.

Outra classificação dada aos polímeros diz respeito à utilização a que se destinam, podendo ser divididos em elastômeros (ou borrachas), fibras e plásticos, sendo que esses últimos ainda podem ser divididos em termoplásticos ou termorrígidos, em função das propriedades de fusibilidade e solubilidade (ODIAN, 2004).

Por fim, existem diferentes tipos de processos de polimerização, que podem ser homogêneos ou heterogêneos. Os principais são os processos em massa, solução, suspensão e emulsão, sendo os dois primeiros homogêneos e os dois últimos heterogêneos.

Por uma série de conveniências associadas à separação do material polimérico final e à operação do processo, vários métodos são empregados para a produção de polímero na forma de partículas, por intermédio de processos heterogêneos de polimerização. Esses processos são caracterizados pela dispersão de monômero(s) e/ou do respectivo polímero formado em um líquido imiscível, gerando um sistema constituído por ao menos duas fases. O iniciador (ou catalisador) pode ser solúvel em qualquer uma das fases e pode estar presente ou não no interior das partículas poliméricas durante sua formação. Um ou mais aditivos devem ser adicionados ao meio reacional para estabilizar as gotas monoméricas e o polímero resultante. A combinação dessas possibilidades resulta em processos heterogêneos distintos, como os processos em suspensão, emulsão, dispersão e precipitação (ARSHADY, 1992). Dentre estes, a polimerização em suspensão pode ser apontada como uma das técnicas mais importantes e será discutida a seguir.

2) Polimerização em Suspensão

Em termos gerais, uma polimerização em suspensão é caracterizada pela dispersão de um ou mais monômeros (contendo um iniciador dissolvido) em uma fase aquosa. Essa dispersão é obtida por uma combinação de forte agitação e uso de pequenas quantidades de agentes de suspensão (estabilizantes). Com o decorrer da reação, as gotículas de monômero são lentamente convertidas de um estado líquido de alta mobilidade para uma mistura altamente viscosa (conversão em torno de 20 a 60%) e, finalmente, para uma partícula de polímero dura. Os estabilizantes impedem a coalescência, estabilizando a gota de polímero, cuja tendência a aglomerar pode tornar-se crítica quando a polimerização avança para o ponto em que a gota de polímero se torna pegajosa (YUAN *et al.*, 1991, MACHADO *et al.*, 2007).

2.1) Vantagens e Desvantagens da Polimerização em Suspensão

A polimerização em suspensão apresenta as seguintes vantagens, quando comparada com outros processos de polimerização (em massa, em solução ou em emulsão) (SILVA, 2002):

- Baixos níveis de impureza no produto final, quando comparado com a polimerização em emulsão;

- O produto final é obtido na forma de partícula. Há, portanto, baixo custo de separação, quando comparado com a polimerização em emulsão, em solução e em massa;

- Baixa viscosidade da fase dispersa. Evita problemas térmicos por apresentar uma fase suspensa, que mantém baixa a viscosidade do meio reacional, mesmo a altas conversões;

- Baixo custo de operação, com flexibilidade para variar as propriedades das partículas;

- Excelente transferência de calor. Quando a coalescência é controlada, o calor é facilmente transferido do polímero para a fase aquosa e desta para as paredes do reator;

- Controle do tamanho da partícula. O tamanho médio da partícula e a distribuição de tamanhos das partículas podem ser controlados numa faixa estreita.

É importante ressaltar que as vantagens associadas à facilidade de remoção de calor e baixa viscosidade são apenas atingidas se a agitação é capaz de manter as partículas em suspensão durante a polimerização e se um agente de suspensão é adicionado para garantir a ausência de coalescência, à medida que a reação prossegue (POLLACO *et al.*, 1996).

Por outro lado, os processos de polimerização em suspensão também apresentam as seguintes desvantagens, quando comparados aos processos tradicionais (SILVA, 2002):

- Baixa produtividade para um reator de mesma capacidade, quando comparado com a polimerização em massa;

- Problemas de desperdício e reciclagem de água;

- Depósito de polímero nas paredes do reator, agitadores e outras superfícies, o que inclusive tem impedido o desenvolvimento de processos contínuos de polimerização em suspensão;

- Dificuldade para produzir copolímero com composição homogênea durante o processo de suspensão em batelada.

2.2) Tipos de Processos de Polimerização em Suspensão

Sabe-se que a natureza do processo de polimerização pode afetar o comportamento cinético, microestrutura, massa molar e homogeneidade do produto formado (TANG *et al.*, 1996). Por isso, é importante definir de maneira apropriada o

processo de polimerização em suspensão utilizado. MACHADO *et al.* (2007) classificaram a polimerização em suspensão em sete diferentes tipos de processos, dentre os quais os cinco principais serão descritos a seguir.

2.2.1) Polimerização em Suspensão do Tipo Pérola

Pode-se dizer que é o tipo mais comum dentre todos. Muito utilizado, por exemplo, para a obtenção de partículas esféricas de poli(metacrilato de metila) (PMMA) e poli(estireno) (PS).

Durante o processo, o monômero funciona como solvente do polímero formado. Dessa forma, as gotas de monômero dispersas no meio reacional passam de um estado líquido inicial até se transformarem em pequenas esferas de sólido cristalino (YUAN *et al.*, 1991). A distribuição final de tamanhos das partículas de polímero é geralmente o resultado da distribuição do tamanho das gotas da dispersão monômero-água e de um processo de aglomeração controlada no primeiro estágio da polimerização. Mais especificamente, a suspensão sofre as seguintes transições (KIPARISSIDES, 1996):

i) Inicialmente ocorre uma redução dos tamanhos, em função do predomínio do fenômeno de quebra, quando a distribuição dos tamanhos de gotas é relativamente estreita;

ii) Um período intermediário, em que ocorre a formação de uma mistura pegajosa, caracterizada por uma aceleração do aumento da viscosidade da fase dispersa e correspondente redução da taxa de quebra. A distribuição de tamanhos das partículas é larga e, em função da razão (equilíbrio) entre as taxas de quebra e coalescência, é estabelecido o grau de estabilidade da suspensão;

iii) Finalmente, se houver instabilidade da suspensão, ocorre a coalescência descontrolada. Se não, as taxas de quebra e coalescência são reduzidas a zero, as partículas tornam-se rígidas e a distribuição de tamanhos de partículas (DTP) é definida.

O limite crítico que separa o segundo intervalo do terceiro é chamado de ponto de identificação da partícula (PIP), porque deixa de ser possível o controle da distribuição de tamanhos de partícula a partir desse ponto. O PIP depende das condições de operação, mas corresponde quase sempre a uma conversão na faixa de 65 a 80% do monômero (MACHADO *et al.*, 2007).

2.2.2) Polimerização em Suspensão do Tipo Granular

Nesse tipo de suspensão, o monômero não é solvente do respectivo polímero formado. Assim, a polimerização ocorre em cada gota de monômero, mas o polímero formado precipita ao longo da reação. A evolução da viscosidade da fase dispersa durante os primeiros estágios da polimerização é, portanto, mais lenta, já que a fase dispersa contém apenas monômero. O produto final obtido é um pó formado por grãos opacos e irregulares, que apresentam freqüentemente a forma de cachos de uva. Um caso típico é da polimerização do cloreto de vinila (MACHADO *et al.*, 2007).

2.2.3) Polimerização em Massa-Suspensão ou Semi-Suspensão

Nesse tipo de processo, a reação é conduzida em duas etapas. Na primeira etapa, inicia-se uma polimerização em massa. Após um determinado tempo (medido em termos de conversão, por exemplo) o meio reacional, altamente viscoso, é vertido em um reator contendo água e estabilizante dissolvido. A reação prossegue então até o ponto desejado, em função da conversão (YUAN *et al.*, 1991).

Uma característica marcante desse processo é a possibilidade de obter DTPs mais estreitas, devido, provavelmente, à redução do segundo estágio da polimerização em suspensão (MACHADO *et al.*, 2007).

2.2.4) Polimerização em Suspensão Inversa

Conforme o próprio nome diz, a polimerização em suspensão inversa é conduzida de maneira contrária à convencional; ou seja, com a dispersão de monômeros solúveis em água numa matriz orgânica contínua. Termodinamicamente, a dispersão é instável e requer contínua agitação e adição de agentes estabilizantes. A iniciação geralmente é feita termicamente ou quimicamente, com um radical livre de um azocomposto ou percomposto. No caso do uso de um único componente iniciador, a polimerização pode ser iniciada pela decomposição do iniciador na fase orgânica, na fase aquosa ou em ambas as fases, dependendo da partição do iniciador nas duas fases. Quando é usado um par redox para iniciação, ao menos um dos componentes tem que ser segregado do monômero, para prevenir a polimerização antes da dispersão inversa ser estabelecida. O oxidante geralmente entra com o monômero na dispersão aquosa

inversa inicial. O agente redutor é introduzido depois como uma solução aquosa, para começar a polimerização. Alternativamente, ambos os agentes oxidantes e redutores em solução aquosa podem ser introduzidos separadamente na dispersão aquosa do monômero na fase orgânica agitada (MACHADO *et al.*, 2007).

2.2.5) Polimerização em Dispersão

A polimerização em dispersão difere dos processos de polimerização em suspensão clássicos por se tratar de um sistema de polimerização inicialmente homogêneo (composto pelo monômero, um solvente orgânico, o iniciador solúvel na fase orgânica e um agente estabilizante). O sistema torna-se heterogêneo pelo fato do polímero formado durante a polimerização ser insolúvel no solvente. As partículas poliméricas formadas são estabilizadas graças à ação do agente estabilizante da suspensão. A polimerização prossegue no meio contínuo e nas partículas poliméricas, que absorvem monômeros e radicais presentes na fase contínua. Processos de polimerização em dispersão geralmente conduzem a partículas com tamanhos intermediários entre aqueles obtidos via processos em emulsão e suspensão clássicos, na faixa de 1 a 10 μm de diâmetro. A seleção do solvente orgânico depende sobretudo de sua miscibilidade com os outros constituintes do sistema reacional. O ideal é que o monômero, o agente estabilizante e o iniciador da polimerização apresentem completa solubilidade no solvente, enquanto que o polímero seja insolúvel no solvente e precipite durante a polimerização (MACHADO *et al.*, 2007). Um caso clássico é o da produção de PS em solução de etanol.

2.3) Cinética da Polimerização em Suspensão

Uma hipótese amplamente utilizada para a modelagem cinética de reatores de polimerização é a que admite que a cinética da polimerização em suspensão é a mesma da polimerização em massa. Dessa forma, cada gota de monômero dispersa na fase contínua pode ser considerada como um mini reator de polimerização em massa, pois as gotas são grandes o suficiente para que diversas cadeias cresçam ao mesmo tempo. Assim, o comportamento global do reator é o somatório dos comportamentos individuais de cada gotícula (MACHADO e BOLZAN, 1998; DOWDING e VINCENT, 2000; ODIAN, 2004). Essa hipótese admite, implicitamente, que o tamanho de

partícula, tipo e concentração do agente de suspensão não deve influenciar na cinética da reação.

Embora bastante aceita, é importante ter em mente que não são encontrados muitos trabalhos na literatura que apresentem uma discussão detalhada baseada em dados experimentais que fundamentem essa hipótese (MACHADO, 2000). Já com relação à influência da cinética na distribuição dos tamanhos de partículas, ALVAREZ *et al.* (1991) observaram que esta somente era pronunciável quando a concentração de iniciador era quadruplicada, mantendo-se as demais condições reacionais, o que foi explicado pelo fato de que elevadas concentrações de iniciador aceleram as mudanças na viscosidade das gotas de monômero-polímero, fazendo com que alcancem rapidamente o ponto de identificação de partícula (PIP). Assim, na ausência de variações tão grandes das velocidades de reação, é extremamente aceitável a hipótese de que a cinética de uma polimerização em suspensão é similar à de uma polimerização em massa.

Como no caso da presente tese será estudado o caso da polimerização em suspensão do tipo pérola do metacrilato de metila (MMA), o mecanismo cinético desse sistema de reação será abordado com detalhes a seguir.

2.3.1) Mecanismo Cinético da Polimerização em Suspensão do MMA

O MMA é um monômero líquido incolor de odor forte e irritante que, quando polimerizado, dá origem ao PMMA. É de longe o principal monômero da classe dos metacrilatos, abrangendo cerca de 90% do volume de produção desses materiais (ODIAN, 2004).

A polimerização vinílica por poliadição via radicais livres do MMA é ativada por um iniciador, que age rompendo a ligação dupla e promovendo a reação de polimerização, segundo o esquema da Figura 2.1.

Em termos gerais, polimerizações por crescimento de cadeia (poliadição) caracterizam-se por serem processos rápidos, nos quais se obtêm polímeros de alta massa molar muito rapidamente, alcançando ainda conversões próximas de 100% (MANO e MENDES, 1999; ODIAN, 2004).

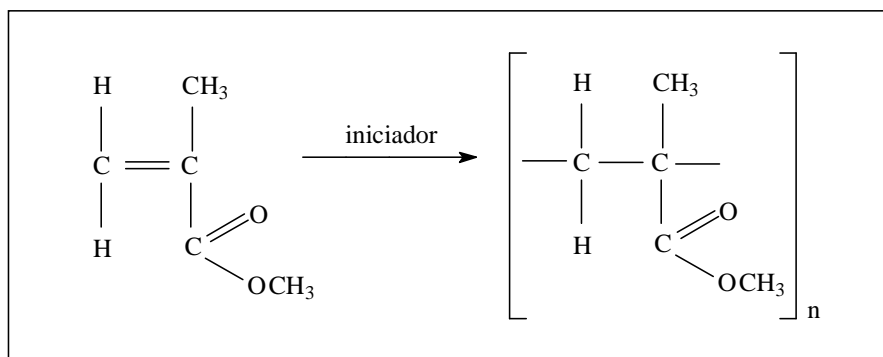


Figura 2.1: Reação de polimerização do MMA.

As reações de polimerização em cadeia, em geral, podem ocorrer em meio homogêneo (polimerização em solução ou em massa) ou em meio heterogêneo (polimerização em lama, suspensão, emulsão e fase gasosa) (MANO e MENDES, 1999). No caso do MMA, as técnicas de polimerização em massa e em suspensão são amplamente empregadas (ODIAN, 2004), por serem ideais para a obtenção das propriedades finais desejadas na maioria das aplicações requeridas.

A cinética de polimerização vinílica via radicais livres foi descrita em textos clássicos como os apresentados por BILLMEYER (1971), RODRIGUEZ (1982) e ODIAN (2004). O mecanismo de reação é composto de três etapas fundamentais: a iniciação, a propagação e a terminação. No entanto, o mecanismo pode apresentar muitas reações laterais, como as conhecidas reações de transferência de cadeia.

Na etapa de iniciação, o iniciador (I) é decomposto, formando um centro ativo. Neste caso, o centro ativo é um radical livre ($R_1 \cdot$) que reage com uma molécula de monômero (M) para formar o macrorradical $P_1 \cdot$. A reação de decomposição do iniciador pode ocorrer em função da exposição à temperatura, à luz ultravioleta, a radiações gama ou a algum agente químico que atua como ativador (MANO e MENDES, 1999). Estes três últimos casos caracterizam uma reação a frio, enquanto o primeiro caracteriza uma reação conduzida a quente. A cinética da reação de polimerização em ambos os casos é praticamente a mesma, diferenciando-se basicamente pela etapa de iniciação no que diz respeito à velocidade de geração dos radicais livres.

Normalmente, as equações que representam a etapa de iniciação são:

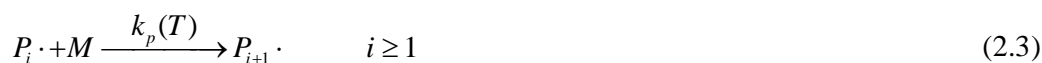




Entretanto, com relação à Equação 2.1, sabe-se que, dos radicais gerados, nem todos iniciam de fato uma nova cadeia polimérica, pois numerosas reações paralelas podem ocorrer antes que isso aconteça (ODIAN, 2004). Por conta disso, costuma-se associar a reação de decomposição do iniciador a um fator de eficiência “*f*” (valor entre 0 e 1), que pode variar durante o transcorrer da reação. Dessa forma, para a derivação de um modelo matemático, por exemplo, deve-se considerar que somente uma fração dos radicais inicia de fato uma nova cadeia polimérica.

A etapa de propagação, que ocorre logo após a etapa de iniciação, pode ser considerada a fase mais importante em uma polimerização de poliadição. Essa etapa é muito rápida e resulta no crescimento da cadeia. Essa etapa regula a massa molar final, e o maior ou menor grau de regularidade estrutural da cadeia (MANO e MENDES, 1999). O centro ativo formado na fase de iniciação é adicionado a uma molécula de monômero, gerando um novo centro ativo na cadeia. O novo centro é imediatamente adicionado a outra molécula de monômero, e assim sucessivamente, até que algum mecanismo de terminação ou transferência de cadeia ocorra.

No mecanismo clássico de polimerização apresentado por BILLMEYER (1971), a reatividade do macroradical $P_i \cdot$ independe do tamanho “*i*”, dependendo apenas da última unidade métrica adicionada (hipótese da cadeia longa). Então, considera-se que a constante de propagação é a mesma para qualquer tamanho de cadeia “*i*”. Assim, a propagação pode ser representada por:

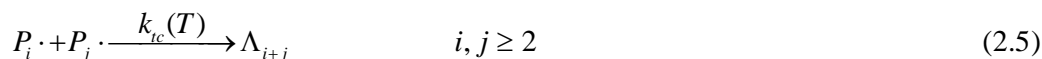
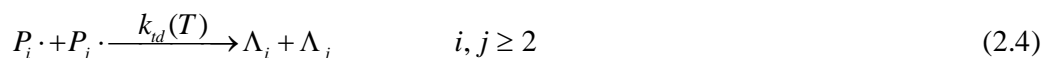


A terminação é a fase final de crescimento de uma cadeia polimérica numa reação de poliadição. A desativação da cadeia propagante, que contém o centro ativo, pode resultar de reações com espécies químicas ativas ou inertes, ocasionando o término do crescimento. Assim, para a obtenção de massas molares elevadas, é essencial que não haja excesso de centros ativos no meio reacional. Pode haver terminação da cadeia em crescimento por reação com as seguintes espécies (MANO e MENDES, 1999):

- outra cadeia em crescimento: combinação ou desproporcionamento;

- outro radical livre ou íon: combinação.

Quando a interrupção é causada pela reação de dois radicais livres, o processo é chamado de combinação. Quando é causada pela transferência de um átomo de hidrogênio de uma para outra cadeia, o processo é denominado de desproporcionamento. Neste caso, ocorre a saturação da extremidade de uma cadeia e a formação de uma insaturação na outra. As equações que representam a terminação por desproporcionamento e por combinação são, respectivamente:



Em alguns sistemas, como o do MMA, por exemplo, ocorre de maneira predominante a terminação por desproporcionamento, conforme será discutido com mais detalhes na próxima seção.

Podem ocorrer ainda outras reações, chamadas de reações de transferência de cadeia, quando o centro ativo de uma cadeia em crescimento é transferido para uma molécula de monômero, iniciador ou solvente. Essa reação pode gerar o crescimento de uma nova cadeia ou, quando ocorre com outra molécula de polímero, pode gerar ramificações. É importante frisar que essas reações nem sempre são indesejadas. Elas podem ser extremamente importantes, dependendo das propriedades finais que se deseja no polímero. Quando ocorre a transferência de cadeia para o polímero, por exemplo, tem-se um aumento da massa molar da cadeia, o que muitas vezes é desejado no processo. Por outro lado, por motivos meramente estatísticos, o radical transferido para um dos carbonos situados no meio da cadeia principal origina ramificações na molécula, o que pode causar um decréscimo da cristalinidade do polímero (ODIAN, 2004). As Equações 2.6 e 2.7 mostram o esquema de uma reação de transferência de cadeia para o monômero. Entretanto, é importante ressaltar que XA pode representar tanto o monômero como o iniciador, o solvente, o polímero ou outra substância qualquer, sendo X o átomo ou a espécie transferida.





Dependendo dos valores das constantes cinéticas k_r e k_a em relação ao valor da constante k_p de propagação do radical original, a reação de polimerização pode ser afetada de diferentes formas (ODIAN, 2004). Se k_a é baixo, por exemplo, XA é chamado de inibidor. Se k_r e k_a são elevados, XA é usualmente chamado de modificador.

Efeitos Gel e Vítreo

O efeito gel, também chamado de efeito Trommsdorff-Norrish, foi registrado pela primeira vez por NORRISH e SMITH (1942) e TROMMSDORFF *et al.* (1948) e foi observado experimentalmente como um aumento repentino da viscosidade do meio reacional durante uma polimerização. Os efeitos gel e vítreo são fenômenos típicos das reações de polimerização. Ocorrem em função da elevação da viscosidade da mistura reacional, o que ocasiona um decréscimo da mobilidade das espécies do meio, podendo tornar algumas reações limitadas pela difusão. Devido a tais impedimentos difusionais, as taxas de terminação e/ou propagação dos radicais livres podem ser reduzidas significativamente.

Embora teoricamente seja esperada uma diminuição da taxa de reação com o tempo, em função das menores concentrações de monômero e iniciador no meio, um comportamento exatamente oposto pode ser observado. Com o decorrer da reação, pode-se observar um aumento acentuado na taxa de polimerização, o que leva a um maior consumo de monômero e a um aumento na massa molar do polímero (ODIAN, 2004).

Para que a etapa de terminação por combinação ocorra, é necessário que dois radicais livres de alta massa molar reajam, conforme descrito na Figura 2.2. Para isso, é necessário que os centros ativos das duas cadeias sejam previamente aproximados e orientados, o que ocorre em duas etapas (CHIU *et al.*, 1983; FERNANDES e LONA, 2002). Na primeira etapa (difusão translacional) ocorre a aproximação entre dois macroradicais, enquanto na segunda etapa (difusão segmental) ocorre a orientação entre os

centros ativos (CHIU *et al.*, 1983; FERNANDES e LONA, 2002). A seguir, ocorre a reação e o crescimento da cadeia é interrompido.

O efeito gel ocorre quando a mobilidade das cadeias em crescimento é fortemente reduzida pela alta viscosidade do meio. Assim, a velocidade de terminação cai drasticamente (POLLACO *et al.*, 1996), resultando na auto-aceleração da polimerização. Esse efeito pode afetar fortemente as propriedades finais do polímero e conduzir a uma larga distribuição de massa molar. Além disso, o efeito gel pode causar até mesmo a explosão do reator, uma vez que o aumento acentuado na taxa de uma reação altamente exotérmica pode causar um aumento descontrolado da temperatura do meio (O' NEIL *et al.*, 1996).

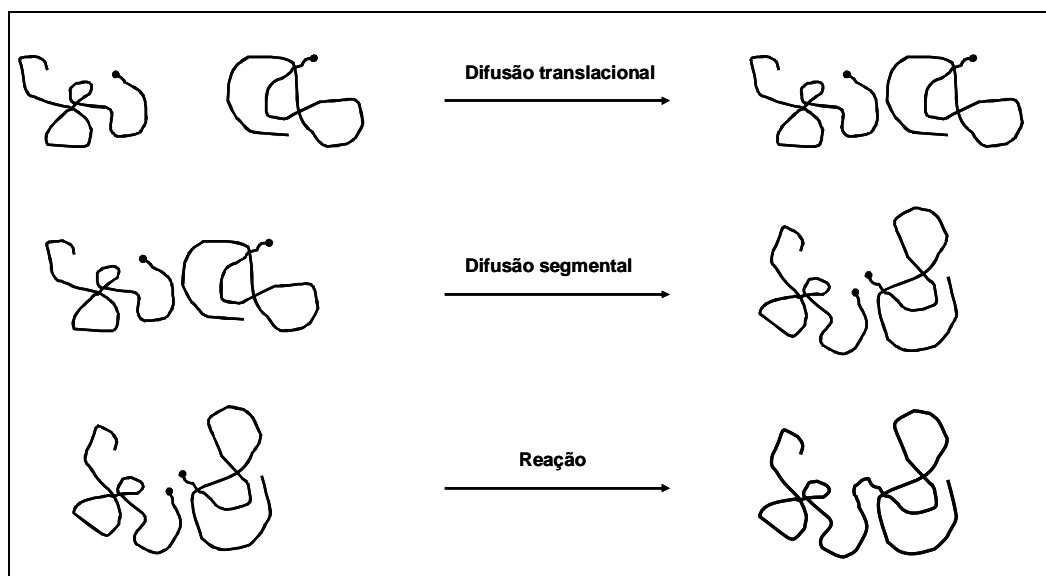


Figura 2.2: Esquema de terminação por combinação entre dois macro-radicais (adaptado de CHIU *et al.*, 1983; FERNANDES e LONA, 2002).

O efeito vítreo é caracterizado pela diminuição da constante cinética aparente de propagação e aparece em polimerizações em que a temperatura de reação se encontra abaixo da temperatura de transição vítrea do polímero, em conversões superiores a 90%. A consequência deste fenômeno é o congelamento da mistura reacional. Para a conversão limite, a temperatura de transição vítrea da mistura polímero/monômero torna-se igual à temperatura de polimerização (KIPARISSIDES, 1996).

Assim como o efeito gel, o efeito vítreo leva ao alargamento da distribuição de massa molar. Entretanto, por afetar a taxa de propagação, acaba por reduzir a massa

molar do polímero final obtido, diferentemente do efeito gel, que é responsável por um aumento da massa molar do polímero.

Dessa forma, para um total entendimento da polimerização, fica evidente a necessidade de alguma correção para as constantes cinéticas de propagação e terminação, uma vez que ambas podem mudar ao longo da reação. Existem na literatura alguns trabalhos sobre os efeitos gel e vítreo que propõem correlações para essas funções. Dentro desse contexto, pode-se destacar a Teoria do Volume Livre. O volume livre é definido como o espaço vazio não ocupado por moléculas no meio. Trabalhos baseados nessa teoria descrevem de forma satisfatória os efeitos gel e vítreo em sistemas usuais de polimerização (MASCHIO *et al.*, 1994; PINTO e RAY, 1995).

2.4) As Partículas Formadas na Polimerização em Suspensão

O processo de polimerização em suspensão constitui uma alternativa eficaz para a obtenção de resinas poliméricas a baixo custo e é caracterizado principalmente pela formação de partículas esféricas, com tamanhos variando geralmente entre 50 e 2000 μm , dependendo da aplicação a que se destina. Uma das principais características do produto final, se não a principal, é a distribuição dos tamanhos de partículas (DTP), que exerce influência fundamental sobre o desempenho das resinas nas aplicações finais. Dessa forma, fica evidente a importância de entender o processo de formação das partículas durante a polimerização em suspensão, assim como as variáveis que a afetam e, acima de tudo, como controlá-las.

O desenvolvimento da DTP em um reator de polimerização em suspensão não é muito bem compreendido (KIPARISSIDES, 1996). Apesar do substancial esforço realizado por numerosos pesquisadores para compreender os mecanismos de formação das partículas e a relação entre as propriedades e as condições operacionais, o sucesso alcançado ainda é bastante limitado (YUAN *et al.*, 1991). Segundo MACHADO (2000), uma hipótese bastante aceita é de que a formação da suspensão num processo de polimerização é semelhante à de qualquer outra dispersão.

Conforme descrito anteriormente, o processo de formação das partículas mais aceito considera um mecanismo caracterizado por três estágios distintos (YUAN *et al.*, 1991). Contudo, é importante citar os resultados obtidos mais recentemente por JAHANZAD *et al.* (2004 e 2005). Os autores identificaram a presença de quatro estágios distintos ao longo de uma reação de polimerização em suspensão. Embora a

maioria dos pesquisadores não considere a presença de um estágio de estado quase estacionário, logo após o estágio inicial, de transição (diminuição) nos tamanhos das gotas dispersas, é importante considerar que os resultados obtidos por JAHANZAD *et al.* (2004 e 2005) mostram de maneira clara a presença dos quatro estágios. Os autores alertaram para o fato deste estágio de estado quase estacionário ser mais difícil de ser identificado, uma vez que sua ocorrência está intimamente relacionada e, mais especificamente, limitada pelas condições experimentais adotadas. Assim, este poderia ser o principal motivo deste estágio não ser amplamente aceito pelos demais pesquisadores.

2.4.1) Variáveis que Influenciam o Tamanho das Partículas e sua Distribuição

Conforme citado anteriormente, o conhecimento dos tamanhos das partículas formadas durante uma polimerização em suspensão é de extrema relevância para o processo. Contudo, existem diversos fatores que afetam a evolução da dispersão líquido-líquido, que por sua vez é o fator determinante na evolução dos tamanhos das partículas de polímero. Esses fatores podem estar relacionados à geometria do sistema, parâmetros operacionais e características físicas (YUAN *et al.*, 1991, SANTOS, 1999, MACHADO, 2000). Pode-se destacar:

i) Fatores geométricos: reator (tipo, tamanho, razão altura/diâmetro), agitador (tipo, localização, razão diâmetro do agitador/diâmetro do reator) e chicanas (presença ou não no reator, tamanho e número).

ii) Parâmetros operacionais: tipo de processo (batelada, semi-batelada ou contínuo), frequência de agitação, fração volumétrica de monômero, temperatura, estabilizantes (tipo e concentração), dentre outros.

iii) Características físicas: tensão interfacial entre a fase dispersa e contínua, densidade e viscosidade, de ambas as fases dispersa e contínua, e pH.

De acordo com YUAN *et al.* (1991), na prática, os fatores geométricos do reator e do agitador são determinados, principalmente, pela produtividade requerida. Os parâmetros operacionais são determinados pela cinética da reação, sendo que os fatores remanescentes para o controle da distribuição dos tamanhos de partículas são a frequência de agitação e o tipo e concentração de estabilizante, que serão, portanto, discutidos mais detalhadamente a seguir.

2.4.1.1) Agentes de Suspensão

Conforme explicado anteriormente, a polimerização em suspensão requer a adição de pequenas quantidades de um estabilizante para regular a coalescência e a quebra de gotas durante a polimerização. O estabilizante afeta o tamanho e a forma das partículas, bem como a cristalinidade e a transparência (SILVA, 2002).

Grande número de estabilizantes e suas aplicações estão relatadas em numerosas patentes, na literatura aberta ou retidas como segredo comercial, sendo que os três principais tipos de estabilizantes são (YUAN *et al.*, 1991; DOWDING e VINCENT, 2000; MACHADO, 2000):

i) Polímeros orgânicos solúveis em água: polímeros naturais (modificados ou não) e polímeros sintéticos, como o poli(álcool vinílico) (PVA), por exemplo;

ii) Pós inorgânicos insolúveis finamente divididos, como a hidroxiapatita (HAp), por exemplo;

iii) Mistura de estabilizantes: polímeros orgânicos com pós inorgânicos ou pós inorgânicos com surfactantes.

O estabilizante polimérico, quando dissolvido na fase aquosa, pode atuar de duas formas. Em primeiro lugar, ele diminui a tensão interfacial entre as gotas de monômero e a água, promovendo a dispersão das gotas. Em segundo lugar, as moléculas estabilizantes são adsorvidas sobre a superfície das gotas de monômero, produzindo uma fina camada, que evita a coalescência das gotas quando ocorre a colisão entre elas (YUAN *et al.*, 1991). A tensão interfacial entre dois líquidos imiscíveis depende da temperatura, da concentração e da natureza química (por exemplo, grupamento hidroxila) dos agentes estabilizadores presentes na superfície da gota (CHATZI e KIPARISSIDES, 1994), de maneira que a eficiência dos agentes de suspensão depende das condições de operação.

Os pós inorgânicos, quando em suspensão, são umedecidos pela água. Quando duas gotas de monômero se aproximam uma da outra, a coalescência pode ser evitada pelas partículas de pó que se encontram na interface. Para evitar a aglomeração destes pós, costuma-se adicionar surfactantes. Entretanto, deve-se trabalhar com baixas concentrações de surfactantes, geralmente abaixo da concentração micelar crítica, de maneira a evitar a possibilidade de uma polimerização em emulsão (DOWDING e VINCENT, 2000).

Em função das vantagens que apresentam, os estabilizantes poliméricos vêm sendo preferidos em polimerizações em suspensão, substituindo os pós inorgânicos que, até então, eram mais utilizados (MACHADO, 2000).

Um dos estabilizantes mais utilizados em polimerizações em suspensão é o PVA, que é comercialmente caracterizado por duas propriedades: a viscosidade da solução aquosa, que está diretamente ligada à sua massa molar; e o grau de hidrólise, que se refere à percentagem de radicais acetila que foram substituídos por radicais hidroxila durante a reação de hidrólise do poli(acetato de vinila). A variação dessas duas propriedades permite obter uma ampla variedade de resinas de PVA com propriedades específicas. Sabe-se, por exemplo, que o aumento da massa molar e do grau de hidrólise do PVA faz com que ele apresente menor solubilidade na água, o que certamente influencia os tamanhos das partículas produzidas em uma polimerização em suspensão (SILVA, 2002).

Por tudo o que foi apresentado, fica clara a importância do estabilizante em uma reação de polimerização em suspensão. Entretanto, segundo MACHADO (2000) e NEVES (2002), é importante ter em mente que não existe um trabalho que apresente resultados experimentais com a comparação dos efeitos de diversos estabilizantes em um determinado sistema de polimerização, com uma análise detalhada da variação do seu tipo e concentração sobre as propriedades das partículas poliméricas e a cinética da reação. Desta forma, ainda não é possível a seleção do agente de suspensão que melhor se enquadre à produção de um polímero com as propriedades finais requeridas.

Cargas Inorgânicas

As cargas minerais são substâncias inorgânicas compostas por grãos muito pouco flexíveis e que apresentam potencial aplicação em misturas com diversos materiais. Nessas formulações, essas cargas têm a função de reforçar e/ou melhorar as propriedades do material final obtido, chamado de compósito.

Compósitos são materiais multifásicos constituídos por duas ou mais fases física e quimicamente distintas, adequadamente arranjadas e apresentando uma interface de separação entre elas (CHAWLA, 1998). Muitos compósitos, porém, são formados por apenas duas fases, sendo uma chamada de matriz, fase contínua que envolve a segunda fase, denominada fase dispersa. As propriedades destes materiais são funções das

propriedades das fases constituintes, suas quantidades relativas, forma, tamanho, distribuição e orientação da fase dispersa.

Os polímeros, quando puros, apresentam propriedades que muitas vezes não atendem às especificações técnicas que as peças finais fabricadas a partir deles devem possuir, as quais podem ser aprimoradas por intermédio da adição de cargas inorgânicas com determinadas características e em quantidades adequadas. No caso particular da aplicação das cargas em materiais poliméricos, o compósito final obtido é definido como um compósito de matriz polimérica com carga (reforço) inorgânica.

Em compósitos com polímeros, as cargas inorgânicas são usadas devido a várias razões: redução de custo, melhoria no processamento, controle de densidade, efeitos ópticos, controle da expansão térmica, retardamento de chama, alteração das propriedades térmicas, elétricas e magnéticas, além de melhorias nas propriedades mecânicas, como a dureza (LIMA, 2007).

Atualmente existe um enorme número de cargas inorgânicas sendo aplicadas a diversos materiais poliméricos; porém, serão abordados nesta tese os casos de incorporação *in situ* de partículas de hidroxiapatita (HAP), sulfato de bário (BaSO_4), dióxido de zircônio (ZrO_2) ou sílica (SiO_2) durante reações de polimerização em suspensão do MMA. É importante ressaltar que, mesmo que a adição *in situ* não possibilite a obtenção de um material que possa ser, de fato, classificado como compósito, ela é capaz de gerar uma mistura muito mais eficiente entre a carga e a matriz polimérica (SANTOS JR *et al.*, 2006 e 2011a).

O sulfato de bário é um composto de constituição inorgânica e quimicamente inerte. Pode ocorrer naturalmente, extraído de jazidas e beneficiado em diversas faixas granulométricas, de acordo com a aplicação desejada, ou pode ser obtido sinteticamente, precipitado a partir de soluções de sais de bário solúveis em água. Pode ser usado em aplicações das mais distintas, em função de sua natureza química inerte, coloração branca intensa, opacidade aos raios X e alta massa específica. Tem sido amplamente utilizado em aplicações industriais, como revestimentos de papel, enchimentos em plásticos e resinas sintéticas e pigmentos em tintas e fibras artificiais.

O dióxido de zircônio, também conhecido por óxido de zircônio ou simplesmente zircônia, é um óxido metálico inorgânico amplamente utilizado em cerâmicas. Na natureza, essencialmente são dois os tipos de minérios a partir dos quais o ZrO_2 é extraído: o zircão (ZrSiO_4) e a badeleíta (ZrO_2) (SOMIYA, 1989). Entre os minerais comerciais, o zircão é o mais comum e amplamente distribuído, apesar de mais

impuro. A badeleíta possui de 80-90% de ZrO_2 e é comumente encontrada em associação com SiO_2 , Fe_2O_3 e TiO_2 como principais impurezas, além do HfO_2 , que possui estrutura e propriedades semelhantes ao ZrO_2 (MIAGAVA, 2009).

O desenvolvimento das cerâmicas baseadas no ZrO_2 tem gerado uma grande variedade de aplicações que incluem, por exemplo, elementos de moagem, sensores de oxigênio, ferramentas de corte, materiais refratários e abrasivos e fabricação de corantes e opacificantes para esmaltes. O leque de aplicações da zircônia está fundamentado no conjunto de propriedades físico-químicas particulares que possui, que incluem elevado ponto de fusão, dureza, resistência ao desgaste, coeficiente de atrito reduzido, módulo elástico compatível com o de aços, inércia química, boa condutividade iônica, baixa condutividade térmica e elevado índice de refração. No entanto, é importante ter em mente que, para utilizar todo o potencial da zircônia, as suas propriedades normalmente precisam ser modificadas pela adição de outros óxidos, os quais estabilizam fases só obtidas a altas temperaturas (MIAGAVA, 2009).

Outra carga inorgânica utilizada nesta tese foi a HAp, que é uma das principais (se não a principal) apatitas utilizadas atualmente. As apatitas são representadas geralmente pela seguinte fórmula:



onde:



As apatitas existem dispersas na natureza como constituintes principais de rochas ígneas e metamórficas (especialmente em calcários cristalinos), em grandes depósitos e em vários locais do mundo. Sua forma predominante é a apatita de cálcio, $Ca_{10}(PO_4)_6X_2$. No caso da ocorrência de apatitas com ânions OH^- , obtém-se a hidroxiapatita, de grande interesse biológico (ELLIOT, 1994).

A hidroxiapatita é o constituinte mineral natural encontrado no osso, representando de 30 a 70% da massa dos ossos e dentes. A hidroxiapatita sintética é extremamente biocompatível, sendo classificada como bioativa e osteocondutora, o que a torna potencial substituta do osso humano em implantes e próteses (COSTA *et al.*, 2009) e justifica o grande interesse em sua produção. Estas propriedades, somadas à alta capacidade de adsorver e/ou absorver moléculas, fazem da hidroxiapatita um excelente suporte para ação prolongada de drogas anticancerígenas no tratamento de tumores ósseos, e também eficiente no tratamento de remoção de metais pesados em águas e solos poluídos (DALAPICULA *et al.*, 2006).

A sílica é o termo usado para designar o resultado da combinação de silício e oxigênio, que dá origem à segunda molécula mais abundante na terra, o óxido de silício (SiO_2). Existem muitas maneiras das moléculas de dióxido de silício se organizarem para formar um mineral. Nos silicatos, por exemplo, os íons de oxigênios de todos os quatro vértices do tetraedro são compartilhados com os tetraedros adjacentes, satisfazendo todas as valências dos oxigênios e deixando a unidade sem carga residual. Assim, é possível ter várias formas de minerais de sílica com a mesma fórmula química: SiO_2 (BRITO, 2005).

Além de sua abundância na Terra, estima-se que aproximadamente dois terços das sílicas e silicatos estejam presentes na crosta terrestre, o que facilita sua exploração. Esse é apontado como um dos principais motivos da indústria cerâmica ter sido desenvolvida a partir desses materiais. A sílica é um material muito importante para a indústria cerâmica por ser o insumo principal usado nos vidros, esmaltes e abrasivos, em função de sua dureza, seu ponto de fusão e baixo custo (BRITO, 2005).

No que diz respeito à aplicação de cargas inorgânicas em matrizes poliméricas, sabe-se que a granulometria dessas cargas é de extrema importância. Por este motivo, a síntese de pós inorgânicos apresentando tamanhos específicos (normalmente muito pequenos) e com morfologia e propriedades de superfície controladas atrai cada vez mais interesse dos pesquisadores, devido à imensa gama de aplicações encontradas nos mais variados campos da indústria.

Todavia, a quantidade relativa de partículas pequenas presentes na distribuição granulométrica de um pó inorgânico é de fundamental importância para explicar o grau de agregação. A tendência à aglomeração da carga cresce com o decréscimo do tamanho da partícula e pode-se dizer que isto é particularmente relevante quando se tem a

presença de partículas com granulação inferior a 20 µm de diâmetro, situação em que as forças atrativas podem ser mais importantes que o próprio peso das partículas (SUETSUGU *et al.*, 2005; LIMA 2007). A extensiva agregação aumenta o grau de heterogeneidade e, conseqüentemente, compromete as propriedades mecânicas do material final obtido, uma vez que partículas agregadas podem atuar como iniciadores de rupturas localizadas quando o compósito é submetido a forças mecânicas externas (SVEHLOVA e POLOUCEK, 1987).

A tendência da carga inorgânica aglomerar e se dispersar heterogeneamente se deve à incompatibilidade energética entre as superfícies das duas fases, carga e polímero, quando colocadas em contato. Geralmente, a carga inorgânica, por possuir superfície mais polar, apresenta valor de tensão superficial mais elevado que o polímero. Nesse contexto, pode-se recorrer ao tratamento superficial da carga inorgânica com silanos, ácidos graxos ou ácidos poliméricos, fazendo com que esta superfície tenha o valor de sua tensão superficial diminuído a ponto das forças entre as partículas da carga inorgânica (coesão) serem menores do que as forças entre a carga e o polímero (adesão), propiciando uma melhor dispersão e homogeneização da carga tratada na matriz polimérica. A dispersão homogênea da carga na matriz de polímero faz com se tenha uma maior área específica de interação carga/polímero, contribuindo, assim, para que muitas das características físicas, químicas e físico-químicas do compósito sejam melhoradas, quando comparadas com aquelas do polímero puro (LIMA, 2007).

Apesar da idéia do tratamento superficial de partículas inorgânicas ser apontada como uma excelente alternativa para melhorar a interação desses materiais com matrizes poliméricas, é importante ter em mente as limitações e desvantagens do processo. Muitos dos agentes químicos empregados no tratamento são caros, perigosos e tóxicos. Além disso, geralmente os procedimentos necessitam de uma quantidade muito grande de reagentes para tratar uma quantidade pequena de material, o que inviabiliza economicamente o processo em larga escala e gera enorme quantidade de resíduos químicos.

Nesse contexto, merece destaque o trabalho realizado por BALA *et al.* (2006), em que os autores reportam a modificação de nanopartículas de BaSO₄ *in situ*, durante o processo de obtenção, a partir de soluções aquosas de cloreto de cálcio e sulfato de amônia, na presença de um agente de modificação de superfície (no caso, um alquil fosfato com longa cadeia carbônica, C18). O método proposto é interessante, pois

permite modificar as partículas de BaSO₄ a partir de um processo convencional de obtenção desse composto, empregando uma quantidade muito pequena do agente de modificação. Além de modificar a natureza da superfície das partículas, os autores também atribuem ao agente modificador a função de “inibir” o crescimento das partículas produzidas, fazendo com que elas apresentem dimensões nanométricas.

Entretanto, é importante levar em consideração que, em muitas aplicações, a incorporação (ou a mistura) de material inorgânico em uma matriz polimérica é feita diretamente, sem tratamento prévio. Nesses casos, apesar de não haver uma interação química forte entre as duas fases, em função de suas incompatibilidades, é plausível esperar que as partículas inorgânicas afetem de alguma maneira as propriedades do material final obtido. A utilização de BaSO₄ ou ZrO₂ como contraste radiográfico em formulações de cimento ósseo à base de resinas poliméricas acrílicas, tipicamente PMMA, ou a adição de partículas inorgânicas *in situ* durante reações de polimerização em suspensão podem ser citadas como exemplos dessas aplicações (SANTOS JR *et al.*, 2006 e 2011a).

DEMIR *et al.* (2007) apontam a polimerização de uma mistura de monômero e carga, a partir de uma suspensão das partículas inorgânicas no monômero, como uma excelente alternativa para incorporá-las na matriz polimérica. Embora os autores tenham utilizado partículas com natureza hidrofóbica e polimerizações em massa, a idéia pode ser estendida para o caso da adição de partículas inorgânicas *in situ* durante polimerizações em suspensão. Embora a incorporação efetiva das partículas inorgânicas na matriz polimérica seja praticamente impossível de ser alcançada, a mistura entre a carga e as partículas de polímero formadas no reator ocorre de maneira muito intensa. Esse método é, inclusive, muito interessante para o desenvolvimento de formulações de cimento ósseo, uma vez que a mistura entre a carga inorgânica e as partículas de polímero no reator, durante a polimerização em suspensão, é muito mais eficaz do que a mistura convencionalmente adotada, feita a partir das partículas poliméricas já obtidas, conforme mostrado por SANTOS JR *et al.* (2006 e 2011a).

O estudo da modificação química de partículas inorgânicas para permitir boa dispersão na fase monomérica orgânica (com subsequente polimerização da suspensão obtida) está fora do escopo desta tese e, portanto, não será abordado aqui. Porém, aos interessados, recomenda-se a leitura dos estudos realizados por GUILLET (2003), HE *et al.* (2005) e DEMIR *et al.* (2007).

Levando em consideração tudo o que foi apresentado nos parágrafos anteriores, é possível entender o motivo pelo qual o desenvolvimento de técnicas para a incorporação *in situ* de partículas inorgânicas em matrizes poliméricas durante a reação de polimerização vem atraindo tanta atenção dos pesquisadores em todo mundo. Dentre os trabalhos, a técnica de polimerização em emulsão ou, mais especificamente, a mini-emulsão, é apontada como principal alternativa para o encapsulamento ou incorporação de material inorgânico em partículas poliméricas. Além disso, a grande maioria desses trabalhos utiliza partículas inorgânicas previamente modificadas quimicamente ou propõe técnicas para modificá-las *in situ* durante o processo de obtenção das partículas poliméricas. Os estudos que utilizam as partículas inorgânicas sem tratamento normalmente estão relacionados à aplicação das partículas como agentes de suspensão ou, no caso de incorporação propriamente dita, sugerem polimerizações em massa-suspensão, emulsão ou miniemulsão e geralmente utilizam partículas de SiO₂ ou TiO₂ (JURGELEIT, 1965; ERDEM *et al.*, 2000; MAHDAVIAN, *et al.* 2007; LEE *et al.*, 2007; MA e DAI, 2009).

Dentre as partículas inorgânicas usadas como agentes de suspensão, a HA é de longe a mais empregada e o BaSO₄ também é bastante citado na literatura como uma possibilidade. Contudo, é possível constatar que a grande maioria dos trabalhos sobre polimerização em suspensão utiliza macromoléculas orgânicas como estabilizantes. O uso de material particulado inorgânico insolúvel em água, chamados “*pickering emulsifiers*”, normalmente acontece em conjunto com uma pequena quantidade de surfactantes (REESE e LEITHAEUSER, 1992; WOLTERS *et al.*, 2001, SHIBATA *et al.*, 2002).

2.4.1.2) Velocidade de Agitação

Quando dois líquidos imiscíveis são agitados, uma dispersão é formada, na qual ocorrem simultaneamente quebra e coalescência. Se a agitação for mantida durante um determinado intervalo de tempo, um equilíbrio dinâmico entre os dois processos é estabelecido. As gotas não terão todas o mesmo tamanho devido aos diferentes níveis de turbulência existentes no vaso de agitação e porque os processos de quebra e coalescência apresentam grau de aleatoriedade elevado (MACHADO, 2000). De acordo com SHINNAR (1961), o equilíbrio do tamanho das gotas depende da agitação da seguinte maneira:

- i) Quebramento das gotas nas regiões de grande turbulência, perto do impelidor;
- ii) A pressão turbulenta e as flutuações de velocidade agindo na superfície da gota também podem causar seu quebramento;
- iii) Os efeitos da turbulência podem aumentar ou diminuir a frequência de coalescência.

O primeiro passo numa polimerização em suspensão é a formação da dispersão do monômero orgânico na fase aquosa, que é realizada por combinação de forte agitação e adição de agentes de suspensão, para estabilização das gotas.

Entretanto, existem poucos trabalhos na literatura que apresentam um estudo sobre os efeitos da agitação em sistemas de polimerização em suspensão. Os estudos disponíveis a respeito de dispersões líquidas geralmente tratam sistemas sem ocorrência de reação química. Assim, esses estudos não contemplam mudanças nas propriedades físicas, como é o caso, por exemplo, do sistema de polimerização em suspensão. Apesar disso, esses estudos são úteis, na medida que fornecem indícios consistentes sobre os fenômenos de quebra e coalescência que ocorrem na fase inicial da polimerização, quando as modificações das propriedades físicas ainda são pouco significativas (MACHADO, 2000).

CHURCH e SHINNAR (1961) classificaram os tipos de dispersão como:

- i) Dispersões estáveis, em que não ocorre coalescência mesmo na ausência de agitação;
- ii) Dispersões instáveis, que são completamente comprometidas na ausência de agitação, mas em que há a formação de um equilíbrio dinâmico entre quebramento e coalescência na presença de agitação;
- iii) Dispersões estabilizadas pela turbulência, na qual um colóide protetor é adicionado para prevenir a coalescência e estabilizar as gotas numa dada condição de agitação. É neste último caso que se enquadra o processo de polimerização em suspensão.

De uma maneira geral, pode-se dizer que o crescimento das gotas é menos pronunciado para altas frequências de agitação, pois esta afeta a dispersão, aumentando o volume da região de quebramento e, conseqüentemente, diminuindo a região de coalescência. Sob o ponto de vista prático, alterar o valor da velocidade de agitação durante uma reação é extremamente simples. Logo, a manipulação da velocidade de agitação pode ser utilizada como uma excelente alternativa para o controle dos tamanhos de partículas e suas distribuições durante reações de polimerização em

suspensão. Contudo, conforme já mencionado anteriormente, esse controle pode ser considerado como o desafio mais importante e, ao mesmo tempo o mais difícil, nesses tipos de reação.

2.5) Controle dos Tamanhos das Partículas e suas Distribuições

O conhecimento dos tamanhos de partículas e suas distribuições é de extrema relevância para o projeto adequado de equipamentos e tubulações utilizados no processamento de material particulado. Em especial, no caso das polimerizações em suspensão, uma das variáveis mais importantes a ser controlada é o tamanho da partícula de polímero formada.

É importante ter em mente que ainda há uma carência de equipamentos e/ou métodos universais capazes de, efetivamente, controlar os processos heterogêneos de polimerização, como, por exemplo, os processos de polimerização em emulsão e suspensão. Nesse sentido, a polimerização em suspensão encontra-se num quadro ainda mais crítico, uma vez que a literatura relacionada a estudos sobre processos em emulsão é muito mais ampla.

É importante ressaltar que, para os processos em suspensão, os poucos trabalhos existentes sobre técnicas de controle estão muito direcionados para o estudo de propriedades moleculares da resina (massas molares, índice de polidispersão, composição) e de conversão de monômero ao longo da reação. Nesse contexto, pode-se citar, dentre outros, os trabalhos de LEWIN (1996); MACHADO e BOLZAN (1998); SILVA e OLIVEIRA (2002); SILVA *et al.* (2004a, 2004b e 2004c).

Com relação à simulação e ao controle de propriedades morfológicas de resinas poliméricas obtidas em suspensão, em particular os tamanhos das partículas e suas distribuições, pode-se dizer que são pouquíssimos os trabalhos existentes na literatura. De uma maneira geral, esses trabalhos utilizam equacionamento complexo, como as tradicionais equações de balanço populacional, para que, juntamente com modelos do processo, possam manipular as condições reacionais a fim de obter as propriedades finais de interesse previamente estipuladas.

KAMIYAMA *et al.* (1993) obtiveram partículas entre 3-10 μm utilizando um primeiro reator somente para misturar o monômero e a água, posteriormente alimentando esta mistura a um segundo reator, onde ocorria a reação. Desta forma, o tamanho das partículas pôde ser efetivamente controlado pelo ajuste da velocidade de

dispersão. Buscando a obtenção de partículas em uma faixa de tamanhos semelhante, OMI *et al.* (1994) fizeram uma modificação da rota em suspensão. Ao invés de dispersar o monômero mecanicamente, o que leva a uma distribuição ampla de tamanhos de partícula, o monômero foi alimentado com auxílio de uma membrana de vidro com microporos, formando gotas de tamanhos similares. A uniformidade no tamanho das partículas é mantida por meio da subsequente estabilização. Foram produzidas partículas poliméricas de 2 a 9 μm , dependendo do tamanho do poro da membrana.

Utilizando o processo de polimerização de semi-suspensão, MAHABADI e WRIGHT (1996) foram capazes de minimizar a coalescência das gotas e, conseqüentemente, produzir partículas menores que 1 μm . Assim, dependendo de parâmetros como conversão, fração volumétrica de fase orgânica, taxa de agitação, viscosidade do meio e concentração e tipo de estabilizante, foi possível obter partículas entre 0,2 e 700 μm , o que permitiu melhorar o controle da DTP em uma ampla faixa de tamanhos. Todavia, este controle é apenas parcial, uma vez que se consegue apenas direcionar a DTP para uma determinada faixa de tamanhos, não sendo possível obtê-la com uma forma previamente desejada.

MAGGIORIS *et al.* (1998) realizaram simulações de fluidodinâmica computacional com o objetivo de estimar alguns parâmetros e permitir o equacionamento de balanços populacionais em dois compartimentos distintos no interior do reator de polimerização em suspensão. Assim, foi possível prever a evolução das DTPs, considerando efeitos de não homogeneidade como função dos fluxos turbulentos gerados nas regiões próximas ao impelidor.

JAHANZAD *et al.* (2005) fizeram um estudo muito detalhado a respeito da influência de algumas variáveis do processo (concentração de iniciador, concentração de agente de suspensão, velocidade de agitação e temperatura) nas taxas de quebramento e coalescência durante polimerizações do MMA em suspensão. Por fim, desenvolveram um modelo baseado em um balanço populacional que foi capaz de estimar e, posteriormente, prever a evolução dos tamanhos de partículas e suas distribuições ao longo da reação. Na verdade, esse estudo foi uma continuação de um trabalho anterior (JAHANZAD *et al.*, 2004), no qual os autores relatam que a evolução dos tamanhos de partículas em uma reação de polimerização em suspensão atravessa quatro diferentes estágios (transição, quase-estacionário, crescimento e identificação).

KOTOULAS e KIPARISSIDES (2006) desenvolveram um modelo de balanço populacional para descrever a evolução das distribuições dos tamanhos das gotas e partículas ao longo de reações de polimerização em suspensão de estireno e cloreto de vinila. O modelo também foi capaz de prever de maneira satisfatória os tamanhos médios das gotas e partículas, tanto em dispersões sem reações, como durante as polimerizações em suspensão.

JAHANZAD *et al.* (2008) estudaram o processo de polimerização em suspensão do tipo massa-suspensão e observaram que é possível obter uma ampla faixa de tamanhos de partículas ao final do processo em função da correta determinação do início da segunda etapa do processo. Mais especificamente, maiores conversões obtidas durante o primeiro estágio acarretam em maiores tamanhos de partículas no final, uma vez que as taxas de quebra decrescem mais rapidamente do que as taxas de coalescência.

Por tudo isso, pode-se concluir que, de uma maneira geral, as técnicas de controle propostas na literatura estão fundamentadas apenas em predições feitas a partir de modelos, sem apresentar, portanto, estratégias de controle implementadas em linha. Ou seja, em última instância, pode-se dizer que esses trabalhos apresentam um caráter mais de simulação do que de controle propriamente dito. Dessa forma, permitem apenas a obtenção das propriedades de interesse em uma determinada faixa de valores, o que muitas vezes pode não ser suficiente para evitar perdas de produtos fora da especificação desejada. Nesse contexto, merece destaque o trabalho de SANTOS *et al.* (2000), pioneiro na proposição de uma estratégia de controle (ainda que em malha aberta) para o tamanho médio de partículas formadas durante a polimerização do estireno em suspensão.

2.5.1) Importância do Controle do Tamanho de Partícula e Exemplos de Aplicações

O tamanho médio, a distribuição dos tamanhos e a forma das partículas afetam o transporte, o armazenamento, o processamento e as características de aplicação final do polímero. Partículas muito grandes, por exemplo, resultam em problemas durante o processamento (não se fundem completamente), o que pode acarretar formação de defeitos no produto final denominados “olho de peixe”, que consiste na presença de nódulos que prejudicam a aparência e durabilidade do artefato. Partículas muito

pequenas, por sua vez, podem representar um risco sério de poluição ambiental (SANTOS, 1999).

Em síntese, para que um material seja apto a uma determinada aplicação, ele precisa atender às especificações exigidas por ela. As partículas obtidas por processos de polimerização em suspensão, em especial, são muito apropriadas para obtenção de produtos para aplicações biotecnológicas e médicas, como por exemplo, partículas com morfologia controlada para uso em embolização vascular (PEIXOTO *et al.*, 2006), como suporte para enzimas (LENZI *et al.*, 2003) ou como cimento ósseo para tratamento de osteoporose e em cirurgias dentárias (LE MOS *et al.*, 2006, SANTOS JR *et al.*, 2006 e 2011a). A aplicação como cimento ósseo, em particular, apresenta uma ligação com o objetivo proposto nesta tese, e será, portanto, discutida a seguir.

Dentre todas as características do PMMA, destacam-se suas propriedades ópticas e mecânicas que, aliadas ao seu fácil processamento e a sua excelente biocompatibilidade, o tornam o polímero mais aplicado na área médica. O PMMA é usado, por exemplo, para fabricação de bombas de sangue, membranas para diálise de sangue e diagnósticos *in vitro*, próteses oculares e lentes de contato (PARK, 1995, LEE *et al.*, 1995). Entretanto, é na odontologia e ortopedia que o PMMA tem mais espaço. Os irmãos Judet foram os grandes pioneiros do uso do PMMA em cirurgias ortopédicas, confeccionando próteses feitas a partir de um processo de cura do PMMA a quente no final da década de 30 (HARKNESS, 1998).

Em 1936, foi descoberto que a mistura de PMMA sólido com o monômero líquido MMA gerava uma massa pastosa, em função do desenvolvimento de um emaranhado de cadeias de PMMA, formado pelas cadeias já existentes e as cadeias em crescimento devido ao processo de polimerização (KÜHN, 2000; HENDRIKS *et al.*, 2004). Surgiu então o termo cimento ósseo, usado para designar resinas poliméricas à base principalmente de PMMA e MMA, além de pequenas quantidades de outras substâncias que funcionam como catalisadores no processo de cura do material. Essas misturas apresentam alta viscosidade inicial, o que permite fácil manipulação e possibilita a aplicação do produto *in situ* e *in vivo*, para correção de falhas nas cavidades ósseas e/ou cimentação/suportação de próteses (VAZQUEZ *et al.*, 1998).

Dentre as variáveis que afetam a preparação e desempenho do cimento ósseo estão as propriedades das partículas de PMMA presentes na formulação do produto, as quais são obtidas previamente através de uma polimerização em suspensão

PASCUAL *et al.* (1996) mostraram que é possível melhorar as características do processo de cura do cimento ósseo e do pico de temperatura usando uma DTP do pó de PMMA adequada, sem acarretar em mudanças significativas nas propriedades do cimento. Isto poderia representar uma alternativa interessante para aumentar o tempo de trabalho, reduzindo ainda o risco de superaquecimento (devido à liberação de calor durante a reação) nas proximidades do tecido após a aplicação no corpo humano. Foi verificado que partículas grandes (60µm em média) com uma distribuição de tamanhos relativamente larga (10-140µm) atrasam de forma significativa o efeito gel e levam a temperaturas aproximadamente 30°C menores do que as alcançadas em outras formulações, contendo partículas menores.

LIU *et al.* (2003) estudaram a influência do tamanho de partícula e massa molar do PMMA sobre a massa molar da matriz polimérica obtida pela polimerização do monômero MMA e do cimento ósseo já curado. Foi verificado que menores tamanhos de partícula e massa molar do PMMA levaram à obtenção de maiores massas molares no material curado, se comparado com o PMMA inicial, enquanto maiores partículas e massa molar de PMMA levaram ao efeito contrário.

Em dois estudos, SANTOS JR *et al.* (2006 e 2011a) mostraram que o tamanho das partículas de PMMA influencia de forma significativa o perfil térmico da reação de preparação do cimento ósseo, assim como a aplicabilidade e o grau de homogeneidade da mistura obtida no momento da aplicação do produto.

Além da aplicação do PMMA como cimento ósseo, pode-se citar também seu uso para confecção de placas palatinas para tratamento de crianças com fissura labiopalatal, também conhecida como lábio leporino. A criança que nasce com esta anomalia possui uma fenda, ocasionada por uma alteração na fusão dos processos maxilar e médio-nasal (MARTÍ *et al.*, 2006), que permite a passagem do alimento para o nariz e ouvidos, o que pode causar otites e pneumonias. Para contornar esse problema, em alguns casos, enquanto o bebê não pode ser submetido às cirurgias de correção, é confeccionada uma placa palatina, que tem o aspecto de um aparelho móvel (muito utilizado por adolescentes para correção dos dentes) e impede a passagem do alimento pela fenda, além de fornecer um apoio contra o qual o bebê pode pressionar o bico do seio materno com a língua durante a sucção (SILVA *et al.*, 2005). Assim como no caso do cimento ósseo, o material utilizado na confecção das placas palatinas é comercializado em *kits*, contendo uma parte sólida e uma parte líquida, compostas basicamente por PMMA e MMA, respectivamente.

Em um estudo recente, WAY (2011) destaca que um grande problema enfrentado pelos técnicos de prótese dentária responsáveis pela modelagem de placas palatinas é a variabilidade nos resultados obtidos, de maneira que existem casos em que lotes diferentes de resinas comerciais de mesma marca apresentam comportamentos tão diferenciados que se torna impossível trabalhar com esses lotes, sendo necessário descartá-los. Os resultados obtidos por WAY (2011) mostram que o tamanho das partículas de PMMA presente na formulação dos materiais é a principal variável do processo, afetando diretamente a manipulação e processabilidade da resina no momento de sua moldagem para confecção das placas.

Por tudo isso, fica clara a importância das características das partículas poliméricas (em especial os tamanhos médios e distribuições de tamanhos) sobre o desempenho final do polímero na aplicação a que se destina. Contudo, é importante ressaltar que o foco principal da tese não é a utilização do PMMA como parte da formulação de cimento ósseo ou resinas dentárias, mas sim o monitoramento e controle dos tamanhos de partículas de PMMA obtidas por intermédio de polimerização em suspensão. Apesar disso, as aplicações acima citadas podem ser encaradas como um desdobramento prático e útil oriundo do objetivo desta tese, principalmente pelo fato de ser uma das principais linhas de pesquisa em atividade atualmente no laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de processos (LMSCP) do Programa de Engenharia Química (PEQ) da COPPE/UFRJ.

2.6) Métodos de Determinação dos Tamanhos de Partículas e suas Distribuições

Para um melhor entendimento dos métodos de determinação dos tamanhos das partículas, é importante entender como é definido o tamanho de uma partícula. As partículas podem ser definidas como objetos tridimensionais, de maneira que, para obter uma descrição completa, é necessário definir os valores de comprimento, largura e altura. Uma vez que a esfera é a única forma geométrica que pode ser facilmente definida em função de uma única medida (o diâmetro), a maioria das técnicas usadas para determinação de tamanhos de partículas considera que o material que está sendo medido é formado por partículas esféricas. Surge então o conceito de esfera equivalente. Considerando que as partículas não são, em geral, esferas perfeitas, fica clara a importância dessa teoria de esfera equivalente, capaz de possibilitar a análise das partículas segundo um mesmo fator de referência (KIPPAX, 2005). Contudo, é

importante ter em mente que, em função do que é medido (número, área de superfície, volume, massa, etc.), o diâmetro da esfera equivalente pode apresentar valores diferentes. A Figura 2.3 ilustra alguns dos diâmetros médios equivalentes que podem ser gerados a partir de uma partícula de formato irregular.

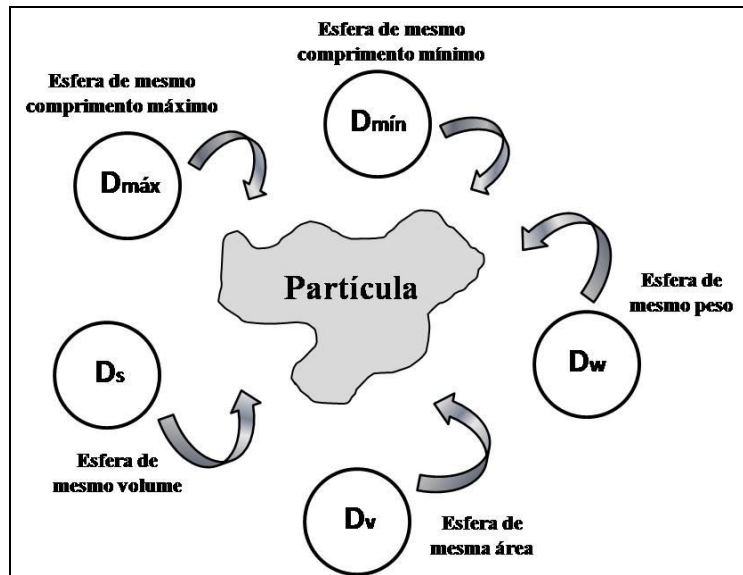


Figura 2.3: Diâmetros característicos equivalentes de uma partícula (adaptado de RAWLE, 2003).

Em cada caso, o diâmetro é calculado em função da propriedade física medida, usando a técnica escolhida. Por exemplo, uma técnica pode medir a área específica ou o volume da partícula, o que leva ao diâmetro da esfera que tem a mesma área específica ou o mesmo volume da partícula medida. É importante entender que cada representação é igualmente válida, embora não seja igualmente relevante para um determinado processo. Para a área de catálise, por exemplo, pode ser particularmente interessante o diâmetro da esfera equivalente com mesma área específica, uma vez que essa é uma medida de extrema importância para um catalisador.

O tamanho médio de partícula e a DTP podem ser determinados por vários métodos. Os métodos utilizados normalmente em medidas fora de linha são os métodos de microscopia (como por exemplo, óptica, por transmissão, varredura, transmissão de varredura), os de fracionamento por sedimentação (por gravidade e centrifugação) e peneiramento. Estes métodos não são adequados para medidas em linha, pois demandam um preparo prévio da amostra e/ou necessitam de muito tempo para

obtenção das medidas. No entanto são métodos bem estabelecidos e que podem ser utilizados como referência para a DTP.

Os métodos de microscopia são bastante utilizados para obter dados precisos sobre a distribuição de tamanhos das partículas poliméricas. A principal desvantagem deste método é o longo tempo necessário para obter o resultado de uma amostra. Além disso, para amostras polidispersas é necessário contar um número muito grande de partículas, para que se tenha uma amostragem representativa (PINTO, 2006).

Em relação aos métodos por sedimentação, talvez um dos métodos mais utilizados para a medida da DTP de partículas poliméricas seja a centrífuga a disco, que combina a sedimentação com a centrifugação. O tempo necessário para o preparo das amostras é relativamente baixo, mas, para distribuições muito polidispersas e/ou com partículas muito pequenas (< 100 nm), o tempo de análise de cada amostra pode ser relativamente alto (mais de 3 horas para cada amostra). Contudo, de uma maneira geral, essas técnicas são mais rápidas e menos trabalhosas que as técnicas de microscopia. O tamanho de partícula que a centrífuga a disco pode analisar, dependendo de sua densidade, se situa entre 10 nm e 60 μ m. Como o limite está em torno de 60 μ m, o uso da centrífuga a disco em polimerizações em suspensão é bastante limitado. Assim, o método de peneiramento é bastante empregado para determinação da DTP final de uma polimerização em suspensão, devido à ampla faixa de tamanhos que esta técnica permite cobrir (PINTO, 2006).

Nenhum dos métodos apresentados acima é passível de ser aplicado para análises em linha da DTP, o que é de grande interesse sob o ponto de vista do controle do processo (especialmente no caso da polimerização em suspensão, em que a DTP constitui um parâmetro de qualidade do produto final) (SANTOS, 2003). Nesse contexto, é importante ressaltar as técnicas de espalhamento de luz e espectroscopia. As técnicas de difração do laser e de espectroscopia de infravermelho próximo (NIRS) foram amplamente utilizadas nesta tese e serão, portanto, descritas com maiores detalhes a seguir.

2.7) Técnica de Difração a Laser

A técnica de difração de laser está baseada no fato de que o padrão de difração de luz é dependente do tamanho das partículas presentes na amostra a ser analisada. A hipótese fundamental considera que o padrão de espalhamento de luz formado no

detector é um somatório de padrões de espalhamento gerado por cada partícula que está sendo amostrada (KIPPAX, 2005). Assim, a deconvolução de um padrão resultante gera informações sobre padrões de espalhamento produzidos por cada partícula e, conseqüentemente, também sobre o seu tamanho (KECK e MÜLLER, 2008).

Este fenômeno é muito complexo, mas pode ser explicado de maneira bem simples e didática a partir de um exemplo citado por KECK e MÜLLER (2008). Quando uma pedra atinge a superfície da água, é possível observar a formação de ondas que se parecem com anéis de diferentes tamanhos ao redor do ponto em que a pedra atingiu a água. O anel mais próximo à pedra vai ser muito intenso e bem definido, enquanto a amplitude (altura) dos anéis exteriores diminui com um aumento distância em relação à pedra. Dependendo do tamanho da pedra, o padrão das ondas formadas será diferente. Mais especificamente, uma pedra grande irá criar ondas mais altas e com anéis mais próximos. Em princípio, isto é exatamente o que acontece quando a luz atinge uma partícula. Um difratômetro a laser, na verdade, mede a intensidade e a distância dos anéis que são criados a partir da iluminação de uma partícula.

A difração da luz que ocorre na superfície de uma partícula é devida às leves diferenças no caminho percorrido pelas ondas em função de sua interação com a superfície da partícula. As pequenas diferenças nos caminhos percorridos pelas ondas causam interferências construtivas ou destrutivas, levando aos padrões característicos da difração (OLIVEIRA, 2010). Assim, quando um feixe paralelo de luz monocromática (laser) atravessa uma pequena região com partículas, é formada uma imagem frontal, maior que as partículas, composta de padrões difratados sobrepostos (OLIVEIRA, 2010). Isto se deve ao fato do feixe do laser, ao atravessar o meio contendo as partículas em movimento, espalhar-se com um ângulo que está diretamente relacionado ao tamanho da partícula, fazendo com que as ondas difratadas sejam espalhadas em diversas direções. A relação entre o tamanho da partícula e o ângulo de espalhamento é logarítmica e inversamente proporcional. Partículas grandes e esféricas espalham geralmente na direção frontal, enquanto partículas menores promovem o espalhamento sob um ângulo maior. As Figuras 2.4 e 2.5 ilustram esses padrões de espalhamento em função do tamanho da partícula analisada.

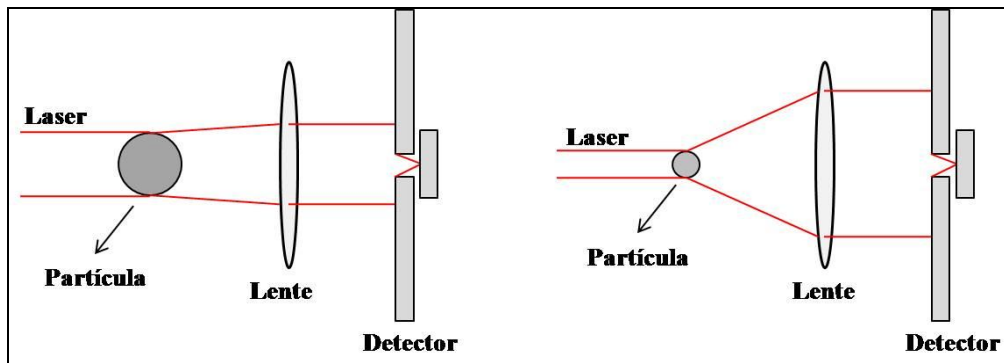


Figura 2.4: Difração de um feixe de luz na superfície de uma partícula grande (esquerda) e de uma partícula pequena (direita) (adaptado de CUNHA, 2007).

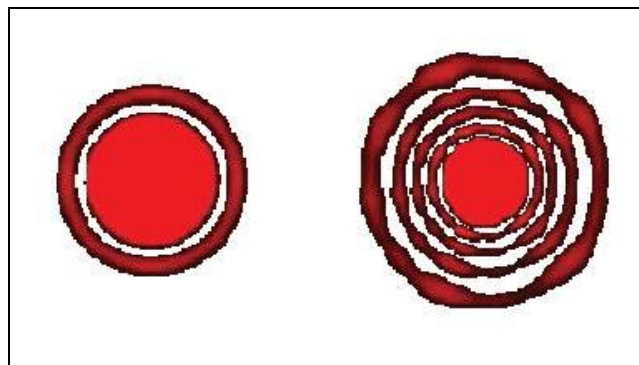


Figura 2.5: Padrão de espalhamento da luz causada por uma partícula grande (esquerda) e por uma partícula pequena (direita) (KIPPAX, 2005).

2.7.1) Instrumentação

A configuração básica de um difratômetro a laser consiste de uma fonte de luz para iluminar a amostra, elementos ópticos para processar e alargar o feixe incidente de luz e uma simples cuba para receber a amostra. Tipicamente, a fonte de luz empregada consiste de um laser de baixa potência (fonte de Hélio-Neon com aproximadamente 10 mW e comprimento de onda de 632,8 nm, combinado com uma fonte de luz azul) (JILLAVENKATESA *et al.*, 2001). Porém, é importante citar que, na prática, a faixa de comprimento de onda das fontes de luz presentes nos equipamentos varia de 632 a 800 nm (KECK e MÜLLER, 2008).

O sistema de detectores usado nestes instrumentos é composto por um arranjo de detectores individuais, os quais são dispostos em distâncias discretas, limitando-se o

número de detectores (OLIVEIRA, 2010). A Figura 2.6 apresenta os componentes básicos e a configuração padrão de um difratômetro a laser.

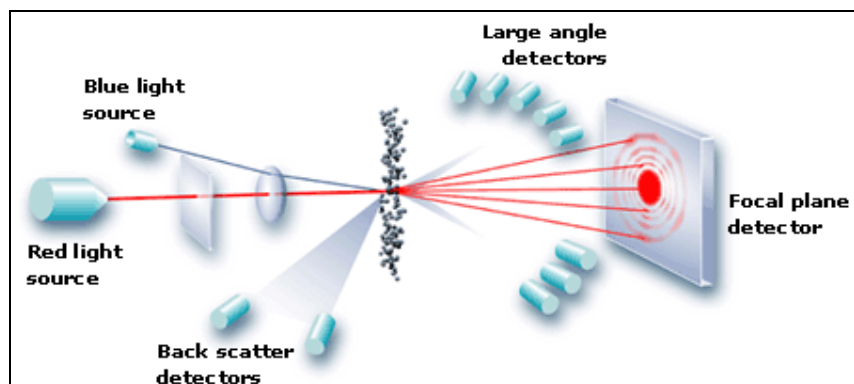


Figura 2.6: Configuração básica de um difratômetro a laser (Malvern website).

Finalmente, a conversão do sinal de espalhamento em distribuição de tamanhos de partículas requer o uso de modelos ópticos e procedimentos numéricos de inversão dos modelos. Na prática, a determinação dos tamanhos de partículas está limitada pelo desenvolvimento de hardware e algoritmos de processamento de sinal adequados.

2.7.2) Cálculo dos Tamanhos de Partículas e suas Distribuições

Na técnica de difração de laser, as distribuições de tamanhos de partículas são calculadas com dados que caracterizam o padrão de espalhamento de uma amostra com auxílio de correlações matemáticas fundamentadas em teorias clássicas da física. Tradicionalmente, dois modelos são amplamente usados: A Teoria de Mie e a Aproximação de Fraunhofer.

A Teoria de Mie está baseada em duas suposições principais: as partículas que espalham a luz são consideradas como esferas e a possibilidade de espalhamento múltiplo é descartada. A segunda suposição impõe de maneira implícita que os resultados são válidos apenas para regimes de espalhamento simples, não sendo adequadas para descrever o espalhamento em suspensões concentradas. Contudo, a teoria pode ser ampliada para considerar espalhamento de partículas com diferentes formas e aspectos (OLIVEIRA, 2010).

A grande vantagem desta teoria frente às outras é o fato de poder ser aplicada para qualquer faixa de tamanho de partícula, gerando resultados mais precisos. Além

disso, ela permite calcular os valores máximos e mínimos de intensidade de luz espalhada pelas partículas presentes no meio, a partir da resolução das equações que descrevem as interações da matéria com as ondas eletromagnéticas (CUNHA, 2007). Contudo, é importante ressaltar que, para utilização da Teoria de Mie, é necessário que se conheçam os índices de refração do material analisado e do meio no qual o material está disperso, o que pode ser um problema se o dado não estiver disponível ou se as amostras tiverem estruturas polifásicas. Neste caso, é aconselhável a utilização da aproximação de Fraunhofer ao invés da teoria completa de Mie. No entanto, é importante ter em mente que a aproximação de Fraunhofer só pode ser usada sem comprometer a veracidade dos resultados para partículas maiores que 30 μm e com índice de refração muito superior ao do meio (pelo menos 20% maior, no caso da água).

2.7.3) Considerações Finais Sobre a Técnica de Difractometria a Laser

Levando em consideração tudo que foi explicado até agora, pode-se pensar que a técnica de determinação de tamanho de partícula por difração de laser é relativamente simples. Entretanto, é importante ter em mente que, além da difração, outros fenômenos também podem ocorrer quando um feixe de luz atinge uma partícula, que são os fenômenos de absorção (com ou sem re-radiação), reflexão e refração. A absorção é caracterizada pela transferência de energia presente nas ondas de luz para a partícula, a qual pode ser irradiada novamente para o meio (como calor ou luz). A reflexão consiste na mudança brusca de direção de propagação da onda de luz ao incidir na interface entre dois meios, fazendo que a onda retorne pelo próprio meio incidente original. O fenômeno de refração é caracterizado pelo o desvio da trajetória da luz por causa da mudança da velocidade de propagação quando o feixe de luz passa para um outro meio material.

Assim, quando um feixe de luz atinge uma partícula, não apenas um padrão de difração é criado, mas sim um padrão muito mais complexo, com a luz se propagando em várias direções. A ocorrência desses fenômenos criam o chamado o padrão de espalhamento de uma partícula (KECK e MÜLLER, 2008). Esses fenômenos são ilustrados na Figura 2.7 e são apresentados com mais detalhes nas próximas seções.

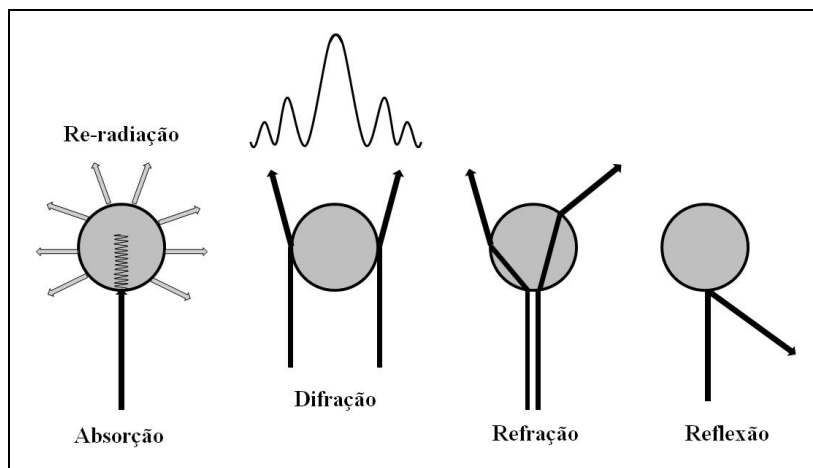


Figura 2.7: Ilustração do fenômeno de espalhamento, que ocorre quando uma partícula é iluminada com luz (adaptado de KECK e MÜLLER, 2008).

Por tudo o que foi apresentado, é possível entender por que a técnica de espalhamento de luz é muito utilizada para medir a DTP de polímeros. Em função da sua faixa de trabalho (entre 50 nm e 1000 μm), a técnica tem grande potencial para aplicação em polimerizações em suspensão. No entanto, a técnica necessita que as partículas sejam retiradas do reator, podendo resultar em entupimento da tubulação de amostragem para conversões abaixo do PIP e descaracterização da DTP devido às diferentes condições de escoamento em relação ao reator (PINTO, 2006).

Uma alternativa interessante para o monitoramento em linha dos tamanhos de partículas e suas distribuições em tempo real ao longo das reações de polimerização em suspensão é a aplicação da técnica de espectroscopia de infravermelho próximo (NIR). De acordo com SANTOS *et al.* (1998), esta técnica é capaz de detectar o diâmetro médio das partículas mesmo em dispersões concentradas (teor de sólidos em torno de 30%), permitindo então que a sonda seja colocada no interior do reator em contato direto com a suspensão. Assim, é possível medir o tamanho real das partículas, pois os tamanhos das partículas não serão alterados pela manipulação da amostra (PINTO, 2006).

De fato, a espectroscopia NIR vem despontando como uma excelente ferramenta para aplicações no monitoramento e controle em linha, em tempo real e *in situ* em diversos sistemas, inclusive em polimerizações, que, devido à natureza extremamente complexa, apresentam dificuldades para o monitoramento. Um estudo mais aprofundado sobre a teoria do infravermelho próximo será apresentado mais adiante.

Antes, porém, é importante apresentar alguns conceitos e fundamentos teóricos sobre a radiação eletromagnética.

3) Radiação (onda) Eletromagnética

Uma onda pode ser definida como uma perturbação do espaço ou de um meio material, capaz de modificar as propriedades locais do meio e transportar energia ao mesmo tempo em que se propaga através do espaço. Se as perturbações forem periódicas, podem levar à formação de ondas periódicas e com padrão oscilatório no espaço-tempo. Se as perturbações forem causadas pelo deslocamento periódico de cargas elétricas, os campos magnético e elétrico são modificados periodicamente no espaço, dando origem a ondas eletromagnéticas, que são chamadas genericamente como radiação eletromagnética, ou simplesmente radiação.

As ondas eletromagnéticas foram originalmente estudadas no século 19 pelo físico escocês James Clerk Maxwell, que estabeleceu as conhecidas "Equações de Maxwell". De acordo com essas equações, em sua forma mais simples, é possível representar a propagação dos campos elétrico e magnético como descrito na Figura 2.8, em que é possível observar que as componentes vetoriais dos campos elétrico e magnético são ortogonais entre si e em relação à direção de propagação. A Teoria de Maxwell foi usada para demonstrar a natureza eletromagnética da luz.

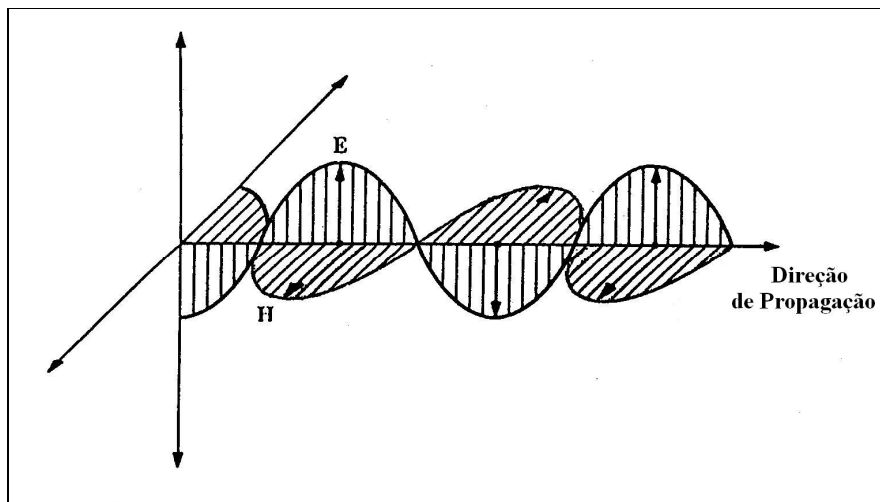


Figura 2.8: Representação da propagação de uma onda eletromagnética.

A propagação de ondas periódicas é caracterizada pela frequência (f - número de ciclos por unidade de tempo), pela velocidade de propagação (v) e pelo comprimento de onda (λ - distância entre duas cristas ou dois vales sucessivos). Estas três variáveis estão relacionadas de acordo com a Equação 2.12:

$$v = f \lambda \quad (2.12)$$

Uma descoberta significativa com relação à radiação eletromagnética foi o fato dela se propagar a uma velocidade constante, no vácuo, em todo espectro de frequências, chamada velocidade da luz no vácuo (c). Como c não depende do comprimento de onda específico considerado, a onda eletromagnética pode ser inequivocamente descrita em termos de sua frequência (ou comprimento de onda), conforme mostrado na Equação 2.13:

$$f = \frac{c}{\lambda} = c \nu \quad (2.13)$$

onde ν é o número de onda, definido como o inverso do comprimento de onda.

Assim, pode-se dizer que o espectro eletromagnético é composto de diferentes tipos de radiação (infravermelho, raios-X, ultravioleta, etc), que podem ser consideradas como ondas capazes de viajar na velocidade da luz e que diferem entre si pelos seus característicos comprimentos de onda (ou número de onda) e frequência (STUART, 2004), conforme mostrado na Figura 2.9.

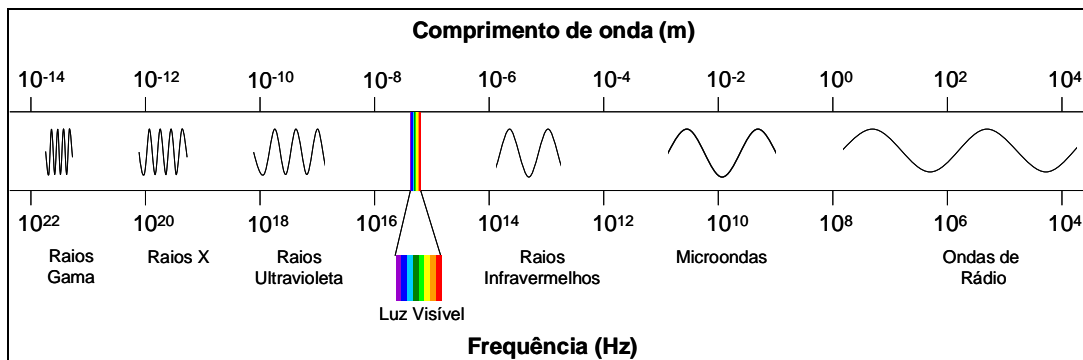


Figura 2.9: Representação do espectro eletromagnético.

Apesar da natureza ondulatória da radiação eletromagnética permitir de maneira satisfatória a descrição de fenômenos típicos, como reflexão, refração, difração e interferência das ondas eletromagnéticas, sabe-se que a visão clássica de que a matéria pode interagir com a energia de forma contínua não é consistente. Os efeitos fotoelétrico e Compton, por exemplo, só puderam ser explicados quando se admitiu que a radiação eletromagnética pode se comportar como uma partícula (fóton), o que levou ao desenvolvimento da Teoria Ondulatória da Partícula, por Einstein e Louis de Broglie. De acordo com essa teoria, todas as partículas em movimento podem ser associadas a um padrão ondulatório, descrito pelas Equações 2.14 e 2.15 (STUART, 2004):

$$E = hf \quad (2.14)$$

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (2.15)$$

onde h é a constante de Planck e E e p são, respectivamente, a energia e o momento linear da partícula em movimento (STUART, 2004).

As Equações 2.14 e 2.15 mostram que, quando o conteúdo energético total de uma partícula em movimento é pequeno, como na escala atômica, seu comportamento ondulatório fica mais evidente. Assim, a predominância de uma determinada natureza (corpúscular ou ondulatória) sobre uma partícula em movimento depende do tipo de experimento e da escala na qual o fenômeno é observado. A apresentação de maiores informações a respeito da definição do conceito de dualidade onda-partícula para a luz (radiação) está fora do escopo desta tese, mas pode ser encontrada no texto de ROSA (2004).

4) Espectroscopia de Infravermelho Próximo (NIRS)

Nas últimas décadas, a espectroscopia de infravermelho vem se expandindo e sendo aplicada em muitos ramos, tanto na pesquisa como na atividade comercial em todo mundo. Vantagens como simplicidade, velocidade de resposta e acurácia tornam a ferramenta interessante para a resolução de problemas analíticos para vários tipos de amostras e em inúmeros campos de interesse, como agricultura, indústria alimentícia,

farmacêutica, têxtil, polímeros, entre outras. A seguir é feita uma pequena discussão a respeito de aspectos históricos e práticos dessa tecnologia.

4.1) Um Pouco de História

Músico e astrônomo, Herschel marcou seu nome na história por vários grandes feitos, como, por exemplo, a descoberta do planeta Urano. A história do infravermelho próximo começou em 1800, proveniente de alguns estudos realizados por Herschel. Em seu experimento clássico, Herschel utilizou um termômetro e prismas para medir o calor gerado no espectro visível resultante da decomposição da luz do sol, para descobrir que cor estava relacionada ao calor proveniente da luz solar (PASQUINI, 2003; SANTOS *et al*, 2005). Após terminar a medida referente à parte vermelha do espectro visível, Herschel não havia observado aumento da temperatura registrada; porém, continuou o experimento e, para sua surpresa, descobriu que havia forte radiação na parte escura, logo depois (abaixo) do vermelho, ocasionando o aumento da temperatura. Surgiu então a parte do espectro conhecida hoje como infravermelho (PASQUINI, 2003; SANTOS *et al*, 2005).

Alguns anos depois, foi descoberto que o material de vidro utilizado por Herschel em seus experimentos era opaco ao infravermelho. Foi concluído então que a radiação medida na ocasião daquele experimento era referente à região do espectro entre o infravermelho fundamental e o visível, o que culminou com a denominação final dessa região do espectro de infravermelho próximo (PASQUINI, 2003; SANTOS *et al*, 2005).

Apesar da radiação NIR ter sido descoberta antes mesmo da radiação no infravermelho médio (MIR), foi essa última região espectral que teve grande aceitação prática inicial. Coblentz, em 1900, foi o primeiro pesquisador a obter um espectro de absorvância de uma substância pura e verificar de fato a grande utilidade do MIR para a identificação de grupos orgânicos funcionais (PASQUINI, 2003).

Os anos que se seguiram continuaram caracterizados pela grande preferência do MIR frente ao NIR, uma vez que os pesquisadores ainda não eram capazes de enxergar grande conteúdo de informação nos espectros NIR (BARTON II, 2002).

Apenas na década de 60, Karl Norris demonstrou a potencialidade do uso do NIR como ferramenta analítica. Diferentemente de pesquisas anteriores, Karl Norris adotou modelos em dois comprimentos de onda e abandonou a Lei de Beer como um

pré-requisito essencial para a utilização do NIR para determinações quantitativas. Paralelamente, utilizou a técnica de medição por reflectância difusa como uma excelente alternativa para análises não destrutivas, possibilitando o uso direto das amostras, sem nenhum tipo de pré-tratamento (PASQUINI, 2003).

Além dessas descobertas iniciais, o avanço tecnológico também contribuiu de maneira decisiva para a grande “explosão” da espectroscopia NIR como ferramenta analítica. Equipamentos modernos, apresentando detectores avançados, com alta velocidade de varredura espectral e melhor capacidade de tratamento dos dados (computadores mais robustos), associados ainda aos métodos de quimiometria, fazem do NIR uma das mais poderosas ferramentas analíticas da atualidade (BLANCO *et al.*, 1998).

4.2) Teoria: Interação da Radiação Eletromagnética (NIR) com a Matéria

A espectroscopia de infravermelho está fundamentada na vibração dos átomos de uma dada molécula. O espectro é obtido a partir da passagem de radiação infravermelha através de uma amostra e, posteriormente, determinando que fração da radiação incidente é absorvida para cada nível de energia. A energia na qual um pico aparece no espectro de absorção corresponde à frequência de vibração de uma parte da molécula (STUART, 2004).

O infravermelho corresponde à região do espectro eletromagnético compreendido entre as regiões do visível e das microondas, podendo ser dividido em três partes: infravermelho próximo, infravermelho médio e infravermelho distante, conforme mostrado na Figura 2.10.

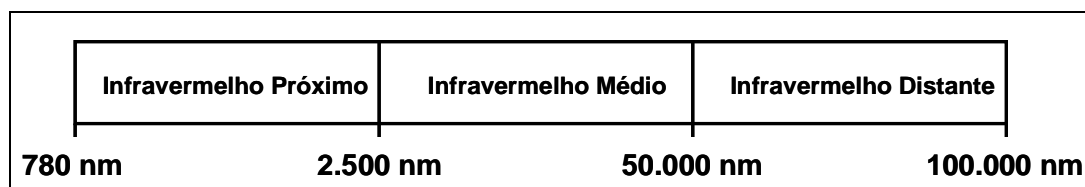


Figura 2.10: Representação da região do espectro referente ao infravermelho.

Quando a radiação eletromagnética incide sobre uma superfície, podem ocorrer diferentes fenômenos. A radiação incidente pode ser refletida, transmitida (refratada), espalhada ou absorvida. A reflexão e a refração podem ser entendidas em termos da

Teoria Ondulatória Clássica, enquanto a correta compreensão do espalhamento e da absorção exige uma interpretação corpuscular das ondas eletromagnéticas.

4.2.1) Refração e Reflexão

As leis fundamentais da Teoria Ondulatória Clássica foram desenvolvidas durante o século 17 pelo físico holandês Christiaan Huygens. De acordo com o Princípio de Huygens, cada ponto em uma frente de onda pode ser considerado como uma nova fonte de pequenas ondas esféricas. Assim, a propagação da frente de onda pode ser descrita pelo envoltório de infinitas pequenas fontes de ondas esféricas presentes na frente de onda, conforme ilustrado na Figura 2.11.

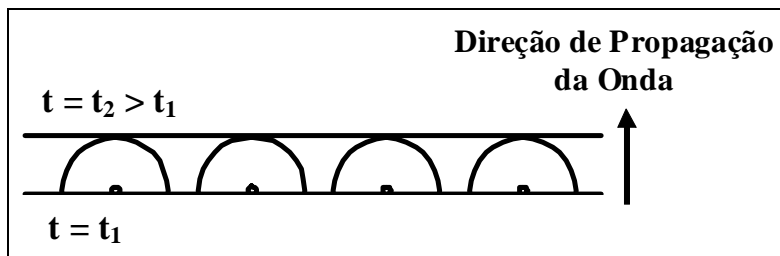


Figura 2.11: Interpretação geométrica do Princípio de Huygens.

Baseado no Princípio de Huygens, as leis da reflexão e transmissão (refração) podem ser derivadas com simples argumentos geométricos, como ilustrado nas Figuras 2.12 e 2.13. A Figura 2.12 mostra que, quando uma frente de onda atinge uma superfície lisa e é parcialmente refletida, os ângulos de incidência e reflexão são iguais. E quando a frente de onda é parcialmente transmitida através da superfície para o segundo meio, onde a velocidade de propagação da onda é diferente, então a direção de propagação da onda é alterada, conforme mostrado na Figura 2.13.

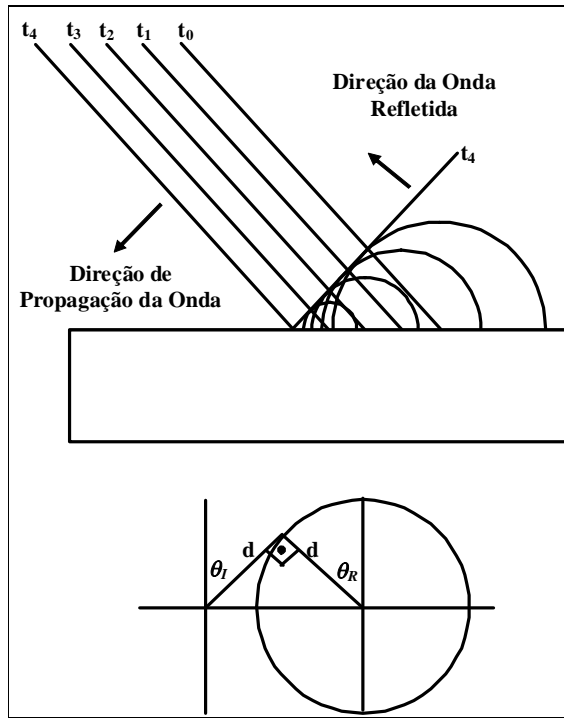


Figura 2.12: Interpretação geométrica do fenômeno de reflexão de uma onda.

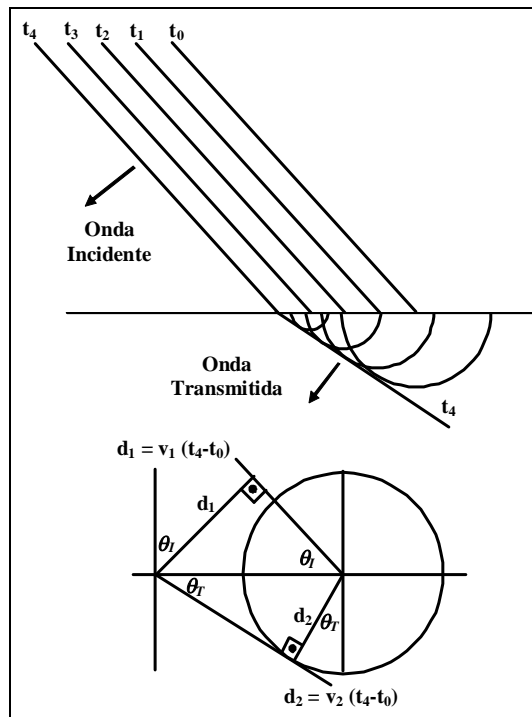


Figura 2.13: Interpretação geométrica do fenômeno de transmissão (refração) de uma onda.

Assim, a partir da interpretação geométrica das Figuras 2.12 e 2.13, é possível obter as seguintes equações:

$$\theta_R = \theta_I \quad (2.16)$$

$$\frac{\text{sen}(\theta_I)}{\text{sen}(\theta_T)} = \frac{v_I}{v_T} = n_{TI} \quad (2.17)$$

em que θ é o ângulo compreendido entre a direção de propagação e o vetor normal à superfície no ponto de incidência da radiação, n é o índice de refração e os índices I , R e T denotam incidência, reflexão e transmissão, respectivamente. É importante ressaltar que, embora a velocidade de propagação das ondas eletromagnéticas no vácuo seja constante, a velocidade das frentes de onda eletromagnética muda nos diferentes meios materiais devido às interações com a matéria e dependem do comprimento de onda em questão. Neste caso, é conveniente definir o índice de refração absoluto de um meio material como:

$$n(\lambda) = \frac{c}{v(\lambda)} \quad (2.18)$$

De acordo com a Equação 2.17, pode-se concluir que, quando a frente de onda é transmitida para um meio onde a velocidade de propagação é maior, o ângulo de transmissão também é maior que o ângulo de incidência. Como o ângulo de transmissão não pode ser maior que 90° , há um ângulo máximo de incidência para além do qual a frente de onda não poderá mais ser transmitida. Este ângulo é chamado de ângulo crítico de incidência (θ_c) e pode ser calculado como:

$$\theta_c(\lambda) = \text{arcsen}\left(\frac{n_T(\lambda)}{n_I(\lambda)}\right) \quad (2.19)$$

Quando o ângulo de incidência é maior do que θ_c , a radiação é refletida completamente, como ilustrado na Figura 2.14. Este fenômeno é chamado de reflexão total e é a base para a transmissão através de fibras ópticas.

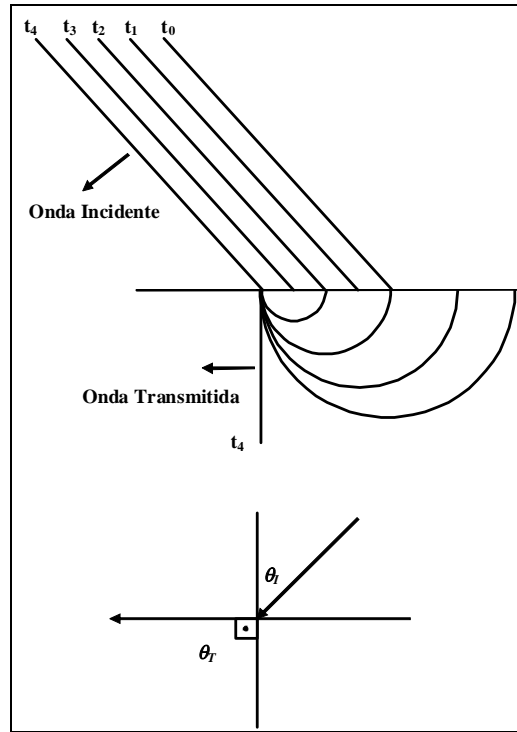


Figura 2.14: Interpretação geométrica do fenômeno de reflexão total.

Quando uma frente de onda eletromagnética atinge uma superfície, as equações de Maxwell podem ser usadas para calcular a quantidade de energia que é refletida ou transmitida como função das condições de incidência. Contudo, a solução pode ser muito complexa e pode depender de um número muito grande de fatores (índices de refração absolutos, ângulo de incidência, polarização do campo eletromagnético, etc), mesmo quando os efeitos de absorção e espalhamento são negligenciados. Assim, a apresentação detalhada dessas soluções está além dos objetivos desta tese e o leitor interessado pode consultar URBAN (1996) para alguns exemplos. Contudo, uma solução simples pode ser obtida quando o feixe de radiação atinge a superfície ortogonalmente. Neste caso particular,

$$R = \frac{I_R}{I_I} = \frac{(n_T(\lambda) - n_I(\lambda))^2}{(n_T(\lambda) + n_I(\lambda))^2} \quad (2.20)$$

onde R é a refletividade da superfície e I é a intensidade da radiação. A Equação 2.20 mostra que a refletividade da superfície é diretamente proporcional à diferença entre os valores dos índices de refração dos meios.

Se a superfície é rugosa (comparada ao comprimento de onda da radiação incidente), o ângulo de incidência varia de forma aleatória e a radiação incidente é refletida em todas as direções, resultando em radiação difusamente espalhada. Esse fenômeno, conhecido como reflectância difusa, é ilustrado na Figura 2.15.

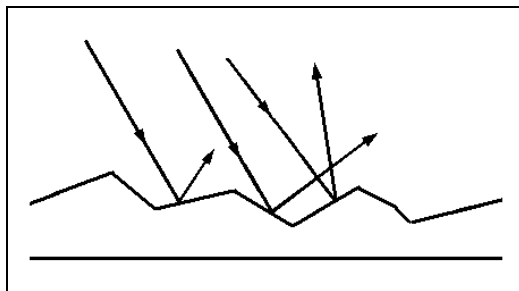


Figura 2.15: Ilustração do fenômeno de reflectância difusa.

Além de ser refletida e transmitida, a radiação também pode ser absorvida e espalhada pela matéria. A descrição destes fenômenos, porém, requer um embasamento teórico sobre a teoria vibracional das moléculas, como abordado a seguir.

4.2.2) Absorção

Para iniciar o estudo a respeito do fenômeno de absorção, é necessário admitir que as moléculas não são entidades estáticas, de modo que podem girar, vibrar e apresentar conteúdos de energia diferentes. Como as ligações químicas não são conexões rígidas, os átomos que constituem as moléculas também podem apresentar diferentes modos de vibração em torno das ligações. Finalmente, as partículas subatômicas (e particularmente os elétrons que constituem a ligação química) também não são entidades estáticas e podem apresentar diferentes conteúdos de energia ao serem excitados. No entanto, dadas as escalas molecular e atômica, a interação entre os elétrons, átomos e moléculas com a radiação só pode ser compreendida em termos da natureza corpuscular da onda eletromagnética (ROSA, 2004).

Na temperatura ambiente as moléculas estão usualmente em seus níveis de energia de vibração fundamental. Átomos ou grupos de átomos que participam da ligação química são deslocados um em relação ao outro a uma frequência que é definida pela força da ligação e pela massa dos átomos. As amplitudes destas ligações são de poucos nanômetros e aumentam se energia é transferida para a molécula (PASQUINI,

2003). Devido a este caráter vibracional, as moléculas, quando submetidas à ação de radiações, estão sujeitas ao desenvolvimento de uma série de efeitos inerentes às ondas eletromagnéticas, tais como absorção, refração, reflexão e espalhamento. Tais efeitos são específicos dos átomos presentes na molécula, bem como da região do espectro envolvida, permitindo a identificação de compostos (ARAUJO, 2007).

Processos de mudança vibracional, incluindo as vibrações e rotações associadas à espectroscopia de infravermelho, podem ser representados em termos de níveis discretos de energia quantizada (E_0, E_1, E_2 , etc), conforme ilustrado na Figura 2.16. Em um sistema, cada átomo ou molécula deve existir em um desses níveis de energia. Assim, em um conjunto de moléculas, haverá uma distribuição de todos os átomos e moléculas entre esses níveis energéticos, que, por sua vez, são função de um inteiro (o número quântico) e um parâmetro associado ao estado em que se encontram esses átomos e moléculas (STUART, 2004).

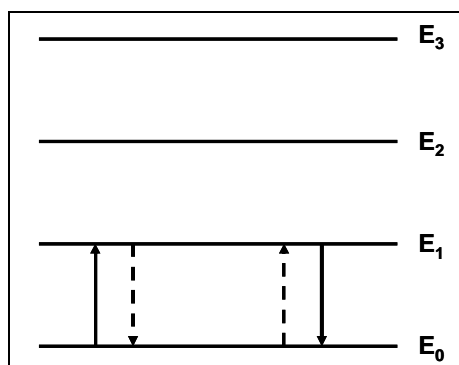


Figura 2.16: Níveis de energia.

Sempre que uma molécula interage com a radiação eletromagnética, um quantum de energia (fóton) é emitido ou absorvido. Em cada caso, a energia do fóton deve ser exatamente a diferença $E_1 - E_0, E_2 - E_1$, etc (Figura 2.16, representado pelas linhas pontilhadas) e está relacionada à frequência (STUART, 2004), de acordo com a Equação 2.21:

$$\Delta E = hf \tag{2.21}$$

Em ordem decrescente de massa, as transições de energia fundamentais estão relacionadas à rotação da molécula (ou grupos de átomos), à vibração de átomos ligados

e à excitação de elétrons. A Figura 2.17 ilustra essas transições de energia. A excitação dos prótons e dos nêutrons requer muita energia e foi, portanto, desconsiderada.

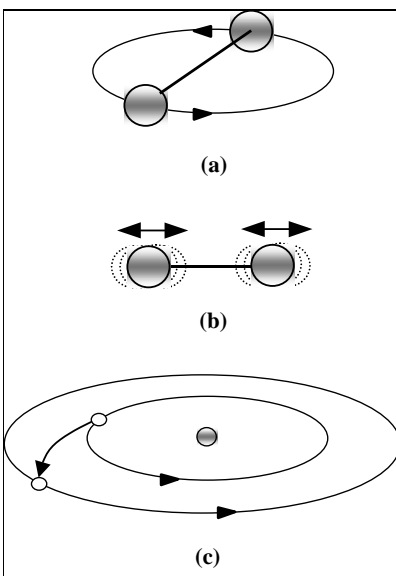


Figura 2.17: Representação das transições energéticas nos níveis molecular e atômico:
 (a) Rotação molecular; (b) Vibração molecular; (c) transição eletrônica.

Entretanto, para uma dada molécula apresentar absorção na região espectral referente ao infravermelho, não é suficiente apenas a combinação da energia entre fótons e os níveis energéticos da molécula, uma vez que a radiação infravermelha não é energética o suficiente para causar transições eletrônicas (ARAUJO, 2007). Dessa forma, para uma molécula apresentar absorção no infravermelho, ela necessariamente deve sofrer uma mudança em seu momento de dipolo durante a vibração, que é uma regra seletiva para permitir a atividade espectral no infravermelho (STUART, 2004). Assim, fica fácil perceber que algumas moléculas são inativas nessa região do espectro, como por exemplo, moléculas diatômicas homo-nucleares (O_2, N_2 , etc), uma vez que seus momentos de dipolo permanecem nulos, independentemente da vibração. Analogamente, moléculas diatômicas hetero-nucleares são ativas no espectro infravermelho, uma vez que seu momento de dipolo muda em função do deslocamento da ligação química (contração ou expansão), conforme ilustrado na Figura 2.18.

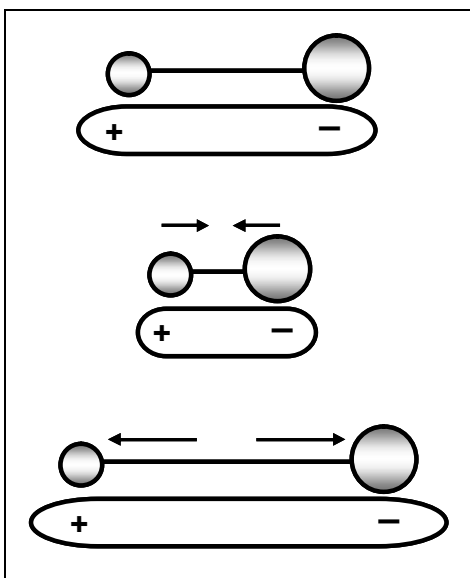


Figura 2.18: Variação do momento de dipolo de uma molécula diatômica

Modos Fundamentais de Vibração

Em uma molécula, o número de vibrações, a descrição dos modos vibracionais e a atividade em cada tipo de espectroscopia vibracional (infravermelho e Raman) podem ser previstas a partir da simetria da molécula e da aplicação da teoria de grupo (LUZ, 2003).

Se um sistema possui N átomos livres para se movimentarem nas três dimensões, o sistema terá $3N$ graus de liberdade. Se, no entanto, esses átomos estiverem ligados entre si, formando uma molécula, continuarão ainda existindo $3N$ graus de liberdade, sendo três graus para a translação do centro de massa da molécula e, para uma molécula não linear, três graus para a rotação da mesma em torno dos três eixos, restando, assim, $3N - 6$ graus de liberdade para as vibrações. Para moléculas lineares, como não há rotação em torno do eixo internuclear, restam $3N - 5$ graus de liberdade para as vibrações (LUZ, 2003).

Esses graus de liberdade correspondem aos diferentes modos normais de vibração de uma molécula. Um modo normal de vibração é aquele em que cada núcleo realiza uma oscilação harmônica simples em torno de sua posição de equilíbrio, todos os núcleos se movem com a mesma frequência e em fase e o centro de gravidade da molécula permanece inalterado (SKOOG *et al.*, 2002)

Na prática, nem sempre o número de modos normais de vibração corresponde ao número de bandas observadas no espectro. Isso ocorre devido à existência de vibrações de mesma energia (degenerescência), apresentando a mesma frequência e, conseqüentemente, a mesma posição no espectro (LUZ, 2003).

Os tipos de vibração são classificados em duas categorias fundamentais, descritas como estiramentos e deformações angulares. As vibrações de estiramento ou axiais podem ser assimétricas ou simétricas (SKOOG *et. al.*, 2002) conforme ilustrado na Figura 2.19:

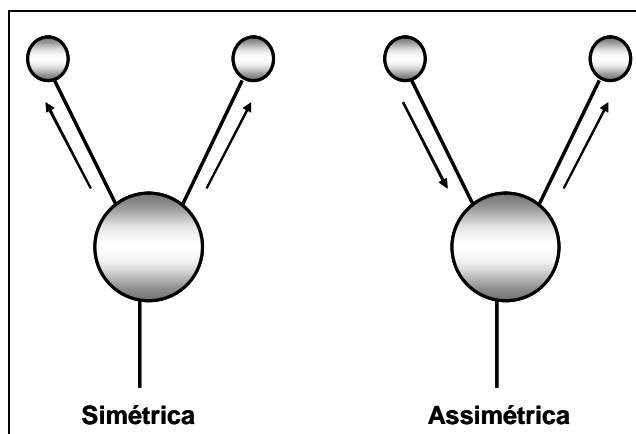


Figura 2.19: Vibrações moleculares axiais ou de estiramento.

Já nas vibrações de deformação angular, são quatro as possibilidades, descritas como tesoura (*scissoring*), balanço (*rocking*), sacudida (*wagging*) e torção (*twisting*) (SKOOG *et. al.*, 2002), demonstradas na Figura 2.20:

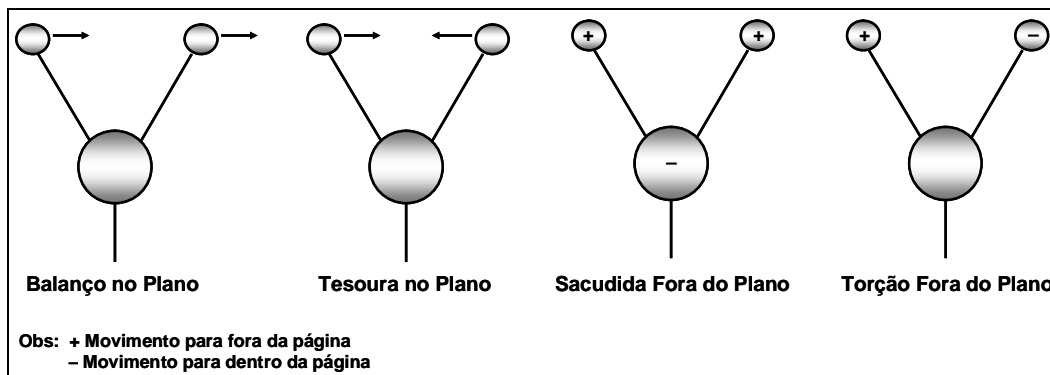


Figura 2.20: Vibrações moleculares de deformação angular.

Para uma primeira abordagem a respeito da natureza vibracional das moléculas, o sistema pode ser interpretado de acordo com a mecânica clássica (modelo harmônico). Entretanto, na prática, as atividades relativas ao espectro NIR são mais complexas e essa simplificação não é viável. Portanto, é necessário um embasamento mais complexo, segundo um modelo não harmônico. Esses conceitos serão discutidos a seguir.

Modelo Harmônico

Dois conceitos importantes para uma melhor compreensão dos modos vibracionais de uma molécula são a rigidez da ligação química e as massas dos átomos ligados por ela. Essa rigidez pode ser implementada com auxílio de uma constante de proporcionalidade (k), derivada da Lei de Hooke. As massas atômicas individuais, por sua vez, são descritas por intermédio do conceito de massa específica (μ) (STUART, 2004). O modelo clássico mais simples empregado para dar uma idéia didática da interação da radiação com a matéria na região espectral NIR mostra uma molécula diatômica como duas massas esféricas (m_1 e m_2) conectadas com uma mola com constante de elasticidade (k). A lei de Hooke estabelece que a energia (E) do sistema é dada por:

$$E = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.22)$$

onde μ é chamado de massa reduzida do sistema e é calculado de acordo com a equação:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (2.23)$$

A vibração molecular pode ser descrita por um modelo simplificado, supondo um oscilador harmônico para os quais a energia potencial (V), como uma função do deslocamento dos átomos (x), é dada por:

$$V = \frac{kx^2}{2} \quad (2.24)$$

Assim, a variação da energia potencial em função da distância da ligação é uma parábola com centro na posição de equilíbrio (estado fundamental) (BLANCO *et al.*, 1998), conforme mostrado na Figura 2.21.

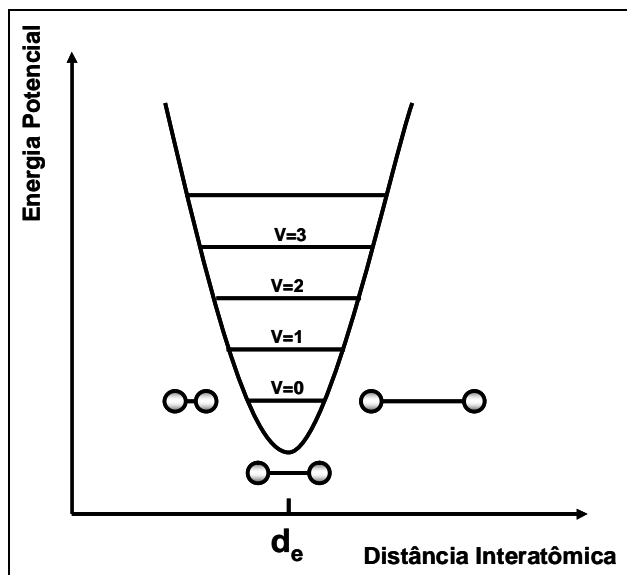


Figura 2.21: Representação do modelo harmônico para a energia potencial de uma molécula diatômica.

Contudo, esse modelo aproximado, apesar de ser útil para um melhor entendimento do conceito de energia vibracional, torna-se inapropriado para descrever sistemas moleculares em que o perfil de energia contínuo não pode ser realizado. Nesses sistemas, os níveis de energia são discretos e igualmente espaçados, sendo a energia de cada nível determinada pela Equação 2.25:

$$E_v = hv \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (2.25)$$

onde v é o número quântico vibracional e E_v é a energia associada com o v ésimo nível quântico (PASQUINI, 2003).

A energia da radiação eletromagnética que é absorvida para promover a molécula para um nível excitado deve ser igual à diferença entre dois níveis de energia adjacentes (PASQUINI, 2003). Em função da regra de seleção de transições no modelo harmônico ($\Delta\nu = \pm 1$) e do igual espaçamento entre níveis de energia consecutivos (Figura 2.21), a diferença energética entre dois níveis consecutivos (BLANCO *et al.*, 1998) deve ser a mesma energia do fóton (PASQUINI, 2003), é:

$$E_{(\nu+1)} - E_{(\nu)} = h\nu \quad (2.26)$$

Embora o modelo harmônico possa ajudar o entendimento da espectroscopia vibracional, ele produz algumas limitações indesejadas para a espectroscopia NIR, porque não permite transições onde $\Delta\nu$ é maior que 1. Transições com $\Delta\nu$ maior ou igual a 2 são proibidas pelo modelo harmônico. Deste modo, muitos dos fenômenos observados na região NIR (como as bandas associadas a sobretons) não deveriam existir. Adicionalmente, as vibrações no modelo harmônico são independentes e suas combinações não deveriam existir pelas limitações impostas pelo modelo. No entanto, sabe-se que sobretons e bandas de combinação existem (PASQUINI, 2003) conforme será discutido a seguir.

Modelo Não Harmônico

Em um modelo não harmônico, uma molécula diatômica também é aproximada por duas esferas conectadas por uma mola. Entretanto, o modelo considera alguns comportamentos não ideais do oscilador que levam em conta a repulsão entre as nuvens eletrônicas, quando os núcleos atômicos se aproximam, e um comportamento variável da força da ligação, quando os átomos se distanciam um do outro. De fato, em uma molécula real o deslocamento excessivo dos núcleos atômicos causa a ruptura da molécula, com a conseqüente dissociação dos átomos. A Equação 2.27 descreve uma função mais complexa da energia potencial que deve ser considerada para explicar esse comportamento não ideal (PASQUINI, 2003):

$$V = k_1x_1 + k_2x_2 + k_3x_3 + \dots \quad (2.27)$$

Uma aproximação da não harmonia capaz de descrever a energia potencial da molécula é a função de Morse:

$$V = D_e \left[1 - e^{-a(r-r_e)} \right]^2 \quad (2.28)$$

onde a é uma constante característica da molécula, D_e é a energia espectral de dissociação ligação química, r_e é a distância de equilíbrio entre os átomos e r é a distância entre os átomos em um instante qualquer (PASQUINI, 2003).

Por fim, aplicando-se a Mecânica Quântica à equação de Morse, chega-se aos níveis vibracionais descritos pela Equação 2.29:

$$E_v = hv \left(v + \frac{1}{2} \right) - x_m hv \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (2.29)$$

onde x_m é a constante não-harmônica da vibração (PASQUINI, 2003). Nota-se que os níveis energéticos adjacentes não são mais igualmente espaçados e a energia potencial apresenta um desvio de seu perfil parabólico original, conforme mostrado na Figura 2.22.

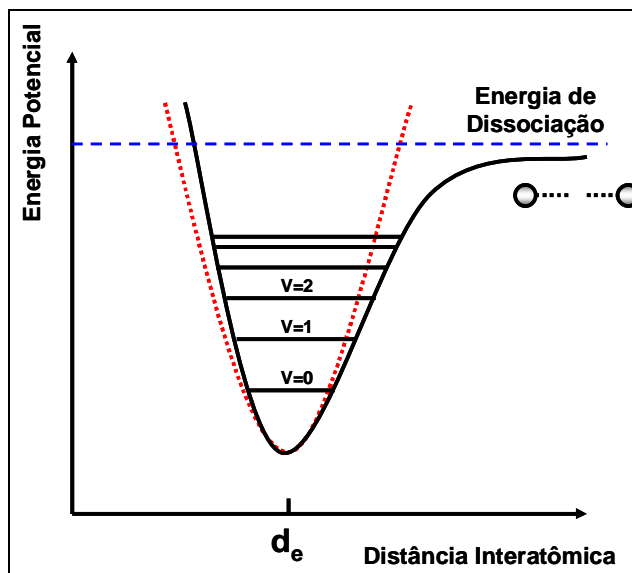


Figura 2.22: Representação do modelo não harmônico para a energia potencial de uma molécula diatômica.

O modelo não harmônico também impõe algumas limitações nos possíveis estados de energia das moléculas. Entretanto, ele prediz a ocorrência de transições com Δv maior ou igual a 2 (sobretons) e a existência de bandas de combinação entre vibrações, que são os tipos de bandas de absorção mais comuns na região espectral NIR. Ele também prediz que a separação entre dois níveis de energia adjacentes diminui com v .

Sob as considerações de modelo não harmônico, as vibrações não são mais independentes umas das outras e podem interagir entre si. Conseqüentemente, a energia vibracional total contém termos cruzados de mais de uma vibração na molécula e a Equação 2.29 pode ser escrita da seguinte maneira:

$$E_v = \sum h\nu_r \left(v_r + \frac{1}{2} \right) + \sum \sum h x_{rs} \left(v_r + \frac{1}{2} \right) \left(v_s + \frac{1}{2} \right) + \dots \quad (2.30)$$

para $r \leq s$, sendo ν_r e v_r a frequência fundamental e o número quântico do modo vibracional r , respectivamente, ν_s e v_s a frequência fundamental e o número quântico do modo vibracional s , respectivamente e, x_{rs} a constante de não harmonia para a interação dos modos vibracionais r e s (PASQUINI, 2003).

A falta de harmonia pode também estar presente nas propriedades elétricas de uma molécula. Especificamente, a desarmonia afeta o momento de dipolo que, em um modelo não harmônico, não tem uma dependência linear com a distância interatômica. Este tipo de desarmonia pode fornecer o caminho para sobretons e bandas de combinação, ocorrendo até mesmo sem que nenhum desvio do modelo mecânico harmônico seja observado para um dado sistema (PASQUINI, 2003).

O som que ouvimos, por exemplo, é uma mistura de harmônicos, isto é, uma frequência fundamental misturada com múltiplos dessa frequência. As bandas provenientes de sobretons no espectro infravermelho podem ser entendidas de maneira análoga, sendo, então, múltiplos inteiros da frequência fundamental de absorção (STUART, 2004). Por exemplo, se ν é o valor da frequência de um dado modo normal de vibração, os sobretons vão aparecer com valores aproximados de $2\nu, 3\nu$, etc (LUZ, 2003). A Figura 2.23 ilustra os níveis de energia para sobretons no infravermelho.

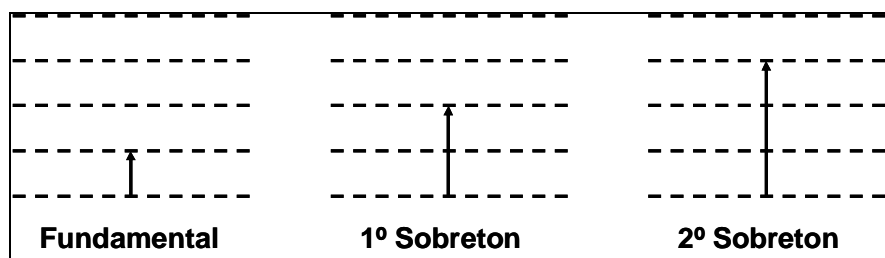


Figura 2.23: Níveis de energia das bandas de absorção NIR (estado fundamental e 1º e 2º sobretons)

Já as bandas de combinação são combinações lineares das frequências normais ou múltiplos inteiros destas. Por exemplo, se ν_a e ν_b são os valores das frequência dos modos normais de vibração, podem ocorrer as bandas de combinação $\nu_a + \nu_b$, $\nu_a - \nu_b$, $2\nu_a + \nu_b$, etc (LUZ, 2003)

Considerações Finais sobre a Absorção no Infravermelho Próximo

A partir de todo embasamento teórico apresentado anteriormente, é possível compreender que a radiação de uma dada frequência, capaz de suprir exatamente a energia entre dois níveis vibracionais ou de seus sobretons ou de combinações de duas ou mais vibrações, pode ser absorvida pela molécula e, portanto, produzir excitação para um nível de energia vibracional mais elevado. A combinação entre a energia da radiação e a diferença de energia entre dois níveis vibracionais causa uma resposta seletiva do sistema molecular à radiação incidente. Isto quer dizer que, em uma dada faixa de comprimento de onda, algumas frequências serão absorvidas; outras, que não atingirem a diferença energética entre dois níveis da molécula, não serão absorvidas; enquanto outras serão parcialmente absorvidas. Este cenário complexo de intensidade da absorção, quando em função do comprimento de onda, constitui o espectro de absorção de uma substância ou de uma amostra (PASQUINI, 2003).

Conforme explicado anteriormente, somente a energia combinada entre fótons e níveis vibracionais não é suficiente para que ocorra a absorção da radiação. Para uma vibração ser ativa, é necessário que o campo elétrico da onda eletromagnética seja capaz de interagir com a molécula. Isto só pode ocorrer se o deslocamento dos átomos em um modo vibracional puder produzir uma mudança no momento dipolo da molécula ou no grupo local de átomos que estão vibrando. Enquanto isto é verdadeiro para o modo

fundamental, é importante notar que, para bandas de combinação permitidas pela não harmonia, seria necessário que somente uma das vibrações de combinação fosse ativa (causando mudança de dipolo). Esta característica pode fazer com que algumas vibrações, que não podem ser observadas no infravermelho médio, sejam captadas em um espectro NIR (PASQUINI, 2003).

A intensidade de uma determinada banda de absorção está associada com o valor da mudança de dipolo durante o deslocamento dos átomos em uma vibração e com seu grau de não harmonia. Ambos os fenômenos estão presentes em grande intensidade, associados com as ligações que envolvem o átomo do hidrogênio e algum outro elemento mais pesado, tal como o nitrogênio e o enxofre. As ligações O-H, C-H, N-H e S-H tendem a apresentar não harmonia e energia de ligação altas, com transições vibracionais na região de 3000 - 4000 nm. Conseqüentemente, isto permite prever que os sobretons e combinações de vibrações fundamentais de tais ligações ocorrem na região de energia associada com os fótons NIR. As intensidades são de 10 (para combinações) a 1000 (para sobretons sucessivos) vezes menores do que a absorção resultante das vibrações fundamentais (PASQUINI, 2003).

Por fim, sabe-se que as ocorrências espectrais na região NIR são, em sua grande maioria, resultado de sobretons e bandas de combinação das vibrações fundamentais (PASQUINI, 2003). Entretanto, é importante ter em mente que existem ainda outros efeitos, como o acoplamento e ressonância dessas vibrações, que tornam ainda mais complexo o espectro NIR (STUART, 2004).

4.2.3) Espalhamento

Uma característica peculiar da espectroscopia NIR é a alta razão espalhamento/absorção. Embora essa característica possa ser encarada como um aspecto negativo em um primeiro momento, em alguns casos constitui um diferencial positivo, uma vez que permite análises de propriedades morfológicas em sistemas heterogêneos compostos por material particulado suspenso em um meio contínuo. Assim, é possível entender o grande potencial NIR para monitoramento dos tamanhos de partículas formadas durante reações de polimerização em suspensão.

O espalhamento é uma interação da radiação com partículas suspensas em um meio através do qual a radiação é transmitida. Quando um feixe de radiação colide com um conjunto de partículas, algumas destas radiações são transmitidas, algumas são

absorvidas e algumas são espalhadas. A radiação espalhada inclui as partes do feixe original que sofreram difração, refração, reflexão e re-radiação. Assim, quando um feixe de luz atinge uma partícula, é criado um padrão muito complexo a partir da ocorrência de todos esses fenômenos, com a luz se propagando em várias direções. Esses fenômenos juntos são chamados de espalhamento e o padrão criado é chamado, portanto, de padrão de espalhamento de uma partícula (KECK e MÜLLER, 2008).

Um meio perfeitamente homogêneo não é capaz de espalhar luz. Porém, esta situação ideal, na prática, não existe, visto que mesmo solventes puros como água e tolueno espalham a luz devido às flutuações locais de densidade promovidas pelo movimento browniano. Assim, soluções de macromoléculas devem ser consideradas como meios não-homogêneos, apresentando regiões com diferentes concentrações, em virtude da mobilidade aleatória e difusa das macromoléculas. Estas regiões possuem diferentes constantes dielétricas e, portanto, diferentes índices de refração em relação ao fluido como um todo, agindo como centros de espalhamento de luz. Quanto maior for o tamanho destes centros, maior será a assimetria na distribuição das intensidades de luz em torno destes centros (LUCAS *et al.*, 2001).

A teoria do espalhamento de luz foi inicialmente proposta em 1871, quando Lord Rayleigh aplicou a teoria eletromagnética clássica para explicar o fenômeno de espalhamento de luz por moléculas de gases. Ele demonstrou que as partículas dispersas em um meio qualquer atuam como fontes de luz, cuja intensidade por unidade de volume do material espalhante é I_0 quando observada a uma distância r e sob um ângulo θ em relação ao feixe incidente (LUCAS *et al.*, 2001). A Figura 2.24 ilustra de maneira simplificada o fenômeno do espalhamento de luz por uma partícula.

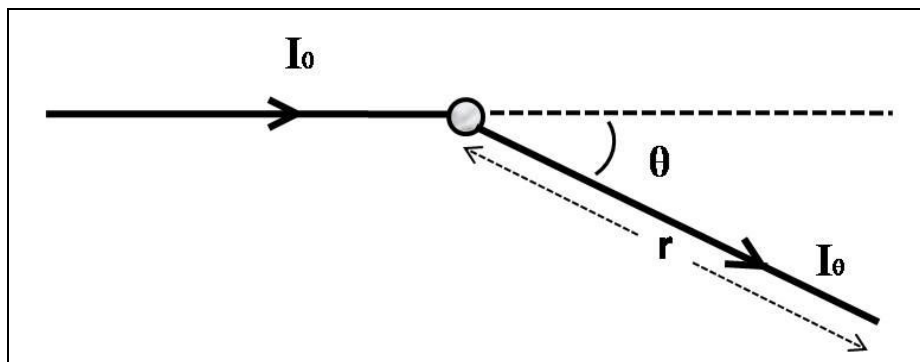


Figura 2.24: Representação do fenômeno de espalhamento de luz por uma partícula (adaptado de LUCAS *et al.*, 2001).

A razão entre a luz espalhada e a luz incidente é conhecida como razão de Rayleigh (R_θ) e expressa segundo a Equação 2.31.

$$R_\theta = \frac{I_\theta}{I_0} \cdot r^2 \quad (2.31)$$

Quando a radiação eletromagnética atinge uma partícula, o vetor elétrico da onda de luz interage com os átomos nela contidos, retirando os elétrons da posição de equilíbrio e induzindo a formação de um dipolo momentâneo. A intensidade do dipolo induzido pela interação é proporcional ao campo elétrico da radiação incidente e a constante de proporcionalidade é conhecida como polarizabilidade (α) da molécula, descrita pela Equação (2.32) (LUCAS *et al.*, 2001):

$$\alpha = \frac{c(\partial n / \partial c)}{2\pi N} \quad (2.32)$$

onde c e N são a concentração e o número de partículas espalhantes, respectivamente. O termo $\partial n / \partial c$ é conhecido como incremento do índice de refração específico e leva em consideração as mudanças do índice de refração do meio devido à presença das partículas espalhantes (LUCAS *et al.*, 2001).

Para uma partícula pequena em relação ao comprimento da onda de luz, pode-se admitir que, em qualquer instante, toda a extensão da partícula está sujeita ao mesmo campo elétrico. O vetor elétrico da onda de luz flutua em magnitude com uma frequência f e, devido a isto, o dipolo também flutua, com a mesma frequência f , embora não necessariamente em fase. Uma vez que o dipolo flutuante emite energia continuamente na forma de radiação eletromagnética de frequência f , observa-se a ocorrência do espalhamento de luz. Quando a radiação espalhada apresenta as mesmas frequência e fase da radiação incidente, o espalhamento é chamado de coerente ou elástico (Rayleigh) e, caso contrário, é chamado de inelástico (Raman) (SANTOS *et al.*, 2004).

Apesar de haver muitas teorias que explicam o fenômeno do espalhamento de luz, pode-se dizer que a teoria que melhor descreve o fenômeno em um determinado processo está fundamentada basicamente na relação entre o comprimento de onda do

feixe de luz incidente e o tamanho da partícula espalhante. Assim, a forma do padrão espalhado não será apenas modificada devido às mudanças no tamanho de partícula com uma onda constante, mas também muda se o tamanho de partícula é mantido constante e apenas o comprimento de onda incidente é modificado (KECK e MULLÈR, 2008). Dependendo da razão entre a partícula e o comprimento de onda da luz, distinguem-se basicamente três formas de padrões de espalhamento: espalhamento de Fraunhofer, espalhamento de Mie e espalhamento de Rayleigh. A Figura 2.25 ilustra esses diferentes tipos de espalhamento.

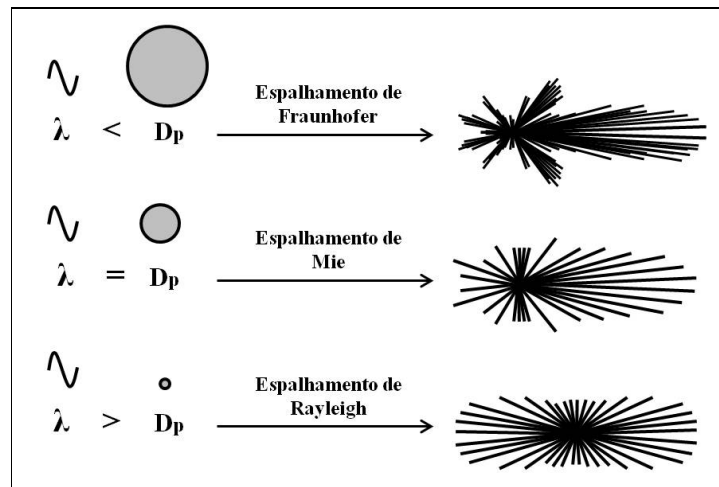


Figura 2.25: Tipos de espalhamentos em função da razão entre o tamanho de partícula e o comprimento de onda (λ) (adaptado de KECK e MULLÈR, 2008).

A Teoria de Rayleigh é válida quando o diâmetro da partícula é muito menor que o comprimento de onda do feixe incidente, enquanto a Teoria de Rayleigh-Gans se aplica quando o diâmetro da partícula é apenas menor que o comprimento de onda do feixe incidente (ALLEN, 1990; MODEST, 1993). A Teoria de Mie descreve o espalhamento de luz quando o diâmetro da partícula tem a mesma ordem de grandeza do feixe de luz incidente, mas as soluções rigorosas desta teoria magnética de espalhamento de luz estão em uma forma difícil de ser interpretada e soluções parciais são mais favorecidas (ALLEN, 1990). Para partículas maiores que o comprimento de onda da radiação incidente, a contribuição da radiação refratada dentro da partícula diminui em comparação à radiação difratada pela parte externa da partícula. Para razões (tamanho de partícula/comprimento de onda) maiores que quatro ou cinco, o fenômeno

da difração na parte externa da partícula torna-se dominante e, neste caso, a Teoria de Mie reduz-se à Teoria de Fraunhofer de óptica geométrica (ALLEN, 1990).

De acordo com a Teoria de Rayleigh, a intensidade da luz espalhada por uma partícula é a mesma em todas as direções (Figura 2.25) e a fração da luz espalhada (I_s), considerando um feixe de luz monocromático e polarizado, é expresso pela seguinte equação:

$$I_s = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^4 \alpha^2 \quad (2.33)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente e α é a polarizabilidade da molécula espalhante.

É importante ter em mente que as soluções matemáticas dessas teorias muitas vezes são extremamente complicadas, de maneira que, para os objetivos desta tese, é suficiente observar que a intensidade da radiação espalhada é inversamente proporcional à quarta potência do comprimento de onda da radiação incidente e diretamente proporcional ao quadrado da polarizabilidade da partícula espalhante. Isso ajuda a explicar por que a fração da radiação espalhada na região do NIR é muito maior do que na região fundamental do infravermelho. Esse fenômeno contribui com as absorções significativamente menores e com a maior capacidade de identificar características morfológicas na região do NIR (quando comparadas à região do infravermelho fundamental). Para um estudo mais detalhado deste assunto, recomenda-se consultar as referências citadas nesta seção, assim como (HULST, 1981; BOHREN 1983; MODEST, 1993).

4.3) Instrumentação: Tipos de Espectrofotômetros

A instrumentação de espectroscopia NIR está diretamente voltada para atender as necessidades relacionadas à velocidade de análise e à flexibilidade de adaptação aos diferentes estados da amostra. Espectrofotômetros usados para análises de NIR são basicamente iguais àqueles empregados nas demais regiões do espectro. Entretanto, esses equipamentos podem incorporar uma grande variedade de acessórios, dependendo

da utilização na qual será empregado, o que torna o equipamento extremamente flexível (BLANCO e VILLARROYA, 2002).

A Figura 2.26 ilustra de maneira resumida as possibilidades e combinações de instrumentação de espectrofotômetros NIR.

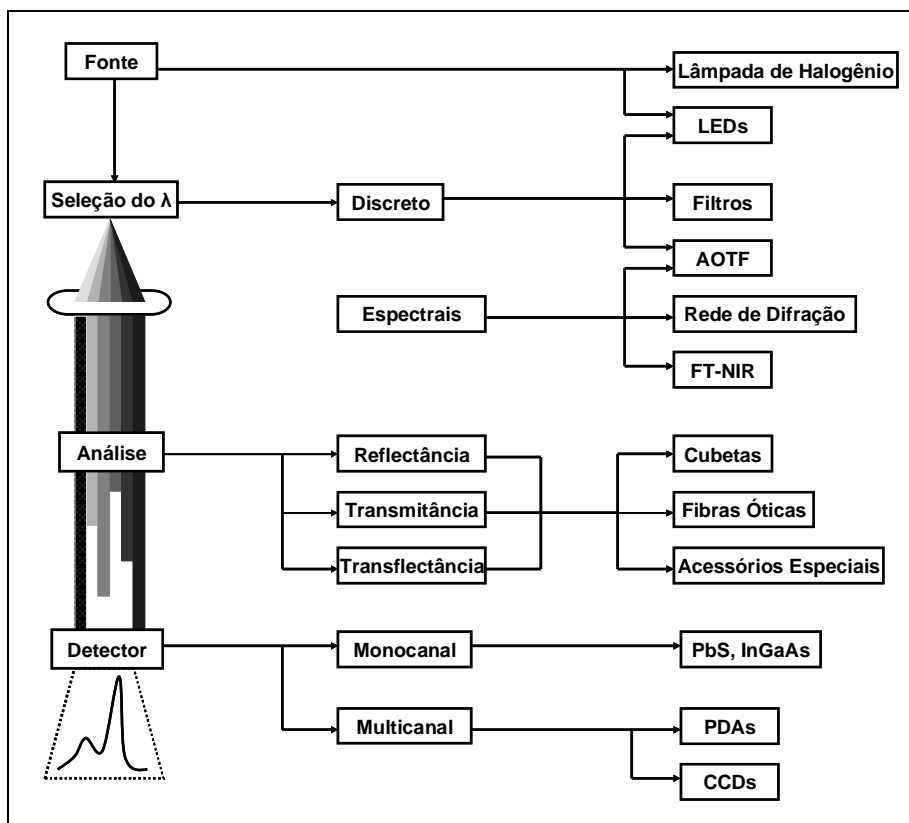


Figura 2.26: Principais características da instrumentação NIR.

4.3.1) Acessórios

Espectrofotômetros NIR apresentam duas fontes principais de radiação: lâmpada de tungstênio-halogênio ou diodo emissor de luz (LED). As lâmpadas de tungstênio-halogênio são de longe as mais empregadas em instrumentação NIR, em função de seu bom desempenho e custo mais atrativo.

Em função da seleção das faixas de comprimento de onda de radiação da fonte escolhida, os equipamentos podem ser divididos em dois grupos: discretos (seleção de faixas estreitas de comprimentos de onda) e espectrais (radiação ao longo de todo espectro). Pode-se dizer que os equipamentos discretos são mais simples, uma vez que

irradiam as amostras apenas em alguns comprimentos de onda, que geralmente são selecionados por meio do uso de filtros ou LEDs (BLANCO e VILLARROYA, 2002). O acoplamento de LEDs e filtros (que funcionam como um acessório auxiliar) também aparece como uma boa alternativa, uma vez que esses filtros auxiliares permitem alcançar a resolução necessária da radiação para aplicações NIR (STARK e LUCHTER, 2004).

Por sua vez, instrumentos com radiação ao longo de todo espectro geralmente empregam redes de difração e técnicas de transformada de Fourier (FT). São muito mais flexíveis (quando comparado ao equipamento discreto) e, portanto, podem ser aplicados em diversas situações (BLANCO e VILLARROYA, 2002).

Outros dispositivos que também podem ser implementados nos equipamentos NIR são os filtros acústico-óptico sintonizáveis (AOTF), capazes de selecionar determinados comprimentos de onda. Através da mudança do índice de refração de um cristal bi-refringente (geralmente TeO_2), esses dispositivos são capazes de transmitir luz em determinados comprimentos de onda. A ausência de partes móveis garante maior confiabilidade e reprodutibilidade na varredura dos comprimentos de onda, se comparado aos outros dispositivos citados anteriormente, o que torna os equipamentos baseados em AOTF bem indicados para aplicações sob condições agressivas, como em plantas industriais, por exemplo (BLANCO e VILLARROYA, 2002).

Os detectores NIR podem ser classificados como monocanais e multicanais. Os que empregam apenas um detector são chamados monocanais ou temporais e monitoram de forma seqüencial as intensidades de radiação do espectro eletromagnético. Aqueles que empregam vários detectores são chamados multicanais ou espaciais, monitorando simultaneamente vários comprimentos de onda (RAIMUNDO JR. e PASQUINI, 1997). Uma das vantagens que podem ser obtidas com instrumentos multicanais está diretamente relacionada com o tempo de análise e com o ruído associado ao sinal medido. A simultaneidade na aquisição de dados pode resultar, em comparação com um instrumento monocanal, na análise mais rápida (se a razão sinal/ruído for mantida constante) ou no aumento na razão sinal/ruído (se o tempo de análise for fixado) (YAIR TALMI, 1982). Os sistemas monocanais utilizam dispositivos baseados em semicondutores (PbS ou InGaAs). Por sua vez, os instrumentos multicanais podem empregar como detectores dispositivos de transferência de carga (CCD) e arranjos de fotodiodos (PDA) (RAIMUNDO JR. e PASQUINI, 1997).

O modo de amostragem dos equipamentos baseia-se na transmitância, reflectância ou transflectância e pode empregar acessórios como cubetas de vidro/quartzo, fibras ópticas ou acessórios especiais (BLANCO e VILLARROYA, 2002).

Em medidas de transmitância, a radiação atinge a amostra e a porção que consegue atravessá-la é detectada no lado oposto, conforme mostrado na Figura 2.27a. O espectro de transmissão contém informações indiretas sobre as porções absorvida, refletida e espalhada da radiação original. Assim, medidas em modo de transmissão são muito indicadas para amostras parcialmente transparentes, como líquidos, por exemplo.

Por outro lado, em medidas de reflectância, parte da radiação original é refletida na superfície da amostra e captada pelo detector, conforme mostrado na Figura 2.27b. Assim como o espectro de transmissão, o espectro de reflexão também contém informações indiretas sobre as porções absorvida, refletida e espalhada da radiação incidente original e são indicadas para sistemas opacos, como partículas sólidas, por exemplo.

Por último, devem ser citadas as medidas de transflectância, obtidas com sondas de reflexão, em que a radiação interage com a amostra e é em seguida refletida por um espelho, voltando ao detector. São indicadas para líquidos turvos e dispersões de partículas sólidas em um líquido.

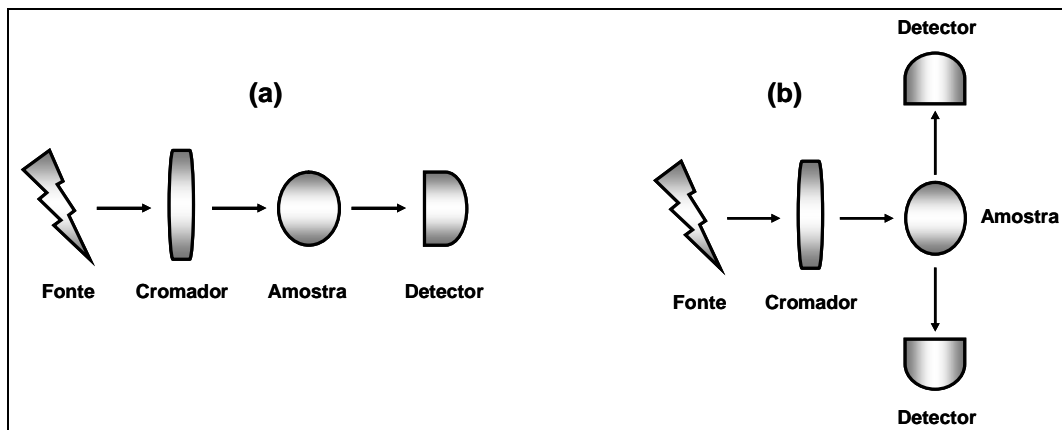


Figura 2.27: Modos de medição (detecção) em espectroscopia NIR: (a) transmitância e (b) reflectância (Adaptado de URBAN, 1996).

4.3.2) Tipos de Espectrofotômetros

Conforme descrito no item anterior, os espectrofotômetros NIR podem ser divididos ou classificados de diversas maneiras em função de seus dispositivos, modos de medição, etc. Entretanto, a literatura mostra que a principal classificação desses equipamentos está baseada na maneira com que a amostra recebe a radiação da fonte. Assim, os espectrofotômetros NIR podem ser classificados em dois grupos principais: instrumentos dispersivos ou com FT. A Figura 2.28 ilustra a diferença fundamental entre eles.

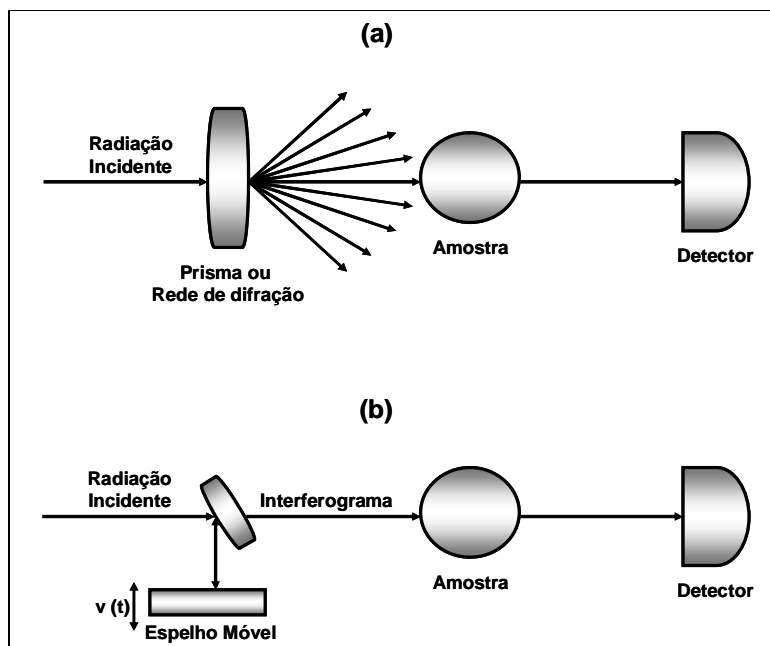


Figura 2.28: Principais tipos de espectrofotômetros NIR: (a) dispersivos e (b) por transformada de Fourier.

Os primeiros espectrofotômetros fabricados foram do tipo dispersivo. Esses equipamentos utilizam filtros ou redes de difração para dispersar a radiação incidente em frequências individuais. (SKOOG *et al*, 2002) e o detector então determina a quantidade de energia absorvida para cada comprimento de onda usado na iluminação da amostra (SANTOS *et al.*, 2005). Apenas a partir de 1980, os aparelhos baseados em FT começaram a ganhar mais espaço no mercado, devido à conveniência e confiabilidade.

Os espectrofotômetros com FT foram desenvolvidos com o objetivo de suprir as carências dos equipamentos dispersivos e, principalmente, aumentar a velocidade de análise. Nesses equipamentos, as absorções de energia são medidas simultaneamente para todos os comprimentos de onda do intervalo de interesse, evitando a necessidade de separação da radiação original em componentes individuais (SANTOS *et al.*, 2005). A técnica consiste na divisão do feixe de luz original em dois, sendo que um é direcionado para um espelho móvel. A combinação dos raios refletidos dá origem a uma figura de interferência, que contém informações a respeito de cada frequência individual de vibração da fonte original. A partir dos interferogramas gerados para cada posição do espelho variável, aplica-se a técnica de FT para obter as absorções referentes a cada comprimento de onda individual.

Para finalizar, pode-se dizer que os espectrofotômetros com FT apresentam diversas vantagens em relação aos equipamentos dispersivos, como maior velocidade de medida, maior sensibilidade de detecção (devido à maior intensidade de iluminação da amostra), etc (SANTOS *et al.*, 2005). Atualmente, espectrofotômetros dispersivos são usados apenas quando o custo é fator fundamental, (SKOOG *et al.*, 2002) ou em aplicações em ambientes industriais severos, em função de sua menor suscetibilidade a vibrações e perturbações mecânicas (SANTOS *et al.*, 2005).

4.4) Quimiometria e Técnicas de Calibração

Dada a natureza complexa do espectro NIR, é muito difícil fazer uma interpretação quantitativa precisa e inequívoca dos dados espectrais. Por esta razão, a etapa de construção e validação dos modelos de calibração é um desafio muito importante para aqueles interessados em monitorar e controlar processos químicos com a ajuda da espectroscopia NIR, sendo de fundamental importância para o desenvolvimento de uma aplicação útil dessa tecnologia (SANTOS *et al.*, 2005). Nesse contexto, é importante entender o papel fundamental que a quimiometria exerce em análises de espectroscopia NIR.

4.4.1) Quimiometria

O avanço tecnológico vem sendo responsável pelo surgimento de instrumentação cada vez mais eficiente e com alta velocidade de geração de dados.

Entretanto, isso só foi possível com o desenvolvimento paralelo dos computadores, que devem ser capazes de armazenar e tratar todas essas informações. Para isso, é necessário fazer uso de ferramentas matemáticas e estatísticas.

A estatística já era utilizada durante muito tempo por pesquisadores em Química, mas apenas em 1972 surgiu de fato o termo Quimiometria, quando o físico-químico S. Wold propôs a aplicação de ferramentas estatísticas para o tratamento de dados químicos. Wold, juntamente com o químico analítico B. R. Kowalski, fundou a International Chemometrics Society (BRERETON, 1987). Assim, define-se Quimiometria como sendo a utilização de métodos estatísticos e álgebra de matrizes para interpretação e derivação de modelos a partir de medidas obtidas em análises químicas, com o intuito de mensurar propriedades de substâncias (ARAUJO, 2007).

A Quimiometria, durante o processo natural de evolução da técnica, agregou o uso da análise multivariada de dados, que proporciona estudos estatísticos que envolvem muitas variáveis simultaneamente. A razão para esse crescimento se deu, principalmente, pelos seguintes motivos (XAVIER, 2006):

- i) Desenvolvimento instrumental, com resposta multivariada para cada amostra analisada;
- ii) Disponibilidade de computadores avançados e softwares com habilidades matemáticas específicas;
- iii) Rapidez na obtenção de dados.

A obtenção de dados na área de Química Analítica alcançou um estágio extremamente avançado, no que diz respeito à geração de conteúdo para ser analisado. No caso da espectroscopia, mais especificamente na faixa referente ao NIR, devido à não especificidade das ocorrências espectrais nessa região, é praticamente impossível fazer uso quantitativo ou qualitativo dos dados obtidos sem se valer do espectro total ou, pelo menos, de medidas tomadas em número de comprimentos de onda distintos suficientemente grande.

Por tudo isso, pode-se concluir que a espectroscopia NIR não teria alcançado tamanho sucesso, particularmente para análises quantitativas, se não fosse pelo uso de métodos quimiométricos.

4.4.2) Técnicas de Calibração

Os espectros NIR obtidos a partir de amostras de processo são constituídos de diferentes manifestações, que podem envolver os componentes da amostra e suas interações, as interferências do instrumento de medida (como o ruído do detector, por exemplo) e as condições de operação que afetam a linha de base. Dessa forma, a exploração dos espectros como fonte de informação do componente de interesse deve seguir procedimentos específicos e bem estabelecidos de análise química (SANTOS, 2003).

De uma maneira geral, pode-se dizer que a análise química consiste basicamente de duas etapas. Primeiro, as características de um método ou instrumento são investigadas e uma tentativa é feita para encontrar um modelo que descreva o comportamento das medidas. Um modelo é uma relação do tipo $y = f(x)$ entre dois grupos de variáveis: freqüentemente chama-se de y a variável dependente e de x a variável independente. O modelo é inicialmente escolhido e seus parâmetros são determinados com auxílio de dados experimentais. Esta etapa constitui a etapa de treinamento ou de calibração. Os parâmetros do modelo são denominados coeficientes de regressão ou sensibilidades (GELADI e KOWALSKI, 1986). Em espectroscopia NIR, a variável dependente é o parâmetro de qualidade medido que se quer correlacionar com as variáveis independentes (espectros NIR) como, por exemplo, os tamanhos de partículas formadas durante polimerizações em suspensão.

Na segunda fase, as variáveis independentes são obtidas para uma ou mais amostras. Estas são usadas juntamente com o modelo calibrado, para prever valores para as variáveis dependentes. Esta é a etapa de teste ou de predição. Os dados utilizados nesta etapa constituem o conjunto de predição ou teste (GELADI e KOWALSKI, 1986).

Em geral, os modelos de calibração adotados nos trabalhos da área de espectroscopia na região NIR adotam uma relação linear entre os espectros e o valor da propriedade a ser determinada (PASQUINI, 2003). As técnicas de regressão mais comumente utilizadas são a regressão linear múltipla (MLR), os mínimos quadrados parciais (PLS) e a análise/regressão em componentes principais (PCA/PCR) (SANTOS, 2003).

O método MLR é normalmente empregado quando o usuário define um conjunto particular de comprimentos de onda que devem ser usados para a calibração do modelo quantitativo. Por esta razão, MLR é empregado quando as modificações espectrais mais significativas estão concentradas em certas regiões estreitas do espectro. Isto normalmente acontece quando uma única resposta do processo (como, por exemplo, conversão de monômero) pode ser medida como uma função de uma única perturbação (tempo da batelada, se é admitido que as condições iniciais do processo são mantidas constantes) (SANTOS, 2005).

Os métodos PCR e PLS são normalmente empregados quando o usuário não define ou não pode definir o conjunto de comprimentos de onda que deveria ser usado para calibração do modelo. Neste caso, a técnica de regressão deve fornecer o vetor dos coeficientes de regressão e o conjunto de comprimentos de onda mais apropriado para calibração do modelo. Por isso, os modelos de calibração PCR e PLS são baseados na informação disponível dentro de toda região espectral definida pelo usuário. Estes modelos são geralmente empregados quando as respostas do processo (por exemplo, conversão individual de monômero em copolimerizações) são funções de múltiplas perturbações do processo (por exemplo, tempo de batelada e composição inicial dos componentes químicos) (SANTOS, 2005).

Antes de abordar algumas técnicas, é preciso entender melhor como são preparados os dados a serem processados. Tomando como base a técnica de espectroscopia NIR, para cada amostra é selecionado um espectro (ou na maioria das vezes a média de vários espectros), o qual é organizado sob a forma de uma matriz \mathbf{X}_{ij} que corresponde ao valor do dado espectral medido da amostra i no comprimento de onda j . Por exemplo, para o dado espectral \mathbf{X} (que pode ser absorvância, transmitância, segunda derivada da absorvância, etc) tem-se:

$$\mathbf{X} = \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} & \cdots & x_{1j} \\ x_{21} & x_{22} & \cdots & x_{2j} \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ x_{i1} & x_{i2} & \cdots & x_{ij} \end{bmatrix} \quad (2.34)$$

Analogamente organiza-se o conjunto de variáveis desejadas sob a forma de uma matriz \mathbf{Y}_{ik} , que será utilizada para derivação das equações de correlação com a matriz

X. Em particular, os elementos da matriz **Y** correspondem aos valores das propriedades *k* da amostra *i*, podendo ser escrita como:

$$\mathbf{Y} = \begin{bmatrix} y_{11} & y_{12} & \cdots & y_{1k} \\ y_{21} & y_{22} & \cdots & y_{2k} \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ y_{i1} & y_{i2} & \cdots & y_{ik} \end{bmatrix} \quad (2.35)$$

As técnicas de calibração têm como finalidade estabelecer a relação matemática entre essas duas matrizes para obter a melhor descrição possível da variável de interesse como função da medida espectral. Após a conclusão, deve ser possível, com auxílio de qualquer amostra do mesmo composto ou similar, prever os valores para a propriedade calibrada.

É importante observar que a Equação 2.35 admite que a resposta do processo é múltipla, ou seja, com as *k* propriedades da amostra sendo medidas simultaneamente. Entretanto, os modelos de calibração, em sua grande maioria, são construídos para respostas únicas do processo (SANTOS *et al.*, 2005).

A base fundamental para a maioria dos métodos de tratamento multivariável é o PCA. Numa visão simplificada, a técnica de PCA consiste em manipular os dados das matrizes **X** e **Y** com o objetivo de representá-los sob uma forma compacta, tomando-se por base os elementos que produzem as maiores variações nos conjuntos (WOLD *et al.*, 1987).

4.4.2.1) Análise em Componentes Principais (PCA)

A extração de informações dos resultados de um experimento químico envolve análise de um grande número de variáveis. Entretanto, muitas vezes apenas um pequeno número dessas variáveis contém informações realmente efetivas sobre o processo, enquanto a maior parte delas adiciona pouco ou mesmo nada à interpretação dos resultados.

A análise em componentes principais consiste essencialmente em reescrever as coordenadas das amostras em outro sistema mais conveniente para a análise dos dados. Em outras palavras, as *n* variáveis originais geram, através de suas combinações lineares, *n* componentes principais, cuja principal característica, além da

ortogonalidade, é que são obtidos em ordem decrescente de variabilidade. Assim, o componente principal 1 detém mais informação estatística que o componente principal 2, que por sua vez possui mais informação estatística que o componente principal 3 e assim sucessivamente (NETO e MOITA, 1998).

Este método permite a redução da dimensionalidade dos pontos representativos das amostras pois, embora a informação estatística presente nas n variáveis originais seja a mesma dos n componentes principais, é comum obter em apenas 2 ou 3 das primeiras componentes principais mais que 90% desta informação. Assim, o gráfico da componente principal 1 versus a componente principal 2, por exemplo, em geral fornece uma janela privilegiada (estatisticamente) para observação dos pontos no espaço n -dimensional (NETO e MOITA, 1998).

Matematicamente, de acordo com GELADI e KOWALSKI (1986), a análise em componentes principais é um método de escrever a matriz \mathbf{X} de posto r como uma soma de matrizes de posto 1. Dessa forma, é possível escrever:

$$\mathbf{X} = \mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2 + \mathbf{M}_3 + \dots + \mathbf{M}_r \quad (2.36)$$

Por sua vez, estas matrizes de posto 1, \mathbf{M}_h , podem ser escritas por 2 vetores, um chamado de *score* (\mathbf{t}_h) e outro de *loading* (\mathbf{p}_h^T). Logo, da Equação 2.36, é possível fazer:

$$\mathbf{X} = \mathbf{t}_1 \mathbf{p}_1^T + \mathbf{t}_2 \mathbf{p}_2^T + \mathbf{t}_3 \mathbf{p}_3^T + \dots + \mathbf{t}_a \mathbf{p}_a^T \quad (2.37)$$

Para ilustrar o que \mathbf{t}_h e \mathbf{p}_h^T significam, um exemplo para duas variáveis, em um plano bidimensional, é mostrado na Figura 2.29 (a), em que o componente principal é a linha que melhor ajusta os pontos da Figura 2.29 (b). Melhor ajuste significa que a soma dos quadrados dos resíduos x_1 e x_2 é mínima. \mathbf{p}_h^T é um vetor linha 1×2 , com p_1 e p_2 representando os cosenos diretores, enquanto \mathbf{t}_h é um vetor coluna $n \times 1$. Tecnicamente, as direções principais são os valores característicos da matriz de covariância dos dados espectrais em \mathbf{X} (GELADI e KOWALSKI, 1986).

Geralmente o que se deseja é um operador capaz de representar as colunas e linhas de \mathbf{X} por um escalar e projetar essas linhas e colunas em dimensões distintas.

Através de um processo iterativo, calculam-se os vetores *scores* e *loadings* segundo o algoritmo clássico iterativo de mínimos quadrados parciais não linear (NIPALS) (GELADI e KOWALSKI, 1986).

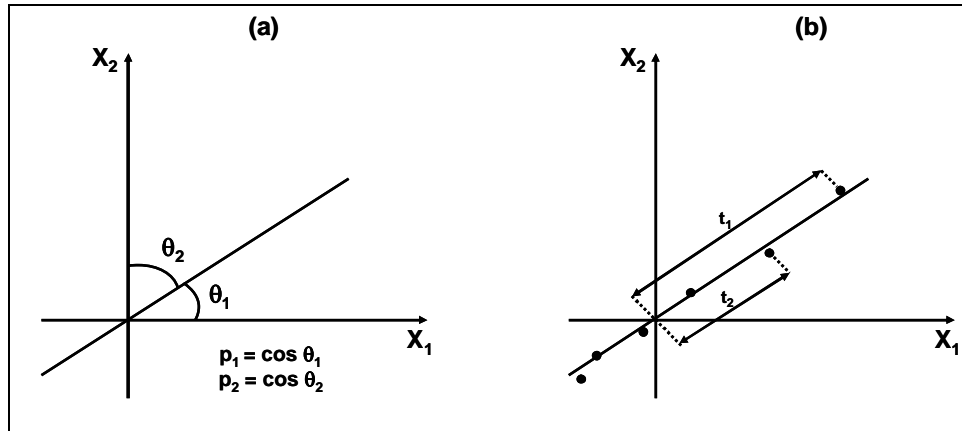


Figura 2.29: Interpretação gráfica do método PCA.

4.4.2.2) Regressão Linear Múltipla (MLR)

O problema da regressão linear múltipla pode ser estabelecido como descrito a seguir.

São medidos valores para as m variáveis x_j ($j = 1 : m$) e para a variável y , com o objetivo de estabelecer uma relação de primeira ordem (linear) entre elas. Matematicamente, pode-se então escrever (GELADI e KOWALSKI, 1986):

$$y = b_1x_1 + b_2x_2 + \dots + b_mx_m + e \quad (2.38)$$

A Equação 2.38 pode ser também escrita das seguintes formas:

$$y = \sum_{j=1}^m b_jx_j + e \quad (2.39)$$

$$y = \mathbf{x}^T \cdot \mathbf{b} + e \quad (2.40)$$

onde x_j é a variável independente, y é a variável dependente, b_j representa os coeficientes de regressão ou sensibilidade e e é o erro residual. No caso da Equação 2.40, vale ressaltar que y é um escalar, \mathbf{b} é um vetor coluna e \mathbf{x}^T é um vetor linha.

Entretanto, as equações apresentadas acima descrevem a dependência multivariável para apenas uma amostra. Assim, se n amostras são tomadas, os y_i ($i = 1:n$) podem ser escritos sob a forma de um vetor coluna \mathbf{Y} , enquanto os vetores \mathbf{x}_j formam as linhas da matriz \mathbf{X} . Dessa forma, é possível escrever:

$$\mathbf{Y} = \mathbf{X} \times \mathbf{b} + \mathbf{e} \quad (2.41)$$

Graficamente, a Equação 2.41 pode ser representada de acordo com a Figura 2.30.

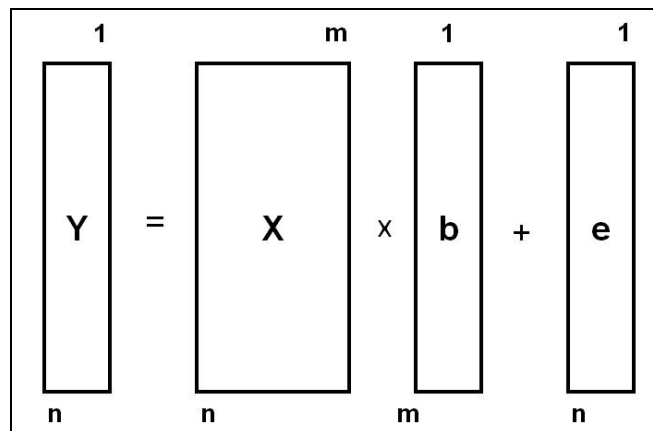


Figura 2.30: Ilustração gráfica do método MLR.

onde n representa o número de amostras e m representa o número de variáveis independentes.

Ao levar em consideração os valores de n e m , pode-se identificar três possibilidades:

(i) quando $m > n$, o número de equações é menor do que o número de variáveis, o que acarreta em um infinito número de soluções para \mathbf{b} ;

(ii) quando $m = n$, o número de equações é igual ao número de variáveis. Esta situação pode não ser encontrada com frequência em situações práticas. Entretanto, ela fornece uma solução única para \mathbf{b} , a partir da resolução da Equação 2.42:

$$\mathbf{e} = \mathbf{Y} - \mathbf{X} \times \mathbf{b} = \mathbf{0} \quad (2.42)$$

onde \mathbf{e} é chamado de vetor de resíduos e, neste caso, é um vetor nulo.

iii) quando $m < n$, o número de equações é maior do que o número de variáveis. Neste caso, não existe solução exata para \mathbf{b} que permita reproduzir exatamente o conjunto de medidas disponíveis. Nesse caso, \mathbf{b} pode ser calculado a partir da minimização do vetor resíduo \mathbf{e} na seguinte equação:

$$\mathbf{e} = \mathbf{Y} - \mathbf{X} \times \mathbf{b} \quad (2.43)$$

O método mais empregado para esse tipo de resolução é o método dos mínimos quadrados. Assim, a solução para \mathbf{b} pode ser determinada pela seguinte equação:

$$\mathbf{b} = (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^T \mathbf{Y} \quad (2.44)$$

A Equação 2.44 indica um dos mais frequentes problemas que podem ser encontrados no método MLR. A inversa de $(\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1}$ pode, eventualmente, não existir, devido a problemas de colinearidade (determinante nulo).

No contexto da Espectroscopia, calibrações MLR são adequadas para sistemas bem comportados, envolvendo respostas lineares, sem sinal de interferência, sem interação componente-componente, com baixo ruído e sem colinearidade (BEEBE e KOWALSKI, 1987). Entretanto, este cenário é, de certa forma, muito exigente e muitas vezes difícil de ser obtido na prática. Em geral, as variáveis em \mathbf{X} são altamente colineares e, freqüentemente, $m > n$, o que impossibilita a utilização do método MLR. A solução para este tipo de problema pode ser encontrada a partir da projeção das informações em coordenadas ortogonais entre si. Assim, permite-se a redução da dimensão de \mathbf{X} , ao mesmo tempo em que se preservam as informações essenciais necessárias para predizer \mathbf{Y} (SANTOS, 2003).

4.4.2.3) Método dos Mínimos Quadrados Parciais (PLS)

O método PLS é basicamente um algoritmo de regressão multivariável particular, capaz de manipular entradas correlacionadas a dados limitados. Fundamentado no método PCA, o PLS decompõe simultaneamente as matrizes de espectros \mathbf{X} e de dados de referência \mathbf{Y} em componentes principais, buscando descrever as variações dos espectros com base nas variações dos dados de referência (SANTOS, 2003). As Equações 2.45 e 2.46 apresentam a decomposição das matrizes \mathbf{X} e \mathbf{Y} em um produto de dois vetores, denominado primeiro fator, mais as matrizes de resíduos (QIN e McAVOY, 1992).

$$\mathbf{X} = \mathbf{t}_1 \mathbf{p}_1^T + \mathbf{E}_1 \quad (2.45)$$

$$\mathbf{Y} = \mathbf{u}_1 \mathbf{q}_1^T + \mathbf{F}_1 \quad (2.46)$$

sendo os vetores *score* \mathbf{t}_1 e \mathbf{u}_1 do primeiro fator e os vetores *loading* \mathbf{p}_1 e \mathbf{q}_1 também do primeiro fator. Tais equações constituem o “modelo externo”. Os vetores *score* são relacionados por um “modelo linear interno” descrito pela Equação 2.47:

$$\mathbf{u}_1 = \mathbf{b}_1 \mathbf{t}_1 + \mathbf{r}_1 \quad (2.47)$$

onde o coeficiente \mathbf{b}_1 é determinado pela minimização do resíduo \mathbf{r}_1 . Todos os vetores *score* e *loading* são determinados simultaneamente a partir da minimização das matrizes de resíduos \mathbf{E}_1 e \mathbf{F}_1 . Assim, as matrizes residuais são calculadas de acordo com as Equações 2.48 e 2.49:

$$\mathbf{E}_1 = \mathbf{X} - \mathbf{t}_1 \mathbf{p}_1^T \quad (2.48)$$

$$\mathbf{F}_1 = \mathbf{Y} - \mathbf{u}_1 \mathbf{q}_1^T \quad (2.49)$$

Em seguida, o segundo fator é calculado baseado nos resíduos \mathbf{E}_1 e \mathbf{F}_1 , seguindo o mesmo procedimento adotado para o primeiro fator. Este procedimento é

repetido até que o último fator seja calculado, quando praticamente nenhuma informação é deixada nas matrizes residuais \mathbf{E}_n e \mathbf{F}_n (GELADI e KOWALSKI, 1986).

Geralmente, o número de fatores a ser utilizado é determinado pela validação cruzada. Teoricamente, quanto maior o número de fatores usados, melhor a representação dos dados. Entretanto, o objetivo da construção de um modelo PLS é fazer previsões com base em novas observações. Assim, se muitos fatores são usados, o modelo ajustará muito bem as amostras de treinamento, ajustando também os ruídos presentes nos dados. O método da validação cruzada é usado para evitar um sobreajuste dos dados de treinamento. Uma maneira típica de fazer validação cruzada é deixar uma ou mais amostras fora do conjunto de dados de treinamento e então treinar o modelo com os dados remanescentes (SANTOS, 2003).

Durante o treinamento, o erro quadrático de calibração (SEC) e o coeficiente de correlação R são calculados, respectivamente, de acordo com as Equações 2.50 e 2.51, para cada fator incorporado ao modelo. Após o treinamento, o modelo é testado com amostras excluídas durante a modelagem, calculando-se o erro quadrático de predição (SEP) segundo a Equação 2.52. Tal procedimento é repetido até que todas as amostras tenham sido excluídas uma vez. Somando-se todos os erros do teste sobre cada fator, o número ótimo de fatores é escolhido como o mínimo da soma dos erros de cada teste. Apesar de trabalhoso, o método da validação cruzada é útil para a determinação do número ideal de fatores PLS (QIN e McAVOY, 1992), além de servir para a identificação das amostras que devem ser eliminadas do conjunto de dados de calibração (SANTOS, 2003).

$$SEC = \sum_{j=1}^n \sqrt{\frac{(y_{j,NIR} - y_{j,EXP})^2}{n - m - 1}} \quad (2.50)$$

$$R = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (y_{j,NIR} - \bar{y}_{EXP})}{\sum_{j=1}^n (y_{j,EXP} - \bar{y}_{EXP})}} \quad (2.51)$$

$$SEP = \sum_{j=1}^n \sqrt{\frac{(y_{j,NIR} - y_{j,EXP})^2}{n - 1}} \quad (2.52)$$

onde n representa o número de amostras usadas na calibração, m é o número de variáveis independentes, y_j representa os valores preditos pelo equipamento (NIR) e medidos experimentalmente (EXP) e \bar{y}_{EXP} é a média de todos os valores medidos experimentalmente.

Os erros SEC e SEP podem ser usados como critério de diagnóstico da modelagem. Seus valores não devem exceder em muito o desvio padrão da técnica experimental utilizada nas medidas de referência (SANTOS, 2003).

4.5) Aplicações

O setor agroindustrial foi o grande pioneiro nas aplicações de espectroscopia NIR. Basicamente, as aplicações da técnica envolviam a quantificação de substâncias como água, óleo, gorduras e proteínas em produtos agrícolas (WATSON, 1977). Grande parte destes estudos foi baseada nos trabalhos da década de 60 do engenheiro agrícola norte-americano Karl Norris, que é geralmente citado na literatura como o “pai” da espectroscopia NIR moderna. A partir daí, a técnica se estendeu à Química Orgânica, indústria de polímeros, indústria farmacêutica, setor petrolífero, área biomédica, etc.

De acordo com DAVIES e GIANGIACOMO (2000), é importante ressaltar que o desenvolvimento da miniaturização das partes essenciais do espectrofotômetro NIR tem possibilitado a construção de equipamentos portáteis, ideais para análises de campo, permitindo ampliar ainda mais as aplicações da espectroscopia NIR como sensor para os mais diversos fins.

Por motivos meramente ligados ao objetivo deste trabalho, serão abordadas aqui apenas as aplicações da espectroscopia NIR na indústria de polímeros, com ênfase principal na técnica de polimerização em suspensão, embora seja conhecida uma ampla literatura sobre aplicações em diversas áreas (LOPES *et al.*, 2004, OTSUKA, 2006, CEN e HE, 2007, LUYPAERT *et al.*, 2007, ROGGO *et al.*, 2007, ELY *et al.*, 2008, HUANG *et al.*, 2008).

4.5.1) Aplicações da Espectroscopia NIR em Sistemas de Polimerização

As indústrias de polimerização trabalham com a idéia de aumentar a produtividade de produtos de alta qualidade, com o menor custo possível e empregando

processos mais flexíveis e seguros. Isto é fortemente motivado pela competição comercial agressiva, pelo aumento das expectativas de qualidade dos clientes e pela pressão da sociedade por processos e plantas menos poluentes. Estas mudanças podem ser encaradas de forma mais eficiente com a ajuda de modelagem e técnicas de controle e otimização. Muitas destas técnicas foram desenvolvidas e estão disponíveis especialmente para processos de polimerização.

Contudo, é importante notar que não há uma técnica universal que possa ser empregada em todos os casos. Cada situação particular deve ser analisada cuidadosamente, de maneira a permitir a seleção do conjunto de técnicas de controle de processo mais apropriado e mais correto. Alguns pontos devem ser levados em conta durante esta análise técnica como, por exemplo, as complexidades do mecanismo de polimerização, do modelo matemático a ser usado, do comportamento dinâmico do reator real, dos objetivos de controle procurados, entre outros (SANTOS *et al.*, 2005).

Resinas poliméricas especiais são frequentemente exigidas para uma dada aplicação. Para alcançar a produção de uma resina polimérica com propriedades finais especificadas, a disponibilidade de técnicas de controle eficientes pode não ser suficiente. A distância existente entre o processo de polimerização e a técnica de controle deve ser reduzida com instrumentação acurada e robusta para monitoramento em linha, de maneira que o controlador possa ser alimentado corretamente com o estado do processo real (SANTOS *et al.*, 2005). De acordo com GIUDICI (2000), a falta de instrumentos que possam ser acoplados diretamente para medir e monitorar a qualidade da resina polimérica é reconhecido como o problema mais crítico no campo do controle de reatores de polimerização. Dentro desse contexto, a natureza complexa dos sistemas típicos de polimerização pode ser apontada como uma das principais dificuldades para o desenvolvimento de instrumentos de monitoramento adequados.

Apesar dos enormes esforços feitos nos últimos 30 anos para o desenvolvimento de técnicas de monitoramento confiáveis e robustas, muitas das propriedades dos polímeros não podem ser medidas em linha. Agravando ainda mais este quadro, existe o fato de que medidas fora de linha de propriedades poliméricas podem ser muito trabalhosas e demoradas. Além disso, é difícil relacionar propriedades moleculares (que podem usualmente ser avaliadas no laboratório como, por exemplo, massas molares médias) e propriedades do produto acabado (brilho, estabilidade térmica e mecânica, dureza, etc), cuja quantificação é muito mais complexa (SANTOS *et al.*, 2005).

Além disso, a preparação da amostra pode exigir a execução de sucessivas etapas envolvendo operações unitárias distintas, como extração, diluição, dissolução, secagem, evaporação, precipitação, entre outras, introduzindo atrasos indesejáveis no processo de medição. Para aplicações em linha, estratégias de amostragem são usualmente muito complicadas e sofisticadas, exigindo cuidadosos procedimentos de instalação e desenvolvimentos que, muito freqüentemente, não podem ser executados em escala industrial real (SANTOS *et al.*, 2005).

Por fim, deve-se observar que muitos dos instrumentos disponíveis são muito caros, de maneira que os custos referentes à instalação e manutenção podem ser proibitivos para a maioria das aplicações industriais. Deve-se considerar ainda que o ambiente de laboratório é completamente diferente do ambiente industrial, em função das dimensões dos reatores, linhas de alimentação, distâncias físicas, etc (SANTOS *et al.*, 2005).

Por tudo o que foi apresentado anteriormente, fica fácil aceitar o fato de que ainda existe uma enorme distância entre as aplicações de controle desenvolvidas em laboratórios de pesquisas e aplicações de controle reais implementadas industrialmente (SANTOS *et al.*, 2005).

Por outro lado, o avanço tecnológico também permitiu a melhoria na instrumentação necessária para lidar com todos esses problemas mencionados. SANTOS *et al.* (2005), por exemplo, citam o desenvolvimento e o uso de aparelhos baseados em microprocessadores, que melhoraram a velocidade e a confiabilidade de transmissão e manipulação de dados. Citam ainda, em um cenário mais recente, algumas técnicas de monitoramento que apresentaram melhoras significativas em função da combinação de métodos espectroscópicos e tecnologia de fibra óptica, permitindo aquisição de dados do processo *in-situ* e em linha e com a redução do tempo de atraso inerente à preparação da amostra.

Dentro deste contexto, merecem destaque as técnicas baseadas em espectroscopia NIR. Com certeza, essas técnicas tiveram seu grande sucesso após a introdução de feixes de fibras ópticas para a transmissão de luz, pelo simples fato de que o componente básico dessas fibras, o quartzo, possui excelente capacidade de transmissão de radiação na região NIR (SIESLER, 1991). Assim, foi aberto o caminho para a construção de instrumentos remotos, em que o espectrofotômetro, munido de seus componentes essenciais (fonte de luz, detector, etc), poderia ser instalado fora do ambiente de processo e a luz seria transferida do espectrofotômetro (via feixes de fibras

ópticas) até a amostra, sendo transferida de volta para o instrumento após transmissão ou reflexão pela amostra.

De acordo com SANTOS (1999), esta nova concepção permitiu que a espectroscopia deixasse de ser uma atividade essencialmente de laboratório e passasse a compor o ambiente de plantas industriais, ao mesmo tempo em que assumia uma nova configuração sob o ponto de vista da instrumentação: espectrofotômetro, feixe de fibras ópticas e sonda (também chamada de *probe* e que contém o caminho óptico para iluminação das amostras). Tal configuração vem possibilitando a coleta de espectros de correntes de processo e sistemas reacionais *in situ*, viabilizando análises em tempo real para fins de monitoramento e controle.

A esta altura, é importante definir alguns termos necessários para caracterização da instrumentação empregada nos processos, que são freqüentemente empregados na área de monitoramento e controle a partir da técnica de espectroscopia NIR. De acordo com o sistema de medição, os analisadores de processos podem ser classificados em 5 tipos (CALLIS *et al.*, 1987, TREVISAN e POPPI, 2006): *off-line* (fora da linha), *at-line* (perto da linha), *on-line* (na linha), *in-line* (em linha) e *non-invasive* (não invasivo), podendo ser distribuídos em determinados pontos estratégicos de um processo. A Figura 2.31 ilustra um exemplo da utilização combinada de vários sensores em um mesmo reator, de maneira a permitir um melhor entendimento da explicação de cada um.

TREVISAN e POPPI (2006) definem estes sensores como:

(i) *Off-line* e *At-line*: estes analisadores empregam a amostragem manual através de válvulas de amostragem (Figura 2.31a) e o transporte até um laboratório central. No modo *off-line*, a amostra é analisada com instrumentos sofisticados e, em geral, automatizados. As vantagens desse sistema incluem a utilização mais ampla dos equipamentos, a disponibilidade de um técnico especialista como consultor, facilidade de desenvolvimento de métodos e de manutenção. Por outro lado, suas desvantagens incluem a demora entre a submissão da amostra e a reportagem dos resultados, o que veio a dar origem aos métodos *at-line*. Nestes sistemas, um instrumento é posicionado próximo aos pontos de amostragem. As vantagens incluem maior rapidez na obtenção dos resultados, controle no condicionamento da amostra (apesar de amostragem manual) e emprego de instrumentos simples, com baixo custo, manutenção simples e facilidade de uso. Devido ao consumo de tempo, estes analisadores dificilmente são empregados para o controle e monitoramento de processos. São utilizados para medidas de especificação técnica da matéria-prima e controle de qualidade do produto final.

(ii) *On-line*: neste tipo de analisador, um sistema automatizado é empregado para extrair parte da amostra através de um duto (Figura 2.31b), condicionar, medir, coletar os dados e processá-los. É possível subdividir esta classe em duas categorias: sistemas intermitentes, em que ocorre a transferência de uma porção do fluxo do processo para um instrumento analisador, e sistemas contínuos, em que a amostra passa continuamente através de uma cela de medição, retornando ou sendo descartada do processo. A grande desvantagem destes sistemas é o processo de amostragem, que consiste em separar uma linha analítica do processo. Assim como em outros processos, a amostragem deve ser apropriada para que a amostra seja representativa e mantenha suas propriedades. Antes da medição propriamente dita, a amostra precisa ser preparada, o que envolve etapas de tratamento, como, por exemplo, extração e diluição. Estas desvantagens contribuíram para o desenvolvimento dos analisadores *in-line*.

(iii) *In-line*: neste caso, o sensor analítico encontra-se em contato direto com a linha do processo (*in-situ*), interagindo diretamente com a amostra (Figura 2.31c). Este sistema apresenta a grande vantagem de evitar etapas de amostragem, com medidas mais representativas e, devido à ausência de linhas de amostragem, medições em menor tempo. No entanto, é importante ressaltar que a interação direta do processo com o analisador pode ocasionar desgastes e obstrução do sensor. A Figura 2.32 apresenta alguns tipos de sondas espectroscópicas *in-line*, uma das mais importantes aplicações desses sensores. Nesta figura, três tipos de medidas são representadas: medidas de reflectância, conforme mostrado na Figura 2.32a, por uma sonda interna; medidas de transmissão (Figura 2.32b), que exigem um caminho óptico apropriado, geralmente podendo ser regulável para a análise de diferentes sistemas; e por último, na Figura 2.32c, as medidas de transreflectância, que podem ser obtidas com sondas de reflexão, em que a radiação interage com a amostra e, em seguida, é refletida por um espelho, voltando ao detector através de outras fibras ópticas, sendo bastante apropriada para melhoria da sensibilidade do sinal analítico.

(iv) *Non-invasive*: esta é a classe mais recente de analisadores, que, além da vantagem principal dos sensores *in-line* (não necessitar de etapas de amostragem), apresentam também uma vantagem adicional pelo fato do sistema analisador não entrar em contato com o processo (Figura 2.31d). Nestes sistemas, o analisador não destrói e não entra em contato direto com a amostra, não provocando mudanças na sua composição ou gerando contaminação. Estas características fazem com que estes sensores sejam os mais apropriados para análise de processos.

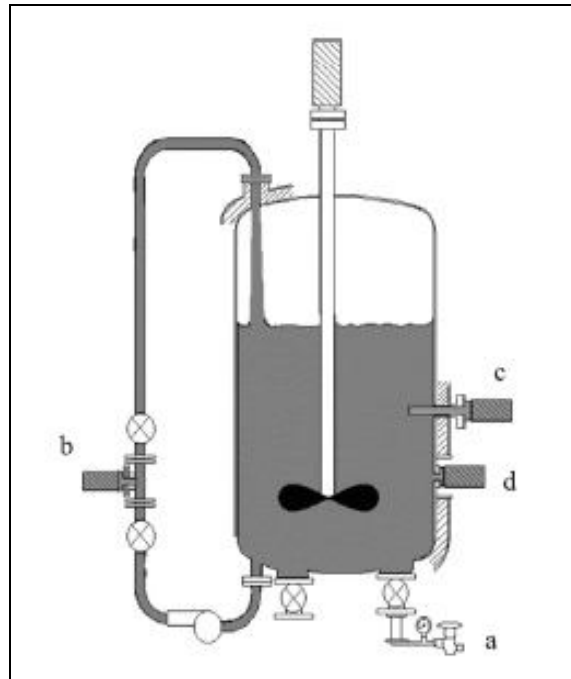


Figura 2.31: Combinação de vários sensores em um mesmo reator: (a) válvula de amostragem, necessária para medições *off-line* e *at-line*; (b) uma linha de amostragem que conduz a amostra até um sensor *on-line*; (c) uma sonda interna de parede, caracterizando um sensor *in-line*; (d) um sensor de parede, representando um modelo *non-invasive* (TREVISAN e POPPI, 2006).

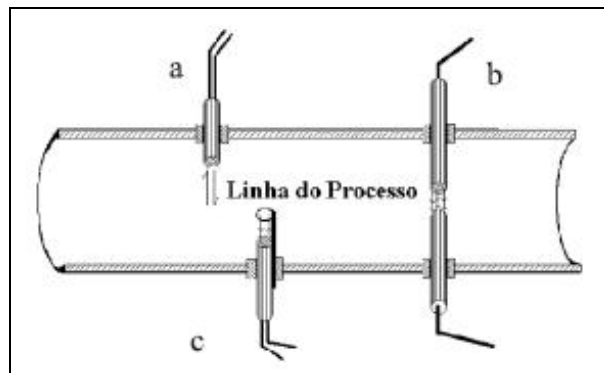


Figura 2.32: Sondas espectroscópicas *in line* de (a) reflectância, (b) transmitância e (c) transfectância, aplicadas para o monitoramento de processos (TREVISAN e POPPI, 2006).

Embora em termos históricos tenha ocorrido um progresso na utilização destes analisadores, cada sensor apresenta características específicas, sendo possível encontrar em um mesmo processo vários tipos de analisadores (TREVISAN e POPPI, 2006).

No caso específico da espectroscopia NIR para monitoramento e controle de sistemas de polimerizações, as análises geralmente são caracterizadas como em linha, *in situ* e em tempo real. Recentemente, SANTOS *et al.* (2005) apresentaram uma excelente revisão sobre o assunto, abordando desde os fundamentos e histórico da espectroscopia NIR, até sua utilização para o monitoramento e controle de reatores de polimerização.

A seguir, é apresentada uma revisão sobre o tema, destacando-se os sistemas de polimerização em massa, solução, suspensão e emulsão. Ressalta-se aqui, entretanto, que no caso dos sistemas em massa, solução e emulsão, serão apenas citados os trabalhos que vêm sendo desenvolvidos, sendo dedicada maior atenção ao caso da polimerização em suspensão, por ser o sistema estudado neste trabalho.

4.5.1.1) Aplicações da Espectroscopia NIR em Sistemas de Polimerização em Massa e Solução

Esses tipos de sistemas de polimerização são formados basicamente por monômero(s) e iniciador. No caso da presença de solvente (no qual o polímero é solúvel), o sistema de polimerização é chamado do tipo em solução. Quando não há solvente, a polimerização é em massa. Assim, processos de polimerização em massa e solução são sistemas homogêneos.

Quando comparado à polimerização em massa, o sistema em solução apresenta duas grandes vantagens: menor viscosidade e melhor homogeneidade do sistema reacional. Por outro lado, apresentam menores taxas de reação, produtividade e massa molar média.

Sabe-se que o desafio principal no controle dos processos de polimerização em massa e solução está diretamente relacionado ao controle das seguintes propriedades: massa molar média (ELLIS *et al.*, 1994) e sua distribuição (CROWLEY *et al.*, 1998), composição do copolímero e sua distribuição (ZALDÍVAR *et al.*, 1997a, ZALDÍVAR *et al.*, 1997b) e conversão do monômero (VEGA *et al.*, 1997). A seguir são listados os principais trabalhos encontrados na literatura a respeito de aplicações da espectroscopia NIR em sistemas de polimerização em massa e solução. Esses sistemas, principalmente os sistemas em solução, são de longe os que apresentam maior número de aplicações da espectroscopia NIR, tanto como sensores como para fins de monitoramento e controle.

LONG *et al.* (1993) coletaram espectros NIR durante polimerizações aniônicas em solução dos monômeros estireno e isopreno. Foram realizadas reações de

homopolimerização (utilizando tetrahidrofurano ou ciclohexano como solvente) e copolimerizações, com ciclohexano como solvente. Os espectros obtidos foram utilizados fora da linha para estimação de parâmetros cinéticos.

ALDRIDGE *et al.* (1993) foram capazes de estimar a conversão de MMA em polimerizações em massa, a partir de um modelo desenvolvido com base em técnicas de MLR.

DETHOMAS *et al.* (1994) obtiveram resultados satisfatórios para o monitoramento em tempo real da produção de poliuretana ao desenvolverem um modelo MLR para a concentração de isocianato ao longo da reação.

BEUERMANN *et al.* (1999) utilizaram um espectrofotômetro NIR para monitorar a polimerização em solução do estireno em dióxido de carbono supercrítico.

OLINGA *et al.* (2001), CHERFI e FÉVOTTE (2002) e CHERFI *et al.* (2002) estudaram a polimerização do MMA em solução, usando tolueno como solvente. Foram propostos modelos de calibração para conversão de monômero (CHERFI e FÉVOTTE, 2002, CHERFI *et al.*, 2002) e para a massa molar média do polímero durante a reação (CHERFI e FÉVOTTE, 2002).

ZETTERLUND *et al.* (2002) investigaram alguns parâmetros cinéticos da polimerização em massa de estireno e divinilbenzeno a partir da espectroscopia NIR.

LOUSBERG *et al.* (2002) aplicaram a espectroscopia NIR para a construção de modelos capazes de avaliar a polimerização em massa do estireno.

WANG *et al.* (2003) aplicaram a espectroscopia NIR *in situ* para estudar o processo isotérmico de cura de resinas comerciais sob duas temperaturas diferentes.

FONTOURA *et al.* (2003) estudaram a polimerização em solução do estireno em tolueno e os modelos construídos a partir dos espectros NIR provaram que é possível utilizar a técnica de espectroscopia NIR para fins de controle da conversão do monômero e massa molar média no sistema estudado.

NOGUEIRA *et al.* (2005) estudaram a síntese de poliuretanas de alta massa molar e propuseram um esquema de controle baseado em dados provenientes de um espectrofotômetro e do agitador mecânico. A técnica foi implementada de maneira satisfatória, uma vez que foi possível, a partir do modelo de calibração proposto (PLS) e do sinal proveniente do agitador, melhorar as propriedades finais do material obtido (no caso, a composição e massa molar).

SHEIBAT-OTHMAN e FÉVOTTE (2004), SHEIBAT-OTHMAN *et al.* (2004) e SHEIBAT-OTHMAN *et al.* (2008) aplicaram a espectroscopia NIR para monitorar a

massa molar e concentração de monômero em polimerizações de ácido acrílico em solução. Os dados provenientes dos modelos de calibração obtidos foram utilizados em estratégias de controle.

RODRÍGUEZ-GUADARRAMA (2007) foram capazes de monitorar a conversão da reação de polimerização aniônica em solução do butadieno, em função do monitoramento da absorbância medida em um comprimento de onda específico (1632 nm).

4.5.1.2) Aplicações da Espectroscopia NIR em Sistemas de Polimerização em Emulsão

Polimerizações em emulsão são conduzidas em um meio contendo água, monômero(s), surfactante, iniciador (solúveis na água) e alguns aditivos, como, por exemplo, agentes de transferência de cadeia. Dessa forma, as reações ocorrem em um meio heterogêneo, com as partículas poliméricas (com tamanhos na ordem de nanômetros) dispersas na fase aquosa.

De acordo com SANTOS *et al.* (2005), apenas poucos trabalhos são encontrados na literatura aberta a respeito da utilização da espectroscopia NIR em reações de polimerização em emulsão, mesmo que seja para análises fora da linha do processo. Segundo os autores, isto pode ser reflexo da grande complexidade desses sistemas, decorrente de sua natureza heterogênea.

GOSSEN *et al.* (1993) empregaram a espectroscopia nas regiões do ultravioleta e NIR para previsão de propriedades (composição e tamanho de partícula) de látices de copolímero de estireno e MMA.

WU *et al.* (1996a) e WU *et al.* (1996b) utilizaram um espectrofotômetro NIR para monitorar em tempo real as quantidades de água, estireno e sólidos (poliestireno) durante polimerizações em emulsão.

VIEIRA *et al.* (2001) verificaram que o espectrofotômetro NIR é sensível à formação de gotas de monômero durante reações de polimerização em emulsão. Posteriormente, VIEIRA *et al.* (2002a) implementaram o monitoramento simultâneo e em linha das concentrações individuais de MMA, acrilato de butila e do copolímero formado por estes monômeros durante polimerizações em emulsão em semi-batelada. Em outro estudo, VIEIRA *et al.* (2002b) obtiveram sucesso ao implementar estratégias de controle em malha fechada baseadas na otimização em tempo real das vazões de

alimentação de monômero e de agente de transferência de cadeia, utilizando os dados provenientes do espectrofotômetro NIR como informações ao controlador.

REIS *et al.* (2003a) estudaram o tamanho médio de partícula obtido durante polimerizações em emulsão de estireno e acrilato de butila em semi batelada. A partir de espectros coletados com um espectrofotômetro NIR, construíram um modelo de calibração que foi capaz de estimar de maneira satisfatória o tamanho médio das partículas obtidas.

SANTOS (2003) utilizou a espectroscopia NIR para monitorar a conversão e composição de copolímeros de estireno e α -metil estireno em polimerizações em emulsão.

Em um estudo recente, SILVA (2009) foi capaz de monitorar a evolução do diâmetro médio de partículas de látex e teores de monômero e de não voláteis durante polimerizações em emulsão do MMA.

4.5.1.3) Aplicações da Espectroscopia NIR em Sistemas de Polimerização em Suspensão

Polimerizações em suspensão são amplamente empregadas para a produção de resinas poliméricas sob a forma de partículas esféricas na ordem de micrômetros. Assim como os processos em emulsão, é um sistema heterogêneo em que a fase orgânica é composta por monômero(s), iniciador e o polímero formado, enquanto a fase aquosa contém o estabilizante necessário para manter a estabilidade do processo.

Uma vez que a morfologia das partículas exerce influência fundamental no desempenho final da resina polimérica (ao ser submetida a uma dada aplicação) e nas etapas anteriores de tratamento e processamento da resina, fica fácil concluir que o controle dos tamanhos de partículas, assim como de suas distribuições, é extremamente desejado e de fundamental importância.

O desenvolvimento de modelos matemáticos baseados em equações de balanços de massa e energia é relativamente simples, uma vez que a reação ocorre na fase orgânica dispersa na água, de maneira que cada gotícula de monômero pode ser considerada como um mini reator operando em massa. Entretanto, a complexidade do meio reacional, no que se refere à natureza heterogênea do processo e, principalmente, ao singular mecanismo de formação das partículas (fenômenos de quebra e coalescência), torna a modelagem e a correta descrição da DTP uma tarefa

extremamente complexa. Dessa forma, a literatura apresenta-se extremamente “pobre” nesta área, sendo a maioria dos procedimentos de controle baseados na determinação de temperaturas capazes de permitir a obtenção de propriedades finais dentro das faixas de interesse, como por exemplo, a conversão e a massa molar média (CAVALCANTI e PINTO, 1997).

De acordo com SANTOS *et al.* (2005), a utilização da espectroscopia NIR para monitoramento e controle de processos de polimerização em suspensão não pode ser feita de maneira direta, uma vez que o espectro NIR é sensível às variações de composição (devido à absorção) e de tamanho de partícula (devido ao espalhamento). Assim, dependendo das características do sistema analisado e das condições experimentais empregadas, será possível ou não obter modelos de calibração confiáveis para composição química do sistema e/ou tamanhos médios de partículas. Por esta razão, não é possível dizer se a aplicação da espectroscopia NIR será necessariamente útil para o controle de um determinado processo de polimerização em suspensão, sem a prévia obtenção dos espectros para posterior construção de modelos de calibração, o que explica, segundo os autores, o motivo do número de aplicações da espectroscopia NIR nessa área ser tão reduzido. De fato, na literatura aberta podem ser encontrados apenas alguns trabalhos relatando aplicação da espectroscopia NIR para monitoramento em linha de reações de polimerização em suspensão, que serão citados a seguir.

Os trabalhos de SANTOS *et al.* (1998) e SANTOS *et al.* (2000) merecem ser destacados por serem os primeiros relatos publicados na literatura sobre a potencialidade do NIR para monitorar e controlar em linha e em tempo real processos de polimerização em suspensão. Os autores utilizaram um equipamento NIRS 6500 on-line da NIRSystems INC, na região espectral de 400 nm a 2500 nm. A sonda usada era de transfectância (a radiação era refletida em sua ponta) e tinha 1,90 cm de diâmetro e caminho óptico de 0,68 cm. A interface entre a sonda e o equipamento era composta por um cabo de fibras óticas (4 m de comprimento), permitindo isolar o equipamento do processo.

Em seus primeiros experimentos, os autores observaram de maneira inequívoca que o sinal do espectrofotômetro era sensível a variações no tamanho das gotas de monômero (estireno) dispersas em água. Posteriormente, foi verificado que os espectros NIR eram mais sensíveis a variações no tamanho da gota de estireno do que ao consumo deste durante a reação, o que viabilizou a utilização dos espectros NIR para o monitoramento em linha do tamanho médio de partícula durante a polimerização do

estireno em suspensão. Os modelos empíricos desenvolvidos pelos autores, baseados no método PLS, relacionavam o tamanho médio das partículas produzidas (determinado por microscopia eletrônica de varredura) com as absorvâncias na faixa de 1100 a 1900 nm, o que permitiu o monitoramento e controle em tempo real dos tamanhos médios de partículas de poliestireno produzidos em suspensão.

SILVA (2002) utilizou a espectroscopia NIR para auxiliar o desenvolvimento de uma estratégia de controle da composição de copolímeros de ácido acrílico e acetato de vinila produzidos em suspensão. Neste sistema, diferentemente dos trabalhos de SANTOS *et al.* (1998 e 2000), o sinal do espectrofotômetro referente ao tamanho de partícula não foi tão intenso, de maneira que foi possível monitorar a concentração de ácido acrílico na fase aquosa e desenvolver modelos satisfatórios de calibração (baseados no método de PLS). O espectrofotômetro utilizado neste trabalho foi o mesmo utilizado por SANTOS *et al.* (1998) e SANTOS *et al.* (2000). A única diferença foi que, neste caso, o caminho óptico foi de 0,4 cm.

Em um estudo inédito, LENZI *et al.* (2006) utilizaram um espectrofotômetro NIR para monitorar a formação de partículas que apresentavam estrutura casca-núcleo, obtida através de uma reação consistindo de uma primeira etapa em suspensão, seguida por uma segunda etapa em emulsão. Dessa forma, as partículas de ordem nanométricas da segunda etapa depositam-se sobre a superfície das partículas maiores formadas em suspensão. Os autores verificaram que o espectro obtido para as partículas com morfologia casca-núcleo é singular, uma vez que as bandas referentes a essa estrutura não aparecem nos casos de polimerizações em suspensão ou em emulsão apenas. O espectrofotômetro utilizado neste trabalho foi o mesmo utilizado por SANTOS *et al.* (1998) e SANTOS *et al.* (2000). A única diferença foi que, neste caso, o caminho óptico foi de 0,6 cm.

Em três estudos recentes, DE FARIA JUNIOR *et al.* (2009, 2010a e 2010b) mostraram que é possível monitorar, além de outras variáveis morfológicas, o tamanho médio das partículas de PVC e suas distribuições de tamanhos em tempo real durante a polimerização em suspensão utilizando espectroscopia NIR. Para a realização deste estudo, foi utilizado um espectrofotômetro NIR idêntico (mesmas especificações) ao utilizado por SANTOS *et al.* (1998 e 2000), SILVA (2002) e LENZI *et al.* (2006).

Os autores foram capazes de construir modelos de calibração empíricos lineares para as propriedades morfológicas de resinas de PVC, desenvolvidos a partir da técnica PLS, e estabeleceram as correlações empíricas entre as variáveis medidas e os espectros

NIR. Foi mostrado, pela primeira vez, que é possível analisar quantitativamente, com o auxílio da sonda NIR *in-situ*, a estrutura da partícula de PVC. Evidenciou-se ainda que a carga e a conversão das polimerizações afetam os espectros NIR.

5) Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman teve origem em 1928, quando o físico indiano C.V. Raman publicou um artigo onde descrevia a observação experimental do espalhamento inelástico da luz visível, estudo que posteriormente lhe rendeu o prêmio Nobel de Física em 1930. A espectroscopia Raman está baseada no espalhamento inelástico de uma radiação potente (laser) proveniente de uma fonte (região NIR ou visível). Assim como a espectroscopia de absorção (ou emissão) no infravermelho, a espectroscopia Raman fornece informações sobre níveis de energia vibracionais e sobre a estrutura molecular. Como os processos físicos envolvidos em cada uma dessas duas técnicas são diferentes, com regras de seleção diferentes, as informações fornecidas por elas não são as mesmas, mas sim complementares (SKOOG *et al*, 2002).

A nível molecular, a radiação pode interagir com a matéria por processos de absorção ou de espalhamento, podendo este último ser elástico ou inelástico. O espalhamento elástico de fótons pela matéria é chamado de espalhamento Rayleigh e ocorre quando as energias incidente e espalhada apresentam os mesmos valores. Neste caso, nenhuma informação vibracional molecular estará nele contida. Por outro lado, se a energia da radiação espalhada for diferente daquela incidente, o espalhamento é dito inelástico, sendo também chamado de espalhamento Raman. A Figura 2.33 ilustra a ocorrência dos espalhamentos Rayleigh e Raman, assim como a variação de energia associado à interação da molécula com o fóton (SKOOG *et al*, 2002).

No caso do espalhamento Raman, quando a energia espalhada é maior que a incidente, o espalhamento é chamado de anti-Stokes; quando ela é menor, é chamado de Stokes. Em ambos os casos essa diferença energética é igual à transição vibracional da molécula. Comumente, o espalhamento Stokes é o mais utilizado pela maior intensidade de seu sinal em relação ao espalhamento anti-Stokes, pois enquanto o primeiro depende da população do estado vibracional fundamental, o último depende da população de estados vibracionais excitados (SKOOG *et al*, 2002).

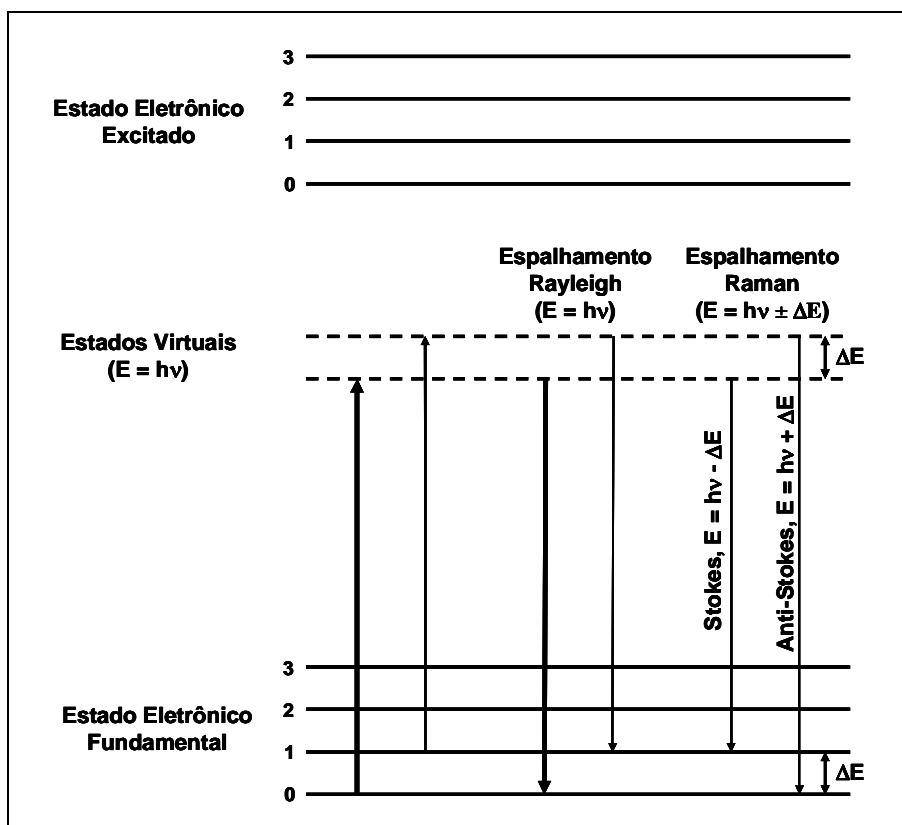


Figura 2.33: Origem dos espalhamentos Raman e Rayleigh (Adaptado de SKOOG *et al.*, 2002).

5.1) Aplicações da Espectroscopia Raman em Sistemas de Polimerização

Apesar de apresentar alguns inconvenientes (baixa intensidade do sinal, instrumentação sofisticada, suscetibilidade a interferências, etc), a espectroscopia Raman vem sendo aplicada com certo sucesso no monitoramento de propriedades durante reações de polimerização.

Em sistemas de polimerização em massa e solução, a espectroscopia Raman vem sendo utilizada para monitoramento em linha de composição de copolímero (HAIGH *et al.*, 1997) e em polimerizações de estireno, MMA e cianoacrilatos, (CLARKSON *et al.*, 1991, DAMOUN *et al.*, 1992, URLAUB *et al.*, 1998).

Em sistemas de polimerização em emulsão, a espectroscopia Raman vem sendo utilizada em um número relativamente grande de trabalhos, se comparado aos demais sistemas. Vários trabalhos têm reportado aplicações da espectroscopia Raman para o estudo cinético de polimerizações em emulsão. Nesse contexto, podem ser citados processos envolvendo acetato de vinila, estireno, estireno/acrilato de butila,

estireno/butadieno, MMA e cianoacrilatos (WANG *et al.*, 1992, WANG *et al.*, 1993, ÖZPOZAN *et al.*, 1997, AL-KHANBASHI *et al.*, 1998, URLAUB *et al.*, 1998, BAUER *et al.*, 2000, VAN DEN BRINK *et al.*, 2000, MCCAFFERY e DURANT, 2002).

Na tentativa de verificar a existência de uma correlação entre o tamanho de partícula polimérica e o espalhamento Raman, REIS *et al.* (2003b) conduziram reações de polimerização em emulsão e utilizaram a espectroscopia Raman para o monitoramento. Os resultados obtidos mostraram evidências claras de correlação entre o espalhamento medido em função do tamanho de partícula, sendo possível inclusive a obtenção de modelos de calibração, baseados em técnicas de PLS.

VAN DEN BRINK *et al.* (2001) e ITO *et al.* (2002) aplicaram a espectroscopia Raman no monitoramento da conversão e composição do copolímero durante reações de copolimerização em emulsão. Os resultados obtidos foram satisfatórios e possibilitaram a construção de modelos de calibração capazes de estimar as variáveis monitoradas. Os monômeros utilizados foram, entre outros, o estireno, acrilato de butila, MMA e acrilonitrila.

REIS *et al.* (2004) realizaram um estudo comparativo entre as espectroscopias NIR e Raman para o monitoramento da conversão e tamanho de partícula durante homopolimerizações e copolimerizações em emulsão em semi batelada. Os resultados obtidos foram satisfatórios para ambas as espectroscopias, sugerindo que cada caso deve ser estudado previamente e, em função de suas características, deve ser escolhida qual a espectroscopia é a mais adequada.

No caso de sistemas de polimerização em suspensão, é importante citar o trabalho de SANTOS *et al.* (2004). Os autores fizeram cinco polimerizações de estireno em suspensão, variando as condições reacionais empregadas. Durante as reações, a espectroscopia Raman foi aplicada na linha e os resultados mostraram que é possível acompanhar a evolução da conversão ao longo da batelada. Com relação ao tamanho da partícula, foi possível concluir de maneira clara, a partir do monitoramento da polimerização na linha e das análises fora da linha (do monômero e polímeros secos), que o espectro Raman é sensível a diferenças nos tamanhos de partículas e suas distribuições. Mais especificamente, foi observado que partículas menores são responsáveis por maiores intensidades de espalhamento e, no caso das análises dos polímeros secos (apresentando dois tamanhos de partículas diferentes), a mistura física deles ocasionou uma intensidade de espalhamento maior ainda, provavelmente devido

ao melhor empacotamento das partículas de poliestireno. Por fim, os autores indicam um provável potencial da espectroscopia Raman para estimação das distribuições de tamanhos de partículas em polimerizações em suspensão.

6) Conclusões Finais

Atualmente, é inegável a forte presença dos materiais poliméricos em nosso cotidiano, em função de suas excelentes propriedades e aplicações versáteis. Assim, os processos de polimerização constituem importantes meios para a obtenção de resinas poliméricas com valor comercial. Entretanto, a qualidade desse material é extremamente dependente das condições do processo e, infelizmente, essa dependência ainda não se encontra completamente estabelecida. Diante deste quadro, fica clara a necessidade de desenvolvimento de ferramentas analíticas capazes de inferir as propriedades do polímero para uma posterior tomada de decisão e correção da trajetória do processo.

Nos processos de polimerização em suspensão, por exemplo, esta situação é ainda mais grave em função da natureza complexa inerente ao próprio sistema (particulado e heterogêneo). Nesse contexto, a espectroscopia NIR aparece como uma excelente alternativa para o monitoramento e controle desses sistemas, ao possibilitar a tomada de medidas em linha, *in situ* e em tempo real do processo. Tais medidas, ao serem acopladas a modelos matemáticos, tornam o espectrofotômetro NIR uma poderosa ferramenta analítica.

Capítulo III

Testes de Sensibilidade e Polimerizações em Suspensão Usando o NIR

1) Introdução

O objetivo principal desta tese é aplicar a espectroscopia NIR para o monitoramento e controle em tempo real de reações de polimerização em suspensão do metacrilato de metila (MMA). Assim, este capítulo apresenta os resultados de um estudo detalhado a respeito da aplicação da espectroscopia NIR para sistemas envolvendo MMA e seu respectivo polímero, o poli(metacrilato de metila) (PMMA). Para fins de comparação, apresentam-se também os resultados obtidos para os espectros NIR em alguns testes realizados com partículas já formadas de poliestireno (PS) e poli(cloreto de vinila) (PVC) suspensas em água.

Além dos resultados obtidos nos testes iniciais, empregando o espectrofotômetro NIR em sistemas envolvendo MMA e PMMA, foram realizadas várias reações de polimerização em suspensão do MMA, as quais foram monitoradas em tempo real, em linha e *in-situ* através da imersão da sonda do espectrofotômetro NIR no reator. Essas reações foram feitas com o objetivo de verificar a eficiência da espectroscopia NIR para o monitoramento de reações de polimerização do MMA em suspensão, determinando assim a viabilidade para fins de controle. É importante ressaltar que, em um primeiro momento, as condições experimentais empregadas nessas reações foram variadas com o objetivo de entender o comportamento do sistema, no que diz respeito à absorção no espectro NIR. Os principais resultados deste estudo inicial encontram-se disponíveis na literatura (SANTOS JR *et al.*, 2011b).

É importante ressaltar que todos os resultados são analisados e discutidos a partir dos espectros tratados matematicamente sob a 2ª derivada, que possibilita a remoção de *offset* da linha de base, tornando possível a comparação numa mesma base (referência), além de amplificar pequenas mudanças no sinal medido (SANTOS *et al.*, 2005; LENZI *et al.*, 2006).

Por fim, uma sequência ordenada de várias reações de polimerização em suspensão do MMA foram realizadas e monitoradas em linha, *in situ* e em tempo real

com o auxílio de uma sonda NIR. A partir desses experimentos, uma curva de calibração foi construída e validada em condições reais de reação.

2) Experimental

A seguir serão descritos as unidades e procedimentos experimentais de cada um dos sistemas utilizados nos testes iniciais realizados com o espectrofotômetro NIR e nas reações de polimerização em suspensão realizadas neste capítulo.

2.1) Unidade Experimental e Procedimento Experimental

Nesta etapa da pesquisa, foram utilizados dois sistemas diferentes. Um sistema era relativamente mais complexo, no qual foram realizadas as reações de polimerização em suspensão do MMA e do estireno e os testes iniciais de sensibilidade do espectrofotômetro NIR aos tamanhos das gotas de MMA em suspensão aquosa. Em outro sistema, muito mais simples, foram realizados testes para verificar a sensibilidade do espectrofotômetro NIR para detecção de diferenças nos tamanhos de partículas de PMMA, PS e PVC, preparadas previamente por polimerizações em suspensão.

2.1.1) Testes de Sensibilidade do Espectrofotômetro NIR ao Tamanho da Gota de MMA em Suspensão Aquosa e Reações de Polimerização em Suspensão

A principal diferença os dois tipos de ensaios propostos é o fato de que nos testes de sensibilidade não houve reação de polimerização, uma vez que apenas MMA e água ou solução de PVA foram alimentados no reator. A seguir será descrita de forma detalhada toda a unidade experimental utilizada.

Descrição da Unidade Experimental

O sistema é constituído por um reator de vidro de borossilicato de 1L com camisa de aquecimento/resfriamento (FGG Equipamentos Científicos), que fica apoiado sobre um suporte de madeira e é fechado por uma tampa de aço inox. Para garantir a vedação do sistema, é colocado um anel (O'ring de viton) entre o reator e a tampa, além de uma braçadeira de aço inox, que conecta a boca de vidro do reator com a tampa de

ação. Nesta tampa existem várias entradas de diâmetros variados, onde são conectados: a haste do agitador mecânico (IKA Eurostar) com display digital indicando a velocidade de agitação; um condensador para refluxar possíveis vapores de água e monômero; e a sonda do espectrofotômetro (NIRSystem Inc., modelo NIRS 6500 On-line).

O reator opera a pressão atmosférica e as entradas que não são utilizadas são fechadas com tampas de borracha, que podem ser facilmente removidas na hora de adicionar os reagentes. As temperaturas da camisa do reator e do condensador são mantidas através de dois banhos termostáticos (HAAKE, linha Phoenix II, modelo C35P), ambos utilizando como fluido de circulação uma mistura de água e etilenoglicol na proporção de 1:1 (v/v). A Figura 3.1 apresenta o esquema simplificado da unidade experimental utilizada.

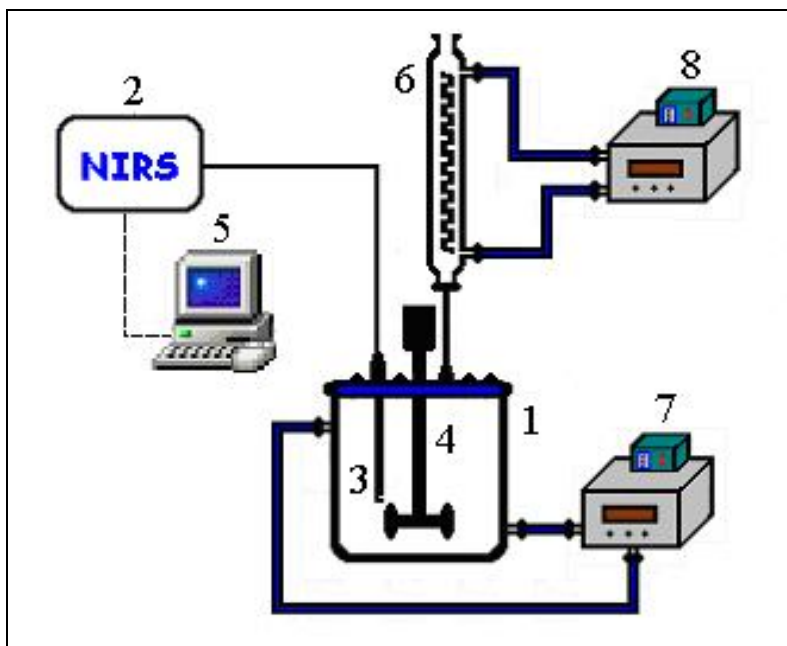


Figura 3.1: Esquema da unidade experimental usada nas reações de polimerização e testes de sensibilidade do espectrofotômetro NIR aos tamanhos das gotas de MMA em suspensão aquosa. Reator (1); Espectrofotômetro NIR (2); Sonda de transfectância (3); Agitador mecânico (4); Microcomputador para aquisição dos espectros da mistura reacional (5); Condensador (6); Banhos termostáticos (7 e 8).

Procedimento Experimental

Embora tenham utilizado a mesma unidade experimental, os testes de sensibilidade e as reações de polimerização em suspensão apresentam algumas diferenças no procedimento e nas condições experimentais empregadas, conforme será descrito a seguir.

- Reações de Polimerização em Suspensão

No reator com a camisa aquecida, mantida na temperatura da reação, foi adicionada uma determinada massa de solução aquosa de PVA. A agitação foi iniciada e mantida até a estabilização desta solução na temperatura programada no banho. Em seguida, o peróxido de benzoíla (BPO) foi dissolvido no monômero e a agitação foi reduzida, para que a mistura pudesse ser vertida no reator, sendo depois estabilizada novamente no valor estabelecido para a reação. A sonda do espectrofotômetro foi imersa no meio reacional e foram coletados espectros a cada 3 minutos durante toda reação. Em quase todas as reações foi utilizado um anti-incrustante na sonda, haste de agitação e impelidor, para evitar que o polímero formado grudasse, principalmente na janela de amostragem da sonda. Após 2 horas de reação, a agitação e o aquecimento foram desligados, o polímero foi filtrado do meio reacional, lavado várias vezes com água destilada e colocado para secar em estufa a vácuo sem aquecimento.

Embora este trabalho esteja focado na polimerização do MMA em suspensão, foi feita também uma reação de polimerização do estireno em suspensão, para fins de comparação. Optou-se pelo estireno devido aos bons resultados reportados na literatura (SANTOS *et al.*, 1998 e 2000).

A Tabela 3.1 resume as condições reacionais empregadas nas 14 reações de polimerização realizadas. Em todas elas foi utilizada a mesma razão monômero/solução aquosa de PVA, de 150/450 (p/p). É importante ressaltar que a receita utilizada foi escolhida em função de estudos anteriores realizados no laboratório. No caso da carga orgânica, em particular, o valor de 25% (p/p) é importante para permitir a obtenção de partículas com tamanhos pequenos, essenciais para as aplicações do PMMA como parte das formulações de cimento ósseo e resinas dentárias.

Tabela 3.1: Condições experimentais empregadas nas polimerizações em suspensão.

Reação	Polímero	Sol. PVA (g/L)	BPO (g)	Agitação (rpm)	Temp. (°C)	Caminho Óptico (mm)	Anti-incrustante
1	PMMA 1	2	4	850	85	12	Sim
2	PMMA 2	1	4	500	85	12	Sim
3	PMMA 3	2	4	1200	80	20	Sim
4	PMMA 4	0,5	1	600	85	12	Sim
5	PMMA 5	0,5	1	900	85	12	Sim
6	PMMA 5	0,5	1	1200	85	12	Sim
7	PMMA 6	2	1	600	85	12	Sim
8	PMMA 7	2	1	900	85	12	Sim
9	PMMA 8	2	1	1200	85	12	Sim
10	PMMA 10	4	1	600	85	12	Sim
11	PMMA 11	4	1	900	85	12	Sim
12	PMMA 12	4	1	1200	85	12	Sim
13	PMMA 13	1,5	1	Variável	85	12	Não
14	PS	4	4	1000	85	6,8	Não

- Testes de Sensibilidade do Espectrofotômetro NIR ao Tamanho das Gotas do MMA em Suspensão Aquosa

Nesses testes, o reator foi alimentado com água destilada (contendo ou não PVA dissolvido) e MMA em diferentes proporções e a velocidade de agitação foi variada de maneira a obter diferentes dispersões do MMA em água, no que diz respeito aos tamanhos das gotas suspensas de monômero. O banho que alimenta a camisa do reator foi mantido a 25°C, para evitar uma possível polimerização do monômero. A sonda foi imersa no reator e foram coletados espectros a cada 3 minutos, para cada velocidade de agitação empregada.

Com o objetivo de avaliar as influências da carga orgânica e do tamanho das gotas de monômero em suspensão sobre o espectro NIR, foram usadas três razões diferentes de MMA/água (p/p). Para cada uma delas, a velocidade de agitação foi variada numa faixa bem ampla. As cargas de MMA utilizadas foram de 4,75%, 13,05% e 25%, baseadas na massa total de suspensão (água + MMA), enquanto as velocidades empregadas compreenderam a faixa de 200 à 2400 rpm, com incrementos de 200 rpm,

totalizando, portanto, 12 velocidades diferentes. No caso da suspensão de MMA em solução aquosa de PVA, foi adotada apenas a carga de 25% de MMA (também em massa, baseada na massa total da suspensão) e foram utilizadas duas concentrações de PVA: 1g/L e 3g/L (em relação à água).

2.1.2) Testes de Sensibilidade do Espectrofotômetro NIR ao Tamanho de Partícula de Diferentes Polímeros

Esses testes foram realizados em um bécher com capacidade de 250 mL e utilizaram partículas de polímeros obtidas por polimerizações em suspensão, separadas previamente em diferentes faixas de tamanhos, através de um conjunto de peneiras (ATM Sonic Sifter). Para cada polímero, duas faixas de tamanhos foram selecionadas para realização dos testes. Os polímeros utilizados foram o PMMA, PS e o PVC. Optou-se por realizar estes experimentos em bécheres de 250 mL em função da grande quantidade de polímero que seria gasto para realização destes testes no reator de 1L.

Descrição da Unidade Experimental e Procedimento Experimental

Nesse sistema, foi utilizada agitação magnética (placa de agitação/barra magnética) para garantir a homogeneidade da suspensão das partículas em água. Em um bécher de 250 mL (Vidroquímica), foram colocadas a água destilada e as partículas poliméricas. A agitação foi ligada, a sonda foi imersa no meio e foram coletados espectros a cada 3 minutos. Todos os testes foram realizados com uma carga de partículas equivalente a 10%, baseada na massa total da suspensão. A Tabela 3.2 apresenta os valores médios dos dois tamanhos de partículas dos polímeros utilizados no teste com seus respectivos desvios padrões.

Tabela 3.2: Tamanhos médios de partículas dos polímeros utilizados no teste de sensibilidade.

Polímero	$D_{p_{min}} \pm DP (\mu m)$	$D_{p_{max}} \pm DP (\mu m)$
PMMA	110 ± 16	225 ± 36
PS	82 ± 15	412 ± 84
PVC	112 ± 20	149 ± 21

2.2) Materiais

A seguir serão listados os reagentes utilizados nesta etapa da pesquisa. Todos esses reagentes foram utilizados como recebidos, sem passar por qualquer purificação adicional.

- Metacrilato de metila, monômero usado nas reações de polimerização e testes de sensibilidade, fornecido pela Aldrich, com grau de pureza mínimo de 99 % e estabilizado com 10-100 ppm de metoxihidroquinona.

- Estireno, monômero usado na reação de polimerização, fornecido pela Nitriflex com grau de pureza mínimo de 99 % e estabilizado com 10 ppm de terc-butil-catecol.

- Poli(álcool vinílico), agente de suspensão produzido pela VETEC Química com grau de hidrólise de 86,5-89,5% e massa molar ponderal média de 78.000 Da.

- Hidroquinona, usada para inibir a reação de polimerização após o recolhimento das amostras para cálculo da conversão, fornecida pela Vetec Química Fina com grau de pureza mínimo de 99%.

- Peróxido de Benzoíla, iniciador das polimerizações, produzido pela VETEC Química Fina com dosagem de 65% em peso seco.

- Água destilada, usada como fase contínua das reações de polimerização e testes de sensibilidade e como parte dos fluidos de aquecimento e de refrigeração.

- Acetona P.A, usada para limpeza da sonda do espectrofotômetro, reator, haste de agitação e impelidor após as reações de polimerização em suspensão, fornecida pela VETEC Química Fina com pureza de 99.5%.

- Etileno Glicol P.A, usado como parte dos fluidos de aquecimento e de refrigeração, fornecido pela Vetec Química Fina com pureza de 99,5%.

- Noxol WSW (composição química: formaldeído, copolímero com 1-naftol, solução aquosa), anti-incrustante usado na sonda do espectrofotômetro e no conjunto haste de agitação/impelidor, fabricado pela Akzo Nobel Polymer Chemicals e gentilmente cedido pela Braskem.

2.3) Procedimentos Analíticos e Caracterizações

A seguir serão descritos os procedimentos empregados nas análises de conversão, microscopia óptica, aquisição dos espectros NIR e cromatografia de permeação em gel (GPC).

2.3.1) Conversão

Durante as reações de polimerização do MMA em suspensão, foram coletadas amostras do meio reacional para posterior determinação da curva de conversão da reação por gravimetria. Em determinados intervalos de tempo, aproximadamente 5 g da suspensão foram coletados em um recipiente confeccionado manualmente com folha de alumínio, contendo 1g de uma solução aquosa de hidroquinona 1% (p/p). A amostragem foi realizada com o auxílio de uma pipeta (com o bico cortado, para evitar entupimento e permitir uma amostragem representativa) e uma pêra. Após a coleta da amostra, o recipiente também foi colocado no freezer por aproximadamente 10 minutos, de maneira a garantir a interrupção da reação. As amostras foram levadas à estufa a vácuo sem aquecimento até atingirem peso constante.

2.3.2) Distribuição dos Tamanhos de Partículas

A análise de microscopia óptica foi realizada com um estereomicroscópio binocular Nikon SMZ 800 e, posteriormente, um programa computacional (*Particle Size Distribution Analyzer*, PSDA) (SOARES e PINTO, 2006) para determinação dos tamanhos médios das partículas e suas distribuições. O programa utiliza as fotos tiradas pelo estereomicroscópio para contagem e medição dos tamanhos das partículas poliméricas. Esses dados são então utilizados para o cálculo do valor médio e das distribuições dos tamanhos das partículas.

2.3.3) Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

O procedimento experimental envolvido na preparação das amostras consistiu na solubilização de 2-3 mg de PMMA em 2-3 mL de tetrahidrofurano, para obter uma solução com concentração de 1 mg/mL. Esta solução foi filtrada em um filtro de teflon com poros de 0,45 μm e injetada em um cromatógrafo de permeação em gel (GPC MAX – Viscotek) com detector refratométrico (Viscotek 3580). O equipamento foi calibrado usando padrões de poli(estireno) com massa molar na faixa de 500 a $3 \cdot 10^6$ Da. Todas as análises foram conduzidas a 40°C utilizando tetrahidrofurano como fase móvel.

2.3.4) Espectrofotômetro NIR e Aquisição dos Espectros

Os espectros foram obtidos com auxílio de um espectrofotômetro NIR (NIRSystem Inc., modelo NIRS 6500 On-line), com varredura de espectro na faixa de 400 a 2500 nm. A janela de amostragem foi variada a cada experimento. A despeito de algumas exceções, basicamente foi adotada uma janela de amostragem de 6 mm nas reações de polimerização em suspensão e de 4 mm nos testes de sensibilidade do espectrofotômetro NIR aos tamanhos das gotas de MMA e das partículas dos polímeros. O espectrofotômetro usado possui uma sonda de interactância que possibilita medições *in-situ* durante a reação, conforme mostrado na Figura 3.2.

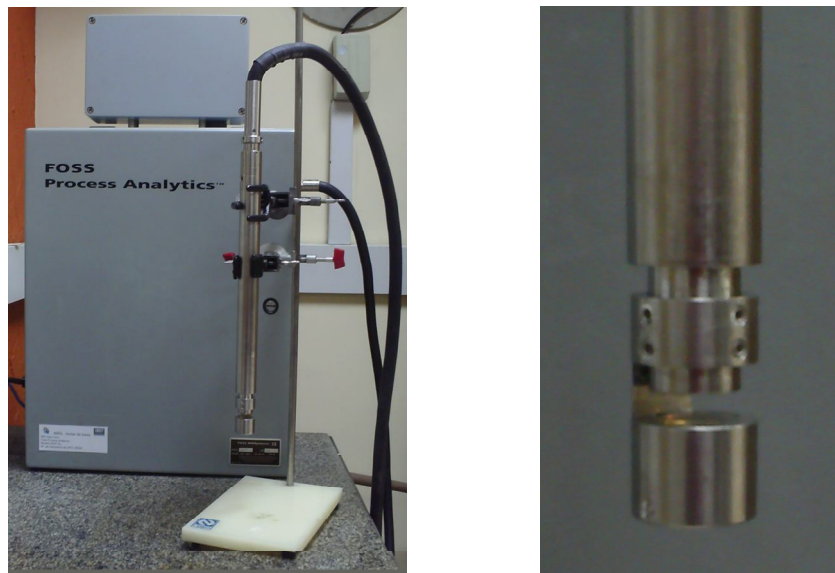


Figura 3.2: Foto do espectrofotômetro NIR (esquerda) e da sonda de transfectância (direita) utilizados para aquisição de espectros.

Trinta e duas varreduras foram feitas para cada medida efetuada e o valor médio era então disponibilizado na tela do computador. O tempo de aquisição de cada espectro era de aproximadamente 75 segundos e o intervalo de amostragem de cada espectro era de 105 segundos, totalizando os 3 minutos entre o início de cada amostragem. A comunicação do espectrofotômetro com o microcomputador (AMD Athlon 1,79 GHz, 256 Mb de RAM e 10 Gb de HD) foi feita com auxílio de saídas padrões (tipo RS232). O software Vision foi utilizado para permitir a manipulação dos espectros e a visualização dos dados na tela. A interface entre a sonda e o equipamento é feita por de

fibras ópticas, permitindo que o espectrômetro fique isolado do processo. O cabo de fibras ópticas tem 3 metros de comprimento e possui anéis concêntricos, com um feixe de fibras ópticas para iluminação (anel interno) e outro para coletar a radiação (anel externo). A radiação proveniente do feixe de iluminação é refletida pela ponta da sonda e retorna pelo feixe de coleta, passando duas vezes pela amostra, constituindo uma sonda de transfectância. A Figura 3.2 mostra o espectrofotômetro NIR e a sonda que foram utilizados neste trabalho.

3) Resultados e Discussões

A seguir serão discutidos os resultados obtidos nos testes iniciais de sensibilidade do espectrofotômetro NIR, quando usado em sistemas envolvendo MMA, PMMA, PS e PVC. São também apresentados os resultados obtidos nas reações de polimerização em suspensão.

3.1) Estudo Preliminar: Testes de Sensibilidade e Polimerizações em Suspensão

Apesar da simplicidade, estes testes iniciais foram de extrema importância para o trabalho, pois os resultados obtidos confirmaram a viabilidade da técnica proposta nesta tese e indicaram os caminhos a serem seguidos durante a realização dos demais experimentos.

3.1.1) Absorção dos Componentes do Sistema no Espectro NIR

Como passo inicial, foi feito um estudo a respeito das espécies envolvidas no sistema que se deseja controlar, de maneira a observar e entender seus comportamentos no espectro de absorção NIR. A Figura 3.3 mostra os espectros de absorção (2ª derivada) para o MMA, água, solução de peróxido de benzoíla (BPO) em MMA e solução de poli(álcool vinílico) (PVA) em água. Optou-se por adotar nos testes, as máximas concentrações utilizadas nas reações de polimerização em suspensão para as soluções de PVA e BPO, uma vez que estas condições acarretariam as maiores influências no espectro NIR (considerando a absorção desses componentes no espectro). Assim, as quantidades empregadas nos testes foram: 1,8g de PVA em 450g de água destilada (solução 4g/L) e 4g de BPO em 150g de MMA. Em função das diferentes

intensidades de absorção, optou-se por apresentar os espectros aos pares, para facilitar a comparação entre eles.

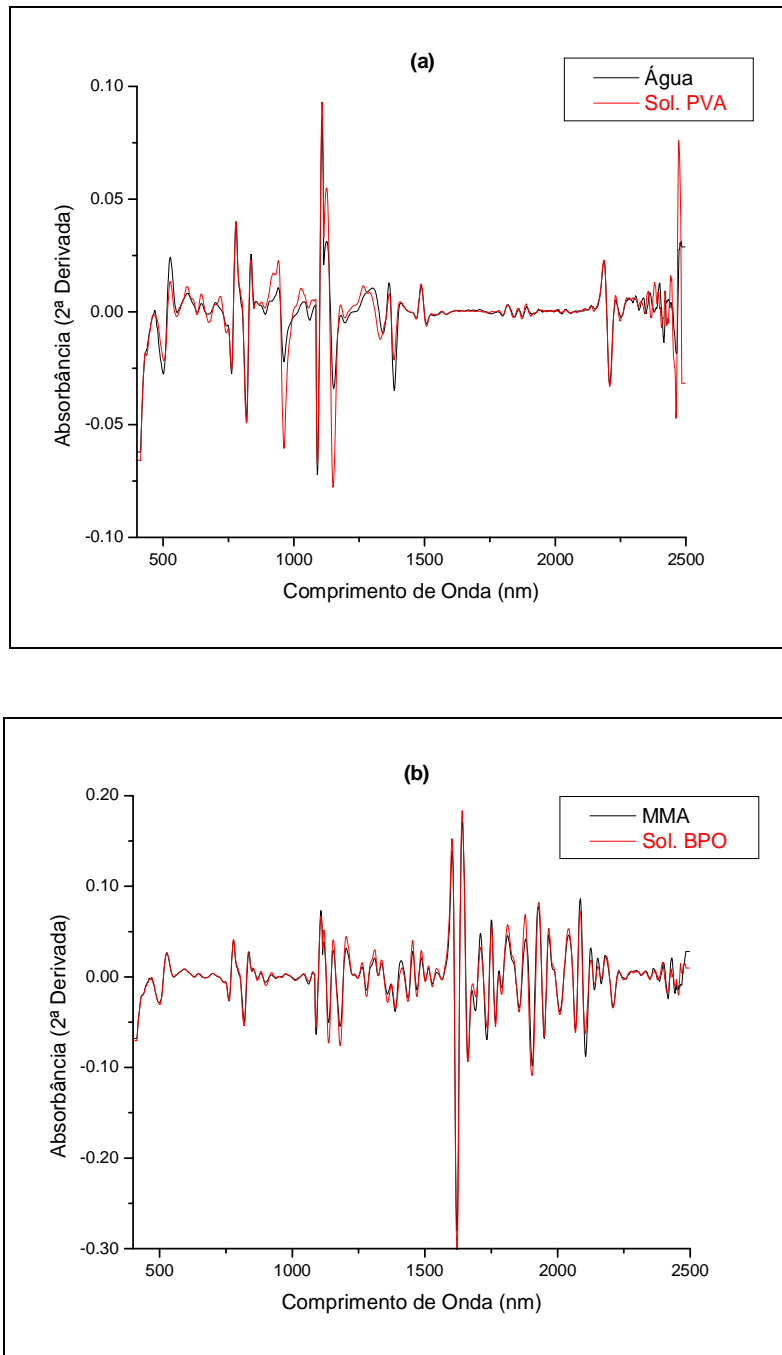


Figura 3.3: Espectros NIR (2ª derivada) da água e solução aquosa de PVA (a); MMA e solução de BPO em MMA (b); água e MMA (c).

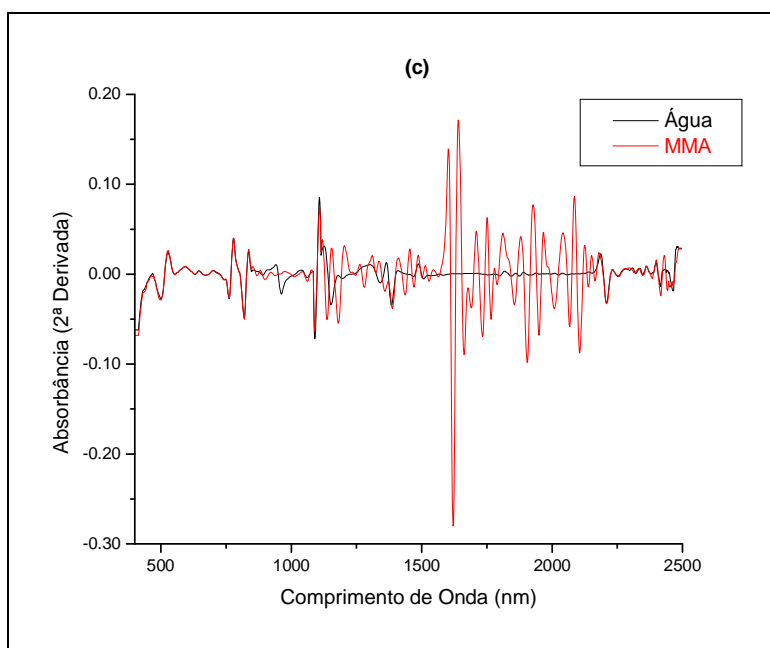


Figura 3.3: Continuação.

A análise das Figuras 3.3 (a,b) torna possível concluir que as quantidades usadas de PVA e BPO não alteram de maneira significativa os espectros de absorção NIR da água e do MMA, respectivamente. Cabe dizer que a presença do PVA altera mais o espectro da água do que a presença do BPO no MMA. Também foi feita uma comparação entre as absorções do MMA e da água no espectro NIR, conforme mostrado na Figura 3.3(c), que são os dois componentes principais e presentes em maior quantidade nas reações de polimerização em suspensão. É possível observar de maneira clara a predominância das bandas de absorção do MMA frente às dos demais componentes, principalmente na região compreendida entre 1400 e 2100 nm.

De acordo com SANTOS *et al.* (1998), a região do espectro correspondente a variações no tamanho de partícula de estireno em suspensão aquosa está compreendida entre 1500 e 1800 nm. Uma vez que o MMA absorve de maneira intensa e predominante frente aos demais componentes do sistema nesta região, esse é um indício de que o espectro NIR também pode apresentar sensibilidade a variações no tamanho de partícula do MMA em suspensão aquosa.

Com base nos resultados anteriores, é pertinente esperar que o espectro também seja sensível a variações na carga de MMA presente no sistema. A Figura 3.4 comprova de maneira inequívoca tal hipótese, deixando clara a importância de seguir uma receita padrão no que diz respeito à razão MMA/água em todas as reações de polimerização.

Essas mudanças são devidas simultaneamente ao aumento da carga relativa de MMA e às mudanças morfológicas das dispersões formadas.

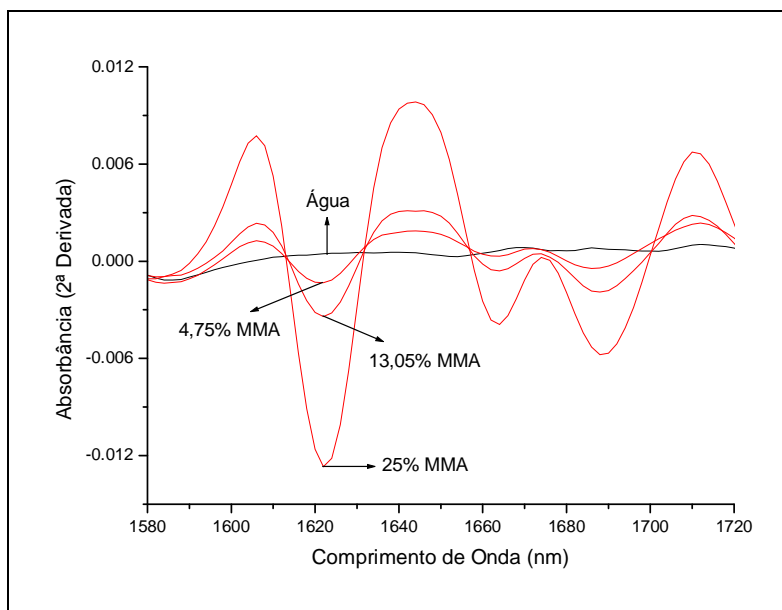


Figura 3.4: Espectros NIR (2ª derivada) de suspensões de MMA em água com diferentes cargas orgânicas, todas sob agitação de 1000 rpm.

Nas reações de polimerização realizadas neste trabalho foi empregada sempre uma carga orgânica de 25%, em relação à massa total da suspensão. Cargas similares foram usadas nos testes de sensibilidade do espectrofotômetro NIR ao tamanho da gota de MMA em suspensão aquosa, conforme será discutido na próxima seção.

3.1.2) Testes de Sensibilidade do Espectrofotômetro NIR ao Tamanho da Gota de MMA em Suspensão Aquosa

Os resultados discutidos até agora mostram de forma clara que o espectrofotômetro NIR é capaz de detectar facilmente a absorção referente ao MMA. Entretanto, para que a técnica ora proposta seja viável, é essencial que o equipamento seja capaz de captar variações associadas aos tamanhos das gotas do MMA suspensas em água. Assim, foram conduzidos testes envolvendo misturas de MMA e água nos quais a única variável manipulada foi a velocidade de agitação aplicada ao sistema. Foram utilizadas três diferentes cargas de MMA (as mesmas mostradas na Figura 3.4) e, para cada uma delas, a velocidade de agitação foi variada de 200 até 2200 rpm. Como

os resultados obtidos apresentaram a mesma tendência, optou-se por mostrar apenas o caso de 25% de MMA, que foi a quantidade padrão usada durante todo este trabalho. A Figura 3.5 ilustra os resultados obtidos nesse teste. É importante ressaltar ainda que os espectros do MMA puro e da suspensão agitada sob 200 rpm apresentaram absorções bastante elevadas; por isso, esses resultados foram omitidos na Figura 3.5(b), pois seria muito difícil a visualização e interpretação de todas as curvas em um mesmo gráfico, devido às diferentes escalas envolvidas.

Como a única variável manipulada foi a velocidade de agitação, que está diretamente relacionada ao tamanho da gota de MMA suspensa no meio, fica fácil concluir que o espectrofotômetro NIR é, de fato, sensível aos diferentes tamanhos das gotas de MMA. Esse resultado está de acordo com o estudo de SANTOS *et al.* (1998) para o caso do estireno, uma vez que as variações observadas nos espectros NIR em função das diferentes velocidades de agitação empregadas no teste ocorreram na mesma região do espectro (entre 1600 e 1800 nm).

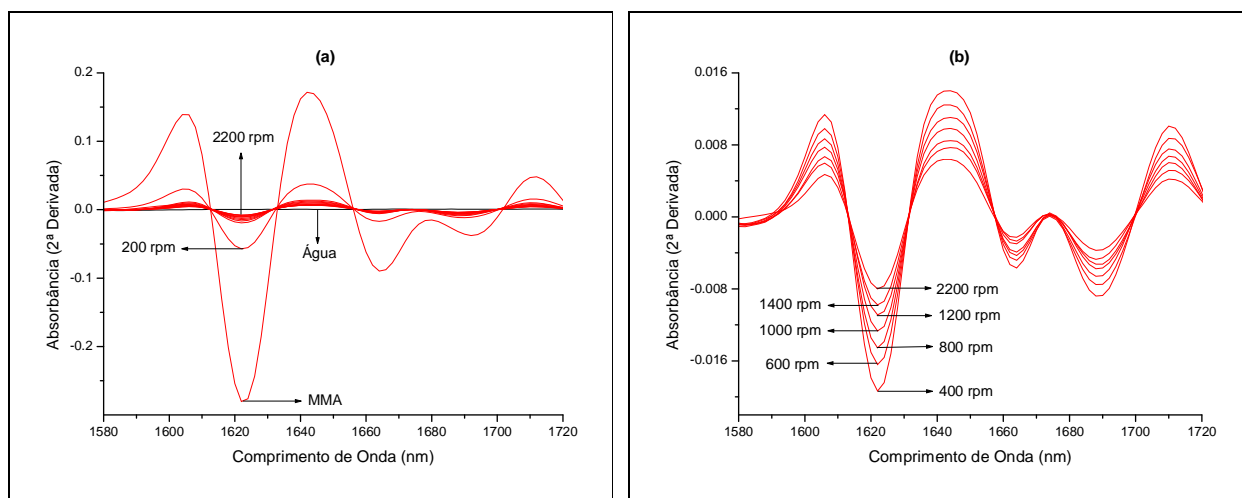


Figura 3.5: Espectros NIR (2ª derivada) do MMA puro e da suspensão de MMA em água (25% em massa) sob diferentes velocidades de agitação. Em (a) todos os espectros e em (b) ampliação de apenas alguns espectros.

Embora os resultados acima mostrem de maneira clara que o espectrofotômetro NIR é capaz de detectar diferenças nos tamanhos das gotas de MMA suspensas em água, é importante avaliar também suspensões de MMA em solução aquosa de PVA, uma vez que a presença do PVA na interface entre o MMA e a água certamente alteram os fenômenos ópticos que ocorrem na superfície das gotas. Levando em consideração os

resultados obtidos nos testes de MMA em água, foi escolhida apenas a carga orgânica de 25% para os testes de MMA em solução aquosa de PVA.

Embora tenham sido avaliadas duas concentrações diferentes de PVA (1 g/L e 3 g/L), serão apresentados apenas os resultados obtidos utilizando 3 g/L, uma vez que os resultados foram idênticos. A Figura 3.6 abaixo apresenta os espectros coletados em função das diferentes velocidades de agitação adotadas no experimento.

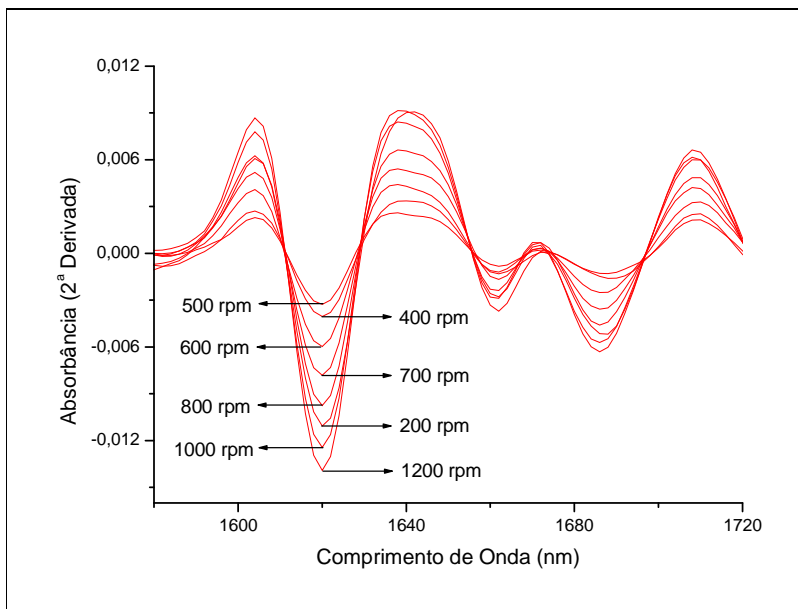


Figura 3.6: Espectros NIR (2ª derivada) da suspensão de MMA (25% em massa) em solução aquosa de PVA (3g/L) sob diferentes velocidades de agitação.

Analisando a Figura 3.6, é possível concluir que o perfil apresentado foi completamente diferente do perfil observado para o caso da suspensão do MMA em água (Figura 3.5). Embora em um primeiro momento seja observada a diminuição do sinal medido pelo espectrofotômetro NIR em função do aumento na velocidade de agitação (assim como foi observado na Figura 3.5 para o caso do teste em água), a partir de um determinado valor de velocidade de agitação, foi observada uma inversão na tendência espectral e o sinal medido pelo NIR passou a aumentar com o aumento da velocidade de agitação. Este resultado comprova a complexidade do sistema estudado, com vários fenômenos governando as ocorrências espectrais na região NIR, o que impossibilita uma conclusão inequívoca a respeito dos resultados obtidos nesses experimentos. Isso mostra que a presença do PVA provavelmente muda a morfologia da suspensão de MMA em água.

É interessante ressaltar o fato dos resultados obtidos para o caso da suspensão de MMA em soluções aquosas de PVA com diferentes concentrações terem sido idênticos. Admitindo que o sinal medido pelo espectrofotômetro NIR é extremamente sensível a variações nos tamanhos das gotas de MMA presentes no sistema, é possível concluir que a maior concentração de PVA não acarretou diminuição nos tamanhos das gotas de MMA. No entanto, sabe-se que em polimerizações em suspensão do MMA, o tamanho médio final das partículas obtidas é alterado significativamente em função da concentração de agente de suspensão utilizada. Dessa forma, é possível destacar que, em sistemas reacionais, o aumento na concentração de PVA resulta em diminuição no valor final dos tamanhos de partículas, principalmente em função da maior prevenção do fenômeno de coalescência.

Os resultados obtidos nos testes de sensibilidade mostram de maneira inequívoca que o espectrofotômetro NIR é capaz de detectar diferenças nos tamanhos de gotas de MMA suspensas em água, o que pode ser considerado como um forte indício da consistência e viabilidade da técnica proposta nesta tese, a respeito do uso da espectroscopia NIR para o monitoramento e controle em tempo real de reações de polimerização do MMA em suspensão.

Contudo, é importante ter em mente que os testes iniciais indicam que o problema é extremamente complexo, pois as ocorrências espectrais na região do NIR são governadas por vários fenômenos ópticos que se processam simultaneamente. Assim, o entendimento de todas as variáveis que compõe o sistema torna-se praticamente impossível. Deve-se, portanto, estudar a resposta direta do sistema em função de perturbações na entrada do mesmo.

3.1.3) Reações de Polimerização em Suspensão Monitoradas em Tempo Real através da Espectroscopia NIR: Resultados Preliminares

Nesta etapa inicial da pesquisa, foram realizadas 3 reações de polimerização em suspensão de MMA (reações 1 a 3 na Tabela 3.1), as quais foram monitoradas em tempo real, em linha e *in-situ* através da imersão da sonda do espectrofotômetro NIR no reator. Essas reações foram feitas com o objetivo de verificar a viabilidade e a eficiência da espectroscopia NIR para fins de monitoramento e controle de reações de polimerização do MMA em suspensão. Assim, algumas condições experimentais empregadas nessas reações foram variadas com o objetivo principal de obter bateladas

com diferentes valores para os tamanhos médios das partículas formadas e com diferentes dinâmicas, sob o ponto de vista da cinética da reação. Os resultados obtidos nessas reações, juntamente com os resultados obtidos nos testes de sensibilidade, já estão reportados na literatura (SANTOS JR *et al.*, 2011b). No entanto, seus principais resultados serão mostrados novamente nesta tese em função de sua importância e relevância como referência para os demais experimentos realizados nesta tese.

De maneira a permitir a comparação entre os polímeros, foi feita também uma reação de polimerização do estireno em suspensão (reação 14). Optou-se pelo estireno em função dos resultados obtidos anteriormente por SANTOS *et al.* (1998 e 2000), que mostraram de maneira clara que os espectros NIR coletados ao longo da reação são capazes de fornecer informações em tempo real sobre a evolução dos tamanhos médios de partículas presentes no sistema. Assim, essa reação servirá como referência para o estudo da polimerização do MMA em suspensão. Embora tenha sido designada como reação 14, os resultados obtidos na polimerização do estireno serão apresentados primeiro. Tal procedimento foi adotado apenas para possibilitar uma conveniente correlação entre as nomenclaturas dos PMMAs e de suas respectivas reações de polimerização (reação 1: PMMA 1, reação 2: PMMA 2, ..., reação 13: PMMA 13).

Os resultados obtidos na polimerização do estireno mostram três estágios distintos: os espectros coletados durante os primeiros 60 minutos oscilam um pouco; entre 60 e 180 minutos, os espectros variam de maneira ordenada; ou seja, apresentam uma tendência bem definida e a partir deste momento, apresentam-se praticamente constantes até o final das 4 horas de reação. A Figura 3.7 apresenta alguns dos espectros coletados durante este experimento, apenas para ilustrar esse comportamento. Foi escolhida a região compreendida entre 1580 e 1720 nm por ter sido esta a faixa onde foram observadas as maiores alterações espectrais.

Os resultados podem ser interpretados em termos da evolução das distribuições de tamanhos de partícula. Durante os instantes iniciais, os tamanhos médios oscilam por conta da intensa turbulência e altas taxas de quebraamento e coalescência. À medida que a reação avança, os tamanhos aumentam continuamente, principalmente em função da redução das taxas de quebraamento, provocada pelo aumento da viscosidade das gotas. Finalmente, os tamanhos se estabilizam quando o ponto de identificação de partícula (PIP) é atingido e os espectros deixam de variar.

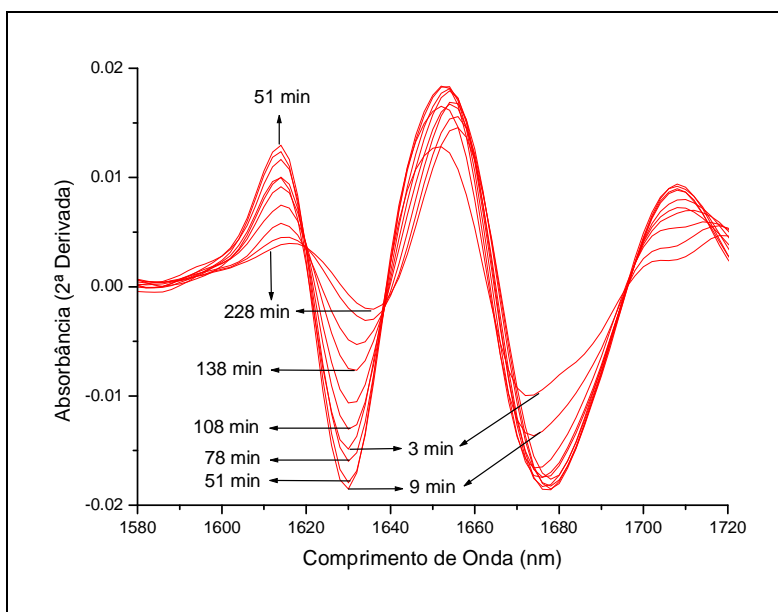


Figura 3.7: Espectros (2ª derivada) coletados durante a reação 14.

É importante ressaltar que SANTOS *et al.* (1998), no entanto, não atribuíram as mudanças observadas no espectro NIR ao longo da reação como sendo causadas pela evolução dos tamanhos das partículas. Baseados em um estudo preliminar, em que foi observado que o espectro das partículas de PS finais obtidas é muito similar àquele obtido para a suspensão original de estireno em solução aquosa de agente de suspensão, os autores admitiram que as distribuições de tamanhos de partículas não sofrem variações significativas ao longo da polimerização em suspensão do estireno. Assim, admite-se que as variações observadas nos espectros coletados ao longo da polimerização são causadas principalmente por variações na população de partículas que passam na janela de amostragem da sonda no momento em que o espectro é coletado.

Embora não tenha sido apresentado, durante a reação 14 também foram observadas algumas variações nos espectros medidos, de maneira aleatória, provavelmente em função de diferentes populações de partículas. Entretanto, foi possível observar de maneira clara a tendência mostrada na Figura 3.7. Apesar das divergências nas conclusões obtidas a partir da reação 14 e das conclusões reportadas por SANTOS *et al.* (1998), é importante enaltecer os resultados obtidos por estes autores, uma vez que o trabalho mostra de maneira clara que o espectrofotômetro NIR foi capaz de monitorar em linha e em tempo real os tamanhos médios das partículas de PS obtidas por polimerizações em suspensão, sendo, inclusive, pioneiro neste assunto.

Com relação à aplicação da espectroscopia NIR para o monitoramento e controle durante polimerizações em suspensão do MMA, foi feito um estudo preliminar visando a entender as características do processo e avaliar a viabilidade da técnica proposta. Serão apresentados e discutidos aqui apenas os principais resultados obtidos neste estudo (reações 1 a 3), que serviram para identificar as limitações da técnica e para mostrar alternativas nos caminhos a serem seguidos. Esses resultados também estão disponíveis na literatura (SANTOS JR *et al.*, 2011b).

No caso da polimerização em suspensão do MMA, de maneira a monitorar em tempo real a reação até o final com a sonda NIR *in situ*, foi observado que é fundamental o uso de um anti-incrustante na sonda. Nos casos em que não foi utilizado o anti-incrustante, o monitoramento foi possível apenas até a ocorrência do efeito gel da reação, momento em que a janela de amostragem foi completamente obstruída por material polimérico. Contudo, o estudo também concluiu que, a partir deste momento, os espectros obtidos mantinham-se constantes até o final da reação. É importante ressaltar que essa questão da aglomeração de material polimérico na sonda foi observada apenas para o caso da polimerização em suspensão do MMA. Estudos reportando a utilização de sonda NIR *in situ* durante polimerização em suspensão e emulsão de estireno (SANTOS *et al.*, 1998 e 2000, LENZI *et al.*, 2006), PVC (DE FARIA JR *et al.*, 2009, 2010a e 2010b) e copolimerização em suspensão de acetato de vinila e ácido acrílico (SILVA, 2002) não citam a necessidade de se utilizar um anti-incrustante na sonda.

As reações de polimerização em suspensão do MMA apresentaram um perfil espectral muito diferente daquele observado para o caso da polimerização do estireno. Nos primeiros instantes de reação, foi observada certa aleatoriedade nos espectros obtidos. Porém, após alguns minutos, é possível perceber que os espectros mantêm-se praticamente constantes. Passados aproximadamente 20-30 minutos, tempo que varia em função da cinética de cada reação, começam a se observar mudanças significativas nas intensidades de absorção dos picos na região compreendida entre 1500 e 1800 nm (inclusive com deslocamentos de alguns picos) até o momento em que o perfil espectral muda completamente e se mantém praticamente constante até o fim da reação. É importante observar que os sinais medidos para os espectros coletados após essa mudança apresentam valores de absorbância bem reduzidos. A Figura 3.8 ilustra esse comportamento para o caso da reação 12. Foram selecionados apenas alguns espectros, de maneira a facilitar a visualização e o entendimento das mudanças descritas acima.

Novamente escolheu-se a região do espectro entre 1580 e 1720 nm porque nesta região ocorrem de maneira predominante as mudanças espectrais durante a reação.

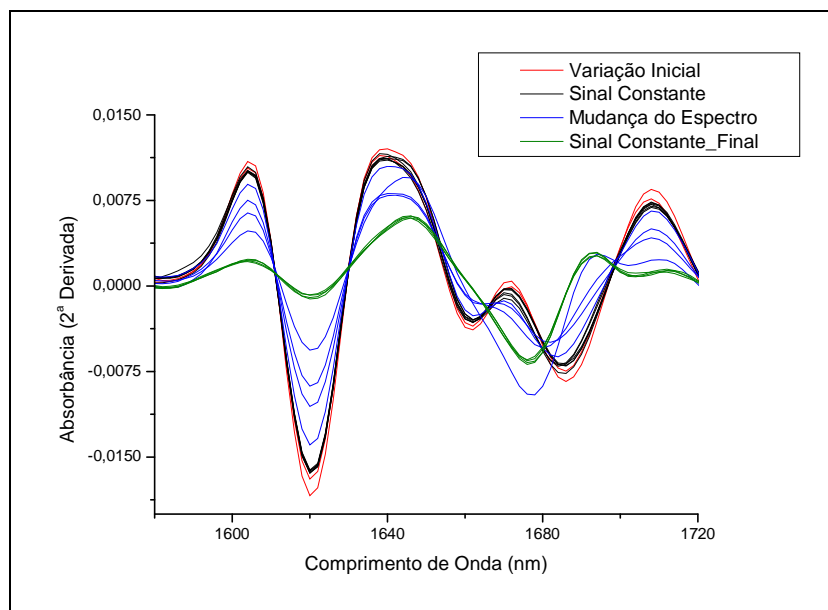


Figura 3.8: Espectros (2ª derivada) coletados durante a reação 12.

Levando em consideração os espectros NIR apresentados nas Figuras 3.6 e 3.7, é possível concluir que a polimerização do MMA em suspensão apresenta uma dinâmica muito diferente daquela apresentada pela polimerização do estireno, principalmente ao considerar a mudança brusca do perfil do espectro a partir de um determinado momento da reação. Adicionalmente, pode-se citar a grande tendência à aglomeração característica da polimerização do MMA em suspensão.

Como foi utilizado um reator de vidro nos experimentos, foi possível constatar visualmente que a grande aglomeração de partículas de PMMA durante a polimerização em suspensão é causada pela ocorrência do efeito gel característico da reação de polimerização do MMA. Uma vez que a mudança brusca no perfil espectral também ocorre neste momento da reação, é pertinente esperar que o espectro NIR seja bastante sensível a variações nos valores de conversão da reação. Assim, o principal objetivo das três primeiras reações de polimerização apresentadas na Tabela 3.1 foi obter *grades* de PMMA com diferentes tamanhos de partículas e obtidos através de reações com diferentes evoluções de conversão.

As Figuras 3.9 e 3.10 apresentam os espectros NIR coletados ao longo das reações 1 e 3, que foram realizadas sob diferentes temperaturas. Analisando esses

resultados e comparando os valores medidos para as conversões dessas reações (Tabela 3.3), é possível concluir que a grande mudança nas intensidades e nos perfis dos espectros a partir de dado momento da reação podem ser atribuídas principalmente à variação repentina (aumento) no valor da conversão da reação. A mudança repentina no perfil espectral ocorre no exato momento em que a conversão apresenta um “salto” no valor medido, em função do acentuado efeito gel relacionado à polimerização do MMA. Uma vez que o PMMA 3 foi obtido sob uma temperatura menor do que a temperatura de obtenção do PMMA 1 (Tabela 3.1), foi observado que a evolução mais lenta da conversão da reação 3 acarretou um atraso na mudança do perfil espectral dessa mesma reação, quando comparada à reação 1.

É importante ressaltar que as variações espectrais, embora causadas pelo aumento acentuado da conversão da reação, devem ser analisadas sob dois aspectos distintos. Pode-se dizer que a diminuição do sinal medido pelo espectrofotômetro NIR na região compreendida entre 1600 e 1640 nm contém informação direta a respeito da conversão de MMA, uma vez que o pico em 1620 -1623 nm é característico da absorção do primeiro sobretom associado à vibração de estiramento da dupla ligação presente no MMA ($2 \times \nu(CH_2=)$). Por outro lado, após a mudança do perfil espectral, acredita-se que o sinal medido contenha informações não apenas sobre os tamanhos das partículas, mas também sobre o teor de sólidos presentes no meio, conforme será discutido mais adiante.

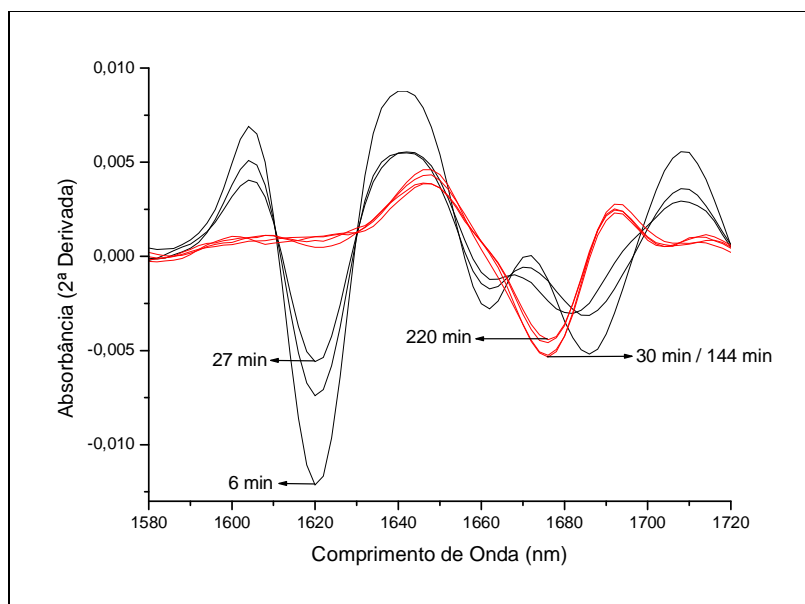


Figura 3.9: Espectros (2ª derivada) coletados durante a reação 1 (PMMA 1).

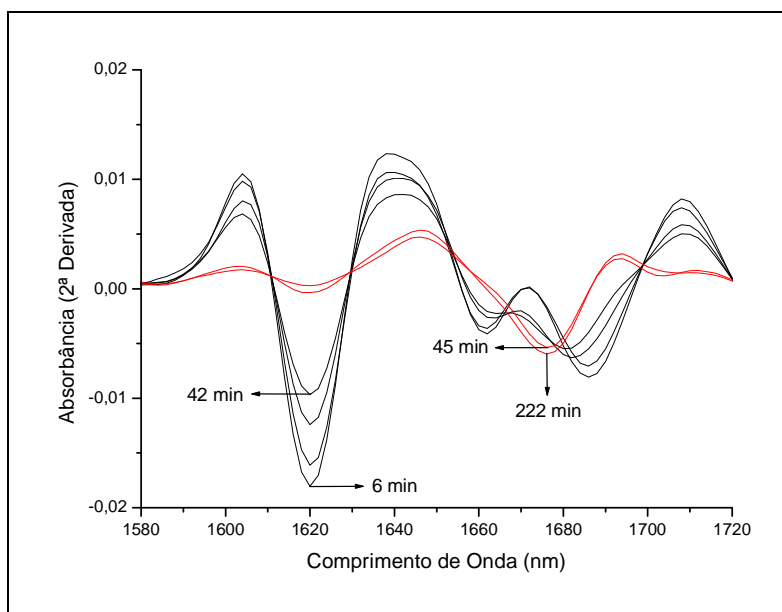


Figura 3.10: Espectros (2ª derivada) coletados durante a reação 3 (PMMA 3).

Tabela 3.3: Conversão em função do tempo das reações 1 e 3.

PMMA 1		PMMA 3	
Tempo (min)	Conversão (%)	Tempo (min)	Conversão (%)
5	10	10	17
10	19	30	37
25	40	40	45
30	84	45	86
240	93	240	90

Contudo, analisando as Figuras 3.9 e 3.11, é possível observar que o sinal medido pelo espectrofotômetro NIR, embora apresente grande sensibilidade à evolução da conversão da reação, também contém informações a respeito dos tamanhos de partículas formadas durante polimerizações em suspensão de MMA. As intensidades dos sinais medidos pelo espectrofotômetro NIR durante e ao final das reações 1 e 2, são bastante diferentes, de maneira que é possível admitir essas diferenças como sendo causadas principalmente pelos diferentes tamanhos de partículas obtidos nestas duas reações. Uma vez que as velocidades de agitação e quantidades de PVA empregadas nesses dois experimentos foram diferentes, é plausível esperar que as diferenças

observadas nas intensidades dos sinais medidos pelo espectrofotômetro NIR tenham sido causadas pelas diferenças nos tamanhos das partículas de PMMA formadas.

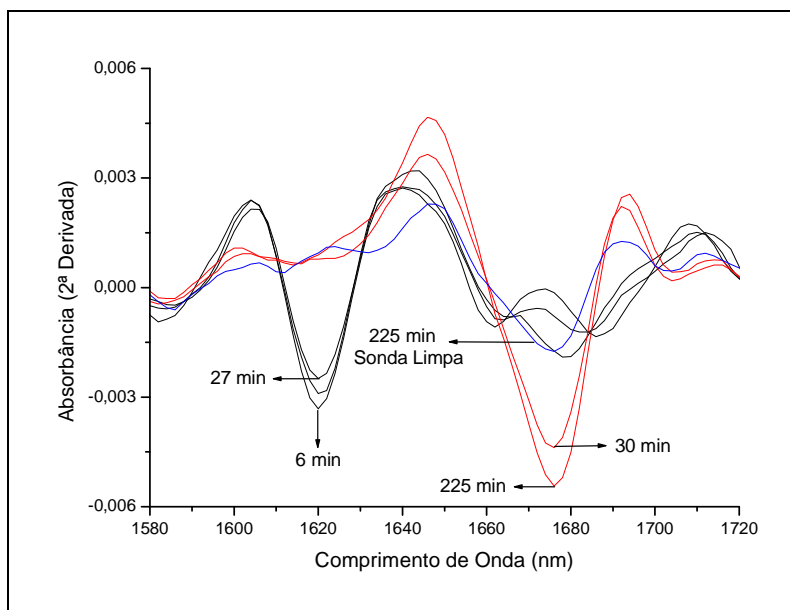


Figura 3.11: Espectros (2ª derivada) coletados durante a reação 2 (PMMA 2).

É importante ressaltar que ao fim da reação 2, foi verificado que a sonda do espectrofotômetro, embora tenha sido usado o anti-incrustante, encontrava-se obstruída por polímero. Porém, o entupimento foi causado por um bloco (aglomerado) de material polimérico que ficou “preso” na janela de amostragem e não por material efetivamente grudado nela, como foi observado nas reações em que não foi usado anti-incrustante na sonda. O bloco de polímero foi, então, removido com um bastão de vidro e a sonda foi novamente colocada dentro do reator. A agitação foi religada e após alguns minutos um novo espectro foi coletado. A intensidade do sinal medido para esse novo espectro foi completamente diferente, conforme mostrado na Figura 3.11

A Figura 3.12 apresenta apenas os espectros coletados ao final das reações 1 e 2, sendo possível observar diferentes intensidades para os sinais medidos pelo espectrofotômetro NIR. Uma vez que os tamanhos das partículas formadas nessas duas reações são completamente diferentes (Figura 3.13), parece haver uma relação entre o sinal medido pelo NIR e o tamanho médio de partícula do PMMA formada em suspensão. Porém, para uma conclusão definitiva e inequívoca sobre essa questão, é necessário um estudo mais aprofundado, conforme será mostrado nos testes de

sensibilidade do espectrofotômetro NIR aos tamanhos das partículas já formadas de PMMA.

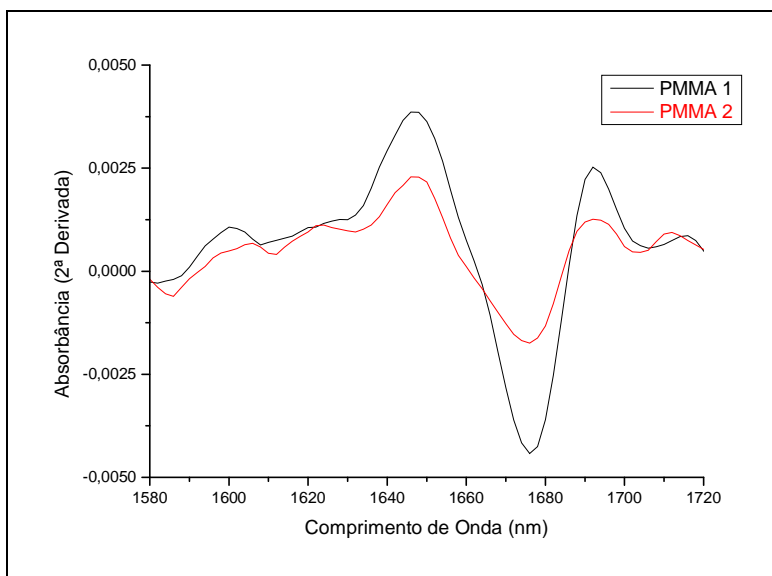


Figura 3.12: Espectros (2ª derivada) coletados ao final das reações 1 e 2.

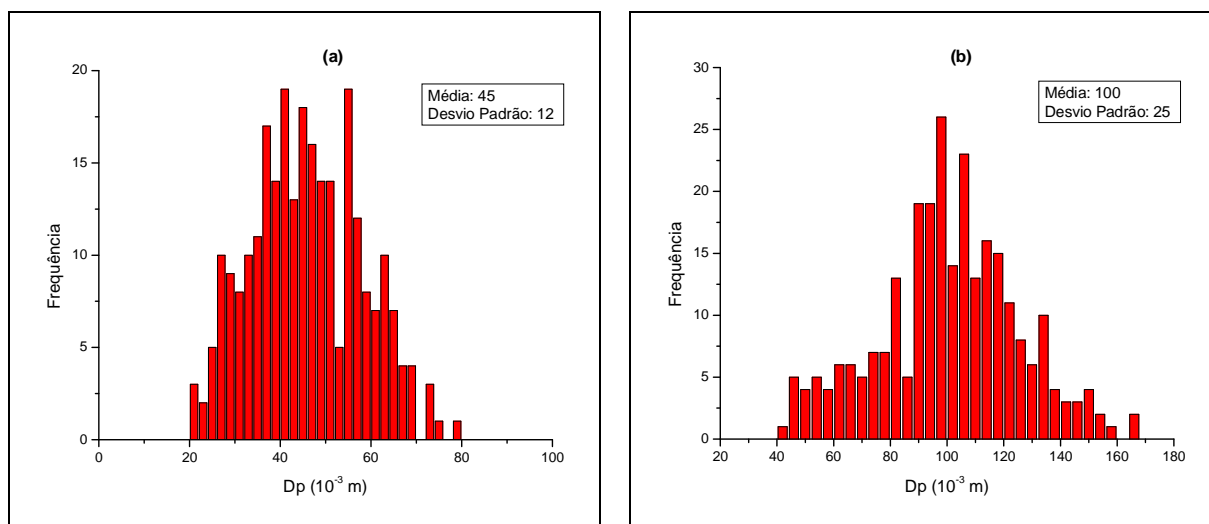


Figura 3.13: Distribuição de tamanho de partícula do PMMA 1 (a) e do PMMA 2 (b) (carga final da batelada, após lavagem).

A Tabela 3.4 apresenta a evolução dos tamanhos médios de partículas durante a reação 1. É importante ressaltar que os valores medidos referem-se às partículas secas e livres de monômero residual. Conforme esperado, para valores de conversão acima de 80% (obtidos após a mudança no espectro) não ocorrem mais variações relevantes nos

tamanhos das partículas, evidenciando que, para o caso da polimerização do MMA em suspensão, qualquer ação de controle deverá ser realizada nos instantes iniciais da reação.

Tabela 3.4: Evolução dos tamanhos médios de partículas durante a reação 1.

Tempo (min)	Dp ± DP (µm)
5	19 ± 7
10	28 ± 8
25	58 ± 18
30	50 ± 11
240	45 ± 12

- DP: desvio padrão.

Portanto, para a implementação de uma estratégia de controle, faz-se necessário construir uma curva de calibração correlacionando o sinal medido pelo espectrofotômetro NIR nos instantes iniciais da polimerização com os valores de tamanhos de partículas que se desejam obter ao final da batelada (carga final, após lavagem e secagem). Uma idéia bastante plausível seria usar os espectros coletados no intervalo de tempo em que eles se apresentam praticamente constantes. Esse intervalo de tempo normalmente ocorre entre os primeiros 5 a 15 minutos da polimerização. No entanto, é importante ressaltar que esse tempo pode variar em função da cinética da reação, assim como o intervalo no qual o sinal medido pelo espectrofotômetro NIR permanece praticamente constante.

Por tudo isso, é possível concluir que, embora os resultados iniciais indiquem que o sinal medido pelo espectrofotômetro NIR contém informações a respeito dos tamanhos de partículas durante polimerizações em suspensão do MMA, é importante ter em mente que existem limitações inerentes ao próprio sistema reacional que podem comprometer a eficácia de qualquer estratégia de controle implementada em tempo real.

3.1.4) Testes de Sensibilidade do Espectrofotômetro NIR ao Tamanho da Partícula de Polímero

Os resultados mostrados até agora indicam de maneira clara que o espectro de absorção NIR é sensível aos diferentes tamanhos de gota do MMA em suspensão aquosa, estejam estas gotas apenas suspensas em água ou sob polimerização em suspensão. Com relação aos tamanhos de partículas de PMMA suspensas em água, os espectros medidos ao final das reações também apresentaram diferenças nas intensidades dos sinais medidos, que foram atribuídas aos diferentes valores médios dos tamanhos das partículas analisadas. Contudo, outro teste também deve ser feito, para verificar se o espectrofotômetro NIR é, de fato, capaz de captar diferenças de tamanhos em partículas já formadas de polímero. É importante ressaltar que, a despeito de sua simplicidade, o resultado deste estudo pode representar uma informação de grande utilidade e que ainda não se encontra disponível na literatura.

Para realização destes testes, foram utilizados dois diferentes tamanhos médios de partículas de três polímeros diferentes (PMMA, PS e PVC), todos preparados por polimerização em suspensão. As Figuras 3.14 a 3.16 mostram as distribuições dos tamanhos das partículas desses polímeros usados no teste.

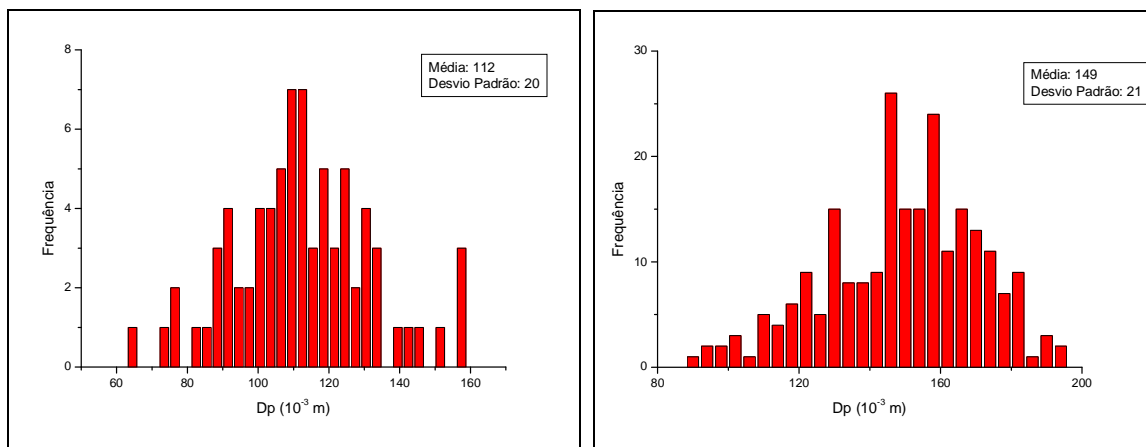


Figura 3.14: Distribuição dos tamanhos de partículas de PVC: partículas menores (esquerda) e partículas maiores (direita).

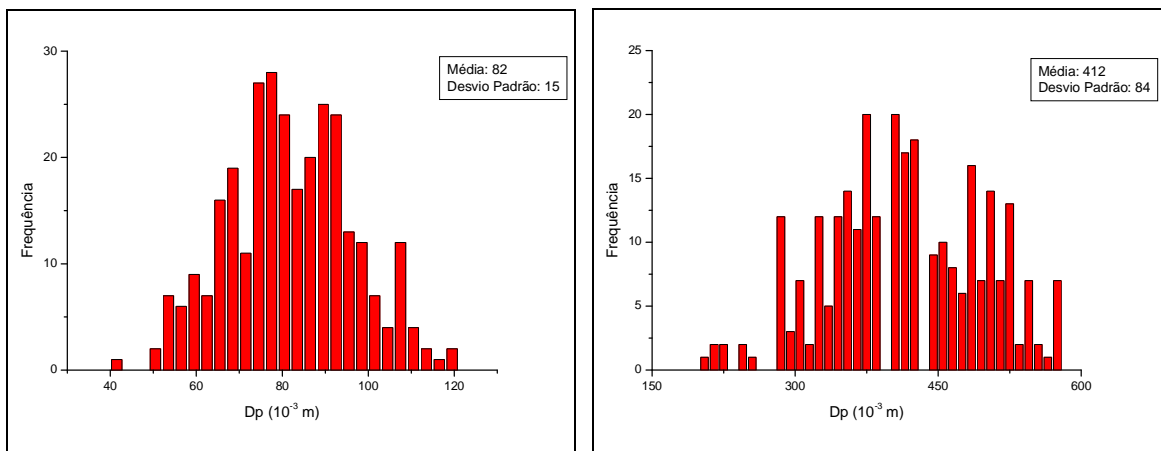


Figura 3.15: Distribuição dos tamanhos de partículas de PS: partículas menores (esquerda) e partículas maiores (direita).

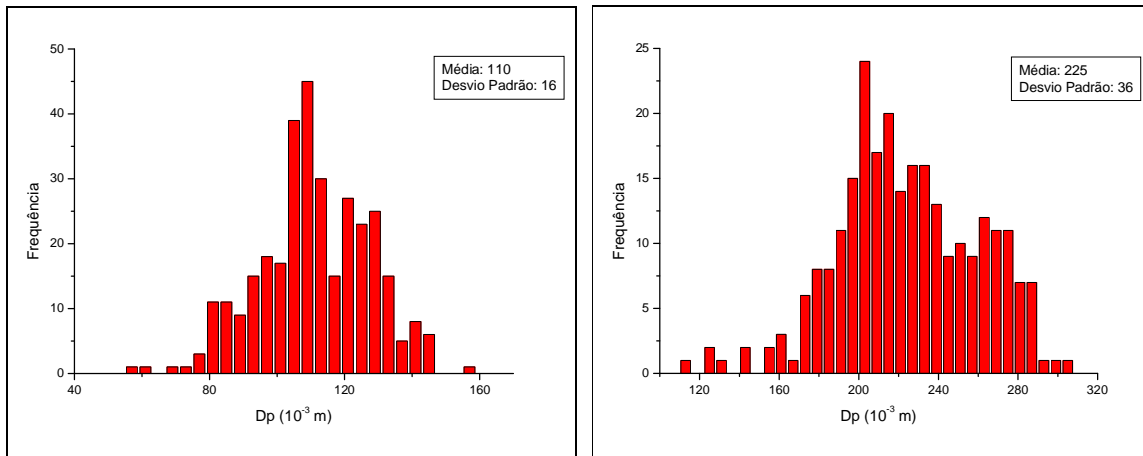


Figura 3.16: Distribuição dos tamanhos de partículas de PMMA: partículas menores (esquerda) e partículas maiores (direita).

Infelizmente não foi possível obter os mesmos perfis de distribuição para os diferentes polímeros, principalmente no caso das partículas maiores. Isso seria interessante para possibilitar uma comparação mais homogênea dos espectros obtidos. Porém, no caso das partículas menores, apenas o PS apresentou uma distribuição de tamanhos diferente das distribuições obtidas para o PMMA e para o PVC, possibilitando então a comparação qualitativa direta entre os 3 espectros (Figura 3.17). É possível verificar que o PVC é o polímero que apresenta as absorções mais diferenciadas, enquanto o PMMA e o PS apresentam absorções bem similares.

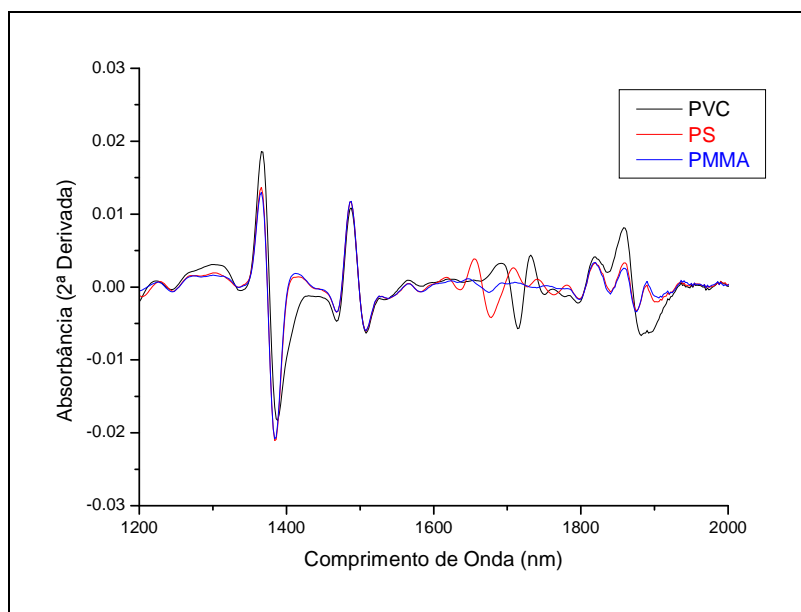


Figura 3.17: Espectro NIR (2ª derivada) das partículas menores de PVC, PS e PMMA em suspensão aquosa com carga de 10%.

Para verificar as diferenças espectrais provenientes dos diferentes tamanhos de partículas, os espectros NIR obtidos para os dois tamanhos de partículas para cada polímero serão mostrados separadamente, a seguir.

Analisando a Figura 3.18, é possível concluir que o espectro NIR não apresentou diferenças significativas em função dos dois diferentes tamanhos médios de partículas do PVC, uma vez que as bandas de absorção apresentaram-se muito similares. Contudo, FARIA JR *et al.* (2009, 2010a e 2010b) mostraram que é possível monitorar, além de outras variáveis, o tamanho médio das partículas de PVC e suas distribuições de tamanhos em tempo real durante a polimerização em suspensão utilizando espectroscopia NIR. Entretanto, é importante considerar que no caso do PVC, as duas distribuições de tamanhos de partículas usadas e, principalmente seus valores médios, eram bem próximos, o que pode explicar o fato do espectrofotômetro NIR não ter sido capaz de captar diferenças significativas.

Para o caso do PS, foi possível avaliar dois tamanhos médios de partículas bem distintos, apresentando distribuições completamente diferentes. A Figura 3.19 apresenta os espectros NIR obtidos para cada uma delas. Percebe-se de forma clara que o sinal medido pelo espectrofotômetro mostrou-se sensível às variações de tamanhos de partículas, sendo este sinal, em geral, menor para o caso das partículas maiores.

É interessante observar também que as bandas compreendidas entre 1600 e 1700 nm foram identificadas por SANTOS *et al.* (1998) como sendo uma resposta do espectrofotômetro NIR ao tamanho de partícula do meio e também aparecem durante a reação de polimerização em suspensão do estireno, conforme foi mostrado na Figura 3.7. Por esta razão, pode-se concluir que o espectrofotômetro é, de fato, sensível também aos diferentes tamanhos de partículas já formadas de PS.

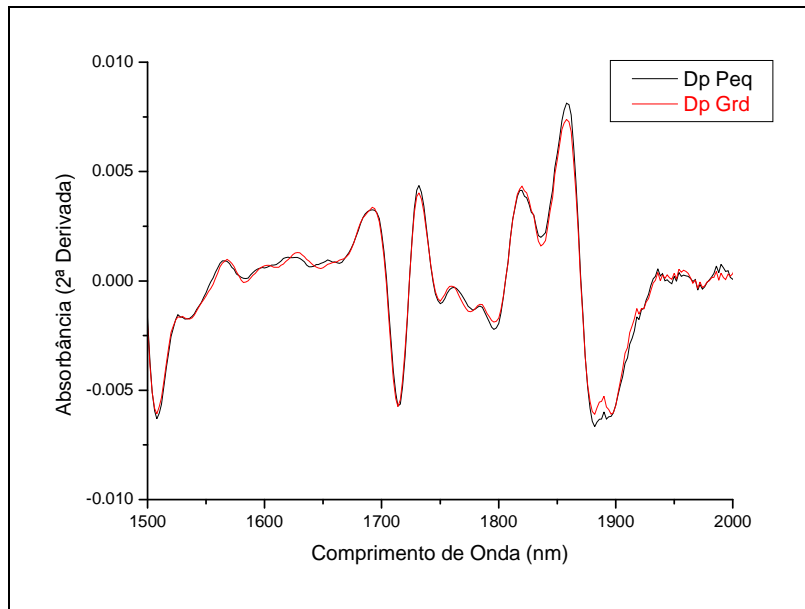


Figura 3.18: Espectro NIR (2ª derivada) das partículas de PVC em suspensão aquosa.

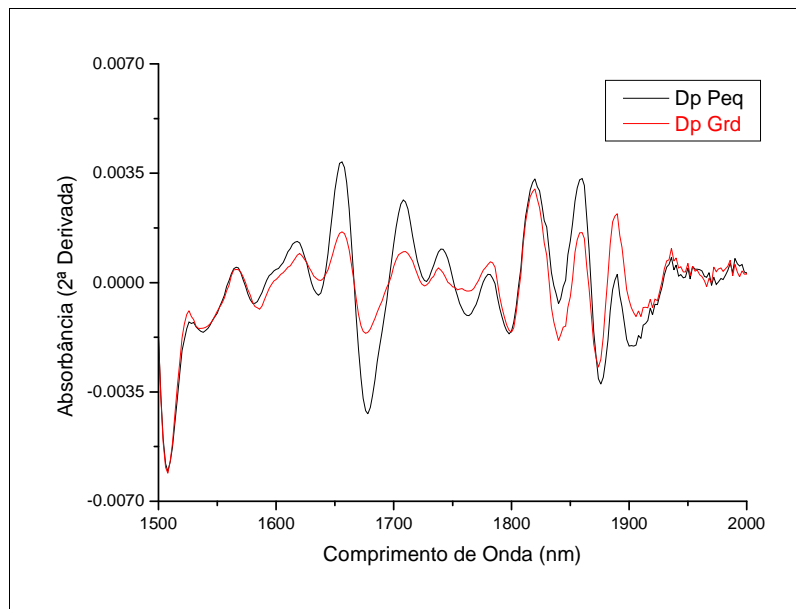


Figura 3.19: Espectro NIR (2ª derivada) das partículas de PS em suspensão aquosa.

Por fim, foram analisadas as partículas de PMMA em suspensão aquosa, conforme mostrado na Figura 3.20. Percebe-se que o sinal medido pelo espectrofotômetro sofre pequenas variações, principalmente na faixa compreendida entre 1800 e 1900 nm. Essa variação não é tão intensa como no caso do PS, porém, é importante considerar que as diferenças entre os tamanhos das partículas usadas no teste são mais tênues para o caso do PMMA.

É importante notar que a região compreendida entre 1600 e 1700 nm não apresentou diferenças significativas. Conforme mostrado anteriormente, a banda de absorção presente nesta faixa do espectro aparece durante a reação de polimerização do MMA em suspensão (após a virada do espectro) e foi mostrado que o sinal medido pelo espectrofotômetro indicou diferenças que poderiam ser provenientes de diferentes tamanhos de partículas (Figura 3.12).

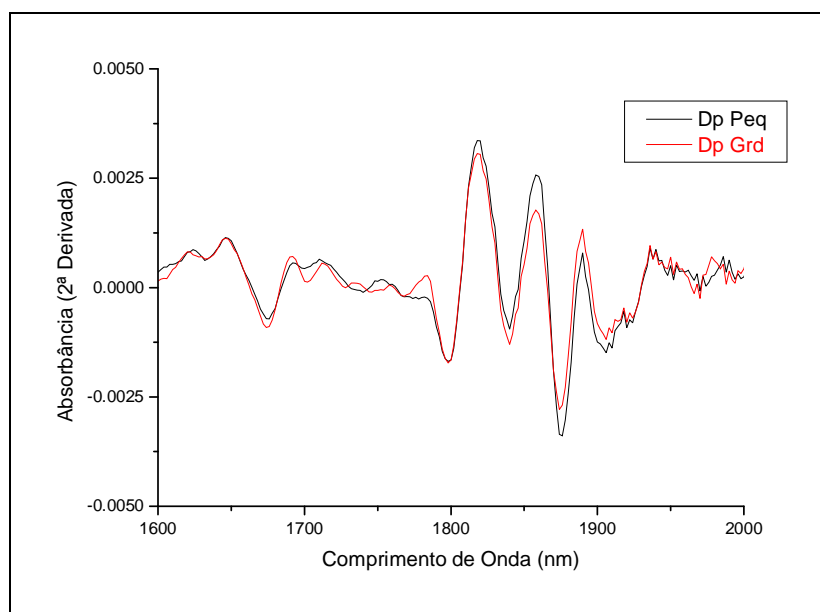


Figura 3.20: Espectro NIR (2ª derivada) das partículas de PMMA em suspensão aquosa.

Entretanto, foi observado que ao final das reações de polimerização em suspensão do MMA realizadas, boa parte da carga de sólidos encontrava-se aglomerada e aderida nas paredes do reator, sonda do NIR, haste de agitação e impelidor. Logo, é importante considerar que as diferenças observadas nos espectros finais das reações 1 e 2 (Figura 3.12) podem ter sido causadas por dois motivos: diferentes cargas de sólidos em suspensão e/ou diferentes tamanhos de partículas.

Com o objetivo de entender as variações observadas no sinal medido pelo espectrofotômetro NIR, foram realizados novos testes de sensibilidade do equipamento ao tamanho de partícula de PMMA. Foram usados os polímeros finais obtidos nas reações 7 e 9. Porém, desta vez, os pós não foram separados em peneiras, para possibilitar a realização do teste com uma carga de sólidos maior. Assim, foram realizadas 4 novas medidas com o espectrofotômetro NIR: PMMA 7 (Dp médio de 69,3 μm) com 10% e 25% e PMMA 9 (Dp médio de 35 μm) também com 10% e 25%, todos baseados na massa de água.

A Figura 3.21 mostra os resultados obtidos nesses novos experimentos. É possível concluir que o espectrofotômetro NIR é, de fato, capaz de detectar diferenças nos tamanhos de partículas já formadas de PMMA. Além disso, conforme esperado, também é sensível a diferentes cargas de sólidos em suspensão.

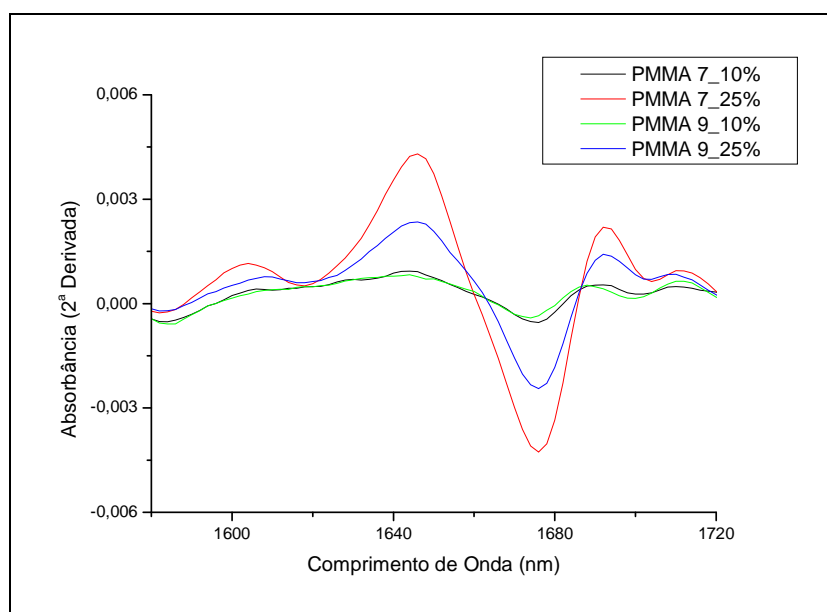


Figura 3.21: NIR (2ª derivada) das partículas do PMMA 7 e PMMA 9 em suspensão aquosa.

É importante observar que com apenas 10% de sólidos em suspensão, o sinal medido é extremamente ruidoso e não mostra diferenças significativas para diferentes valores médios de tamanhos de partículas. Porém, com 25% de partículas em suspensão, foi possível observar de maneira clara as diferenças provenientes dos diferentes Dp`s utilizados.

É interessante notar que, ao contrário do que foi observado para os espectros coletados ao final das reações 1 e 2 (Figura 3.12), o PMMA 7 (maior Dp) apresentou sinal com maior intensidade, quando comparado ao PMMA 9 (menor Dp). Todavia, é importante considerar que existem diferenças relevantes entre os dois sistemas. A comparação entre os PMMAs 1 e 2 foi feita ao final das respectivas reações, enquanto a comparação entre os PMMAs 7 e 9 foi feita a partir das partículas secas e livres de monômero residual. Desta forma, para uma correta comparação entre os PMMAs 1 e 2, outros fatores deveriam ser levados em consideração, como a presença de aglomerados de partículas e a presença de monômero residual, o que pode gerar diferentes cargas orgânicas nos sistemas.

A despeito dessas diferenças, foi possível concluir que o espectrofotômetro NIR é capaz de detectar diferenças nos tamanhos de partículas de PMMA já formadas; porém, essas diferenças apenas são observadas de maneira clara para maiores concentrações de sólidos em suspensão, o que explica o motivo pelo qual não foram observadas diferenças no sinal medido pelo NIR na Figura 3.20.

A partir dos resultados obtidos nos testes de sensibilidade, percebe-se claramente que os polímeros estudados (PMMA, PS e PVC) apresentam comportamentos distintos medidos em termos de seus espectros de absorção NIR. Vale ressaltar que no caso do PS foi possível observar de maneira mais clara as diferenças de tamanho de partículas já formadas, enquanto no caso do PVC talvez não tenha sido possível detectar tais diferenças em função da grande proximidade das distribuições de tamanhos de partículas utilizadas e/ou da pequena carga de sólidos usadas.

Contudo, foi provada a existência de uma grande diferença entre o PMMA e PS, uma vez que ficou claro que, diferentemente do caso do PS, o espectrofotômetro não é capaz de captar diferenças de tamanhos de partículas já formadas de PMMA em suspensão aquosa na mesma região em que detecta diferenças nos tamanhos das gotas de MMA suspensas em água. Outro fato interessante é a grande diferença existente nas intensidades dos sinais medidos para os dois polímeros, onde o PS apresenta absorção muito mais intensa, de maneira que com apenas 10% de partículas em suspensão já foi possível obter um sinal no NIR com bandas muito bem definidas.

A despeito das diferenças nas cargas orgânicas (monômero ou partículas de polímeros já formadas) utilizadas nos testes de sensibilidade e reações de polimerização, foi possível concluir também que o espectro NIR responde de maneira diferente à presença do monômero ou do respectivo polímero, no que diz respeito às intensidades

dos sinais medidos e à definição das bandas de absorção. Foi observado (no caso do PMMA e do PS) que o sinal proveniente do monômero é muito mais intenso e bem definido, quando comparado ao respectivo polímero, sendo que essa mudança é mais pronunciada para o caso do PMMA.

A partir dos resultados apresentados, foi possível concluir que o sistema de polimerização do MMA em suspensão apresenta algumas desvantagens quando comparado à polimerização do estireno, principalmente no que diz respeito a problemas de incrustação e entupimento do caminho óptico da sonda do espectrofotômetro. Adicionalmente, pode-se citar a grande diferença nas taxas de polimerização do MMA e estireno, devido ao efeito gel mais intenso associado ao MMA.

Por tudo o que foi apresentado, é possível concluir que, para o caso da polimerização em suspensão do MMA, qualquer ação de controle deverá ser tomada nos instantes iniciais da polimerização, antes da ocorrência do efeito gel, visto que a partir deste momento o sistema não responderá mais a nenhuma ação adotada. Assim, foi proposta a idéia de correlacionar o sinal do NIR nos instantes iniciais da polimerização com o tamanho médio final das partículas de PMMA obtidas.

3.2) Aplicação da Espectroscopia NIR para Monitoramento e Controle de Polimerizações em Suspensão de MMA: Calibração e Validação da Técnica

Na construção da curva de calibração, a melhor alternativa encontrada foi adotar os espectros coletados nos momentos iniciais da polimerização do MMA em suspensão, quando praticamente não há variação no sinal medido pelo espectrofotômetro NIR. Na prática, a idéia representa fazer inferências no sinal do NIR em função do valor desejado de tamanho médio de partículas que se deseja obter no final do processo. É importante ter em mente que essa estratégia se fez necessária devido às limitações inerentes ao próprio sistema reacional estudado. Ou seja, de nada adiantaria construir uma curva de calibração relacionando o sinal do NIR medido ao final de cada batelada com o tamanho médio de partículas obtidas, uma vez que seria impossível implementar qualquer estratégia de controle nessas condições.

Assim, dando continuidade à pesquisa, foram realizadas 9 reações de polimerização em suspensão do MMA empregando diferentes velocidades de agitação e diferentes quantidades de agente de suspensão (Tabela 3.1, reações 4 a 12) visando a obter bateladas com diferentes tamanhos médios de partículas de PMMA.

A Figura 3.22 apresenta os espectros escolhidos para a construção da curva de calibração. É importante ressaltar que, para construção da curva, foi adotado o sinal do NIR medido para o comprimento de onda de 1620 nm, por terem sido neste comprimento observadas de maneira clara todas as ocorrências espectrais (variações) ao longo da reação de polimerização em suspensão do MMA. Embora este comprimento de onda esteja diretamente relacionado ao consumo de MMA durante a polimerização, conforme discutido anteriormente, optou-se por escolher essa faixa do espectro por terem sido observadas também neste comprimento de onda as maiores mudanças em função de diferentes tamanhos de gota do MMA em suspensão aquosa.

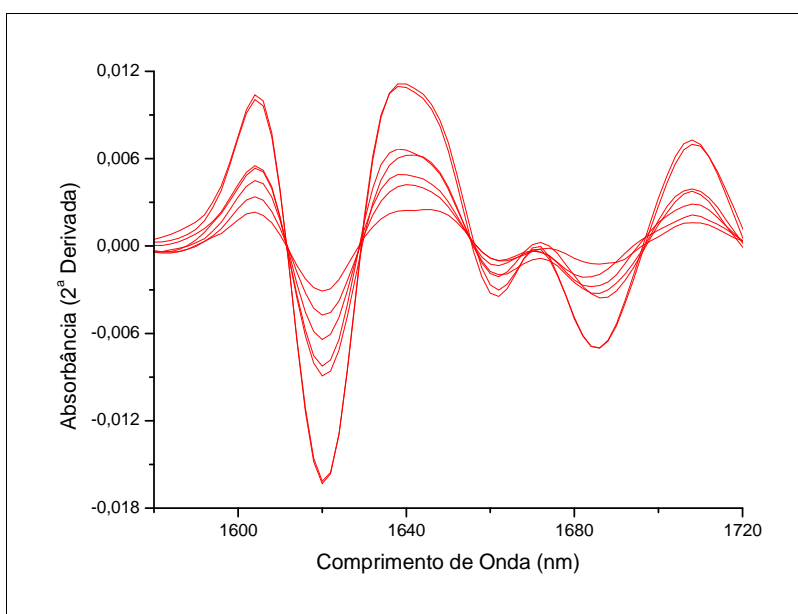


Figura 3.22: Espectros utilizados na construção da curva de calibração.

A Tabela 3.5 apresenta os valores médios das distribuições de tamanhos de partículas e os valores das massas molares obtidos para cada uma dessas reações. Analisando os resultados da Tabela 3.5, é possível observar que os valores de massas molares e índices de polidispersão apresentaram variações significativas, o que, a princípio, não era esperado, uma vez que todas essas reações foram realizadas com a mesma razão monômero/iniciador e sob a mesma temperatura. Apesar disso, os resultados mostram de maneira clara que, para os três grupos de reações (feitas a partir de três diferentes quantidades de PVA) existe uma tendência de diminuição do valor da massa molar com o aumento da velocidade de agitação, indicando que o maior contato entre o MMA e o PVA (devido à maior área superficial da fase orgânica obtida para

maiores valores de velocidade de agitação) interfere de alguma maneira na massa molar do polímero formado. Esse aspecto da reação tem sido negligenciado em estudos realizados na literatura e possivelmente está relacionado ao enxerto de moléculas de PVA às cadeias de PMMA por transferência para o PVA.

Tabel 3.5: Massa molar ponderal média (M_w) e tamanho médio de partícula (D_p) dos PMMAs 4 a 12.

Reação	Sol. PVA (g/L)	Agitação (rpm)	$D_p \pm DP$ (μm)	M_w (Da)	IP
PMMA 4	0,5	600	$122,4 \pm 79,5$	611.000	3,43
PMMA 5	0,5	600	$169,8 \pm 87,8$	500.000	4,23
PMMA 6	0,5	600	$89,7 \pm 51,1$	478.000	4,06
PMMA 7	2	900	$69,3 \pm 18,2$	608.000	3,22
PMMA 8	2	900	$45,2 \pm 13,7$	521.000	3,81
PMMA 9	2	900	$35 \pm 31,6$	411.000	4,03
PMMA 10	4	1200	$65,4 \pm 18,5$	528.000	4,46
PMMA 11	4	1200	$40,8 \pm 13,3$	501.000	3,19
PMMA 12	4	1200	$27,7 \pm 14$	455.000	3,10

Os resultados das conversões obtidas nessas reações (Figuras 3.23 a 3.25) também apontam para a existência de alguma influência do PVA durante a polimerização em suspensão do MMA. É possível observar que as conversões conduzidas sob maiores valores de velocidade de agitação apresentaram algum atraso durante o curso da polimerização, reforçando a idéia de que o PVA participa ativamente da reação.

Uma possível explicação pode ser baseada na possibilidade de formação de blocos de polímero graftizado, efeito que pode ser observado de maneira mais clara em reações de polimerização em emulsão e miniemulsão (OKAYA *et al.*, 1999; KIM *et al.*, 2004). Embora os autores não tenham relatado influência do PVA nas massas molares e conversões das reações, é possível esperar a ocorrência de transferência de cadeia para o PVA durante a polimerização, o que poderia explicar as variações nos valores de massa molar e conversão observadas nas reações 4 a 9.

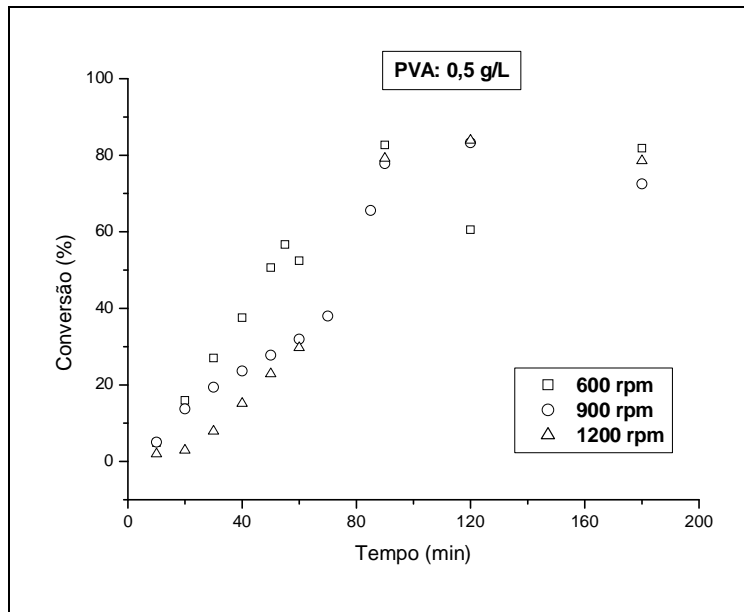


Figura 3.23: Evolução das conversões ao longo das reações 4, 5 e 6.

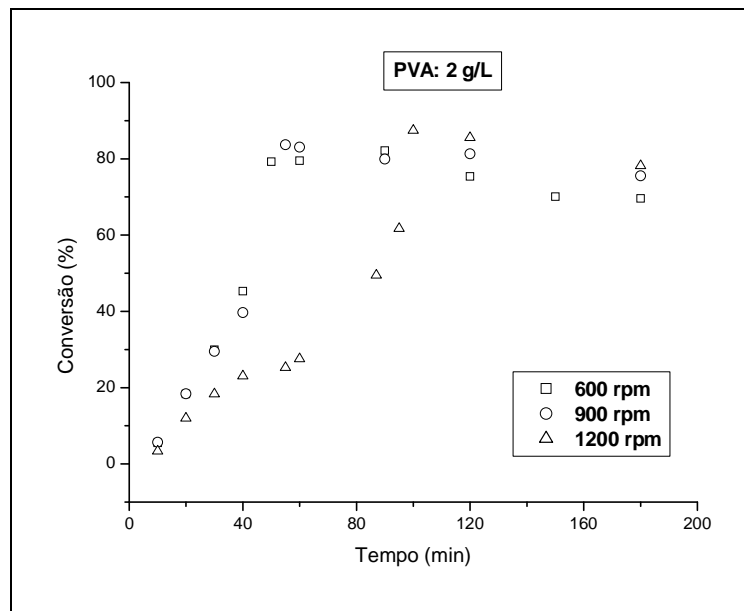


Figura 3.24: Evolução das conversões ao longo das reações 7, 8 e 9.

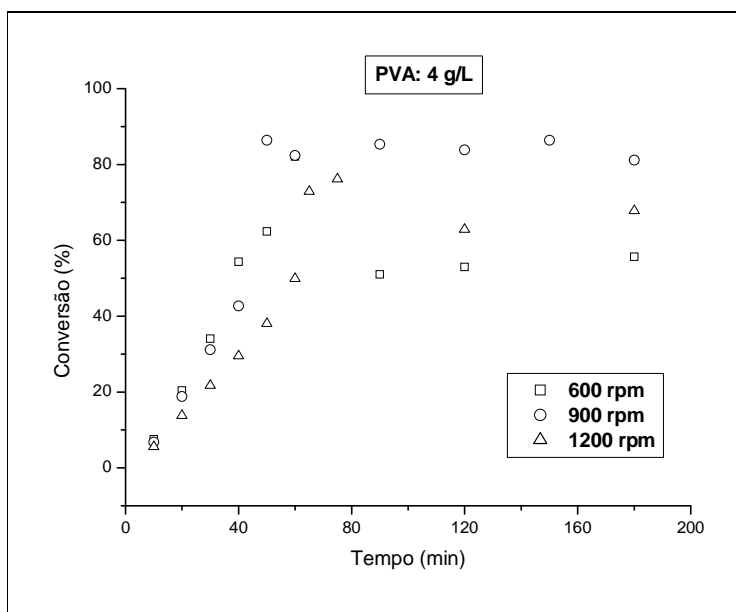


Figura 3.25: Evolução das conversões ao longo das reações 10, 11 e 12.

Analisando os resultados mostrados na Tabela 3.5, é possível observar que, em função das diferentes quantidades de agente de suspensão (PVA) e velocidades de agitação adotadas nas reações, os resultados obtidos para os tamanhos de partículas apresentaram grande variação. Contudo, é importante ressaltar que as reações 4 a 6 apresentaram problemas de estabilização, em função da concentração de PVA utilizada, que foi muito baixa. As partículas obtidas nessas reações, além de apresentarem tamanhos relativamente pequenos (esperava-se obter valores mais elevados para D_p), também apresentaram alto grau de heterogeneidade, com formação de blocos irregulares de material polimérico, os quais nem foram considerados nas medidas para determinação dos tamanhos de partículas. Por este motivo, os resultados das DTP's dessas reações não foram incluídos na construção da curva de calibração.

Analisando os resultados obtidos para as reações 7-12, percebe-se que os valores médios dos tamanhos de partículas nas reações realizadas com a mesma velocidade de agitação ficaram muito próximos, indicando que, a partir de 2 g/L, o aumento da concentração de PVA (considerando fixa a velocidade de agitação) não parece exercer influência significativa sobre os tamanhos das partículas. Contudo, esses resultados foram importantes, pois, em última instância, podem ser encarados como réplicas na hora do ajuste da curva, o que é muito bom para o modelo sob o ponto de vista estatístico.

Uma vez que os tamanhos médios das partículas obtidas nas reações 7-12 apresentaram valores bem pequenos e situados em uma faixa estreita (entre 30 e 65 μm), optou-se por incluir os resultados obtidos na reação 2 na construção da curva de calibração. Desta maneira, foi possível calibrar o equipamento em uma faixa mais ampla de tamanhos de partículas, já que o valor de D_p médio alcançado nesta reação foi de 101 μm .

A curva de calibração construída é mostrada na Figura 3.26 e as equações que descrevem a curva de calibração e seu coeficiente de ajuste são mostrados nas Equações (3.1 e 3.2). É importante lembrar que a curva foi ajustada baseada na 2ª derivada do sinal medido pelo espectrofotômetro NIR referente ao comprimento de onda de 1620 nm e a partir dos valores médios finais dos tamanhos de partículas de PMMA. Conforme citado anteriormente, os pontos referentes às reações 4 a 6 não foram incluídos na calibração. Entretanto, eles foram mantidos na Figura 3.26 apenas para evidenciar que podem ser facilmente classificados como *outliers*.

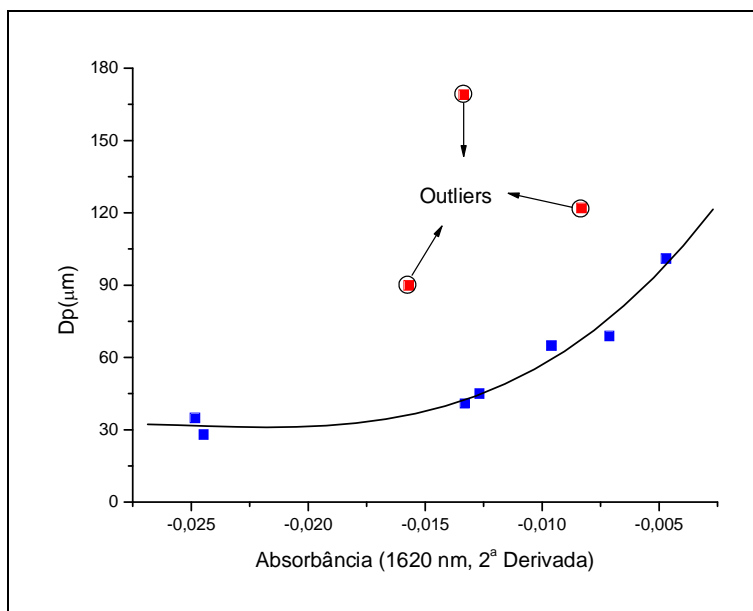


Figura 3.26: Curva de calibração para o tamanho médio de partículas de PMMA obtidas em suspensão.

$$D_p = 281970 \cdot \text{Sinal}^2 + 11570 \cdot \text{Sinal} + 145,5 \quad (3.1)$$

$$R^2 = 0,9676 \quad (3.2)$$

É importante ressaltar que a inclusão do PMMA 2 na curva de calibração também foi importante por outro motivo. A quantidade de iniciador empregada em todas as demais reações usadas na calibração foi igual a 1 g, enquanto para a obtenção do PMMA 2 foi usada uma carga de iniciador 4 vezes maior. Desta maneira, foi possível concluir que a curva de calibração ajustada é isenta da influência da cinética da reação de polimerização do MMA.

Com a curva de calibração ajustada, foi realizada uma nova reação para validação da técnica proposta (reação 13). Nesta reação, desejou-se obter partículas de PMMA com valor médio de tamanhos de 70 μm . A partir da curva de calibração, foi calculado o sinal do NIR que seria necessário alcançar para obter esse valor médio de D_p ao final da batelada. A escolha de 70 μm foi feita baseada no fato de que dois pontos usados na construção da curva de calibração são muito próximos desse valor (69,3 μm da reação 7 e 65,4 μm da reação 10). Adicionalmente, a concentração de PVA utilizada nesta reação de validação (1,5 g/L) foi diferente das concentrações utilizadas nas reações empregadas para construção da curva de calibração. Esta estratégia teve por objetivo a validação da técnica proposta da maneira mais isenta possível.

Ao longo dos instantes iniciais da reação, para cada espectro coletado, foi avaliado o valor da 2ª derivada do sinal do espectrofotômetro NIR referente ao comprimento de onda de 1620 nm e incrementos na velocidade de agitação foram forçados manualmente, visando a alcançar o valor de absorvância de -0,00814, calculado previamente a partir da curva de calibração. A Tabela 3.6 apresenta os valores de velocidade de agitação ajustados durante a reação em função dos valores medidos pelo espectrofotômetro NIR.

Tabela 3.6: Estratégia de controle dos tamanhos de partículas adotada em tempo real durante a polimerização em suspensão do MMA.

Tempo (min)	Sinal (1620 nm, 2ª Derivada)	Agitação (rpm)
0	-	800
7,5	-0,009157	700
9	-0,007365	730
12	-0,007457	780
15	-0,007707	820
18	-0,008158	810
21	-0,007992	820

É importante ressaltar que o chute inicial adotado para a velocidade de agitação é de extrema importância para permitir o ajuste da velocidade de agitação no menor tempo possível, uma vez que a reação apresenta uma dinâmica extremamente rápida.

As Figuras 3.27 e 3.28 apresentam, respectivamente, uma foto e a distribuição de tamanhos das partículas produzidas na reação 13. É possível concluir que a técnica proposta, de utilização do NIR em tempo real para o monitoramento e controle do tamanho médio de partículas foi implementada com sucesso, uma vez que o valor obtido experimentalmente ($71,5 \mu\text{m}$) foi muito próximo do valor pretendido ($70 \mu\text{m}$).

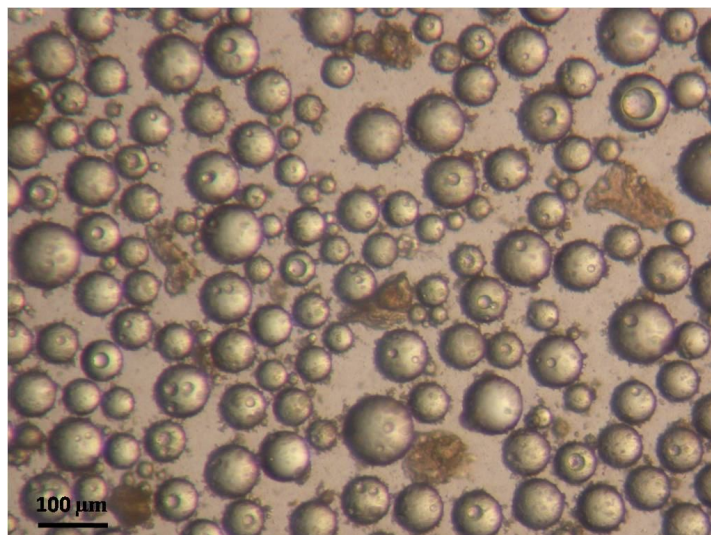


Figura 3.27: Micrografia das partículas de PMMA produzidas na reação 13.

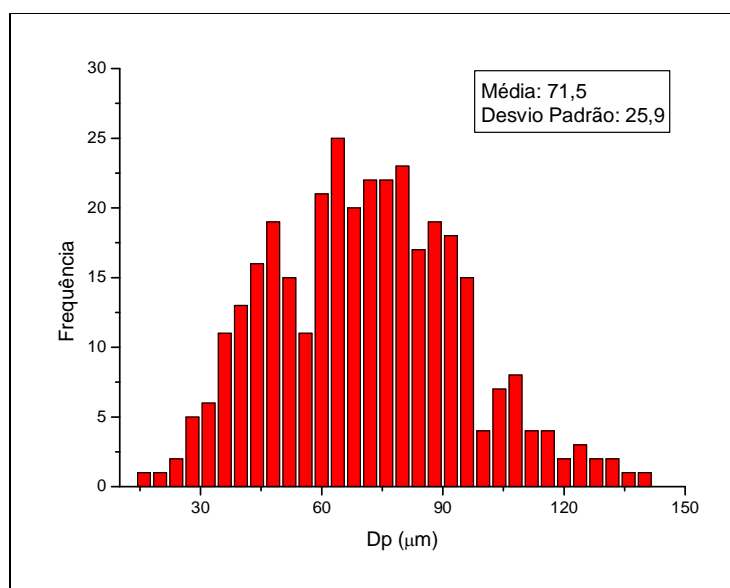


Figura 3.28: Distribuição dos tamanhos de partículas do PMMA 13.

4) Conclusões

A partir dos resultados obtidos nos testes de sensibilidade, foi possível concluir que os polímeros estudados (PMMA, PS e PVC) apresentam comportamentos distintos medidos em termos de seus espectros de absorção NIR. Verificou-se a existência de uma grande diferença entre o PMMA e PS, uma vez que ficou claro que, diferentemente do caso do PS, o espectrofotômetro NIR não é capaz de captar diferenças nos tamanhos de partículas de PMMA em suspensão aquosa na mesma região em que detecta diferenças nos tamanhos das gotas de MMA suspensas em água. Outro fato interessante é a grande diferença existente nas intensidades dos sinais medidos para os dois polímeros, uma vez que o PS apresenta absorção muito mais intensa. No caso do PVC, não foi possível detectar diferenças nos sinais para diferentes tamanhos, provavelmente em função da grande proximidade das distribuições de tamanhos de partículas utilizadas.

A partir dos resultados apresentados, foi possível concluir que o sistema de polimerização do MMA em suspensão apresenta alguns problemas que dificultam o controle durante o processo, como problemas de incrustação e entupimento do caminho óptico da sonda do espectrofotômetro. Adicionalmente, pode-se citar a grande velocidade nas taxas de polimerização do MMA, devido ao intenso efeito gel associado ao MMA.

A despeito das diferenças nas cargas orgânicas (monômero ou partículas de polímeros já formadas) utilizadas nos testes de sensibilidade e reações de polimerização, foi possível concluir também que o espectro NIR responde de maneira diferente à presença do monômero ou do respectivo polímero, no que diz respeito às intensidades dos sinais medidos e à definição das bandas de absorção. Foi observado (no caso, para o PMMA e PS) que o sinal proveniente do monômero é muito mais intenso e bem definido, sendo que essa mudança é mais drástica no caso do PMMA.

Por fim, apesar das dificuldades citadas acima, foi possível ajustar uma curva de calibração relacionando o tamanho médio de partícula de PMMA obtido ao final da batelada em função do sinal medido pelo espectrofotômetro NIR nos instantes iniciais da reação de polimerização em suspensão do MMA.

Capítulo IV

Polimerizações em Suspensão com Cargas Inorgânicas *In Situ*

1) Introdução

Em diversas aplicações, muitas vezes é desejável, ou até mesmo necessário, que o material polimérico seja aplicado juntamente com cargas inorgânicas. Nesses casos, embora a situação ideal seja a obtenção de um efeito sinérgico entre os materiais, isso muitas vezes é impossível de ser alcançado. A aplicação do poli(metacrilato de metila) (PMMA) como cimento ósseo pode ser citado como um exemplo típico dessa situação. Embora as partículas inorgânicas de sulfato de bário (BaSO_4) ou dióxido de zircônio (ZrO_2) sejam muito bem conhecidas por seu efeito negativo nas propriedades mecânicas da resina final, sua presença se faz necessária em função de suas características radiopacas, que possibilita o monitoramento da aplicação e o acompanhamento pós-cirúrgico pelo médico. Em dois estudos (SANTOS JR *et al.*, 2006 e 2011a) foi mostrado o grande potencial da adição *in situ* das partículas de contraste durante a polimerização em suspensão do metacrilato de metila (MMA). Os resultados dos testes mecânicos mostraram que o cimento ósseo preparado a partir da mistura *in situ* de PMMA e contraste apresentou desempenho similar aos cimentos preparados sem contraste.

No caso da aplicação de cargas inorgânicas em polimerizações em suspensão, também é importante citar seu uso como estabilizantes. Entretanto, é importante ressaltar que, embora a literatura cite bastante a possibilidade de usar essas partículas como estabilizantes, pouquíssimos são os trabalhos que reportam estudos detalhados a respeito do assunto, de maneira que pouco se sabe a respeito da influência dessas cargas sobre os tamanhos de partículas formadas em suspensão e suas distribuições.

Assim, neste capítulo serão apresentados os resultados de uma série de reações de polimerização em suspensão do MMA com adição *in situ* de diferentes cargas inorgânicas. Essas reações foram realizadas durante o período de doutorado sanduíche no exterior, realizado em Londres, na King's College London e London South Bank University, com o apoio e orientação dos professores doutores Shahriar Sajjadi e sua esposa, Fatemeh Jahanzad.

O principal objetivo dessas reações foi avaliar e entender a influência das cargas inorgânicas sobre os tamanhos de partículas de PMMA formadas em suspensão e suas distribuições. Durante as reações, amostras do meio reacional foram retiradas e analisadas para determinação das distribuições de tamanhos de partículas, massa molar e conversão.

De maneira a completar o estudo a respeito da adição das cargas inorgânicas em polimerizações em suspensão de MMA, foram realizados alguns experimentos utilizando o espectrofotômetro NIR em suspensões contendo água, agente de suspensão poli(álcool vinílico) (PVA), MMA e partículas inorgânicas de BaSO₄, ZrO₂ ou hidroxiapatita (HAp). O objetivo deste estudo foi verificar se o NIR é capaz de apresentar diferenças nos sinais medidos em função da presença de diferentes cargas inorgânicas.

2) Experimental

A seguir serão descritos as unidades e os procedimentos experimentais empregados nas reações de polimerização em suspensão de MMA com adição *in situ* de cargas inorgânicas e nas suspensões de MMA e cargas inorgânicas em solução aquosa de PVA monitoradas com auxílio do espectrofotômetro NIR.

2.1) Reações de Polimerização em Suspensão de MMA com Adição *In Situ* de Cargas Inorgânicas

As reações de polimerização em suspensão de MMA com adição *in situ* de diferentes cargas inorgânicas e em diferentes concentrações tiveram como objetivo principal estudar e entender a influência da presença dessas cargas sobre as distribuições de tamanhos de partículas formadas na reação. Para cada carga, foram avaliados os efeitos de sua adição tanto na fase orgânica como na fase aquosa.

2.1.1) Descrição da Unidade Experimental

O sistema é constituído por um reator de vidro de borossilicato de 0,5L com camisa de aquecimento, que fica apoiado sobre um suporte de acrílico e ferro e é fechado por uma tampa de vidro. Para garantir a vedação do sistema, graxa de silicone é

usada na interface entre os flanges do reator e da tampa, que são mantidas unidas através de uma braçadeira de aço inox. Na tampa do reator existem várias entradas de diâmetros variados, onde são conectados a haste do agitador mecânico (IKA Eurostar) com display digital que indica a velocidade de agitação e um condensador para refluxar possíveis vapores de água e monômero.

O reator opera a pressão atmosférica e as entradas que não são utilizadas são fechadas com tampas de vidro, que podem ser facilmente removidas na hora de adicionar os reagentes. As temperaturas da camisa do reator e do condensador são mantidas através de dois banhos termostáticos, ambos utilizando água destilada como fluido de circulação. No caso do banho da camisa do reator, uma conexão em “T” foi acoplada à linha, de maneira a permitir a alimentação de água potável (fria), visando a controlar a temperatura do meio reacional, medida com auxílio de um conjunto termopar - calibrador digital portátil. A Figura 4.1 apresenta o esquema simplificado da unidade experimental utilizada.

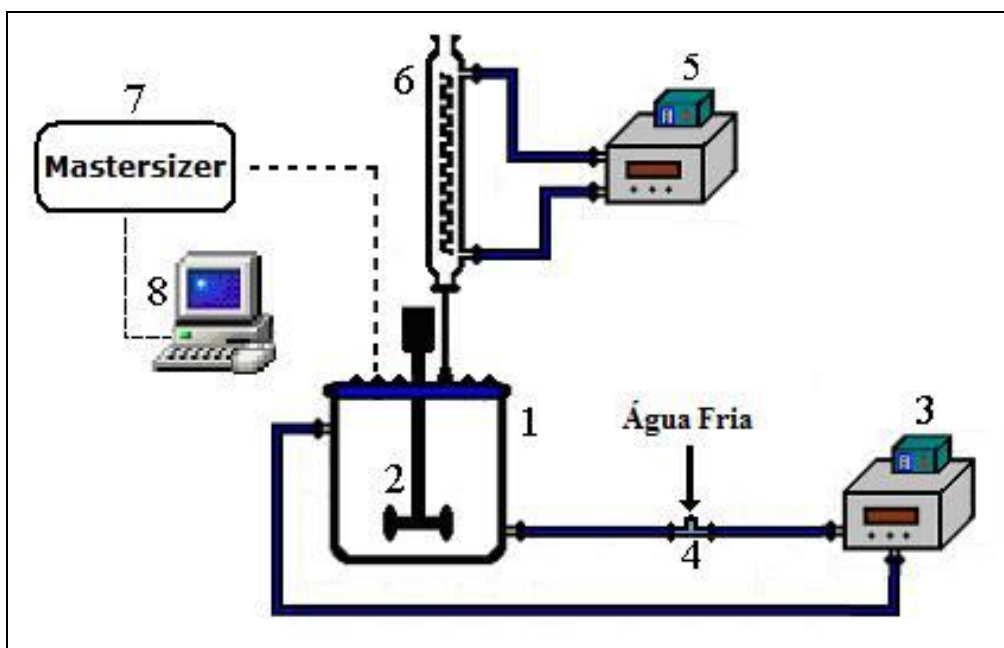


Figura 4.1: Esquema da unidade experimental usada nas reações de polimerização com adição *in situ* de cargas inorgânicas. Reator (1); Agitador mecânico (2); Banho de aquecimento (3); Conexão em “T” para entrada de água fria (4); banho de refrigeração (5); Condensador (6); Mastersizer (7) e Microcomputador (8).

2.1.2) Procedimento Experimental

Primeiro, a solução aquosa de PVA foi adicionada ao reator. No caso da adição da carga inorgânica na fase aquosa, as partículas foram suspensas na solução de PVA antes desta ser vertida no reator. A agitação foi ligada e mantida constante até estabilização da temperatura do meio reacional. Em uma placa de aquecimento com agitação, o monômero foi aquecido até a temperatura da reação e o BPO foi dissolvido no monômero. No caso da adição da carga inorgânica na fase monomérica, as partículas da carga foram suspensas no monômero após a dissolução do BPO e a suspensão final obtida foi, então, vertida para o reator.

Em alguns experimentos, a polimerização foi iniciada sem PVA, que foi adicionado ou não após determinado tempo de reação. Nos casos em que foi adicionado, a adição foi feita a partir de um pequeno volume de uma solução concentrada de PVA. Nesses experimentos, as partículas inorgânicas foram adicionadas na fase aquosa, como agentes de suspensão.

Ao longo das polimerizações, amostras do meio reacional foram retiradas e analisadas para determinação das distribuições dos tamanhos de partículas, conversão e massa molar. Após 1,5 horas de reação, a agitação e o aquecimento foram desligados, o polímero foi filtrado do meio reacional, lavado várias vezes com água destilada e colocado para secar em estufa a vácuo sem aquecimento.

A Tabela 4.1 resume as condições reacionais empregadas nas 16 reações de polimerização realizadas, no que diz respeito à quantidade da carga e em qual fase esta foi adicionada. Em todas elas foi utilizada a mesma razão mássica entre monômero e solução aquosa de PVA (75/225), equivalente a uma carga orgânica de 25%, e as mesmas concentrações de PVA (1g/L, baseado na fase aquosa) e de BPO (0,7%, baseado na massa de monômero). As reações foram conduzidas isotermicamente na temperatura de $80 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ sob uma velocidade de agitação de 800 rpm. As cargas inorgânicas foram adicionadas suspensas na fase orgânica nas concentrações de 5% e 10% (baseado na massa de monômero). Para o caso de 10 %, também foi investigada a adição das partículas na fase aquosa.

Tabela 4.1: Condições experimentais empregadas nas polimerizações em suspensão.

Reação	Carga (% fase)	Observações
PMMA 1	0%	-
PMMA 2	BaSO ₄ (5%, MMA)	-
PMMA 3	BaSO ₄ (10%, MMA)	-
PMMA 4	BaSO ₄ (10%, água)	-
PMMA 5	BaSO ₄ (10%, MMA)	Sonicado
PMMA 6	BaSO ₄ (10%, água)	Sonicado
PMMA 7	BaSO ₄ (10%, água)	Sem PVA
PMMA 8	BaSO ₄ (10%, água)	PVA adicionado aos 37,5 min
PMMA 9	HAp (5%, MMA)	-
PMMA 10	HAp (10%, MMA)	-
PMMA 11	HAp (10%, água)	-
PMMA 12	ZrO ₂ (5%, MMA)	-
PMMA 13	ZrO ₂ (10%, MMA)	-
PMMA 14	ZrO ₂ (10%, água)	-
PMMA 15	SiO ₂ (5%, MMA)	-
PMMA 16	SiO ₂ (5%, água)	-

- Significa sem observação

2.2) Suspensões de MMA e Partículas Inorgânicas em Solução Aquosa de PVA Analisadas no Espectrofotômetro NIR

Nesta série de experimentos, suspensões de MMA e cargas inorgânicas em soluções aquosas de PVA foram monitoradas através do espectrofotômetro NIR com o objetivo de avaliar a resposta do equipamento à presença de diferentes partículas inorgânicas suspensas no meio e à dinâmica de dispersão destas partículas. As partículas foram adicionadas suspensas na fase aquosa, na fase orgânica ou adicionadas diretamente (partículas secas) na suspensão já formada de MMA em solução aquosa de PVA.

2.2.1) Descrição da Unidade Experimental

O sistema é constituído por um reator encamisado de 1L, de vidro de borossilicato (FGG Equipamentos Científicos), que fica apoiado sobre um suporte de madeira e é fechado por uma tampa de aço inox. Para garantir a vedação do sistema, é colocado um anel (O'ring de viton) entre o reator e a tampa, além de uma braçadeira de aço inox, que conecta a boca de vidro do reator com a tampa de aço. Nesta tampa existem várias entradas de diâmetros variados, onde são conectados a haste do agitador mecânico (IKA Eurostar) com display digital que indica a velocidade de agitação e a sonda do espectrofotômetro (NIRSystem Inc., modelo NIRS 6500 On-line).

O reator opera a pressão atmosférica e as entradas que não são utilizadas são fechadas com tampas de borracha, que podem ser facilmente removidas na hora de adicionar os reagentes. A temperatura da camisa do reator é mantida com auxílio de um banho termostático (HAAKE, linha Phoenix II, modelo C35P), utilizando como fluido de circulação uma mistura de água e etilenoglicol na proporção de 1:1 (v/v). A Figura 4.2 apresenta o esquema simplificado da unidade experimental utilizada.

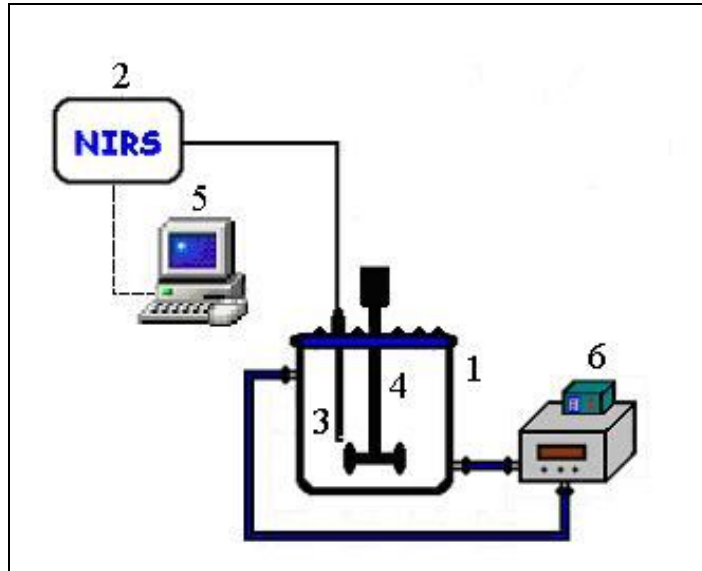


Figura 4.2: Esquema da unidade experimental usada no monitoramento das suspensões de MMA e cargas inorgânicas através do NIR. Reator (1); Espectrofotômetro NIR (2); Sonda de transfectância (3); Agitador mecânico (4); Microcomputador para aquisição dos espectros (5) e Banho termostático (6).

2.2.2) Procedimento Experimental

Esta série de experimentos consistiu no monitoramento, por meio do espectrofotômetro NIR, do processo de obtenção de uma suspensão de MMA e partículas inorgânicas homogeneamente dispersas em uma solução aquosa de PVA através da aplicação de vigorosa agitação mecânica. As cargas inorgânicas testadas foram o BaSO₄, o ZrO₂ e a HAp.

A maneira com que os reagentes foram adicionados para formar a suspensão foi variada de três formas. Em um primeiro caso, a solução aquosa de PVA foi adicionada ao reator e, sob agitação mecânica, o MMA (contendo as partículas inorgânicas dispersas) foi adicionado. Em um segundo caso, o MMA foi vertido no reator, já contendo a fase aquosa com as partículas inorgânicas dispersas sob agitação mecânica. No terceiro e último caso, o MMA foi vertido no reator, já contendo a solução aquosa de PVA, sob agitação mecânica e, as partículas inorgânicas foram adicionadas ao reator. A partir da sonda do espectrofotômetro NIR imersa no meio reacional, foram coletados espectros a cada 3 minutos. A Tabela 4.2 resume as condições experimentais empregadas nos experimentos, no que diz respeito à quantidade da carga e em qual fase esta foi adicionada.

Tabela 4.2: Condições experimentais empregadas nas suspensões de MMA e partículas inorgânicas em solução aquosa de PVA.

Experimento	Carga (% , fase)
1	BaSO ₄ (10%, MMA)
2	BaSO ₄ (10%, água)
3	BaSO ₄ (10%, MMA + água)
4	ZrO ₂ (10%, MMA)
5	ZrO ₂ (10%, água)
6	ZrO ₂ (10%, MMA + água)
7	HAp (10%, MMA)
8	HAp (10%, água)
9	HAp (10%, MMA + água)

Em todas as reações foram utilizadas a mesma razão mássica entre as fases orgânica e aquosa, de 150/450 (25% de carga orgânica) e as mesmas concentrações de PVA (2 g/L, baseado na fase aquosa) e carga inorgânica (10%, baseado na massa de monômero). A temperatura do banho da camisa do reator foi mantida em 25 °C e a agitação mecânica usada foi de 800 rpm.

2.3) Materiais

A seguir serão listados os reagentes utilizados nos experimentos realizados nesta etapa da pesquisa. Com exceção do MMA utilizado nas polimerizações em suspensão com adição *in situ* de cargas inorgânicas, todos os reagentes foram utilizados como recebidos, sem passar por qualquer purificação adicional.

- Metacrilato de metila, monômero usado nas reações de polimerização em suspensão, fornecido pela Aldrich, com grau de pureza mínimo de 99% e estabilizado com 10-100 ppm de éter monometil hidroquinona. O MMA foi purificado com auxílio de uma coluna para remoção de inibidor (hidroquinona e éter monometil hidroquinona), também fornecida pela Aldrich.

- Metacrilato de metila, usado nas suspensões de MMA e partículas inorgânicas em solução aquosa de PVA monitoradas através do espectrofotômetro NIR. Fornecido pela VETEC Química Fina, com pureza mínima de 99,5%.

- Poli(álcool vinílico), agente de suspensão usado nas polimerizações em suspensão, produzido pela Aldrich com grau de hidrólise de 87 - 89% e massa molar ponderal média de 85.000 a 124.000 Da.

- Poli(álcool vinílico), agente de suspensão usado nas suspensões de MMA e partículas inorgânicas em solução aquosa de PVA monitoradas através do espectrofotômetro NIR. Fornecido pela VETEC Química Fina com grau de hidrólise de 86,5-89,5% e massa molar ponderal média de 78.000 Da.

- Peróxido de benzofila, iniciador usado nas polimerizações em suspensão, produzido pela Aldrich com dosagem de 75% em base úmida.

- Sulfato de bário, usado como carga inorgânica nas reações de polimerização em suspensão e nas suspensões de MMA em água monitoradas pelo espectrofotômetro NIR. Fornecido pela Aldrich, com pureza mínima de 99%.

- Dióxido de zircônio, usado como carga inorgânica nas reações de polimerização em suspensão e nas suspensões de MMA em água monitoradas pelo espectrofotômetro NIR. Fornecido pela Aldrich, com pureza mínima de 99%.

- Hidroxiapatita, usado como carga inorgânica nas reações de polimerização em suspensão e nas suspensões de MMA em água monitoradas pelo espectrofotômetro NIR. Fornecido pela Aldrich (sintética, grau reagente).

- Sílica, usada como carga inorgânica nas reações de polimerização em suspensão, fornecida pela Plasmachem com pureza mínima de 99.8%

- Água destilada, usada como fase contínua das reações de polimerização e como fluido do condensador e dos banhos de aquecimento/refrigeração.

- Acetona, usada para limpeza do reator, haste de agitação, impelidor e chicanas após as reações de polimerização em suspensão, fornecida pela Aldrich com pureza mínima de 99%.

- Tetrahidrofurano grau HPLC/Spectro, usado como fase móvel nas análises de cromatografia de permeação em gel, fornecido pela Tedia com 99,9% de pureza mínima.

2.4) Procedimentos Analíticos e Caracterizações

A seguir serão descritos os procedimentos empregados nas caracterizações das partículas de PMMA com carga inorgânica adicionada *in situ* e nas suspensões de MMA e partículas inorgânicas monitoradas através do espectrofotômetro NIR. As partículas obtidas através das polimerizações em suspensão do MMA com adição *in situ* de cargas inorgânicas foram caracterizadas por análises de conversão, microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e distribuição de tamanhos de partículas. Para o caso das suspensões de MMA e cargas inorgânicas em solução aquosa de PVA, será descrita a etapa de aquisição dos espectros pelo espectrofotômetro NIR.

2.4.1) Conversão

Durante as reações de polimerização do MMA em suspensão, foram coletadas amostras do meio reacional para posterior determinação da curva de conversão da reação. Em determinados intervalos de tempo, aproximadamente 5 g da suspensão foram coletados em um recipiente confeccionado manualmente com folha de alumínio e

foram colocados imediatamente no freezer por aproximadamente 10 minutos, de maneira a garantir a interrupção da reação. A amostragem foi realizada com o auxílio de uma pipeta (com o bico cortado, para evitar entupimento e permitir uma amostragem representativa) e uma pêra. Após serem retiradas do freezer, as amostras foram levadas à estufa a vácuo sem aquecimento até atingirem peso constante.

2.4.2) Distribuição dos Tamanhos de Partículas

Todas as distribuições de tamanhos de partículas foram determinadas com auxílio de um analisador de tamanhos de partículas Mastersizer 2000 (Malvern Instruments), constituído por um laser de Hélio Neon com comprimento de onda de 632,8 nm, combinado com uma fonte de luz azul.

Um sinal *background* ou sinal mínimo foi obtido imediatamente após o alinhamento do sistema óptico. Através da obtenção do sinal *background*, os níveis de sinal presentes em cada detector na ausência de luz são verificados. Ao analisar uma amostra, os sinais presentes nos detectores devido à difração são comparados com os determinados durante a varredura *background*. Além disso, a intensidade do laser também é determinada durante esta varredura. Assim, por meio da comparação entre a intensidade do sinal do laser medido sem amostra na célula de amostragem e a intensidade do sinal do laser medido com a presença de amostra no sistema, é possível determinar o nível de obscuração (extensão da atenuação da intensidade do feixe de luz incidente devido à presença de partículas), que são necessários para calcular a concentração de amostra presente. A maioria dos equipamentos é projetada para operar com uma faixa própria de valores de obscuração. No equipamento utilizado, a faixa de trabalho recomendada pelo fabricante para o nível de obscuração é de 10 a 20%. O equipamento é comandado por um computador dotado de um programa que controla as medidas, efetua os cálculos de distribuição baseados na Teoria de Mie e disponibiliza os resultados sob a forma de gráficos e tabelas.

O procedimento de amostragem foi análogo ao procedimento descrito para as análises de conversão. Porém, a amostra retirada do reator era transferida inicialmente para um bécher contendo aproximadamente 20 g de uma solução de surfactante (lauril sulfato de sódio, na concentração de 0,2 g/L) em água (previamente saturada em MMA). Uma alíquota dessa mistura (diluída) era então transferida para o Mastersizer até que fosse alcançado um valor de obscuração recomendado para a realização da

análise. É importante ressaltar que essa solução foi usada também como meio dispersante em todas as análises realizadas no Mastersizer. Esse procedimento encontra-se descrito na literatura e é necessário para evitar possíveis erros de medida ocasionados pela solubilidade do MMA na água (JAHANZAD *et al.*, 2005).

2.4.3) Microscopia Óptica

A análise de microscopia óptica foi realizada no laboratório de polimerizações localizado na London South Bank University, utilizando um microscópio óptico (Kyowa Unilux-12) contendo uma câmera digital acoplada (Moticam 2000 CCD). Posteriormente, as fotos tiradas foram analisadas através do software Motic Image Plus 2.0.

2.4.4) Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise morfológica das cargas inorgânicas e dos polímeros obtidos através da polimerização em suspensão do MMA com adição *in situ* das cargas inorgânicas foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Quanta 200 (FEI Company) e as fotomicrografias dos materiais foram processadas utilizando-se um analisador de imagens (FEI Company). Antes de serem observadas ao microscópio, as amostras foram colocadas sobre suportes e cobertas por uma fina camada (aproximadamente 300 Å) de ouro, em um metalizador JFC 1500 (Jeol Ltd).

2.4.5) Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

O procedimento experimental envolvido na preparação das amostras consistiu na solubilização de 2-3 mg de PMMA em 2-3 mL de tetrahidrofurano, para obter uma solução com concentração de 1 mg/mL. Esta solução foi filtrada em um filtro de teflon com poros de 0,45 µm e injetada em um cromatógrafo de permeação em gel (GPC MAX – Viscotek) com detector refratométrico (Viscotek 3580). O equipamento foi calibrado usando padrões de poli(estireno) com massa molar na faixa de 500 a 3·10⁶ Da. Todas as análises foram conduzidas a 40 °C utilizando tetrahidrofurano como fase móvel.

2.4.6) Espectrofotômetro NIR e Aquisição dos Espectros

Os espectros foram obtidos com auxílio de um espectrofotômetro NIR (NIRSystem Inc., modelo NIRS 6500 On-line), com varredura de espectro na faixa de 400 à 2500 nm. A janela de amostragem foi ajustada em 4 mm, totalizando um caminho óptico de 8 mm. Esse espectrofotômetro possui uma sonda de interactância que possibilita medições *in situ* durante a reação, conforme mostrado na Figura 4.3.

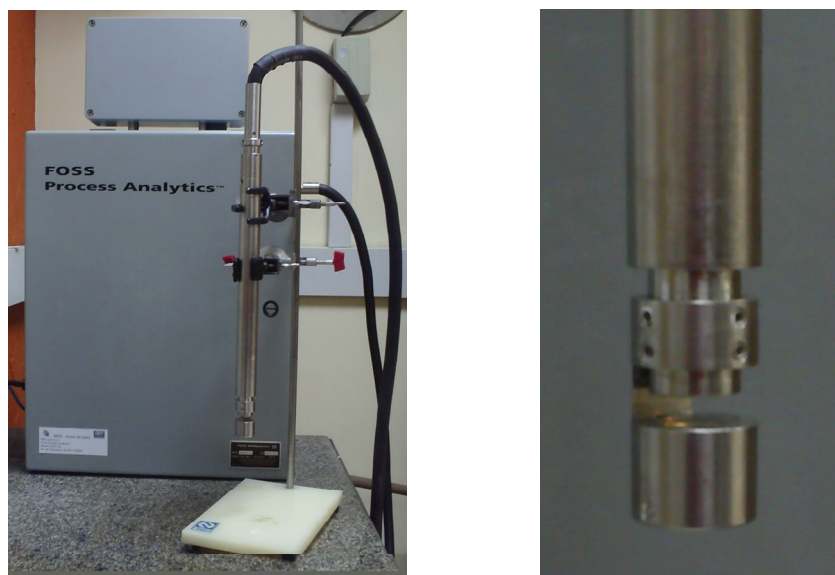


Figura 4.3: Foto do espectrofotômetro NIR (esquerda) e da sonda de transfectância (direita) utilizados para aquisição de espectros.

Trinta e duas varreduras foram feitas para cada medida efetuada e o valor médio era então disponibilizado na tela do computador. O tempo de aquisição de cada espectro era de aproximadamente 75 segundos e o intervalo de amostragem de cada espectro era de 105 segundos, totalizando os 3 minutos entre o início de cada amostragem. A comunicação do espectrofotômetro com o microcomputador (AMD Athlon 1,79 GHz, 256 Mb de RAM e 10 Gb de HD) foi feita com auxílio de saídas padrões (tipo RS232). O software Vision foi utilizado para permitir a manipulação dos espectros e a visualização dos dados na tela. A interface entre a sonda e o equipamento é feita por fibras ópticas, permitindo que o espectrômetro fique isolado do processo. O cabo de fibras ópticas tem 3 metros de comprimento e possui anéis concêntricos, com um feixe de fibras ópticas para iluminação (anel interno) e outro para coletar a radiação (anel

externo). A radiação proveniente do feixe de iluminação é refletida pela ponta da sonda e retorna pelo feixe de coleta, passando duas vezes pela amostra, constituindo uma sonda de transflectância. A Figura 4.3 mostra uma foto do espectrofotômetro NIR e da sonda que foram utilizados neste trabalho.

3) Resultados e Discussões

A seguir serão discutidos os resultados obtidos nos testes de sensibilidade do espectrofotômetro NIR à presença de cargas inorgânicas adicionadas em suspensões de MMA em água e os resultados do estudo sobre a influência da adição *in situ* de cargas inorgânicas durante polimerizações em suspensão do MMA.

3.1) Reações de Polimerização em Suspensão de MMA com Adição *In Situ* de Cargas Inorgânicas

A relevância deste estudo reside no fato de que, apesar de vários trabalhos citarem a possibilidade de utilização de cargas inorgânicas como agentes de suspensão, poucos são os estudos disponíveis na literatura sobre o assunto. Além disso, normalmente as cargas são usadas em conjunto com pequenas quantidades de estabilizantes para melhorar a sua dispersão na interface entre as fases contínua e dispersa, tipicamente água e um monômero de natureza orgânica, respectivamente. Contudo, uma vez que uma carga inorgânica é adicionada *in situ* durante uma reação de polimerização em suspensão, é pertinente considerar a possibilidade de essa carga alterar de alguma maneira os tamanhos das partículas de polímero formadas durante a reação.

3.1.1) Reação de Polimerização em Suspensão do MMA

Para permitir a comparação entre os resultados a respeito da influência da adição das diferentes cargas inorgânicas sobre a evolução das distribuições dos tamanhos e as distribuições finais de tamanhos obtidas em cada reação, primeiramente foi realizada uma reação de polimerização de MMA em suspensão sem adição de carga. Os resultados obtidos nesta reação serão usados como referência para a discussão dos

resultados das reações com adição de carga e serão, portanto, repetidos em todos os tópicos referentes às diferentes cargas usadas.

A Figura 4.4 apresenta a evolução das distribuições de tamanhos de partículas ao longo dessa reação, sendo possível observar que, com exceção dos primeiros minutos, as distribuições dos tamanhos são deslocadas para maiores valores de tamanhos ao longo do tempo.

Essa tendência também foi constatada por JAHANZAD *et al.* (2004 e 2005). Entretanto, é importante ressaltar que algumas diferenças também foram observadas. Os resultados obtidos por JAHANZAD *et al.* (2004 e 2005) mostraram que a evolução dos tamanhos foi marcada basicamente pelo deslocamento das distribuições ao longo do tempo. Por outro lado, a Figura 4.4 mostra um mecanismo acoplado entre dois fenômenos distintos: além do deslocamento da moda para a direita (maiores tamanhos), um ombro é formado a partir de determinado momento da reação, originando a formação de outra moda que cresce até o final da reação, ao mesmo tempo em que a primeira moda diminui até praticamente desaparecer.

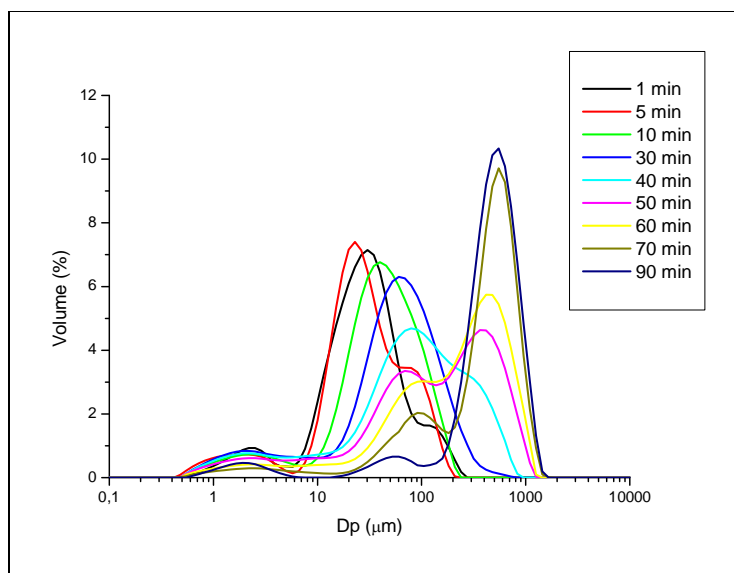


Figura 4.4: Evolução dos tamanhos de partículas formadas durante a reação 1 (PMMA puro).

As principais diferenças entre as polimerizações realizadas nesta tese e aquelas realizadas por JAHANZAD *et al.* (2004 e 2005) foram o tamanho do reator, o iniciador e a temperatura. As reações realizadas nesta pesquisa foram conduzidas em um reator de

0,5 L a 80°C e usando BPO como iniciador, enquanto os autores citados acima usaram um reator de 1 L sob diferentes temperaturas (embora o valor de 70°C possa ser citado como sendo o padrão para comparação) e usando peróxido de lauroíla (LPO) como iniciador. Contudo, tais diferenças não podem ser apontadas como sendo o motivo dos diferentes resultados obtidos.

Todavia, é importante destacar que JAHANZAD *et al.* (2004) apresentaram apenas algumas distribuições de tamanhos de partículas ao longo da reação (1 minuto, 20 minutos e a distribuição final), o que poderia ser uma explicação para o fato dos autores não terem observado o mesmo comportamento observado na reação 1. Por outro lado, JAHANZAD *et al.* (2005) apresentam as distribuições de tamanhos ao longo de toda reação e o comportamento também foi diferente daquele observado na Figura 4.4. Além das curvas de DTP terem sido apenas deslocadas para direita (maiores tamanhos), as curvas obtidas aos 65 minutos e os 70 minutos (último valor mostrado) de reação, foram completamente diferentes, caracterizando uma mudança brusca em apenas 5 minutos. Na Figura 4.4, no entanto, as mudanças nas curvas de distribuição de tamanhos de partículas foram observadas ao longo de toda reação.

Por tudo isso apresentado, é possível concluir que, na prática, a dinâmica observada a respeito da evolução dos tamanhos de partículas durante as polimerizações em suspensão do MMA ainda não são completamente entendidas.

Para finalizar a análise dos resultados apresentados na Figura 4.4, é importante explicar a presença dos pequenos picos para valores de tamanhos na faixa abaixo de 10 µm. De acordo com JAHANZAD *et al.* (2004), essa pequena ondulação observada para baixos valores de tamanhos correspondem às partículas emulsificadas, formadas em função da pequena fração de radicais livres presentes na fase aquosa (ainda que muito pouco, os iniciadores normalmente apresentam solubilidade em água).

A Figura 4.5 apresenta a curva de conversão obtida para a reação 1. É interessante observar que o efeito gel ocorre de maneira intensa entre 40 e 60 minutos de reação, que é exatamente o intervalo no qual as maiores mudanças são observadas nas curvas de distribuição de tamanhos de partículas (Figura 4.4). Portanto, observa-se de maneira clara a grande influência do efeito gel na definição dos tamanhos das partículas obtidos em polimerizações em suspensão.

Conforme citado anteriormente nas reações de polimerização em suspensão do MMA monitoradas em tempo real através do espectrofotômetro NIR, existe uma grande tendência em aglomeração das partículas de PMMA durante o efeito gel. Por este

motivo, a obtenção de uma curva de conversão muito bem definida do início até o fim (principalmente) da reação é uma tarefa muito difícil. Assim, é importante ter em mente que os valores finais de conversão não serão levados em consideração nas discussões dos resultados aqui apresentados.

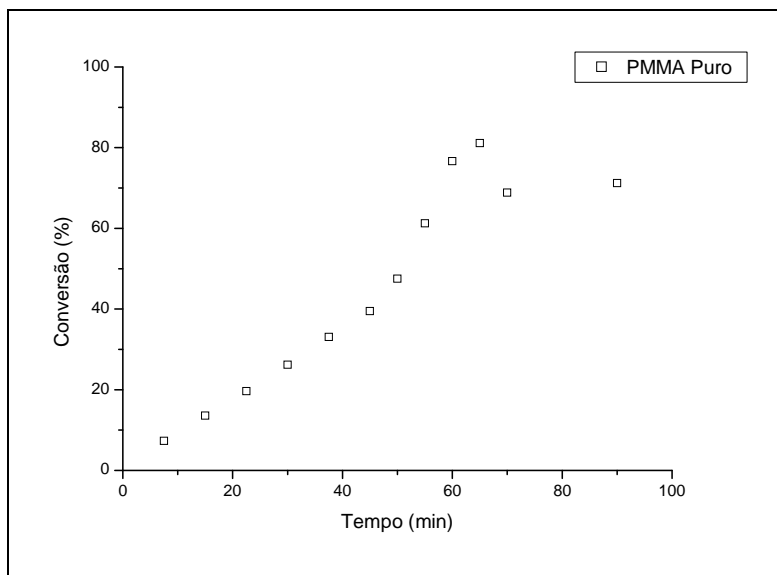


Figura 4.5: Evolução da conversão ao longo a reação 1 (PMMA puro).

Durante as reações de polimerizações, em determinados intervalos de tempo, foram retiradas alíquotas para análise de microscopia óptica. Os resultados obtidos na reação 1 são mostrados na Figura 4.6. É possível observar que nos primeiros 15 minutos (Figura 4.6a) as gotas apresentam tamanhos muito pequenos e com distribuição bem uniforme (estreita). Aos 30 minutos (Figura 4.6b), já é possível observar que as gotas apresentam tamanhos maiores do que aqueles observados aos 15 minutos, inclusive com presença de várias gotas com tamanho em torno de 50 μm . Aos 45 minutos (Figura 4.6c), observa-se alto grau de heterogeneidade nos tamanhos das gotas, o que corrobora a distribuição bimodal de tamanhos de partículas, a partir dos 40 minutos, apresentada na Figura 4.4. Por fim, na (Figura 4.6d), são mostradas as partículas finais obtidas na reação 1. É possível observar que as partículas apresentam tamanhos com alto grau de dispersão, devido à pequena quantidade de PVA usada na reação. É importante destacar também a presença de alguns aglomerados, formados por partículas bem pequenas.

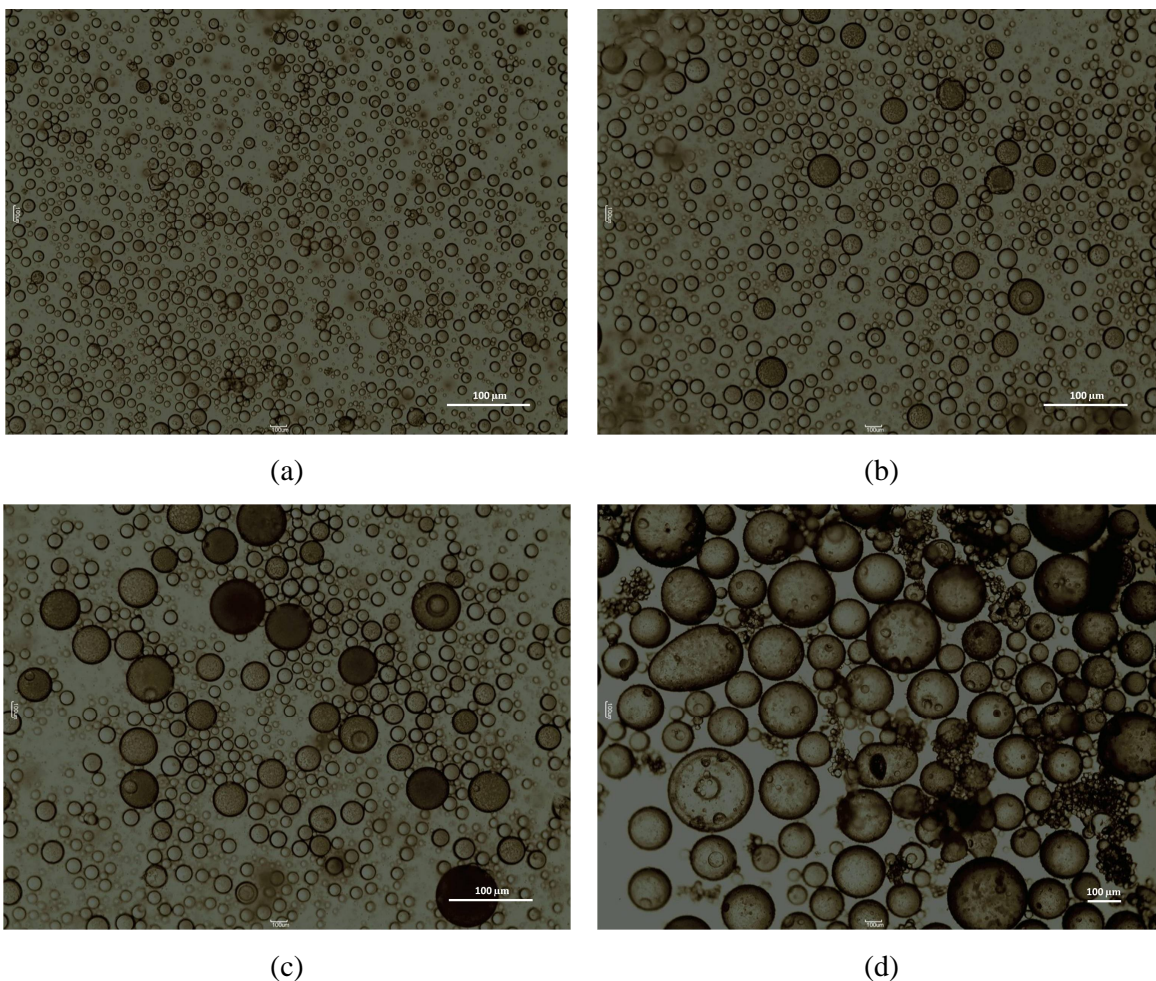


Figura 4.6. Fotos do PMMA 1 (PMMA puro) tiradas no microscópio óptico ao longo da reação: 15 min (a), 30 min (b), 45 min (c) e 90 min (d).

A Figura 4.7 apresenta as micrografias obtidas no microscópio eletrônico de varredura (MEV). É possível observar que a superfície da partícula é lisa, embora apresente resíduos provenientes da própria reação (provavelmente traços de PVA ou resíduos de PMMA). Observa-se ainda a presença de partículas muito finas, que são formadas por processo de emulsão, conforme foi citado anteriormente.

É importante salientar que o mecanismo clássico de quebramento e coalescência pode explicar o deslocamento contínuo das distribuições de tamanho, mas não a formação e o desaparecimento de modas. Provavelmente esse resultado indica a existência de mecanismos diferentes daqueles usualmente adotados para explicar a evolução de DTP's, o que deve ser explorado em trabalhos futuros. Pode-se especular que uma espécie de coalescência descontrolada ocorra nos domínios turbulentos definidos pela intensidade de agitação, explicando a formação das partículas maiores.

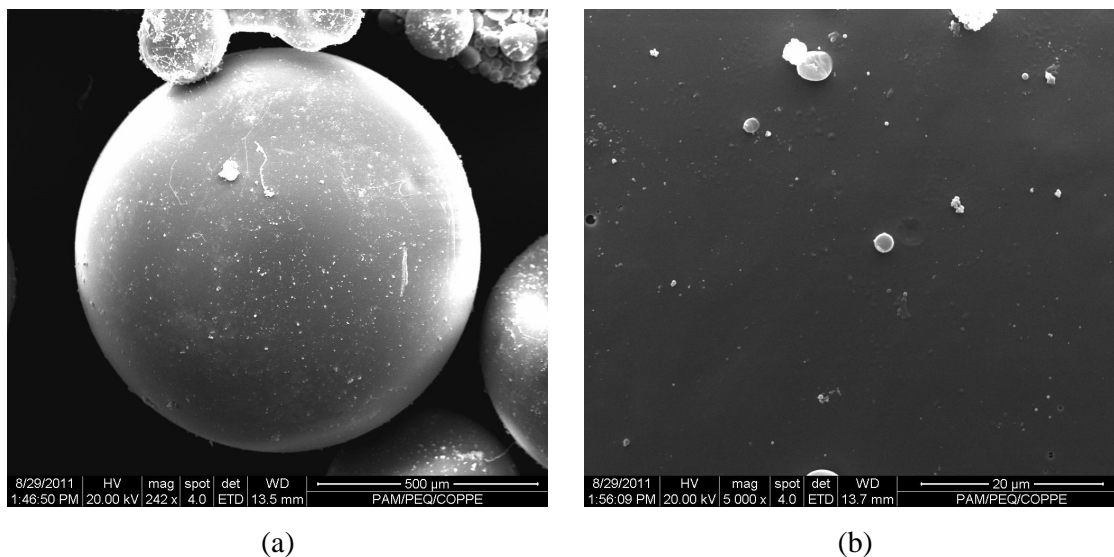


Figura 4.7: Micrografia do PMMA 1 obtida no MEV: uma partícula (a) e sua superfície (b).

3.1.2) Reações de Polimerização em Suspensão do MMA com Adição *In Situ* de BaSO₄

Dentre as partículas inorgânicas utilizadas nesta tese, o BaSO₄ foi a mais investigada, no sentido em que, além das reações nas quais ele foi adicionado no MMA ou na solução de PVA, também foi investigada sua utilização como agente de suspensão. Além disso, as reações com 10% de BaSO₄ (adicionado no MMA e na solução de PVA) foram repetidas, porém com aplicação de ultrassom para verificar a influência da dispersão inicial do BaSO₄ nos tamanhos das partículas finais obtidas.

Analisando as Figuras 4.8 e 4.9, é possível observar que no caso das reações de polimerização em suspensão do MMA com adição *in situ* de BaSO₄ (tanto no MMA quanto na água) não foi possível observar exatamente a mesma tendência na evolução dos tamanhos de partículas observada ao longo da polimerização do MMA puro. Embora na reação 1 as alíquotas tenham sido retiradas em intervalos de tempo menores, o que facilita a observação da tendência ao longo da reação, as Figuras 4.8 e 4.9 mostram que, no caso da adição do BaSO₄, não foi observado um deslocamento tão pronunciado dos picos. Ainda assim, confirma-se a tendência de formação e desaparecimento de modas como principal mecanismo de modificação da DTP.

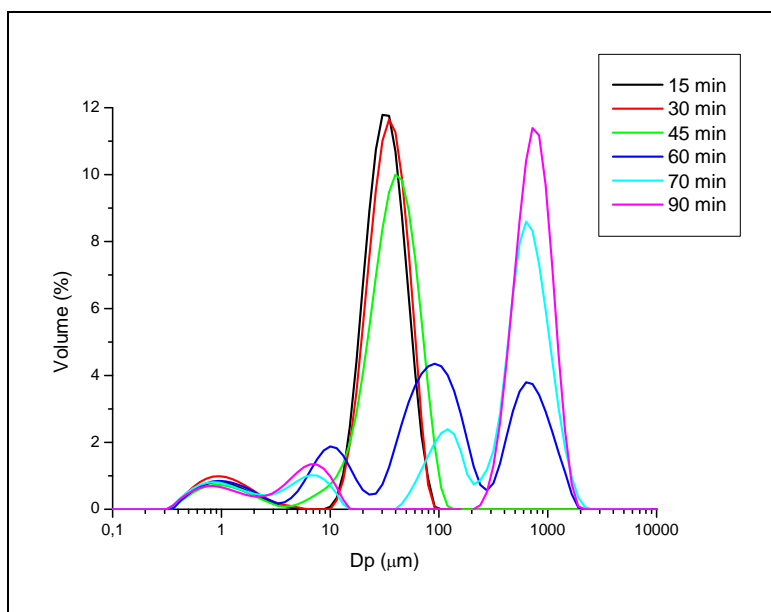


Figura 4.8: Evolução dos tamanhos de partículas formadas durante a reação 3 (adição de 10% de BaSO₄ no MMA).

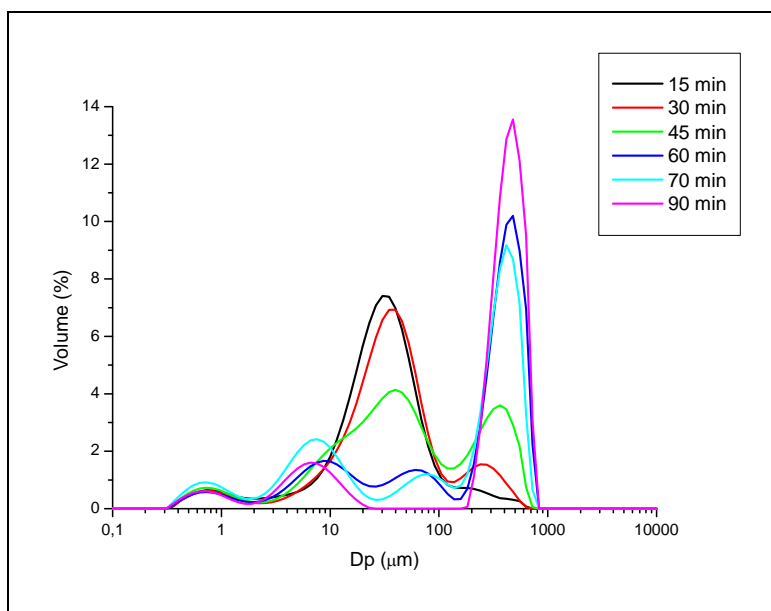


Figura 4.9: Evolução dos tamanhos de partículas formadas durante a reação 4 (adição de 10% de BaSO₄ na água).

A Figura 4.10 apresenta as distribuições finais de tamanhos obtidas nas reações 1 a 4. É possível concluir que a adição de 10% de BaSO₄ exerce influência significativa sobre os tamanhos das partículas formadas. Foi observado que a adição da carga no MMA acarretou um aumento dos tamanhos de partículas, enquanto sua adição na fase

aquosa apresentou tendência contrária, deslocando a curva de DTP final para faixas de menores valores de tamanhos. Para o caso da adição de 5% de BaSO₄ (no MMA), não foi observada diferença significativa.

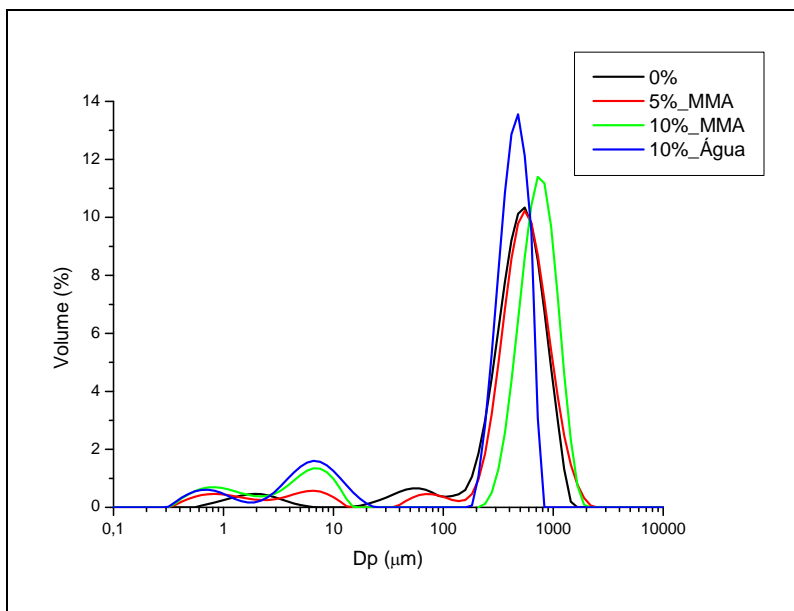


Figura 4.10: Distribuições finais de tamanhos das reações 1 a 4 (com adição de BaSO₄).

As análises de microscopia óptica das reações 3 e 4 (Figuras 4.11 e 4.12) corroboram os resultados obtidos no Mastersizer. É possível observar que, no caso da adição do BaSO₄ na fase orgânica (Figura 4.11), até os 45 minutos de reação, não foi observada a presença de muitas partículas grandes, de maneira que os tamanhos das gotas ainda apresentava certa uniformidade. Por outro lado, quando o BaSO₄ foi adicionado na fase aquosa (Figura 4.12), é possível observar grande dispersão nos tamanhos das gotas desde os 30 minutos de reação, o que está de acordo com o aparecimento de outra moda na faixa de maiores tamanhos, conforme observado na Figura 4.9.

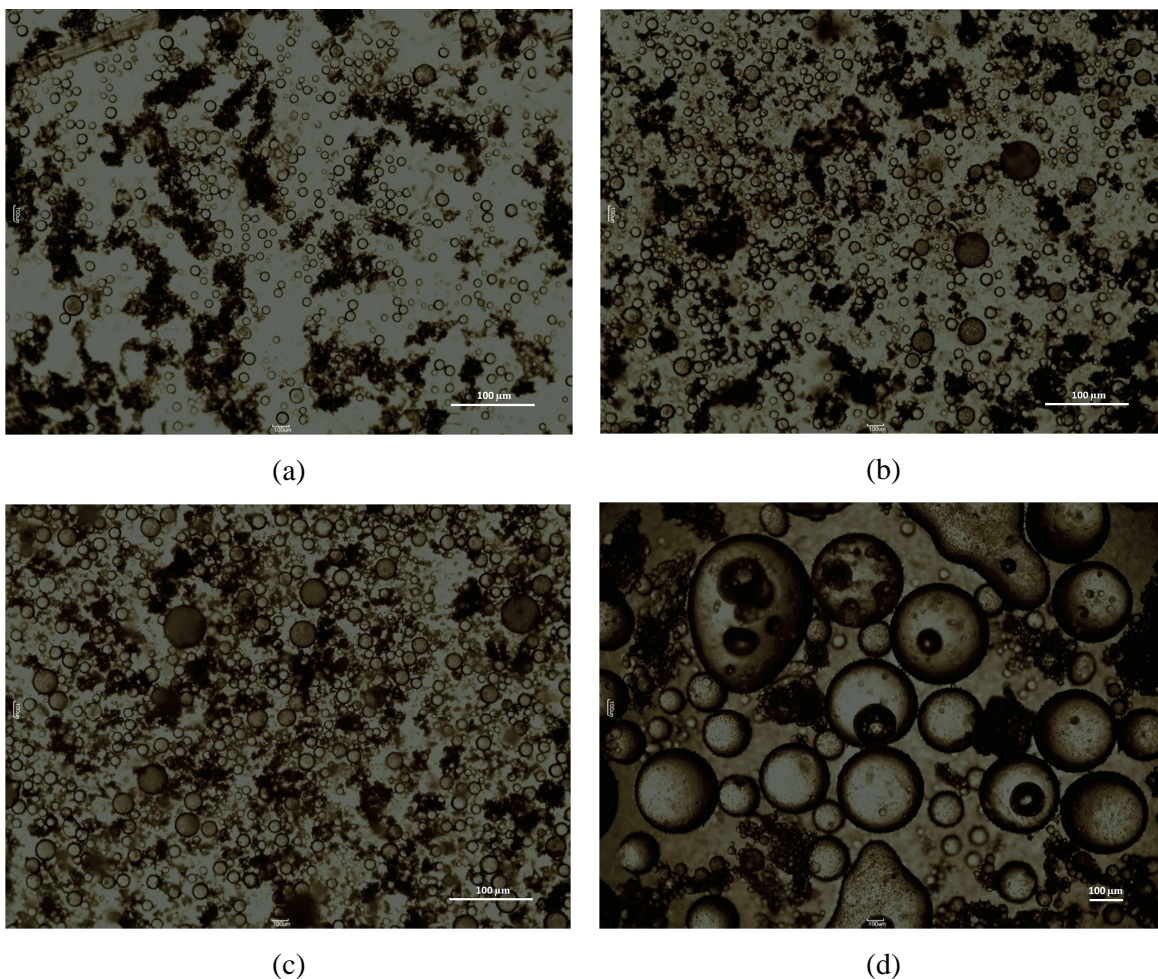


Figura 4.11. Fotos do PMMA 3 (adição de 10% de BaSO_4 no MMA) tiradas no microscópio óptico ao longo da reação: 15 min (a), 30 min (b), 45 min (c) e 90 min (d).

Analisando as micrografias das reações 3 e 4 obtidas no MEV (Figuras 4.13 e 4.14), é possível observar a presença da carga dispersa na superfície da partícula polimérica. É importante notar que, em uma primeira comparação, a partícula obtida a partir da adição do BaSO_4 no MMA apresentou em sua superfície uma quantidade de carga dispersa muito maior, o que sugere que a adição da carga na fase orgânica pode ser mais eficaz. Entretanto, é importante considerar que esta comparação está sujeita a variações em função da amostragem das partículas analisadas e, portanto, tal avaliação não deve ser tomada como regra.

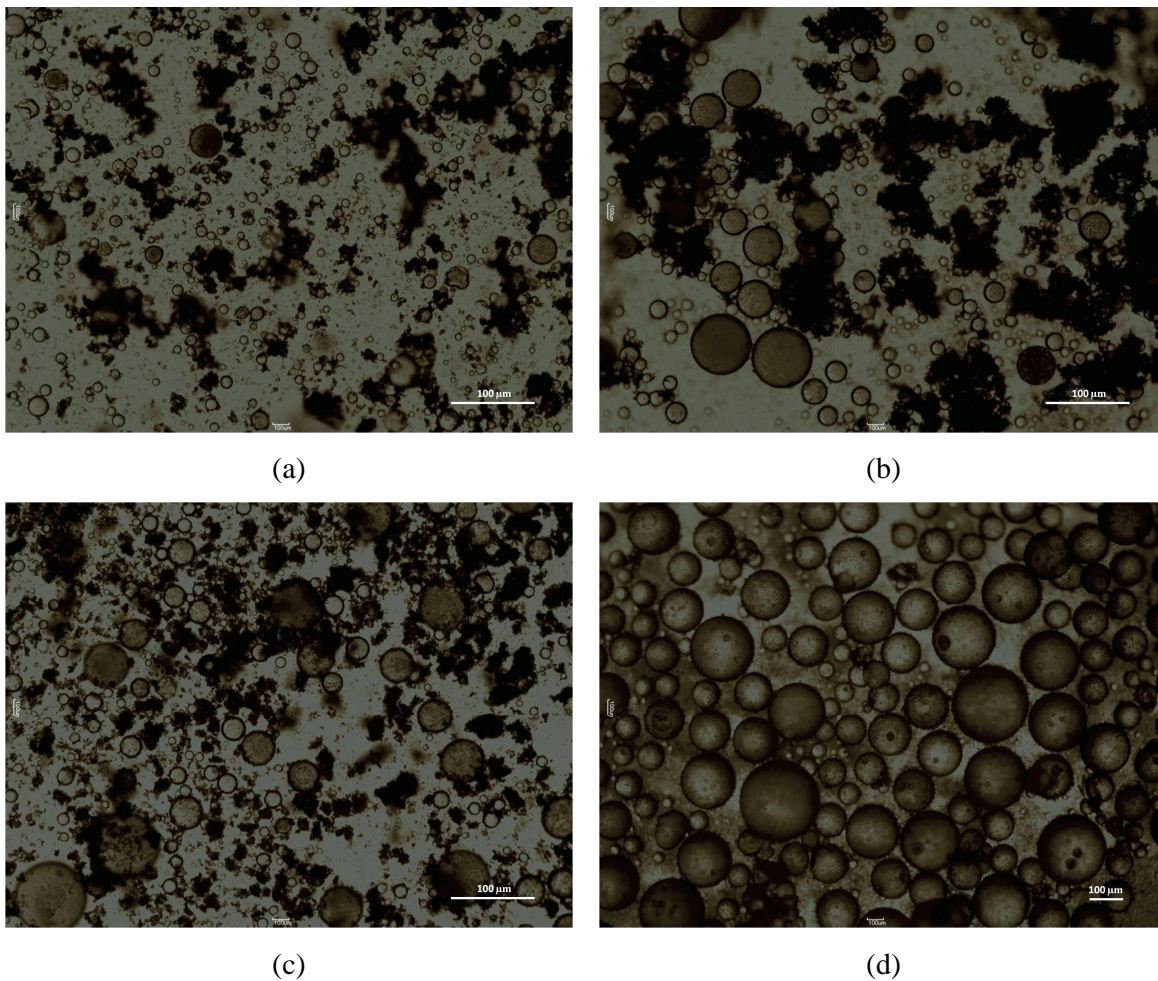


Figura 4.12. Fotos do PMMA 4 (adição de 10% de BaSO₄ na água) tiradas no microscópio óptico ao longo da reação: 15 min (a), 30 min (b), 45 min (c) e 90 min (d).

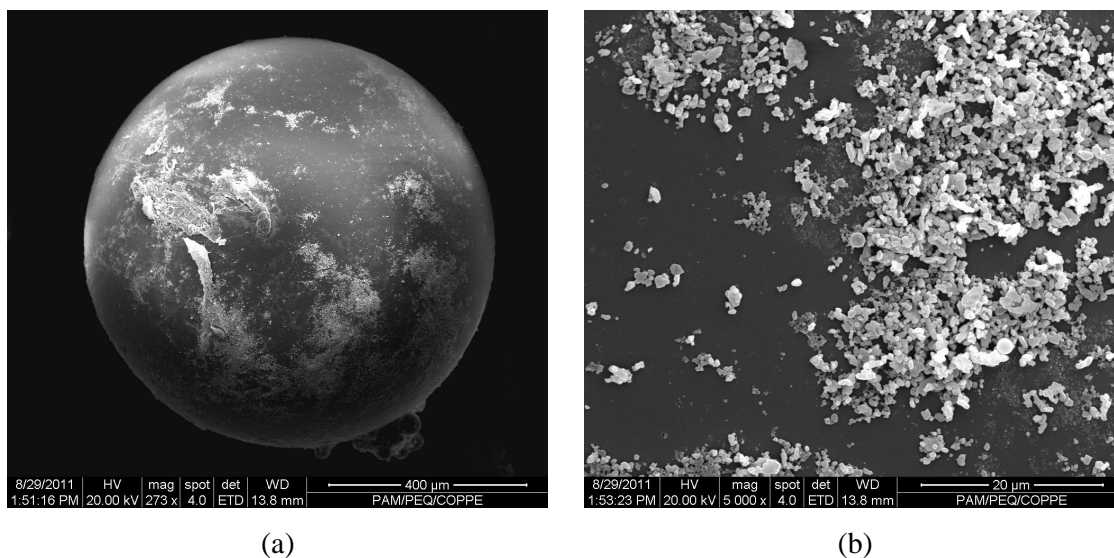


Figura 4.13: Micrografia do PMMA 3 obtida no MEV: uma partícula (a) e sua superfície (b).

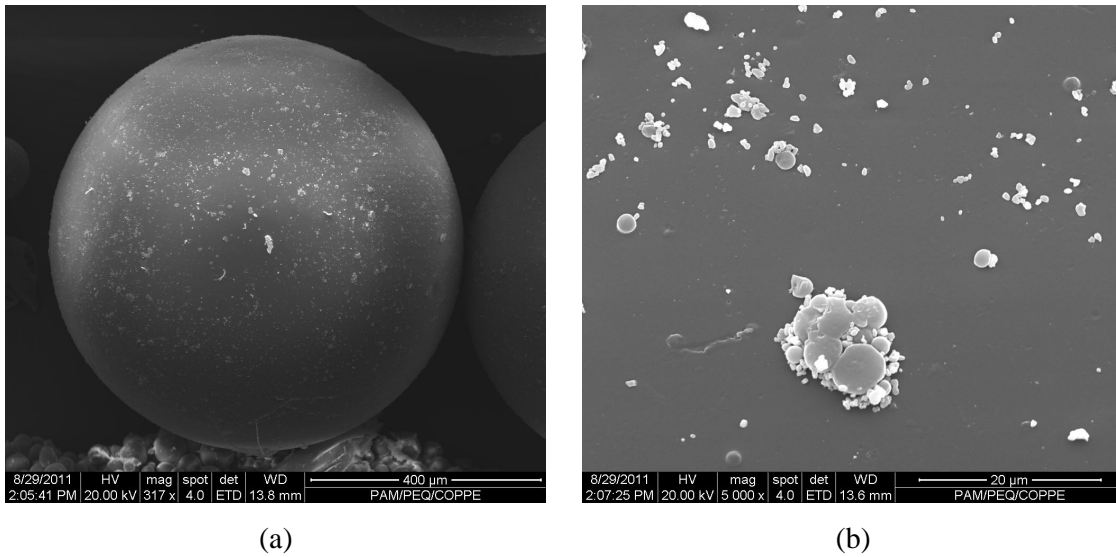


Figura 4.14: Micrografia do PMMA 4 obtida no MEV: uma partícula (a) e sua superfície (b).

Os resultados apresentados até agora mostraram que a adição *in situ* de BaSO_4 durante polimerização em suspensão do MMA altera bastante os tamanhos das partículas obtidas. Por outro lado, a adição da carga, independente da fase em que foi adicionada, não acarretou diferença significativa sobre a curva de conversão da reação, conforme é mostrado na Figura 4.15, resultado que já era esperado em função das naturezas distintas do polímero e do BaSO_4 .

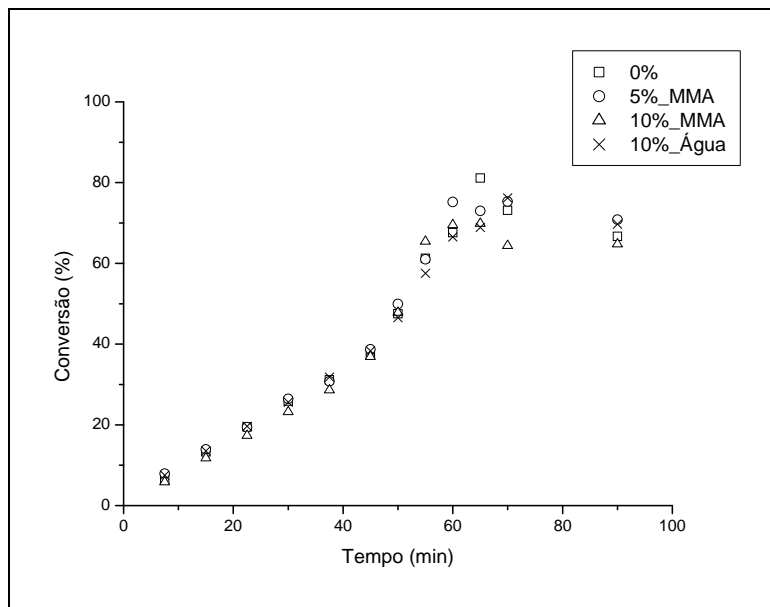


Figura 4.15: Evolução das conversões das reações 1 a 4 (com adição de BaSO_4).

Nas reações 5 e 6, optou-se por sonicar as partículas de BaSO₄ visando a estudar a influência da dispersão inicial da carga sobre os tamanhos das partículas finais obtidas.

A Figura 4.16 apresenta a evolução de tamanhos de partículas durante a reação 5. É possível concluir que a aplicação do ultra som para dispersar a carga no MMA acarretou diferenças significativas nesta reação, quando comparada à reação 3 (mesma receita, porém, não sonicado). Desde os instantes iniciais da reação, a curva de distribuição de tamanhos apresentou algo grau de dispersão, diferentemente do que foi observado na reação 3. Além disso, durante a polimerização foi observada uma tendência clara de deslocamento das curvas para a faixa de maiores tamanhos, muito similar àquela apresentada na reação 1 (PMMA puro). É importante ressaltar ainda que a curva de DTP final apresentou-se muito larga.

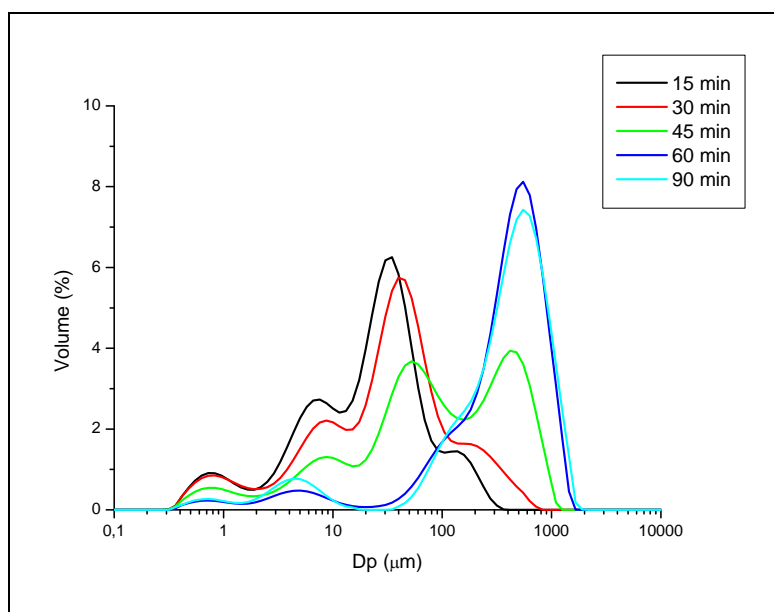


Figura 4.16: Evolução dos tamanhos de partículas formadas durante a reação 5 (adição de 10% de BaSO₄ no MMA e aplicação de ultrassom).

A análise de microscopia óptica da reação 5 (Figura 4.17) corrobora os resultados obtidos no Mastersizer, sendo possível observar alto grau de heterogeneidade nos tamanhos das gotas desde os primeiros minutos da polimerização. Além disso, a foto tirada ao final da reação (Figura 4.17d) mostra a grande dispersão nos tamanhos das partículas obtidas, conforme foi mostrado na curva de DTP obtida no Mastersizer.

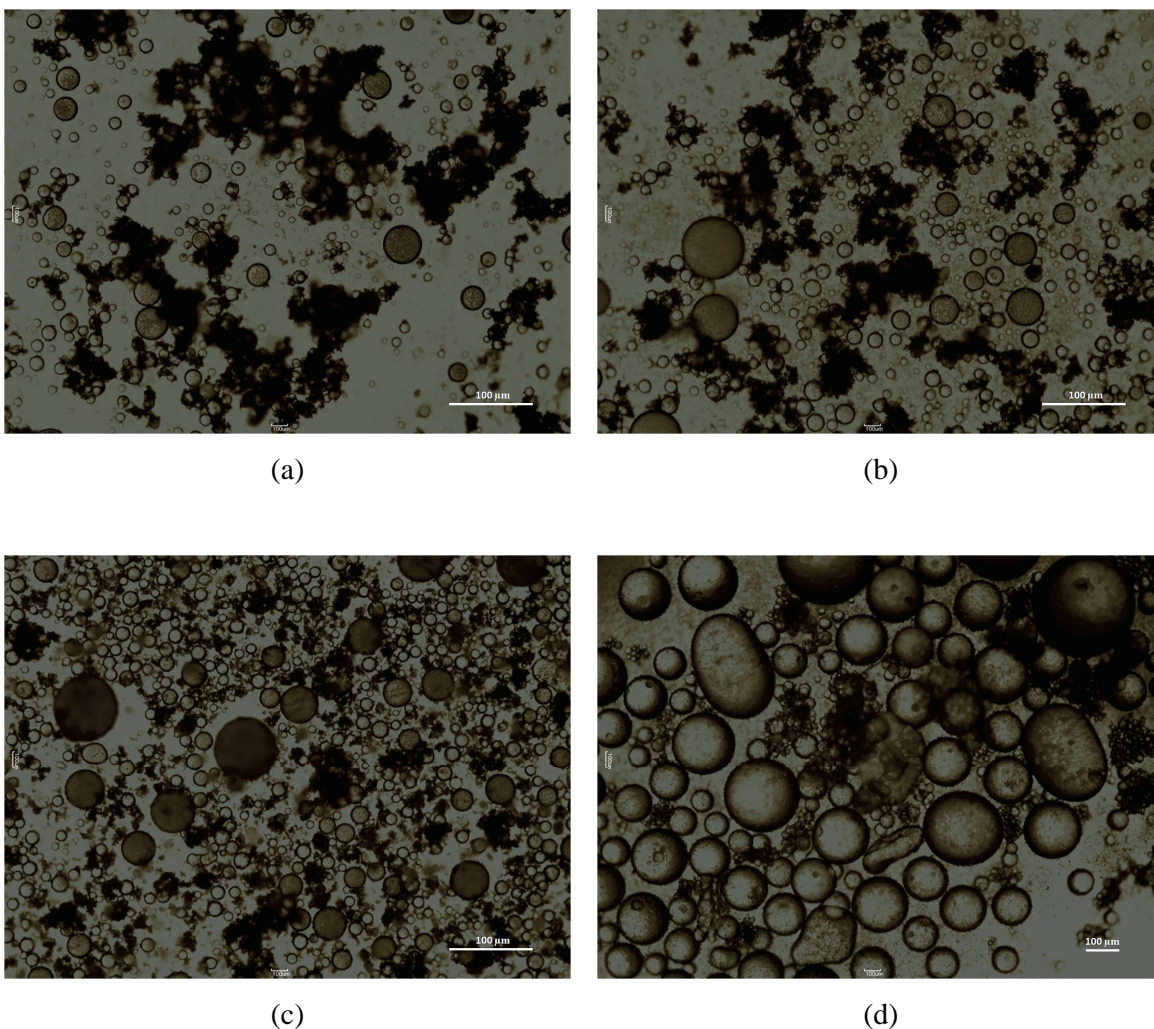


Figura 4.17. Fotos do PMMA 5 (adição de 10% de BaSO₄ no MMA e aplicação de ultrassom) tiradas no microscópio óptico ao longo da reação: 15 min (a), 30 min (b), 45 min (c) e 90 min (d).

A Figura 4.18 apresenta a comparação entre as curvas de DTP finais obtidas nas reações 1, 5 e 6. É possível concluir que, no caso da adição do BaSO₄ na fase aquosa (reação 6), a DTP final obtida foi levemente deslocada para a faixa de menores tamanhos, enquanto a dispersão do BaSO₄ no MMA (reação 5) não resultou em aumento significativo nos tamanhos de partículas; porém, a DTP final apresentou grande dispersão.

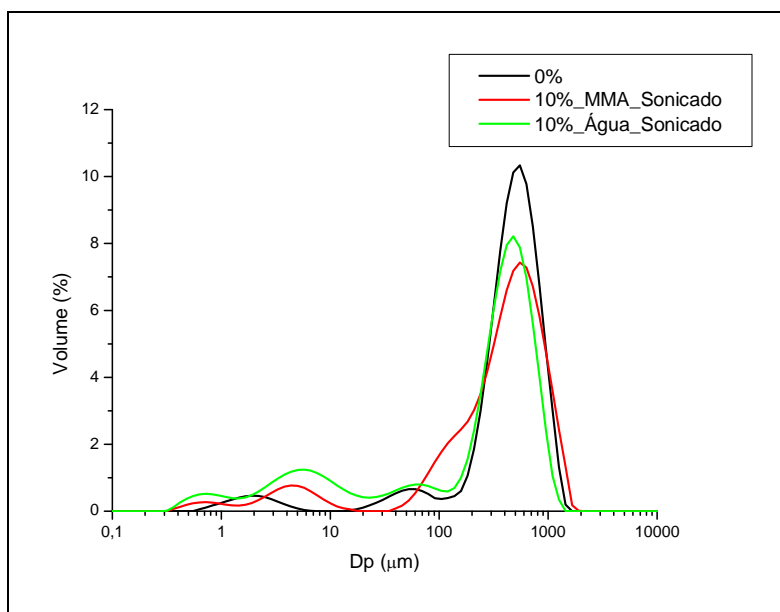


Figura 4.18: Distribuições finais de tamanhos das reações 1, 5 e 6 (com adição de BaSO_4 e aplicação de ultrassom).

As Figuras 4.19 e 4.20 apresentam as micrografias das reações 5 e 6 obtidas no MEV, sendo possível observar a presença da carga dispersa na superfície da partícula polimérica. É importante notar que, diferentemente do que foi observado para as reações 3 e 4, desta vez a partícula obtida a partir da adição do BaSO_4 na fase aquosa apresentou maior quantidade de carga dispersa na superfície, o que comprova a afirmação feita anteriormente a respeito da comparação direta entre as micrografias das partículas, que não deve ser tomada como base para definir se a adição em uma determinada fase acarreta maior ou menor grau de incorporação das partículas inorgânicas.

Os resultados obtidos nas análises de conversão mostraram que a adição das partículas sonicadas de BaSO_4 (tanto na água quanto no MMA) não apresentaram influência sobre o andamento da reação. As curvas de conversão, entretanto, não foram incluídas aqui para evitar repetição dos resultados.

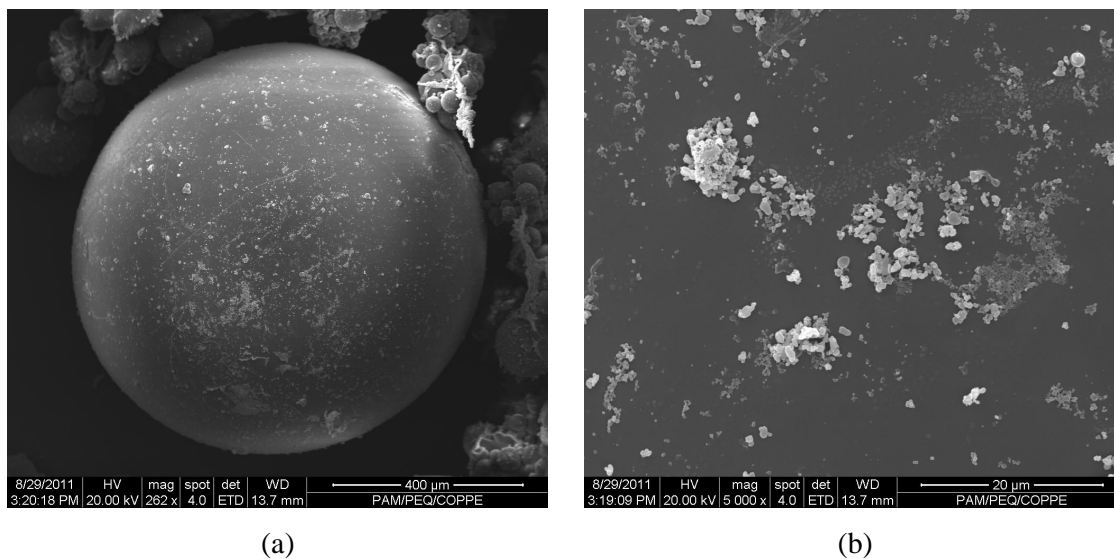


Figura 4.19: Micrografia do PMMA 5 obtida no MEV: uma partícula (a) e sua superfície (b).

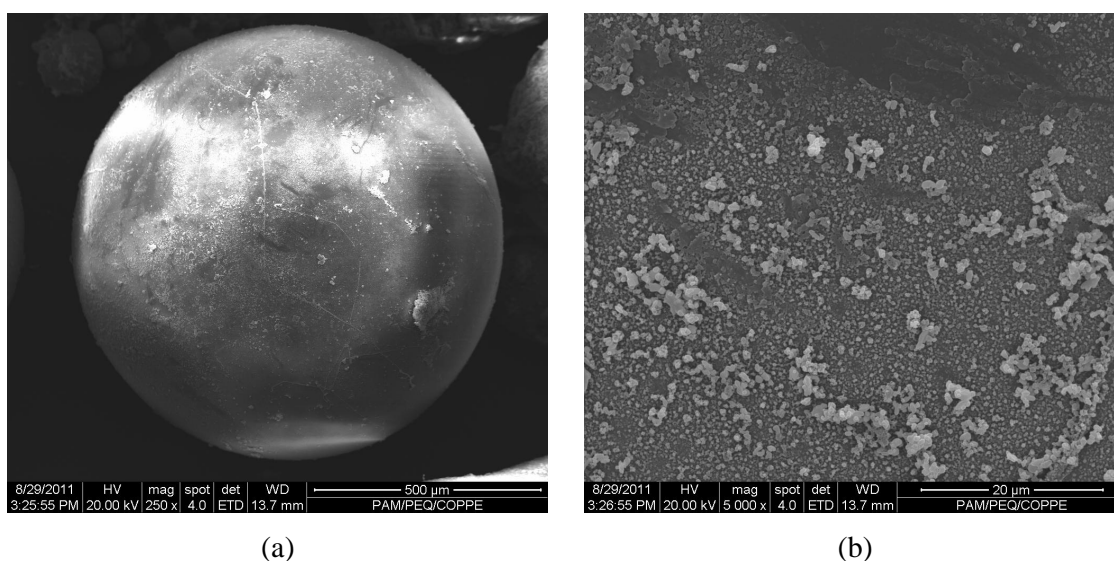


Figura 4.20: Micrografia do PMMA 6 obtida no MEV: uma partícula (a) e sua superfície (b).

Com o objetivo de estudar o desempenho do BaSO_4 como agente de suspensão, foram realizadas outras duas reações nas quais ele foi adicionado na fase aquosa; porém, sem a presença de PVA (reação 7) ou então com adição de PVA no decorrer da polimerização (reação 8).

Na verdade, a reação 8 foi definida em função do resultado obtido na reação 7, em que foi observado que o BaSO_4 sozinho não é capaz de estabilizar a suspensão de maneira eficaz. A Figura 4.21 apresenta a evolução da conversão dessas duas reações. A reação 7 foi interrompida logo após os 45 minutos de reação, pois ocorreu a

desestabilização da suspensão (aglomeração da fase orgânica). Assim, na reação 8, optou-se por adicionar o PVA (dissolvido em uma pequena quantidade da água) aos 37,5 minutos, visando a evitar a aglomeração da fase orgânica. A adição do PVA, mesmo no decorrer da polimerização, foi capaz de evitar a aglomeração do meio reacional.

É interessante notar que as conversões das reações conduzidas sem PVA (apenas com BaSO₄ como estabilizante) apresentaram valores ligeiramente menores do que os observados na reação conduzida na presença de PVA desde o início da polimerização. Entretanto, não é possível tirar nenhuma conclusão a respeito de uma possível influência na conversão da reação quando tem-se apenas BaSO₄ como estabilizante.

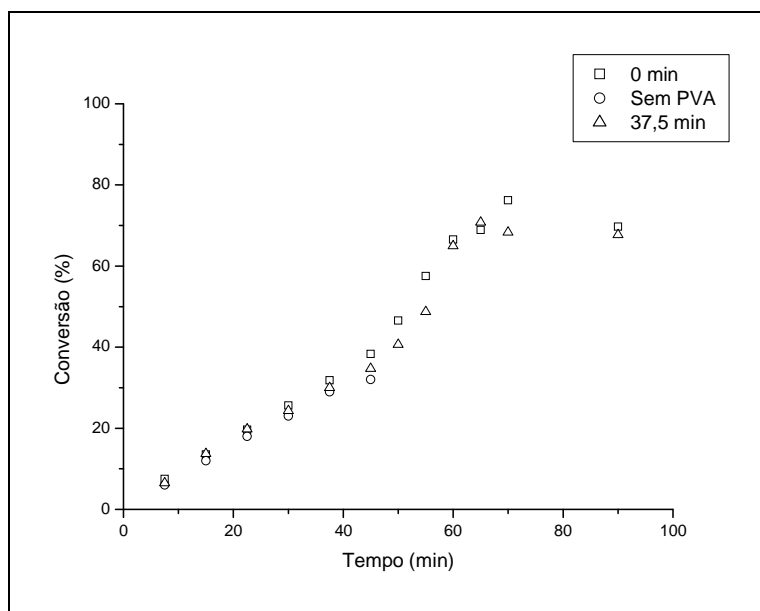


Figura 4.21: Evolução das conversões das reações 4, 7 e 8 (com adição de 10% de BaSO₄ na água e adição de PVA em diferentes tempos).

A Figura 4.22 apresenta as fotos tiradas no microscópio óptico ao longo da reação 8. É possível observar que, diferentemente do que foi observado até agora, as partículas de BaSO₄ ficaram dispersas na superfície das gotas de MMA. Porém, após adicionar o PVA, é possível notar que a maior parte das partículas de sulfato migra da superfície das gotas de MMA para a fase aquosa. Além disso, a Figura 4.22b mostra que as gotas de monômero apresentaram formas irregulares e tendência à aglomeração por coalescência, indicando que o BaSO₄ não foi capaz de estabilizar a suspensão de maneira eficaz.

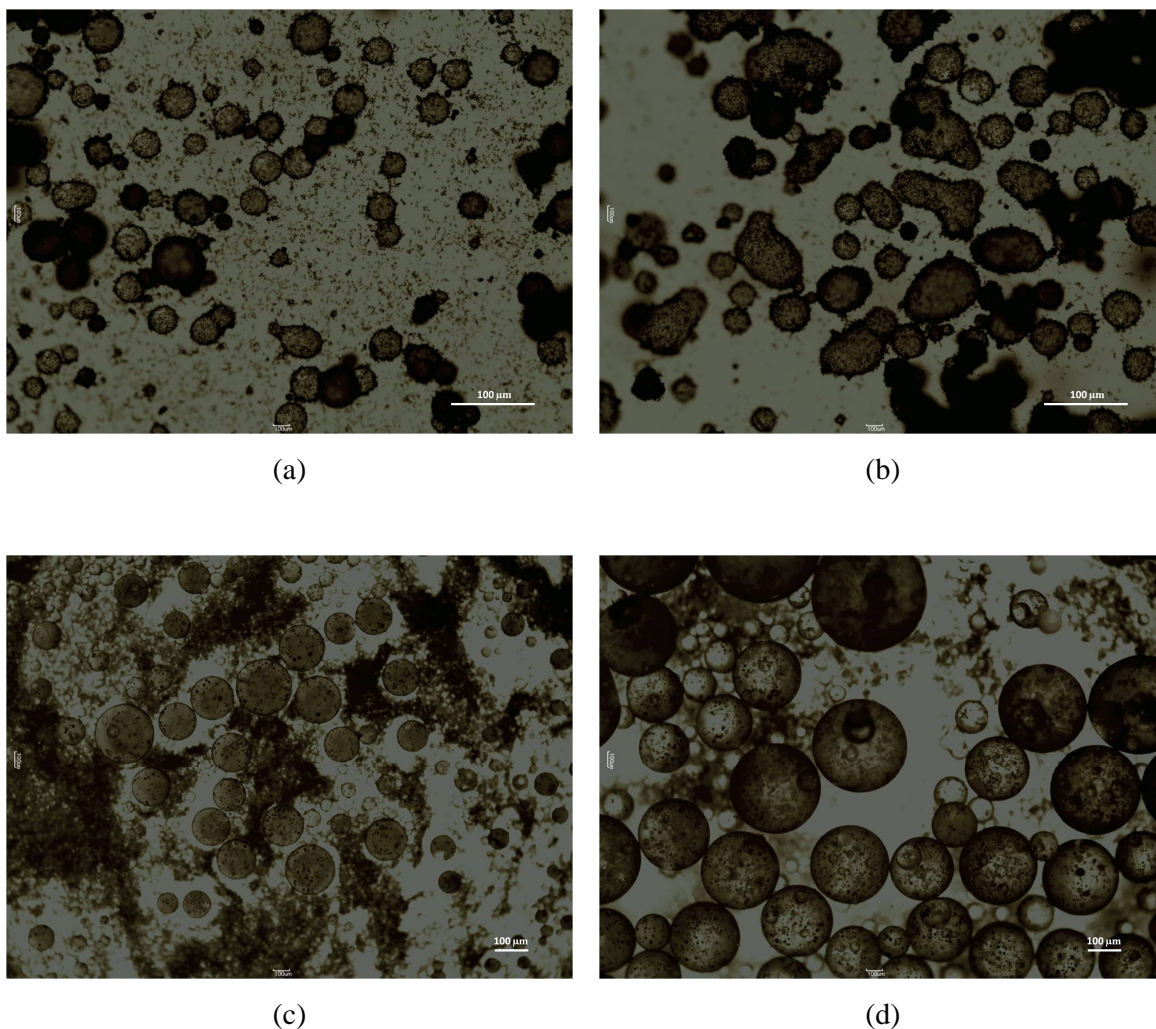


Figura 4.22. Fotos do PMMA 8 (adição de 10% de BaSO₄ na água e adição de PVA aos 37,5 min de reação) tiradas no microscópio óptico ao longo da reação: 15 min (a), 30 min (b), 45 min (c) e 90 min (d).

A Figura 4.23 mostra a micrografia das partículas do PMMA 8, sendo possível observar que a superfície da partícula apresenta boa quantidade de BaSO₄ disperso nela.

A Figura 4.24 apresenta a DTP final obtida na reação 8 (PMMA com 10% de BaSO₄ adicionado na água e adição de PVA apenas aos 37,5 min de reação). Conforme mostrado anteriormente (Figura 4.10), a adição de BaSO₄ na água (reação 4) deslocou a curva de DTP para a faixa de menores tamanhos, quando comparada à DTP do PMMA puro (reação 1). Entretanto, ao analisar a Figura 4.24, é possível observar que os tamanhos das partículas obtidas na reação 8 foram maiores do que os tamanhos obtidos na reação 4 e, inclusive, maiores do que os tamanhos de partículas obtidos na reação 1,

comprovando que o sulfato realmente não foi capaz de estabilizar de maneira satisfatória a suspensão. Assim, mesmo com a adição do PVA no decorrer da polimerização, as partículas finais obtidas na reação 8 foram maiores do que as partículas do PMMA 4 e PMMA 1, uma vez que a conversão da reação no momento da adição do PVA encontrava-se em torno de 30% (Figura 4.21), tornando a fase orgânica muito mais viscosa.

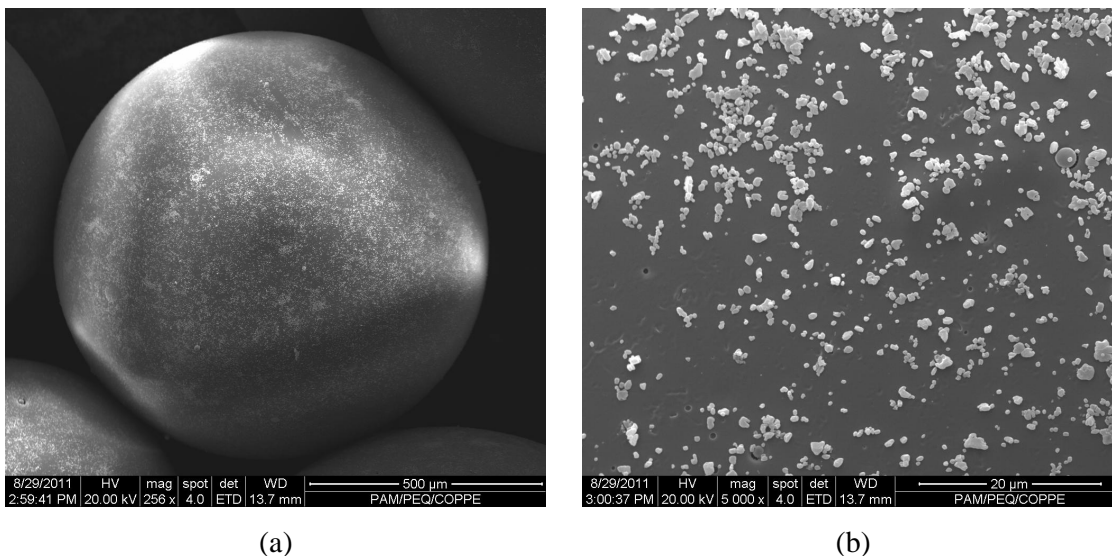


Figura 4.23: Micrografia do PMMA 8 obtida no MEV: uma partícula (a) e sua superfície (b).

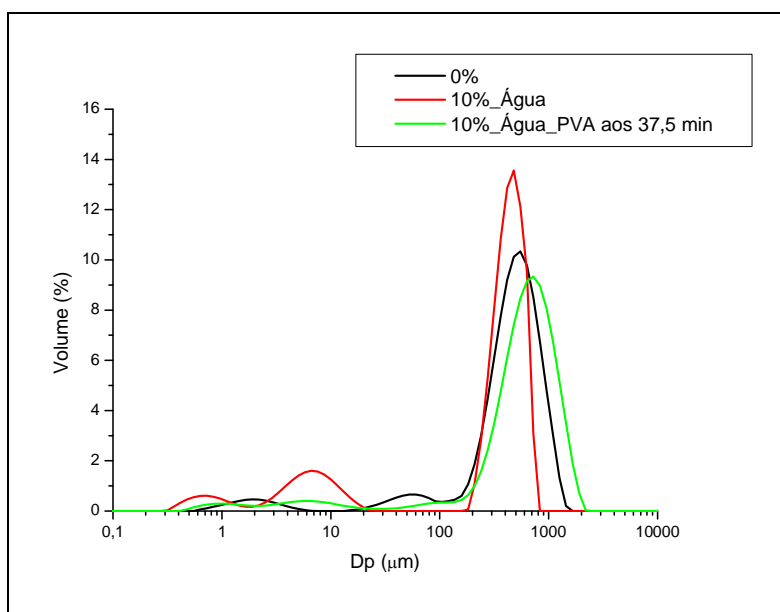


Figura 4.24: Distribuições finais de tamanhos das reações 1, 4 e 8 (PMMA com BaSO₄ e adição de PVA em diferentes tempos).

É importante ressaltar também que foram encontradas dificuldades experimentais durante as análises de microscopia óptica e de tamanhos de partículas, em função da pouca estabilidade alcançada com o uso apenas das partículas de BaSO₄. Ao tirar as alíquotas do meio reacional, era muito difícil evitar a coalescência das gotas. Por este motivo, não foi possível acompanhar a evolução das curvas de distribuição de tamanhos no Mastersizer ao longo das reações 7 e 8.

3.1.3) Reações de Polimerização em Suspensão do MMA com Adição *In Situ* de HAp

As reações de polimerização em suspensão do MMA com adição *in situ* de HAp apresentaram comportamento muito similar ao observado para o caso da adição de BaSO₄, no que diz respeito à evolução dos tamanhos de partículas ao longo da reação. Conforme pode ser observado nas Figuras 4.25 e 4.26, as DTP's foram definidas basicamente pela presença de duas modas, desde os instantes iniciais da reação. Não foi possível observar uma tendência de deslocamento dessas modas.

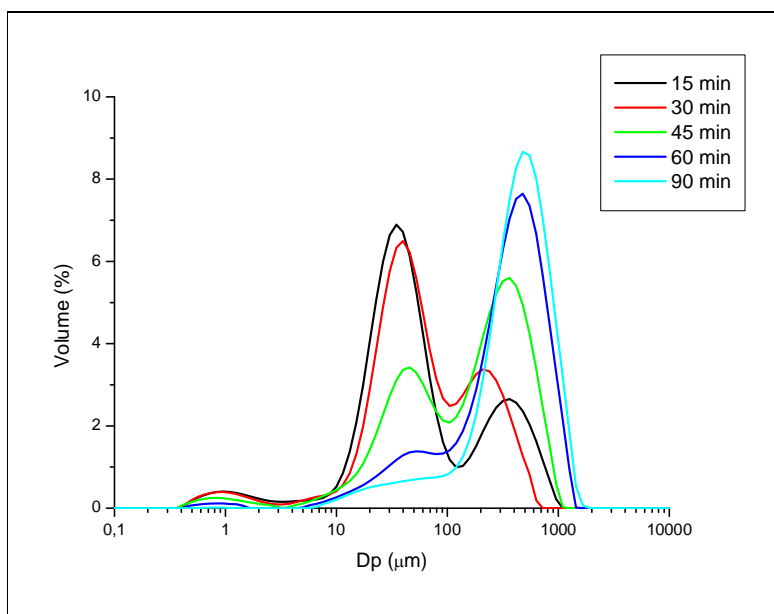


Figura 4.25: Evolução dos tamanhos de partículas formadas durante a reação 10 (adição de 10% de HAp no MMA).

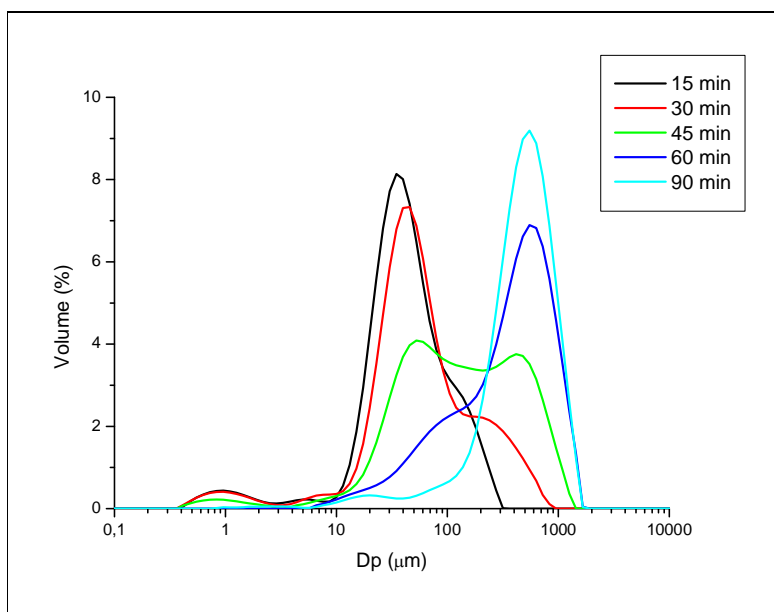


Figura 4.26: Evolução dos tamanhos de partículas formadas durante a reação 11 (adição de 10% de HAp na água).

Os resultados das análises de microscopia óptica das reações 10 e 11 (Figuras 4.27 e 4.28) corroboram os resultados obtidos no Mastersizer. É possível observar a presença de partículas grandes e pequenas desde os instantes iniciais da polimerização, o que está de acordo com as duas modas presentes nas análises realizadas no Mastersizer.

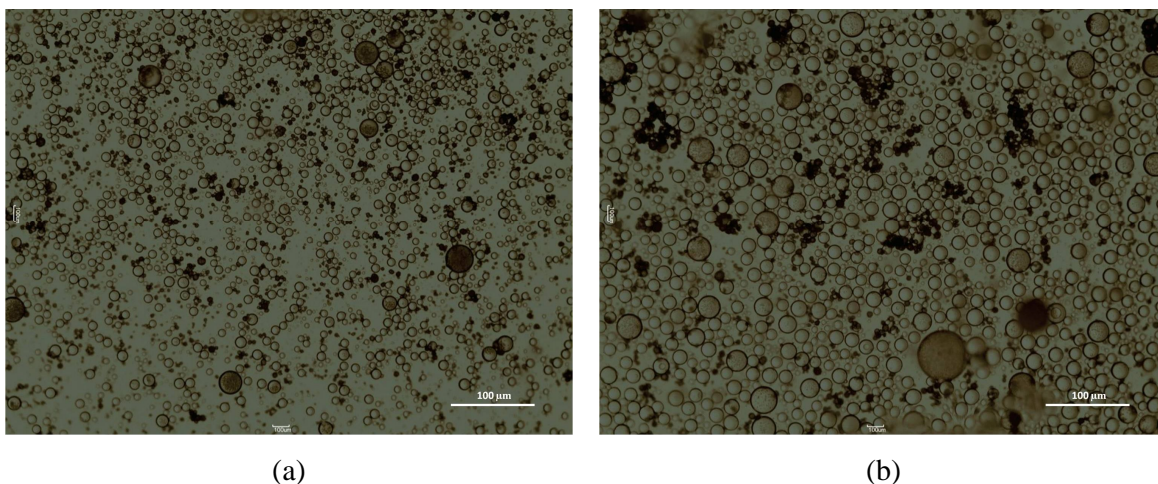


Figura 4.27: Fotos do PMMA 10 (adição de 10% de HAp no MMA) tiradas no microscópio óptico ao longo da reação: 15 min (a), 30 min (b), 45 min (c) e 90 min (d).

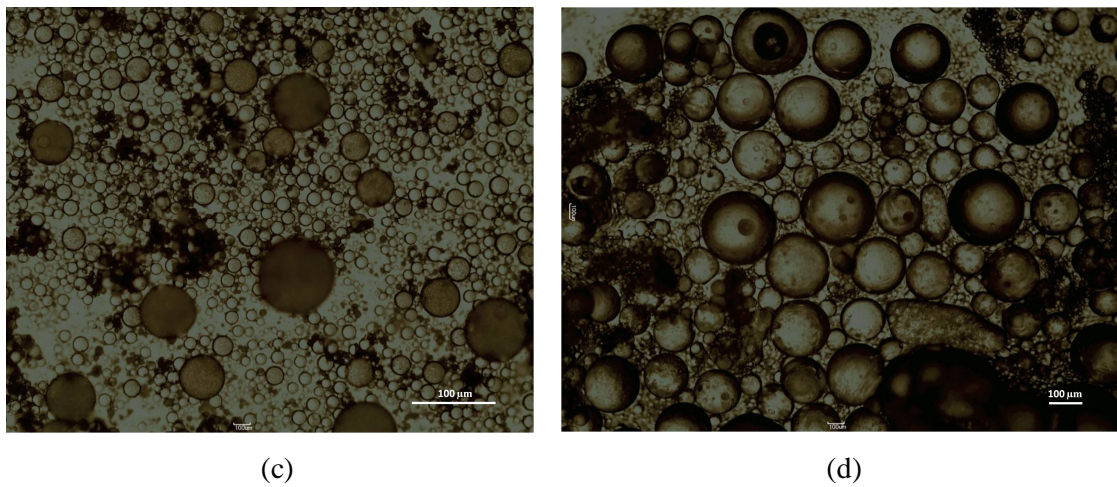


Figura 4.27: Continuação.

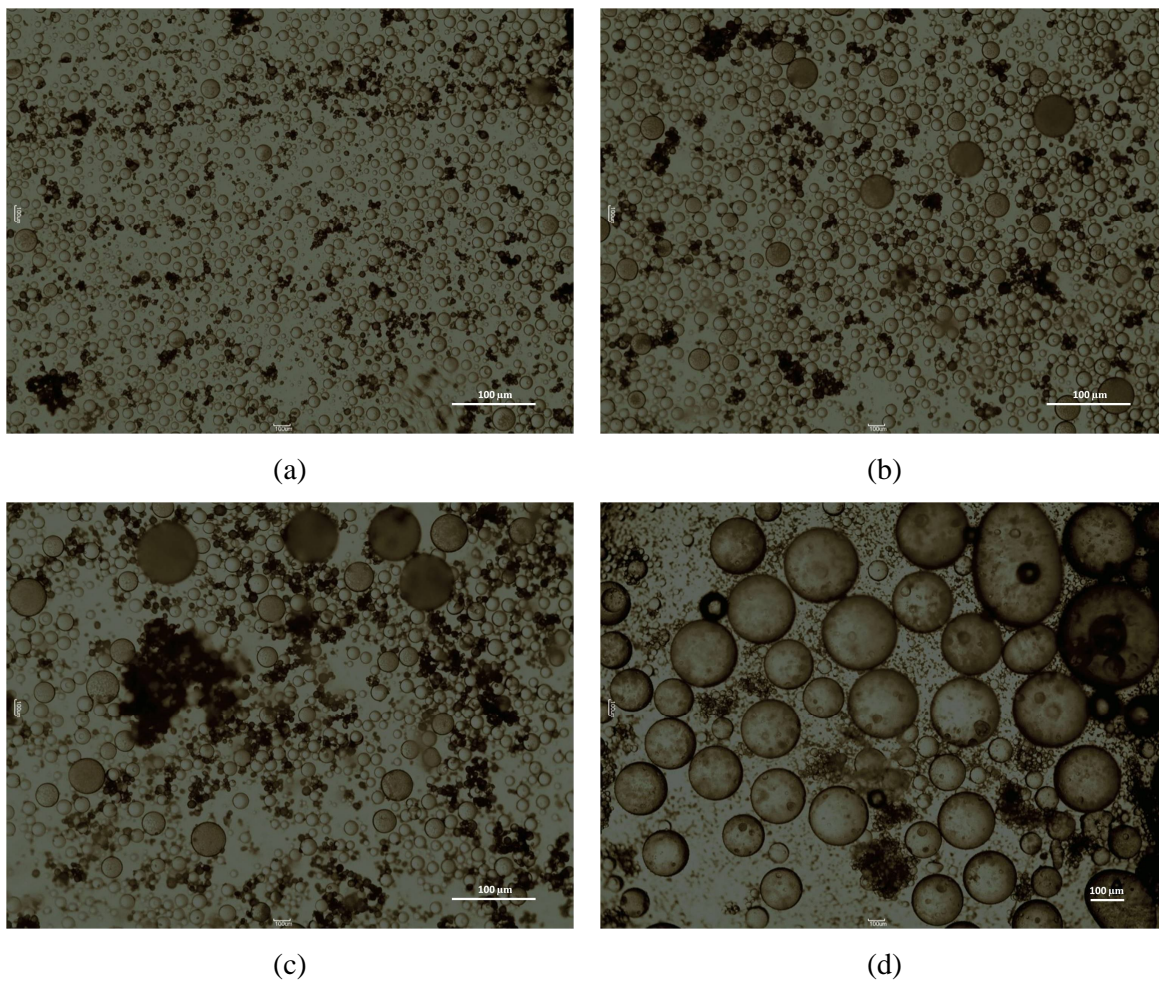


Figura 4.28. Fotos do PMMA 11 (adição de 10% de HAp na água) tiradas no microscópio óptico ao longo da reação: 15 min (a), 30 min (b), 45 min (c) e 90 min (d).

Apesar de a literatura citar a HAp como uma das principais (se não a principal) partículas inorgânicas empregadas como agentes de suspensão, não foram observadas diferenças significativas nas curvas de DTP finais obtidas nas reações 10 e 11, quando comparadas com a reação 1. Embora os resultados mostrados na Figura 4.29 abaixo indiquem uma ligeira diminuição nos tamanhos das partículas obtidas na presença de HAp, verifica-se que esta diferença não é tão pronunciada.

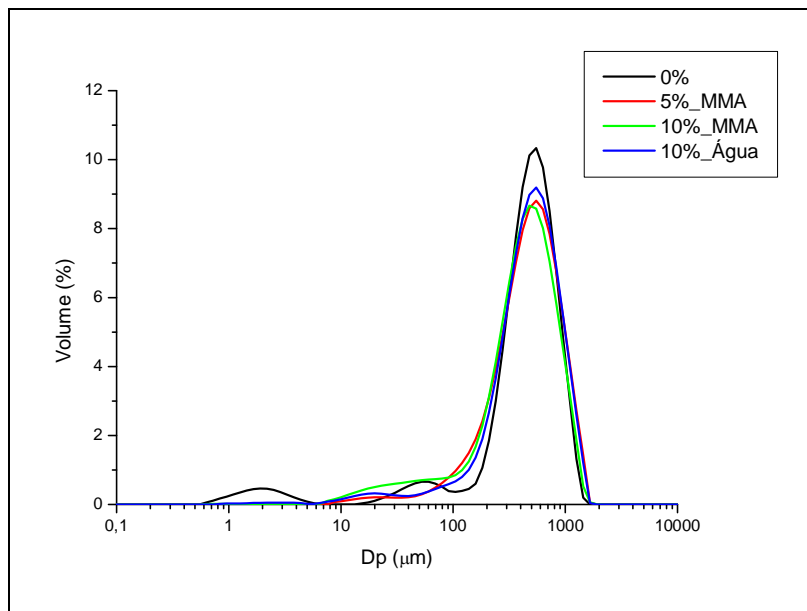


Figura 4.29: Distribuições finais de tamanhos das reações 1, 9, 10 e 11 (com adição de HAp).

Embora os resultados apresentados até agora indiquem que a HAp não foi muito eficaz como um agente de suspensão, foi observado que ela se distribuiu uniformemente na superfície das partículas de PMMA, conforme é mostrado nas Figuras 4.30 e 4.31 abaixo. Esse resultado está de acordo com a observação experimental de que a HAp apresentou boa dispersão inicial tanto no monômero como na água, diferentemente das partículas de BaSO₄ e ZrO₂.

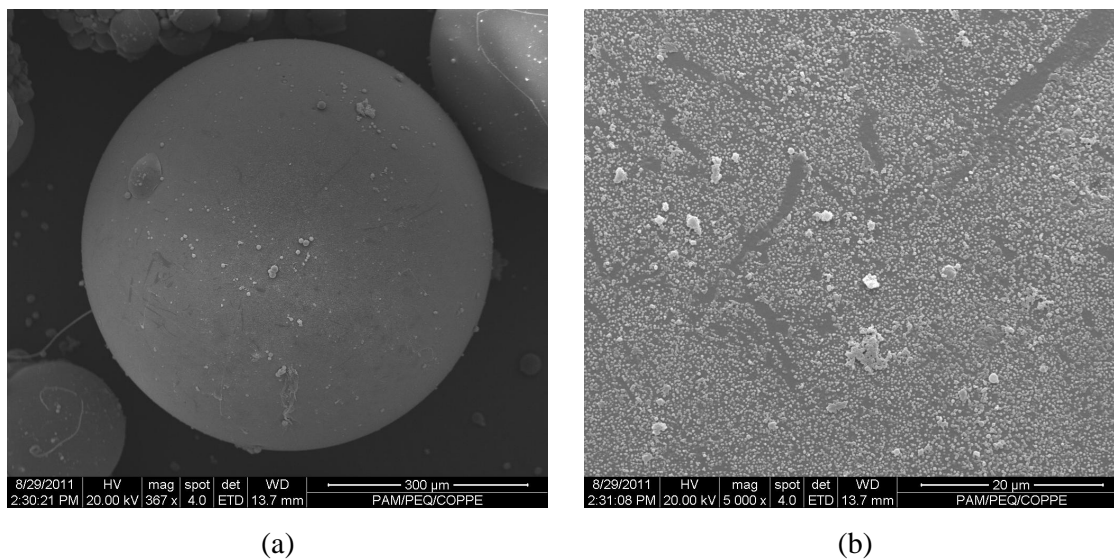


Figura 4.30: Micrografia do PMMA 10 obtida no MEV: uma partícula (a) e sua superfície (b).

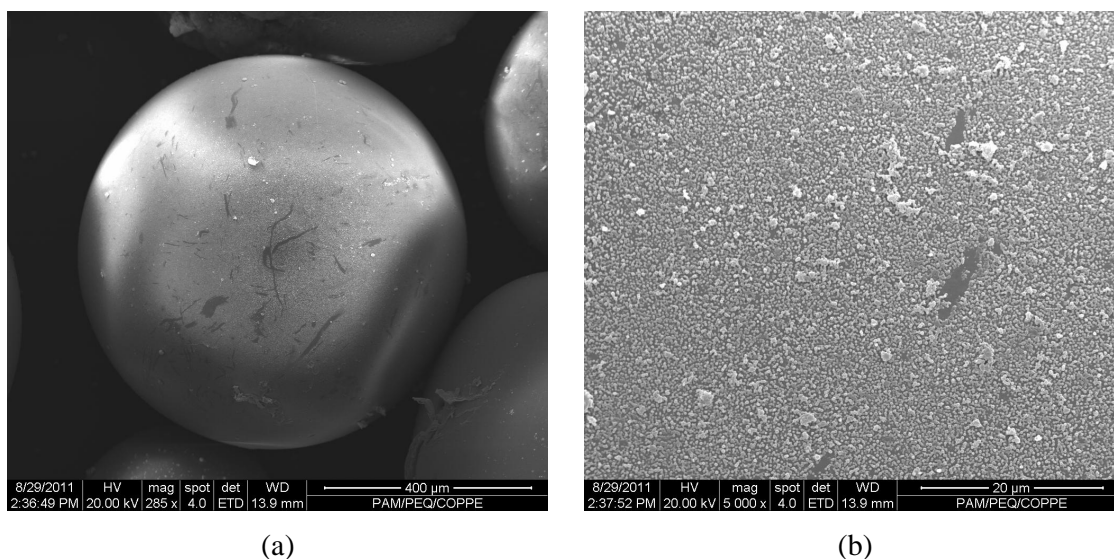


Figura 4.31: Micrografia do PMMA 11 obtida no MEV: uma partícula (a) e sua superfície (b).

Por fim, a Figura 4.32 apresenta as curvas de conversão das reações em que houve adição de HAp em comparação com a reação 1 (PMMA puro). É possível concluir que, assim como observado para o BaSO₄, a adição de HAp não acarretou diferenças na evolução da conversão da reação de polimerização em suspensão do MMA. Novamente, este resultado já era esperado em função da incompatibilidade entre a HAp e o PMMA.

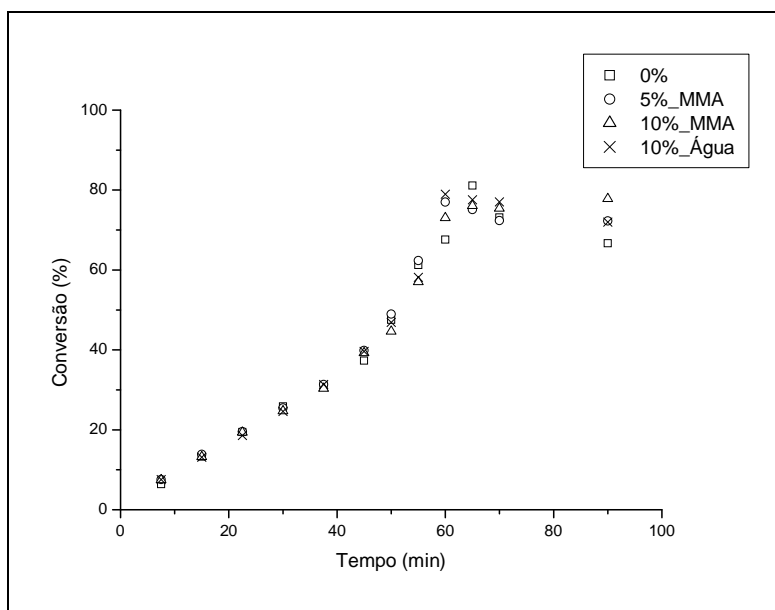


Figura 4.32: Evolução das conversões das reações 1, 9, 10 e 11 (com adição de HAp).

3.1.4) Reações de Polimerização em Suspensão do MMA com Adição *In Situ* de ZrO_2

A Figura 4.33 apresenta a evolução de tamanhos de partículas obtida na reação 14. É possível concluir que o comportamento obtido nesta reação foi similar ao comportamento observado na reação 1 (PMMA puro), com formação de uma moda principal que, ao longo da polimerização, se desloca para a direita (faixa de maiores tamanhos) com simultânea formação de um ombro a partir de determinado momento da reação (em torno de 30 minutos) que dá origem à outra moda, que cresce ao mesmo tempo em que a primeira moda diminui até praticamente desaparecer.

O comportamento descrito acima pode ser observado a partir das Figuras 4.34 e 4.35. Infelizmente não foi possível monitorar no Mastersizer todas as alíquotas da reação 13 (10% de ZrO_2 adicionados no MMA). Todavia, os resultados das análises de microscopia óptica das reações 13 e 14 (Figuras 4.34 e 4.35) são muito similares, sugerindo que a evolução dos tamanhos das partículas em ambas as reações também tenha apresentado o mesmo comportamento. Portanto, foi possível concluir que a adição *in situ* do ZrO_2 durante a reação de polimerização em suspensão do MMA, independentemente da fase na qual foi adicionado, apresentou resultados muito parecidos no que diz respeito à evolução dos tamanhos das partículas ao longo da polimerização. A principal diferença foi observada nas curvas de DTP finais obtidas.

Analisando a Figura 4.36 é possível verificar que a reação 13 (adição de 10% de ZrO_2 no MMA) apresentou uma curva de DTP final mais estreita e situada em uma faixa com maiores valores de tamanhos. Esse comportamento também foi observado para o caso da adição do $BaSO_4$ (10% no MMA), embora de maneira muito mais pronunciada (Figura 4.10).

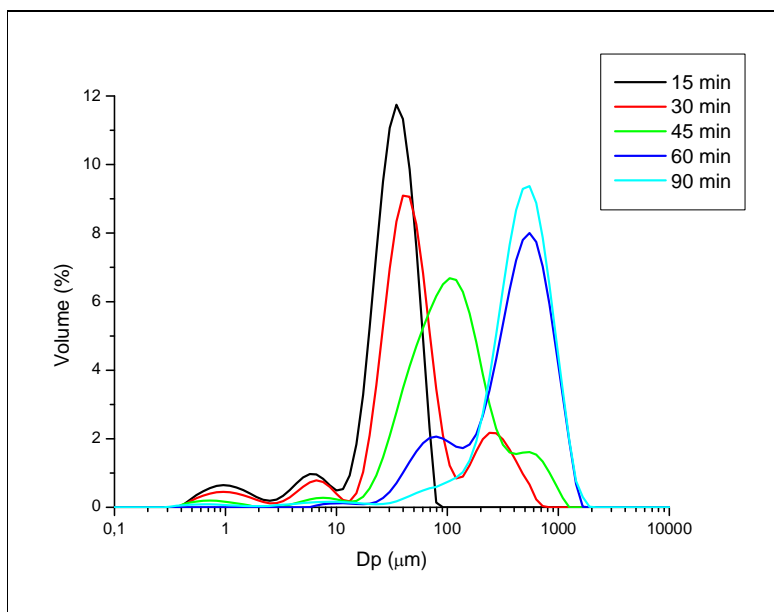


Figura 4.33: Evolução dos tamanhos de partículas formadas durante a reação 14 (adição de 10% de ZrO_2 na água).

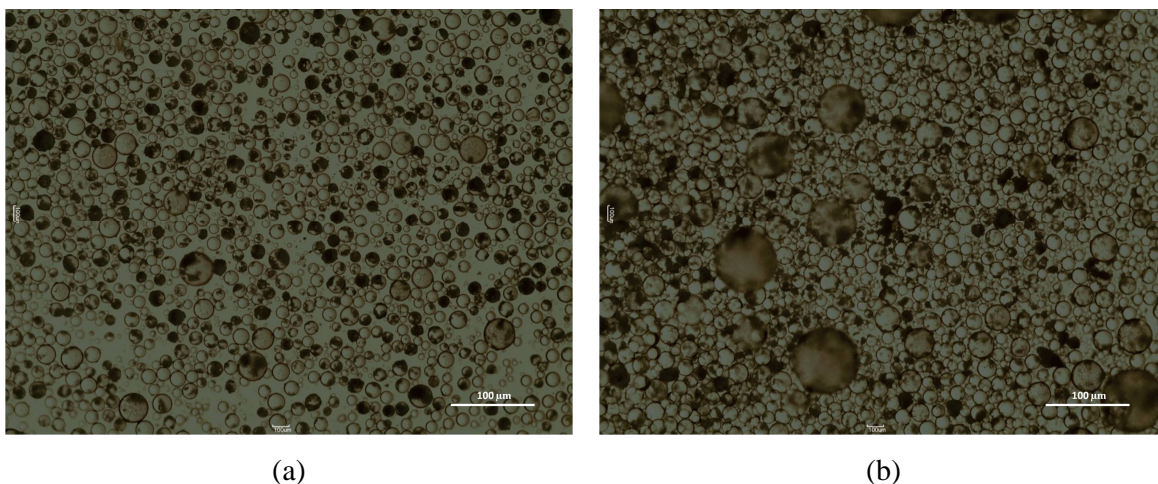


Figura 4.34. Fotos do PMMA 13 (adição de 10% de ZrO_2 no MMA) tiradas no microscópio óptico ao longo da reação: 15 min (a), 30 min (b), 45 min (c) e 90 min (d).

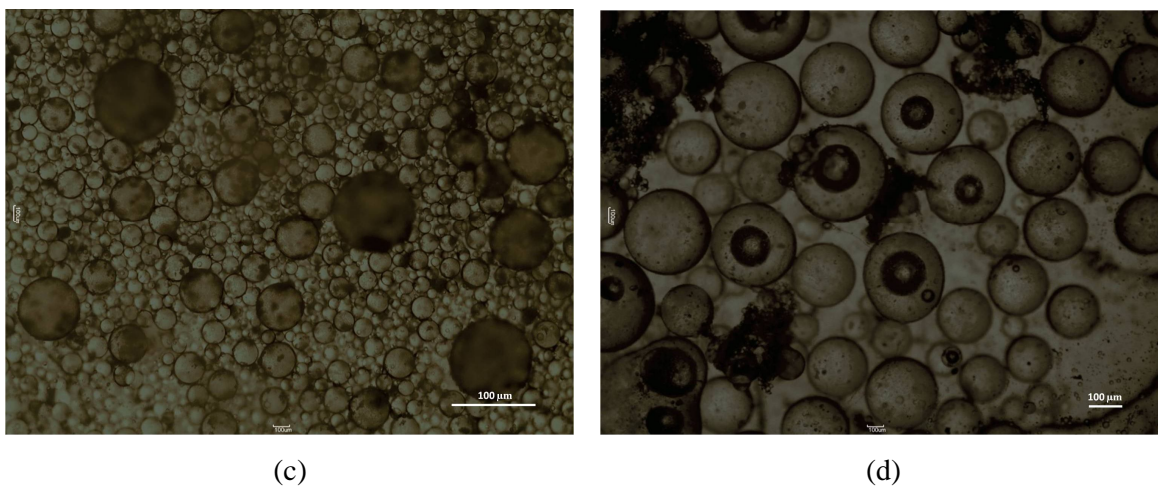


Figura 4.34. Continuação.

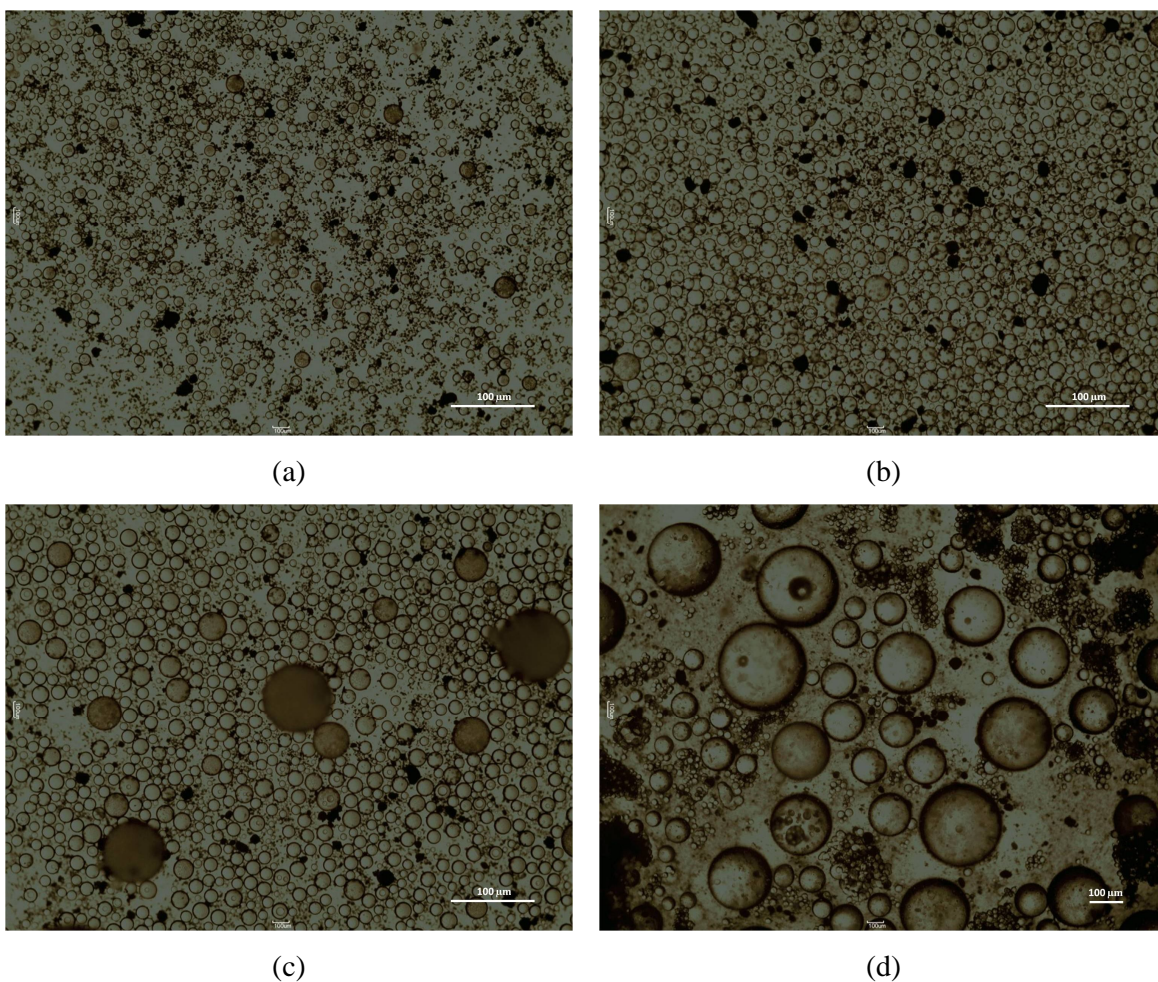


Figura 4.35. Fotos do PMMA 14 (adição de 10% de ZrO_2 na água) tiradas no microscópio óptico ao longo da reação: 15 min (a), 30 min (b), 45 min (c) e 90 min (d).

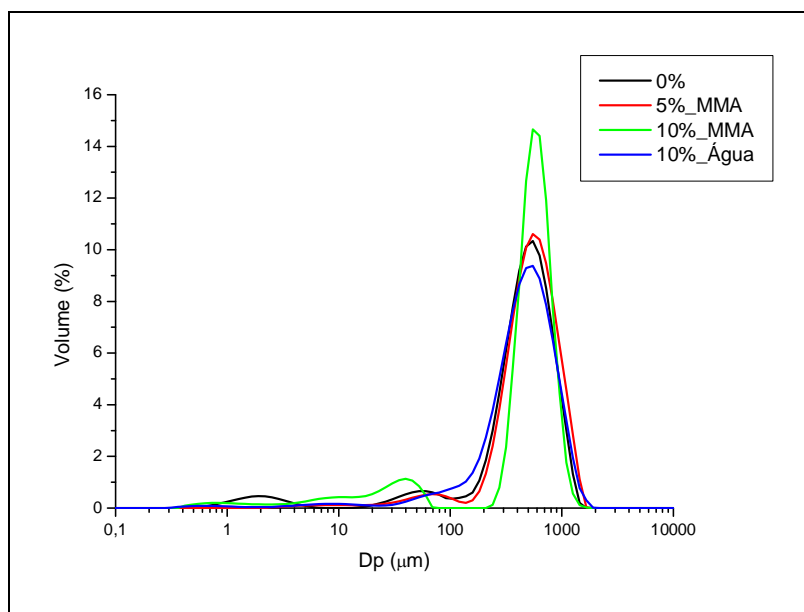


Figura 4.36: Distribuições finais de tamanhos das reações 1, 12, 13 e 14 (com ZrO_2).

Analisando a Figura 4.37, é possível observar que a superfície das partículas de PMMA apresentam-se bastante recobertas pelas partículas de ZrO_2 , da mesma maneira que aconteceu nas reações conduzidas na presença de HAp, embora a dispersão da HAp tenha ocorrido de forma muito mais homogênea (sem formação de aglomerados). Esse resultado também foi observado nas análises de microscopia óptica nos instantes iniciais das polimerizações.

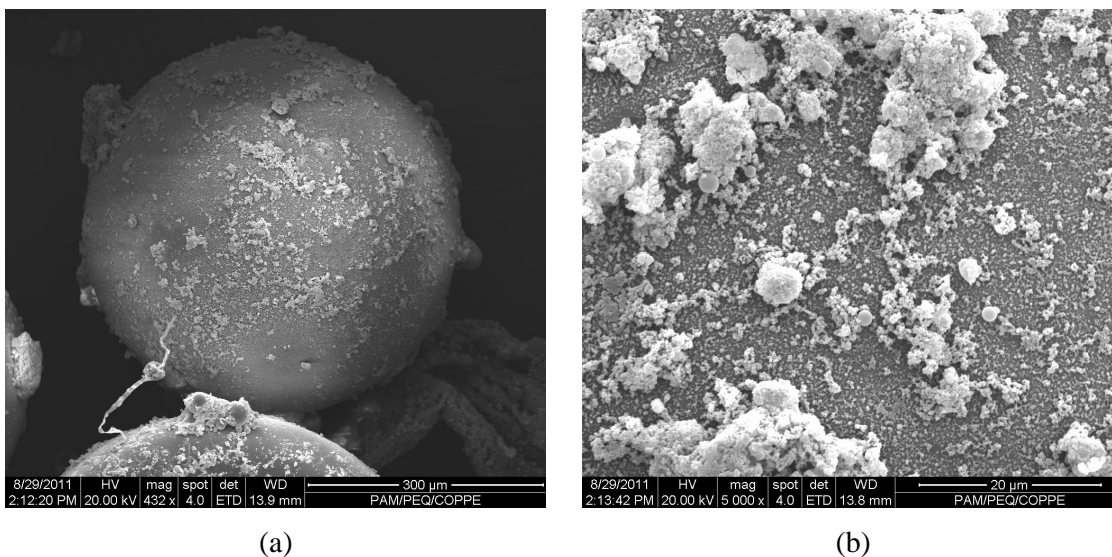


Figura 4.37: Micrografia do PMMA 13 obtida no MEV: uma partícula (a) e sua superfície (b).

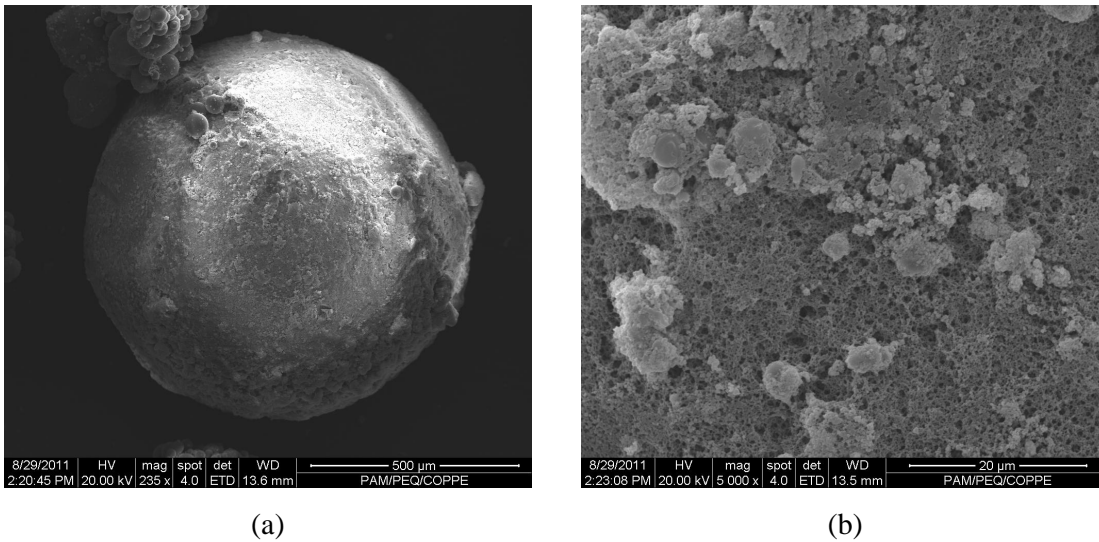


Figura 4.38: Micrografia do PMMA 14 obtida no MEV: uma partícula (a) e sua superfície (b).

Nas reações com adição de BaSO_4 , foi possível observar a formação de aglomerados da carga, enquanto nas reações com adição de ZrO_2 e HAp, observou-se uma melhor dispersão das respectivas cargas. Todavia, é importante notar que, em todos os casos, as análises de microscopia óptica mostraram que nem todas as gotas de MMA apresentaram a presença de carga dispersa.

Finalmente, a Figura 4.39 mostra que a adição *in situ* de ZrO_2 não apresentou influência sobre a conversão da reação de polimerização em suspensão do MMA.

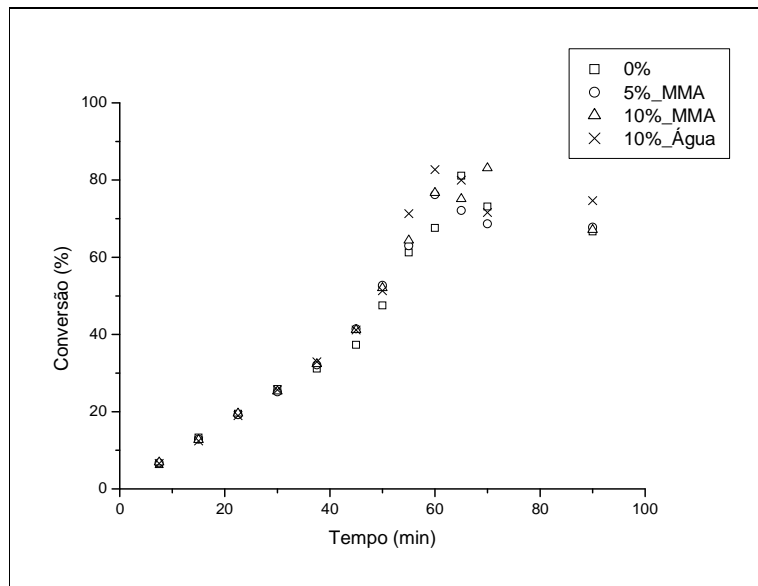


Figura 4.39: Evolução das conversões das reações 1, 12, 13 e 14 (com adição de ZrO_2).

3.1.5) Reações de Polimerização em Suspensão do MMA com Adição *In Situ* de SiO₂

Dentre todas as partículas inorgânicas utilizadas, a SiO₂ foi a que apresentou maior influência sobre a polimerização e sobre as partículas finais obtidas. A primeira grande diferença observada foi a dispersão inicial das partículas de SiO₂ no MMA e na água. Foi observado que, diferentemente das demais cargas, não foi possível obter uma boa dispersão ao adicionar 10% da carga na fase orgânica nem na fase aquosa. A Figura 4.40 mostra o resultado obtido. É possível observar que a adição da SiO₂ no MMA acarretou a formação de um gel, indicado que houve muita interação entre as partículas de SiO₂ e o MMA. No caso da adição da SiO₂ na água, observou-se a formação de uma suspensão estável, porém muito viscosa e com aparência leitosa.

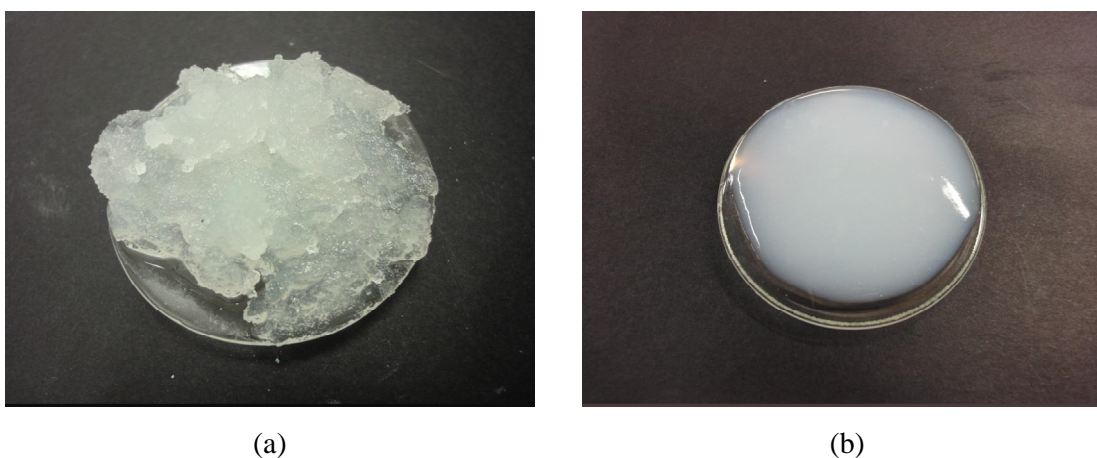


Figura 4.40: Fotos da suspensão de SiO₂ (10% em massa) em MMA (a) e água (b).

Em função dos resultados obtidos na dispersão das partículas de SiO₂ em MMA e em água, foi adotado que nas reações com adição da sílica, diferentemente das demais cargas, seria testada apenas a concentração de 5% (baseados na massa de monômero), adicionados na água ou no MMA.

Analisando a Figura 4.41, é possível concluir que a adição de 5% de SiO₂ no MMA fez com que a evolução dos tamanhos de partículas durante a polimerização em suspensão do MMA apresentasse um comportamento completamente diferente do padrão que havia sido observado para os casos em que houve adição das outras cargas inorgânicas testadas (BaSO₄, ZrO₂ e HAp). A Figura 4.41 mostra de maneira clara que a evolução das curvas de DTP foi caracterizada pela presença de uma moda, que foi

sendo deslocada para a direita (região de maiores valores de tamanhos) ao longo do curso da polimerização. Esse feito parece corroborar a idéia de que existem múltiplos mecanismos de evolução de DTP. Talvez por causa das maiores viscosidade da fase contínua, o mecanismo clássico de quebramento e coalescência seja favorecido, em lugar do mecanismo de aglomeração descontrolada nos vórtices turbulentos.

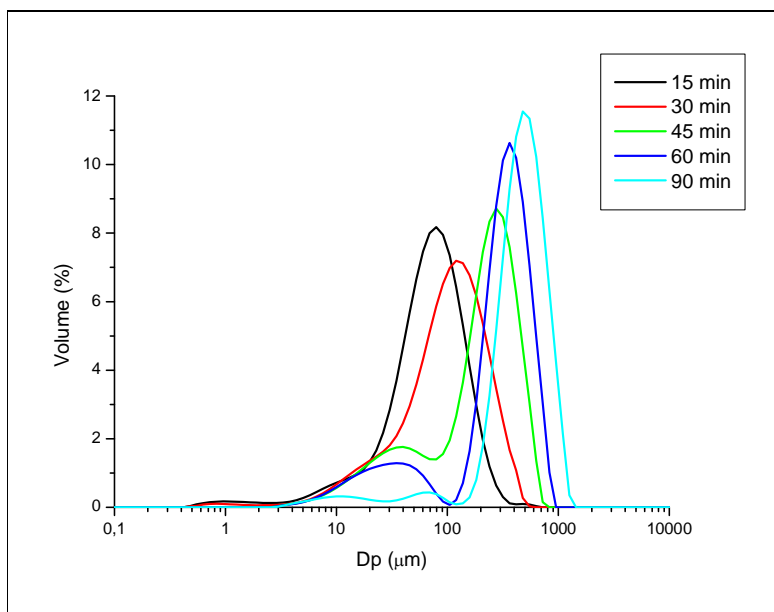


Figura 4.41: Evolução dos tamanhos de partículas formadas durante a reação 15 (adição de 5% de SiO₂ no MMA).

A Figura 4.42 apresenta os resultados da análise de microscopia óptica realizada durante a reação 15. É possível observar que desde os instantes iniciais da polimerização, as partículas de sílica apresentaram interação com o MMA, o que resultou em boa dispersão da carga nas gotas de monômero. Por outro lado, nota-se que a presença da SiO₂ acarretou a obtenção de partículas com morfologia bastante irregular, provavelmente devido à formação de uma casca formada pela carga dispersa nas partículas de PMMA. Esse resultado pode ser entendido como mais uma prova da ocorrência de forte interação entre a SiO₂ e o MMA.

A Figura 4.43 mostra a micrografia do PMMA 15, obtida no MEV. Observa-se que, de fato, a SiO₂ encontra-se bem dispersa na superfície das partículas de PMMA, formando uma casca, como também foi observado nas análises de microscopia óptica.

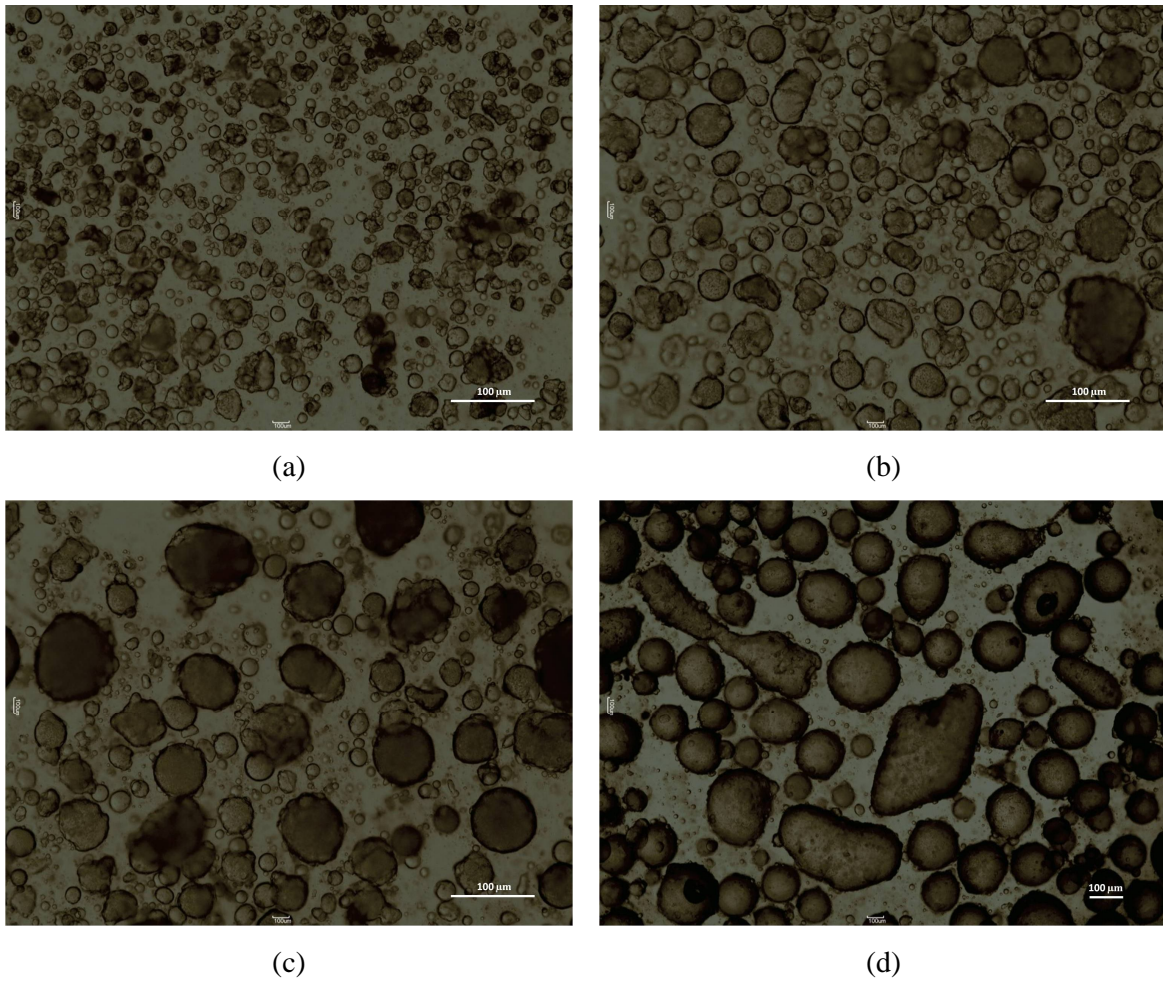


Figura 4.42. Fotos do PMMA 15 (adição de 5% de SiO_2 no MMA) tiradas no microscópio óptico ao longo da reação: 15 min (a), 30 min (b), 45 min (c) e 90 min (d).

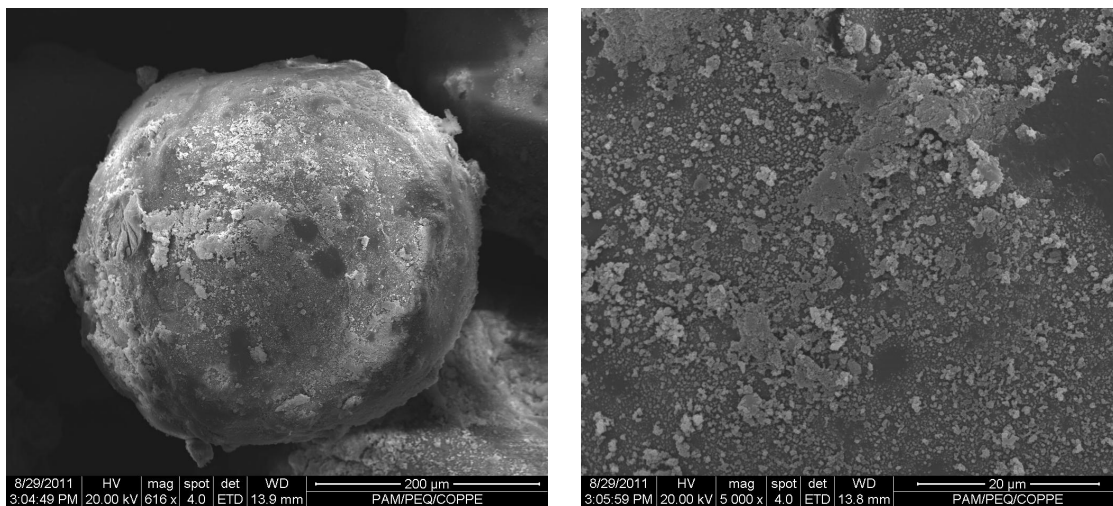


Figura 4.43: Micrografia do PMMA 15 obtida no MEV: uma partícula (a) e sua superfície (b).

Da mesma maneira que a adição de apenas 5% de SiO₂ no MMA apresentou grande influência sobre os tamanhos e morfologia das partículas de PMMA obtidas, foi observado que a adição da SiO₂ na fase aquosa também resultou em grande alteração nos tamanhos das partículas formadas ao longo da polimerização. A Figura 4.44 apresenta a evolução das curvas de DTP obtidas ao longo da reação 16. Os resultados são bastante diferentes de todos os resultados obtidos até agora, uma vez que a dinâmica de crescimento das partículas ocorreu de maneira extremamente rápida, no sentido em que houve um deslocamento muito grande entre as curvas de DTP obtidas aos 30 e aos 45 minutos de reação.

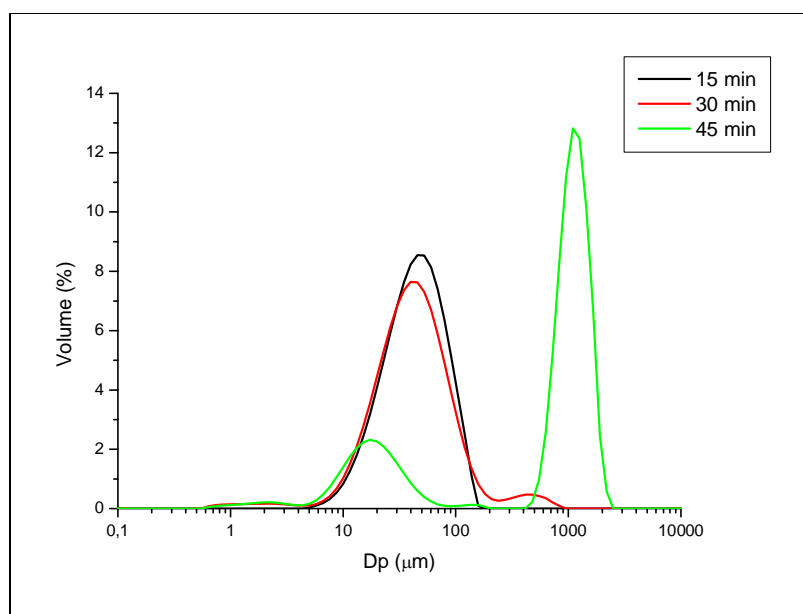


Figura 4.44: Evolução dos tamanhos de partículas formadas durante a reação 16 (adição de 5% de SiO₂ na água).

É importante ressaltar que não foi possível analisar no Mastersizer as alíquotas retiradas após os 45 minutos, uma vez que os tamanhos das partículas eram tão grandes que causava o entupimento da célula de amostragem usada e, conseqüentemente, problemas de funcionamento no Mastersizer. Contudo, a partir dos resultados obtidos na análise de microscopia óptica realizada durante a reação 16 (Figura 4.45), é possível concluir que não ocorreram mudanças significativas entre os tamanhos das partículas a partir dos 45 minutos, de maneira que a DTP obtida neste momento da reação pode ser adotada como sendo a final obtida para o PMMA 16. Acredita-se que o Mastersizer foi capaz de analisar a alíquota retirada aos 45 minutos pelo fato de que, neste momento da

reação, as partículas ainda não se encontravam sólidas e rígidas. Desta maneira, as gotas altamente viscosas, porém ainda deformáveis sob cisalhamento, eram capazes de circular pela célula de amostragem sem causar entupimento do sistema.

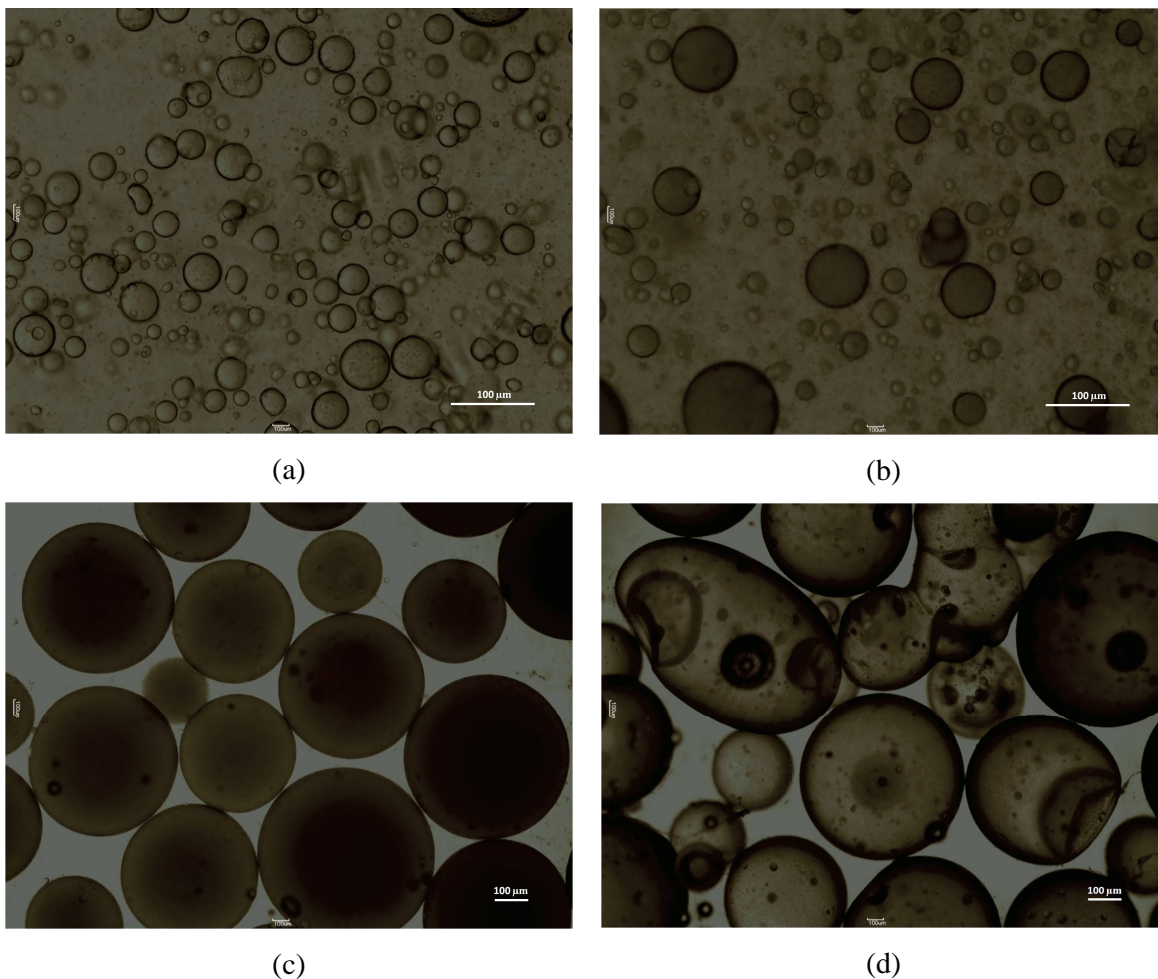


Figura 4.45. Fotos do PMMA 16 (adição de 5% de SiO_2 na água) tiradas no microscópio óptico ao longo da reação: 15 min (a), 30 min (b), 45 min (c) e 90 min (d).

Os resultados obtidos no MEV são mostrados na Figura 4.46. É possível observar que as partículas não se encontram totalmente recobertas, como no caso da adição da SiO_2 no MMA. Observa-se que apenas algumas partes da superfície das partículas de PMMA apresentam aglomerados de partículas de SiO_2 . Nota-se em particular a formação de “donuts”, partículas irregulares que apresentam uma depreciação central. Esse tipo de morfologia tem sido atribuída à formação de pontes poliméricas com regiões hidrofílicas nas extremidades. Nesse caso, isso indicaria a incorporação de sílica às cadeias poliméricas formadas.

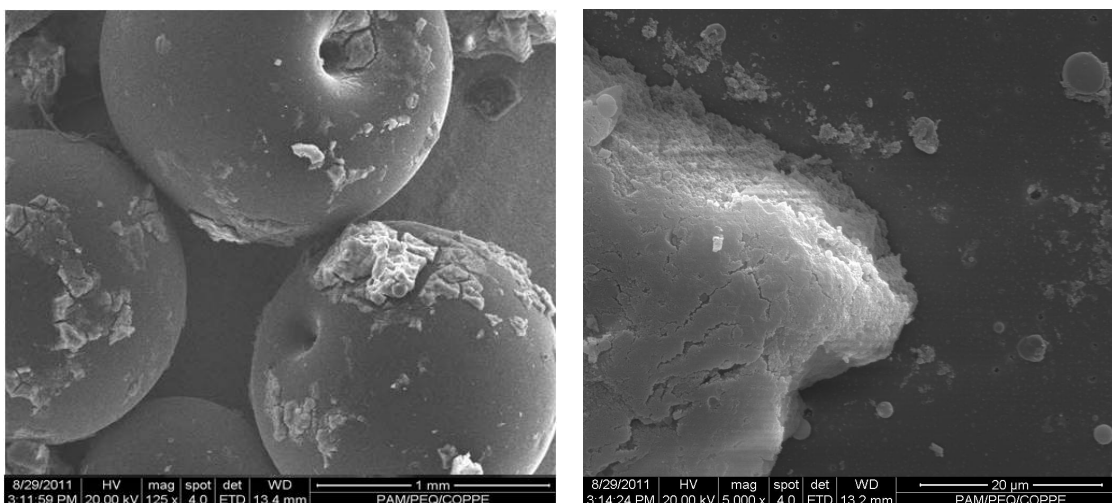


Figura 4.46: Micrografia do PMMA 16 obtida no MEV: uma partícula (a) e sua superfície (b).

A partir da Figura 4.47, é possível comparar a grande influência da adição *in situ* de SiO_2 sobre os tamanhos finais das partículas de PMMA. É interessante observar que os resultados obtidos para o caso da adição da SiO_2 na água foram exatamente contrários aos resultados observados para o caso da adição de BaSO_4 (sem aplicação de ultrassom). No caso do BaSO_4 , sua adição na água resultou em diminuição dos tamanhos das partículas de PMMA, enquanto a adição da SiO_2 na fase aquosa deslocou de forma muito pronunciada a curva de DTP final obtida para faixas de maiores valores de tamanhos. Por outro lado, a adição da SiO_2 no MMA não acarretou mudanças significativas nos tamanhos das partículas de PMMA obtidas.

A Figura 4.48 apresenta as curvas de conversão obtidas nas reações 15 e 16. É possível confirmar que, de fato, houve forte interação entre a SiO_2 e o MMA durante a polimerização, para o caso da adição da carga na fase orgânica. Esse resultado pode ser explicado em função da boa compatibilidade e dispersão da SiO_2 em ambas as fases, de maneira que a adição em determinada fase limitará ou não sua influência sobre o andamento da polimerização. A alteração das taxas de reação corrobora a formação de cadeias poliméricas com unidades de sílica incorporadas.

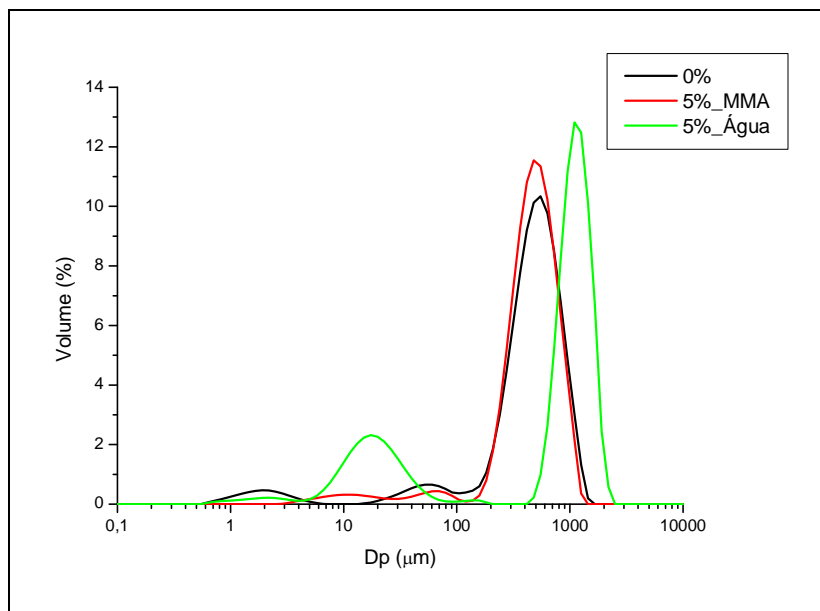


Figura 4.47: Distribuições finais de tamanhos das reações 1, 15 e 16 (com adição de SiO_2).

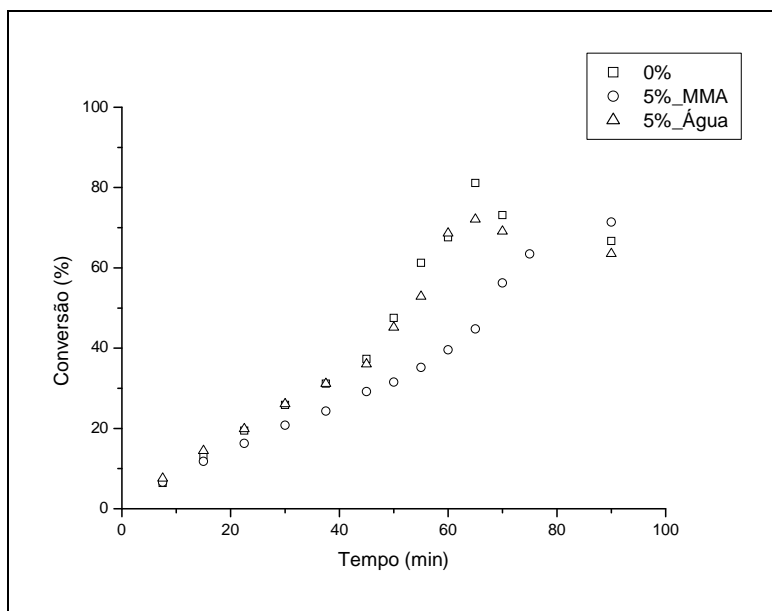


Figura 4.48: Evolução das conversões das reações 1, 15 e 16 (com adição de SiO_2).

3.2) Cromatografia de Permeação em Gel

Os valores das massas molares de todos os polímeros obtidos nesta etapa da pesquisa são mostrados na Tabela 4.3. Contudo, é importante ressaltar que não será possível apresentar uma discussão detalhada sobre esses resultados, uma vez que a

injeção das amostras contendo cargas inorgânicas causou entupimento dos filtros presentes nas colunas do equipamento, ocasionando aumento na pressão da linha. Por este motivo, qualquer conclusão a respeito da influência da adição *in situ* das cargas inorgânicas sobre a massa molar do polímero final obtido ficaria comprometida.

Foi observado de maneira clara que, ao longo das injeções, a pressão na linha do equipamento foi aumentando, o que provavelmente ocasionou um deslocamento dos picos para menores tempos de retenção (maiores massas molares). É importante ressaltar que resultados anteriores (SANTOS *et al.*, 2011a) não mostram influência da adição *in situ* de BaSO₄ e ZrO₂ nas massas molares do PMMA final obtido em suspensão.

Tabela 4.3: Massas molares e IP calculados por GPC.

Reação	Carga (% , fase)	Mw (Da)	IP
PMMA 1	0%	706.000	4,66
PMMA 2	BaSO ₄ (5%, MMA)	764.000	4,31
PMMA 3	BaSO ₄ (10%, MMA)	772.000	4,27
PMMA 4	BaSO ₄ (10%, água)	792.000	3,73
PMMA 5	BaSO ₄ (10%, MMA, sonificado)	756.000	3,69
PMMA 6	BaSO ₄ (10%, água, sonificado)	1.000.000	3,40
PMMA 7	BaSO ₄ (10%, água, sem PVA)	656.000	5,17
PMMA 8	BaSO ₄ (10%, água, PVA aos 37,5 min)	1.006.000	4,20
PMMA 9	HAp (5%, MMA)	811.000	4,08
PMMA 10	HAp (10%, MMA)	870.000	3,74
PMMA 11	HAp (10%, água)	898.000	4,00
PMMA 12	ZrO ₂ (5%, MMA)	788.000	4,36
PMMA 13	ZrO ₂ (10%, MMA)	961.000	3,39
PMMA 14	ZrO ₂ (10%, água)	793.000	4,32
PMMA 15	SiO ₂ (5%, MMA)	993.000	4,38
PMMA 16	SiO ₂ (5%, água)	1.055.000	3,57

3.3) Suspensões de MMA e Partículas Inorgânicas em Solução Aquosa de PVA Analisadas no Espectrofotômetro NIR

O objetivo desses experimentos foi avaliar a sensibilidade do espectrofotômetro NIR à presença de cargas inorgânicas em suspensões de MMA em solução aquosa de PVA. Uma vez que as ocorrências no espectro NIR são bastante influenciadas pelo fenômeno de espalhamento na superfície das partículas presentes no meio, é plausível esperar que a adição de carga inorgânica particulada em suspensões de MMA em água altere de alguma maneira o sinal medido pelo NIR.

Como passo inicial, foi importante verificar se as partículas inorgânicas apresentam absorção no espectro NIR. Conforme pode ser observado na Figura 4.49, a presença de partículas de BaSO₄, ZrO₂ ou HAp dispersas em solução aquosa de PVA não alterou de forma significativa a intensidade do sinal medido pelo espectrofotômetro NIR na região identificada como sendo a mais sensível a variações nos tamanhos das gotas de MMA suspensas em água. É importante considerar que a escala do gráfico na Figura 4.49 está muito ampliada, de maneira que as variações observadas devem ser analisadas como sendo causadas por ruído no sinal medido. Por este motivo, a conclusão mais importante é que a presença da carga não provocou alterações pronunciadas no espectro NIR, na região analisada.

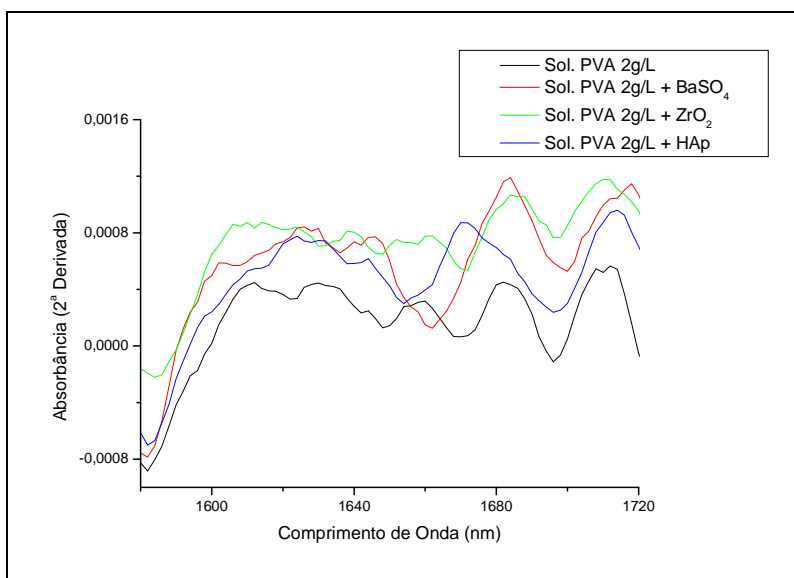


Figura 4.49: Espectros NIR (2ª derivada) das cargas inorgânicas suspensas em solução aquosa de PVA (2 g/L).

Para permitir uma avaliação correta sobre a sensibilidade do espectrofotômetro NIR à presença das cargas, foi necessário coletar os espectros das gotas de MMA suspensas em solução aquosa de PVA, que serviu como “branco” desses experimentos.

Para cada carga testada, foram estudadas 3 formas de adição: dispersas na solução aquosa de PVA, dispersas no MMA ou adicionadas diretamente na suspensão já formada de MMA em solução aquosa de PVA. Será utilizada a seguinte nomenclatura para identificar a forma de adição: Sol. PVA com Carga + MMA (adição da carga na solução de PVA; Sol. PVA + MMA com Carga (adição da carga no MMA); Sol. PVA + MMA + Carga (adição da carga na suspensão de MMA em solução de PVA). As Figuras 4.50 a 4.52 a seguir apresentam os resultados obtidos nesses experimentos.

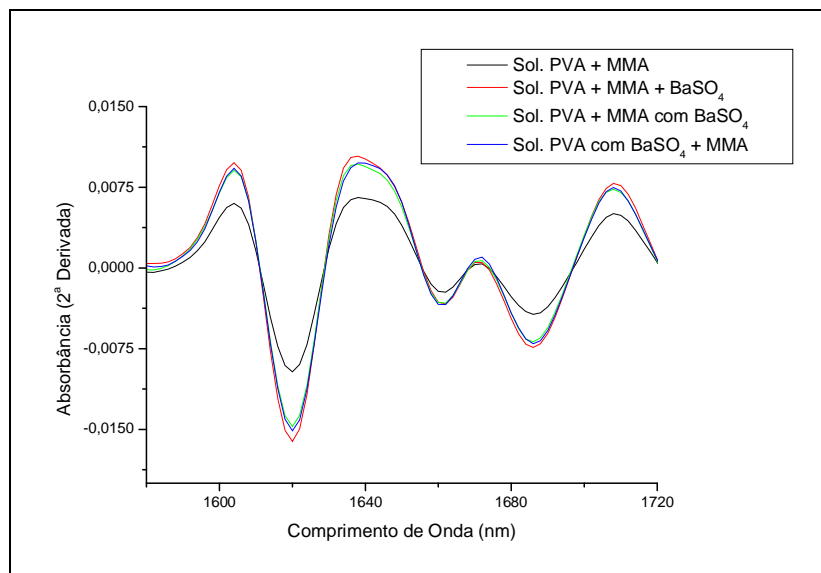


Figura 4.50: Espectros NIR (2ª derivada) da suspensão de MMA e BaSO₄ em solução aquosa de PVA (2 g/L).

Analisando os resultados apresentados nas Figuras 4.50 a 4.52, é possível concluir que, independentemente da carga adicionada, a resposta do espectrofotômetro NIR foi muito parecida. Em todos os casos foi observado um aumento do sinal medido em função da adição da carga. Admitindo que as partículas inorgânicas, quando presentes em sistemas contendo uma fase orgânica dispersa em uma fase contínua (aquosa), tendem a ocupar a interface entre as fases (no caso, na superfície das gotas de MMA), é possível concluir que os resultados obtidos indicam para o fato da presença da

carga alterar completamente os fenômenos ópticos que determinam o espectro de absorção no espectrofotômetro NIR.

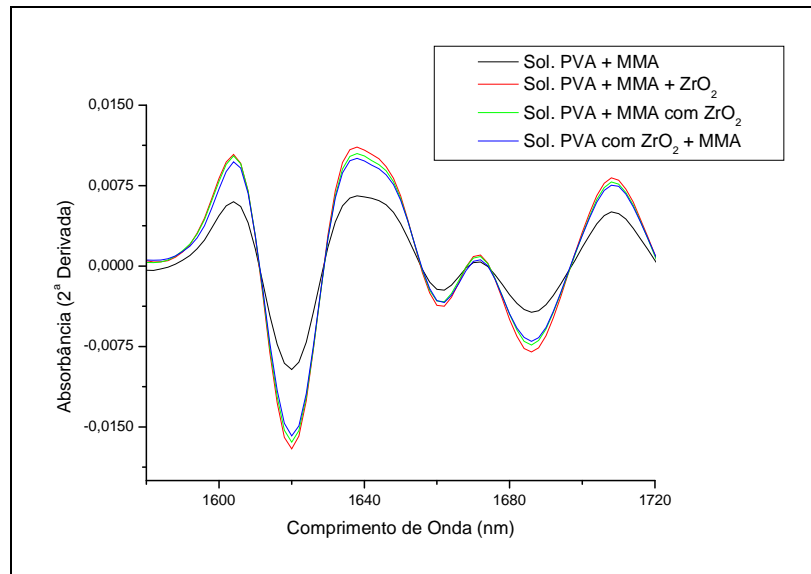


Figura 4.51: Espectros NIR (2ª derivada) da suspensão de MMA e ZrO₂ em solução aquosa de PVA (2 g/L).

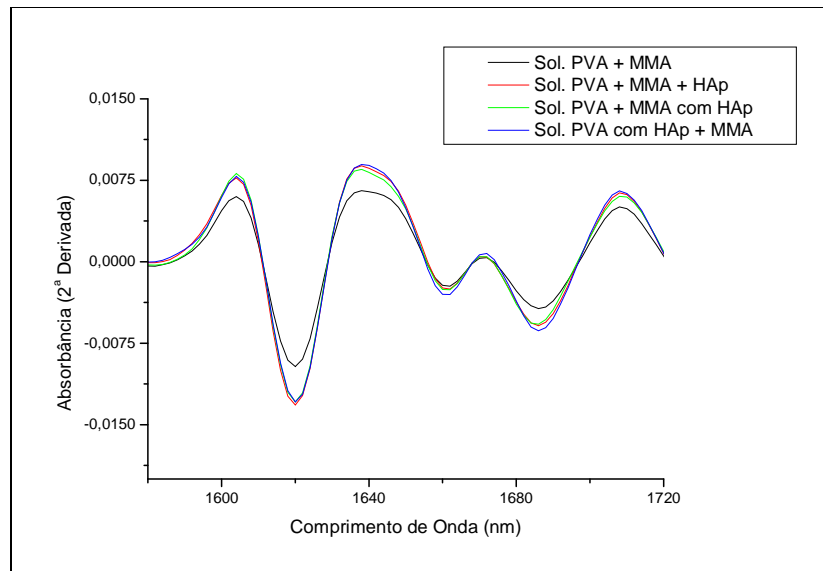


Figura 4.52: Espectros NIR (2ª derivada) da suspensão de MMA e HAp em solução aquosa de PVA (2 g/L).

A Figura 4.53 a seguir apresenta todos os espectros obtidos nos testes. É possível observar que a presença do ZrO₂ acarretou as maiores mudanças (maior intensidade no

sinal medido). Por outro lado, a adição de HAp foi a que resultou nas mudanças de forma menos pronunciada.

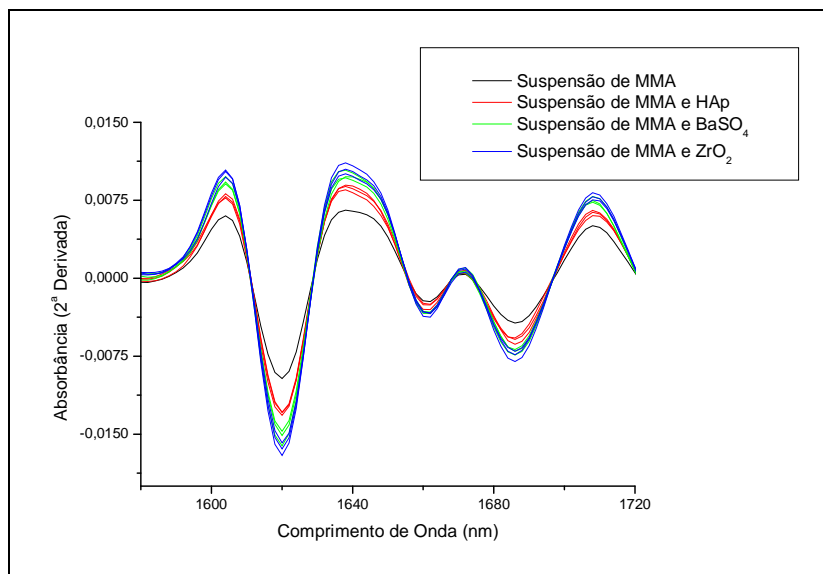


Figura 4.53: Espectros NIR (2ª derivada) das suspensões de MMA e cargas (adicionadas de três maneiras diferentes) em solução aquosa de PVA (2 g/L).

Os resultados obtidos nesses testes confirmam a sensibilidade do espectrofotômetro NIR a variações na superfície das partículas em sistemas heterogêneos. Nesse contexto, é importante citar o trabalho de LENZI *et al.* (2006), que utilizou um espectrofotômetro NIR para monitoramento em tempo real de um processo combinando as técnicas de polimerização em suspensão e emulsão, no qual os reagentes característicos da polimerização em emulsão foram adicionados no reator onde estava sendo conduzida a polimerização em suspensão. Este processo foi capaz de produzir partículas do tipo casca-núcleo, sendo o núcleo formado por partículas obtidas em suspensão e a casca constituída por várias partículas nanométricas formadas em emulsão. Os autores mostraram que o espectrofotômetro NIR foi capaz de detectar a formação da casca das partículas, caracterizada pelo surgimento de uma banda de absorção que não é observada em processos de polimerização em suspensão ou em emulsão apenas.

4) Conclusões

Os resultados do monitoramento dos tamanhos de partículas no Mastersizer durante as reações de polimerização em suspensão do MMA mostraram que a dinâmica de evolução dos tamanhos das partículas pode ser extremamente complexa, o que explica o fato de ainda existirem muitas dúvidas sobre o processo de polimerização em suspensão, que é extremamente complexo. Particularmente, foi mostrado que existem mecanismos distintos que controlam a modificação de DTP ao longo da reação.

Foi mostrado que a adição *in situ* de cargas inorgânicas durante reações de polimerização em suspensão do MMA pode exercer grande influência sobre a evolução dos tamanhos das partículas formadas no processo. Visando a incorporar as cargas na matriz polimérica, algum procedimento para modificação da superfície da carga deve ser feito, de maneira a compatibilizá-la com a matriz orgânica. Entretanto, foi mostrado que a adição *in situ* da carga não modificada também é capaz de exercer influência sobre algumas características da reação. Além disso, em função da aplicação final pretendida, o material obtido a partir da adição *in situ* da carga, mesmo sem modificação química, já apresenta inúmeras vantagens quando comparado ao material obtido misturando manualmente a carga com as partículas poliméricas.

Os resultados dos testes de sensibilidade do espectrofotômetro NIR a suspensões de MMA e cargas inorgânicas em solução aquosa de PVA mostraram que o sinal medido no NIR sofre alteração em função da presença de carga no meio reacional, o que comprova a teoria de que, em um sistema contendo uma fase orgânica dispersa em uma fase aquosa, as partículas inorgânicas tendem a ocupar a interface de separação entre as fases.

Capítulo V

Conclusões e Sugestões

Os resultados obtidos nos testes de sensibilidade mostraram de maneira clara que o espectrofotômetro NIR é sensível aos tamanhos das gotas de MMA suspensas em água. Mais especificamente, foi observado que a região do espectro compreendida entre 1500 e 1800 nm apresentou absorções muito intensas, relacionadas aos tamanhos das gotas de MMA em suspensão aquosa.

Foi observado que os polímeros (no caso, PMMA e PS) apresentam sinais de absorções com menores intensidades, quando comparados aos seus respectivos monômeros. Verificou-se ainda que as absorções relativas ao PS são mais intensas do que as do PMMA. No caso do PMMA, foi verificado que a distinção de diferentes tamanhos de partículas em suspensão aquosa não é possível para cargas de sólidos em torno de 10% (baseados na massa de água), uma vez que o sinal medido pelo espectrofotômetro NIR apresenta baixa intensidade e alta razão de ruídos.

As reações de polimerização em suspensão realizadas mostraram de maneira clara a existência de grandes diferenças entre o MMA e o estireno. No caso da polimerização do estireno em suspensão, foi possível monitorar a reação sem problemas de incrustação de material polimérico na sonda de transflectância. Por outro lado, no caso da polimerização do MMA em suspensão, foram encontradas dificuldades em função do entupimento do caminho óptico da sonda, além da variação brusca no perfil do espectro devido ao desaparecimento da dupla ligação do MMA. Apesar dessa grande influência da conversão no espectro NIR, foi possível obter uma curva de calibração relacionando o tamanho médio final das partículas de PMMA obtidas com o sinal medido nos instantes iniciais da polimerização do MMA em suspensão. A validação da curva de calibração mostrou excelente desempenho da mesma para predição dos valores médios das partículas de PMMA obtidas ao final da batelada.

Os resultados obtidos nas polimerizações em suspensão do MMA com adição *in situ* de partículas inorgânicas mostraram que as cargas exercem influências distintas sobre a evolução dos tamanhos das partículas poliméricas formadas. Mais especificamente, foi verificado que o BaSO₄ e a SiO₂ foram as cargas que apresentaram maior influência sobre as DTP das partículas de PMMA.

Os resultados dos testes de sensibilidade do espectrofotômetro NIR a suspensões de MMA e cargas inorgânicas em solução aquosa de PVA mostraram que o sinal medido no NIR sofre alteração em função da presença de carga no sistema. Uma vez que as partículas inorgânicas tendem a ocupar a interface entre as fases orgânica e aquosa, é possível concluir que sua presença altera de alguma maneira os fenômenos ópticos que ocorrem na superfície das gotas, alterando, então, o sinal medido pelo espectrofotômetro NIR.

A partir dos resultados apresentados, surgem algumas sugestões para trabalhos futuros: realizar um estudo mais aprofundado a respeito dos testes de sensibilidade do espectrofotômetro NIR aos tamanhos de gotas de MMA suspensas em água e em solução aquosa de PVA, com o objetivo de entender melhor os fenômenos que ocorrem durante as análises realizadas com auxílio do NIR e suas influências sobre a resposta final; utilizar a curva de calibração em condições reais de reação para obter as resinas usadas em formulações de cimento ósseo e resinas dentárias, de maneira a manter as distribuições de tamanhos de partículas dessas resinas o mais próximo possível dos valores desejados para as aplicações finais pretendidas; implementar uma estratégia de controle em malha fechada para o tamanho médio das partículas de PMMA obtidas por polimerização em suspensão; realizar um estudo para verificar a possibilidade de monitorar e controlar conversão e tamanho médio de partículas simultaneamente; realizar um estudo mais aprofundado a respeito da adição de cargas inorgânicas *in situ* durante polimerizações em suspensão.

Referências Bibliográficas

- ALDRIDGE, P.K., KELLY, J.J., CALLIS, J.B., BURNS, D.H., 1993, “Noninvasive Monitoring of BULK Polymerization Using Short Wavelength Near Infrared Spectroscopy”, *Analytical Chemistry*, v. 65, pp. 3581-3585.
- AL-KHANBASHI, A., DHAMDHERE, M., HANSEN, M., 1998, “Application of In-Line Fiberoptic Raman Spectroscopy to Monitoring Emulsion Polymerization Reactions”, *Applied Spectroscopy Reviews*, v. 33, pp. 115–131.
- ALLEN, T., 1990, *Particle Size Measurement*, 4 ed., New York, Chapman and Hall.
- ALVAREZ, Je., ALVAREZ, Jo., MARTINEZ, R.E., 1991, “Conformation of Particle Size Distribution in Suspension Polymerization. The Role of Kinetics, Polymer Viscosity and Suspension Agent”, *Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposia*, v. 49, pp. 209-221.
- APPLE, D.J., SIMS, J., 1996, “Harold Ridley and the Invention of the Intraocular Lens”, *Survey of Ophthalmology*, v. 40, pp. 279-292.
- ARAUJO, A.M., 2007, *Monitoramento de Processos em Tempo Real via Espectrofotometria no Infravermelho Próximo*, Dissertação de M.Sc., PEP/UNIT, Aracajú, SE, Brasil.
- ARSHADY, R., 1992, “Suspension, Emulsion, and Dispersion Polymerization: A Methodological Survey”, *Colloid & Polymer Science*, v. 270, pp. 717-732.
- BALA, H., FU, W., GUO, Y., ZHAO, J., JIANG, Y., DING, X., YU, K., LI, M., WANG, Z., 2006, “In Situ Preparation and Surface Modification of Barium Sulfate Nanoparticles”, *Colloid Surf. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 274, pp. 71-76.

- BARTON II, F.E., 2002, "Theory and Principles of Near Infrared Spectroscopy", *Spectroscopy Europe*, v. 14, pp. 12–18.
- BAUER, C., AMRAM, B., AGNELY, M., CHARMOT, D., SAWATZKI, J., DUPUY, N., HUVENNE, J.P., 2000, "On-Line Monitoring of a Latex Emulsion Polymerization by Fiber-Optic FT-Raman Spectroscopy. Part I: Calibration", *Applied Spectroscopy*, v. 54, pp. 528–535.
- BEEBE, K.R., KOWALSKI, B.R., 1987, "An Introduction to Multivariate Calibration and Analysis", *Analytical Chemistry*, v. 65, pp. 199R-216R.
- BEUERMANN, S., BUBACK, M., ISEMER, C., WAHL, A., 1999, "Homogeneous Free-radical Polymerization of Styrene in Supercritical CO₂", *Macromolecular Rapid Communications*, v. 20, pp. 26–32.
- BILLMEYER, F.W., 1971, *Textbook of Polymer Science*, 2 ed, New York, John Wiley & Sons.
- BLANCO, M., COELLO, J., ITURRIAGA, H., MASPOCH, S., PEZUELA, C., 1998, "Near-Infrared Spectroscopy in the Pharmaceutical Industry", *The Analyst*, v. 123, pp. 135R-150R.
- BLANCO, M., VILLARROYA, I., 2002, "NIR Spectroscopy: a Rapid Response Analytical Tool", *Trends in Analytical Chemistry*, v. 21, n. 4, pp. 240-250.
- BOHREN, C.F., HUFFMAN, D.R., 1983, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, New York, Wiley.
- BRERETON, R.G., 1987, "Chemometrics in Analytical Chemistry: A Review", *Analyst*, v. 112, n.12, pp. 1635-1657.
- BRITO, F.A., 2005, *Processamento de Cerâmicas Porosas à Base de Sílica Visando Aplicações na Indústria do Petróleo*, Dissertação de MSc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

- CALLIS, J.B., ILLMAN, D.L., KOWALSKI, B.R., 1987, "Process Analytical Chemistry", *Analytical Chemistry*, v. 59, n. 9, pp. 624A-637A.
- CAVALCANTI, M.J.R., PINTO, J.C., 1997, "Modeling and Optimization of Suspension SAN Polymerization Reactors", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 65, n. 9, pp. 1683–1701.
- CEN, H., HE, Y., 2007, "Theory and Application of Near Infrared Reflectance Spectroscopy in Determination of Food Quality", *Trends in Food Science & Technology*, v. 18, pp. 72-83.
- CHATZI, E.G., KIPARISSIDES, C., 1994, "Drop Size Distributions in High Holdup Fraction Dispersion System: Effect of the Degree of Hydrolysis of PVA Stabilizer", *Chemical Engineering Science*, v. 49, n. 24B, pp. 5039-5052.
- CHAWLA, K.K., 1998, *Composite Materials: Science and Engineering*, 2 ed., New York, Springer-Verlag.
- CHERFI, A., FEVOTTE, G., 2002, "On-Line Conversion Monitoring of the Solution Polymerization of Methyl Methacrylate Using Near-Infrared Spectroscopy", *Macromolecular Chemistry and Physics*, v. 203, n. 9, pp. 1188–1193.
- CHERFI, A., FEVOTTE, G., NOVAT, C., 2002, "Robust On-Line Measurement of Conversion and Molecular Weight Using NIR Spectroscopy During Solution Polymerization". *Journal of Applied Polymer Science*, v. 85, pp. 2510–2520.
- CHIU, W.Y., CARRAT, G.M., SOONG, D.S., 1983, "A Computer Model for the Gel Effect in Free-radical Polymerization", *Macromolecules*, v. 16, pp. 348-357.
- CHURCH, J.M., SHINNAR, R., 1961, "Stabilizing Liquid-Liquid Dispersions by Agitation", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 53, pp. 479-484.

- CLARKSON, J., MASON, S.M., WILLIAMS, K.P.J., 1991, “Bulk Radical Homopolymerization Studies of Commercial Acrylate Monomers Using Near-Infrared Fouriertransform Raman-Spectroscopy”, *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 47 n. 9–10, pp. 1345–1351.
- COSTA, A.C.F.M., LIMA, M.G., LIMA, L.H.M.A, CORDEIRO, V.V., VIANA, K.M.S, SOUZA, C.V., LIRA, H.L, 2009, “Hidroxiapatita: Obtenção, caracterização e aplicações”, *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 4.3, pp. 29 – 38.
- CROWLEY, T.J., CHOI, K.Y., 1998, “Experimental Studies On Optimal Molecular Weight Distribution Control In A Batch-Free Radical Polymerization Process”, *Chemical Engineering Science*, v. 53, pp. 2769–2790.
- CUNHA, R.E.P., 2007, Modelagem Matemática da Separação Gravitacional de Emulsões de Petróleo, Dissertação de MSc, PEP/UNIT, Aracajú, SE, Brasil.
- DALAPICULA, S.S., VIDIGAL JUNIOR, G.M., CONZ, M.B., CARDOSO, E.S., 2006, “Características físico-químicas dos biomateriais utilizados em enxertias ósseas. Uma revisão crítica”, *Implant News*, v. 3, n.5, pp. 487-491.
- DAMOUN, S., PAPIN, R., RIPAULT, G., ROUSSEAU, M., RABADEAUX, J.C., 1992, “Radical Polymerization of Methyl-Methacrylate in Solution Monitored and Studied by Raman-Spectroscopy”, *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 23, n. 7, pp. 385–389.
- DAVIES, A.M.C., GIANGIACOMO, R., 2000, “Near Infrared Spectroscopy: Proceedings of the 9th International Conference”, *Nir Publications*, Charlton.
- DE FARIA JUNIOR, J.M., LIMA, E.L., PINTO, J.C., MACHADO, F. 2009, “Monitoramento In Situ e em Tempo Real de Variáveis Morfológicas do Poli(cloreto de vinila) Usando Espectroscopia NIR”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.. 19, n. 2, pp. 95-104.

- DE FARIA JUNIOR, J.M., LIMA, E.L., PINTO, J.C., MACHADO, F. 2010a, “In-Line Monitoring of Vinyl Chloride Suspension Polymerization with Near-Infrared Spectroscopy. 1 – Analysis of Morphological Properties”, *Macromolecular Reaction Engineering*. v. 4, pp. 11-24.
- DE FARIA JUNIOR, J.M., LIMA, E.L., PINTO, J.C., MACHADO, F. 2010b, “In-Line Monitoring of Vinyl Chloride Suspension Polymerization with Near-Infrared Spectroscopy. 2 – Design of an Advanced Control Strategy”, *Macromolecular Reaction Engineering*. v. 4, pp. 486-498.
- DEMIR, M.M., CASTIGNOLLES, P., AKBEY, U., WEGNER, G., 2007, “In-Situ Bulk Polymerization of Dilute Particle/MMA Dispersions”, *Macromolecules*, v. 40, pp. 4190-4198.
- DETHOMAS, F.A., HALL, J.W., MONFRE, E.S.L., 1994, “Real-Time Monitoring of Polyurethane Production Using Near-Infrared Spectroscopy”, *Talanta*, v. 41, n. 3, pp. 425–431.
- DOWDING, P.J., VINCENT, B., 2000, “Suspension Polymerisation to Form Polymer Beads”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 161, pp. 259–269.
- ELLIOT, J.C., 1994, *Structure and chemistry of the Apatites and other Calcium Orthophosphates. Studies in inorganic chemistry*, v. 18, Amsterdam, Elsevier Science B.V.
- ELY, D.R., THOMMES, M., CARVAJAL, M.T., 2008, “Analysis of the Effects of Particle Size and Densification on NIR Spectra”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 331, pp 63–67.
- ELLIS, M.F., TAYLOR, T.W., JENSEN, K.F., 1994, “Online Molecular-Weight Distribution Estimation and Control in Batch Polymerization”. *AIChE Journal*, v. 40, pp. 445–462.

- ERDEM, B., SUDOL, D., DIMONIE., V.L., EL-AASSER, M.S., 2000, “Encapsulation of Inorganic Particles via Miniemulsion Polymerization”, *Macromolecular Symposia*, v. 155, pp. 181-198.
- FERNANDES, F.A.N., LONA, L.M.F., 2002, *Introdução à Modelagem de Sistemas de Polimerização*, 1 ed.
- FONTOURA, J.M.R., SANTOS, A.F., SILVA, F.M., LENZI, M.K., LIMA, E.L., PINTO, J.C., 2003, “Monitoring and Control of Styrene Solution Polymerization Using Nir Spectroscopy”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 90, pp. 1273–1289.
- GELADI, P., KOWALSKI, B.R., 1986, "Partial Least-Square Regression: A Tutorial", *Analytica Chimica Acta*, v. 185, p. 1-17.
- GIUDICI, R., 2000, “Polymerization Reaction Engineering: A Personal Overview of the State-of-Art, *Latin American Applied Research*, v. 30, pp. 351–356.
- GOSSEN, P.D., MACGREGOR, J.F., PELTON, R.H., 1993, “Composition and Particle Diameter for Styrene/Methyl Methacrylate Copolymer Latex Using UV and NIR Spectroscopy”, *Applied Spectroscopy*, v. 47, pp. 1852–1870.
- GUILLET, A., 2003, “Treatment of Fillers with Organofunctional Silanes, Technology and Applications”, *Macromolecular Symposia*, v. 194, pp. 63-74.
- HAIGH, J., BROOKES, A., HENDRA, P.J., STRAWN, A., NICHOLAS, C., PURBRICK, M., 1997, “The Design and Construction of a Cell for the In-Situ Monitoring of Copolymerization Reactions Using FT-Raman Spectroscopy”, *Spectrochimica Acta Part A*, v. 53, pp. 9–19.
- HARKNESS, J.W., “Arthroplasty of Hip”, pp. 296–471, In: CANALE, S.T, 1998, *Campbell’s Operative Orthopaedics*, 9 ed, St. Louis, Mosby-Year Book, Inc.

- HE, J, MA, W., TAN, S., ZHAO, J., 2005, “Study on Surface Modification of Ultrafine Inorganic Antibacterial Particles”, *Applied Surface Science*, v. 241, pp. 279–286.
- HENDRIKS, J.G., VAN HORN, J.R., VAN DER MEI, H.C., BUSSCHER, H.J., 2004, “Backgrounds of Antibiotic-Loaded Bone Cement and Prosthesis-Related Infection”, *Biomaterials*, v. 25, n. 3, pp. 545-556.
- HUANG, H., YU, H., XU, H., YING, Y., 2008, “Near Infrared Spectroscopy for On/In-Line Monitoring of Quality in Foods and Beverages: A Review”, *Journal of Food Engineering*, v. 87, pp. 303–313.
- HULST, H.C.V.D., 1981, *Light Scattering by Small Particles*, 1 ed., New York, Dover Publications, Inc.
- ITO, K., KATO, T., ONA, T., 2002, “Non-Destructive Method for the Quantification of the Average Particle Diameter of Latex as Water-Based Emulsions by Nearinfrared Fourier Transform Raman Spectroscopy”, *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 33, pp. 466–470.
- HENDRIKS, J.G., VAN HORN, J.R., VAN DER MEI, H.C., BUSSCHER, H.J., 2004, “Backgrounds of Antibiotic-Loaded Bone Cement and Prosthesis-Related Infection”, *Biomaterials*, v. 25, n. 3, pp. 545-556.
- JAHANZAD, F., SAJJADI, S., BROOKS, B.W., 2004, “On the Evolution of Particle Size and Size Distribution in Suspension Polymerization Processes”, *Macromolecular Symposia*, v. 206, pp. 255-262.
- JAHANZAD, F., SAJJADI, S., BROOKS, B.W., 2005, “Characteristic Intervals in Suspension Polymerisation Reactors an Experimental and Modelling Study”, *Chemical Engineering Science*, v. 60, pp. 5574-5589.
- JAHANZAD, F., SAJJADI, S., YIANNESKIS, M., BROOKS, B.W., 2008, “In Situ Mass-Suspension Polymerisation”, *Chemical Engineering Science*, v. 63, pp. 4412-4417.

- JILLAVENKATESA, A., DAPKUNAS, S.J., LIN-SIEN, H.L., 2001, "Particle Size Characterization", National Institute of Standards and Technology Recommended Practice Guide. Special Publication 960-1. pp. 93 – 120.
- JURGELEIT, H.W., 1965, *Incorporating Finely Divided Particles During Suspension Polymerization*, Patente US 3183208.
- KAMIYAMA, M., KOYAMA, K., MATSUDA, H., SANO, Y., 1993, "Micron-Sized Polymeric Microsphere by Suspension Polymerization", *Journal of Applied Polymer Science*, v.50, pp.107-113.
- KECK, C.M. e MÜLLER, R.H, 2008, "Size Analysis of Submicron Particles by Laser Diffractometry - 90% of the Published Measurements are False", *International Journal of Pharmaceutics*, v. 355, pp. 150–163.
- KIM, N, SUDOL, E.D., DIMONIE, V.L., EL-AASSER, M.S., 2004, "Poly(vinyl alcohol) Stabilization of Acrylic Emulsion Polymers Using the Miniemulsion Approach", *Macromolecules*, v. 36, pp. 5573-5579.
- KIPARISSIDES, C., 1996; "Polymerization Reaction Modeling: A Review of Recent Developments and Future Directions", *Chemical Engineering Science*, v. 51, n. 10, pp. 1637-1659.
- KIPPAX, P.; 2005, "Measuring Particle Size Using Modern Laser Diffraction Techniques", *Paint & Coatings Industry Magazine*, v. 21, n. 8, pp. 42-47.
- KOTOULAS, C., KIPARISSIDES, C., 2006, "A Generalized Population Balance Model for the Prediction of Particle Size Distribution in Suspension Polymerization Reactors", *Chemical Engineering Science*, v. 61, pp. 332-346.
- KÜHN, K.D., 2000, *Bone Cements: Up-to-date Comparison of Physical and Chemical Properties of Commercial Materials*, 1 ed, Berlim, Springer Verlag.

- KURTZ, S.M., VILLARRAGA, M.L., ZHAO, K., EDIDIN, A.A., 2005, “Static and Fatigue Mechanical Behavior of Bone Cement With Elevated Barium Sulfate Content for Treatment of Vertebral Compression Fractures”, *Biomaterials*, v. 26, n. 17, pp. 3699-3712.
- LEE, H.B., KIM, S.S., KHANG, G., “Polymeric Biomaterials”, pp. 581-597, In: BRONZINO, J.D, 1995, *The Biomedical Engineering Handbook*, 1 ed, Boca Raton, CRC Press Inc.
- LEE, J., HONG, C.K., CHOE, S., SHIM, S.E., 2007, “Synthesis of Polystyrene/Silica Composite Particles by Soap-free Emulsion Polymerization Using Positively Charged Colloidal Silica”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 310, pp. 112–120.
- LEMOIS, L., NELE, M., MELO, P.A., PINTO, J.C., 2006, “Modeling Methyl Methacrylate (MMA) Polymerization for Bone Cement Production”, *Macromolecular Symposia*, v. 243, pp.13-23.
- LENZI, M.K., MACHADO, F., LIMA, E.L., PINTO, J.C., 2003, “Semibatch Styrene Suspension Polymerization Processes”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 89, n. 11, pp.3021-3038.
- LENZI, M.K., LIMA, E.L., PINTO, J.C., 2006, “Detecting Core-Shell Structure Formation Using Near Infrared Spectroscopy”, *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, v.14, pp. 1-9.
- LEWIN, D.R., 1996, “Modelling and Control of an Industrial PVC Suspension Polymerization Reactor”, *Computers & Chemical Engineering*, v. 20, pp. S865-S870.
- LIMA, A.B.T., 2007, *Aplicações de Cargas Minerais em Polímeros*, Dissertação de MSc., Escola Politécnica/USP, São Paulo, SP, Brasil.

- LIU, C.Z., GREEN, S.M., WATKINS, N.D., MCCASKIE, A.W., 2003, “On the Particle Size and Molecular Weight Distributions of Clinical Bone Cements”, *Journal of Materials Science Letters*, v. 22, n. 9, pp. 1147-1150.
- LONG, T.E., LIU, H.Y., SCHELL, B.A., TEEGARDEN, D.M., UERZ, D.S., 1993, “Determination of Solution Polymerization Kinetics by Near-Infrared Spectroscopy. 1. Living Anionic Polymerization Process”, *Macromolecules*, v. 26, pp. 6237–6242.
- LOPES, J.A., COSTA, P.F., ALVES, T.P., MENEZES, J.C., 2004, “Chemometrics in Bioprocess Engineering: Process Analytical Technology (PAT) Applications”, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v. 74, pp. 269–275.
- LOUSBERG, H.H.A., BOELEN, H.F.M., LE COMTE, E.P., HOEFSLOOT, H.C.J., SMILDE, A.K., 2002, “On-Line Determination of The Conversion in a Styrene Bulk Polymerization Batch Reactor Using Near-Infrared Spectroscopy”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 84, pp. 90–98.
- LUCAS, E.F., SOARES, B.G., MONTEIRO, E., 2001, *Caracterização de Polímeros. Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica*, 1 ed., Rio de Janeiro, e-papers.
- LUYPAERT, J., MASSART, D.L., HEYDEN, Y.V., 2007, “Near-Infrared Spectroscopy Applications in Pharmaceutical Analysis”, *Talanta*, v. 72 pp. 865–883.
- LUZ, E.R., 2003, *Predição de Propriedades de Gasolinas Usando Espectroscopia FTIR e Regressão por Mínimos Quadrados Parciais*, Dissertação de Msc, Programa de Pós-Graduação em Química/PUC-Rio, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- MA, H., DAI, L.L., 2009, “Synthesis of Polystyrene–Silica Composite Particles via One-Step Nanoparticle-Stabilized Emulsion Polymerization”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 333, pp. 807–811.

- MACHADO, R.A.F., BOLZAN, A., 1998, "Control of Batch Suspension Polymerization Reactor", *Chemical Engineering Journal*, v. 70, pp. 1-8.
- MACHADO, R.A.F., 2000, *Modelagem e Simulação da Distribuição do Tamanho de Partícula es Sistema de Polimerização em Suspensão*, Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- MACHADO, F., LIMA, E.L., PINTO, J.C., 2007, "Uma Revisão sobre os Processos de Polimerização em Suspensão", *Ciência e Tecnologia*, v. 17, n. 2, pp. 166-179.
- MAHABADI, H.K., WRIGHT, D., 1996, "Semi-Suspension Polymerization Process", *Macromolecular Symposia*, v.111, pp.133-146.
- MAHDAVIAN, A.R., ASHJARI, M., MAKOO, A.B., 2007, "Preparation of Poly (styrene–methyl methacrylate)/SiO₂ Composite Nanoparticles via Emulsion Polymerization. An Investigation into the Compatibilization", *European Polymer Journal – Macromolecular Nanotechnology* , v. 43, pp. 336–344.
- MASCHIO, G., BELLO, T., SCALI, C., 1994, "Optimal Operation Strategies to Control the Molecular Weight Distribution of Polymer Products", *Chemical Engineering Science*, v. 49, n. 24 B, pp. 5071-5086.
- MANO, E.B., MENDES, L.C., 1999, *Introdução a Polímeros*, 2 ed., Editora Edgard Blücher.
- MANO, E.B., SEABRA, A.P., 1987, *Práticas de Química Orgânica*, 3 ed, São Paulo, Editora Edgard Blücher.
- MCCAFFERY, T.R., DURANT, Y.G., 2002, "Application of Low-Resolution Raman Spectroscopy to Online Monitoring of Miniemulsion Polymerisation", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 86, pp.1507–1515.

- MAGGIORIS, D., GOULAS, A., ALEXOPOULOS, A.H., CHATZI, E.Z., KIPARISSIDES, C., 1998, "Use of CFD in prediction of particle size distribution in suspension polymer reactors", *Computers & Chemical Engineering*, v. 22, pp. S315-S322.
- MARTÍ, S.S., TESSORE, M.D.M., HENAR, T.E., 2006, "Prosthetic Assessment in Cleft Lip and Palate Patients: A Case Report with Oronasal Communication", *Medicina Oral, Patología Oral y Cirugía Bucal*, v.11, pp.493-496.
- MIAGAVA, J., 2009, *Estudo da Sinterização Rápida de Pós Nanométricos de Zircônia-Magnésia*, Trabalho de Formatura, Escola Politécnica/USP, São Paulo, Brasil.
- MODEST, M.F., 1993, *Radiative Heat Transfer*, 2 ed. Singapore, McGraw Hill International Editions.
- NETO, J.M.M., MOITA, J.C., 1998, "Uma Introdução à Análise Exploratória de Dados Multivariados", *Química Nova*, v. 21, n. 4, pp. 467-469.
- NEVES, C.H., 2002, *Estudo do Processo Produtivo do Poliestireno Utilizando Água Como Agente de Expansão Física - Controle da Granulometria e Morfologia do Polímero*, Dissertação de M.Sc., UFSC, Florianópolis, SC.
- NOGUEIRA, E.S., BORGES, C.P., PINTO, J.C., 2005, "In-Line Monitoring and Control of Conversion and Weight-Average Molecular Weight of Polyurethanes in Solution Step-Growth Polymerization Based on Near Infrared Spectroscopy and Torquemetry", *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 290, n. 4 , pp. 272-282.
- NORRISH, R.G.W., SMITH, R.R., 1942, "Catalysed Polymerization of Methyl Methacrylate in the Liquid Phase", *Nature*, v. 150, pp. 336-337.
- ODIAN, G., 2004, *Principles of Polymerization*, 4 ed., New Jersey, John Wiley & Sons.

- OGUNNAIKE, B.A., 1996, “A Contemporary Industrial Perspective on Process Control Theory and Practice”, *Annual Reviews in Control*, v. 20, pp. 1–8.
- OKAYA, T., SUZUKI, A., KIKUCHI, K., 1999, “Importance of grafting in the emulsion polymerization of MMA using PVA as a protective colloid. Effect of initiators”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 153, pp. 123-125.
- OLINGA, A., WINZEN, R., REHAGE, H., SIESLER, H.W., 2001, “Methylmethacrylate On-Line Polymerisation Monitoring by Light-Fibre Fourier Transform Near Infrared Transmission Spectroscopy and Fourier Transform Mid Infrared/Attenuated Total Reflection Spectroscopy”, *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, v. 9, pp. 19–24.
- OLIVEIRA, A.G., 2010, *Caracterização da Distribuição do Tamanho de Gotas em Emulsões Água e Óleo Utilizando Diferentes Técnicas de Medição*, Dissertação de MSc., UNIFEI, Itajubá, MG, Brasil.
- OMI, S., KATAMI, K., YAMAMOTO, A., ISO, M., 1994, “Synthesis of Polymeric Microspheres Employing SPG Emulsification Technique”, *Journal of Applied Polymer Science*, v.51, pp.1-11.
- O’ NEIL, G.A., WISNUDEL, M.B., TORKELSON, J.M., 1996, “A Critical Experimental Examination of the Gel Effect in Free Radical Polymerization: Do Entanglements Cause Autoacceleration?”, *Macromolecules*, v. 29, pp. 7477-7490.
- OTSUKA, M., 2006, “Chemoinformetrical Evaluation of Granule and Tablet Properties of Pharmaceutical Preparations by Near-Infrared Spectroscopy”, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v. 82, pp 109–114.
- ÖZPOZAN, T., SCHRADER, B., KELLER, S., 1997, “Monitoring of the Polymerization of Vinylacetate by Near IR FT Raman Spectroscopy”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 53, pp. 1–7.

- PARK, J.B., 1995, "Biomaterials", pp. 529-536, In: BRONZINO, J. D., *The Biomedical Engineering Handbook*, 1 ed, Boca Raton, CRC Press Inc.
- PASCUAL, B., VÁZQUEZ, B., GURRUCHAGA, M., GONI, I., GINEBRA, M.P., GIL, F.J., PLANELL, J.A., LEVENFELD, B., SAN ROMAN, J., 1996, "New Aspects of the Effect of Size and Size Distribution on the Setting Parameters and Mechanical Properties of Acrylic Bone Cements", *Biomaterials*, v. 17, pp. 509-518.
- PASQUINI, C. 2003, "Near Infrared Spectroscopy: Fundamentals, Practical Aspects and Analytical Applications", *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 14, n. 2, pp. 198- 219.
- PEIXOTO, L.S., MACHADO, F., NIEMEYER, M.A.L., ESPINOSA, G., MELO, P.A., NELE, M., PINTO, J.C., 2006, "Synthesis of Poly(Vinyl Alcohol) and/or Poly(Vinyl Acetate) Particles with Spherical Morphology and Core-Shell Structure and its Use in Vascular Embolization", *Macromolecular Symposia*, v. 243, pp. 190-199.
- PINTO, L., 2006, *Efeito das Condições de Operação e da Geometria do Reator Sobre a Distribuição de Tamanhos de Partícula de Uma Polimerização em Suspensão*, Dissertação de M.Sc., UFSC, Florianópolis, SC.
- PINTO, J.C., RAY, W.H., 1995, "The Dynamic Behavior of Continuous Solution Polymerization Reactors – VII. Experimental Study of a Copolymerization Reactor", *Chemical Engineering Science*, v. 50, n. 4, pp. 715-736.
- POLLACO, G., SEMINO, D., PALLA, M., 1996, "Temperature Profiles in Batch Methylmethacrylate Polymerization in Gelled Suspension", *Polymer Engineering and Science*, v. 36, n. 16, pp. 2088-2100.
- QIN, S.J., MCAVOY, T.J., 1992, "Nonlinear PLS Modeling Using Neural Networks", *Computers & Chemical Engineering*, v. 16, pp. 379-391.

- RAIMUNDO JR., I.M., PASQUINI, C., 1997, “Espectrofotometria Multicanal e Arranjos de Fotodiodos”, *Química Nova*, v. 20, n. 1, pp. 83-88.
- REESE, D., LEITHAEUSER, H., 1992, *Process for Producing Styrene polymers with Narrow Particle Size Distribution*, Patente US 5086079.
- RAWLE, A., 2003, “Basic Of Principles of Particle Size Analysis”, *Surface Coatings International. Part A, Coatings Journal*, v. 86, n. 2, pp. 58 – 65.
- REIS, M.M., ARAÚJO, P.H.H., SAYER, C., GIUDICI, R., 2003a, “Correlation Between Polymer Particle Size and In-Situ Nir Spectra”, *Macromolecular. Rapid Communications*, v. 24, pp. 620–624.
- REIS, M.M., ARAÚJO, P.H.H., SAYER, C., GIUDICI, R., 2003b, “Evidences of Correlation Between Polymer Particle Size and Raman Scattering”, *Polymer Communication*, v.44, pp. 6123-6128.
- REIS, M.M., ARAÚJO, P.H.H., SAYER, C., GIUDICI, R., 2004, “Comparing Near Infrared and Raman Spectroscopy for Online Monitoring of Emulsion Copolymerization Reactions”, *Macromolecular Symposia*, v. 206, pp. 165-178.
- RODRIGUEZ, F., 1982, *Principles of Polymer Systems*, 2 ed, New York, McGraw - Hill.
- RODRIGUEZ GUADARRAMA, L.A., 2007, “Application of Online Near Infrared Spectroscopy to Study the Kinetics of Anionic Polymerization of Butadiene”, *European Polymer Journal*, v. 43, pp. 928-937.
- ROGGO, Y., CHALUS, P., MAURER, L., LEMA-MARTINEZ, C., EDMOND, A., JENT, N., 2007, “A Review of Near Infrared Spectroscopy and Chemometrics in Pharmaceutical Technologies”, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, v. 44, pp 683–700.

ROSA, P.S., 2004, *Louis de Broglie e as Ondas de Matéria*, Dissertação de MSc., IFGW/UNICAMP, Campinas, SP, Brasil.

SANTOS, A.F., 1999, *Determinação em Linha do Tamanho de Partícula na Polimerização em Suspensão*, Dissertação de M.Sc, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

SANTOS, A.F., 2003, *Acompanhamento em Tempo Real de Propriedades de Sistemas de Polimerização*, Tese de D.Sc, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

SANTOS, A.F., LIMA, E.L., PINTO, J.C., 1998, "In-Line Evaluation of Average Particle Size in Styrene Suspension Polymerization Using Near-Infrared Spectroscopy", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 70, pp. 1737-1745.

SANTOS, A.F.; LIMA, E.L.; PINTO, J.C.; 2000, "Control and Design of Average Particle Size in Styrene Suspension Polymerization Using NIRS", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 77, pp. 453-462.

SANTOS, A.F., LENZI, M.K., SILVA, F.M., PINTO, J.C., 2005, "Monitoring and Control of Polymerization Reactors Using NIR Spectroscopy", *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, v. 44, pp. 1-61.

SANTOS, J.C., REIS, M.M., MACHADO, R.A.F., BOLZAN, A., SAYER, C., GIUDICI, R., ARAÚJO, P.H.H., 2004, "Online Monitoring of Suspension Polymerization Reactions Using Raman Spectroscopy", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 43, pp. 7282-7289.

SANTOS JR, J.G.F., PEIXOTO, L.S., NELE, M., MELO, P.A., PINTO, J.C., 2006, "Theoretical and Experimental Investigation of the Production of PMMA-Based Bone Cement", *Macromolecular Symposia*, v. 243, pp. 1-12.

- SANTOS JR, J.G.F., PITA, V.J.R.R., MELO, P.A., NELE, M., PINTO, J.C., 2011, "Production of Bone Cement Composites: Effect of Fillers, Co-Monomer and Particles Properties", *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 28, n. 02, pp. 229-241.
- SHEIBAT-OTHMAN, N., FÉVOTTE, G., 2004, "Control of Polymer Molecular Weight Using Near Infrared Spectroscopy", *AIChE Journal*, v. 50, n. 3, pp. 654-664.
- SHEIBAT-OTHMAN, N., PEYCELON, D., FÉVOTTE, G., 2004, "Monitoring and Control of Free Radical Polymerization Using Near Infrared Spectroscopy", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 43, pp. 7383-7391.
- SHEIBAT-OTHMAN, N., PEYCELON, D., OTHMAN, S., SUAUA, J.M., FÉVOTTE, G., 2008, "Non Linear Observes for Parameters Estimation in a Solution Polymerization Process Using Infrared Spectroscopy", *Chemical Engineering Journal*, v.140, pp. 529-538.
- SHIBATA, H., TAKAHASHI, KASAHARA, AOYAMA, TAKIYAMA, 2002, *Inorganic Dispersant, Stabilizer for Suspension Polymerization and Polymer Particles*, Patente US 6482881 B1.
- SHINNAR, R., 1961, "On the Behavior of Liquid Dispersions in Mixing Vessels", *Journal Fluid Mechanics*, v. 10, pp. 259-275.
- SIESLER, H.W., 1991, "Near-Infrared Spectroscopy of Polymers", *Makromolekulare Chemie: Macromolecular Symposia*, v. 52, pp. 113-129.
- SILVA, D.C.M., OLIVEIRA, N.M.C., 2002, "Optimization and Nonlinear Model Predictive Control of Batch Polymerization Systems", *Computers and Chemical Engineering*, v. 26, pp. 649-658.

- SILVA, F.M., 2002, *Modelagem e Controle da Composição em Sistema de Polimerização em Suspensão*, Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- SILVA, F.M., LIMA, E.L., PINTO, J.C., 2004a, “Acrylic Acid / Vinyl Acetate Suspension Copolymerizations. I. Partition Coefficients for Acrylic Acid”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 93, pp. 1077-1088.
- SILVA, F.M., LIMA, E.L., PINTO, J.C., 2004b, “Acrylic Acid / Vinyl Acetate Suspension Copolymerizations. II. Modeling and Experimental Results”, *Industrial & Engineering Chemical Research*, v. 43, n. 23, pp. 7324-7342.
- SILVA, F.M., LIMA, E.L., PINTO, J.C., 2004c, “Control of Copolymer Composition in Suspension Copolymerization Reactions”, *Industrial & Engineering Chemical Research*, v. 43, n. 23, pp. 7312-7323.
- SILVA, E.B., FÚRIA, C.L.B., DI NINNO, C.Q.M.S., 2005, “Aleitamento Materno em Recém Nascidos Portadores de Fissura Labiopalatina: Dificuldades e Métodos Utilizados”, *Revista CEFAC*, v.7, n.1, pp.21-28.
- SILVA, W.K., 2009, *Monitoramento em Linha e em Tempo Real do Diâmetro Médio das Partículas durante a Polimerização em Emulsão do MMA usando NIR*, Dissertação de M.Sc., Escola Politécnica/USP, São Paulo, SP, Brasil.
- SKOOG, D.A., HOLLER, F.J., NIEMAN, T.A., 2002, *Princípios de Análise Instrumental*, 5 ed., Porto Alegre, Bookman.
- SOARES, M., PINTO, J.C., 2006, “PSDA 1.0 – Particle Size Distribution Analyzer”, Patente n° 00077765, Instituto Nacional de Propriedade Industrial, Rio de Janeiro, Brasil.
- SOMIYA, S., 1989, *Advanced technical ceramics*, San Diego, Academic Press Inc.

- STARK, E., LUCHTER, K., 2004, "Diversity in NIR instrumentation" In: *Near Infrared Spectroscopy: Proceedings of the 11th International Conference*, pp. 55-66.
- STUART, B., 2004, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, 1 ed., Chichester, John Wiley & Sons.
- SUETSUGU, Y., KIKUTANI, T., KYU, T., WHITE, J.L., 2005, "An Experimental Technique for Characterizing Dispersion in Compounds of Particulates in Thermoplastics Using Small-Angle Light Scattering", *Colloid and Polymer Science*, v. 268, n. 2, pp. 118-131.
- SVEHLOVA, V., POLOUCEK, E., 1987, "About the Influence of Filler Particle Size on Toughness of Filled Polypropylene", *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, v. 153, n. 1, pp. 197-200.
- TANG, L.G., WENG, Z.X., PAN, Z.R., 1996, "Kinetic Studies on Emulsion Copolymerization of Vinyl Acetate and Acrylics in the Batch Process", *European Polymer Journal*, v. 32, n. 9, pp. 1139-1143.
- TREVISAN, M.G., POPPI, R.J., 2006, "Química Analítica de Processos", *Química Nova*, v. 29, n. 5, pp. 1065-1071.
- TROMMSDORF, V.E., KÖHLE, H., LAGALLY, P., 1948, "Polymerization of Methyl Methacrylates", *Die Makromolekulare Chemie*, v. 1, pp. 169-198.
- URBAN, M.W., 1996, *Attenuated Total Reflectance Spectroscopy of polymers: Theory and Practice. Polymer Surfaces and Interface Series.*, Washington, American Chemical Society.
- URLAUB, E., POPP, J., ROMAN, V.E., KIEFER, W., LANKERS, M., RÖSSLING, G., 1998, "Raman Spectroscopic Monitoring of the Polymerization of Cyanoacrylate", *Chemical Physics Letters*, v. 298, pp. 177-182.

- VAN DEN BRINK, M., PEPERS, M., VAN HERK, A.M., GERMAN, A.L., 2000, “Emulsion (Co) Polymerization of Styrene and Butyl Acrylate Monitored by On-Line Raman Spectroscopy”, *Macromolecular Symposia*, v. 150, pp. 121–126.
- VAN DEN BRINK, M., PEPERS, M., VAN HERK, A.M., GERMAN, A.L., 2001, “On-Line Monitoring and Composition Control of the Emulsion Copolymerization of Veova 9 And Butyl Acrylate by Raman Spectroscopy”, *Polymer Reaction Engineering*, v. 9, pp. 101–133.
- VAZQUEZ, B., DEB, S., BONFIELD, W., 1997, “Optimization of Benzoyl Peroxide Concentration in an Experimental Bone Cement Based on Poly(methyl methacrylate)”, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v. 8, pp. 455-460.
- VAZQUEZ, B., LEVENFELD, B., SAN ROMAN, J., 1998, “Role of Amine Activators on the Curing Parameters, Properties and Toxicity of Acrylic Bone Cements”, *Polymer International*, v. 46, pp. 241-246.
- VEGA, M.P., LIMA, E.L., PINTO, J.C., 1997, “Modeling and Control of Tubular Solution Polymerization Reactors”, *Computers and Chemical Engineering*, v. 21, pp. S1049-S1054.
- VIEIRA, R.A.M., SAYER, C., LIMA, E.L., PINTO, J.C., 2001, “Detection of Monomer Droplets in a Polymer Latex by Near-Infrared Spectroscopy”. *Polymer*, v. 42, pp. 8901–8906.
- VIEIRA, R.A.M., SAYER, C., LIMA, E.L., PINTO, J.C., 2002a, “In-Line and In-Situ Monitoring of Semi-Batch Emulsion Copolymerizations Using Near-Infrared Spectroscopy”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 84, pp 2670–2682.

- VIEIRA, R.A.M., SAYER, C., LIMA, E.L., PINTO, J.C., 2002b, “Closed-Loop Composition and Molecular Weight Control of a Copolymer Latex Using Near-Infrared Spectroscopy”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 41, pp. 2915–2930.
- WANG, C., VICKERS, T.J., SCHLENOFF, J.B., MANN, C.K., 1992, “In-Situ Monitoring of Emulsion Polymerization Using Fiberoptic Raman Spectroscopy”, *Applied Spectroscopy*, v. 46, pp. 1729–1731.
- WANG, C., VICKERS, T.J., MANN, C.K., 1993, “Use of Water as an Internal Standard in the Direct Monitoring of Emulsion Polymerization by Fiberoptic Raman Spectroscopy”, *Applied Spectroscopy*, v. 47, pp. 928–932.
- WANG, Q., STORM, B.K., HOUMOLLER, L.P., 2003, “Study Of The Isothermal Curing of an Epoxy Prepreg by Near-Infrared Spectroscopy”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 87, pp. 2295–2305.
- WATSON, C.A., 1977, “Near Infrared Reflectance Spectrophotometric Analysis of Agricultural Products”, *Analytical Chemistry*, v. 49, n. 9, pp. 835A-840A.
- WOLD, S., ESBENSEN, K., GELADI, P., 1987, “Principal Component Analysis”, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v. 2, pp. 37–52.
- WU, C.C., DANIELSEN, J.D.S., CALLIS, J.B., EATON, M.T., RICKER, N.L., 1996a, “Remote In-Line Monitoring of Emulsion Polymerization of Styrene by Shortwavelength Near-Infrared Spectroscopy. 1. Performance During Normal Runs”, *Process Control and Quality*, v. 8, pp. 1–23.
- WU, C.C., DANIELSEN, J.D.S., CALLIS, J.B., EATON, M.T., RICKER, N.L., 1996b, “Remote In-Line Monitoring of Emulsion Polymerization of Styrene by Shortwavelength Near-Infrared Spectroscopy. 2. Performance in the Face of Process Upsets”, *Process Control and Quality*, v. 8, pp. 25–40.

- XAVIER, A.C.V., 2006, “Utilização da Espectroscopia de Infravermelho Próximo na Identificação de Diferentes Tipos de Blendas de Tabaco em Cigarros”, Dissertação de M.Sc., IQ/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- WAY, D.V., 2011, “Otimização da Produção de Resinas à Base de Poli(metacrilato de metila) para Aplicações Odontológicas”, Projeto Final de Curso, EQ/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- WOLTERS, D., MEYER-ZAIKA, W., BANDERMANN, F., 2001, “Suspension Polymerization of Styrene with Pickering Emulsifiers”, *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 286, pp. 94–106.
- YAIR TALMI, 1982, "Spectrophotometry and Spectrofluorometry with the Self-Scanned Photodiode Array," *Applied Spectroscopy*, v. 36, n. 1, pp. 1-18.
- YUAN, H.G., KALFAS, G., RAY, W.R., 1991; "Suspension Polymerization - A Review", *Journal of Macromolecular Science - Review of Macromolecular Chemistry and Physics*, v. C31, pp. 215-299.
- ZALDÍVAR, C., IGLESIAS, G., DEL SOL, O., PINTO, J.C., 1997a, “On the Preparation of Acrylic Acid/Vinyl Acetate Copolymers with Constant Composition - 4. Modeling Batch and Continuous Free-Radical AA/VA Copolymerization”, *Polymer*, v. 38, pp. 5823–5833.
- ZALDÍVAR, C., DEL SOL, O., IGLESIAS, G.D., 1997b, “On the Preparation of Acrylic Acid/ Vinyl Acetate Copolymers with Constant Composition - 1. Copolymerization Reactivity Ratios, *Polymer*, v. 39, pp. 245–246.
- ZETTERLUND, P.B., YAMAZOE, H., YAMADA, B., 2002, “Propagation and Termination Kinetics in High Conversion Free Radical Co-polymerization of Styrene/ Divinylbenzene Investigated by Electron Spin Resonance and Fourier Transform Near-Infrared Spectroscopy”, *Polymer*, v. 43, pp. 7027–7035.