

Claiton ZaniniBrusamarello

**MONITORAMENTO DE PROCESSOS DE POLIMERIZAÇÃO  
EM MEIO DISPERSO**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química.  
Orientador: Prof. Dra. Claudia Sayer  
Coorientador: Prof. Dr. Pedro Henrique Hermes de Araújo

Florianópolis  
2014

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária  
da UFSC.

Brusamarello, Claiton Zanini

Monitoramento de Processos de Polimerização em Meio Disperso / Claiton Zanini Brusamarello ; orientadora, Claudia Sayer ; co-orientadora, Pedro Henrique Hermes de Araújo. - Florianópolis, SC, 2014.

142 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Monitoramento. 3. Polipirrol. 4. Condutividade Elétrica. I. Sayer, Claudia. II. Hermes de Araújo, Pedro Henrique. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

Claiton Zanini Brusamarello

## **MONITORAMENTO DE PROCESSOS DE POLIMERIZAÇÃO EM MEIO DISPERSO**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de “Doutor”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Florianópolis, 24 de Fevereiro de 2014.

---

Prof. Ricardo Antonio Francisco Machado, Dr.  
Coordenador do Curso

---

Prof.<sup>a</sup> Claudia Sayer, Dr.<sup>a</sup>  
Orientadora

---

Prof. Pedro Henrique Hermes de Araújo, Dr.  
Orientador

### **Banca Examinadora:**

---

Prof. Alexandre Ferreira Santos, Dr.

---

Prof. Fernanda de Castilhos, Dr.<sup>a</sup>

---

Prof. Ricardo Antonio Francisco Machado, Dr.

---

Prof. Marcelo Lanza, Dr.

---

Prof. Cristiane da Costa Bresolin, Dr.<sup>a</sup>



Aos meus queridos pais: José Antônio  
e Nair.



## AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria muito de agradecer a meu querido pai, sempre incentivador e encorajador das etapas que venci até aqui, sem sombra de dúvidas seu apoio e seus ensinamentos foram muito importantes e continuarão o sendo.

Agradecimento especial aos meus orientadores, a professora Claudia Sayer e o professor Pedro Henrique Hermes de Araujo. Obrigado por acreditarem em meu trabalho e ajudarem na minha formação profissional e pessoal.

Obrigado ao Professor Wayne Reed, Alina Alb e Michael Drenski que orientaram meu trabalho no período sandwich na Tulane University. Sem sombra de dúvidas foi um momento ímpar na minha vida tanto profissional como pessoal, eu cresci muito nessa jornada.

Obrigado aos amigos que fiz em New Orleans, Gisele, Evelyn, Gustavo, Jumanne, Alejandra, Zifu, Ankit. Vocês ajudaram muito.

Obrigado ao Professor Alexandre Ferreira Santos que muito contribuiu para este trabalho no período que passei em Aracaju/UNIT. As meninas Leila, Monique, Gabriella e Mariana que sempre estavam prontas para fazermos os experimentos. Não poderia esquecer também dos amigos Alexander e Cátia que sempre me acolheram em seu lar nas vezes que fui a Aracaju. Obrigado também aos demais professores e integrantes do NUESC.

Obrigado aos amigos do LCP, sem dúvidas foram anos fantásticos dentro deste laboratório. Em especial quero agradecer aos bons amigos Alexsandra, Nilva, Cris, Luana, André, Plínio, Diego, Jonathan, Dyego. Valeu galera foi muito bom conviver com vocês!

As minhas irmãs que fiz nessa etapa, Alessandra e Luciane. Obrigado por conviverem comigo durante esses anos, conversas, alegrias, tristezas, bebedeiras. Jamais vou esquecer vocês.

A minha amiga Maria Rita que muito me ajudou na minha chegada a Florianópolis.

Aos meus grandes amigos que me acompanham desde a infância, Fabrício, Giovani, Felipe, Carlos Alberto, Luciano, Diego.

Aos meus demais familiares que de alguma forma sempre auxiliaram a caminhada.

Aos professores que passaram ao longo de toda minha vida acadêmica e que ajudaram na minha formação

Obrigado a UFSC, CAPES e CNPq pelo apoio financeiro.

Obrigado de coração.





A paciência é árvore de raiz amarga, mas seus frutos muito doces.

(Provérbio Persa)



## RESUMO

A tecnologia de sensores para a indústria química e, em particular polimérica é um campo o qual tem apresentado um rápido desenvolvimento nas últimas décadas. Relatado pela primeira vez em 1979, o polipirrol é um dos polímeros condutores mais estudados em diversos tipos de aplicações como baterias, aparelhos eletrônicos, dispositivos eletrocromáticos, dispositivos de comutação óptica, sensores e muitas outras tecnologias avançadas. A filtrodinâmica consiste em um meio precoce para a detecção e monitoramento de partículas em processos químicos. Neste trabalho, foi realizado o monitoramento da reação de polimerização do polipirrol via síntese química oxidativa do pirrol através da técnica de medida da condutividade elétrica em linha do meio reacional, a construção do protótipo filtrodinâmico e modelos iniciais. Para o monitoramento do pirrol foram monitoradas diversas reações com 3 diferentes tipos de formulações: polimerização com agente oxidante, polimerização/agente oxidante/surfactantes e a polimerização/agente oxidante/líquido iônico, além de diferentes concentrações molares de agente oxidante/pirrol no meio e diferentes temperaturas de síntese (5°C e 20°C) a fim de se verificar as mudanças na condutividade elétrica do meio reacional e sua conversão. Verificou-se que a temperatura de 20°C e uma concentração molar de 0,5M de agente oxidante produziram efeitos positivos na condutividade elétrica do meio e na conversão do pirrol. Microscopia eletrônica de varredura, termogramas DSC, análises FTIR e condutividade elétrica dos polímeros produzidos foram utilizadas na análise dos materiais obtidos. Diferentes redes neurais foram propostas para a predição dos valores de conversão durante as polimerizações com base em medidas em linha de condutividade e temperatura do meio reacional. Redes cascade-forward foram capazes de representar de maneira correta quase que toda a conversão do pirrol. Para a técnica da filtrodinâmica foi construído um protótipo, dados a partir de esferas de látex de diferentes pares filtro/membranas foram coletados, um modelo inicial de carregamento foi proposto o qual liga as concentrações de partículas, fluxos, e propriedades de filtros ao parâmetro de carregamento. A ferramenta da filtrodinâmica mostra-se interessante para o monitoramento de processos em meio disperso.

**Palavras-chave:** Monitoramento, Polipirrol, Condutividade elétrica.



## ABSTRACT

Sensor technology for chemical and polymer industry is a field which has shown a rapid development in recent decades. First reported in 1979, polypyrrole is one of the most studied conducting polymers for various types of applications as batteries, electronics, electrochromic devices, optical switching devices, sensors and many other advanced technologies. 'Filtrodynamics', a means for early detection and monitoring of particulates in chemical processes. In this study, was monitored the reaction of polymerization of polypyrrole synthesis via chemical oxidation of pyrrole by measuring the electrical conductivity of the reaction medium online, a filtrodynamics prototype was built and initials models were built too. To monitoring pyrrole's polymerization were monitored with three different types of formulations, polymerization with an oxidizing agent, polymerization / oxidizing agent / surfactant and polymerization / oxidizing agent / the ionic liquid, and different molar concentrations of oxidizing agent / pyrrole, two different synthesis temperatures (5 °C and 20 °C) in order to check the changes in electrical conductivity of the reaction and conversion. It was found that the temperature of 20 °C and a molar concentration of 0,5 M oxidant produced positive effects on the electrical conductivity and pyrrole's conversion. Scanning electron microscopy, differential scanning calorimetry, FTIR and electrical conductivity were used as complementary analysis for polymers obtained. Different neural networks were proposed to predict the values of conversion during polymerization based on on-line conductivity and temperature measurements. Cascade-forward networks were able to correctly represent almost the entire conversion of pyrrole. To filtrodynamics technique a prototype instrumentation was built, data from a latex sphere/membrane filter pair obtained, and an initial 'characteristic loading model' proposed that self-consistently links particle concentrations, flow rates, and filter properties together via a characteristic loading parameter. The tool shows that Filtrodynamics can be interesting to monitor process in dispersed medium.

**Keywords:** Monitoring, Polypyrrole, Electrical conductivity.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema das possibilidades de aplicações dos polímeros condutores, em função de suas propriedades. ....	26
Figura 2 - Migração dos íons na solução. ....	35
Figura 3 - Neurônio abstrato. ....	46
Figura 4 - Modelo funcional de uma rede neural artificial. ....	47
Figura 5 - Funções de ativação típicas. ....	48
Figura 6 - Exemplos de arquiteturas de redes neurais artificiais. ....	50
Figura 7 - Esquema das funções forward e backpropagation. ....	52
Figura 8 - Número de publicações anuais em periódicos relacionadas a polímeros condutores: dados obtidos da ISI Thomson Scientific Web of Science (1995-2005). ....	58
Figura 9 - Número de publicações anuais em periódicos relacionados a polímeros condutores: dados obtidos da ISI Thomson Scientific Web of Science (2006-2013), usando o termo “conductivity polymers”. ....	58
Figura 10 - Trabalhos científicos publicados com polímeros condutores (1990-2000) distribuídos em várias categorias. ....	59
Figura 11 - Comparação da condutividade (S/cm) dos polímeros condutores com alguns materiais. PA = Poliacetileno, PAni = Polianilina, PP = Poli(p-fenileno) e PPI = Polipirrol. ....	61
Figura 12 - Esquema da polimerização eletroquímica do pirrol. ....	64
Figura 13 - Etapas da polimerização do Pirrol. ....	65
Figura 14 - Estrutura para o Polipirrol – (a) Polímero neutro, (b) polaron, (c) bipolaron. ....	67
Figura 15 - Unidade experimental: (1) Banho termostático; (2) Sondas NIR e condutivímetro; (3) Condensador; (4) Agitador mecânico; (5) Reator de vidro; (6) Termopar. ....	80
Figura 16 - Célula utilizada nas medidas de condutividade elétrica pelo método de 4 pontas. ....	85
Figura 17 - Efeito da temperatura na polimerização química do pirrol para os experimentos 1(5°C) e experimento 2(20°C). ....	87
Figura 18 - Conversão do pirrol: Exp1 (5°C) e Exp 2 (20°C). ....	88
Figura 19 - Efeito da concentração molar de agente oxidante na polimerização química do pirrol: Exp2 (0,5M); Exp4 (0,25M); Exp5 (0,1M), temperatura de síntese 20°C. ....	89
Figura 20 - Conversão do pirrol: Exp 2 (0,5M), Exp 4 (0,25M), Exp 5 (0,1M). ....	90
Figura 21 - Efeito da polimerização química usando dopantes na condutividade elétrica do meio. ....	92
Figura 22 - Conversão pirrol das amostras com diferentes dopantes. ....	93
Figura 23 - Micrografias eletrônicas de varredura: (a) PPI-5°C, (b) PPI-20°C (c) PPI-SDS- 20°C (d) PPI-Líquido iônico-20°C. ....	96
Figura 24 - Termogramas DSC para polipirrol sintetizado com DBSA, DTAB, Líquido Iônico, SDS, Polipirrol-0,5M (5°C) e Polipirrol-0,5M (20°C), em atmosfera inerte com nitrogênio. ....	97

Figura 25 - Espectro infravermelho: (a) (PPi.DBSA), (b) (PPi.DTAB, (c) (PPi. [C12Mim]Cl)/Líquido iônico, (d) (PPi.SDS), (e) (PPi.0.5M-5°C)PPi-5°C e (f) (PPi.0.5M-20°C) PPi-20°C.....	99
Figura 26 - Predição das redes neurais para o conjunto 1.....	116
Figura 27 - Predição das redes neurais para o conjunto 2.....	118
Figura 28 - Predição das redes neurais para o conjunto 3.....	119
Figura 29 - Predição das redes neurais para o conjunto 4.....	121
Figura 30 - Predição das redes neurais para o conjunto 5.....	122
Figura 31 - Esquema da Filtrodinâmica.....	134
Figura 32 - Dados filtrodinâmicos, incluindo ajuste para os sinais de pressão da Equação 11 e 13.....	137
Figura 33 - Po/P(t) para diferentes concentrações de esferas, Q = 0,8 cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> . .....	138
Figura 34 - Taxas lineares e exponenciais para Q=0,8 cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> em diferentes concentrações de esferas.....	139
Figura 35 - Efeito de diferentes vazões para uma determinada concentração.	140



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparativo entre algumas técnicas de monitoramento.....	54
Tabela 2 - Estrutura química de alguns polímeros condutores. ....	57
Tabela 3 - Formulação dos experimentos sem adição de surfactante/líquido iônico. ....	81
Tabela 4 - Formulação dos experimentos com surfactante/líquido iônico. ....	82
Tabela 5 - Concentração micelar crítica dos surfactantes e líquido iônico empregados neste trabalho medidos a 25°C por condutivimetria. ....	84
Tabela 6 - Temperatura de degradação das amostras de polipirrol. ....	96
Tabela 7 - Atribuições das principais bandas de absorção dos espectros de FT-IR. ....	100
Tabela 8 - Condutividade elétrica final para diferentes amostras de polipirrol em temperatura ambiente.....	101
Tabela 9 - Experimentos utilizados nas redes neurais neste trabalho. ....	109
Tabela 10 - Conversões do pirrol, Exp1- Exp6.....	110
Tabela 11 - Conversões do pirrol, Exp7- Exp10.....	111
Tabela 12 - Conjuntos testados pelas redes neurais. ....	112
Tabela 13 - Desempenho das redes neurais para o conjunto 1.....	115
Tabela 14 - Desempenho das redes neurais para o conjunto 2.....	117
Tabela 15 - Desempenho das redes neurais para o conjunto 3.....	119
Tabela 16 - Desempenho das redes neurais para o conjunto 4.....	120
Tabela 17 - Desempenho das redes neurais para o conjunto 5.....	122



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACOMP - Automatic Continuous Online  
Monitoring of Polymerization Reactions  
ATR-FTIR - Infravermelho utilizando um acessório de reflectância total  
atenuada  
B - Bias  
BC - Banda de condução  
BV - Banda de valência  
Ce<sup>4+</sup> - Cério  
CFW – Rede cascade forward  
Cu<sup>2+</sup> - Cobre  
C<sub>12</sub>mimCl - Cloreto de 1-Dodecil-3-Metilimidazolio  
CMC - Concentração Micelar Crítica  
DBSA - Ácido Dodecilbenzenossulfônico 70% em massa em solução de  
2-propanol  
DTAB - DodecilBrometode Amônio Trimetilo  
DLS - Espalhamento de Luz Dinâmico  
Eg - *Gap* de Energia  
eV – Elétron-Volt  
EL – Espalhamento de luz  
EXP – Condição experimental  
FeCl<sub>3</sub> – Cloreto de Ferro  
FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O – Cloreto de Ferro Hexahidratado  
Fe<sup>3</sup> – Ferro  
FFW – Rede Feed Forward  
GC - Cromatografia Gasosa  
GDM - Algoritmo Gradiente Descendente com o Termo Momentum  
LI – Líquido Iônico  
LM – Algoritmo Levenberg-Marquardt  
mM – Mili Mol  
MMA - Metacrilato de Metila  
NIR - Espectroscopia de Infravermelho Próximo  
(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> - Persulfato de Amônia  
NUESC – Núcleo De Estudos de Sistemas Coloidais/ Aracaju/ SE  
PLEDs - Polímeros Diodos Emissor de Luz  
PA - Poliacetileno  
PAni - Polianilina  
PP - Poli(p-fenileno)  
PPi - Polipirrol.  
PT – Polítiofeno

PLS – Mínimos Quadrados Parciais  
PCA - Análise Dos Componentes Principais  
Pi – Pirrol  
PTFE – Politetrafluoretileno  
PCTFE – Policlorotrifluoroetileno  
RNA – Rede Artificial Neural  
SDS - DodecilSulfato De Sódio  
SMSLS - Simultaneous Multiple Sample Light Scattering  
SEM - Microscópio Eletrônico De Varredura  
S – Siemens  
TGA - Análise Termogravimétrica  
TTAB - TetradecilTrimetilBrometo *De* Amônio  
UKF - Filtro De Kalman *Unscented*  
V - Voltagem

# SUMÁRIO

<b>1.INTRODUÇÃO .....</b>	<b>25</b>
1.1. OBJETIVOS .....	28
<b>1.1.1. Objetivos Específicos .....</b>	<b>28</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>29</b>
<b>Capítulo 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>31</b>
<b>2.Monitoramento das propriedades poliméricas .....</b>	<b>31</b>
2.1. Calorimetria .....	33
2.2. Cromatografia Gasosa.....	34
2.3. Condutividade elétrica .....	35
2.4. Espalhamento Raman .....	37
2.5. Fibras ópticas .....	39
2.6. Métodos de Espalhamento de Luz .....	40
2.7. Espectroscopia NO infravermelho próximo (NIR) .....	41
2.8. Soft Sensors .....	43
2.9. Redes Neurais .....	44
<b>2.9.1. Modelo geral do neurônio artificial.....</b>	<b>45</b>
<b>2.9.2. Tipos de funções de ativação .....</b>	<b>47</b>
<b>2.9.3. Arquitetura.....</b>	<b>49</b>
<b>2.9.4. Treinamento da Rede Neural.....</b>	<b>51</b>
<b>3.Sistemas particulados.....</b>	<b>55</b>
3.1. Polímeros Condutores.....	56
<b>3.1.1. Dopagem de polímeros condutores.....</b>	<b>61</b>
<b>3.1.2. Polimerização do pirrol (Pi).....</b>	<b>63</b>
<b>4.Considerações Finais.....</b>	<b>67</b>
<b>Referências.....</b>	<b>68</b>
<b>Capítulo 3 – Influência das condições de reação da polimerização química nas características do polipirrol .....</b>	<b>77</b>
<b>5.INTRODUÇÃO .....</b>	<b>77</b>
<b>6.MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>78</b>

6.1.	Unidade Experimental .....	79
<b>6.1.1.</b>	<b>Procedimento Experimental .....</b>	<b>80</b>
<b>6.1.2.</b>	<b>Polimerização do pirrol .....</b>	<b>80</b>
<b>6.1.3.</b>	<b>Conversão gravimétrica .....</b>	<b>82</b>
<b>6.1.4.</b>	<b>Monitoramento da condutividade elétrica.....</b>	<b>83</b>
<b>6.1.5.</b>	<b>Medidas da CMC dos Surfactantes e Líquido Iônico utilizados .....</b>	<b>83</b>
<b>6.1.6.</b>	<b>Caracterização do polipirrol.....</b>	<b>84</b>
<b>6.1.7.</b>	<b>Medidas de condutividade elétrica .....</b>	<b>84</b>
<b>7.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>86</b>
7.1.	Efeito da temperatura na condutividade elétrica do meio e conversão do polímero .....	86
7.2.	Efeito da concentração molar de agente oxidante na condutividade elétrica e conversão do polímero .....	89
7.3.	Efeito de diferentes dopantes na condutividade elétrica do meio e na conversão do pirrol .....	91
7.4.	Morfologia das partículas poliméricas .....	94
7.5.	Termogramas DSC para as amostras de polipirrol .....	96
7.6.	Análises FTIR.....	98
7.7.	Medidas de condutividade elétrica .....	100
<b>8.</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>102</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>103</b>
	<b>Capítulo 4 – Monitoramento da polimerização do pirrol usando medidas de condutividade elétrica em linha e redes neurais artificiais .....</b>	<b>107</b>
<b>9.</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>107</b>
<b>10.</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>108</b>
10.1.	Polimerização do pirrol .....	109
10.2.	Monitoramento em linha do meio reacional .....	111
10.3.	Redes Neurais Artificiais .....	111
10.4.	Preparo das amostras .....	112

10.5.	Algoritmos PARA TREINAMENTO da Rede Neural .....	113
<b>11.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>115</b>
11.1.	Conjunto 1. ....	115
11.2.	Conjunto 2. ....	117
11.3.	Conjunto 3 .....	118
11.4.	Conjunto 4 .....	120
11.5.	Conjunto 5 .....	121
<b>12.</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>123</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>		<b>123</b>
<b>Capítulo 5 - Filtrodinâmica: Transmissão dos sinais de pressão do filtro dependentes do tempo para detecção precoce e monitoramento de partículas durante processos químicos.....</b>		
		<b>127</b>
<b>13.</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>127</b>
13.1.	A ideia da filtrodinâmica .....	127
13.2.	Modelagem Filtrodinâmica .....	128
13.2.1.	<b>Característica do modelo de carregamento .....</b>	<b>129</b>
13.2.2.	<b>Balística da colisão de partículas com filtros .....</b>	<b>132</b>
<b>14.</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>133</b>
14.1.	Partículas e Filtros .....	133
14.2.	Instrumentação filtrodinâmica .....	134
<b>15.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>136</b>
15.1.	Efeito da variação da concentração de esferas com a vazão constante. C variando de $2,5 \times 10^{-6}$ até $3,5 \times 10^{-4}$ g cm <sup>-3</sup> . Q = 0,8 mL min <sup>-1</sup> . ....	137
15.2.	Efeito da vazão Q quando a concentração das esferas é mantida constante. ....	139
15.3.	Determinação de $\alpha$ e carregamento exponencial ( $\tau_{1/2}$ ) .....	140
15.4.	Concentração variando com o tempo $nt = n_0e - \beta t$ .....	142
<b>16.</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>142</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>		<b>143</b>
<b>Capítulo 6 – Conclusões Finais e Sugestões. ....</b>		
		<b>145</b>
<b>APÊNDICE A – Perfil de temperatura dos experimentos de polimerização do pirrol.....</b>		
		<b>147</b>





## 1. INTRODUÇÃO

Polímeros sintéticos são produzidos via diferentes mecanismos de reações (ex. radicais livres, catalíticas, iônica, etc.) e processos (ex. massa, solução, suspensão, etc.)

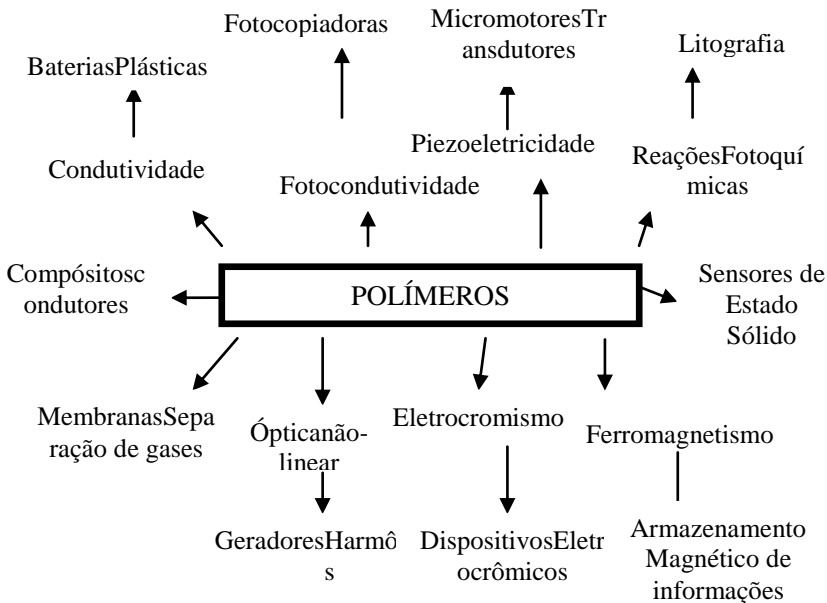
A análise dos processos de polimerização em meio particulado é complicada devido ao elevado acoplamento da cinética, termodinâmica, transferência de calor e de massa. Além disso, propriedades físicas (ex. viscosidade, densidade, coeficientes de transporte, tensão interfacial, etc.) de várias fases tipicamente variam muitas ordens de magnitude no curso da polimerização (KIPARISIDES, 1996).

Processos particulados, ou seja, processos envolvendo uma série de parâmetros que diferem uns dos outros em valores de certas propriedades distribuídas, são encontrados nas mais diferentes indústrias de processo, tais como: petroquímica, farmacêutica, e metalúrgicas. Embora o termo “processos particulados” englobe operações unitárias que são diferentes em sua natureza como a cristalização, emulsificação, lixiviação, etc (DUEÑAS DÍEZ et al., 2008).

Sistemas particulados são bastante comuns na natureza e na indústria. O seu comportamento dinâmico é muito complicado devido as suas complexas interações entre as partículas individuais e suas interações com gases, líquidos e paredes circundando o ambiente.

Os polímeros condutores têm gerado bastante interesse devido às suas aplicações em baterias, dispositivos eletrocromáticos, sensores, etc. Os polímeros intrinsecamente condutores mais comuns são polianilina, polipirrol, politiofeno, poliacetileno, poli(p-fenileno) e poli(p-fenileno sulfonado). Os esqueletos desses polímeros contêm ligações duplas conjugadas, que exibem propriedades, como baixo potencial de ionização, alta afinidade eletrônica e como resultado, podem ser facilmente reduzidos ou oxidados (MACDIARMID, 1997; MAIA et al., 2000). Na Figura 1 são ilustradas possibilidades propostas para aplicação dos polímeros condutores, em função de suas características.

Figura 1 - Esquema das possibilidades de aplicações dos polímeros condutores, em função de suas propriedades.



Fonte: MAIA et al., 2000.

Relatado pela primeira vez em 1979, o polipirrol é um dos polímeros condutores mais estudados para diversos tipos de aplicações - baterias, aparelhos eletrônicos, dispositivos eletrocromáticos, dispositivos de comutação óptica, sensores e muitas outras tecnologias avançadas (EUFINGER et al., 1996; SKOTHEIM, 2006). Representa uma classe de "*metais sintéticos*" que combinam as propriedades químicas e mecânicas dos polímeros com as propriedades eletrônicas de metais e semicondutores (GOSPODINOVA; TERLEMEZYAN, 1998; PRON; RANNOU, 2002).

A qualidade de um polímero (massa molar, composição do copolímero, tamanho de partícula) é fortemente influenciada durante a fase de produção. Para se atingir objetivos tais como, alta produtividade, qualidade do produto final, baixo custo, operação segura, dentre outros, é essencial disponibilizar de sistemas de monitoramento e controle capazes de acompanhar a evolução do processo e atuar de forma eficaz quando preciso. Estas propriedades (massa molar, composição do copolímero, tamanho de partícula) são o resultado de uma arquitetura

complexa e composição formada na reação de polimerização. A produção consistente, uniforme e dentro da especificação do polímero para o usuário final são as tarefas do processo de monitoramento e sistemas de controle de reatores de polimerização(VIEIRA et al., 2003; REIS et al., 2007; ESPOSITO et al., 2010). As reações de polimerização, sejam elas em batelada ou contínuo, raramente são executadas sob as condições específicas, pois durante o processo de polimerização, este sofre com algumas oscilações, como de temperatura, agitação, entre outros, assim em algumas situações o sistema encontra valores não desejados em sua conformação final. No entanto, para operar esses processos de forma segura e de modo a definir as características do produto final da melhor maneira possível, um conjunto de variáveis manipuladas do processo devem ser mantidas constantes ou sistematicamente modificadas ao longo da duração da reação ou no decurso das diferentes etapas de reação, (RICHARDS; CONGALIDIS, 2006).

Com o uso de computadores na maioria dos processos industriais, enormes quantidades de dados podem ser coletadas e armazenadas para inúmeras variáveis. Temperaturas, vazões e pressão são usualmente medidas em pequenos tempos de amostragem. Porém, importantes variáveis relacionadas à qualidade e à produtividade, como massa molar, composição do polímero e rendimento do processo, normalmente só podem ser medidas fora de linha, estando muitas vezes disponíveis apenas após horas ou até mesmo dias depois da amostragem, (MACGREGOR et al., 1994). Com base neste contexto, o monitoramento e o diagnóstico da operação dos processos foram às principais causas que determinaram o desenvolvimento teórico e industrial de “sistemas inteligentes”, que consistem na junção de técnicas computacionais, métodos matemáticos e estatísticos capazes de prever de forma satisfatória o desempenho do processo, (ÇETINKAYA et al., 2006). Os processos de polimerização são caracterizados por apresentarem fortes não-linearidades, significativa demora no tempo das medidas das propriedades a serem controladas e existência de perturbações não medidas, dada a enorme sensibilidade de certas reações à presença de impurezas. A falta de sensores para medida instantânea das propriedades a serem controladas (por exemplo, massas molares) torna o controle quase impossível, (GATTU; ZAFIRIOU, 1999). Vários sensores e técnicas foram desenvolvidos para monitoramento das propriedades dos polímeros e estão disponíveis na literatura. Destacam-se as medidas de viscosidade, tensão superficial, densidade, índice de refração, composição, concentração, calorimetria,

espalhamento de luz, constante dielétrica, cromatográficos, métodos de espectroscopia, métodos baseados em estimação de estados, ultrassônicos e condutividade.

## 1.1. OBJETIVOS

Esta tese de doutorado envolve o monitoramento de processos de polimerização em meio disperso. O presente trabalho tem como objetivos o monitoramento de dois tipos de processos poliméricos. O primeiro é o monitoramento da polimerização oxidativa do pirrol, devido as características únicas dos polímeros condutores, onde a condutividade elétrica é a propriedade a ser monitorada em linha no sistema reacional juntamente com o uso de um soft sensor (Redes Neurais Artificiais) para estimar a conversão do monômero em polímero. A segunda parte é o estudo para o desenvolvimento de um sensor para o monitoramento do tamanho de partículas sintéticas com o uso de espalhamento de luz em linha, a ideia é usar configurações de filtros para determinar o comportamento das partículas ao longo do sistema.

### 1.1.1. Objetivos Específicos

- a) Avaliação da cinética da reação de polimerização oxidativa do pirrol, através de conversão gravimétrica em conjunto com medidas de condutividade elétrica.
- b) Avaliação do efeito da temperatura de reação na cinética e nas propriedades finais do polipirrol, como tamanho das partículas, morfologia, condutividade do meio reacional e condutividade final do polímero produzido.
- c) Avaliação do efeito do uso de diferentes tipos de surfactantes na síntese do pirrol.
- d) Desenvolvimento de uma rede neural para a predição da conversão do pirrol, a partir de medidas em linha de condutividade elétrica do meio reacional.
- e) Construção de um protótipo para detecção e monitoramento de partículas em linha.
- f) Construção de modelos matemáticos para o acúmulo de pressão na linha e conseqüentemente a identificação das partículas.

A presente tese esta dividida em 6 capítulos. O capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica abordando os trabalhos relacionados

com o estudo que foi desenvolvido. No capítulo 3 apresenta os materiais e resultados sobre a polimerização oxidativa do pirrol. O capítulo 4 apresenta os materiais e resultados sobre a aplicação de redes neurais para a predição da conversão das amostras de pirrol. O capítulo 5 apresenta a metodologia e os resultados sobre a técnica de monitoramento de partículas pela filtrodinâmica. O capítulo 6 apresenta as conclusões alcançadas por esta tese e suas sugestões.

## REFERÊNCIAS

ÇETINKAYA, S.; ZEYBEK, Z.; HAPOĞLU, H.; ALPBAZ, M. Optimal temperature control in a batch polymerization reactor using fuzzy-relational models-dynamics matrix control. **Computers & Chemical Engineering**, v. 30, n. 9, p. 1315–1323, 2006.

DUEÑAS DÍEZ, M.; ERIK YDSTIE, B.; FJELD, M.; LIE, B. Inventory control of particulate processes. **Computers & Chemical Engineering**, v. 32, n. 1-2, p. 46–67, 2008.

ESPOSITO, M.; SAYER, C.; ARAÚJO, P. H. H. DE. In-Line Monitoring of Emulsion Polymerization Reactions Combining Heat Flow and Heat Balance Calorimetry. **Macromolecular Reaction Engineering**, v. 4, n. 11-12, p. 682–690, 2010.

EUFINGER, S.; OOIJ, W. J. VAN; RIDGWAY, T. H. DC plasma-polymerization of pyrrole: Comparison of films formed on anode and cathode. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 61, n. 9, p. 1503–1514, 1996.

GATTU, G.; ZAFIRIOU, E. A methodology for on-line setpoint modification for batch reactor control in the presence of modeling error. **Chemical Engineering Journal**, v. 75, p. 21–29, 1999.

GOSPODINOVA, N.; TERLEMEZYAN, L. Conducting Polymers Prepared By Oxidative Polymerization: Polyaniline. **Progress in Polymer Science**, v. 23, n. 98, p. 1443–1484, 1998.

KIPARISSIDES, C. POLYMERIZATION REACTOR MODELING : A REVIEW OF RECENT DEVELOPMENTS AND FUTURE

DIRECTIONS. **Chemical Engineering Science**, v. 51, n. 10, p. 1637–1659, 1996.

MACDIARMID, A. G. Polyaniline and polypyrrole: Where are we headed? **Synthetic Metals**, v. 84, n. 1-3, p. 27–34, 1997.

MACGREGOR, J., F.; JAECKLE, C.; KIPARISSIDES, C.; KOUTOUDI, M.; “Process monitoring and diagnosis by multiblock PLS methods”. **AIChE Journal** 40 (5):826-838, 1994.

MAIA, D. J.; PAOLI, M. A. DE; ALVES, O. L. Síntese de Polímeros Condutores em Matrizes Sólidas Hospedeiras. **Química Nova**, v. 23, n. 2, p. 204 – 215, 2000.

PRON, A.; RANNOU, P. Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors. **Progress in Polymer Science**, v. 27, p. 135–190, 2002.

REIS, M. M.; ARAÚJO, P. H. H.; SAYER, C.; GIUDICI, R. Spectroscopic on-line monitoring of reactions in dispersed medium: chemometric challenges. **Analytica chimica acta**, v. 595, n. 1-2, p. 257–65, 2007.

RICHARDS, J. R.; CONGALIDIS, J. P. Measurement and control of polymerization reactors. **Computers & Chemical Engineering**, v. 30, p. 1447–1463, 2006.

SKOTHEIM, J. R. R. **Conjugated polymers: theory, synthesis, properties, and characterization**. Third Edit ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 2006.

VIEIRA, R. A. M.; EMBIRUÇU, M.; SAYER, C.; PINTO, J. C.; LIMA, E. L. Control strategies for complex chemical processes. Applications in polymerization processes. **Computers & Chemical Engineering**, v. 27, n. 8-9, p. 1307–1327, 2003.

## **CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

O objetivo do presente capítulo é discutir sobre algumas das técnicas de monitoramento de reatores de polimerização mais utilizadas e alguns dos sistemas particulados na indústria química, onde as técnicas de monitoramento são mais comumente empregadas. O capítulo está dividido basicamente em duas sessões principais. A primeira considera os sensores desenvolvidos para a operação nos reatores de polimerização, (Calorimetria, cromatografia gasosa, condutividade elétrica, soft sensors, etc). A segunda parte é voltada para alguns sistemas particulados encontrados na indústria química. O foco maior desta segunda parte está na parte de polímeros condutores, onde o polipirrol será discutido.

### **2. MONITORAMENTO DAS PROPRIEDADES POLIMÉRICAS**

Para operar sistemas industriais de maneira segura e garantir a qualidade ótima do produto, uma série de variáveis manipuladas devem ser constantemente mantidas, sistematicamente modificadas durante a reação ou no curso de várias etapas reacionais. No passado, informações em linha sobre o estado dos sistemas reacionais era limitado, em grande parte, a temperatura e pressão. Com o advento das técnicas de controle e monitoramento, particularmente ao controle digital, a ideia em determinar a qualidade do produto em linha obteve um rápido crescimento. Em resposta a isto, uma gama de novos sensores vem sendo desenvolvida para a determinação de variáveis específicas de forma contínua.

O desenvolvimento de sensores em linha confiáveis para o monitoramento de processos químicos e de polimerização é datado a partir do começo dos anos 80, especialmente em paralelo com os avanços das ferramentas computacionais e a tecnologia de controle de processos(CHIEN; PENLIDIS, 1990). A natureza complexa dos sistemas de polimerização é sem dúvida a primeira razão que justifica a dificuldade dos sensores em linha. Outra boa razão é o fato de que o desenvolvimento de sensores é uma tarefa multidisciplinar, incluindo, estatística, modelagem matemática, conhecimento e entendimento do processo, projeto de reatores, além de controle moderno e avançado, eletrônica e engenharia de instrumentação(MUELLER et al. 2011; FONSECA et al. 2009; CHIEN; PENLIDIS, 1990).

Não existe um sensor único capaz de satisfazer os requisitos para todas as aplicações. Vários fatores devem ser considerados na seleção de um sensor para o monitoramento, os quais podem ser: Precisão, linearidade, e especificações de estabilidade (ex. estabilidade da temperatura frente condições ambientais). Cada sensor produz um diferente sinal de saída e cada sinal requer sua consideração especial de processamento. O controle eficiente de reatores na indústria química requer correta informação do estado e do comportamento do processo, sendo assim, medidas em linha são essenciais para a qualidade final do produto(CHIEN; PENLIDIS, 1990).

Os processos químicos e de polimerização são caracterizados por fortes não linearidades. Medidas demoradas na aquisição de propriedades a serem controladas (ex. No caso de um reator de polimerização, massa molar), fazem o controle direto uma tarefa muito difícil(RICHARDS; CONGALIDIS, 2006; GATTU; ZAFIRIOU, 1999).

O monitoramento de reações de polimerização é muito útil por diversas razões. Do ponto de vista fundamental, a informação da cinética de conversão do monômero e a evolução da massa molar e outras propriedades podem ajudar a entender os mecanismos envolvidos em reações específicas, as quais podem acelerar o processo da descoberta de novos polímeros e seus respectivos desenvolvimentos. Do ponto de vista da aplicação industrial o monitoramento de reações permite a otimização das reações em termos de reagentes e condições reacionais. O monitoramento pode levar a identificação de eventos não corriqueiros (ex. a microgelatinização devido à separação de fases ou a reticulação) e permite ações de correção a serem tomadas (ex. o resfriamento do meio reacional ou a adição de outros reagentes). Finalmente, quando o monitoramento é implementado com o controle *feedback* em escala industrial nos reatores, é esperado que o monitoramento de reações de polimerização produza um produto consistente, com elevada qualidade, incluindo polímeros com propriedades desejadas, tendo um consumo energético mais eficiente. Quando alcançados tais objetivos, estas metas terão grande impacto ambiental, econômico e tecnológico(ALB; REED, 2010; ALB et al. 2008).

Uma variedade de métodos é usada para o monitoramento de reações de polimerização, a grande maioria focada em um aspecto, a conversão do monômero. Métodos espectroscópicos bem difundidos incluem a espectroscopia de infravermelho, infravermelho próximo e espalhamento Raman. Na maioria dos casos, modelos empíricos devem ser implementados para correlacionar a concentração dos reagentes, ou



outras propriedades de interesse, com os sinais espectrais. Outros métodos mais comumente empregados são a calorimetria, cromatografia gasosa, condutividade, fibras ópticas em geral acompanhadas por métodos como NIR ou Raman, métodos de espalhamento de luz, soft sensor, etc.

## 2.1. CALORIMETRIA

A técnica calorimétrica estima a conversão baseada nos balanços de massa e energia do reator, sendo uma ferramenta eficiente para monitorar reações de polimerização exotérmicas, é um método não invasivo, rápido, contínuo e de baixo custo(ESPOSITO et al. 2008; RICHARDS e CONGALIDIS, 2006).

A calorimetria pode ser dividida em três técnicas: calorimetria adiabática, calorimetria isoperibólica e calorimetria isotérmica. O método atual de calorimetria aplicado aos casos reais pode ser subdividido em fluxo de calor calorimétrico e balanço de energia calorimétrico. No fluxo de calor calorimétrico, assume-se que a temperatura da camisa é dependente da temperatura do reator e considera-se que não há dinâmica própria. No balanço de energia calorimétrico os balanços são ambos, tanto no reator quanto na camisa, assim como a dinâmica da camisa também é considerada(FONSECA et al. 2009; ESPOSITO et al. 2008).

RINCÓN et al. (2013) analisaram o desempenho de um filtro de Kalman *unscented* (UKF) para o monitoramento em linha da reação de polimerização em emulsão do acetato de vinila. As reações foram realizadas em condições isoperibólicas e isotérmicas. O filtro foi comparado frente a uma extensa lista de filtros Kalman que possuíam um desempenho baixo. Os resultados mostram que o filtro de Kalman empregado no estudo foi apto a estimar a conversão a partir das temperaturas do reator e da camisa.

LIU et al. (2005) estudaram a polimerização do fluoreto de vinilideno em dióxido de carbono supercrítico. A calorimetria de compensação de força foi utilizada para monitorar o sistema em tempo real. Segundo os autores, o produto polimérico obtido aparentou ter baixa densidade, observando-se assim um conteúdo elevado de sólidos na autoclave a baixas conversões. A calorimetria “*in-situ*” mostrou uma forte transição da transferência de calor no reator, levando assim a um parâmetro muito útil para o monitoramento do processo. Foi verificado que a taxa de agitação não apresentou efeito na massa molar, mas por outro lado modificou os sinais calorimétricos e a morfologia do

polímero. A polimerização a baixas pressões resultou em uma baixa massa molar e uma baixa taxa de polimerização.

LANDAU (1996) revisa os princípios teóricos, as medidas que podem ser realizadas e outros assuntos que envolvem as reações de calorimetria, apresentando então os diferentes tipos de pesquisa, as quais são desenvolvidas pelo mundo. O trabalho considera ainda aspectos de equipamentos e como estes tem importância na qualidade e no tipo de dados obtidos.

## 2.2. CROMATOGRAFIA GASOSA

A cromatografia gasosa (GC) é uma técnica analítica que separa a mistura em seus componentes individuais para uma avançada quantificação e identificação. Especificamente, a cromatografia gasosa é normalmente usada para amostras que podem ser vaporizadas a temperaturas abaixo dos 400°C, na qual se enquadram os monômeros. No campo das reações de polimerização, o GC é geralmente usado em medidas “off-line” para a quantificação de monômero não reagido para a determinação da composição polimérica e a conversão individual (FONSECA et al. 2009).

CHAI et al. (2012) desenvolveram em seu estudo uma técnica de múltipla extração usando a cromatografia gasosa no *headspace*, para monitorar a conversão do monômero durante a polimerização em emulsão do metacrilato de metila (MMA) em meio aquoso. A reação foi conduzida em um frasco para *headspace* fechado (simulando um mini reator), com pentano. O monitoramento “*in-situ*” da concentração de vapor, empregando extração *headspace* múltipla, acoplado ao GC, fazendo com que seja possível quantificar a conversão de MMA durante os estágios iniciais de polimerização. O método apresentou ser simples, automatizado e econômico, mostrando ser uma ferramenta eficiente na determinação da cinética reacional e visualização dos efeitos das condições reacionais nos estágios iniciais da polimerização.

LEIZA et al. (1993) desenvolveram um reator equipado com um sistema automático de amostragem para o monitoramento em linha da conversão e da composição de polímeros produzidos em emulsão. O sistema de amostragem foi desenvolvido de tal forma que podem ser analisadas amostras com um teor de sólidos de até 55% em massa (que corresponde ao valor normalmente obtido nas indústrias de tintas), enquanto outros autores trabalharam com um limite de 30%.

Um cromatógrafo em fase gasosa é usado para medir as concentrações residuais dos monômeros. O equipamento inclui um

sistema de amostragem que retira a amostra de látex do reator através de vácuo e a introduz no sistema de diluição; desta forma são evitados problemas de entupimento encontrados em sistemas que utilizam bombas para promover a circulação da amostra. Além disso, foi introduzido um tubo de vidro inerte recheado com lã de vidro na entrada do cromatógrafo para reter o polímero do látex e evitar a formação de incrustações na coluna.

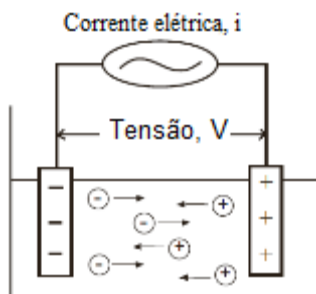
URRETABIZKAIA et al. (1994) utilizaram o equipamento desenvolvido por LEIZA et al. (1993) para medir em linha as concentrações de monômero residual e assim estimar (através de um algoritmo de otimização não-linear) a composição do terpolímero obtido na polimerização de acetato de vinila - metacrilato de metila - acrilato de butila em emulsão, operada em semi-batelada. Assim, tornou-se possível o controle em linha da composição do terpolímero.

### 2.3. CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

Um condutivímetro é um instrumento barato e que pode ser facilmente instalado em reatores de polimerização. O condutivímetro pode ser usado para monitorar as espécies iônicas sem demoradas calibrações. A sonda de condutividade é inserida no meio, promovendo medidas da condutividade em tempo real (SANTOS et al. 2003).

A condutividade pode ser medida aplicando uma corrente elétrica alternada de dois eletrodos imersos em uma solução e medindo a tensão (V) resultante. Durante este processo, os cátions migram para o eletrodo negativo, os ânions para o eletrodo positivo e a solução atua como um condutor elétrico, como pode ser observado na Figura 2.

Figura 2 - Migração dos íons na solução.



Fonte: ANALYTICAL, 2004.

Especialmente na área de monitoramento de propriedades poliméricas usando a condutividade elétrica como sensor, o grupo de SANTOS dá uma valiosa contribuição de aplicação da técnica na área.

SANTOS e colaboradores (2007) compararam em seu trabalho o uso de eletrodos de íon-seletivo como ferramenta de monitoramento em linha de uma reação de polimerização em emulsão e um comparativo deste método ao método da condutividade elétrica. Os eletrodos de íon-seletivo foram preparados para duas espécies iônicas de surfactantes: dodecil sulfato e o dodeciltrimetil amônio brometo, originários do SDS (dodecil sulfato de sódio) e DTAB (dodeciltrimetil brometo), respectivamente. Para a realização disto, os autores cobriram um eletrodo de vidro com membranas poliméricas específicas para cada surfactante. Os resultados mostraram que os eletrodos de íon-seletivo podem fornecer a compreensão da evolução da superfície coloidal no látex, mesmo quando mudanças na temperatura e na composição do meio estão presentes.

GRAILLAT et al. (2004) investigaram a viabilidade de implementar medidas de condutividade elétrica para o monitoramento em linha da geração de partículas seguindo a evolução da concentração do surfactante livre durante a polimerização em emulsão do estireno/SDS. Os sinais de condutividade e temperatura foram medidos em linha durante os experimentos. Amostras foram coletadas para análises “off-line” do tamanho de partícula e conversão. Os autores observaram que a evolução na condutividade permite avaliar o efeito da adição do surfactante e monômero. Puderam também verificar a evolução no tamanho de partícula a partir do monitoramento usando a condutividade elétrica, e obter uma melhor ideia de como o surfactante é particionado no reator.

SANTOS et al. (2003) estudaram o uso do condutivímetro em linha como ferramenta de monitoramento na polimerização em emulsão. Primeiramente, os autores acoplaram o condutivímetro a um reator calorimétrico para adquirir em tempo real dados de temperatura e condutividade para uma reação de polimerização em emulsão do estireno. Após esta etapa, foi desenvolvido um modelo semi-empírico que descreve a condutividade como função da temperatura e da composição do látex. O modelo proposto foi então usado para a estimação em linha do número de partículas. Os autores encontraram uma correlação entre a curva de condutividade *versus* as curvas de temperatura e a concentração de emulsificante, as quais permitiram relacionar com precisão o efeito da temperatura a concentração de

emulsificante por uma curva quadrática. A aproximação desenvolvida no trabalho permitiu superar o problema de correção de temperatura com os valores de condutividade.

Em continuidade à primeira etapa desenvolvida, SANTOS et al. (b) (2003), validaram o modelo proposto para diferentes conteúdos de sólidos e temperaturas. Os autores mostram que os parâmetros estimados do modelo para reações com baixo conteúdo de sólidos foram validados para um alto conteúdo de sólidos. O modelo fornece previsões confiáveis para o número de partículas em reações semi-batelada, tanto alimentada como não alimentada, mostrando pouca sensibilidade a distúrbios. Os autores demonstraram que a condutivimetria pode de fato ser usada como ferramenta de monitoramento em processos de polimerização em emulsão.

#### 2.4. ESPALHAMENTO RAMAN

O espalhamento Raman é um método vibracional com informações espectrais ricas. O espectro contém informações físicas e químicas que podem ser usadas para o monitoramento em linha de reações químicas, (ROBERTO et al. 2012).

No campo da engenharia de reações poliméricas, a espectroscopia Raman vem crescendo devido às características apresentadas, tais como: método não invasivo para a investigação de estudos cinéticos, técnica não destrutiva e também a sua capacidade de detecção em tempo real no interior de meios aquosos. Um dos motivos mais simples para se utilizar esta técnica para o monitoramento é devido à perda da ligação dupla (C=C), a qual fornece sinais muito claros e picos elevados para os monômeros mais comumente empregados (ex. acrilatos, estireno, etc.), (FONSECA et al. 2009).

BRUN et al. (2013) monitoraram a reação de polimerização do estireno combinando a espectroscopia Raman a outras técnicas experimentais (gravimetria e reologia). Três diferentes processos de polimerização foram investigados: Polimerização em massa, emulsão e miniemulsão. Uma completa análise da evolução da espectroscopia Raman durante o curso da reação mostrou uma grande quantidade de informação sobre a dinâmica molecular, a qual pode ser extraída e relacionada ao fenômeno químico, combinando estes dados experimentais com a modelagem molecular permite a descrição dos processos de polimerização desde a escala molecular até a escala industrial. Realizou-se o acoplamento das técnicas de espectroscopia Raman com as medidas de reologia, os autores obtiveram resultados

significativos através dessa junção para o aumento de escala do processo, além de informações sobre o efeito gel.

REIS et al. (2004) utilizaram as técnicas de espectroscopia Raman e NIR para monitorar diferentes reações de polimerização em emulsão. Variáveis como a concentração de monômero e o diâmetro médio de partículas foram monitoradas por ambas as técnicas sob condições reais que poderiam ser encontradas no ambiente industrial. Os resultados sugerem que ambas as técnicas são adequadas para o monitoramento em linha da polimerização em emulsão, e que o sucesso de cada aplicação é relacionado aos modelos de calibração usados para a estimação das propriedades de interesse.

SANTOS et al. (2004) verificaram a viabilidade do uso da espectroscopia Raman para o monitoramento em linha de reações de polimerização em suspensão. Os autores mostraram que é possível estimar a evolução da conversão durante a polimerização em suspensão a partir do espectro Raman recolhido em tempos curtos de reação. Os resultados também indicaram que o monitoramento pela espectroscopia Raman permite identificar comportamento anormal durante as reações de polimerização com a formação de inesperadas distribuições de partículas.

REIS et al. (2003) descreveram em seu estudo evidências da correlação entre o tamanho de partículas poliméricas e o espalhamento Raman, demonstrando a possibilidade do uso de espectroscopia Raman para monitorar a evolução da média do tamanho da partícula durante reações de polimerização em emulsão. O objetivo principal dos autores foi estimar o diâmetro médio das partículas coletadas a partir do espectro em um curto período de aquisição. Foi realizado o ajuste de um modelo multivariado linear (modelo do tipo PLS) a partir dos dados reacionais, conseguindo assim boa linearidade entre o espectro e o diâmetro médio da partícula polimérica. Os autores demonstraram que mesmo variando as concentrações de monômero e polímero foi possível monitorar a média do tamanho das partículas durante as reações de polimerização em emulsão usando a espectroscopia Raman.

A técnica de monitoramento de propriedades poliméricas através da espectroscopia Raman é bastante difundida com inúmeros trabalhos publicados na literatura. Um dos primeiros trabalhos relatados sobre o uso da espectroscopia Raman para o monitoramento de reações de polimerização é relacionado à CHU et al. 1981. Os autores introduzem o método utilizando a espectroscopia Raman para o estudo de reações de polimerização térmica do estireno avaliando diferentes temperaturas.

## 2.5. FIBRAS ÓPTICAS

Fibras ópticas permitem a espectroscopia óptica direta (desde o infravermelho ao ultravioleta; na absorção, emissão e ressonância plasmônica) para ser usada em sítios inacessíveis, através de grandes distâncias, em fortes campos magnéticos, e em meios altamente desfavoráveis. Se equipado com revestimentos químicos sensíveis, eles podem permitir que as espécies sejam monitoradas o que diferentemente não acontece para a espectroscopia óptica(WANG;WOLFBEIS, 2013).

As fibras ópticas são baseadas em sistemas de detecção diretos e indiretos. No primeiro caso, as propriedades ópticas do analito são medidas, enquanto que no segundo caso, a cor de um indicador colorido imobilizado, identificado, ou opticamente detectável pela sonda é monitorada(WOLFBEIS 2000).

Em geral, existem dois tipos de sensores: extrínsecos e intrínsecos. Sensores de fibra óptica extrínsecos são aqueles onde a fibra óptica leva até um transmissor e para um receptor (ex. caixa preta) que modula o feixe de luz que passa através e em resposta a um efeito do ambiente a fibra carrega a informação a um processador. Por outro lado as fibras ópticas intrínsecas usam a fibra para carregar o feixe de luz e o efeito do ambiente marca a informação para o feixe de luz(FONSECA et al. 2009).

Interessantes aplicações das fibras ópticas para monitoramento em linha de propriedades poliméricas podem ser encontradas na literatura, geralmente essa técnica é acoplada a outra técnica óptica.

BENDADA et al. (2007)descrevem um método em linha para sensoriamento remoto da superfície e das temperaturas de polímeros durante a injeção. A ideia principal do método é o uso da cavidade da fibra óptica que é incorporada na moldura da injeção para transmissão da radiação térmica da amostra para o sensor. Uma forma de injeção Husky foi usada para os experimentos. Boas correlações foram encontradas entre os resultados radiométricos e aqueles obtidos com a sonda térmica inserida próxima a interface polímero-moldura de injeção, e com a imagem infravermelha após parte do polímero ser ejetado da moldura. Na segunda parte do estudo, os autores mostraram como o novo dispositivo infravermelho pode ser usado para dar um melhor entendimento sobre a evolução do contato térmico com relação ao tempo entre polímero e a forma em diferentes fases de uma injeção típica.

## 2.6. MÉTODOS DE ESPALHAMENTO DE LUZ

O espalhamento de luz é um meio para caracterização de macromoléculas. É fundamentado no espalhamento de luz resultante quando um feixe luminoso ilumina uma parte de alguma partícula. A luz tanto pode ser absorvida como espalhada, ou ambas, dependendo do comprimento da luz e das propriedades ópticas do material. A densidade do espalhamento será então a função do índice de refração do material e do meio, bem como das propriedades do material. A maioria das medidas de espalhamento de luz é feita usando a luz visível e, portanto, o espalhamento é geralmente observado em materiais heterogêneos (FONSECA et al. 2009).

Usando o termo geral, “espalhamento de luz” pode ser encontrado em diversos ramos da física, como óptica, na química, na ciência de materiais, dinâmica de fluidos e física de sólidos. Existem diversos meios de se utilizar o espalhamento de luz para o estudo das propriedades das partículas. Cada qual com sua terminologia, especialidade, aplicações, e técnicas de medidas, e cada uma envolve diferentes disciplinas. Na medida da intensidade de flutuação do espalhamento em função do tempo, existe o espalhamento de luz transiente, espalhamento de luz dinâmico. Existe o espalhamento de luz estático e a turbidimetria, medidas baseadas no tempo médio da intensidade do espalhamento. Para medidas do desempenho sobre campos aplicados adicionais existe o espalhamento de luz eletroforético, espalhamento de luz por campo elétrico, espalhamento Rayleigh forçado, etc (XU 2002).

REED et al. possuem extensa lista de trabalhos publicados na literatura com o uso de um meio automatizado para o monitoramento contínuo em linha para monitorar massa molar absoluta, conversão do monômero e o acompanhamento de viscosidade e polidispersidade durante as reações de polimerização, denominado *Automatic Continuous Online Monitoring of Polymerization Reactions* (ACOMP) (ALB; REED, 2010; ALB et al. 2008; ALB et al. 2006).

ACOMP é um método não cromatográfico que depende de uma extração contínua da diluição de uma pequena amostra do conteúdo reacional a qual é submetida para análises em espalhamento de luz, viscosidade, espectroscopia e outros tipos de medidas feitas a partir da amostra dominada por propriedades macromoleculares singulares e sem interações intermoleculares, (ALB et al. 2008).

Outra colaboração do grupo de REED usando métodos de espalhamento de luz para o monitoramento de propriedades poliméricas



é através da coleta de múltiplos espalhamentos de luz de múltiplas amostras independentes na qual o processo é dependente do tempo, a técnica é chamada de *Simultaneous Multiple Sample Light Scattering* (SMSLS) (MCFAUL et al. 2011; de FREITAS et al. 2010; DRENSKI et al. 2004; ALB et al. 2004). A técnica pode ser utilizada de diferentes maneiras:

- Para examinar a estabilidade em longo prazo do polímero e/ou soluções coloidais;
- Para o monitoramento de diferentes processos que dependem do tempo, tais como, agregações, degradações, separações de fase, microcristalização, acompanhamento de reações de polimerização simultâneas;

O método foi apresentado por DRENSKI; REED (2004), a qual os autores utilizaram simultaneamente oito amostras independentes. O monitoramento do processo de degradação de um biopolímero (degradação do hialuronato usando hialuridase), com a subsequente determinação da constante de Michaelis-Menten, e um processo de agregação (soluções gelatinosas com baixas concentrações). O equipamento foi capaz de fazer determinações absolutas da massa molecular, outra particularidade foi a habilidade do equipamento fazer medidas do excesso absoluto da taxa de espalhamento Rayleigh, permitindo não somente a determinação da massa molecular, mas também taxas absolutas de degradação podem ser determinadas independentemente.

## 2.7. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR)

As técnicas de infravermelho (próximo, médio) são baseadas em vibrações moleculares. No infravermelho médio, as bandas de absorção correspondem principalmente às vibrações fundamentais. O infravermelho médio é altamente adequado para a identificação de substâncias, devido ao poder de suas bandas serem atribuídas aos grupos funcionais (GENKAWA et al. 2012).

Na região do infravermelho próximo, as bandas são atribuídas unicamente às sobreposições e combinações das bandas de X-H, a faixa de atuação do infravermelho próximo corresponde a 750 até 2500 nm. (CHARIN et al. 2013; SANTOS et al. 2005). Com a informação do infravermelho próximo é possível ter acesso a uma quantidade de características referentes ao processo, como: composição de soluções

químicas complexas, configuração molecular e conformação, cristalinidade das amostras de sólidos, anisotropia (medidas de polarização), tamanho e forma de domínios heterogêneos, além de propriedades da solução (viscosidade, grau de associação das moléculas), entre outras(SANTOS et al. 2005).

A espectroscopia de infravermelho próximo vem sendo amplamente utilizada em vários campos da indústria química para propósito de controle analítico. Isto é principalmente o resultado de vantagens substanciais desta técnica em relação a outras técnicas analíticas alternativas, destacando-se a simplificação e velocidade de obtenção de registro de espectros, a manipulação mínima de amostras e a habilidade de obter informações em amostras complexas, além da possibilidade de fazer medidas de reflexão sobre amostras sólidas sem qualquer pré-tratamento. Esta técnica também permite que grandes quantidades de informações sejam obtidas(MACHADO et al. 2007).

SILVA et al. (2011) estudaram o uso em tempo real do infravermelho próximo para polimerização do metil metacrilato em diferentes condições de alimentação. Além do monitoramento do conteúdo de polímero e monômero, os resultados mostram que estimativas razoáveis podem ser obtidas a partir do espectro para tamanho de partícula médio das partículas presentes no meio reacional. Os autores relatam que essa observação foi possível porque a presença das partículas afeta o espectro (através do espalhamento, difração, e outros mecanismos envolvidos). Os resultados experimentais para as polimerizações em emulsão em diferentes condições de alimentação indicaram que, na faixa espectral estudada pelos autores foi possível monitorar as mudanças no tamanho médio das partículas poliméricas, além de ser possível monitorar a evolução do conteúdo de monômero e polímero.

CHICOMA et al. (2011) estudaram a sensibilidade da espectroscopia do infravermelho em relação à evolução do tamanho de partícula durante uma homopolimerização em emulsão do estireno em uma copolimerização em emulsão do acetato de vinila, acrilato de butila em um sistema semi-batelada em tanque agitado com um reator tubular pulsado, respectivamente. Todos os espectros do infravermelho próximo foram coletados em tempo real através de uma sonda de transfectância imersa no meio reacional. Os autores realizaram medidas off-line do diâmetro médio das partículas poliméricas por espalhamento de luz dinâmico (DLS), as quais foram usadas para o desenvolvimento de modelos de calibração multivariada baseadas nos mínimos quadrados parciais (PLS). Os autores concluíram que na faixa espectral estudada

foi possível monitorar a evolução do tamanho médio das partículas durante as reações de polimerização.

SANTOS et al. (2005) publicaram uma revisão descrevendo a espectroscopia do NIR como técnica alternativa para o monitoramento e controle do processo de polimerização. Os autores discutem aplicações de sucesso da espectroscopia NIR como ferramenta *in situ*, e em linha no controle de polimerizações em solução, suspensão e emulsão.

REIS et al. (2003) em seu trabalho descrevem a estimação do tamanho de partículas a partir dos espectros de NIR coletados em um reator automatizado *in situ* e em linha. Os autores encontraram uma boa linearidade entre o espectro e o diâmetro médio de partícula, além disso, um modelo linear multivariado foi testado com um conjunto de dados independentes que não foi usado para ajuste do modelo. Apesar da variação das concentrações de monômero, polímero e das mudanças de temperatura ao longo do processo, o diâmetro médio das partículas foi predito de forma satisfatória e pode ser monitorado pela espectroscopia NIR durante as reações de polimerização em emulsão.

## 2.8. SOFT SENSORS

As plantas industriais de processamento geralmente possuem uma grande quantidade de sensores. O objetivo primário destes sensores é fornecer dados para o monitoramento do processo e controle, mas aproximadamente há duas décadas os pesquisadores começaram a usar essa grande quantidade de dados que eram medidos e armazenados para a construção de modelos preditivos baseados nestes dados. Estes modelos são chamados de Soft Sensors. A interação destes sinais pode ser usada para calcular ou estimar novas quantidades que não podem ser mensuradas. Um sensor virtual é o conceito de equipamento onde a saída ou a variável inferida pode ser modelada em termos de outros parâmetros que são relevantes ao processo. Soft sensors podem ser entendidos em uma associação de um sensor (hardware), o qual permite medidas em linha de algumas variáveis do processo, com um algoritmo de estimação (um software) para fornecer estimativas em linha de variáveis que não podem ser mensuradas, parâmetros do modelo ou para superar problemas de atraso de medidas (GONZAGA et al. 2009; KADLEC et al. 2009).

Em um nível geral é possível separar os soft sensors em duas classes diferentes, chamados de modelo dirigido e dados dirigidos. A classe do modelo dirigido é comumente baseada em modelos fenomenológicos. Esses modelos são desenvolvidos primariamente para

o planejamento e projeto de plantas de processamento, e, portanto, o foco geralmente está na descrição dos estados estacionários ideais do processo, fato que é apenas uma de suas desvantagens fazendo com que seja difícil basear um soft sensor sobre eles(KADLEC et al. 2009; FORTUNA et al. 2007).

Devido essa desvantagem, os modelos de dados dirigidos ganharam maior atenção. Esses modelos são baseados nos dados medidos nas plantas de processamento, e então descrevem as condições reais do processo, eles são comparados aos soft sensors de modelo dirigido, maior realidade e descrição das condições reais do processo são evidenciadas pelo modelo de dados dirigidos. As técnicas mais populares aplicadas aos modelos soft sensors de dados dirigidos são: Análise dos componentes principais (PCA) em combinação com modelos de regressão, mínimos quadrados parciais (PLS), redes neurais artificiais, sistemas neuro-fuzzy e suporte de máquinas vetores(KADLEC et al. 2009; FORTUNA et al. 2007).

As aplicações para soft sensors podem ser encontradas em muitos campos da indústria. Os exemplos mais comumente encontrados estão na indústria química, papel, polímeros e aço. Entre os tipos de aplicação mais usados estão a predição em linha, o monitoramento de processos, a detecção de falhas no processo, detecção de falha do sensor e reconstrução(FORTUNA et al. 2007).

## 2.9. REDES NEURAIS

A intenção original das redes neurais artificiais foi construir modelos motivados pela operação dos neurônios biológicos os quais processam a informação básica nas unidades do sistema nervoso. A tarefa de ambos os neurônios, artificial e biológico, é coletar informações nas entradas, processar essas informações e disponibilizar uma resposta em sua saída(FARIDI-MAJIDI et al. 2012; KADLEC et al. 2009).

O potencial para a aplicação de uma rede neural na indústria química é amplo, isso devido a não linearidade dos processos químicos, basicamente se constituindo de uma regra geral para esses processos. As redes neurais possuem a habilidade de aprender o que acontece no processo sem de fato haver a necessidade de modelar leis físicas e químicas que governam o sistema. O sucesso em obter uma rede confiável e robusta depende fortemente na escolha das variáveis

envolvidas no sistema, além de um conjunto de dados disponíveis e o domínio usado para o treinamento(NASCIMENTO et al. 2000).

Os modelos artificiais possuindo as características descritas acima são desejáveis pelos seguintes motivos: (1) a não linearidade permite melhor ajuste aos dados, (2) a intensidade do ruído provê uma predição precisa na presença de dados sem precisão e medidas de erros, (3) elevado paralelismo implica em uma velocidade de processamento e tolerância de falha do hardware, (4) aprendizado e adaptação permitem ao sistema modificar sua estrutura interna em resposta as mudanças do ambiente, e (5) a generalização permite a aplicação do modelo aos dados que não foram aprendidos. O principal objetivo das redes neurais é desenvolver algoritmos matemáticos que são aptos para as redes neurais aprenderem por imitação a informação processada e o conhecimento adquirido pelo cérebro humano(BASHEER; HAJMEER, 2000).

Na literatura estudos interessantes sobre o uso de redes neurais no campo polimérico são encontrados, a seguir alguns trabalhos são descritos para maior entendimento da aplicabilidade da técnica.

GAO, WANG; GAO (2013) propuseram um soft sensor para a otimização do processo de polimerização do PVC com o uso de redes neurais artificiais, as quais foram utilizadas para predizer a taxa de conversão e a velocidade do monômero cloreto de vinila. Os resultados das simulações e a aplicação industrial indicaram que o método proposto possui viabilidade para sua aplicação.

ZHANG; FRIEDRICH (2003) publicaram uma revisão do uso de redes neurais artificiais na área de polimerização para a predição de algumas propriedades dos polímeros. O objetivo do trabalho foi de promover maiores considerações do uso de redes neurais artificiais no campo de desenvolvimento de polímeros.

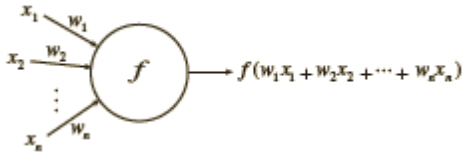
ARAÚJO et al. (2001) utilizaram modelos de redes neurais artificiais para serem utilizados como soft sensors para monitoramento da conversão e a evolução do diâmetro médio de partícula durante reações de polimerização em emulsão. Os resultados obtidos pelos autores mostraram boa concordância entre os dados experimentais e os preditos.

### **2.9.1. Modelo geral do neurônio artificial**

Na Figura 3 é apresentada a estrutura de um neurônio abstrato artificial com  $n$  entradas. Cada canal de entrada  $i$  pode transmitir um valor real  $x_i$ . A função primária  $f$  calculada no corpo do neurônio pode

ser selecionada arbitrariamente. Geralmente os canais de entrada possuem um peso associado, o que significa que a informação proveniente  $x_i$  é multiplicada pelo correspondente peso  $w_i$ . A informação transmitida é integrada no neurônio (geralmente apenas adicionando a diferença de sinal) e então a função primária é resolvida.

Figura 3 - Neurônio abstrato.



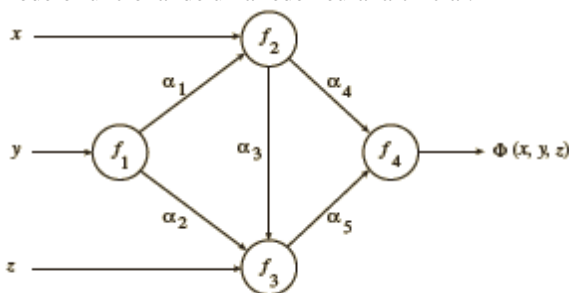
Fonte: ROJAS, 1996.

Pensando que cada neurônio em uma rede neural artificial tem uma função primária capaz de transformar cada entrada em uma saída definida precisa, então as redes neurais artificiais não são nada além de redes com funções primárias. Os mais diferentes modelos de redes neurais artificiais utilizados diferem em grande parte sobre as funções primárias usadas, os padrões de conexão, e o tempo de transmissão da informação (ROJAS 1996).

Uma rede neural artificial possui a estrutura mostrada na Figura 4. A rede pode ser pensada como uma função  $\phi$  a qual é resolvida a partir do ponto  $(x, y, z)$ . Os neurônios programam as funções primárias  $f_1, f_2, f_3, f_4$  as quais são combinadas para produzir  $\phi$ . A função  $\phi$  implementada pela rede neural será chamada de função da rede. Diferentes seleções de pesos  $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_5$  produzem diferentes funções. Assim, três elementos são particularmente importantes em qualquer modelo de uma rede neural artificial (RNA) (ROJAS 1996):

- A estrutura dos neurônios;
- A topologia da rede;
- O algoritmo de aprendizado usado para encontrar os pesos da rede.

Figura 4 - Modelo funcional de uma rede neural artificial.



Fonte: ROJAS, 1996.

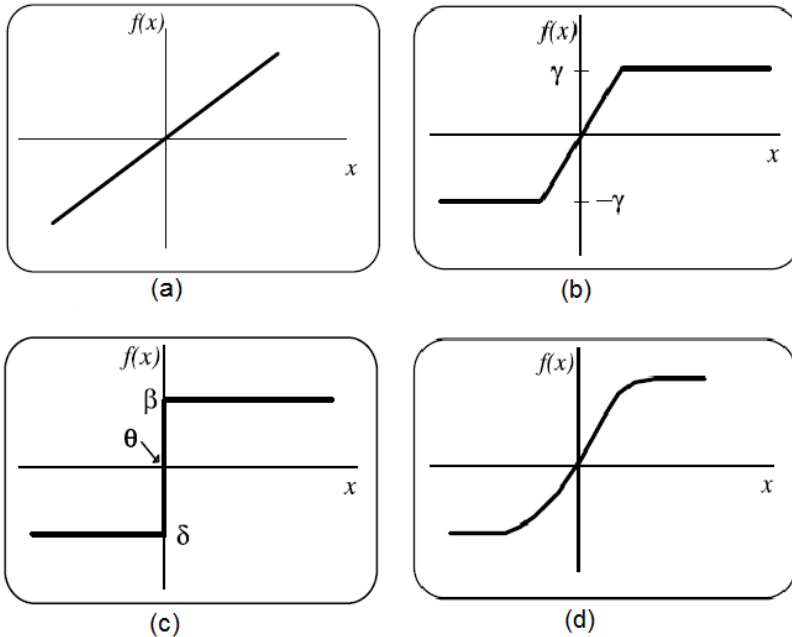
Como se pode observar, as redes consistem no processamento nos neurônios e a informação flui pelos canais entre os neurônios, geralmente chamados de interconexões. Cada neurônio calcula a soma dos pesos de todos os sinais interconectados da camada anterior mais um termo bias, e então gera uma saída através de sua função de ativação previamente escolhida. O termo bias se designa a valores que são adicionados as somas calculadas de cada neurônio (exceto dos neurônios de entrada) durante a fase *feedforward* (CYBENKO 1989; NASCIMENTO et al. 2000).

### 2.9.2. Tipos de funções de ativação

A função de transferência ou ativação é necessária para transformar a soma de todos os pesos dos sinais interferindo em um neurônio para determinar seu acionamento. A vantagem da escolha de uma função de transferência em particular em detrimento de outra não é teoricamente entendida (BASHEER; HAJMEER, 2000).

As funções de ativação mais utilizadas para as redes neurais artificiais são: a função linear (a), a função rampa (b), a função degrau (c) e a função sigmoideal (d), as quais estão dispostas na Figura 5 (de PÁDUA BRAGA et al. 2000; ROJAS 1996). A seguir uma breve discussão sobre cada uma delas é realizada.

Figura 5 - Funções de ativação típicas.



Fonte: de PÁDUA BRAGA et al., 2000.

A função de ativação linear mostrada na Figura 5a é definida pela Equação 1:

$$y = \alpha * x \quad (1)$$

Onde  $\alpha$  é um número real que define a saída linear para os valores de entrada,  $y$  é a saída e  $x$  é a entrada.

A função linear pode ser restringida para produzir valores constantes em uma faixa  $[-\gamma, +\gamma]$ , e neste caso a função passa a ser a função rampa como mostra graficamente na Figura 5b e a Equação 2.

Os valores máximo e mínimo da saída são  $+\gamma$  e  $-\gamma$ , respectivamente.

$$y = \begin{cases} +\gamma & \text{se } x \geq +\gamma \\ x & \text{se } |x| < +\gamma \\ -\gamma & \text{se } x \leq -\gamma \end{cases} \quad (2)$$



A função degrau, ilustrada na Figura 5c, é similar a uma função sinal no sentido de que a função produz a saída  $+y$  para os valores de  $x$  maiores que zero, caso contrário a função produz o valor  $-y$ . A função degrau é definida pela Equação 3:

$$y = \begin{cases} +y & \text{se } x > 0 \\ -y & \text{se } x \leq 0 \end{cases} \quad (3)$$

A função sigmoideal, conhecida também como *S-Shape*, ilustrada na Figura 5d é uma função semilinear, limitada e monotômica. É possível definir várias funções sigmoideais. As funções sigmoideais são encontradas na construção de diversos modelos nas mais variadas áreas. Uma das funções sigmoideais mais importantes é a função logística definida pela Equação 4 (de PÁDUA BRAGA et al. 2000).

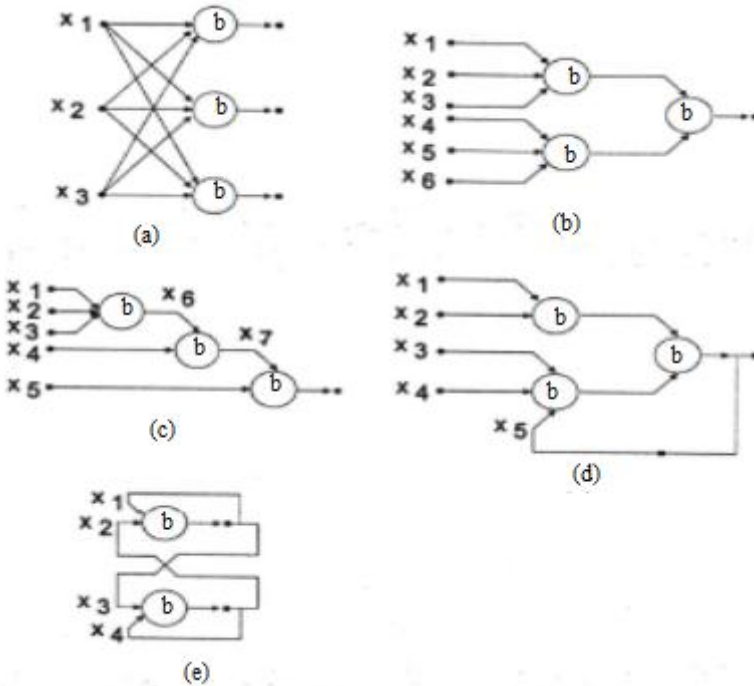
$$y = \frac{1}{1 + e^{-\frac{x}{T}}} \quad (4)$$

Onde o parâmetro  $T$  determina a suavidade da curva.

### 2.9.3. Arquitetura

A definição da arquitetura de uma rede neural artificial é um parâmetro importante na sua concepção, uma vez que ela restringe o tipo de problema tratado pela rede. Fazem parte da definição da arquitetura os seguintes parâmetros: número de camada da rede, número de neurônios em cada camada, tipo de conexão entre os neurônios e topologia da rede (de PÁDUA BRAGA et al. 2000).

Figura 6 - Exemplos de arquiteturas de redes neurais artificiais.



Fonte: de PÁDUA BRAGA et al., 2000.

Quanto ao número de camadas, pode-se ter:

- (1) Redes de camada única: só existe um neurônio entre qualquer entrada e qualquer saída da rede (Figura 6a,e)
- (2) Redes de múltiplas camadas: existe mais de um neurônio entre alguma entrada e alguma saída da rede (Figura 6-b, c, d).

Tipos de conexões:

- (1) *Feedforward*, ou acíclica: a saída de um neurônio na  $i$ -ésima camada da rede não pode ser usada como entrada de neurônios em camadas de índice menor ou igual a  $i$  (Figura 6-a, b, c).
- (2) *Feedback* ou cíclica: a saída de algum neurônio na  $i$ -ésima camada da rede é usada como entrada de neurônios em camadas

de índice menor ou igual a  $i$  (Figura 6, d, e). Sendo este tipo de rede o mais propício a capturar a dinâmica reacional do monitoramento da condutividade elétrica.

Redes cuja saída final (única) é ligada as entradas comportam-se como autômatos reconhecedores de cadeias, onde a saída que é realimentada fornece o estado do autômato (Figura 6-d).

Se todas as ligações são cíclicas, a rede é denominada auto associativa. Estas redes associam um padrão de entrada com ele mesmo, e são particularmente úteis para recuperação ou “regeneração” de um padrão de entrada (Figura 6-e)(de PÁDUA BRAGA et al. 2000)

#### **2.9.4. Treinamento da Rede Neural.**

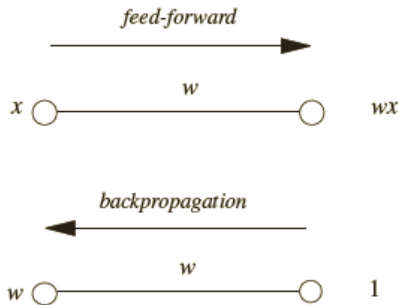
O algoritmo *backpropagation* já foi o mais usado para o treinamento das redes neurais artificiais, porém ainda continua em evidência no cenário de redes neurais artificiais. O termo *backpropagation* refere-se ao processo no qual as derivadas do erro da rede, no que diz respeito aos pesos da rede e as bias, podem ser calculadas. O treinamento de redes neurais com o algoritmo *backpropagation* envolve três estágios:

(1) A fase *feedforward*, na qual a entrada  $x$  é alimentada na rede. A função primária nos neurônios e suas derivadas são calculadas a cada neurônio. As derivadas são armazenadas.

(2) A fase *backpropagation* a constante 1 é alimentada na saída da unidade e a rede faz um processo de reversão. A informação de entrada do neurônio é adicionada e o resultado é multiplicado pelo valor armazenado na parte esquerda da unidade. O resultado gerado na unidade de entrada é a derivada da função da rede em relação a  $x$ .

(3) Ajuste dos pesos (ZHANG e FRIEDRICH, 2003; DE PÁDUA BRAGA et al. 2000; ROJAS 1996).

Figura 7 - Esquema das funções forward e backpropagation.



Fonte: ROJAS, 1996.

As redes neurais são caracterizadas por um grande número de parâmetros envolvidos (pesos) devido a sua alta conectividade entre os neurônios. Normalmente os dados são separados em dois grupos. Um grupo é usado para treinar a rede e outro grupo é usado para verificar a capacidade de predição. No treinamento da rede, o objetivo é encontrar um ótimo conjunto de pesos (NASCIMENTO et al. 2000).

Quando há muitos neurônios na camada intermediária eles podem causar um problema chamado de *overfitting*. O erro nos dados de treinamento é muito pequeno devido à capacidade da rede neural em aprender o processo, mas quando novos dados são apresentados para a rede neural, o erro é elevado. A rede memorizou os exemplos no treinamento, mas não aprendeu a generalizar novos exemplos. Quando este problema ocorre, o método ideal para melhorar a generalização é usar uma rede que seja robusta o suficiente para corrigir e se adequar aos dados. Quanto mais robusta uma rede for, mais complexas as funções que a rede neural pode criar. Assim, se usarmos uma rede pequena, que não terá capacidade suficiente para se ajustar aos dados, o processo acaba ficando comprometido. Pequenas diferenças nestes parâmetros podem levar a grandes diferenças tanto no tempo de treinamento quanto na generalização obtida. Não é raro encontrar na literatura, para um mesmo problema, utilizando o mesmo método de treinamento, tempos de treinamento que diferem em uma ou mais ordens de magnitude (ZHANG; FRIEDRICH, 2003; de PÁDUA BRAGA et al. 2000).

Alguns critérios para parar o treinamento podem ser levados em consideração. Estes métodos são chamados de critérios de parada. Os mais utilizados são: (de PÁDUA BRAGA et al. 2000).

- (1) Encerrar o treinamento após  $N$  ciclos;
- (2) Encerrar o treinamento após o erro quadrático médio ficar abaixo de uma constante  $\alpha$ ;
- (3) Encerrar o treinamento quando a porcentagem de classificações corretas estiver acima de uma constante  $\alpha$  (mais indicado para saídas binárias).
- (4) Combinação dos métodos acima.

A atualização dos pesos também é um aspecto que precisa ser observado. A frequência de ajuste dos pesos influencia o desempenho obtido durante o treinamento. Duas abordagens diferentes têm sido utilizadas quanto à frequência (periodicidade) para o ajuste de pesos pelo algoritmo *backpropagation*. (de PÁDUA BRAGA et al. 2000)

- Por padrão (on-line): Os pesos são atualizados após a apresentação de cada padrão de treinamento. Esta abordagem é estável se a taxa de aprendizado for pequena (é aconselhável reduzir progressivamente esta taxa). Quando taxas elevadas são utilizadas, a rede geralmente se torna instável. Esta abordagem é mais rápida, sobretudo se o conjunto de treinamento for grande e redundante, além de requerer menos memória.
- Por ciclo (batch): Os pesos são atualizados após todos os padrões terem sido apresentados. Esta técnica é mais estável, mas pode ser lenta se o conjunto de treinamento for grande e redundante, (de PÁDUA BRAGA et al. 2000).

Para fechar a presente seção na Tabela 1 é possível observar um comparativo entre algumas das técnicas de monitoramento abordadas neste capítulo.

Tabela 1 - Comparativo entre algumas técnicas de monitoramento

Técnica	Aplicações
Calorimetria	Conversão
Cromatografia Gasosa	Composição Monômero residual
Condutividade elétrica	Diâmetro de partícula Número de partículas
Espalhamento Raman	Conversão Diâmetro de partícula
Fibras ópticas	Moldagem Diâmetro de partícula
Espalhamento de Luz	Estabilidade
Espectroscopia de Infravermelho Próximo	Conversão  Diâmetro de partícula

### 3. SISTEMAS PARTICULADOS

Engenheiros encontram sistemas particulados em uma lista extensa de sistemas, tais como: indústrias químicas, petroquímicas, farmacêutica, alimentícia, polimérica, etc. As partículas estão presentes por natureza em tais sistemas ou são produzidas a partir dos mesmos. Em cada caso, as partículas afetam o sistema de maneiras particulares. Em muitas outras situações, o sistema é associado com processos nos quais a partícula é formada tanto como produto quanto subproduto.

As partículas poliméricas podem ser sintetizadas a partir de monômeros por uma gama de mecanismos de reação, incluindo adição (ex. polimerização radical livre, iônica, transferência de grupos e Ziegler-Natta) e reação gradual (ex. Policondensação). A arquitetura macromolecular (ex. massa molar), distribuição da massa molar, distribuição da composição do copolímero, depende não somente da natureza química dos monômeros, o tipo de mecanismo de polimerização e o estado físico do sistema reacional (ex. Processo de polimerização), mas também o tipo de configuração do reator. Deve ser mencionado que a qualidade das partículas é muito mais complexa nos processos de polimerização do que em reações convencionais de cadeia curta desde que as propriedades moleculares e morfológicas da partícula tenham forte influência nas suas propriedades físicas, químicas, térmicas, reológicas bem como as aplicações finais de determinada partícula(KIPARISSIDES 1996).

O controle do tamanho de partícula é uma tarefa de grande importância nos processos de polimerização devido a grande informação contida no tamanho da partícula (ex. O tamanho de partícula afeta não somente as propriedades finais da emulsão, mas também afeta a cinética dos processos de polimerização em emulsão). O tamanho de partícula é um importante parâmetro que afeta a reologia do polímero, adesão, propriedades ópticas, propriedades mecânicas, e a estabilidade do látex. Tais características são importantes para o controle do processo de produtividade porque determinam a taxa de reação da polimerização(SILVA et al. 2011; EDOUARD et al. 2005).

A caracterização do tamanho de partícula é geralmente realizada por métodos *off-line*, também por métodos indiretos como espalhamento de luz dinâmico ou através de observação direta usando microscópio de transmissão de elétrons, os quais são métodos que demandam um grande tempo até a resposta final. Por outro lado, métodos de espectroscopia vibracional, como NIR e espectroscopia Raman, vem sendo empregados

para a quantificação e classificação do tamanho de partículas(SILVA et al. 2011).

Outro ponto importante é a distribuição do tamanho de partícula, a qual tem um efeito fundamental nas propriedades físicas das dispersões que são comuns nos produtos poliméricos. Apenas a medida do diâmetro médio de partícula pode não ser suficiente. Por exemplo, as presenças de diferentes tamanhos de população resultam distribuições multimodais que podem ter uma influência forte nas propriedades finais e devem ser controladas(RICHARDS; CONGALIDIS, 2006).

Os polímeros possuem diversas propriedades e uma delas é de que são mais conhecidos por sua eficácia como isolantes elétricos, razão pela qual a fiação elétrica em todo o mundo esteja envolta em material polimérico. No entanto, foi reconhecido que polímeros com uma estrutura apropriada podem ser capazes de conduzir eletricidade. Infelizmente, as mesmas características que podem permitir tal fenômeno também podem introduzir dificuldades em seu processamento. Como consequência, até meados dos anos 70 pouco foi feito com relação a este tipo de polímeros, porém estudos após esta década começaram a ser feitos e o potencial desses materiais foi explorado. Existem hoje numerosos polímeros com potencial elétrico condutor e o tópico de polímeros condutores ainda continua com muitas centenas de novas publicações impressas a cada ano.

### 3.1. POLÍMEROS CONDUTORES

O primeiro polímero condutor foi obtido em 1977 por, Hideki Shirakawa com a colaboração dos professores Alan MacDiarmid (Universidade da Pensilvânia) e Alan Heeger (Universidade da Califórnia, Santa Bárbara) pela exposição do poliacetileno na forma isolante (condutividade,  $\sigma = 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ ) a agentes dopantes, oxidantes ou redutores, tornando-o condutor elétrico intrínseco ( $\sigma = 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ ), (PRON; RANNOU, 2002). Devido ao sucesso da síntese do poliacetileno foi iniciada a linha de pesquisa de polímeros condutores. Em 2000, pelos seus trabalhos com polímeros condutores, Hideki Shirakawa, Alan MacDiarmid e Alan Heeger receberam o Prêmio Nobel em Química.

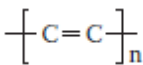
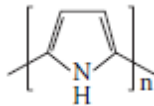
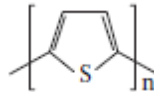
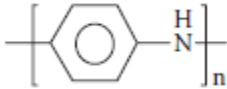
Os polímeros condutores têm gerado grande interesse devido às suas aplicações em baterias, dispositivos eletrocromáticos, sensores, etc. Polímeros condutores representam uma classe de "*metais sintéticos*" que combinam as propriedades químicas e mecânicas dos polímeros com as propriedades eletrônicas de metais e semicondutores(DELLA PINA et



al. 2011; PRON; RANNOU, 2002). Os polímeros condutores mais comuns são polianilina, polipirrol, politiofeno, poliacetileno, poli(p-fenileno) e poli(p-fenileno sulfonado). Os esqueletos desses polímeros contem ligações duplas conjugadas, que exibem propriedades, como baixo potencial de ionização, alta afinidade eletrônica e como resultado, podem ser facilmente reduzidos ou oxidados, (GERARD et al. 2002; MACDIARMID 1997).

Na Tabela 2 são apresentadas as estruturas químicas de alguns dos principais polímeros condutores encontrados na literatura.

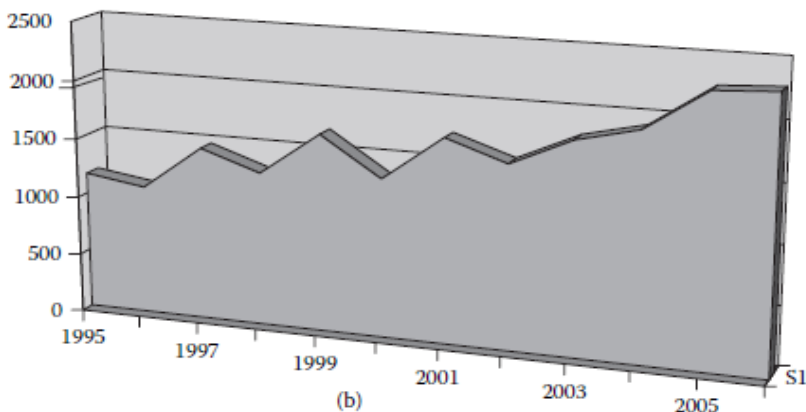
Tabela 2 - Estrutura química de alguns polímeros condutores.

Poliacetileno	
Polipirrol	
Politiofeno	
Polianilina	

Fonte: WALLACE et al., 2009.

De acordo com WALLACE et al. (2009) uma busca na literatura no período de 1995-2005 mostra como houve rápido crescimento do número de publicações após 1995 (Figura 8), a qual mostra um aumento constante em número de publicações por ano, relacionado a polímeros condutores até o ano de 2005.

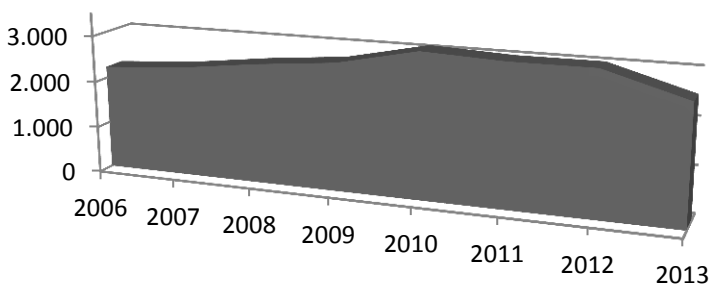
Figura 8 - Número de publicações anuais em periódicos relacionadas a polímeros condutores: dados obtidos da ISI Thomson Scientific Web of Science (1995-2005).



Fonte: WALLACE et al., 2009.

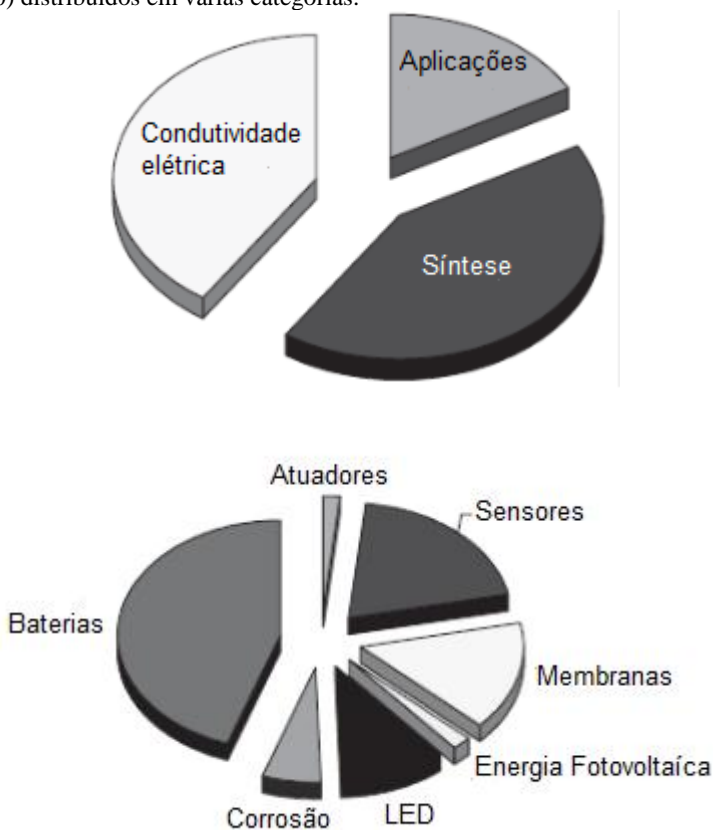
Na Figura 9 é mostrado o número de publicações com a palavra “conducting polymers” obtidos da ISI Thomson Scientific Web of Science para o período de 2006-2013 (Outubro), é possível observar que o número de publicações aumentou até o ano de 2010, salvo para os anos de 2011 e 2012 que praticamente mostraram o mesmo número de publicações.

Figura 9 - Número de publicações anuais em periódicos relacionados a polímeros condutores: dados obtidos da ISI Thomson Scientific Web of Science (2006-2013), usando o termo “conductivity polymers”.



Na Figura 10 são apresentadas as principais áreas de interesse dos trabalhos publicados com polímeros condutores, quase a metade das publicações relata a síntese de novos tipos de polímeros condutores ou modificações nos já existentes. A próxima grande área de pesquisa tem sido nos mecanismos de condutividade elétrica, enquanto que aplicação dos polímeros condutores tem representado menos de 20% das publicações. Uma visualização nas áreas de aplicação dos polímeros condutores revela um grande interesse em baterias, seguido por sensores, membranas e polímeros diodos emissor de luz (PLEDs). Ocorreu também nos anos de 1990-2000 um crescimento com a aplicação dos polímeros nas áreas biológico-biomédica.

Figura 10 - Trabalhos científicos publicados com polímeros condutores (1990-2000) distribuídos em várias categorias.



Fonte: WALLACE et al., 2009.

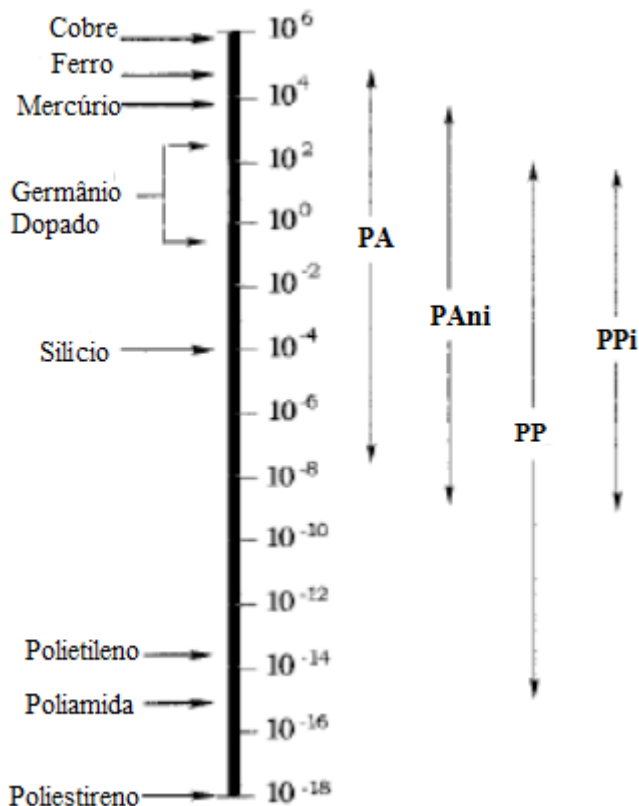
As propriedades elétricas dos polímeros condutores podem ser alteradas de forma reversível em uma larga escala, desde isolante a condutor metálico. A condutividade pode ser aumentada muitas vezes por dopagem, utilizando substituintes que podem ser agentes oxidantes ou redutores, ou ainda radicais doadores ou receptores de elétron. Esta dopagem é acompanhada por métodos químicos de exposição direta do polímero a um agente de transferência de carga (dopante) em fase gasosa ou solução, ou ainda por oxidação ou redução eletroquímica. O termo dopagem é utilizado em analogia aos semicondutores inorgânicos cristalinos, uma vez que em ambos os casos a dopagem é aleatória e não altera a estrutura do material. Os agentes dopantes podem ser moléculas neutras, compostos ou sais inorgânicos que podem facilmente formar íons, dopantes orgânicos e poliméricos. A natureza do dopante tem papel importante na estabilidade e condutividade dos polímeros condutores. O processo de dopagem leva à formação de defeitos e deformações na cadeia polimérica conhecida como polárons (radicais catiônicos móveis) e bipolarons (dicátions móveis), os quais são responsáveis pelo aumento na condutividade (PRON; RANNOU, 2002; MACDIARMID 1997; SCOTT et al. 1984). Os elétrons deslocalizados em sistemas  $\pi$  ao longo da cadeia polimérica presentes nas estruturas dos polímeros condutores, são os que conferem propriedades condutoras ao polímero e proporcionam habilidade para suportar os portadores de carga, com alta mobilidade ao longo da cadeia (BHADRA et al. 2009; PRON; RANNOU, 2002).

A condutividade elétrica ( $\sigma$ ) dos materiais pode ser expressa pela fórmula geral da Equação 5, sendo proporcional ao produto da unidade de carga eletrônica ( $e = 1,6 \times 10^{-19}$  C) pela concentração de transportadores de carga ( $n$ ), e pela mobilidade desses transportadores os quais são influenciados pela temperatura ( $\mu$ ), (ECCO, 2011).

$$\sigma = e \cdot n \cdot \mu \quad (5)$$

A concentração dos transportadores de carga nos polímeros intrinsecamente condutores é função do grau de dopagem. Desta forma, os polímeros condutores podem apresentar diferentes valores de condutividade elétrica dependendo da concentração e da mobilidade dos transportadores de carga, as quais são influenciadas pelo tipo de agente dopante utilizado (STEJSKAL et al. 2003; MAIA et al. 2000; COLLINS 1992). Na Figura 11 é ilustrada a faixa de condutividade elétrica de alguns materiais e de polímeros conjugados dopados com diferentes tipos de agentes oxidantes e redutores.

Figura 11 - Comparação da condutividade (S/cm) dos polímeros condutores com alguns materiais. PA = Poliacetileno, PAni = Polianilina, PP = Poli(p-fenileno) e PPI = Polipirrol.



Fonte: MAIA et al., 2000.

### 3.1.1. Dopagem de polímeros condutores

O fenômeno de dopagem induzindo condutividade elétrica é a ideia central que diferencia os polímeros condutores dos demais materiais poliméricos. De acordo com MACDIARMID; EPSTEIN,(1995) a definição de dopante para polímeros condutores seria: "...uma substância, onde uma quantidade relativamente pequena da mesma altera drasticamente as propriedades eletrônicas, óticas,

magnéticas e/ou estruturais do polímero, acompanhadas por um grande aumento na condutividade elétrica”.

Para muitos materiais, a relação molar de meros de polímero condutor para dopante é de 2:1 a 4:1, ou seja, para cada dois a quatro meros presentes na cadeia do polímero condutor, necessita-se de uma molécula de dopante para induzir valores elevados de condutividade elétrica (OMASTOVÁ et al. 2010; MYERS 1986). A despeito deste fato, a definição de MACDIARMID é bastante abrangente e aceita, e encaixa-se bem no que se tem como ideia geral do que seja um material dopante. Basicamente existem dois métodos principais para dopar um polímero condutor (HEEGER 2001).

- Dopagem Redox, ou seja, oxidando ou reduzindo o polímero (em princípio reversivelmente), removendo ou adicionando elétrons.

Exemplo clássico é a dopagem tipo p ou tipo n do poliacetileno, feita com  $I_2$  e K, respectivamente, para remover ou inserir elétrons na cadeia do polímero, criando os defeitos polarônicos responsáveis pela condutividade do material; outros polímeros condutores importantes, tais como polipirrol (PPi) e politiofeno (PT), são também dopáveis por este método;

- Dopagem Ácida/Básica, onde a criação de defeitos ocorre sem a alteração do número de elétrons do polímero. Este é o caso da polianilina (PANI) e seus derivados, em que a dopagem ocorre por protonação, ou seja, prótons são adicionados aos grupos imina do material, resultando num rearranjo estrutural do material. A compensação da carga positiva adicional ocorre pela incorporação de um contra-íon (ânion), que balanceia eletricamente o polímero. No somatório final não ocorre alteração no número de elétrons, mas cargas positivas foram criadas pelo balanceamento ineficiente promovido pelo contra-íon. Exemplos de polímeros condutores dopáveis por base são os polifluorenos (WALLACE et al. 2009), classe de polímeros condutores desenvolvida recentemente, que são dopáveis de modo semelhante à polianilina, porém as cargas (negativas) são balanceadas por contra-íons positivos (por exemplo, cátions de metais alcalinos como o potássio).

SCHON et al. (2001) descrevem um terceiro método, pouco comum, mas interessante de dopagem é a chamada dopagem por injeção de carga, onde uma fina camada de material é depositada sobre uma camada isolante que recobre um eletrodo metálico (configuração MIS, *Metal-Insulator-Semiconductor*). A aplicação de uma diferença de potencial entre a camada polimérica e o eletrodo metálico causa o aparecimento de um gradiente de cargas no filme, culminando com a formação de uma "camada de acumulação" de cargas junto ao dielétrico,

resultando em um fenômeno de dopagem do filme sem a necessidade de um agente químico externo. Este tipo de dopagem, embora pouco usual, possui duas particularidades muito importantes: (1) permite o estudo de propriedades físicas do polímero sem a interferência de outras espécies químicas, e (2) permitiu a descoberta do fenômeno de supercondutividade em polímeros, relatado para o poli(3-hexiltiofeno) regioregular dopado por esta técnica.

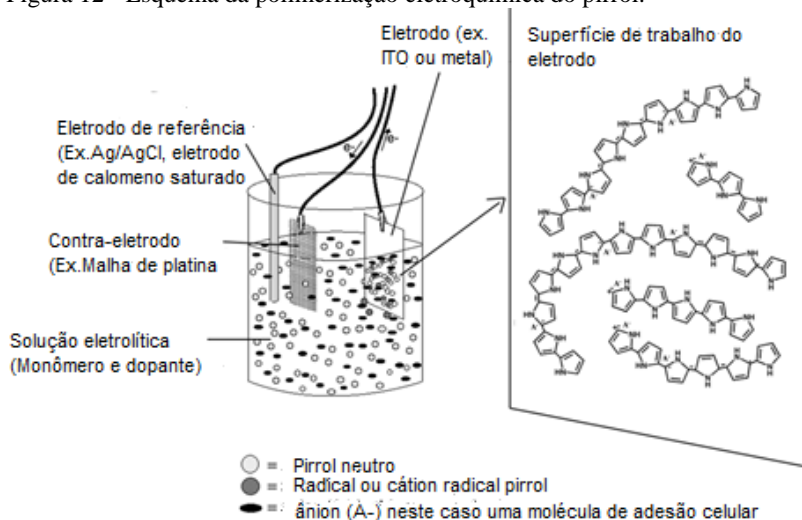
### **3.1.2. Polimerização do pirrol (Pi)**

O PPI é um dos mais importantes da família dos polímeros condutores por duas razões: é termicamente estável e pode ser facilmente dopado sem utilização de compostos altamente tóxicos(OMASTOVÁ; MIČUŠÍK, 2012).

Existem dois métodos mais comumente empregados na produção do polipirrol, a polimerização eletroquímica e a polimerização oxidativa:

A polimerização eletroquímica é realizada através da deposição de filmes sobre eletrodos metálicos ou semicondutores. A célula química consiste de um eletrodo onde o filme do polímero vai sendo depositado, um contra eletrodo e um eletrodo de referência. Estes são imersos em uma solução que contenha o monômero e o eletrólito (ânions dopantes). O meio pode ser aquoso ou orgânico, dependendo da solubilidade do precursor polimérico e da estabilidade do produto. As dimensões do filme formado são limitadas pela área geométrica do eletrodo e pela densidade de carga utilizada na síntese(RAO; WINTER, 2009). Na Figura 12 é apresentado um esquema da polimerização eletroquímica do pirrol.

Figura 12 - Esquema da polimerização eletroquímica do pirrol.



Fonte: RAO; WINTER, 2009.

De acordo com VERNITSKAYA e EFIMOV (1997) a polimerização eletroquímica apresenta duas vantagens em relação a polimerização oxidativa do pirrol, a primeira delas é a elevada condutividade elétrica do filme produzido e a segunda são conversões de 100% com a possibilidade de controle das propriedades do filme durante a polimerização. Industrialmente tal técnica é menos empregada devido à polimerização ser efetuada sobre um eletrodo, o que limita sua aplicação industrial.

Em termos de escala industrial da produção de polímero o método oxidativo é o mais utilizado devido a sua facilidade de síntese e grandes quantidades que podem ser obtidas. A seguir é descrito o mecanismo de polimerização do pirrol na polimerização oxidativa.

A ideia mais aceita para a polimerização oxidativa do pirrol é o acoplamento de dois cátions radicais, Figura 13.

**Iniciação:** A oxidação do monômero produz um cátion radical. O acoplamento de dois cátions radicais e a desprotonação produz um pirrol duplo. Este pirrol duplo é novamente oxidado e se liga a outro segmento oxidado.

**Propagação:** A reoxidação, o acoplamento, e a desprotonação continuam para formar oligômeros e finalmente o polipirrol. O acoplamento radical entre as espécies de oligômeros do pirrol é favorecido desde que o potencial de oxidação do oligômero ou as

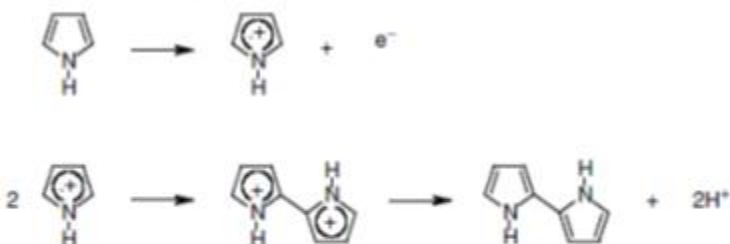


espécies poliméricas do pirrol sejam menores que do monômero. Uma vez que os tamanhos das cadeias dos oligômeros excedam a solubilidade limite do solvente, o polipirrol precipita-se.

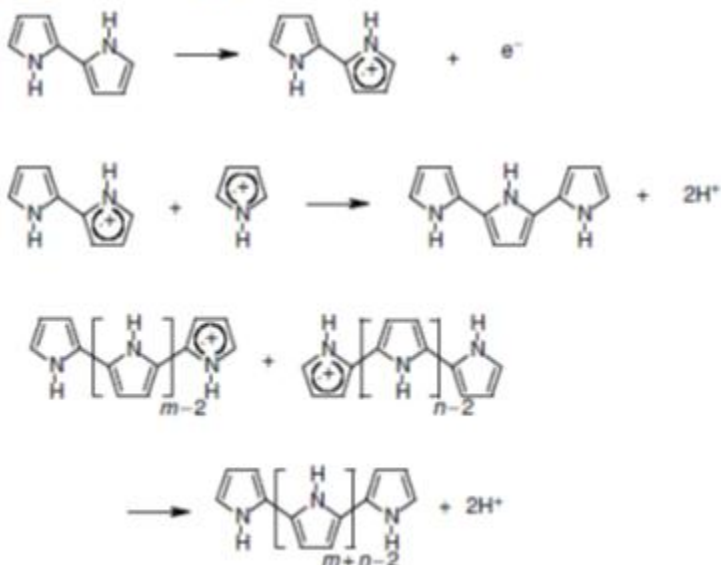
Terminação: Esta etapa ainda não é bem definida, acredita-se que há um ataque nucleofílico na cadeia polimérica(WALLACE et al. 2009; SKOTHEIM 2006)

Figura 13 - Etapas da polimerização do Pirrol.

### Etapa de Iniciação



### Etapa de Propagação

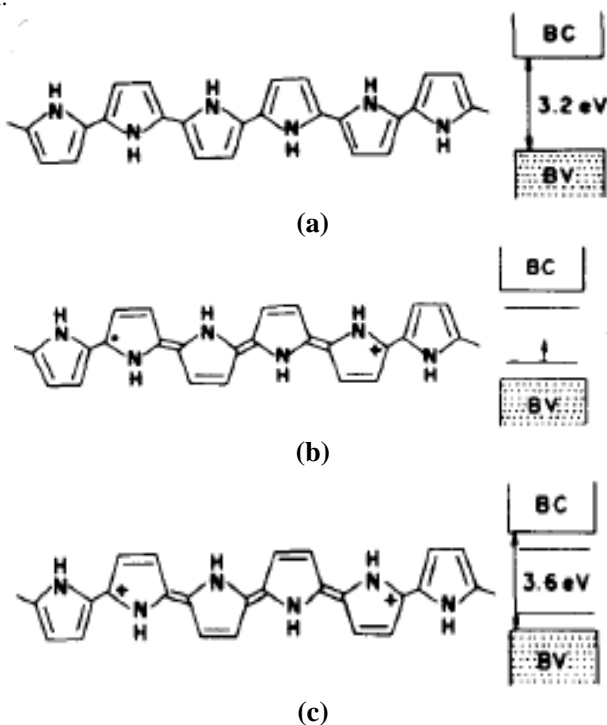


Fonte: SKOTHEIM, 2006.

Apesar da dopagem nos polímeros condutores receber a mesma nomenclatura dos semicondutores inorgânicos, seu mecanismo ocorre de forma diferenciada. O modelo clássico de bandas empregado para explicar a condução nos semicondutores, também é utilizado para descrever a condução nos polímeros, contudo, a perturbação estrutural que ocorre no processo de dopagem em cada caso é completamente diferente. Nos semicondutores inorgânicos, a dopagem envolve a inserção de impurezas na rede cristalina, o que introduz níveis eletrônicos permitidos no *gap* de energia existente entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC) ou próximo à BC, dependendo da natureza das impurezas serem respectivamente, receptora ou doadora de elétrons. No caso dos polímeros, os dopantes não passam a fazer parte da estrutura, mas são inseridos entre as cadeias poliméricas, podendo ser removidos através da aplicação de um potencial elétrico; e este é o motivo da dopagem em polímeros poder ser um processo reversível(WALLACE et al. 2009; SCOTT et al. 1984).

Especificamente para o PPI, o *gap* de energia ( $E_g$ ) entre as BV e BC em seu estado reduzido é de 3,2 eV (Figura 14a), o que faz com que ele apresente uma condutividade eletrônica muito baixa. Com a oxidação da cadeia polimérica, ocorre inicialmente a formação de um cátion radical o que leva a uma distorção na rede polimérica devido à uma relaxação da geometria da rede aromática pela formação das estruturas quinóides que se estendem por quatro anéis pirrólicos (Figura 14b). Este cátion-radical é chamado de poláron. Os níveis polarônicos gerados encontram-se semipreenchidos e apresentam-se a cerca de 0,5 eV das bandas de condução e valência. Com a perda de mais elétrons, formam-se dicátions (bipolarons) (Figura 14c), com duas cargas positivas localizadas na mesma região inicialmente distorcida. A formação do bipolaron é energeticamente favorecida, pois leva a uma maior relaxação da rede cuja distorção encontra-se agora, altamente localizada sobre os quatro anéis pirrólicos. Os níveis bipolarônicos encontram-se vazios, porém com elevados níveis de dopagem, estes níveis podem sobrepor-se, formando bandas bipolarônicas(WALLACE et al. 2009). Em determinados polímeros, que possuam baixos valores de  $E_g$ , como é o caso do politiofeno, as bandas bipolarônicas podem chegar a sobrepor as bandas de condução e valência e, nesse caso, temos uma situação semelhante à condução em metais(VERNITSKAYA e EFIMOV, 1997).

Figura 14 - Estrutura para o Polipirrol – (a) Polímero neutro, (b) polaron, (c) bipolaron.



Fonte: ZOPPI; DE PAOLI, 1993.

#### 4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O estado da arte revelou o potencial em desenvolver metodologias de monitoramento de partículas poliméricas em linha. Como foi possível visualizar, inúmeras técnicas são listadas na literatura e cada qual possui sua particularidade de atuação nos reatores poliméricos. O presente trabalho tem como objetivos o monitoramento de dois tipos de processos poliméricos. O primeiro é o monitoramento da polimerização oxidativo pirrol, devido as características únicas dos polímeros condutores, onde a condutividade elétrica é a propriedade a ser monitorada em linha no sistema reacional juntamente com o uso de um soft sensor (Redes Neurais Artificiais) para estimar a conversão do monômero em polímero. A segunda parte é o estudo para o desenvolvimento de um sensor para o monitoramento do tamanho de

partículas sintéticas com o uso de espalhamento de luz em linha, a ideia é usar configurações de filtros para determinar o comportamento das partículas ao longo do sistema.

## REFERÊNCIAS

ALB, A. M.; DRENSKI, M. F.; REED, W. F. Automatic continuous online monitoring of polymerization reactions ( ACOMP ). **Polymer International**, v. 396, n. September 2007, p. 390–396, 2008.

ALB, A. M.; FARINATO, R.; CALBICK, J.; REED, W. F. Online monitoring of polymerization reactions in inverse emulsions. **Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids**, v. 22, n. 2, p. 831–40, 2006.

ALB, A. M.; MIGNARD, E.; DRENSKI, M. F.; REED, W. F. In Situ Time-Dependent Signatures of Light Scattered from Solutions undergoing Polymerization Reactions. **Macromolecules**, v. 37, n. 7, p. 2578–2587, 2004.

ALB, A. M.; REED, W. F. Fundamental Measurements in Online Polymerization Reaction Monitoring and Control with a Focus on ACOMP. **Macromolecular Reaction Engineering**, v. 4, n. 8, p. 470–485, 2010.

ANALYTICAL, R. **Conductivity Theory and Practice**. Villeurbanne Cedex: Radiometer Analytical, 2004.

ARAÚJO, P. H. H.; SAYER, C.; CAL, J. C. D. E. L. A.; et al. Utilization of Neural Networks as Soft Sensors to Monitor Emulsion Polymerization Reactions (Average Particle Diameter and Conversion). **Latin American Applied Research**, v. 31, p. 525–531, 2001.

BASHEER, I. A.; HAJMEER, M. Artificial neural networks: fundamentals, computing, design, and application. **Journal of microbiological methods**, v. 43, n. 1, p. 3–31, 2000.

BENDADA, A.; DERDOURI, A.; SIMARD, Y.; LAMONTAGNE, M. Advances in infrared technology for the online monitoring of injection

moulding: application to the understanding of the nature of contact at the polymer mould interface. **Transactions of the Institute of Measurement and Control**, v. 29, n. 5, p. 431–451, 2007..

BHADRA, S.; KHASTGIR, D.; SINGHA, N. K.; LEE, J. H. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. **Progress in Polymer Science**, v. 34, n. 8, p. 783–810, 2009.

BRUN, N.; YOUSSEF, I.; CHEVREL, M.-C.; et al. In situ monitoring of styrene polymerization using Raman spectroscopy. Multi-scale approach of homogeneous and heterogeneous polymerization processes. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 44, n. 6, p. 909–915, 2013.

CHAI, X.-S.; ZHONG, J.-F.; HU, H.-C. A novel headspace gas chromatographic method for in situ monitoring of monomer conversion during polymerization in an emulsion environment. **Journal of chromatography. A**, v. 1238, p. 128–31, 2012.

CHARIN, R. M.; NELE, M.; TAVARES, F. W. Transitional phase inversion of emulsions monitored by in situ near-infrared spectroscopy. **Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids**, v. 29, n. 20, p. 5995–6003, 2013.

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

CHIEN, D. C. H.; PENLIDIS, A. On-Line Sensors for Polymerization Reactors. **Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews**, v. 30, p. 1–42, 1990.

CHU, B.; FYTAS, G.; ZALCZER, G. Study of Thermal Polymerization. **Macromolecules**, v. 14, n. 2, p. 395–397, 1981.

COLLINS, F. Effect of synthesis temperature on the structure , doping level and charge-transport properties of polypyrrole Experimental Polypyrrole syntheses. **Synthetic Metals**, v. 52, p. 227–239, 1992.

CYBENKO, G. Approximation by Superpositions of a Sigmoidal Function. **Mathematics of Control, Signals, and Systems**, v. 2, p. 303–314, 1989.

DRENSKI, M. F.; MIGNARD, E.; ALB, A. M.; REED, W. F. Simultaneous in-situ monitoring of parallel polymerization reactions using light scattering; a new tool for high-throughput screening. **Journal of combinatorial chemistry**, v. 6, n. 5, p. 710–716, 2004.

DRENSKI, M. F.; REED, W. F. Simultaneous Multiple Sample Light Scattering for Analysis of Polymer Solutions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 92, n. January, p. 2724–2732, 2004.

ECCO, L. G. **Síntese Química do Polipirrol na Presença de Surfactantes para Preparação de Blendas Semicondutoras de Eletricidade**, 2011. Universidade Federal de Santa Catarina.

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

ESPOSITO, M.; SAYER, C.; MACHADO, R. A. F.; ARAÚJO, P. H. H. Effect of Cooling Fluid Flow Rate on the Estimation of Conversion by Calorimetry in a Lab-Scale Reactor. **Macromolecular Symposia**, v. 271, n. 1, p. 38–47, 2008.

FARIDI-MAJIDI, R.; ZIYADI, H.; NADERI, N.; AMANI, A. Use of artificial neural networks to determine parameters controlling the nanofibers diameter in electrospinning of nylon-6,6. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 124, n. 2, p. 1589–1597, 2012.

FONSECA, G. E.; DUBÉ, M. A.; PENLIDIS, A. A Critical Overview of Sensors for Monitoring Polymerizations. **Macromolecular Reaction Engineering**, v. 3, n. 7, p. 327–373, 2009.

FORTUNA, L.; GRAZIANI, S.; RIZZO, A.; XIBILIA, M. G. **Soft Sensors for Monitoring and Control of Industrial Processes**. First Edit ed. London, UK: Springer, 2007.

FREITAS, R. A. DE; DRENSKI, M. F.; ALB, A. M.; REED, W. F. Characterization of stability, aggregation, and equilibrium properties of modified natural products; The case of carboxymethylated chitosans. **Materials Science and Engineering: C**, v. 30, n. 1, p. 34–41, 2010.

GAO, S. Z.; WANG, J. S.; GAO, X. W. Modeling and advanced control method of PVC polymerization process. **Journal of Process Control**, v. 23, n. 5, p. 664–681, 2013.

GATTU, G.; ZAFIRIOU, E. A methodology for on-line setpoint modification for batch reactor control in the presence of modeling error. **Chemical Engineering Journal**, v. 75, p. 21–29, 1999.

GENKAWA, T.; WATARI, M.; NISHII, T.; OZAKI, Y. Development of a near-infrared/mid-infrared dual-region spectrometer for online process analysis. **Applied spectroscopy**, v. 66, n. 7, p. 773–81, 2012.

GERARD, M.; CHAUBEY, A.; MALHOTRA, B. D. Application of conducting polymers to biosensors. **Biosensors & bioelectronics**, v. 17, n. 5, p. 345–59, 2002.

GONZAGA, J. C. B.; MELEIRO, L. A. .; KIANG, C.; MACIEL FILHO, R. ANN-based soft-sensor for real-time process monitoring and control of an industrial polymerization process. **Computers & Chemical Engineering**, v. 33, n. 1, p. 43–49, 2009.

GRAILLAT, C.; SANTOS, A.; PINTO, J. C.; MCKENNA, T. F. On-line monitoring of emulsion polymerisation using conductivity measurements. **Macromolecular Symposia**, v. 206, n. 1, p. 433–442, 2004.

HEEGER, A. J. Semiconducting and Metallic Polymers : The Fourth Generation of Polymeric Materials. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 40, p. 2591–2611, 2001.

KADLEC, P.; GABRYS, B.; STRANDT, S. Data-driven Soft Sensors in the process industry. **Computers & Chemical Engineering**, v. 33, n. 4, p. 795–814, 2009.

KIPARISSIDES, C. POLYMERIZATION REACTOR MODELING : A REVIEW OF RECENT DEVELOPMENTS AND FUTURE DIRECTIONS. **Chemical Engineering Science**, v. 51, n. 10, p. 1637–1659, 1996.

LANDAU, R. N. Expanding the role of reaction calorimetry. **Thermochemica Acta**, v. 289, p. 101–126, 1996.

LEIZA, J.R., CAL, J.C., MONTES, M. & ASUA, J.M., On-Line Monitoring of Conversion and Polymer Composition in Emulsion Polymerization Systems. **Process Control and Quality**. v. 4, p. 197–210, 1993.

LIU, J.; TAI, H.; HOWDLE, S. M. Precipitation polymerisation of vinylidene fluoride in supercritical CO<sub>2</sub> and real-time calorimetric monitoring. **Polymer**, v. 46, n. 5, p. 1467–1472, 2005.

MACDIARMID, A. G. Polyaniline and polypyrrole: Where are we headed? **Synthetic Metals**, v. 84, n. 1-3, p. 27–34, 1997.

MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J. Secondary doping in polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 69, n. 1-3, p. 85–92, 1995.

MACHADO, F.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C. Uma Revisão Sobre os Processos de Polimerização em Suspensão. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, p. 166–179, 2007.

MAIA, D. J.; PAOLI, M. A. DE; ALVES, O. L. Síntese de Polímeros Condutores em Matrizes Sólidas Hospedeiras. **Química Nova**, v. 23, n. 2, p. 204 – 215, 2000.

MCFAUL, C. A.; ALB, A. M.; DRENSKI, M. F.; REED, W. F. Simultaneous multiple sample light scattering detection of LCST during copolymer synthesis. **Polymer**, v. 52, n. 21, p. 4825–4833, 2011.

MUELLER, P. A.; RICHARDS, J. R.; CONGALIDIS, J. P. Polymerization Reactor Modeling in Industry. **Macromolecular Reaction Engineering**, v. 5, n. 7-8, p. 261–277, 2011.



MYERS, R. E. Chemical oxidative polymerization as a synthetic route to electrically conducting polypyrroles. **Journal of Electronic Materials**, v. 15, n. 2, p. 61–69, 1986.

NASCIMENTO, C. A. O.; GIUDICI, R.; GUARDANI, R. Neural network based approach for optimization of industrial chemical processes. **Computers & Chemical Engineering**, v. 24, n. 9-10, p. 2303–2314, 2000.

OMASTOVÁ, M.; MIČUŠÍK, M. Polypyrrole coating of inorganic and organic materials by chemical oxidative polymerisation. **Chemical Papers**, v. 66, n. 5, p. 392–414, 2012.

OMASTOVÁ, M.; MOSNÁČKOVÁ, K.; TRCHOVÁ, M.; et al. Polypyrrole and polyaniline prepared with cerium(IV) sulfate oxidant. **Synthetic Metals**, v. 160, n. 7-8, p. 701–707, 2010.

PÁDUA BRAGA, A. DE; PONCE DE LEON F. DE CARVALHO, A.; BERNARDA LUDEMIR, T. **Redes Neurais Artificiais - Teoria e Aplicações**. 1 Edição ed. Rio de Janeiro: Ltc Editora, 2000.

PINA, C. DELLA; FALLETTA, E.; ROSSI, M. Conductive materials by metal catalyzed polymerization. **Catalysis Today**, v. 160, n. 1, p. 11–27, 2011.

PRON, A.; RANNOU, P. Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors. **Progress in Polymer Science**, v. 27, p. 135–190, 2002.

RAO, S. S.; WINTER, J. O. Adhesion molecule-modified biomaterials for neural tissue engineering. **Frontiers in neuroengineering**, v. 2, n. June, p. 6, 2009.

REIS, M. M.; ARAÚJO, P. H. H.; SAYER, C.; GIUDICI, R. Evidences of correlation between polymer particle size and Raman scattering. **Polymer**, v. 44, n. 20, p. 6123–6128, 2003.

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

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

RICHARDS, J. R.; CONGALIDIS, J. P. Measurement and control of polymerization reactors. **Computers & Chemical Engineering**, v. 30, p. 1447–1463, 2006.

RINCÓN, F. D.; ESPOSITO, M.; ARAÚJO, P. H. H. DE; SAYER, C.; ROUX, G. A. C. LE. Calorimetric Estimation Employing the Unscented Kalman Filter for a Batch Emulsion Polymerization Reactor. **Macromolecular Reaction Engineering**, v. 7, n. 1, p. 24–35, 2013.

ROBERTO, M. F.; DEARING, T. I.; MARTIN, S.; MARQUARDT, B. J. Integration of Continuous Flow Reactors and Online Raman Spectroscopy for Process Optimization. **Journal of Pharmaceutical Innovation**, v. 7, n. 2, p. 69–75, 2012.

ROJAS, R. **Neural Networks: A Systematic Introduction**. 1 edition ed. Berlin: Springer, 1996.

SANTOS, A. F.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C.; GRAILLAT, C.; MCKENNA, T. Online monitoring of the evolution of the number of particles in emulsion polymerization by conductivity measurements. I. Model formulation. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 90, n. 5, p. 1213–1226, 2003.

SANTOS, A F; LIMA, E. L.; PINTO, J. C.; GRAILLAT, C.; MCKENNA, T. F. On-Line Monitoring of the Evolution of Number of Particles in Emulsion Polymerization by Conductivity Measurements . II . Model Validation. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 91, p. 941–952, 2003.

SANTOS, A. F.; SILVA, F. M.; LENZI, M. K.; PINTO\*, J. C. Monitoring and Control of Polymerization Reactors Using NIR Spectroscopy. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 44, n. 1, p. 1–61, 2005.

SANTOS, G. P.; MARTINS, C.; FORTUNY, M.; et al. In-Line and In Situ Monitoring of Ionic Surfactant Dynamics in Latex Reactors Using

Conductivity Measurements and Ion-Selective Electrodes. **Industrial Engineering Chemical Research**, v. 46, p. 1465–1474, 2007.

SANTOS, J. C.; REIS, M. M.; MACHADO, R. A. F.; et al. Online Monitoring of Suspension Polymerization Reactions Using Raman Spectroscopy. **Industrial Engineering Chemical Research**, v. 43, p. 7282–7289, 2004.

SCHON, J. H.; DOPALAPUR, A.; BAO, Z.; et al. Gate-induced superconductivity in a solution-processed organic polymer film. **Nature**, v. 410, p. 189 – 191, 2001.

SCOTT, J. C.; BREDAS, J. L.; YAHUSHI, K.; PFLUGER, P.; STREET, G. B. The Evidence For Bipolarons In Pyrrole Polymers. **Synthetic Metals**, v. 9, p. 165–172, 1984.

SILVA, W. K.; CHICOMA, D. L.; GIUDICI, R. In-Situ Real-Time Monitoring of Particle Size , Polymer , and Monomer Contents in Emulsion Polymerization of Methyl Methacrylate by Near Infrared Spectroscopy. **Polymer Engineering and Science**, v. 51, n. 10, p. 2024–2034, 2011.

SKOTHEIM, J. R. R. **Conjugated polymers : theory, synthesis, properties, and characterization**. Third Edit ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 2006.

STEJSKAL, J.; OMASTOVÁ, M.; FEDOROVA, S.; PROKES, J.; TRCHOVÁ, M. Polyaniline and polypyrrole prepared in the presence of surfactants : a comparative conductivity study. **Polymer**, v. 44, n. 44, p. 1353–1358, 2003.

URRETABIZKAIA, A., LEIZA, J.R. & ASUA, J.M. On-Line Terpolymer Composition Control in Semicontinuous Emulsion Polymerization. **AIChE J.** v. 40, pp. 1850-1864, 1994.

VERNITSKAYA, T. V.; EFIMOV, O. N. Polypyrrole : a conducting polymer ; its synthesis , properties and applications. **Russian Chemical Reviews**, v. 66, p. 443–457, 1997.

WALLACE, G. G.; SPINKS, G. M.; KANE-MAGUIRE, L. A. P.; TEASDALE, P. R. **CONDUCTIVE ELECTROACTIVE POLYMERS - Intelligent Polymer Systems**. 3rd ed. Boca Raton, FL, 2009.

WANG, X.; WOLFBEIS, O. S. Fiber-Optic Chemical Sensors and Biosensors (2008 – 2012). **Analytical chemistry**, v. 85, p. 487-508, 2013.

WOLFBEIS, O. S. Fiber-optic chemical sensors and biosensors. **Analytical chemistry**, v. 72, n. 12, p. 81–89, 2000.

XU, R. **Particle characterization - Light Scattering Methods**. 1<sup>o</sup> Edição ed. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2002.

ZHANG, Z.; FRIEDRICH, K. Artificial neural networks applied to polymer composites: a review. **Composites Science and Technology**, v. 63, n. 14, p. 2029–2044, 2003.

ZOPPI, R. A.; PAOLI, M. A. DE. Aplicações tecnológicas de polímeros condutores - Perspectivas atuais. **Química Nova**, v. 16, n. 6, p. 560 – 569, 1993.

## CAPÍTULO 3 – INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE REAÇÃO DA POLIMERIZAÇÃO OXIDATIVA NAS CARACTERÍSTICAS DO POLIPIRROL

### 5. INTRODUÇÃO

Os polímeros condutores são uma classe diferente de polímeros que combinam propriedades dos metais (condução, magnetismo, ópticas) e propriedades mecânicas usuais dos polímeros. Mais comumente chamados de polímeros conjugados devido à constituição de suas cadeias C=C, este tipo de conjugação permite a essa classe de polímeros a produção de um fluxo de elétrons em suas cadeias. Os materiais resultantes dessa transformação possuem condutividades típicas de alguns metais ou semicondutores, em torno de  $1 \text{ a } 10^5 \text{ S/cm}^{-1}$ .

Diferentes métodos podem ser usados para sintetizar o polipirrol (PPI), embora dois métodos são mais comumente empregados: Eletroquímico (JOO et al., 2001; PRINGLE et al., 2004; PINA, DELLA et al., 2011) e a polimerização oxidativa (ARMES, 1987; DIAS et al., 2006; BOULDIN et al., 2011). A síntese eletroquímica permite uma maior reprodutibilidade do produto com uma elevada condutividade elétrica, mas quando a ideia é um aumento de escala e conseqüentemente sua produção industrial, o método da oxidação química permite uma quantidade e condutividade elétrica de polímero satisfatória.

A polimerização oxidativa é atualmente mais usada na polimerização do pirrol devido a sua simplicidade quando comparada a polimerização eletroquímica. O polipirrol preparado pela oxidação do monômero com oxidantes químicos possui a forma de um pó preto. A condutividade resultante do polímero produzido depende do método de preparação e das condições, tais como a escolha do agente oxidante, o tipo de solvente, a temperatura de reação, concentração de monômero, co-dopante ou a concentração do surfactante.

Na polimerização oxidativa do pirrol diferentes tipos de agentes oxidantes têm sido empregados: Persulfato de amônia,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (LEE et al., 2000),  $\text{FeCl}_3$  (THIÉBLEMONT et al., 1994) e  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (KANWAL et al., 2011), além do peróxido de hidrogênio (LEE et al., 1997) e uma gama de sais metálicos de transição (Exemplo:  $\text{Fe}^{3+}$  (DIAS et al., 2006),  $\text{Ce}^{4+}$  (OMASTOVÁ et al., 2010),  $\text{Cu}^{2+}$  (MYERS, 1986)).

Outros métodos para melhorar a polimerização oxidativa são através do uso de co-dopantes ou surfactantes. STEJSKAL e colaboradores (2003) descrevem que os surfactantes afetam a

preparação dos polímeros condutores em três meios: (a) A presença das micelas dos surfactantes controla a distribuição dos reagentes entre a fase da micela e a aquosa. (b) Os surfactantes aniônicos podem atuar como contra íons para os polycations do polímero condutor, e (c) a parte hidrofóbica do surfactante se torna parte do material polimérico. Os líquidos iônicos (PICKUP; OSTERYOUNG, 1985; PRINGLE et al., 2004; ZHANG et al., 2012) tem sido descritos na literatura com bons resultados para os polímeros condutores. KUBISA (2005) em seu trabalho relata que devido as propriedades especiais do solvente, novos sistemas de polimerização homogêneos ou heterogêneos podem ser desenvolvidos, e o curso da polimerização pode ser afetado de maneira positiva. Outra característica mencionada pelo autor é que devido a grande janela eletroquímica, os líquidos iônicos são adequados como meios reacionais para a polimerização eletroquímica e oxidativo do pirrol.

Nesta parte do trabalho, os objetivos são mostrar dados *off-line* gravimétricos da conversão do pirrol sintetizados em diferentes temperaturas (5°C e 20°C), o efeito de diferentes concentrações molares do agente oxidante empregado  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,5M, 0,25M, 0,1M), a interação usando diferentes surfactantes e um tipo de líquido iônico. Dados em linha do monitoramento da reação através de uma sonda de condutividade elétrica inserida no meio reacional foram coletados. Análises *off-line* foram realizadas com o objetivo de mostrar diferenças entre algumas amostras de polímero usando microscópio eletrônico de varredura (SEM), Análise termogravimétrica (TGA), infravermelho utilizando um acessório de reflectância total atenuada (ATR-FTIR) e a condutividade elétrica final do polímero utilizando o método de quatro pontas.

## 6. MATERIAL E MÉTODOS

O monômero empregado nos experimentos foi o Pirrol com 98% de pureza da marca Sigma-Aldrich com diferentes concentrações no meio reacional. O agente oxidante para o início da polimerização foi o Cloreto de Ferro Hexahidratado com 97% de pureza da marca Sigma-Aldrich. Os experimentos também se realizaram com a utilização de surfactantes e um líquido iônico, que funcionam como co-dopantes. Os surfactantes utilizados foram: Ácido Dodecilbenzenossulfônico 70% em massa em solução de 2-propanol (DBSA), DodecilBrometode amôniotrimetilo (DTAB), Dodecil Sulfato de Sódio (SDS), todos de procedência Sigma-Aldrich. O líquido iônico utilizado nos experimentos

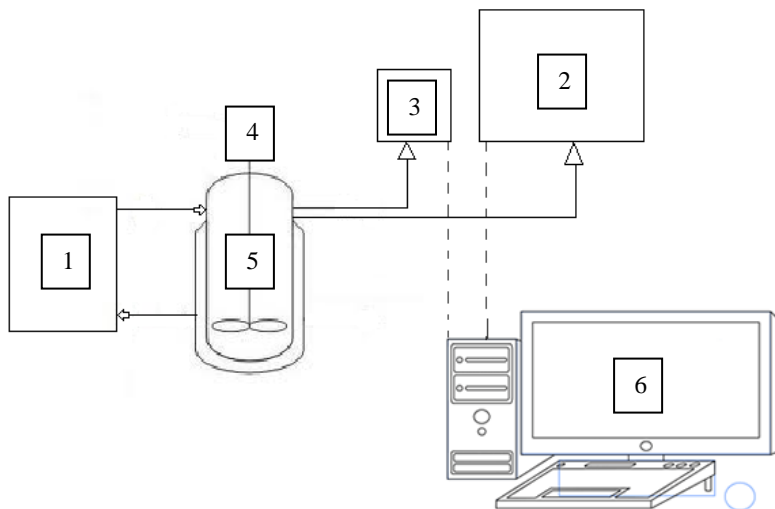
foi o Cloreto de 1-Dodecil-3-Metilimidazolio -  $C_{12}mimCl$  (LI), com o grau de pureza maior que 98+% e concentração micelar crítica (CMC) de 0,0042 g/mL ou 14,84 mM, fornecido pela Iolitec.

O meio contínuo utilizado neste estudo foi água deionizada a 25°C, bem como para as medidas de condutivimetria dos surfactantes e líquido iônico. Para o término da reação foi utilizado água deionizada na temperatura de  $\pm 3^\circ C$ .

## 6.1. UNIDADE EXPERIMENTAL

As reações de polimerização foram conduzidas em uma unidade reacional disponível no NUESC. Esta unidade consiste num reator convencional encamisado de vidro borossilicato com volume total de 1000 mL e diâmetro interno de 120 mm construído pela FGG Equipamentos Científicos. Um banho termostático modelo ED, da marca Julabo proporciona o aquecimento/resfriamento da água que é circulada na camisa do reator, possibilitando assim o controle da temperatura do meio reacional. A tampa do reator possui cinco entradas para conexões: a haste do agitador, um condensador, sonda NIR e sonda de condutividade, um termopar e um local para a adição dos reagentes. As amostras foram coletadas através de uma seringa com um volume de  $\pm 20$  mL, nesta seringa havia um tubo de  $\pm 10$  cm de comprimento conectado, a seringa foi introduzida em uma das entradas livres no tempo pré-determinado. A seguir na Figura 15, é possível ver com maior detalhamento a unidade experimental.

Figura 15 - Unidade experimental: (1) Banho termostático; (2) Sondas NIR; (3) Condutivimetro; (4) Agitador mecânico; (5) Reator de vidro; (6) Computador



A agitação do meio reacional foi realizada por um impelidor tipo âncora com diâmetro total de giro de 85 mm acoplado a um agitador mecânico modelo R50 da marca CAT, este é alimentado por um motor de corrente contínua com possibilidade de operar em uma faixa de rotação de 0 a 1600 rpm. Para as reações de polimerização a rotação escolhida foi de 300rpm.

### 6.1.1. Procedimento Experimental

O pirrol foi previamente destilado, purgado com nitrogênio e posteriormente armazenado em refrigerador na temperatura entre (0°C – 5°C). O cloreto de ferro hexahidratado, os surfactantes e o líquido iônico são utilizados sem prévia purificação.

### 6.1.2. Polimerização do pirrol

Água deionizada é adicionada ao reator, conforme é possível observar na Tabela 2. Nas reações onde o surfactante foi empregado o mesmo também é dissolvido em conjunto com o monômero pirrol. Por fim, o agente oxidante (Cloreto de Ferro Hexahidratado) foi gotejado na



solução, dando início a polimerização do pirrol. A razão molar adotada neste trabalho de agente oxidante/pirrol foi de 2,3:1, a qual foi determinada por ARMES (1987). Em tempos previamente estabelecidos foram coletados alíquotas ( $\pm 20$  g) da reação com auxílio de uma seringa dotada de uma tubulação ( $\pm 10$ cm) de comprimento acoplada a sua ponta. A amostra foi diluída em uma massa conhecida de água deionizada resfriada ( $\pm 3^\circ\text{C}$ ) acondicionada em um becker de 80 mL, tal procedimento faz com que a velocidade da reação seja diminuída, fazendo com que a reação tenha um término. A ideia mais aceita na literatura relata que a reação é interrompida através de ataque nucleofílico (OMASTOVÁ; MIČUŠÍK, 2012). O monitoramento da reação com o condutivímetro pode ser acompanhado em tempo real, pois a sonda introduzida no reator capta o sinal de condutividade do meio reacional a cada 10 s. As alíquotas retiradas foram devidamente pesadas em uma balança (Sartorius modelo CP2245) e acondicionada em papel filtro (Whatman, CatNo 1442 125), no qual se realizou uma filtração a vácuo da amostra para a retirada do monômero e demais reagentes que foram adicionados ao início da reação. Após, o filtrado foi levado à estufa com convecção à temperatura de  $40^\circ\text{C}$  por um período de 24 h. Concluída esta etapa um pó fino e escuro é obtido (polipirrol), através da análise gravimétrica obtemos a conversão de cada alíquota do meio reacional. As formulações de cada conjunto de experimentos são descritos nas Tabelas 3 e 4. (MYERS, 1986; ARMES, 1987; RAPI, BOCCHI, GARDINI, 1988; LYANG, LEI, MARTIN, 1992; STEJSKAL et al. 2003).

Tabela 3 - Formulação dos experimentos sem adição de surfactante/líquido iônico.

	EXP 1	EXP 2	EXP 3	EXP 4	EXP 5
Água (g)	699,8	700,97	801,54	701,64	701,62
FeCl <sub>3</sub> 6H <sub>2</sub> O (g)	94,94	94,87	54,31	47,9	19,12
Pirrol (g)	10,22	10,81	5,95	5,31	2,13
[FeCl <sub>3</sub> 6H <sub>2</sub> O] (M)	0,5	0,5	0,25	0,25	0,1
FeCl <sub>3</sub> 6H <sub>2</sub> O: Pirrol (mol:mol)	2,3:1	2,3:1	2,3:1	2,3:1	2,3:1
Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )	5	20	5	20	20

Tabela 4 - Formulação dos experimentos com surfactante/líquido iônico.

	EXP 6	EXP 7	EXP 8	EXP 9
Água (g)	700,90	700,60	701,100	700,37
FeCl <sub>3</sub> 6H <sub>2</sub> O (g)	94,90	94,70	95,70	94,99
DTAB (g)	3,278	***	***	***
DBSA (g)	***	0,563	***	***
SDS (g)	***	***	2,446	***
C <sub>12</sub> MimCL (g)	***	***	***	2,388
Pirrol (g)	10,25	10,25	10,38	10,24
[FeCl <sub>3</sub> 6H <sub>2</sub> O] (M)	0,5	0,5	0,5	0,5
[Surfactantes]	0,8xCMC	0,8xCMC	0,8xCMC	0,8xCMC
FeCl <sub>3</sub> 6H <sub>2</sub> O: Pirrol (mol:mol)	2,3:1	2,3:1	2,3:1	2,3:1
Temperatura (°C)	20	20	20	20

### 6.1.3. Conversão gravimétrica

A conversão ao longo da reação foi determinada experimentalmente via análise gravimétrica das amostras.

A conversão gravimétrica (X) é calculada pela Equação 6, que considera a massa do polímero no filtro ( $PPI_{massa}$ ) obtido após a secagem das amostras contidas em papel filtro inseridas em uma estufa conforme a Equação 6.

$$X = \frac{\left( \frac{PPI_{massa}}{PPr_{massa} * Pi_{add} * \left( 1 + 0,33 * \left( \frac{M_{Cl}}{M_{Pi}} \right) \right)} \right)}{MT_{reat}} \quad (6)$$

Onde:

X = Conversão gravimétrica;

$PPI_{massa}$  = Massa de polipirrol retida no filtro;

$PPr_{massa}$  = Massa de polipirrol removida do meio reacional;

$Pi_{add}$  = Massa de pirrol adicionada no reator;

$M_{Cl}$  = Massa molar do cloro;

$M_{Pi}$  = Massa molar do pirrol;

$MT_{reat}$  = Massa total no reator;

0,33 – É um fator, a cada molécula de (C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>N) existem 0,33 mols de Cl. (OMASTOVÁ et al., 2003)

#### **6.1.4. Monitoramento da condutividade elétrica.**

O equipamento utilizado para o monitoramento em linha da reação foi o condutivímetro S70 SevenMulti da marca Mettler Toledo, o qual foi acoplado a um computador para aquisição e processamento dos dados obtidos através do software LabX pH 2.1.

O equipamento S70 SevenMulti foi configurado e empregado para medidas de salinidade, condutividade e resistividade, possui um alcance de temperatura de  $-30^{\circ}\text{C}$  até  $130^{\circ}\text{C}$ , resolução de temperatura de  $0,1^{\circ}\text{C}$ , precisão de temperatura de  $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ . O equipamento trabalha em uma faixa de condutividade entre  $0,001 \mu\text{S}/\text{cm}$  a  $1000 \text{ mS}/\text{cm}$ . O tempo de aquisição de dados é algo que facilita a aquisição de informações importantes sobre o sistema, uma vez que a cada 10 s um sinal elétrico do meio é emitido.

O funcionamento do equipamento é bastante simples e pode ser explicado através da Figura 2.

#### **6.1.5. Medidas da CMC dos Surfactantes e Líquido Iônico utilizados**

É de importância à determinação da concentração micelar crítica (CMC) quando processos envolvem tensoativos, pois o efeito destes compostos é maior quando uma quantidade significativa de micelas encontra-se presente no meio reacional.

A CMC dos surfactantes e do líquido iônico foi determinada por condutivimetria a temperatura de  $25^{\circ}\text{C}$ , utilizando um becker com água sob agitação no qual era adicionada uma solução aquosa de surfactante/líquido iônico até uma concentração pré-estabelecida, vide Tabelas 3 e 4. A leitura da condutividade do sistema foi realizada em intervalos periódicos, a cada 10 s. As medidas foram feitas com o condutivímetro S70 SevenMulti acoplado ao sensor de condutividade InLab 731 que mede condutividades de  $0,01$  a  $500 \text{ mS}/\text{cm}$ , ambos da Mettler Toledo. Tais ensaios foram realizados no NUESC e os valores obtidos foram compatíveis com os dados disponíveis na literatura.

Na Tabela 5, valores experimentais de CMC via condutivimetria dos surfactantes e do líquido iônico são comparados com os valores encontrados na literatura.

Tabela 5 - Concentração micelar crítica dos surfactantes e líquido iônico empregados neste trabalho medidos a 25°C por condutivimetria.

Surfactante/LI	CMC (mM) (experimental)	CMC (mM) (literatura)
DTAB	18,98	16 (ROSEN, 2004)
DBSA	3,079	2 (ROSEN, 2004)
SDS	15,07	8 (ROSEN, 2004)
		13,47 (SEOUD, EL et al., 2007; LUCZAK et al., 2008)
C <sub>12</sub> mimCl	14,84	2008)

### 6.1.6. Caracterização do polipirrol

A morfologia das partículas de polipirrol foram analisadas em um microscópio de varredura eletrônica da marca Jeol modelo JSM-6390LV localizado no LCME/UFSC.

A quantidade de polipirrol foi determinada por análise de termografia (TGA) usando um analisador termogravimétrico STA 449 F1 Jupiter® (Netzsch) localizado no LABMAT/UFSC. As análises foram realizadas a 10°C min<sup>-1</sup> de 25°C até 700°C e o fluxo de nitrogênio foi mantido a 50 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>.

Análises de Infravermelho utilizando um acessório de refletância total atenuada (ATR-FTIR) foram realizadas em um espectrômetro da marca Bruker, modelo TENSOR 27, na faixa de 2000 até 600 cm<sup>-1</sup> pelo acúmulo de 32 varreduras a uma resolução de 4 cm<sup>-1</sup> localizado no LABMAT/UFSC.

### 6.1.7. Medidas de condutividade elétrica

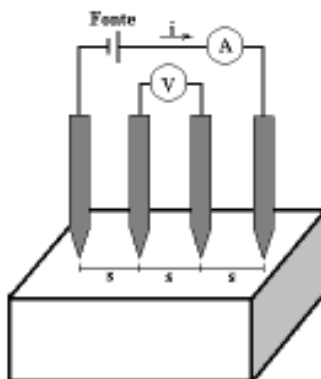
O método da sonda quatro pontas é útil para medidas de rotina que requerem rapidez e precisão nos resultados. É também um método recomendado pela norma padrão ASTM (F43-99) para a medida de resistividade em materiais semicondutores. Neste método, as sondas que monitoram a corrente e a tensão são contatos pontuais, usualmente montados em um suporte especial com as pontas da sonda dispostas em linha, a uma distância equivalente umas das outras (existe também a disposição quadrada)(GIROTTO, 2002).

A condutividade elétrica das amostras de PPi foi medida pelo método 4 pontas. Cabe salientar que as amostras utilizadas para as medidas foram as de PPi com SDS, DBSA e duas amostras sintetizadas apenas com o agente oxidante ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) nas concentrações de 0,5M e 0,25M.

Para as medidas de condutividade o polipirrol foi primeiramente prensado em uma prensa hidráulica para conferir um formato arredondado da amostra e compacto, afim de que não houvesse espaços para que o oxigênio possa penetrar entre as cadeias, fazendo com que a medida da condutividade apresente oscilações. Após, as pastilhas foram levadas ao eletrômetro e as quatro pontas dos eletrodos foram inseridas dentro da pastilha, cada amostra foi conduzida a quatro valores de corrente diferentes a fim de ser verificar se há diferenças entre cada corrente medida, se o valor de cada corrente for metade do valor da corrente introduzida anteriormente, isso significa que a amostra não apresenta oscilações de condutividade. As amostras também foram medidas de ambos os lados, a fim de que se pudessem verificar se existem diferenças de condutividade. Após a realização das medidas de condutividade, foi feita uma média aritmética dos valores de ambos os lados da pastilha de polipirrol e calculado seu desvio padrão.

Os eletrodos externos foram ligados a uma fonte de corrente contínua da marca Keithley modelo 6220 e os internos ligados a um Eletrômetro da marca Keithley modelo 6517A localizado no POLICOM/UFSC, conforme ilustrado na Figura 16.

Figura 16 - Célula utilizada nas medidas de condutividade elétrica pelo método de 4 pontas.



A condutividade foi calculada substituindo-se os valores de diferença de potencial e corrente elétrica na Equação 7.

$$\sigma = \frac{I}{V} * \frac{1}{d} * \frac{\ln 2}{\pi} \quad (7)$$

Sendo, I a corrente aplicada nos eletrodos externos, V a diferença de potencial encontrada nos eletrodos internos, d a espessura da amostra e  $(\ln 2/\pi)$ , um coeficiente de correção.

## 7. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na presente seção são discutidos os resultados obtidos neste trabalho referentes aos efeitos da temperatura, concentração molar de agente oxidante/pirrol e diferentes dopantes na condutividade elétrica do meio e conversão do pirrol. Análise de morfologia das partículas poliméricas, termogramas TGA, análise de FTIR e medidas de condutividade elétrica do polímero produzido são também discutidas.

### 7.1. EFEITO DA TEMPERATURA NA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DO MEIO E CONVERSÃO DO POLÍMERO

A Figura 17 apresenta a condutividade elétrica do meio reacional nos experimentos 1 e 2, os quais foram realizados sob as mesmas condições experimentais (Tabela 3), exceto a temperatura que foi variada, para o experimento 1 (5°C) e para o experimento 2(20°C) a fim de verificar o efeito da temperatura na condutividade elétrica do meio.

Figura 17 - Efeito da temperatura na polimerização oxidativo pirrol para os experimentos 1(5°C) e 2(20°C).

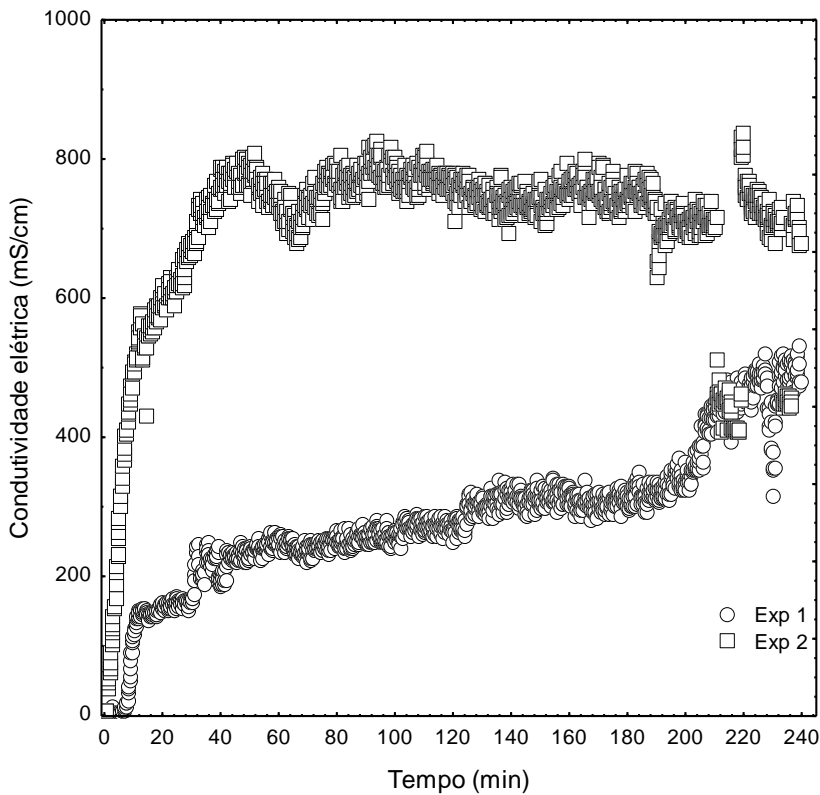
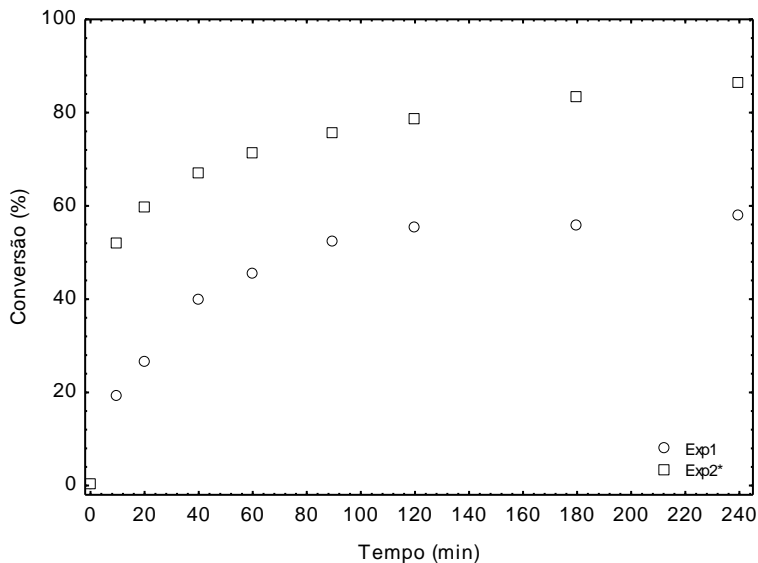


Figura 18 - Conversão “off-line” do pirrol: Exp1 (5°C) e Exp 2\* (20°C).



De acordo com a Figura 17 podemos analisar que, conduzindo o experimento em uma temperatura de 20°C (Exp2) resultou em um aumento na condutividade elétrica do meio. É possível observar um rápido aumento desta condutividade nos primeiros 60 minutos de reação, após este período, um comportamento de estabilidade da condutividade elétrica se iniciou. A conversão gravimétrica no tempo de 10 minutos é de mais de 40%, isto pode ser explicado pelo efeito que a temperatura tem tanto na condutividade elétrica do meio reacional como na taxa de reação do polipirrol.

Mudando a temperatura para 5°C (Exp1), o aumento na condutividade elétrica do meio foi menos acentuado quando comparado as condições experimentais a 20°C (Exp2\*), o valor final da condutividade elétrica deste experimento foi quase a metade do Exp2. Uma hipótese que pode explicar este comportamento é de que as atrações eletrostáticas entre água e o sólido (íons/moléculas), foram alteradas mudando a temperatura de 5°C para 20°C, ou seja, uma mudança na temperatura ocasiona mudanças nessas interações. A temperatura afeta diretamente o movimento dos íons/moléculas em solução. Analisando os valores da conversão gravimétrica (Figura 18) é possível observar que a temperatura influencia a taxa de conversão gravimétrica do polímero.



## 7.2. EFEITO DA CONCENTRAÇÃO MOLAR DE AGENTE OXIDANTE NA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA E CONVERSÃO DO POLÍMERO

Nas Figuras 19 e 20 são apresentadas as condutividades elétricas e conversões, respectivamente, para diferentes concentrações de agente oxidante no meio reacional. Os experimentos foram realizados em uma temperatura fixa (20°C) e variou-se a concentração molar de agente oxidante juntamente com a de pirrol (Tabela 3).

Figura 19 - Efeito da concentração molar de agente oxidante na polimerização química do pirrol: Exp2 (0,5M); Exp4 (0,25M); Exp5 (0,1M), temperatura de síntese 20°C.

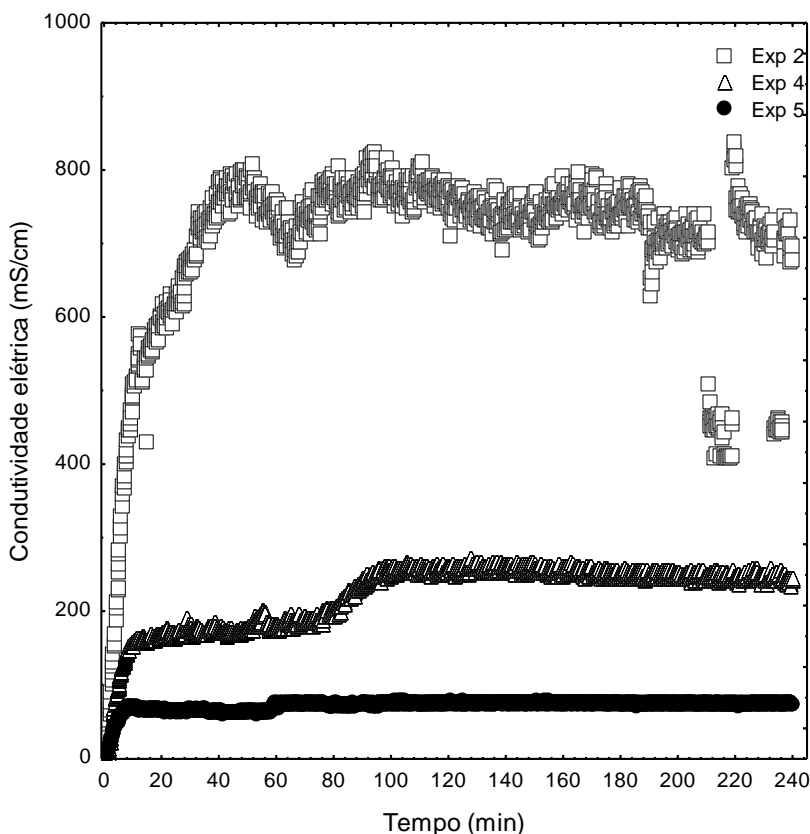
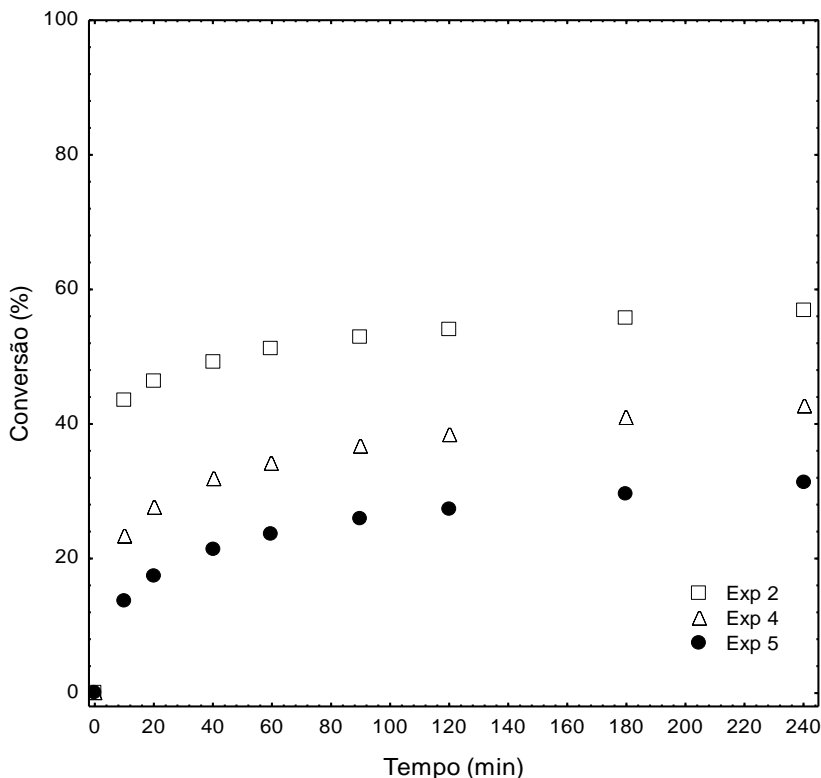


Figura 20—Conversão “off-line” do pirrol: Exp 2 (0,5M), Exp 4 (0,25M), Exp 5 (0,1M).



A Figura 19 exhibe os valores de condutividade elétrica do meio reacional, três diferentes concentrações do agente oxidante foram estudadas, 0,5M (Exp2), 0,25M, (Exp4), 0,1M (Exp5). É possível observar que a concentração de 0,5M foi a qual apresentou maior condutividade elétrica no meio reacional, justamente por possuir mais cátions e ânions no meio reacional fazendo com que a condutividade elétrica do meio seja elevada perante as outras concentrações estudadas (0,25M e 0,1M). Outro fator a ser observado também foi que a condutividade elétrica do meio reacional com a concentração de 0,5M foi quase 3 vezes maior do que quando uma concentração de 0,25M foi utilizada e quase 8 vezes maior do que quando se usou 0,1M de concentração.

De acordo com SULIMENKO et al., (2001), a mudança na condutividade elétrica do meio pode ter três diferentes causas: temperatura, concentração e tipo das espécies iônicas além da produção de polímero. O aumento na concentração molar das espécies iônicas é acompanhado pela formação de prótons altamente móveis que levam a um aumento na condução total do meio.

A terceira causa proposta por SULIMENKO et al. (2001) é a produção de polímero, quando os eletrodos do condutivímetro começam a ficar cobertos com o filme de polipirrol que se deposita durante a polimerização. Como este filme produzido é condutor elétrico, ele aumenta o contato entre a superfície do eletrodo e o material condutor formado, sendo possível observar no presente trabalho em alguns experimentos: Exp2, aproximadamente 220 minutos, Exp1 aproximadamente 230 minutos, Exp6 aproximadamente 20 minutos, e Exp8 após 55 minutos.

Observando a Figura 20 da conversão gravimétrica das amostras foi possível constatar que a concentração de agente oxidante influencia a conversão do monômero. A concentração de 0,5M (Exp2) produz praticamente o dobro de polímero ao final da reação em comparação à reação de concentração de 0,25M (Exp4) e quase 3 vezes maior do que a reação de concentração de 0,1M (Exp5). De acordo com SCHOOR, VAN DEN et al., (1999), a influência dos ânions presentes no agente oxidante faz com que produtos insolúveis temporários sejam formados no meio reacional, estes irão iniciar a reação de polimerização, ou seja, quanto maior a quantidade destes ânions (maior concentração de agente oxidante), mais rápido se inicia a reação e maior a velocidade de polimerização do monômero.

### 7.3. EFEITO DE DIFERENTES DOPANTES NA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DO MEIO E NA CONVERSÃO DO PIRROL

Na presente seção são discutidos os resultados da condutividade elétrica do meio reacional e conversão gravimétrica para as sínteses utilizando surfactantes aniônicos e catiônicos e um tipo de líquido iônico.

Na Figura 21 são apresentados os valores de condutividade elétrica do meio reacional para diferentes sínteses utilizando surfactantes e líquido iônico

Figura 21—Efeito de dopantes na condutividade elétrica da polimerização oxidativo pirrol.

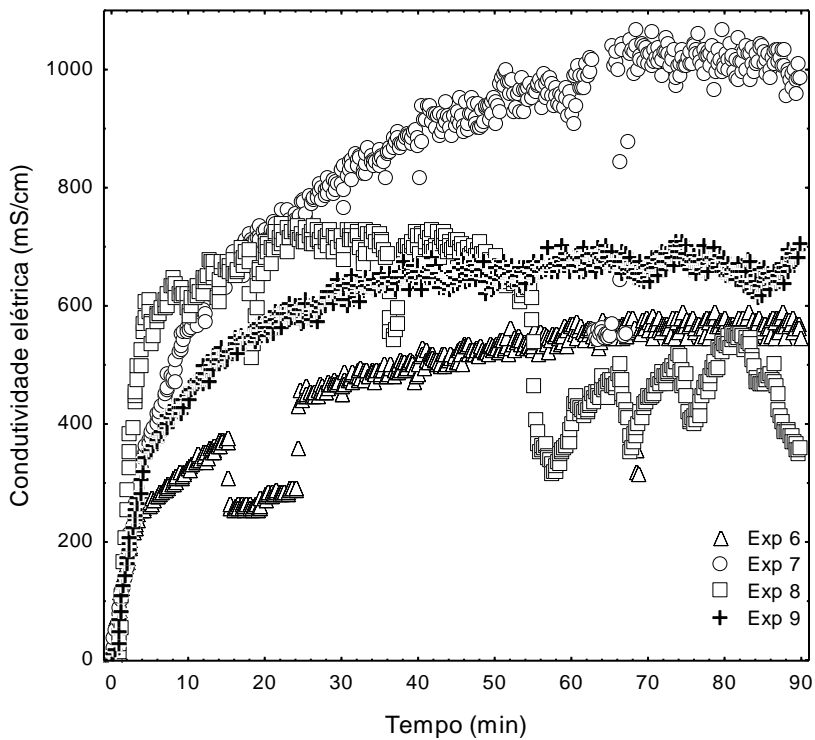
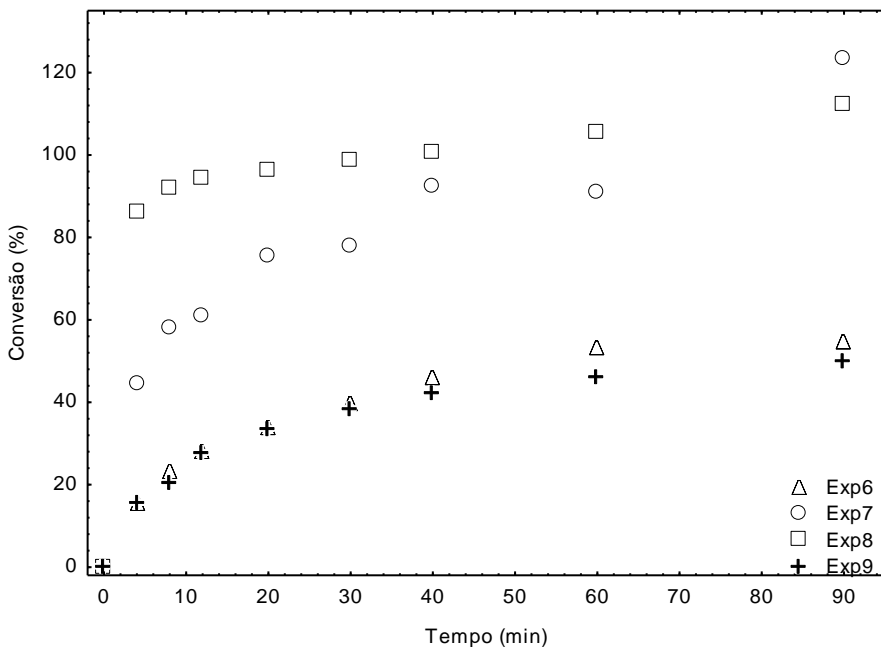


Figura 22 - Conversão “off-line” pirrol das amostras com diferentes dopantes.



Nas Figuras 21 e 22, foi possível ver que a condutividade elétrica do meio e a conversão de pirrol são diretamente afetadas pelo uso dos dopantes (surfactantes e líquido iônico). No começo dos experimentos, aproximadamente 5 minutos, foi possível observar que as condutividades elétricas do meio são quase iguais, mas depois disso, a taxa de polimerização é diretamente afetada pelos diferentes tipos de dopantes. Observando o Exp6 (DTAB) e Exp9 ( $C_{12}MimCl$ ), a condutividade elétrica do meio e a conversão de pirrol são menores do que com outros dopantes usados neste trabalho. Observando os dados de condutividade elétrica para o Exp8 após 50 minutos de reação a mesma apresenta um comportamento bastante oscilatório, muito provavelmente isso se deve ao acúmulo de polímero na sonda de condutividade, uma vez que observando os dados de temperatura do experimento no anexo A não é possível afirmar que a variação de temperatura ocasionou tal oscilação. OMASTOVÁ et al. (2003) observaram comportamento similar utilizando surfactante catiônico (TTAB), comparando a outros surfactantes aniônicos. De acordo com o autor a polimerização do pirrol procede via cátions radicais intermediários sensíveis ao ambiente

reacional. Neste passo da polimerização, o surfactante aniônico pode agir como um fator de estabilização na formação dos cátions radicais e também durante o próximo passo, a dimerização dos cátions radicais de pirrol. Os tipos aniônicos de surfactantes podem acelerar a taxa de polimerização, como pode ser visto neste trabalho. Por outro lado, os surfactantes catiônicos podem atuar contra a produção dos cátions radicais do pirrol e de forma negativa influenciam a taxa de polimerização.

Utilizando o líquido iônico ( $[C_{12}Mim]Cl$ ) neste trabalho, é possível observar na condutividade elétrica do meio e na conversão do pirrol um comportamento similar como no Exp6 (DTAB). Uma possível causa para este comportamento é devido ao ( $[C_{12}Mim]Cl$ ) atuar como um surfactante catiônico (LUYAN et al., 2010). MODARESSI et al. (2007) relatam em seu trabalho que o ( $[C_{12}Mim]Cl$ ) possui longas cadeias substituintes n-alkil, as quais são esperadas que agreguem em um caminho similar ao que os surfactantes catiônicos fazem. Como discutido anteriormente, surfactantes catiônicos tem um efeito negativo ao sistema, e possivelmente utilizando um líquido iônico com características catiônicas, este irá atuar da mesma maneira.

Boas condutividades elétricas do meio e elevadas conversões de pirrol são observadas utilizando surfactantes aniônicos, principalmente quando é utilizado o surfactante SDS. Elevadas conversões de pirrol foram observadas desde o começo do experimento. De acordo com OMASTOVÁ et al., (2010) a razão que pode explicar elevados valores de conversão da polimerização, valores acima de 100% é que existem defeitos estruturais nas cadeias poliméricas, a presença de oxigênio no meio reacional como consequência faz com que essas moléculas penetrem na estrutura do polipirrol durante o processo de polimerização. Outra razão que poderia explicar este comportamento é que o surfactante usado na polimerização é incorporado durante o processo dentro das cadeias do polímero, como relatado no trabalho de alguns autores (KUDOH, 1996; OMASTOVÁ et al., 2003; DALLAS et al., 2007).

#### 7.4. MORFOLOGIA DAS PARTÍCULAS POLIMÉRICAS.

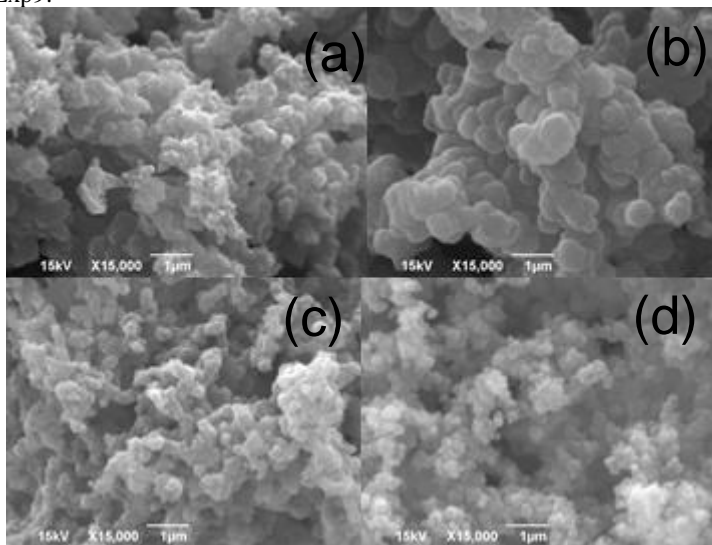
No presente item de discussão, os objetivos do trabalho foram fazer comparações entre algumas amostras de polipirrol em termos de diferenças morfológicas sintetizadas em diferentes condições experimentais, (Exp1, Exp2, Exp8 e Exp9).

O polipirrol sintetizado sem surfactantes (Figura 23-a e 23-b) exibe uma morfologia em forma de corais. Em contraste com as outras duas amostras preparadas na presença de diferentes tipos de surfactantes, a estrutura deste polímero não apresenta uma orientação simétrica, mas seu crescimento é aleatório sem a exibição de partículas distintas.

Como é possível observar, na polimerização do pirrol com surfactante e líquido iônico (Figuras 23-c e 23-d), a adição desses dopantes tem uma importante contribuição na morfologia de partículas. A amostra contendo o SDS como surfactante mostra partículas maiores visualmente do que quando utilizado o líquido iônico, porém quando as amostras contendo surfactantes são comparadas às amostras sem os surfactantes é possível verificar que as partículas possuem tamanhos menores e de certa forma aparentam se agregar de forma mais organizada. Várias morfologias foram citadas, as quais são altamente dependentes do tipo de surfactante utilizado na síntese (OMASTOVÁ et al., 2003, 2004; STEJSKAL et al., 2003). DALLAS et al. (2007) propuseram em seu trabalho que os tipos de morfologias adquiridas através da polimerização oxidativa do pirrol com o uso de surfactantes aniônicos podem ser explicados pela ideia na qual os surfactantes adicionados ao meio reacional se espalham na fase aquosa do meio para a posterior formação de filmes, estes se isolam em monocamadas com os seus respectivos grupos polares voltados para a fase aquosa e suas cadeias alifáticas voltadas para a fase orgânica. Assim os monômeros acabam difundindo-se preferencialmente a este modelo de área, onde encontram a chegada de cátions trivalentes provenientes do cloreto de ferro. A polimerização oxidativa do monômero pirrol é realizada em um meio estável, devido a esses eventos.

Nos trabalhos de MODARESSI et al. (2007); LUYAN et al. (2010) os autores relatam que os líquidos iônicos de imidazólio atuam de forma semelhante aos surfactantes catiônicos, por esta razão, é possível propor uma proposta similar a DALLAS et al. (2007), onde os autores utilizaram DTAB em seu trabalho. De maneira análoga, as macromoléculas de polímero crescem em esferas unidas devido a forma esférica das micelas de  $([C12Mim]Cl)$  localizadas na interface, com isto o polímero cresce com formas esféricas bem definidas, como é possível observar na Figura 23-d.

Figura 23 - Micrografias eletrônicas de varredura: (a) Exp1, (b) Exp2 (c) Exp8 (d) Exp9.



### 7.5. TERMOGRAMAS DSC PARA AS AMOSTRAS DE POLIPIRROL

Na seguinte sessão são apresentados os termogramas das análises para as amostras: Exp7, Exp6, Exp9, Exp8, Exp1 e Exp2.

Na Tabela 6 são mostrados os valores da temperatura de degradação de cada amostra de polipirrol em três diferentes faixas. É possível fazer essa classificação em três faixas devido à lacuna entre cada faixa de temperatura.

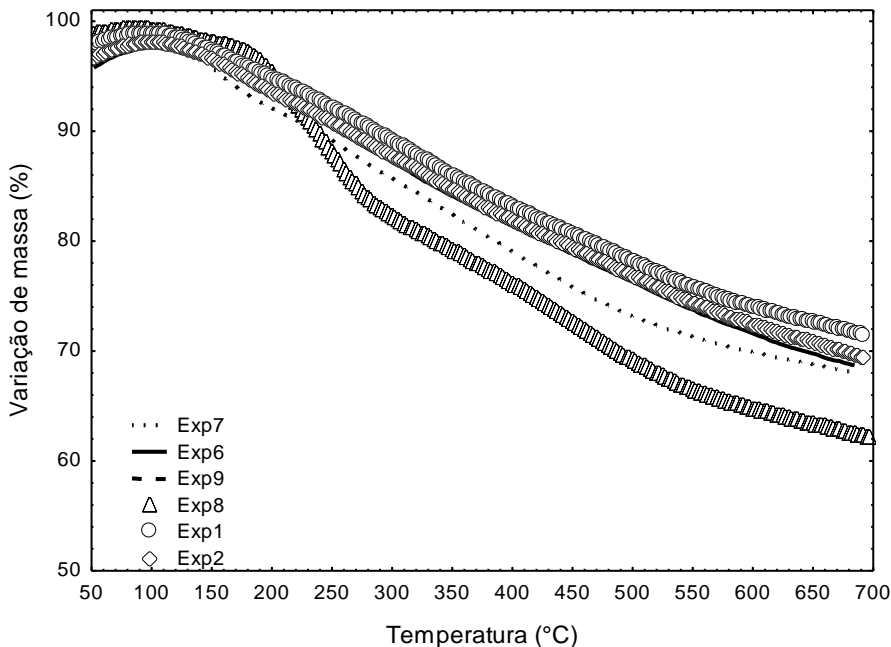
Tabela 6 - Temperatura de degradação das amostras de polipirrol.

Amostra	T1(°C)	T2(°C)	T3(°C)	Massa final (%)
Exp7	144	264	356	67,99
Exp6	177	262	329	68,65
Exp9	157	260	330	69,46
Exp8	127	249	447	62,10
Exp1	141	251	339	71,46
Exp2	159	254	336	69,37



Na Figura 24 são apresentados os termogramas para algumas amostras analisadas neste trabalho.

Figura 24 - Termogramas DSC para polipirrol sintetizado com DBSA, DTAB, Líquido Iônico, SDS, Polipirrol-0,5M (5°C) e Polipirrol-0,5M (20°C), em atmosfera inerte com nitrogênio.



Na Figura 24 e Tabela 6, encontram-se três faixas de degradação do polipirrol. A primeira banda (127°C a– 177°C) é relacionada a perda de água e a presença de oligômeros, (OMASTOVÁ et al., 2003; JANG et al., 2004). De acordo com JANG et al., (2004), o polipirrol começa a sofrer degradação de sua massa a partir de 180°C.

A segunda faixa de perda (249°C a 264°C) parece estar relacionada à temperatura de degradação do surfactante e o tipo de agente oxidante usado neste trabalho. OMASTOVÁ et al., (2003) indicam em seu trabalho que a temperatura de degradação do polipirrol gira em torno de 260°C, a qual difere daquela encontrada por THIÉBLEMONT et al. (1994). THIÉBLEMONT et al. (1994) observaram uma temperatura um pouco mais elevada do que a encontrada por OMASTOVÁ et al. (2003), a qual ocorre após 300°C. O

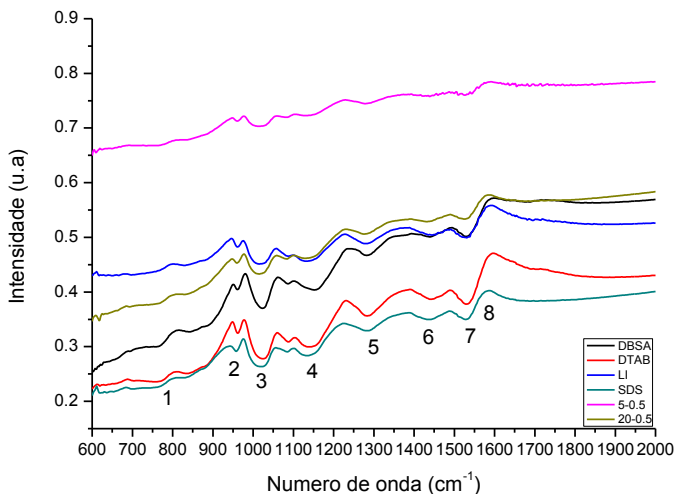
autor atribui este fato a possível temperatura de degradação do doping pelo agente oxidante usado em seu trabalho.

A terceira faixa de perda (329°C a 447°C) pode ser atribuída a completa degradação das cadeias poliméricas do polipirrol. O mesmo efeito é observado por outros autores em atmosfera de N<sub>2</sub>(THIÉBLEMONT et al., 1994; LEE et al., 2000; JANG et al., 2004). Na Figura 24 é possível observar que o polipirrol produzido com surfactante catiônico e líquido iônico possuem comportamento similar ao do polipirrol produzido sem dopantes. Uma possível causa para este comportamento pode ser devido às características iônicas que concede ao polipirrol produzido, apenas com o líquido iônico, ou o surfactante catiônico dificilmente mudam as características do polímero produzido em termos da condutividade elétrica.

## 7.6. ANÁLISES FTIR

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier na região de 2000 a 600 cm<sup>-1</sup> do polipirrol sintetizado em diferentes formas (PPi.DBSA), (PPi.DTAB), (PPi.LI), (PPi.SDS), (PPi.0.5M-5°C), (PPi.0.5M-20°C) são apresentados na Figura 25.

Figura 25 - Espectro infravermelho: (a) (PPI.DBSA), (b) (PPI.DTAB), (c) (PPI. [C12Mim]Cl)/Líquido iônico, (d) (PPI.SDS), (e) (PPI.0.5M-5°C)PPI-5°C e (f) (PPI.0.5M-20°C) PPI-20°C.



De acordo com a literatura, o polipirrol em seu estado neutro apresenta bandas vibracionais nas ligações C-N e C-C em  $1572\text{cm}^{-1}$  (7) e  $1470\text{cm}^{-1}$  (6) (BLINOVA et al., 2007). Embora, o espectro de absorção das bandas no FTIR são próximos a  $1530\text{cm}^{-1}$  (7) e  $1440\text{cm}^{-1}$  (6) são associadas ao estiramento das ligações dos grupos C-N, C-C e anel quinoide, respectivamente. A absorbância observada em  $1296\text{cm}^{-1}$  (5) é provavelmente devido à deformação, ou das ligações C-H e C-N. Comparando-se os espectros de FTIR, percebe-se que as bandas de absorção assinaladas em (5) e (6), correspondentes aos modos de vibração dos grupos C-H ou C-N e S=O, respectivamente, também apresentam deslocamentos. De acordo com OMASTOVÁ et al. (2003) estes deslocamentos são atribuídos aos modos de vibrações dos diferentes grupos dos surfactantes presentes na cadeia do PPI.

A absorção em  $1135\text{cm}^{-1}$  (4) é atribuída a ligação C=C no anel do pirrol (KANWAL et al., 2011). De acordo com OMASTOVÁ et al. (2003), as bandas vibracionais nos comprimentos de  $1020\text{cm}^{-1}$  (3) e  $960\text{cm}^{-1}$  (2), são respectivamente, deformações na banda plana de C-H e N-H e a banda C-C é respectivamente a deformação fora do plano do anel quinoide. A vibração na faixa de  $760\text{cm}^{-1}$  (1) representa uma ligação

C-H fora do plano do anel quinóide. A banda de absorção entre 1700 (8)cm<sup>-1</sup> e 1600cm<sup>-1</sup> indicam a presença de grupos carbonila em alguns PPI formados, esta banda pode ser atribuída ao ataque nucleofílico da água na polimerização destes materiais(OMASTOVÁ et al., 2003; DIAS et al., 2006). As principais bandas de absorção dos grupos químicos assinaladas nos espectros de FTIR das amostras de PPI encontram-se listadas na Tabela 7.

Tabela 7 - Atribuições das principais bandas de absorção dos espectros de FT-IR.

Atribuições	Número de onda	Grupo Funcional
1	760	C-H -> Fora do plano do anel quinóide
2	960	C-C -> Fora do plano do anel quinóide C-H e N-H -> Fora do plano do anel quinóide
3	1020	
4	1135	C=C -> No anel pirrólico
5	1296	C-H e C-N -> Deformação das ligações no anel
6	1440	C-C -> Anel quinóide da cadeia principal do PPI
7	1530	C-N -> Anel quinóide da cadeia principal do PPI
8	1700	C=O -> Presença de carbonila

## 7.7. MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

A condutividade elétrica é um parâmetro importante a ser estudado em polímeros condutores, pois esta é sem dúvidas a principal característica de interesse dessa classe de polímeros. Para cada amostra foram aplicadas quatro medidas de corrente e voltagem. Baseado nesta informação foi construída uma curva de Tensão x Corrente, confirmando que o material obedece a lei de Ohm. Após a construção da curva, a condutividade foi calculada para cada amostra sendo obtida a média do valor final de condutividade a qual é mostrada na Tabela 8.

Tabela 8 - Condutividade elétrica final para diferentes amostras de polipirrol em temperatura ambiente.

Amostra	Condutividade Elétrica (S/cm )
PPi-SDS	13,30 ± 6,870
PPi-DBSA	0,220 ± 0,005
Ppi-20°C-0,5M	0,0822 ± 0,014
PPi-20°C-0,1M	0,0307 ± 0,010

É possível ver um efeito positivo no uso de surfactantes aniônicos na condutividade elétrica do polipirrol quando comparado às amostras sem surfactantes. Comparando os resultados deste trabalho usando surfactantes aniônicos aos resultados obtidos por STEJSKAL et al. (2003), foi encontrado comportamento similar quando utilizado o surfactante aniônico SDS, o qual aumentou a condutividade elétrica final do polímero obtido em ambos os trabalhos. No presente trabalho foi obtido uma condutividade elétrica final do polipirrol (13,3 S/cm), sendo essa maior que no trabalho de STEJSKAL (5,5 S/cm).

Quando utilizado o surfactante DBSA na polimerização do pirrol o resultado da propriedade da condutividade elétrica final do polímero final obtido foi de  $(2,2 \times 10^{-1} \text{ S/cm})$ , resultado esse inferior ao obtido por STEJSKAL et al. (2003), o qual obteve uma condutividade elétrica final do polímero produzido utilizando o DBSA como surfactante de (9,9 S/cm). É possível atribuir essa diferença ao tipo de agente oxidante empregado, no trabalho de STEJSKAL (Sulfato de ferro anidro) frente ao Cloreto de Ferro Hexahidratado aplicado neste trabalho. Outro fator que contribuiu para essa diferença foi a massa de cada surfactante adicionada ao experimento, SDS (2,446 g) e DBSA (0,563 g). Como é relatado na literatura o tipo de agente oxidante acaba influenciando na propriedade da condutividade elétrica final do polímero (OMASTOVÁ et al., 2004; OMASTOVÁ; MIČUŠÍK, 2012).

Os resultados sem surfactantes mostram que a condutividade elétrica do polímero é dependente da concentração molar de agente oxidante, isto, provavelmente, é devido a uma maior quantidade de ânions disponíveis para oxidar as cadeias de pirrol, uma vez que a relação monômero/agente oxidante foi mantida constante. No trabalho de MYERS, (1986), o autor sugere a hipótese de que o polipirrol com

elevado conteúdo de Fe mostra uma elevada condutividade elétrica graças a formação de grandes quantidades de bipolárons.

De acordo com a literatura (FERENETS; HARLIN, 2007; OMASTOVÁ; MIČUŠÍK, 2012), a condutividade elétrica de qualquer polímero condutor depende de sua estrutura molecular, quanto mais empacotadas e mais orientadas as cadeias moleculares com longo comprimento de conjugação, maior será a condutividade alcançada. A estrutura molecular obtida do PPI depende de alguns aspectos como: concentração e características dos reagentes (monômero, oxidante, dopante, tipo de solvente), além do tempo de polimerização e da temperatura de reação.

## 8. CONCLUSÕES

Este capítulo apresentou discussões sobre os efeitos produzidos pela polimerização oxidativa do pirrol. Para este objetivo, uma sonda foi inserida dentro do reator para o monitoramento da condutividade elétrica do meio em diferentes cenários durante a reação de polimerização, amostras gravimétricas foram retiradas da reação em tempos pré-estabelecidos. Temperatura de 20 °C e concentração molar de 0,5M de agente oxidante produziram efeitos positivos na condutividade elétrica do meio e na conversão do pirrol em polipirrol. Os surfactantes aniônicos podem acelerar a taxa de polimerização, consequentemente elevados valores de condutividade elétrica do meio são produzidos e um acréscimo na produção do polímero são vistos; os surfactantes catiônicos aparentam mostrar um efeito contrário aqueles produzidos com os surfactantes aniônicos, especialmente para os valores de gravimetria. Diferentes morfologias de partículas foram observadas com o uso dos dopantes, os resultados indicam que o tipo de surfactante e o líquido iônico usados neste trabalho podem afetar o locus da polimerização e as características das partículas produzidas. As análises por TGA mostraram três bandas de degradação do polipirrol e apresentaram boa termoestabilidade do polipirrol preparado. As amostras de polipirrol sintetizadas com surfactantes aniônicos mostraram os maiores valores de condutividade elétrica neste trabalho. Como é possível observar, a polimerização oxidativa do pirrol é afetada por uma série de fatores e a escolha desses fatores pode ter um grande efeito no produto final.

## REFERÊNCIAS

- ARMES, S. P. Optimum reaction conditions for the polymerization of pyrrole by iron(III) chloride in aqueous solution. **Synthetic Metals**, v. 20, p. 365–371, 1987.
- BLINOVA, N. V.; STEJSKAL, J.; TRCHOVÁ, M.; PROKEŠ, J.; OMASTOVÁ, M. Polyaniline and polypyrrole: A comparative study of the preparation. **European Polymer Journal**, v. 43, n. 6, p. 2331–2341, 2007.
- BOULDIN, R.; RAVICHANDRAN, S.; KOKIL, A.; et al. Synthesis of polypyrrole with fewer structural defects using enzyme catalysis. **Synthetic Metals**, v. 161, n. 15-16, p. 1611–1617, 2011.
- DALLAS, P.; NIARCHOS, D.; VRBANIC, D.; et al. Interfacial polymerization of pyrrole and in situ synthesis of polypyrrole/silver nanocomposites. **Polymer**, v. 48, n. 7, p. 2007–2013, 2007.
- DIAS, H. V. R.; FIANCHINI, M.; RAJAPAKSE, R. M. G. Greener method for high-quality polypyrrole. **Polymer**, v. 47, n. 21, p. 7349–7354, 2006.
- FERENETS, M.; HARLIN, A. Chemical in situ polymerization of polypyrrole on poly(methyl metacrylate) substrate. **Thin Solid Films**, v. 515, n. 13, p. 5324–5328, 2007.
- GIROTTI, E. M. Medidas de resistividade elétrica dc em sólidos: como efetuá-las corretamente. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 639–647, 2002.
- JANG, K. S.; LEE, H.; MOON, B. Synthesis and characterization of water soluble polypyrrole doped with functional dopants. **Synthetic Metals**, v. 143, n. 3, p. 289–294, 2004.
- JOO, J.; LEE, J. .; BAECK, J. .; et al. Electrical, magnetic, and structural properties of chemically and electrochemically synthesized polypyrroles. **Synthetic Metals**, v. 117, n. 1-3, p. 45–51, 2001.

KANWAL, F.; SIDDIQI, S. A.; BATOOL, A.; et al. Synthesis of polypyrrole–ferric oxide (Ppy–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) composites and study of their structural and conducting properties. **Synthetic Metals**, v. 161, n. 3-4, p. 335–339, 2011.

KUBISA, P. Ionic liquids in the synthesis and modification of polymers. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 43, n. 20, p. 4675–4683, 2005.

KUDOH, Y. Properties of polypyrrole prepared by chemical polymerization using aqueous solution containing Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> and anionic surfactant. **Synthetic Metals**, v. 79, n. 5, p. 17–22, 1996.

LEE, J. Y.; SONG, K. T.; KIM, S. Y.; et al. Synthesis and Characterization of Soluble Polypyrrole. **Synthetic Metals**, v. 84, p. 137–140, 1997.

LEE, Y. H.; LEE, J. Y.; LEE, D. S. A novel conducting soluble polypyrrole composite with a polymeric co-dopant. **Synthetic Metals**, v. 114, n. 3, p. 347–353, 2000.

LIANG, W.; LEI, J.; MARTIN, C.; Effect of synthesis temperature on the structure , doping level and charge-transport properties of polypyrrole. **Synthetic Metals**, v. 52, p. 227–239, 1992.

LUYAN, W.; ZHIYAN, W.; MEISHAN, P.; XINZHOU, W.; XUTANG, T. Effect of L64 on the Phase Behavior of 1-Dodecyl-3-methylimidazolium Chloride / Water System. **Chinese Journal of Chemistry**, v. 28, n. 200703075, p. 1069–1075, 2010.

MYERS, R. E. Chemical oxidative polymerization as a synthetic route to electrically conducting polypyrroles. **Journal of Electronic Materials**, v. 15, n. 2, p. 61–69, 1986.

OMASTOVÁ, M.; MIČUŠÍK, M. Polypyrrole coating of inorganic and organic materials by chemical oxidative polymerisation. **Chemical Papers**, v. 66, n. 5, p. 392–414, 2012.



OMASTOVÁ, M.; MOSNÁČKOVÁ, K.; TRCHOVÁ, M.; et al. Polypyrrole and polyaniline prepared with cerium(IV) sulfate oxidant. **Synthetic Metals**, v. 160, n. 7-8, p. 701–707, 2010.

OMASTOVÁ, M.; TRCHOVÁ, M.; KOVÁROVÁ, J.; STEJSKAL, J. Synthesis and structural study of polypyrroles prepared in the presence of surfactants. **Synthetic Metals**, v. 138, n. 138, p. 447–455, 2003.

OMASTOVÁ, M.; TRCHOVÁ, M.; PIONTECK, J.; PROKEŠ, J.; STEJSKAL, J. Effect of polymerization conditions on the properties of polypyrrole prepared in the presence of sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate. **Synthetic Metals**, v. 143, n. 2, p. 153–161, 2004.

PICKUP, P. G.; OSTERYOUNG, R. A. Charging and Discharging rate studies of polypyrrole films in  $AlCl_3$ : 1-Methyl-(3-Ethyl)-Imidazolium chloride molten salts and in  $CH_3CN$ . **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 195, p. 271–288, 1985.

PINA, C. DELLA; FALLETTA, E.; ROSSI, M. Conductive materials by metal catalyzed polymerization. **Catalysis Today**, v. 160, n. 1, p. 11–27, 2011.

PRINGLE, J. M.; EFTHIMIADIS, JOHN; HOWLETT, P. C.; et al. Electrochemical synthesis of polypyrrole in ionic liquids. **Polymer**, v. 45, n. 5, p. 1447–1453, 2004.

RAPI, S.; BOCCHI, V.; GARDINI, G. P.; Conducting Polypyrrole By Chemical Synthesis in Water. **Synthetic Metals**, v. 24, p. 217–221, 1988.

ROSEN, M. Surfactants and interfacial phenomena, third edition, Wiley, New Jersey, 2004.

SCHOOR, R. C. G. M. VAN DEN; LEUR, R. H. M. VAN DE; WIT, J. H. W. DE. Synthesis of a polypyrrole film on a non-conducting substrate; the influence of the oxidant and acid concentration. **Synthetic Metals**, v. 99, n. 1, p. 17–20, 1999.

SEOUD, O. A EL; PIRES, P. A. R.; ABDEL-MOGHNY, T.; BASTOS, E. L. Synthesis and micellar properties of surface-active ionic liquids: 1-alkyl-3-methylimidazolium chlorides. **Journal of colloid and interface science**, v. 313, n. 1, p. 296–304, 2007.

STEJSKAL, J.; OMASTOVÁ, M.; FEDOROVA, S.; PROKES, J.; TRCHOVÁ, M. Polyaniline and polypyrrole prepared in the presence of surfactants : a comparative conductivity study. **Polymer**, v. 44, n. 44, p. 1353–1358, 2003.

SULIMENKO, T.; STEJSKAL, J.; IVO, K.; PROKE, J. Conductivity of colloidal polyaniline dispersions. **European Polymer Journal**, v. 37, p. 219–226, 2001.

THIÉBLEMONT, J. C.; GABELLE, J. L.; PLANCHE, M. F. Polypyrrole overoxidation during its chemical synthesis. **Synthetic Metals**, v. 66, p. 243–247, 1994.

ZHANG, G.; ZHOU, H.; ZHANG, J.; et al. Electropolymerization of Pyrrole in Ionic Liquid Microemulsion. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 125, p. 2342–2347, 2012.

## **CAPÍTULO 4 – MONITORAMENTO DA POLIMERIZAÇÃO DO PIRROL USANDO MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA EM LINHA E REDES NEURAIS ARTIFICIAIS**

### **9. INTRODUÇÃO**

Polímeros condutores tem atraído bastante atenção devido as suas características únicas que combinam as propriedades mecânicas dos polímeros mais comumente utilizados juntamente com características elétricas encontradas em materiais como o cobre. Em 1977 Hideky Shirakawa, em colaboração com os professores Alan MacDiarmid e Alan Heeger, obtiveram o primeiro polímero condutor através da dopagem do poliacetileno por reações de transferência de carga com agentes redutores ou agentes oxidantes (PRON; RANNOU, 2002).

O polipirrol foi reportado pela primeira vez em 1979, tornando-se um dos mais estudados polímeros condutores para diversos tipos de aplicações, incluindo baterias, aparelhos eletrônicos, dispositivos eletrocromicos, sensores e outras tecnologias avançadas (EUFINGER et al., 1996; SKOTHEIM, 2006). O esqueleto desta classe de polímero contém ligações duplas conjugadas, exibindo propriedades como baixo potencial de ionização, elevada afinidade por elétrons e como resultado, pode ser reduzido ou oxidado (MACDIARMID, 1997; MAIA et al., 2000).

A tecnologia de sensores para a indústria química e polimérica é outro campo que tem demonstrado rápida ascensão nas últimas décadas (KADLEC et al., 2009; FONSECA et al., 2009). Uma das causas para este rápido desenvolvimento foi a necessidade de haver sensores que podem promover a segurança e o processo contínuo de monitoramento de processos, garantindo assim informações em linha do processo para a otimização e esquemas de controle para aumento da segurança, produtividade, além da qualidade final do material. Os processos de polimerização são caracterizados por fortes não linearidades, longos tempos e uma grande sensibilidade frente as impurezas. Por isto, muitos problemas encontrados no controle de processos de polimerização são atribuídos a falta de instrumentação analítica robusta e sensores que façam medidas em linha durante a reação de polimerização, (GATTU; ZAFIRIOU, 1999). Por exemplo, MACHADO et al. (2007), as técnicas disponíveis para monitoramento da conversão são geralmente complicadas por sua heterogeneidade e a natureza dos sistemas viscosos de polimerização, além da não linearidade associada com a presença de uma ou mais fases incluindo

partículas de diferentes tamanhos. O desenvolvimento de sensores para medidas em linha durante as reações de polimerização requer um esforço multidisciplinar: modelagem matemática e processamento de dados, entendimento e conhecimento do processo e instrumentação.

Os polímeros condutores podem ser preparados para uma faixa ampla de propriedades. Por exemplo, as propriedades químicas podem ser manipuladas para produzir materiais capazes de prender ânions simples, ou para torná-los bioativos. Propriedades elétricas podem também ser manipuladas para produzir materiais com diferentes condutividades, capacitância, ou propriedades redox(WALLACE et al., 2009). Por estas razões é extremamente importante o desenvolvimento de novas ferramentas para o monitoramento deste tipo de polimerização.

As redes neurais artificiais (RNA) são inspiradas no sistema de neurônios biológicos, aprendem através de exemplos e são bem conhecidas por apresentarem a capacidade de resolverem problemas não lineares complexos sem a necessidade de prévio conhecimento em sistemas de modelos matemáticos detalhados que capturam a relação entre as entradas e saídas a partir de um dado padrão(ANANTAWARASKUL et al., 2008). As RNAs tem sido amplamente utilizadas para prever propriedades poliméricas e interpretar resultados de caracterização de polímeros, especialmente quando modelos fenomenológicos são extremamente complexos(ZHANG; FRIEDRICH, 2003; SRESUNGSUWAN; HANSUPALAK, 2013). Neste trabalho RNAs foram propostas para prever conversões baseadas em medidas em linha da condutividade elétrica durante a polimerização oxidativa do pirrol. Para isto, as entradas da rede neural foram definidas nas seguintes variáveis: Condutividade elétrica, temperatura de reação, concentração inicial de agente oxidante e pirrol. Como algoritmos de otimização foram utilizados Levenberg-Marquardt (LM) e Gradiente Descendente com o termo momentum (GDM).

## 10. MATERIAL E MÉTODOS

Pirrol (Pi) (Sigma-Aldrich 98%) foi previamente destilado antes do uso, armazenado em embalagem com  $N_2$  e armazenado em refrigerador em uma temperatura entre  $0^\circ C$  e  $4^\circ C$ . O agente oxidante cloreto de ferro hexahidratado ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ; Sigma Aldrich) foi usado sem tratamento prévio. Água deionizada foi usada como meio reacional.

## 10.1. POLIMERIZAÇÃO DO PIRROL

Os experimentos foram realizados em um reator de vidro de borossilicato encamisado com um volume total de 1000 mL e um diâmetro interno de 120 mm. Um banho termostático aquece/resfria com circulação de água interna a camisa do reator, permitindo assim um controle da temperatura. Uma pré-determinada quantidade de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  foi dissolvida em 50 mL de água deionizada. A solução foi agitada e depois gotejada no reator para início da polimerização. A razão molar  $\text{Pi}/\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  foi de 1:2,3 (mol:mol). A concentração molar de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  foi variada de 0,5M até 0,1M. A quantidade pré-estabelecida de pirrol foi adicionada ao reator e a solução de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  foi gotejada. O tempo reacional foi de 4h em duas temperaturas (5°C e 20°C) a 300 rpm. A Tabela 9 sumariza as reações utilizadas neste trabalho.

Tabela 9 - Experimentos utilizados nas redes neurais neste trabalho.

	[ $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ] (M)	Temperatura (°C)
EXP 1	0,5	5
EXP 2	0,5	20
EXP 3	0,25	5
EXP 4	0,25	20
EXP 5	0,1	20
EXP 10	0,1	5
EXP 11	0,35	5
EXP 12	0,35	20
EXP 13	0,25 -> 0,5	20
EXP 14	0,5	5 -> 20

- EXP 2, 11 e 12 (Incluem suas duplicatas nos conjuntos de treinamento);
- EXP 13 – Perturbação aos 40 minutos de reação com aumento da concentração molar de agente oxidante;
- EXP 14 – Perturbação aos 40 minutos de reação com o aumento da temperatura.

Em tempos pré-estabelecidos (10, 20, 40, 60, 90, 120, 180, 240 minutos) alíquotas foram coletadas ( $\pm 20$  g) do meio reacional com auxílio de uma seringa acoplada a uma canaleta ( $\pm 10$  cm de comprimento). As amostras eram então diluídas em uma massa conhecida de água deionizada ( $\pm 3^\circ\text{C}$ ) e armazenada em um becker de 80 mL. Na sequência as alíquotas retiradas foram pesadas, filtradas à vácuo e lavadas com água deionizada até que a água ficasse incolor (PLANCHE et al., 1994; DIAS et al., 2006; HSU; WU, 2012). O objetivo deste passo é de remover o monômero e outros reagentes presentes na amostra. O filtrado foi então seco em uma estufa de convecção forçada à temperatura de  $40^\circ\text{C}$  por 24h. Após esta etapa, um pó fino é obtido (polipirrol). A conversão gravimétrica pode ser calculada pela Equação 6, encontrada no capítulo 3.

As conversões dos experimentos utilizados neste trabalho podem ser encontradas nas Tabelas 10 e 11.

Tabela 10 - Conversões do pirrol utilizadas para as redes neurais.

Tempo (min)	Exp1	Exp2	Exp2*	Exp3	Exp4	Exp5	Exp10
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
10	19,1	42,2	52,0	7,7	23,2	21,0	4,4
20	26,4	47,9	59,4	9,2	27,5	23,2	5,5
40	39,6	53,5	66,9	10,8	31,7	25,4	6,6
60	45,3	56,9	71,3	11,7	34,1	26,7	7,2
90	52,3	60,2	75,6	12,6	36,6	28,0	7,8
120	55,5	62,5	78,7	13,2	38,4	28,9	8,3
180	55,8	65,8	83,1	14,1	40,8	30,2	8,9
240	57,8	68,2	86,2	14,8	42,6	31,2	9,3

Tabela 11 - Conversões do pirrol utilizadas para as redes neurais.

Tempo (min)	Exp11	Exp11*	Exp12	Exp12*	Exp13	Exp14
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
10	13,9	11,6	42,4	42,2	36,6	15,2
20	20,5	19,7	52,7	52,6	47,1	29,3
40	27,0	27,9	62,9	63,1	57,7	43,4
60	30,9	32,6	68,9	69,1	63,8	51,7
90	34,8	37,4	75,0	75,2	70,0	60,0
120	37,5	40,7	79,2	79,6	74,4	65,9
180	41,3	45,5	85,2	85,7	80,6	74,1
240	44,1	48,8	89,5	90,0	84,9	80,0

## 10.2. MONITORAMENTO EM LINHA DO MEIO REACIONAL

O equipamento utilizado para o monitoramento em linha da reação foi o condutivímetro S70 SevenMulti da marca Mettler Toledo, o qual foi acoplado a um computador para aquisição e processamento dos dados obtidos através do software LabX pH 2.1. Sinais eram coletados a cada 10 segundos.

## 10.3. REDES NEURAS ARTIFICIAIS

MATLAB<sup>®</sup> versão 7.10 foi utilizado como software para implementação e simulação dos modelos de redes neurais. Modelos feed-forward e cascade-forward com dois diferentes algoritmos de treinamento backpropagation foram testados (Levenberg-Marquardt (LM) e Gradiente descendente com termo momentum (GDM)). O desempenho das redes foi avaliada perante ao  $R^2$  obtido.

Uma vez que uma camada intermediária com um número suficiente de neurônios é o suficiente para fazer qualquer mapeamento de sistemas (CYBENKO, 1989). O modelo da rede neural foi desenvolvido com 3 camadas, sendo uma a camada intermediária.

Foram realizadas 5 simulações com diferentes conjuntos de dados:

Simulação 1: Treinamento com 192 amostras e teste com 48 amostras.

Simulação 2: Treinamento com 1386 amostras e teste com 231 amostras.

Simulação 3: Treinamento com 2541 amostras e teste com 231 amostras.

Simulação 4: Treinamento com 2772 amostras e teste com 231 amostras.

Simulação 5: Treinamento com 2772 amostras e teste com 231 amostras.

Cada conjunto de dados consiste de 5 variáveis, 4 delas são consideradas como variáveis de entrada (condutividade elétrica, temperatura de reação, concentração inicial de agente oxidante e pirrol) e uma variável de saída (conversão do pirrol).

A Tabela 12 mostra os conjuntos experimentais realizados em cada conjunto e as características de cada RN avaliada.

Tabela 12 - Conjuntos testados pelas redes neurais.

Conjunto	Treino	Teste	Tipo RN	Algoritmo	Épocas max.
1	2, 3, 4 e 5	1	FFW CFW	- LM GDM	- 100-2000
2	2*, 10, 11, 11*, 12 e 12*	12*	CFW	LM	1000
3	Todos exceto (13 e 14)	2	CFW	LM	1000
4	Todos	13	CFW	LM	1000
5	Todos	14	CFW	LM	1000

#### 10.4. PREPARO DAS AMOSTRAS

Como foi descrito anteriormente a coleta dos dados de condutividade elétrica foi realizada a cada 10 segundos ao longo da reação de polimerização, portanto as amostras de condutividade foram apenas “suavizadas” com o uso de polinômios. Os dados gravimétricos foram medidos conforme o tempo descrito anteriormente, portanto haviam 8 amostras dos dados gravimétricos, a partir daí foram feitos ajustes por polinômios ou curvas exponenciais para que se pudesse adquirir dados de minuto em minuto a partir da primeira amostra gravimétrica (10 minutos).



## 10.5. ALGORITMOS PARA TREINAMENTO DA REDE NEURAL

### Levenberg-Marquardt.

Como nos métodos quase-Newton, o algoritmo Levenberg-Marquardt foi desenvolvido para aproximar a velocidade de segunda ordem do treinamento sem haver a necessidade de calcular a matriz hessiana (DEMUTH, 2002). A função de execução para o treinamento de redes feed-forward tem o projeto da soma dos quadrados e a matriz hessiana e o gradiente podem ser calculados pelas Equações (8) e (9):

$$\mathbf{H} = \mathbf{J}^t \mathbf{J} \quad (8)$$

$$\mathbf{g} = \mathbf{J}^t \mathbf{e} \quad (9)$$

onde  $\mathbf{J}$  é a matriz jacobiana que contém as primeiras derivadas dos erros da rede com os respectivos pesos e bias, e  $\mathbf{e}$  é o vetor erro da rede. A matriz jacobiana pode ser calculada usando uma técnica de backpropagation.

O algoritmo Levenberg-Marquardt utiliza essa aproximação com a matriz hessiana da seguinte atualização do quase-Newton:

$$\mathbf{X}_{k+1} = \mathbf{X}_k - [\mathbf{J}^t \mathbf{J} + \mu \mathbf{I}]^{-1} \mathbf{J}^t \mathbf{e} \quad (10)$$

Quando o escalar  $\mu$  é zero, este é o método de Newton, usando a aproximação da matriz hessiana. O escalar  $\mu$  é diminuído após cada passo bem sucedido (diminuição da função desempenho) e somente aumenta quando a tentativa de um passo aumentará a função desempenho, desde que o método de Newton ( $\mu=0$ ) é mais rápido e mais preciso próximo do erro mínimo.

### Gradiente Descendente com o termo momentum

A taxa do momento é introduzida no algoritmo de aprendizagem do gradiente descendente para atenuar as oscilações no processo de iteração quando o mínimo da função do erro encontra-se em um vale estreito (ROJAS, 1996). Desta maneira a função gradiente do erro é calculada para nova combinação de pesos, mas ao invés de apenas seguir a direção do gradiente negativo o que ocorre é o cálculo da média dos pesos do gradiente atual e a correção prévia da direção para cada passo.

No backpropagation padrão os padrões de entrada e saída são alimentados na rede e a função erro  $E$  é determinada como saída. Quando é utilizado o método backpropagation com o termo momentum na rede com diferentes pesos  $w_1, w_2, \dots, w_n$ , na  $n$ -ésima correção para o peso  $w_k$ , é definido por:

$$\Delta w_k(i) = -\gamma \frac{\partial E}{\partial w_k} + \alpha \Delta w_k(i-1) \quad (11)$$

Onde  $\gamma$  e  $\alpha$  são as taxas de aprendizado e momentum respectivamente. Neste trabalho a taxa momentum foi definida por 0,9 e a taxa de aprendizado foi de 0,01.

Para minimizar as diferenças nos parâmetros de magnitude, as variáveis foram normalizadas para serem usadas nos conjuntos de treinamento e validação, desta maneira todas as variáveis foram normalizadas na faixa entre -0,9 e 0,9 usando a função disponível no MATLAB<sup>®</sup> *mapminmax*. Outra razão para realizar essa transformação foi devido ao uso da função sigmoidal ( $f(x) = 1/(1+\exp(-x))$ ) como função de ativação.

A função objetivo foi definida como a media do erro entre o vetor de saída e o vetor de saída calculado tanto do conjunto de treinamento como do conjunto de teste. Além disso, a função objetivo de cada época de treinamento foi monitorada para não permitir o sobre treinamento que é quando a rede aprende o conjunto de treinamento de maneira eficaz, mas não consegue estimar o conjunto de testes com boa reprodutibilidade, assim um método chamado de interrupção precoce foi usado neste trabalho. Nesta técnica os dados são divididos em três diferentes conjuntos:(CYBENKO, 1989).

- 1) Dados de treinamento – usados para calcular o gradiente e atualizar os pesos da rede e as bias;
  - 2) Dados de validação – usados para determinação final do procedimento de treinamento, quando o erro da validação aumenta para um número específico de iterações, o treinamento é então interrompido e os pesos e as bias do erro mínimo de validação retornam.
  - 3) Dados de teste – usados para comparar diferentes modelos
- Os dados foram aleatoriamente separados em 60% para treinamento, 20% para validação e 20% para teste. O efeito de diferentes neurônios na camada interna foi avaliado (5, 10 e 15 neurônios). Pesos e bias foram aleatoriamente iniciados.

## 11. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os desempenhos das redes neurais artificiais testadas neste trabalho serão discutidos a seguir.

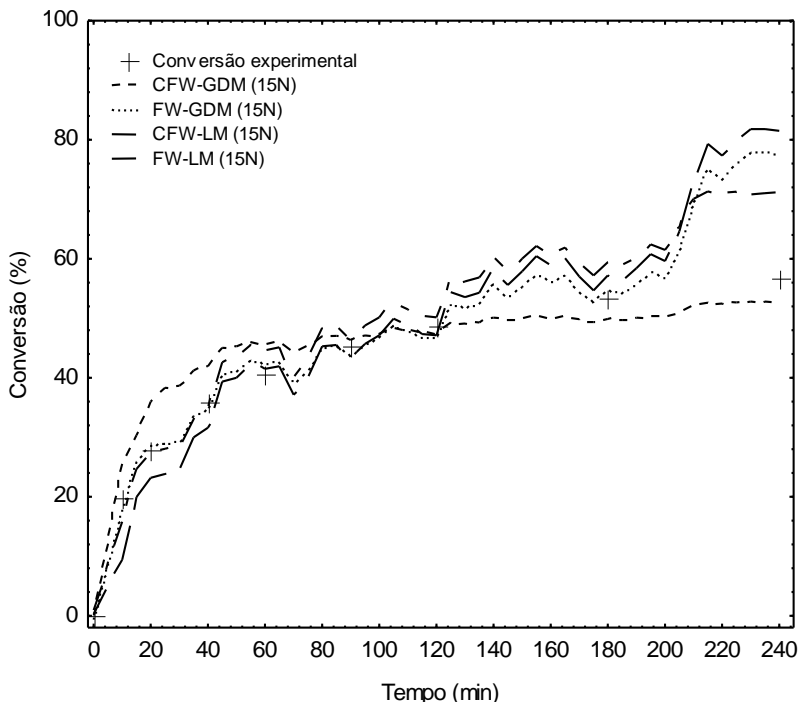
### 11.1. CONJUNTO 1.

No conjunto 1 foram testados 4 experimentos como conjunto de treinamento e 1 para a predição dos resultados. O desempenho das redes neurais testadas com o conjunto 1 é descrito na Tabela 13 e Figura 26.

Tabela 13 - Desempenho das redes neurais para o conjunto 1.

Rede Neural	Nº neurônios	Algoritmo	R <sup>2</sup> Treinamento	Épocas
	5	LM	0,99993	100
	10	LM	0,99994	37
	15	LM	0,99978	43
FeedForward	5	GDM	0,99966	2000
	10	GDM	0,99969	2000
	15	GDM	0,99985	2000
	5	LM	0,99991	8
	10	LM	0,99991	27
CascadeForward	15	LM	0,99994	16
	5	GDM	0,99978	2000
	10	GDM	0,99983	2000
	15	GDM	0,99994	104

Figura 26 - Predição das redes neurais para os dados de teste do conjunto 1.



De acordo com os resultados na Tabela 13, quando comparados os resultados entre as redes feed-forward com os algoritmos (LM e GDM), é possível observar que o melhor resultado foi atingido com a rede feed-forward com 10 neurônios na camada oculta com o algoritmo GDM.

Comparando os resultados obtidos entre as redes cascade-forward utilizando 15 neurônios na camada escondida resultou em melhores resultados quando utilizado o algoritmo LM.

Na Figura 26 é mostrado a comparação entre as predições feitas pela rede neural na conversão do pirrol durante sua polimerização. A rede cascade-forward usando o algoritmo GDM foi a única capaz de representar corretamente quase que toda a conversão das reações do Exp 1, porém para a rede cascade-forward com o algoritmo LM foi obtido o mesmo valor do  $R^2$  com menos épocas em comparação ao algoritmo GDM. Para todos os outros modelos testados o resultado pode não ter sido satisfatório devido aos ruídos inclusos na amostra, como é possível visualizar com três redes propostas, possivelmente elas acabaram

captando os ruídos inclusos nas amostras. Outro fato é devido ao número reduzido de amostras usadas para o treinamento das redes neurais.

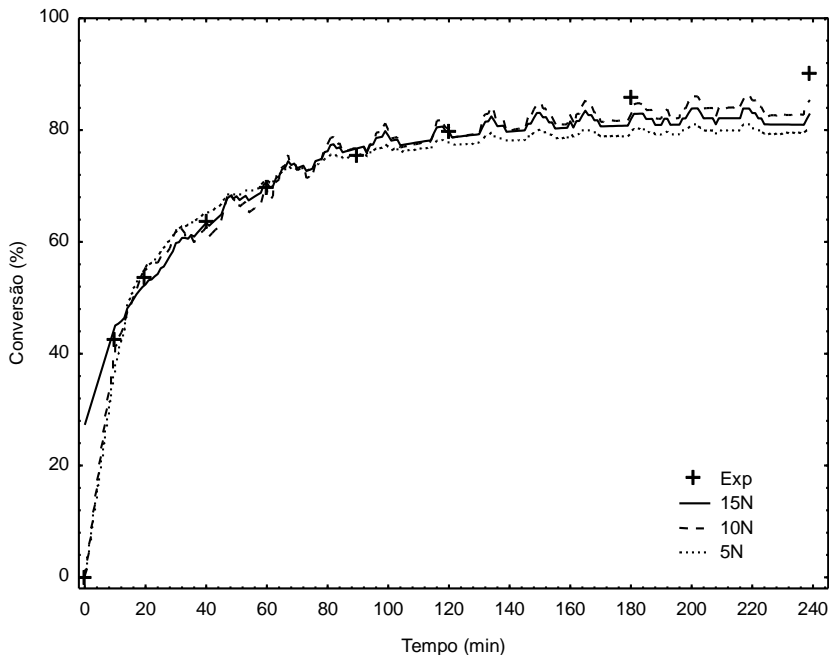
## 11.2. CONJUNTO 2.

A partir do conjunto 2, foi utilizado somente a rede cascadeforward com o algoritmo Levenberg-Marquardt para avaliar as redes neurais propostas, isto devido ao melhor resultado do conjunto 1 ter sido obtido com estetipo de rede neural. A Tabela 14 e Figura 27 mostram o desempenho das redes neurais para o conjunto 2.

Tabela 14 - Desempenho das redes neurais para o conjunto 2.

Rede Neural	N <sup>o</sup>		R <sup>2</sup>	
	neurônios	Algoritmo	treinamento	Épocas
	5	LM	0,9877	62
CascadeForward	10	LM	0,9919	318
	15	LM	0,9906	19

Figura 27 - Predição das redes neurais para os dados de teste do conjunto 2.



Observando a Tabela 14 e a Figura 27 é possível verificar que o melhor resultado para este conjunto experimental foi utilizando uma RN com 10 neurônios na camada interna. Os resultados apresentam maiores diferenças para as primeiras amostras (0, 10 e 20 minutos), talvez devido a ruídos que se encontravam na amostra a RN encontrou dificuldades em prever esse conjunto de amostras, uma vez que depois deste tempo reacional as RNs testadas conseguiram seguir a tendência do experimento.

### 11.3. CONJUNTO 3

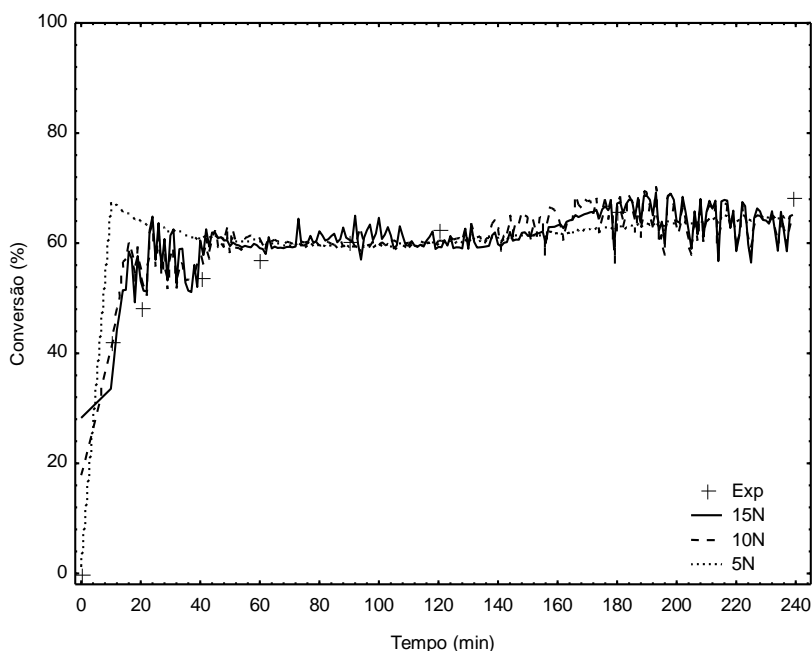
No conjunto 3, o conjunto de amostras para treinamento envolviam todas as amostras menos os experimentos 9 e 10 (Experimentos com perturbações) e para teste foi usada o conjunto experimental 2.

Na Tabela 15 e Figura 28 encontram-se os desempenhos para as redes neurais testadas.

Tabela 15 - Desempenho das redes neurais para o conjunto 3.

Rede Neural	N <sup>o</sup>		R <sup>2</sup>	
	neurônios	Algoritmo	treinamento	Épocas
CascadeForward	5	LM	0,9803	412
	10	LM	0,9898	1000
	15	LM	0,9889	1000

Figura 28 - Predição das redes neurais para os dados de teste do conjunto 3.



Observando a Tabela 15 e a Figura 28 é possível visualizar que a rede com 10 neurônios obteve uma melhor capacidade de prever os dados experimentais. Neste caso o comparativo fica mais fácil de visualizar devido às redes com 10 e 15 neurônios terem sido calculadas para as 1000 épocas previstas como critério de parada. É possível ver que ambas diferem basicamente nos 2 primeiros pontos experimentais (0 e 10 minutos), onde a rede com 10 neurônios consegue prever com menor erro quando comparada a de 15 neurônios. No restante do experimento é possível observar que as RNs com 10 e 15 neurônios

conseguem seguir a tendência do experimento com poucas diferenças em relação ao resultado experimental.

#### 11.4. CONJUNTO 4

Os conjuntos que se seguem, 4 e 5, são experimentos que foram testados com perturbações. Tais perturbações visam observar como a rede se comporta com situações adversas durante o experimento. Essas situações podem ser da ordem de alteração das características do polímero que está sendo produzido, como para problemas ou falhas na linha de produção.

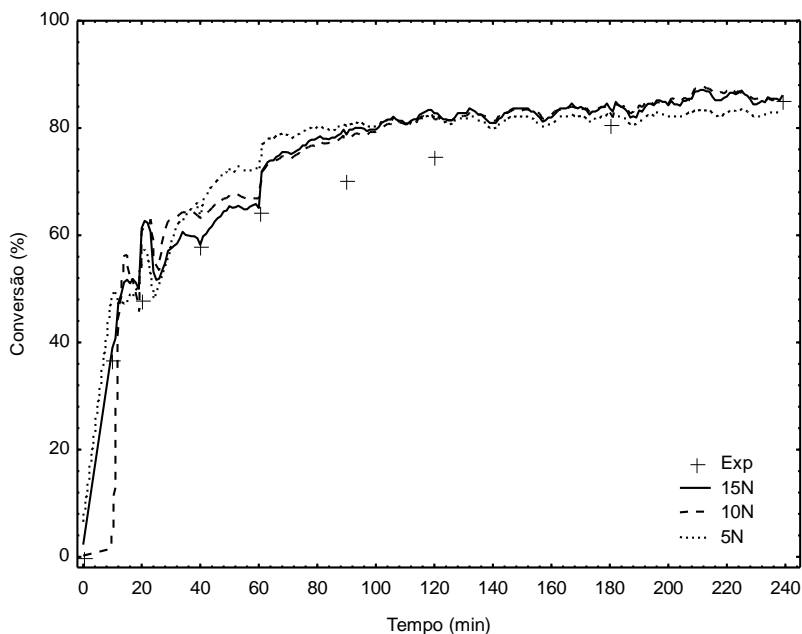
O conjunto 4 foi realizado o treino da RN para a predição de uma reação com uma perturbação proposta com a adição de agente oxidante aos 40 minutos de reação. A Tabela 16 e a Figura 29 mostram o desempenho das redes testadas.

Tabela 16 - Desempenho das redes neurais para o conjunto 4.

Rede Neural	N <sup>o</sup>		R <sup>2</sup>	
	neurônios	Algoritmo	treinamento	Épocas
	5	LM	0,9240	10
CascadeForward	10	LM	0,9692	111
	15	LM	0,9498	46



Figura 29 - Predição das redes neurais para os dados de teste do conjunto 4.



Observando a Tabela 16 e a Figura 29 é possível verificar que para este conjunto as redes neurais propostas encontraram dificuldades em prever com boa capacidade o conjunto experimental com a perturbação na concentração de agente oxidante. A rede que melhor conseguiu prever os dados experimentais foi a rede com 10 neurônios na camada interna. Outro importante fator a ser mencionado é que as RNs nos tempos entre 100 e 120 minutos não conseguiram uma maior aproximação dos dados experimentais, aqui talvez devido a ruídos contidos nas amostras de treinamento que acabam dificultando a predição por parte das RNs.

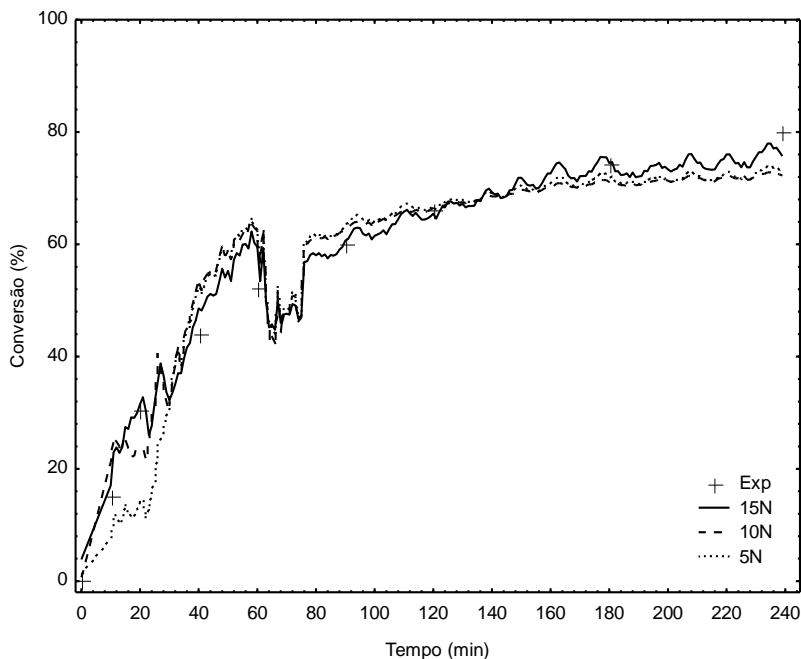
### 11.5. CONJUNTO 5

O conjunto 5 foi realizado o treino da RN para a predição de uma reação com uma perturbação no aumento da temperatura aos 40 minutos de reação. A Tabela 17 e a Figura 30 mostram o desempenho das redes testadas.

Tabela 17 - Desempenho das redes neurais para o conjunto 5.

Rede Neural	N <sup>o</sup>		R <sup>2</sup>	
	neurônios	Algoritmo	treinamento	Épocas
	5	LM	0,9730	447
CascadeForward	10	LM	0,9765	44
	15	LM	0,9892	131

Figura 30 - Predição das redes neurais para os dados de teste do conjunto 5.



Observando a Tabela 17 e a Figura 30 é possível verificar que a rede com 15 neurônios na camada interna foi capaz de melhor prever a reação com a perturbação na temperatura. É possível observar que quase todos os pontos com 15 neurônios passaram sobre a linha dos experimentos reais, mostrando a capacidade da rede neural em prever os dados experimentais com confiança.

De acordo com Goyal; Goyal (2011), as redes CFW são similares as redes FFW, mas elas incluem uma conexão de pesos da entrada de cada camada para suas sucessivas camadas. Enquanto uma rede FFW com duas camadas pode em potencial aprender virtualmente qualquer relação de entrada e saída, redes FFW com mais camadas podem aprender relações complexas mais rapidamente. As redes CFW tem um

modelo similar as FFW usando o algoritmo backpropagation para atualização dos pesos, a diferença é que cada camada de neurônios é ligada a camada anterior.

Os resultados obtidos com os conjuntos experimentais testados com as redes neurais neste capítulo indicam que é possível combinar medidas em linha de condutividade elétrica do meio reacional juntamente com as redes neurais para monitorar em linha a conversão da polimerização do pirrol. Porém, como a condutividade é afetada por vários fatores, existe a necessidade de conjuntos experimentais robustos que aumentam a capacidade de predição das redes neurais propostas.

## 12. CONCLUSÕES

Dados experimentais neste capítulo foram usados para verificar a possibilidade de treinar modelos de redes neurais (feed-forward e cascade-forward) para prever a conversão da polimerização do pirrol baseado em medidas de condutividade elétrica em linha. Para isto, as entradas para o treinamento da rede neural foram: condutividade elétrica, temperatura de reação, concentração de agente oxidante e pirrol. Como algoritmos de otimização foram utilizados Levenberg-Marquardt e Gradiente Descendente com termo momentum. Os desempenhos das redes neurais foram comparados, mostrando boa correlação dos dados experimentais com os dados preditos pelas redes neurais. As redes cascade-forward usando o algoritmo Levenberg-Marquardt foram capazes de representar de maneira correta quase que toda a conversão. Os resultados obtidos neste capítulo indicam que é possível combinar medidas em linha de condutividade elétrica com modelos de redes neurais para o monitoramento em linha durante as polimerizações do pirrol.

## REFERÊNCIAS

ANANTAWARASKUL, S.; TOUNGSETWUT, M.; PINYAPONG, R. Determination of Operating Conditions of Ethylene/1-Octene Copolymerization Using Artificial Neural Network (ANN). *Macromolecular Symposia*, v. 264, n. 1, p. 157–162, 2008.

CYBENKO, G. Approximation by Superpositions of a Sigmoidal Function. *Mathematics of Control, Signals, and Systems*, v. 2, p. 303–314, 1989.

DEMUTH, H. **Neural Network Toolbox**. Sétima ed. Natick, MA, 2002.

DIAS, H. V. R.; FIANCHINI, M.; RAJAPAKSE, R. M. G. Greener method for high-quality polypyrrole. **Polymer**, v. 47, n. 21, p. 7349–7354, 2006.

EUFINGER, S.; OOIJ, W. J. VAN; RIDGWAY, T. H. DC plasma-polymerization of pyrrole: Comparison of films formed on anode and cathode. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 61, n. 9, p. 1503–1514, 1996.

FONSECA, G. E.; DUBÉ, M. A.; PENLIDIS, A. A Critical Overview of Sensors for Monitoring Polymerizations. **Macromolecular Reaction Engineering**, v. 3, n. 7, p. 327–373, 2009.

GATTU, G.; ZAFIRIOU, E. A methodology for on-line setpoint modification for batch reactor control in the presence of modeling error. **Chemical Engineering Journal**, v. 75, p. 21–29, 1999.

GOYAL, S.; GOYAL, G. K. Cascade and Feedforward Backpropagation Artificial Neural Network Models For Prediction of Sensory Quality of Instant Coffee Flavoured Sterilized Drink. , v. 2, n. 6, p. 78–82, 2011.

HSU, F.-H.; WU, T.-M. In situ synthesis and characterization of conductive polypyrrole/graphene composites with improved solubility and conductivity. **Synthetic Metals**, v. 162, n. 7-8, p. 682–687, 2012.

KADLEC, P.; GABRYS, B.; STRANDT, S. Data-driven Soft Sensors in the process industry. **Computers & Chemical Engineering**, v. 33, n. 4, p. 795–814, 2009.

MACDIARMID, A. G. Polyaniline and polypyrrole: Where are we headed? **Synthetic Metals**, v. 84, n. 1-3, p. 27–34, 1997.

MACHADO, F.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C. Uma Revisão Sobre os Processos de Polimerização em Suspensão. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, p. 166–179, 2007.

MAIA, D. J.; PAOLI, M. A. DE; ALVES, O. L. Síntese de Polímeros Condutores em Matrizes Sólidas Hospedeiras. **Química Nova**, v. 23, n. 2, p. 204 – 215, 2000.

OMASTOVÁ, M.; TRCHOVÁ, M.; KOVÁROVÁ, J.; STEJSKAL, J. Synthesis and structural study of polypyrroles prepared in the presence of surfactants. **Synthetic Metals**, v. 138, n. 138, p. 447–455, 2003.

PLANCHE, M. F.; THIÉBLEMONT, J. C.; MAZARS, N.; BIDAN, G. Kinetic study of pyrrole polymerization with iron (III) Chloride in Water. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 52, p. 1867–1877, 1994.

PRON, A.; RANNOU, P. Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors. **Progress in Polymer Science**, v. 27, p. 135–190, 2002.

ROJAS, R. **Neural Networks: A Systematic Introduction**. 1 edition ed. Berlin: Springer, 1996.

SKOTHEIM, J. R. R. **Conjugated polymers: theory, synthesis, properties, and characterization**. Third Edit ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 2006.

SRESUNGSUWAN, N.; HANSUPALAK, N. Prediction of mechanical properties of compatibilized styrene/natural-rubber blend by using reaction conditions: Central composite design vs. artificial neural networks. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 127, n. 1, p. 356–365, 2013.

WALLACE, G. G.; SPINKS, G. M.; KANE-MAGUIRE, L. A. P.; TEASDALE, P. R. **CONDUCTIVE ELECTROACTIVE POLYMERS - Intelligent Polymer Systems**. 3rd ed. Boca Raton, FL, 2009.

ZHANG, Z.; FRIEDRICH, K. Artificial neural networks applied to polymer composites: a review. **Composites Science and Technology**, v. 63, n. 14, p. 2029–2044, 2003.



## **CAPÍTULO 5 - FILTRODINÂMICA: TRANSMISSÃO DOS SINAIS DE PRESSÃO DO FILTRO DEPENDENTES DO TEMPO PARA DETECÇÃO PRECOCE E MONITORAMENTO DE PARTÍCULAS DURANTE PROCESSOS QUÍMICOS**

### **13. INTRODUÇÃO**

Partículas indesejáveis aparecem com frequência na indústria química. O problema se estende a outras áreas de produção, como a biotecnologia, produtos farmacêuticos, agroindústrias, além dos setores de produtos naturais. Geralmente, as condições de processo que levam a formação das partículas são desconhecidas (KIPARISSIDES, 2006; ALB; REED, 2010; MUELLER et al., 2011). Exemplos incluem a formação de micro géis em polimerizações em batelada e semi-batelada (ex. Acrilatos e estirenos) e emulsão inversa (ex. Acrilamidas, aminas), na produção em reatores contínuos de borrachas sintéticas, sal e outros micro cristais em elevadas temperaturas de reações de polisulfonato, na produção “fina” quando polissacarídeos são extraídos de produtos naturais, e agregados a proteínas terapêuticas em biorreatores.

As técnicas usadas para análise de partículas incluem espalhamento de luz, espectroscopia de infravermelho próximo (SILVA et al., 2011), turbidimetria (ELSAYED; CEVC, 2011), métodos de imagem diretos, além do uso de modelos matemáticos (MUELLER et al., 2010). Métodos não ópticos incluem, vazões (WANG; LUO, 2012), pressão (MOHAMMADI et al., 2011), temperatura (DIETRICH et al., 2010), viscosidade (RONDON et al., 2012), e sensores de pH (FICARA et al., 2007).

#### **13.1. A IDEIA DA FILTRODINÂMICA**

Este trabalho introduz a “Filtrodinâmica”, um método econômico, não óptico para caracterização e detecção de partículas. Este trabalho começa com alguns modelos analíticos simples para sinais de pressão dependentes do tempo em diferentes cenários de filtro/partícula, construção da instrumentação para os experimentos de filtrodinâmica, teste de diferentes tipos de filtro e a realização de experimentos para testar diferentes modelos de filtrodinâmica e suas respectivas respostas. Trabalhos adicionais irão envolver desde filtros, misturas de partículas, novos refinados modelos e procedimentos de análise, o uso de partículas não ideais, e a abertura de outros tipos de aplicações para a detecção de partículas. Um objetivo prático especialmente importante para

a técnica da filtrodinâmica é a detecção precoce das populações de partículas. Desde a origem, estas populações são muitas vezes desconhecidas, a determinação precoce irá proporcionar uma ferramenta para a correlação da reação e outras condições presentes quando as partículas aparecerem pela primeira vez.

É sabido que quando as partículas passam através de filtros estas partículas ficam retidas e como consequência, conduzem a um aumento na pressão do filtro. A noção por trás da filtrodinâmica é a quantificação de tal comportamento e aplicá-la a problemas práticos, como a detecção precoce de partículas durante os processos, como uma ferramenta preditiva para ambos os processos, para o funcionamento dos processos e para equipamentos analíticos, os quais podem ser afetados por partículas.

A motivação para o desenvolvimento da técnica de filtrodinâmica é a ideia de um sistema micro fluido simples e barato que pode ser adaptado sem grandes dificuldades em reatores de escala industrial. Onde existe a grande vantagem em termos de economia e simplicidade, a natureza de aproximação é somente semi-quantitativa e pode envolver um número de variáveis estocásticas e suas respostas. Assim, o desenvolvimento do método será implantado com cautela e em grandes expectativas para o monitoramento preciso das populações de partículas e sua evolução durante o tempo.

### **13.2. MODELAGEM FILTRODINÂMICA**

É possível encontrar na literatura diversos trabalhos referentes à modelagem de sistemas de filtração. Muitas revisões e artigos específicos existem (BOLTON et al., 2006; ZAMANI; MAINI, 2009), muito do que há na literatura é específico de cada indústria, tratamento de águas, biofiltração, membranas, etc.

Pode ser útil considerar o sistema filtrodinâmico como um sistema elétrico passivo constituído de diversos resistores em qualquer tipo de combinação em série ou paralelo desejada, alimentado tanto por voltagem constante ou uma fonte de corrente. Os filtros correspondem às resistências variáveis, cuja resistência aumenta progressivamente à medida que as partículas aderem aos filtros. Uma fonte de corrente constante corresponde a uma bomba, por exemplo, uma bomba de cromatografia líquida que proporciona uma taxa de vazão constante, mesmo que a pressão oposta (o análogo de tensão) nele se acumula. Inversamente, uma bomba que mantém uma pressão constante, por exemplo, na saída de um reator sob pressão constante, irá entregar vazão



menor enquanto a resistência da rede aumenta. Outras bombas podem ter vazões e pressões que variam simultaneamente. Sensores de transferência de pressão filtro são o equivalente a voltímetros que medem quedas de tensão através de resistores, enquanto que sensores de vazão são equivalentes a amperímetros que medem a vazão de corrente através de resistores. Na prática, os sensores de pressão são geralmente mais baratos do que os sensores micro fluido.

Existem diversas possibilidades de modelos para descrever as interações de partículas específicas com tipos particulares de filtros. Um limite é um filtro 2D, como uma membrana, a qual possui uma área superficial inicial  $A_0$  coberta com  $M_0$  poros iniciais que progressivamente tornam-se bloqueados com o acúmulo de partículas sobre eles. A perda de poros leva a um incremento na pressão. Outro caminho de tratar o mesmo sistema seria considerar o acúmulo ou efeito “torta” no filtro, no qual as partículas que chegam aos poros da superfície não bloqueiam completamente o filtro, mas as camadas da superfície do filtro irão ser preenchidas o que conseqüentemente levará ao aumento de pressão do sistema. Ainda outro modelo seria admitir a natureza 3D de filtros de membrana, mesmo no caso em que é necessária para cobrir o volume de poro disponível. Este último leva naturalmente a filtros 3D, que são bastante comuns e incluem leitos recheados, filtros tubulares, filtros de fibra de vidro, etc. O ponto principal é que o modelo a ser usado irá depender do modo de conexão do filtro com determinadas partículas.

### 13.2.1. Característica do modelo de carregamento

O primeiro modelo descrito faz a generalização dada por uma combinação partícula/filtro que possui uma capacidade de carregamento  $L_c$ . Operacionalmente  $L_c$  é o número total de partículas que o filtro pode prender até chegar a uma pressão  $P_c$ ; Ex., pressão nominal do filtro ou a fração.  $L(t)$  é a capacidade remanescente em  $t > 0$ . O modelo assume que a pressão aumenta quando  $L(t)$  diminui de acordo com a Equação 12:

$$P(t) = P_o \frac{L_c}{L(t)} \quad (12)$$

Onde  $P_o$  é a pressão através de uma membrana nova a uma determinada vazão  $Q$ . É possível a priori que  $L_c$  possa depender da vazão e da concentração de partículas como estes podem influenciar da

maneira que as partículas são presas e sua própria porosidade (Ex. uma “torta” de partículas empacotadas em um filtro). Evidências deste tipo de comportamento foram encontradas em “regimes lineares de operação” determinadas nos experimentos abaixo.

Sendo  $\varepsilon$  a capacidade de carregamento perdida quando a partícula é presa ao filtro. Então  $\varepsilon$  é o parâmetro mais importante caracterizando um dado sistema de partícula/filtro.  $\varepsilon = \varepsilon(L(t))$  pode possivelmente variar conforme o número de partículas presas e aumentar com o tempo.  $L(t)$  pode ser encontrado a partir da Equação 13:

$$\frac{dL}{dt} = -\varepsilon(t)n(t)Q(t) \quad (13)$$

Onde  $n(t)$  é a concentração de partículas (partículas  $\text{cm}^{-3}$ ) e  $Q(t)$  é a vazão ( $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ ), ambos podem ser dependes do tempo.

Se  $\varepsilon$  é independente de  $L$ , mas não necessariamente constante,  $L(t)$  será da forma conforme a Equação 14:

$$L(t) = L_c - \int_0^t \varepsilon(t')n(t')Q(t')dt' \quad (14)$$

Uma representação conveniente para  $P(t)$  é o seu recíproco. Pela Equação 12 e 14:

$$\frac{P_o}{P(t)} = 1 - \frac{1}{L_c} \int_0^t \varepsilon(t')n(t')Q(t')dt' \quad (15)$$

Isto tem consequente importância imediata, se  $n$  e  $Q$  são constantes e  $\varepsilon(t)$  é independente de  $n$  e  $Q$  então,  $1/P(t)$  será linear para  $n$  e  $Q$ , não importando a dependência da forma de  $\varepsilon$ , conforme a Equação 16:

$$\frac{P_o}{P(t)} = 1 - \frac{nQ}{L_c} \int_0^t \varepsilon(t')dt' = 1 - nQF(t) \quad (16)$$

Além disto, a Equação 16 implica em uma função universal dada pela Equação 17:

$$F(t) = \frac{1}{L_c} \int_0^t \varepsilon(t')dt' \quad (17)$$

A qual pode ser calculada a partir dos dados de pressão pela Equação 18:

$$F(t) = \frac{\left(1 - \frac{P_o}{P(t)}\right)}{nQ} \quad (18)$$

Se um idêntico  $F(t)$  existe para vários  $n$  e  $Q$  é experimentalmente testável.

O modelo agora depende das formas funcionais de  $\varepsilon$ ,  $n$ ,  $Q$ . Alguns casos são considerados.

Caso 1:  $\varepsilon$ ,  $n$   $Q$  são constantes. Neste caso observemos a Equação 19:

$$\frac{P_o}{P(t)} = 1 - \frac{\varepsilon n Q t}{L_{max}}, 0 \leq t < t_{max} = \frac{L_{max}}{nQ} \quad (19)$$

A equação 18 se aplica neste caso e  $F(t)$  existirá.  $L_{max}$  = capacidade máxima de carregamento.

Caso 2:  $n$  aumenta linearmente com o tempo a partir do valor inicial  $n_o$ ,  $n = \beta t$ , Exemplo, a densidade das partículas do reator aumenta ( $\beta > 0$ ) ou diminui ( $\beta < 0$ ).  $\varepsilon$ ,  $Q$  são constantes.

Isto fornece a Equação 20:

$$\frac{P_o}{P(t)} = 1 - \frac{\varepsilon Q}{L_{max}} \left( n_o t + \frac{\beta t^2}{2} \right), \frac{P_o}{P(t)} > 0 \quad (20)$$

Desde que  $n \neq$  constante a Equação 18 não se aplica.

Caso 3:  $dL/dt$  depende de  $L$ ; Exemplo, as partículas inicialmente aderidas ao filtro são mais eficientes para reduzir a capacidade de carregamento e as partículas subsequentes removem com sucesso a menor capacidade de carregamento de cada partícula aderida; Exemplo  $\varepsilon(t) = \alpha L$ , de acordo com a Equação 21:

$$\frac{dL}{dt} = -\alpha n Q L \quad (21)$$

A Equação 18 não se aplica a nenhum dos cenários do caso 3.

Caso 3-1:  $n$ ,  $Q$  constantes. Isto resulta na Equação 22:

$$\frac{P_o}{P(t)} = e^{-\alpha n Q t} \quad (22)$$

O fator  $anQ$  é linear para  $n$  e  $Q$  mas a Equação 18 não se aplica nesse caso porque a função universal  $F(t)$  não resulta da Equação 22.

Caso 3-2:  $n = n_0 + \beta t$ ,  $Q = \text{constante}$ .

Isto resulta em um produto das formas exponencial e gaussiana de acordo com a Equação 23:

$$\frac{P_0}{P(t)} = \exp\left(\frac{-\alpha Q \beta t^2}{2}\right) \exp(-\alpha Q n_0 t) \quad (23)$$

Caso 3-3:  $n = n_0 e^{-\beta t}$ ,  $Q = \text{constante}$

A Equação 13 permite uma forma exponencial, conforme a Equação 24:

$$\frac{P_0}{P(t)} = \exp\left[\frac{-\alpha Q n_0 (1 - e^{-\beta t})}{\beta}\right] \quad (24)$$

Isto recupera a Equação 22 para  $\beta = 0$ . Este caso é encontrado nos dados abaixo.

Casos 1-3, e muitos outros não considerados, podem resultar em casos não-lineares de  $1/P(t)$  versus  $t$ . Em determinados casos, experimentos com diferentes  $n$  fixos podem distinguir do Caso 1 para outros cenários desde que a Equação 18 mantenha-se no caso 1, mas não para casos onde  $\varepsilon$  é uma função de  $n$ ,  $Q$ , ou  $L$ .

### 13.2.2. Balística da colisão de partículas com filtros

A situação é representada como um feixe incidente de partículas num alvo (filtro). As partículas são arrastadas numa corrente líquida em fluxo laminar (água nos experimentos); o número de Reynolds para os parâmetros de fluxo tubulares é de cerca de 5, muito abaixo da turbulência. A velocidade das partículas são na ordem de  $1 \text{ cm/s}^{-1}$ . Quando as partículas atingem a membrana a uma velocidade  $v$ , elas podem colidir de uma forma totalmente elástica para completamente inelástica em qualquer lugar. Cálculos usando as forças viscosas correspondentes aos cenários indicados neste trabalho indicam que esferas de  $2 \text{ }\mu\text{m}$  somente irão ricochetear próximo de  $1,5 \text{ }\mu\text{m}$  da superfície da membrana em uma colisão completamente elástica, e, portanto, não têm quase nenhum 'salto' antes de se estabelecer na superfície do filtro. Desta forma, as partículas podem ser pensadas na idéia de que elas fixam-se na superfície da membrana assim que elas atingem-na, mesmo em colisões elásticas.

## 14. MATERIAIS E MÉTODOS

### 14.1. PARTÍCULAS E FILTROS

Como este trabalho foi a primeira tentativa de avaliar o potencial de utilidade da filtrodinâmica, partículas “ideais” de esferas de látex foram usadas, juntamente com vários filtros de membrana poliméricos e filtros de poros metálicos. Inicialmente, filtros nucleoporo foram escolhidos como modelo ideal de filtro porque eles possuem tamanho de poros definidos. Embora, estes filtros foram incapazes de suportar pressões acima de algumas dezenas de milibares antes do rompimento, e assim foram abandonados. PTFE, éster celulose mistos, fibra de vidro e filtros metálicos foram todos robustos e poderiam suportar vários bar de pressão. Os filtros membrana de PTFE e éster celulose geralmente estouraram, porém, após uma pressão suficiente para tal fato. Todo este trabalho foi desenvolvido com filtros em regimes de pressão sem rompimento.

Três filtros foram escolhidos para filtrar as soluções de látex descritas abaixo. Um filtro PTFE com tamanho nominal de poro de 0,45  $\mu\text{m}$ , diâmetro de 4 mm e espessura de aproximadamente 35  $\mu\text{m}$  da marca Millipore, Millex-LH, foi usado como meio para filtração das partículas de látex de 2  $\mu\text{m}$ , um filtro PTFE com tamanho nominal de poro de 5,0  $\mu\text{m}$ , diâmetro de 13 mm, e espessura de 35  $\mu\text{m}$  da marca Whatman™ Cat No 6784-1350, foi usado para filtrar as partículas de látex de 12  $\mu\text{m}$  e um filtro PCTFE com tamanho de poro de 0,5  $\mu\text{m}$  e diâmetro de 4,95 mm da marca Upchurch Scientific, foi usado para filtrar as partículas de 2  $\mu\text{m}$  a fim de verificar as diferenças entre os filtros. Os filtros eram sempre trocados a cada novo experimento.

Os experimentos foram realizados utilizando 2 tipos de esferas de látex, Duke Scientific Corporation, esfera de látex modelo 5200A (diâmetro nominal de 2  $\mu\text{m}$ , concentração de sólidos de 10%) e esfera de látex modelo 4212A (diâmetro nominal de 12  $\mu\text{m}$ , concentração de sólidos de 0,2%). As esferas de 2  $\mu\text{m}$  possuem as seguintes características: gravidade específica = 1,05,  $4,4 \times 10^{-12}$  g/esfera,  $2,27 \times 10^{10}$  esferas/cm<sup>3</sup> da solução estoque. Para um filtro de diâmetro de 4 mm, ignorando hipóteses sobre geometria dos poros dentro da superfície, cerca de  $4 \times 10^6$  esferas cobririam a superfície. Para cobrir a membrana, ignorando o volume da própria membrana seriam necessárias  $8 \times 10^7$  esferas. A concentração das esferas usadas foi na faixa de  $2,27 \times 10^5$  até  $6,8 \times 10^7$  esferas/cm<sup>3</sup>. O número total de esferas em 25 mL usadas no looping de injeção variou de  $5,6 \times 10^6$  –  $2 \times 10^9$ , ou seja, bem abaixo do

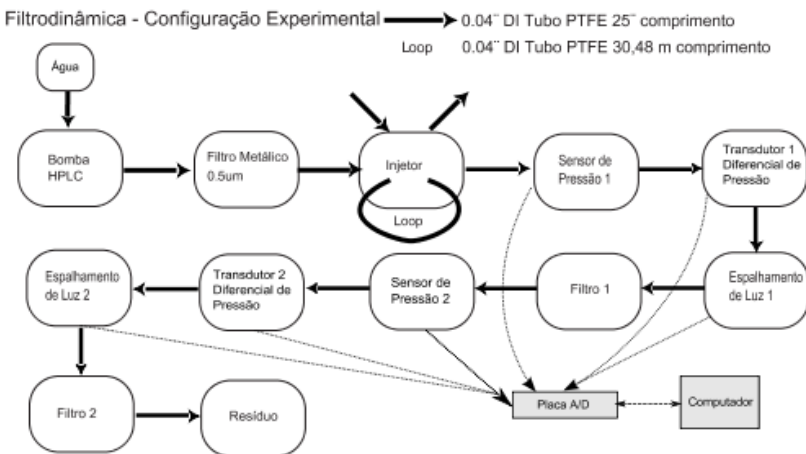
aceito para a saturação do filtro de 0,45  $\mu\text{m}$  de tamanho nominal, 4mm de diâmetro e espessura de aproximadamente 35  $\mu\text{m}$ , o qual foi usado na grande maioria dos experimentos. As partículas foram diluídas nas concentrações desejadas com água deionizada. Conversão entre as soluções de esferas preparadas em  $c$  (gramas de esferas  $\text{cm}^{-3}$ ) é convertido no número da densidade usada no modelo via a Equação 25:

$$n(\text{esferas } \text{cm}^{-3}) = 2,27 \times 10^{11} c (\text{g de esferas } \text{cm}^{-3}) \quad (25)$$

## 14.2. INSTRUMENTAÇÃO FILTRODINÂMICA

Na Figura 31 é ilustrado um esquema experimental da Filtrodinâmica.

Figura 31 - Esquema da Filtrodinâmica.



A instrumentação experimental filtrodinâmica consiste em uma bomba HPLC de pistão duplo (Shimadzu, modelo LC-10AD) com capacidade de vazão de 0,001 - 9,999 mL/min. Esta bomba foi usada para bombear a solução das partículas diluídas para o sistema. Um loop com volume de injeção de 25  $\text{cm}^3$  foi usado para que um volume conhecido da solução de partículas transpôs-se através dos filtros em cada experimento e atingisse um platô constante para a concentração de partículas entre o início e o fim do pulso no loop. Esta técnica também impede o bombeamento da solução de partículas diretamente através da

bombas, conseqüentemente, previne que partículas danifiquem válvulas e outras importantes partes de tubulações que podem comprometer o equipamento e experimentos.

Duas células padrão de espalhamento de luz estático 90° foram usadas no sistema experimental para o monitoramento do “bulk” da concentração de partículas. Os espalhamentos são de Nylon 66 e foi utilizado um laser de diodo polarizado no comprimento de 660 nm com luz incidente e uma placa de fotodiodo para detecção da Brookhaven Instruments. Como as partículas fluem através da célula de espalhamento a intensidade SLS (*simultaneous light scattering*) pode ser medida e correlacionada com a concentração conhecida. A primeira célula de espalhamento vem do looping de injeção das partículas e foi utilizada para mensurar o perfil completo da concentração das partículas antes de qualquer filtração, enquanto que o segundo detector de espalhamento de luz foi usado para mensurar a eficiência da retenção das partículas por parte do filtro.

Dois transdutores de pressão diferencial (Valydine DP15-36 e DP15-32) conectados através de um capilar no qual a solução flui em série através dos filtros e dos detectores de espalhamento de luz foram usados como sensores de vazão. Destes, cada um possui uma rede “T” conectando ao final do capilar aos dois lados de cada sensor. A finalidade era mensurar a vazão  $Q$  (cm<sup>3</sup>/s) através de um capilar de acordo com o fluxo de Poiseuille resolvendo a equação de Navier-Stokes.

$$Q = \frac{\pi R^4 \Delta P}{8L\eta} \quad (26)$$

Onde  $Q$  é a vazão da solução em (cm<sup>3</sup>/s) através do capilar de raio  $R$ . Sobre o comprimento  $L$  existe uma queda de pressão  $\Delta P$ . Neste trabalho a viscosidade das soluções de teste foi composta majoritariamente por água, uma vez que as soluções de látex eram bem diluídas e não contribuíram para a viscosidade total do sistema,  $\Delta P \propto Q$ .

Dois transdutores de pressão em linha (Ashcroft Type G1 e SMS modelo PSE 560-01) foram usados para monitorar o aumento de pressão no sistema através da captura das partículas pelos filtros. Uma placa de aquisição de dados A/D (Measurement Computing modelo USB-1616FS) juntamente com o software TracerDaq foi utilizado durante os experimentos para coletar e armazenar os dados de tensão gerados.

Considerações especiais foram feitas para ligar o fluxo inicial dos filtros com a área transversal dos filtros para a distribuição de partículas uniformes sobre a superfície.

Foi confirmado que  $\Delta P$  é diretamente proporcional a  $Q$  para o fluxo de água pura sem histereses quando aumentando e diminuindo  $Q$ .

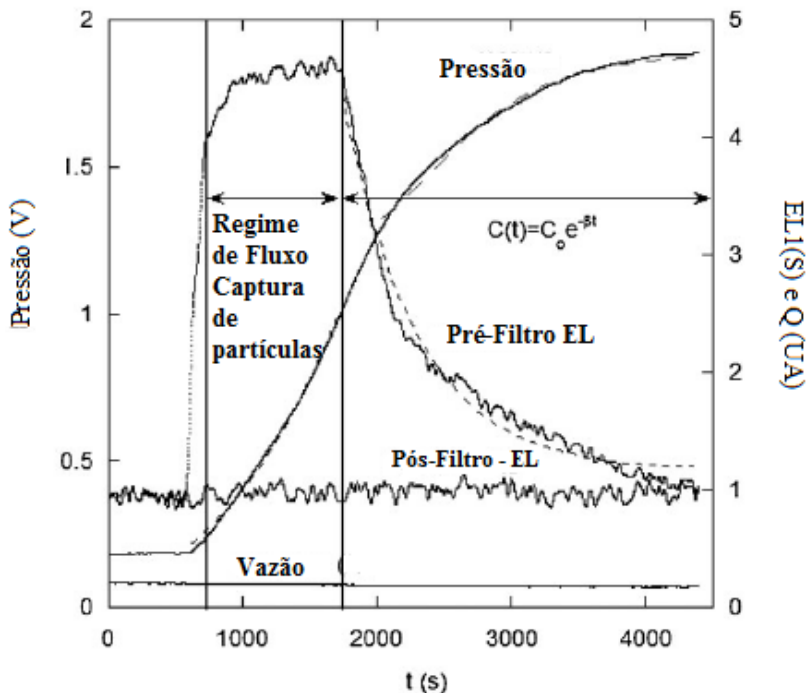
## 15. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 32 é mostrado um dado típico básico para um experimento filtrodinâmico. Este envolve uma solução de partículas de 2  $\mu\text{m}$  em uma concentração de  $10^{-4} \text{g/cm}^3$ , vazão  $Q = 0,8 \text{ mL/min}$  através de um filtro PTFE, tamanho de poro de  $0,45 \mu\text{m}$  e diâmetro de 4 mm. Os primeiros 600s mostram a linha base do sensor de pressão, vazão, e os espalhamentos de luz antes e depois dos filtros, espalhamento 1 e 2, respectivamente. Aos 600s o loop de 25 mL foi acionado, através da válvula de injeção das partículas. O espalhamento de luz 1, cujo sinal é proporcional a concentração das esferas de látex, mostra uma subida abrupta quando as esferas entram na corrente. Embora o aumento não seja completamente quadrado, é bem aproximado por uma subida íngreme, seguido de um platô razoavelmente constante e duradouro aos 1.700s, seguido por um decaimento, aproximadamente exponencial, que durou cerca de 2.000s. O espalhamento 2 não mostrou mudanças no sinal durante o experimento, indicando que o filtro bloqueou com eficiência as partículas que foram injetadas no loop. Além disso, a vazão do primeiro transdutor de pressão mostra que a taxa de vazão é constante e não é afetada pela retenção das partículas no filtro.

A parte mais interessante da Figura 32 é a dependência do sinal de pressão em relação ao tempo. No regime de captura das partículas os dados se adaptam bem a Equação 12, de acordo com o Caso 3-1. Espalhamento de luz, proporcional a  $C$ , é bem ajustado por uma exponencial em queda após os 1.750 s, adquirindo assim o caso 3-3, cenário exponencial para pressão, de acordo com a Equação 13. A Figura 32 dá um suporte imediato para os modelos iniciais.



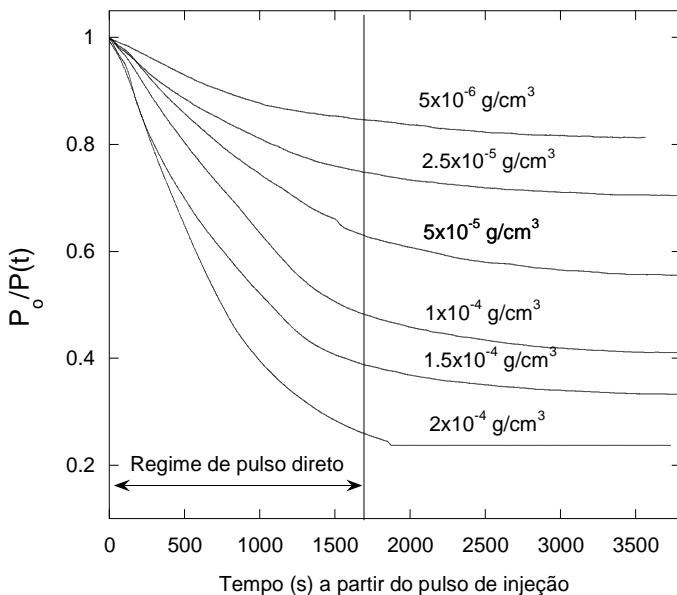
Figura 32 - Dados filtrodinâmicos, incluindo ajuste para os sinais de pressão da Equação 12 e 13.



### 15.1.EFEITO DA VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ESFERAS COM A VAZÃO CONSTANTE. C VARIANDO DE $2,5 \times 10^{-6}$ ATÉ $3,5 \times 10^{-4} \text{ G CM}^{-3}$ . $Q = 0,8 \text{ ML MIN}^{-1}$ .

Na Figura 33 é mostrado  $P_0/P(t)$  versus tempo em diferentes concentrações de esfera, para um filtro PTFE de  $0,45 \mu\text{m}$ , 4 mm a uma vazão  $Q=0,8 \text{ mL/min}$ . A porção do gráfico nomeada de “regime de pulso direto” corresponde ao período experimental quando a passagem das esferas através dos detectores é constante, como exemplificado no platô da Figura 32. Esses dados no regime de pulso direto se encaixam bem por decaimento exponencial. A linha horizontal para a solução de  $2 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^3$  após o regime de pulso direto indica saturação do sinal de pressão (saída de 5V, correspondem a 4 bar de pressão).

Figura 33 -  $P_0/P(t)$  para diferentes concentrações de esferas,  $Q = 0,8 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ .



Na Figura 34 são apresentadas taxas de pressão aumentando para os dados de  $Q = 0,8 \text{ mL min}^{-1}$ , como mostrados na Figura 33; as taxas para a faixa inicial linear de  $1/P(t)$  e as taxas exponenciais para todo o regime de pulso. Ambas as taxas tem uma faixa acima da qual  $1/P(t)$  *versus*  $t$  é linear. A taxa exponencial é linear *versus* a concentração de esferas sobre uma faixa um pouco além daquela que as curvas lineares se ajustam.

Importante, se a Equação 18 é aplicada para estes dados uma função universal  $F(t)$  não é encontrada. Isto implica que o Caso 1 não ajusta e o Caso 3-1 é a melhor descrição. De acordo com a Equação 22 as taxas exponenciais e o tempo inicial linear são iguais desde que obedeça a Equação 27:

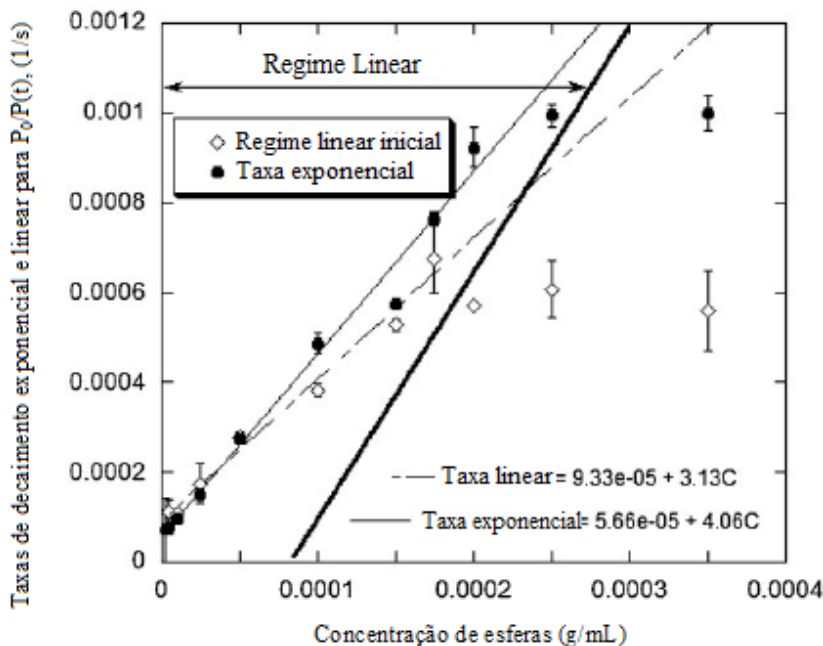
$$\frac{P_0}{P(t)} = e^{-anQt} \cong 1 - anQt, anQt \ll 1 \quad (27)$$

Na Figura 34 observou-se que o sistema responde bem a baixas concentrações, porém para duas faixas ele acaba divergindo.

Ambos os métodos mostram suas respectivas taxas tornando-se independentes da concentração de esferas quando elas começam a

aumentar. Dentro deste modelo isto implica que  $\alpha$  diminui com  $n$  sobre o regime linear; Exemplo, elevadas concentrações de partículas são menos eficientes para remover a capacidade de carregamento, talvez devido a baixa capacidade de empacotamento das mesmas quando colidem com o filtro.

Figura 34 - Taxas lineares e exponenciais para  $Q=0,8 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  em diferentes concentrações de esferas.

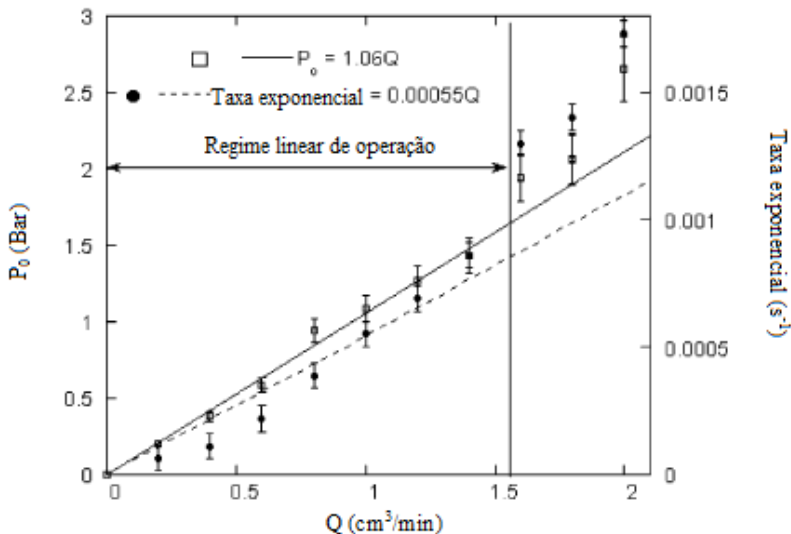


## 15.2. EFEITO DA VAZÃO $Q$ QUANDO A CONCENTRAÇÃO DAS ESFERAS É MANTIDA CONSTANTE.

Esferas de  $2 \mu\text{m}$  com uma variação na vazão entre  $0,2 \text{ mL/min}$  até  $2 \text{ mL/min}$ , com variações de  $0,2 \text{ mL/min}$ , com concentração de  $1 \times 10^{-4} \text{ g cm}^{-3}$  foram usadas. O eixo da esquerda é a linha de pressão base  $P_0$ , correspondente a vazão de água, antes dos  $25 \text{ mL}$  da solução com as esferas serem injetadas no sistema. Quase toda a faixa da vazão é linear exceto para altas taxas. Uma exponencial novamente se ajusta bem e as taxas para  $P_0/P(t)$  mostram no eixo da direita da Figura 35. Novamente, nenhuma função  $F(t)$  pela Equação 18 é encontrada, então o Caso 1 não se aplica, dando suporte para o Caso 3-1 (Equações 21 e 22). As taxas

são lineares na faixa de operação medida por  $P_0$ . Como para  $P_0$ , estas taxas se tornam não lineares acima de 1,5 mL/min. A curvatura acima da taxa de pressão com a vazão  $Q$  pode estar relacionada com as esferas sendo empacotadas no interior dos poros do filtro com mais força em taxas de vazão mais altas, havendo menos espaços livres e aumento de pressão.

Figura 35 - Efeito de diferentes vazões para uma determinada concentração.



### 15.3. DETERMINAÇÃO DE $\alpha$ E CARREGAMENTO EXPONENCIAL ( $T_{1/2}$ )

De acordo com a Equação 22 estas taxas exponenciais  $Re$ , devem ser:

$$Re = \alpha n Q \quad (28)$$

A Equação 28 permite seguir a relação entre a vazão fixa e a concentração nos experimentos e suas respectivas curvas:

$$\frac{dRe/dn|Q=const}{dRe/dQ|n=const} = \frac{Q}{n} \quad (29)$$

Para os dados aqui:

$$\frac{dR/dc|_{Q=const}}{dR/dQ|_{n=const}} = 125 e \frac{Q}{c} = 133 \quad (30)$$

Estes números estão de acordo e em conjunto com as deduções sobre a falta da função  $F(t)$ , são auto-consistentes da evidência do caso 3-1. Além disto, convertendo  $c$  para  $n$  na Equação 28 através da Equação 25 permite dimensionalizar  $\alpha$ :

$$\alpha = 1,45 \times 10^{-9} \quad (31)$$

$1/\alpha = 6,9 \times 10^8$  representa o número de partículas presas por um aumento no dobro da pressão. Isto corresponde a aproximadamente 170 camadas de esferas, ou uma camada de aproximadamente 300  $\mu\text{m}$ .

A pode ser usado para definir as características de carregamento  $L_c$ , de um par partícula/filtro, pela seguinte Equação:

$$L_c \equiv \frac{1}{\alpha} \quad (32)$$

No design da filtrodinâmica a característica específica de carregamento  $[L_c]$  pode ser utilizada:

$$[L_c] \equiv \frac{L_c}{A_{\text{filtro}}} \quad (33)$$

Onde  $A_{\text{filtro}}$  é a área total do filtro. Para um  $D = 4$  mm a capacidade vai ser de  $[L_c] = 5,5 \times 10^9$  partículas por  $\text{cm}^{-2}$ .

É interessante que o suporte para a Equação 10 sugere que  $\alpha$  deve ser o maior parâmetro definindo por um par partícula/filtro, ao menos no caso presente. Se  $\alpha$  é conhecido, é possível prever o “carregamento exponencial” de acordo com a Equação 34:

$$\tau_{1/2} = \frac{0,693}{\alpha n Q} \quad (34)$$

Reciprocamente, se uma medida experimental  $\tau_{1/2}$  então  $n$  pode ser calculado, o qual pode ser considerado de prática importância. As pressões iniciais aumentam de maneira linear, a Equação 27 pode ser usada para determinar  $\tau_{1/2}$  distantes antes do filtro começar a capturar as partículas. Não há necessidade de conhecer  $\alpha$  para isto, mas se é conhecido então  $n$  pode ser calculado antes.

No caso menos previsto onde  $n$  e  $\tau_{1/2}$  são conhecidos, a Equação 32 pode fornecer meios menos comuns de medir o fluxo.

#### 15.4. CONCENTRAÇÃO VARIANDO COM O TEMPO $n(t) = n_0 e^{-\beta t}$

Este é o caso 3-3, discutido antes na Figura 2, onde existe uma câmara de mistura, uma exponencial caindo após o regime de fixação das partículas. O ajuste é excelente, corroborando ainda mais as características do modelo de carga e como ele se comporta para a mudança do tempo variando a densidade do número de partículas.

### 16. CONCLUSÃO

Este primeiro estudo da filtrodinâmica estabeleceu princípios operacionais, foi construído um protótipo, dados iniciais foram coletados, modelos iniciais para interpretar os dados foram feitos, e algumas correlações intrigantes entre os filtros, população das partículas e fluxos. Significativamente, testes experimentais da variação de tempo com a concentração das partículas foram feitos com sucesso dentro das características do modelo de carregamento. Será interessante observar quanto o conceito de  $[L_c]$  pode ser usado com pares de novas partículas/filtros, especialmente partículas não-ideais, como micro-geis, quando submetidos a análise do equipamento. Expansão para redes de múltiplos filtros e a mudança das populações de partículas durante o tempo são os próximos passos para serem pesquisados.

Dimensão dos sinais/ruídos e sensibilidade da técnica não foram abordados neste trabalho, mas é notável que a junção da técnica da filtrodinâmica com a plataforma ACOMP (ALB; REED, 2010), podem permitir a diluição das partículas em qualquer grau, para ampliação da sensibilidade e/ou aumentar a vida do filtro.

Enquanto os experimentos neste trabalho mostraram muito boa repetibilidade foi aberta uma questão científica sobre como a aproximação deste trabalho pode levar para sistemas de partículas menos ideais e aplicações mais complexas.

## REFERÊNCIAS

- ALB, A. M.; REED, W. F. Fundamental Measurements in Online Polymerization Reaction Monitoring and Control with a Focus on ACOMP. **Macromolecular Reaction Engineering**, v. 4, n. 8, p. 470–485, 2010.
- BOLTON, G.; LACASSE, D.; KURIYEL, R. Combined models of membrane fouling: Development and application to microfiltration and ultrafiltration of biological fluids. **Journal of Membrane Science**, v. 277, n. 1-2, p. 75–84, 2006.
- DIETRICH, T.; FREITAG, A.; SCHLECHT, U. New micro viscosity sensor—A novel analytical tool for online monitoring of polymerization reactions in a micro reaction plant. **Chemical Engineering Journal**, v. 160, n. 3, p. 823–826, 2010.
- ELSAYED, M. M. A; CEVC, G. Turbidity spectroscopy for characterization of submicroscopic drug carriers, such as nanoparticles and lipid vesicles: size determination. **Pharmaceutical research**, v. 28, n. 9, p. 2204–22, 2011.
- FICARA, E.; CANZIANI, R.; MILANO, P.; ENVIRONMENTAL, H. Monitoring Denitrification by pH-Stat Titration. , v. 98, n. 2, p. 368–377, 2007.
- KIPARISSIDES, C. Challenges in particulate polymerization reactor modeling and optimization: A population balance perspective. **Journal of Process Control**, v. 16, n. 3, p. 205–224, 2006.
- MOHAMMADI, A. R.; BENNINGTON, C. P. J.; CHIAO, M. Development of a combined piezoresistive pressure and temperature sensor using a chemical protective coating for Kraft pulp digester process monitoring. **Journal of Micromechanics and Microengineering**, v. 21, n. 1, p. 015009, 2011.
- MUELLER, P. A.; RICHARDS, J. R.; CONGALIDIS, J. P. Polymerization Reactor Modeling in Industry. **Macromolecular Reaction Engineering**, v. 5, n. 7-8, p. 261–277, 2011.

MUELLER, P. A.; RICHARDS, J. R.; WIJNANDS, P. E. M. Polymerization Reactor Modeling in Industry - An Overview of Concepts and Tools. **Macromolecular Symposia**, v. 289, n. 1, p. 86–94, 2010.

RONDON, J.; BARRUFET, M. A.; FALCONE, G. A novel downhole sensor to determine fluid viscosity. **Flow Measurement and Instrumentation**, v. 23, n. 1, p. 9–18, 2012.

SILVA, W. K.; CHICOMA, D. L.; GIUDICI, R. In-Situ Real-Time Monitoring of Particle Size , Polymer , and Monomer Contents in Emulsion Polymerization of Methyl Methacrylate by Near Infrared Spectroscopy. **Polymer Engineering and Science**, v. 51, n. 10, p. 2024–2034, 2011.

WANG, J.-N.; LUO, C.-Y. Long-period fiber grating sensors for the measurement of liquid level and fluid-flow velocity. **Sensors (Basel, Switzerland)**, v. 12, n. 4, p. 4578–93, 2012.

ZAMANI, A.; MAINI, B. Flow of dispersed particles through porous media — Deep bed filtration. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 69, n. 1-2, p. 71–88, 2009.



## CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES FINAIS E SUGESTÕES.

O presente capítulo tem como objetivo sintetizar as principais conclusões de cada capítulo e respectivas sugestões ao final do texto.

Os resultados apresentados no capítulo 3 mostraram que a temperatura de (20°C) e concentração molar de 0,5 M de agente oxidante produziram efeitos positivos na condutividade elétrica do meio e na conversão do pirrol em polipirrol. Os surfactantes aniônicos podem acelerar a taxa de polimerização, conseqüentemente elevados valores de condutividade elétrica do meio são produzidos quando comparados aos surfactantes catiônicos e líquido iônico testados no presente capítulo. As morfologias das partículas foram alteradas quando o tipo de surfactante /líquido iônico foram utilizados para a polimerização do pirrol neste trabalho. As análises por TGA mostraram três bandas da degradação do polipirrol e apresentaram boa termoestabilidade do polipirrol preparado. As amostras de polipirrol sintetizadas com surfactantes aniônicos mostraram os maiores valores de condutividade elétrica neste trabalho.

No capítulo 4 foi possível verificar que treinando redes neurais (FFW – CFW) com dados experimentais para a predição da conversão do pirrol é possível. Os algoritmos de otimização utilizados foram Levenberg-Marquardt e Gradiente Descendente com termo momentum. As redes cascade-forward usando o algoritmo Levenberg-Marquardt foram capazes de representar de maneira correta quase que toda a conversão. A sonda de condutividade elétrica demonstrou boa capacidade como ferramenta de monitoramento em linha para este tipo de reação de polimerização.

No capítulo 5 foi apresentada pela primeira vez a técnica denominada filtrodinâmica, para a qual foi possível estabelecer princípios operacionais, construção do protótipo, coleta de dados, modelos iniciais para interpretar os dados foram construídos, e algumas correlações intrigantes entre os filtros, população das partículas e fluxos. O presente trabalho também apresentou muito boa repetibilidade dos experimentos, mostrando que a técnica pode se tornar uma ferramenta interessante para o monitoramento de processos em meio disperso.

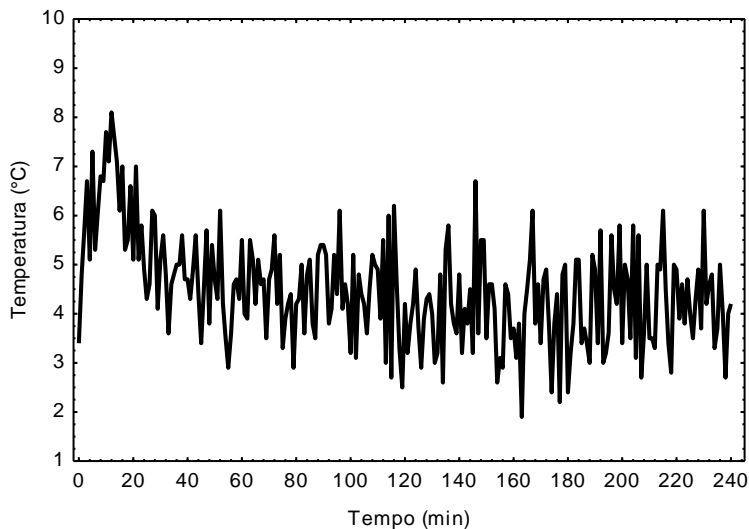
Como sugestões para trabalhos futuros é possível realizar a caracterização do polipirrol através da técnica de espectroscopia fotoeletrônica de raio-X (XPS) para maior conhecimento das interações dos contra-íons de cada surfactante. Utilização de redes neurais recorrentes para o treinamento e predição das conversões.

Para a técnica da filtrodinâmica como sugestões será interessante avaliar quanto o conceito da quantidade de partículas pode ser retida ao

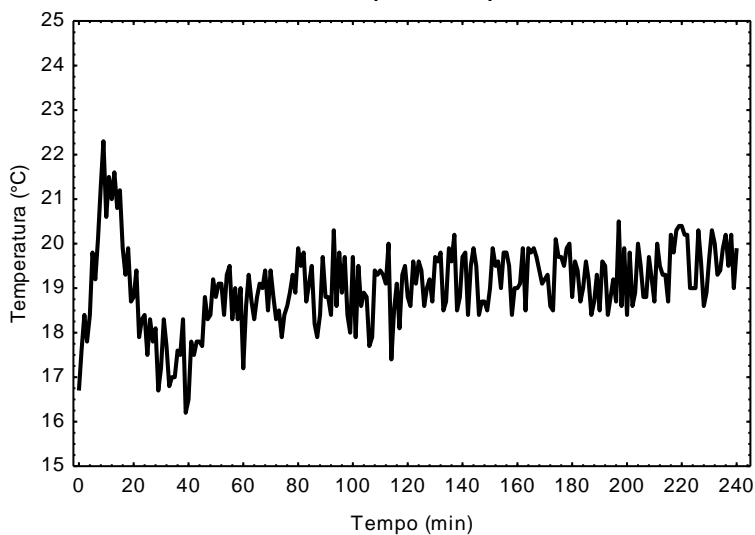
filtro pode ser usado com pares de novas partículas/filtros, especialmente partículas não-ideais, como micro-geis, quando submetidos a análise do equipamento. Expansão para redes de múltiplos filtros e a mudança das populações de partículas durante o tempo são passos para serem pesquisados.

## APÊNDICE A – PERFIL DE TEMPERATURA DOS EXPERIMENTOS DE POLIMERIZAÇÃO DO PIRROL.

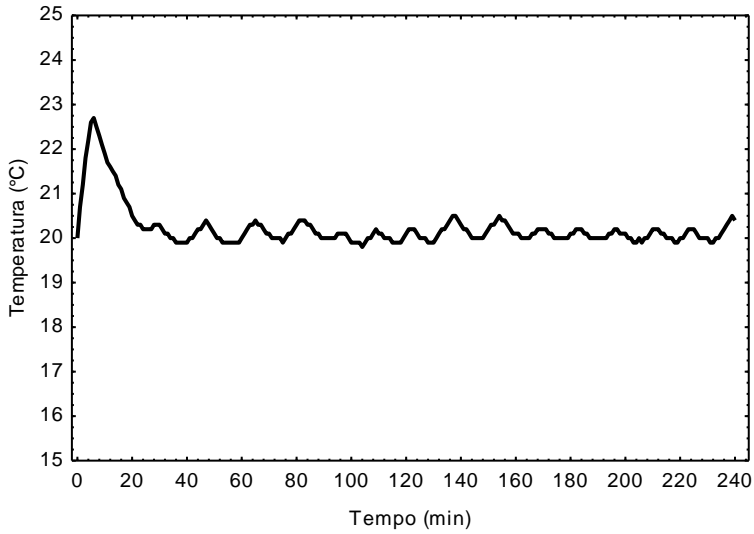
Perfil de Temperatura Exp1



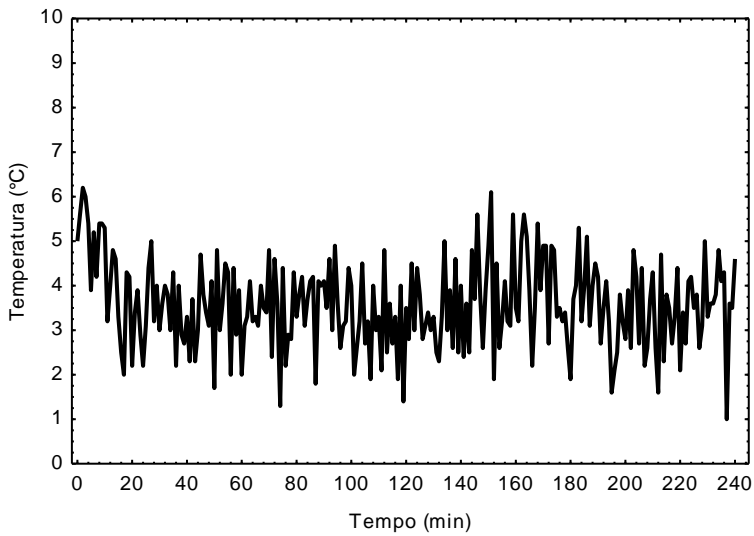
Perfil de Temperatura Exp2



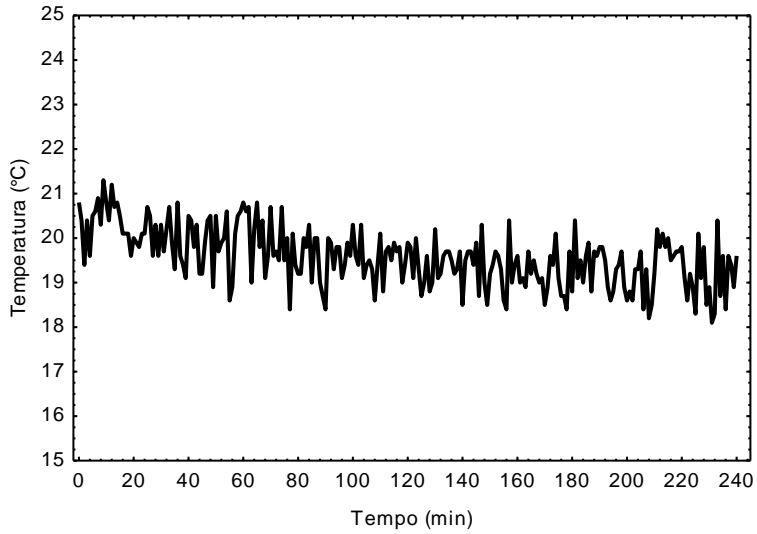
Perfil de Temperatura Exp2\*



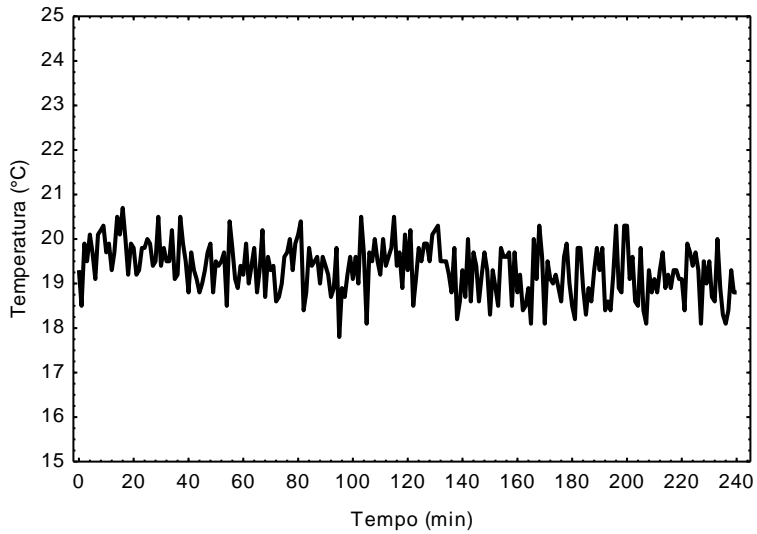
Perfil de Temperatura Exp3



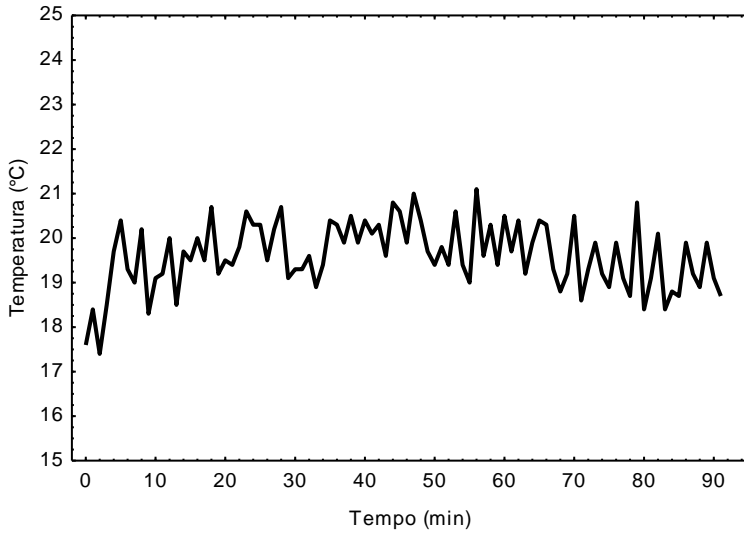
Perfil de Temperatura Exp4



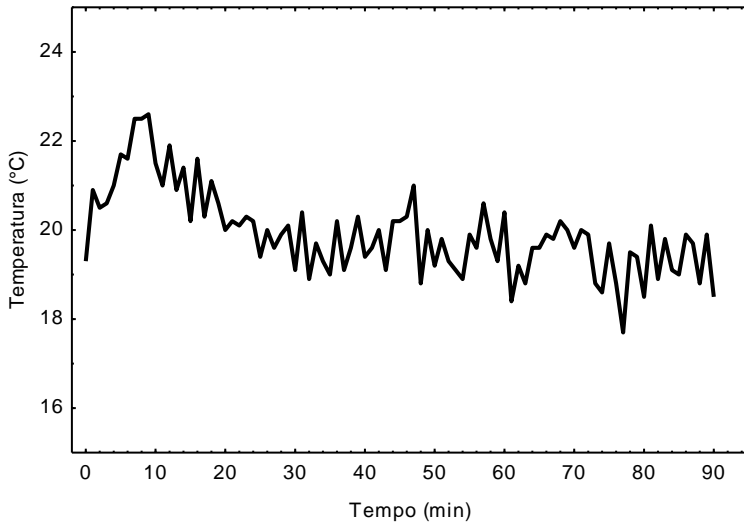
Perfil de Temperatura Exp5

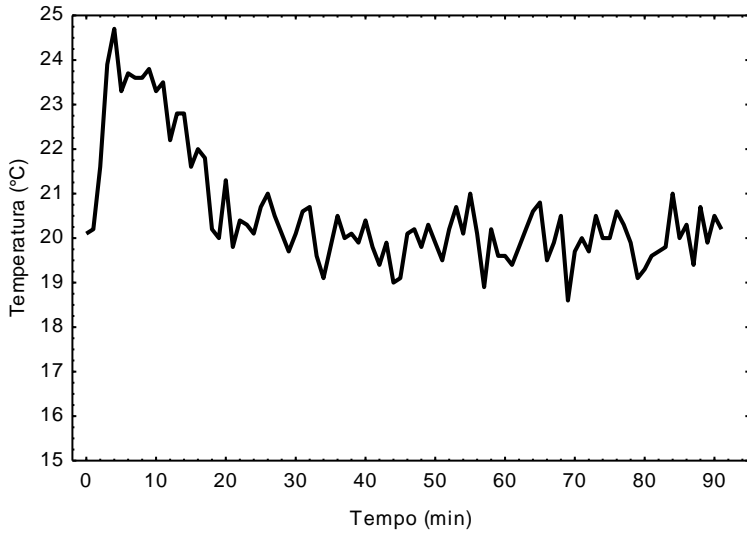
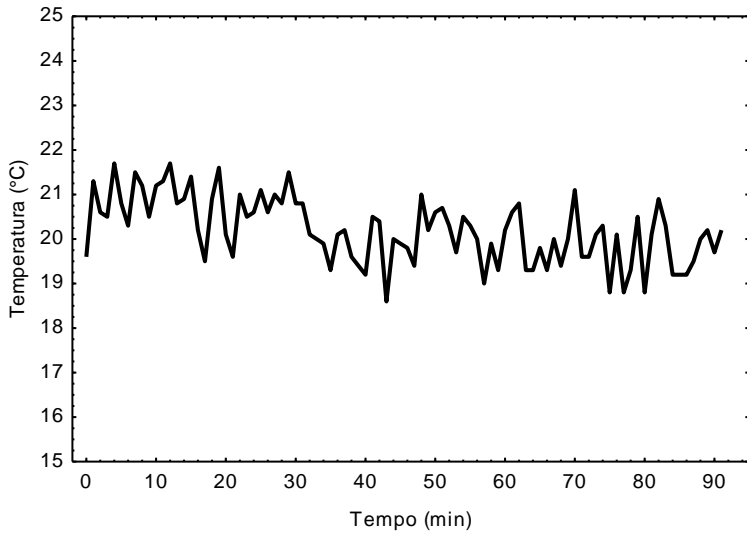


**Perfil de Temperatura Exp6**

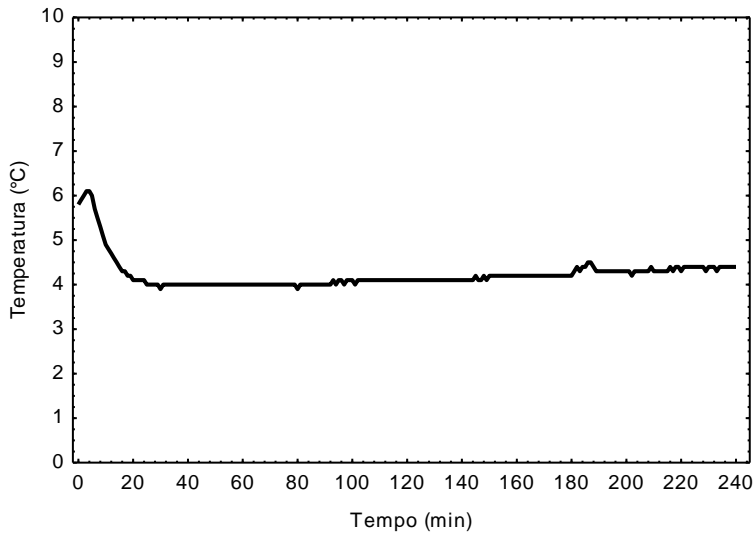


**Perfil de Temperatura Exp7**

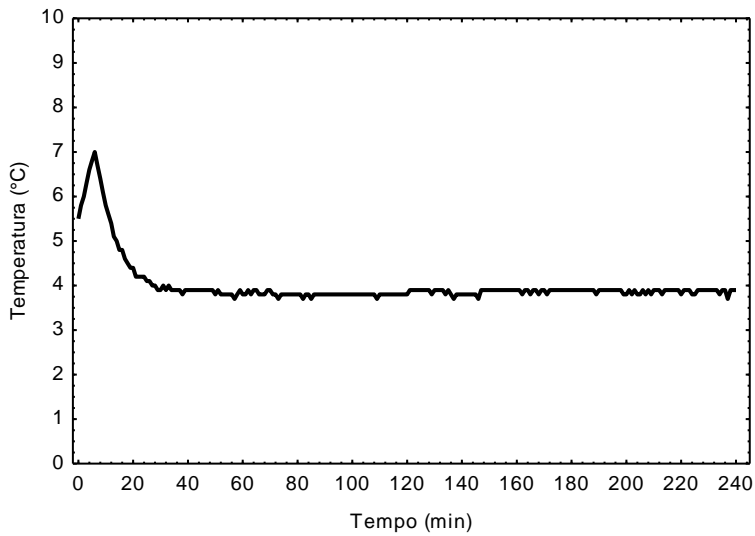


**Perfil de Temperatura Exp8****Perfil de Temperatura Exp9**

Perfil de Temperatura Exp10

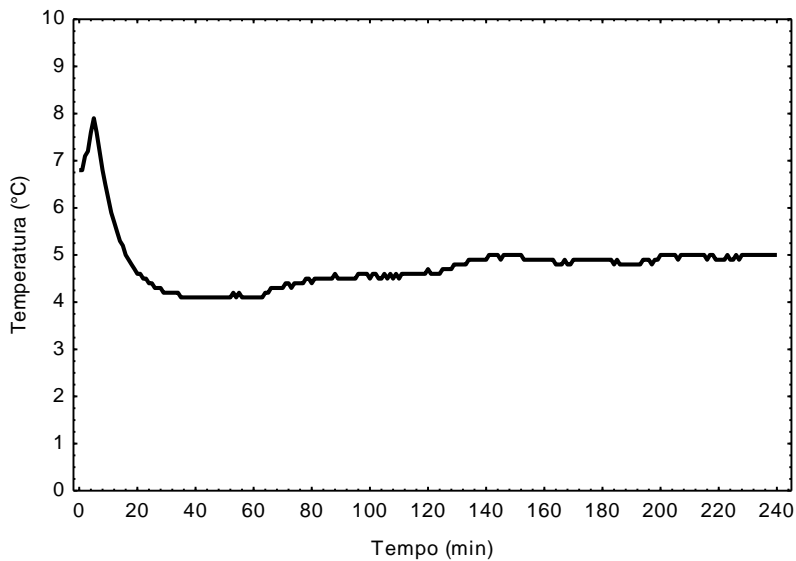


Perfil de Temperatura Exp11

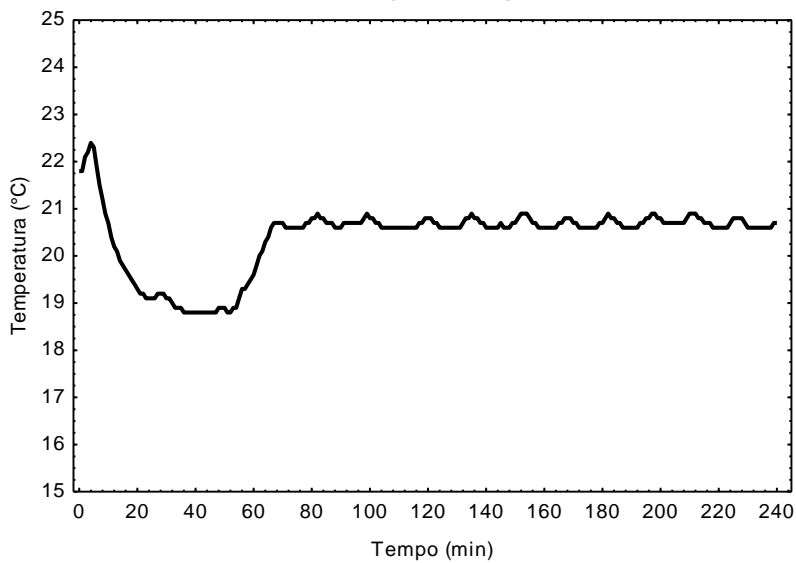




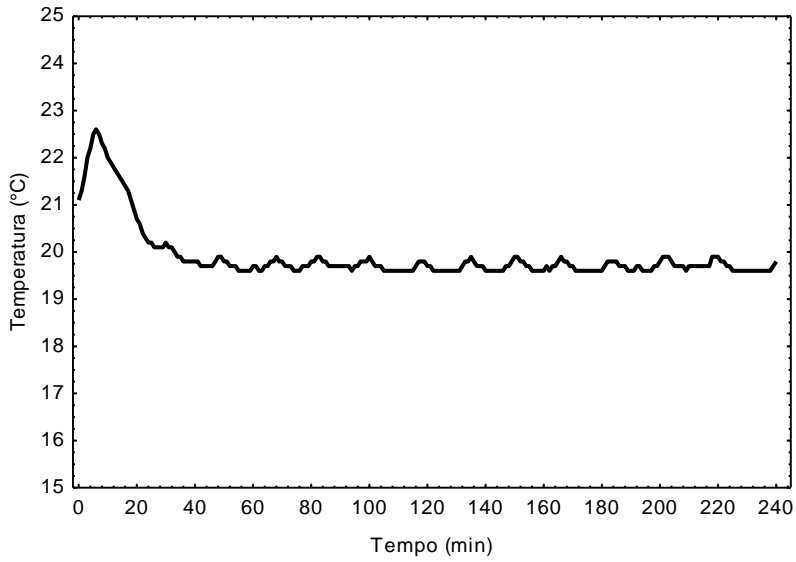
Perfil de Temperatura Exp11\*



Perfil de Temperatura Exp12



Perfil de Temperatura Exp12\*



Perfil de Temperatura Exp13

