

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA ANALÍTICA**  
**BASEADA EM FT-NIR E QUIMIOMETRIA PARA**  
**CARACTERIZAÇÃO E MONITORAMENTO DE MONÔMEROS**  
**ACRÍLICOS NA INDÚSTRIA DE RESINAS E ESPESSANTES**

**Thiago Victor da Silva Bonfim**

Trabalho de Graduação apresentado ao  
Departamento de Engenharia Química  
da Universidade Federal de São Carlos

Orientador: Prof. **Fábio Bentes Freire**

São Carlos – SP

**2025**

**BANCA EXAMINADORA**

**Orientador:** Fábio Bentes Freire, DEQ/UFSCar

**Convidado:** Maria do Carmo Ferreira, DEQ/UFSCar

**Convidado:** José Teixeira Freire, DEQ/UFSCar

**Professor da Disciplina:** Ernesto Antonio Urquieta Gonzalez, DEQ/UFSCar

Trabalho de Graduação apresentado no dia 17 de fevereiro de 2025 perante a seguinte banca examinadora:

## AGRADECIMENTOS

*Em primeiro lugar, agradeço à minha mãe, Solange, que esteve ao meu lado em cada etapa dessa caminhada. Sua paciência, incentivo e amor incondicional me deram forças nos momentos mais difíceis e me motivaram a seguir em frente. Sua presença foi o alicerce que sustentou todos os meus sonhos.*

*Ao meu orientador, Prof. Fabio, manifesto minha mais profunda gratidão por seu apoio. Sua compreensão diante da minha situação de prazo apertado foi essencial para que eu pudesse concluir este trabalho. Obrigado por me acolher nesse momento desafiador.*

*Agradeço ao Departamento de Engenharia Química da UFSCar, que desempenhou um papel fundamental na minha formação acadêmica e pessoal. Mais do que transmitir conhecimentos técnicos, o departamento me ensinou valores trabalho em equipe e resiliência. A todos os professores e colaboradores, minha sincera admiração e reconhecimento.*

*Por fim, agradeço aos amigos que fiz ao longo da graduação. Vocês foram minha companhia constante nesta jornada, compartilhando risos, desafios, noites em claro e muitas conquistas.*

## RESUMO

A indústria de resinas e espessantes é essencial para setores como tintas, revestimentos, adesivos e cosméticos, exigindo formulações que garantam propriedades como viscosidade e resistência. Nesse contexto, monômeros acrílicos, como acrilato de etila, butila e 2-etil-hexila, são matérias-primas fundamentais, impactando diretamente a qualidade final das resinas e espessantes. A qualidade desses insumos, incluindo pureza, faixa ideal de inibidor e controle de contaminantes, impacta diretamente o desempenho dos produtos finais. Dessa forma, este trabalho propõe o desenvolvimento de uma metodologia analítica baseada em espectroscopia no infravermelho próximo com transformada de Fourier (FT-NIR), associada a ferramentas quimiométricas, para controle e monitoramento de processos industriais envolvendo monômeros de acrilato. Inicialmente, a análise de componentes principais (PCA) foi utilizada para identificar e classificar os monômeros, utilizando a distância de Mahalanobis como critério de classificação. Para a construção do modelo de determinação da pureza e da concentração do inibidor hidroquinona monometil éter (MEHQ), aplicou-se regressão por mínimos quadrados parciais (PLS), avaliando-se as melhores combinações de pré-processamentos espectrais e variáveis latentes. Foram investigados os espectros normais, de primeira derivada e segunda derivada, ajustados pelo método Savitzky-Golay, de modo a otimizar os valores do coeficiente de determinação ( $R^2$ ), erro médio quadrático de calibração (RMSEC) e erro médio quadrático de predição (RMSEP). Os modelos PLS otimizados apresentaram bom desempenho, com coeficientes de determinação ( $R^2$ ) superiores a 0,95 e erros RMSEC e RMSEP próximos de 6 e 9%, respectivamente. A análise PCA explicou 96,7% da variância total com apenas 3 componentes principais, destacando a eficiência do modelo.

**Palavras-chave:** controle de qualidade; espectroscopia FT-NIR; monômeros de acrilato; quimiometria; PLS

## ABSTRACT

The resin and thickener industry are essential for sectors such as paints, coatings, adhesives, and cosmetics, requiring formulations that ensure properties like viscosity and resistance. In this context, acrylic monomers, such as ethyl acrylate, butyl acrylate, and 2-ethylhexyl acrylate, are fundamental raw materials, directly affecting the final quality of resins and thickeners. The quality of these inputs, including purity, optimal inhibitor range, and contaminant control, directly impacts the performance of final products. This study proposes the development of an analytical methodology based on Fourier transform near-infrared spectroscopy (FT-NIR), combined with chemometric tools, for process control and monitoring in the industrial use of acrylate monomers. Initially, principal component analysis (PCA) was used to identify and classify monomers, applying Mahalanobis distance as the classification criterion. For the construction of a model to determine the purity and concentration of the inhibitor hydroquinone monomethyl ether (MEHQ), partial least squares (PLS) regression was applied, evaluating the best combinations of spectral preprocessing techniques and latent variables. Normal spectra, first derivative, and second derivative spectra, adjusted by the Savitzky-Golay method, were investigated to optimize values for the coefficient of determination ( $R^2$ ), root mean square error of calibration (RMSEC), and root mean square error of prediction (RMSEP). The optimized PLS models demonstrated high performance, with coefficients of determination ( $R^2$ ) exceeding 0.95 and RMSEC and RMSEP errors close to 6 and 9%, respectively. PCA analysis explained 96,7% of the total variance using only three principal components, highlighting the model's efficiency.

**Keywords:** quality control; FT-NIR spectroscopy; acrylate monomers; chemometrics; PLS

**SUMÁRIO**

<b>BANCA EXAMINADORA.....</b>	<b>I</b>
<b>AGRADECIMENTOS .....</b>	<b>II</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>III</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>IV</b>
<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>VII</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>IX</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Objetivo Geral .....</b>	<b>3</b>
<b>1.2. Objetivos Específicos .....</b>	<b>3</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>4</b>
<b>2.1. Industria de Resina e Espessantes .....</b>	<b>4</b>
<b>2.2. Monômeros Acrílicos .....</b>	<b>6</b>
<b>2.2.1 Acrilato de Etila.....</b>	<b>6</b>
<b>2.2.2 Acrilato de Butila .....</b>	<b>7</b>
<b>2.2.3. Acrilato de 2-Etilhexila.....</b>	<b>8</b>
<b>2.3. Controle do processo.....</b>	<b>9</b>
<b>2.4. Espectroscopia na Região do Infravermelho Próximo .....</b>	<b>10</b>
<b>2.5. Quimiometria e calibração multivariada.....</b>	<b>12</b>
<b>2.5.1. Análise de Componentes Principais .....</b>	<b>12</b>
<b>2.5.2. Distância de Mahalanobis .....</b>	<b>14</b>
<b>2.5.3. Regressão por Mínimos Quadrados Parciais .....</b>	<b>15</b>
<b>3. MATERIAS E MÉTODOS .....</b>	<b>17</b>
<b>3.1. Materiais .....</b>	<b>17</b>
<b>3.2. Equipamentos .....</b>	<b>17</b>
<b>3.3. Métodos Analíticos .....</b>	<b>18</b>
<b>3.3.1. PCA .....</b>	<b>18</b>

3.3.2. Distância de Mahalanobis .....	19
3.3.2. Modelagem.....	20
3.3.2.1 Pré-processamento dos Espectros.....	21
3.3.2.2. Critério para avaliação dos modelos .....	22
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>24</b>
4.1. Determinação do PCA e Diferenciação de classes.....	24
4.2. Determinação da Distância de Mahalanobis .....	27
4.3. Cálculo dos Modelos de Calibração.....	30
4.3.1 Acrilato de Etila.....	30
4.3.2. Acrilato de Butila .....	37
4.3.3. Acrilato de 2-etilhexila.....	43
4.5.4 Comparação entre os desvios .....	49
<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>51</b>
<b>6. PRÓXIMOS PASSOS .....</b>	<b>52</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>53</b>
<b>BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>58</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Reação de polimerização de resina acrílica à base de água. ....	5
Figura 2.2. Estrutura molecular do acrilato de etila. ....	7
Figura 2.3. Estrutura molecular do acrilato de butila. ....	7
Figura 2.4. Estrutura molecular do acrilato de 2-etilhexila. ....	8
Figura 2.5. Espectro eletromagnético com faixas de comprimento de onda do X-Ray até FIR. ....	10
Figura 2.6. Projeção dos Componentes Principais. ....	13
Figura 3.1. Ilustração do Equipamento FT-NIR com destaque no compartimento de amostras. ....	17
Figura 3.2. Tabela de valores de qui-quadrado para diferentes níveis de confiança e graus de liberdade. ....	20
Figura 4.1. Gráfico dos valores de componentes principais pela variância individual e acumulada. ....	25
Figura 4.2. Gráfico de escores da PC1 vs. PC2, PC1 vs. PC3 e PC2 vs. PC3 do acrilato de etila, butila e 2-etilhexila. As elipses foram traçadas no nível de confiança de $\alpha = 0,05$ . ....	26
Figura 4.3. Curva de Frequência e Ajuste à Distribuição Normal das Distâncias de Mahalanobis do a) acrilato de 2-etilhexila, b) acrilato de butila e c) acrilato de etila. ....	28
Figura 4.4. Espectro NIR do acrilato de etila. ....	30
Figura 4.5. Resultados da validação cruzada obtidos para a) quantidade de MEHQ e b) pureza do acrilato de etila. ....	35
Figura 4.6. Gráficos da concentração de MEHQ do acrilato de etila: a) Valores preditos em função dos valores de referência e b) Diferença entre valores preditos e valores de referência, para calibração (círculos) e validação (triângulos). ....	36

<b>Figura 4.7. Gráficos da pureza do acrilato de etila: a) Valores preditos em função dos valores de referência e b) Diferença entre valores preditos e valores de referência, para calibração (círculos) e validação (triângulos). .....</b>	<b>36</b>
<b>Figura 4.8. Espectro NIR do acrilato de butila.....</b>	<b>37</b>
<b>Figura 4.9. Resultados da validação cruzada obtidos para a) quantidade de MEHQ e b) pureza do acrilato de butila.....</b>	<b>41</b>
<b>Figura 4.10. Gráficos da concentração de MEHQ do acrilato de butila: a) Valores preditos em função dos valores de referência e b) Diferença entre valores preditos e valores de referência, para calibração (círculos) e validação (triângulos).....</b>	<b>41</b>
<b>Figura 4.11. Gráficos da pureza do acrilato de butila: a) Valores preditos em função dos valores de referência e b) Diferença entre valores preditos e valores de referência, para calibração (círculos) e validação (triângulos). .....</b>	<b>42</b>
<b>Figura 4.12. Espectro NIR do acrilato de acrilato de 2-etilhexila.....</b>	<b>43</b>
<b>Figura 4.13. Resultados da validação cruzada obtidos para a) quantidade de MEHQ e b) pureza do acrilato de 2-etilhexila.....</b>	<b>47</b>
<b>Figura 4.14. Gráficos da concentração de MEHQ do acrilato de 2-etilhexila: a) Valores preditos em função dos valores de referência e b) Diferença entre valores preditos e valores de referência, para calibração (círculos) e validação (triângulos). .....</b>	<b>47</b>
<b>Figura 4.15. Gráficos da pureza do acrilato de 2-etilhexila: a) Valores preditos em função dos valores de referência e b) Diferença entre valores preditos e valores de referência, para calibração (círculos) e validação (triângulos). .....</b>	<b>48</b>
<b>Figura 4.16. Resultados de RMSEC, RMSEP e RMSECV para a) concentração de MEHQ e b) pureza do acrilato de etila, butila e 2-etilhexila. ....</b>	<b>49</b>

## LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1. Valores de amostras de calibração e validação para o acrilato de butila, etila e 2-etilhexila. ....	24
Tabela 4.2. Estatísticas da distância de Mahalanobis para o acrilato de etila, butila e 2-etilhexila. ....	28
Tabela 4.3. Valores estatísticos dos grupos de calibração e validação para os parâmetros de concentração de MEHQ e pureza do acrilato de etila.....	32
Tabela 4.4. Desempenho da calibração para a quantidade de MEHQ do acrilato de etila, baseado nos valores de variáveis latentes otimizadas, $R^2$ , RMSEC e RMSEP, para diferentes condições de processamento. ....	33
Tabela 4.5. Desempenho da calibração para a pureza do acrilato de etila, baseado nos valores de variáveis latentes otimizadas, $R^2$ , RMSEC e RMSEP, para diferentes condições de processamento. ....	34
Tabela 4.6. Valores estatísticos dos grupos de calibração e validação para os parâmetros de quantidade de MEHQ e pureza do acrilato de butila.....	38
Tabela 4.7. Desempenho da calibração para a quantidade de MEHQ do acrilato de butila, baseado nos valores de variáveis latentes otimizadas, $R^2$ , RMSEC e RMSEP, para diferentes condições de processamento. ....	39
Tabela 4.8. Desempenho da calibração para a pureza do acrilato de butila, baseado nos valores de variáveis latentes otimizadas, $R^2$ , RMSEC e RMSEP, para diferentes condições de processamento. ....	40
Tabela 4.9. Valores estatísticos dos grupos de calibração e validação para os parâmetros de quantidade de MEHQ e pureza do acrilato de acrilato de 2-etilhexila. ....	44
Tabela 4.10. Desempenho da calibração para a quantidade de MEHQ do acrilato de 2-etilhexila, baseado nos valores de variáveis latentes otimizadas, $R^2$ , RMSEC e RMSEP, para diferentes condições de processamento. ....	45

**Tabela 4.11. Desempenho da calibração para a pureza do acrilato de 2-etilhexila, baseado nos valores de variáveis latentes otimizadas,  $R^2$ , RMSEC e RMSEP, para diferentes condições de processamento..... 46**

## 1. INTRODUÇÃO

A indústria de resinas e espessantes é um pilar essencial para diversos setores industriais, fornecendo materiais com propriedades específicas que atendem às demandas de mercados como o automotivo, construção civil, eletroeletrônicos e embalagens (CHEMTECH, 2021). As resinas acrílicas, por exemplo, são amplamente utilizadas na formulação de tintas, adesivos, compósitos e revestimentos devido à sua flexibilidade química e capacidade de adaptação a diferentes aplicações (JIAO *et al.*, 2021). De modo similar, os espessantes desempenham um papel crítico ao ajustar a viscosidade de formulações, garantindo estabilidade e desempenho durante a aplicação (BIELEMAN, 2002). O crescimento dessa indústria, impulsionado pela urbanização e pela demanda por soluções sustentáveis, reforça a necessidade de processos produtivos mais eficientes e controles de qualidade rigorosos (Grand View Research, 2023).

Nesse contexto, o controle de qualidade das matérias-primas, especialmente dos monômeros acrílicos como acrilato de etila, acrilato de butila e acrilato de 2-etilhexila, torna-se indispensável. Esses monômeros são os blocos fundamentais para a produção de resinas, e sua pureza, estabilidade e composição química têm impacto direto nas propriedades finais dos produtos poliméricos. Qualquer desvio nos parâmetros críticos pode comprometer a funcionalidade dos produtos e a eficiência do processo produtivo (HUO *et al.*, 1999). Para garantir a conformidade desses materiais, diversas técnicas analíticas são aplicadas, como cromatografia gasosa (*Gas Chromatography* - GC), cromatografia líquida de alta eficiência (*High-Performance Liquid Chromatography* - HPLC) e espectroscopia no infravermelho próximo com transformada de Fourier (*Fourier Transform Near-Infrared Spectroscopy* - FTNIR) (THERMOFISHER, 2022). Cada uma dessas técnicas oferece vantagens específicas, mas a FT-NIR destaca-se por sua rapidez e capacidade de realizar análises simultâneas, não destrutivas e em tempo real, características especialmente valiosas em ambientes industriais (PASQUINI, 2003).

A FT-NIR baseia-se na absorção de radiação infravermelha próxima por grupos funcionais presentes nas moléculas, permitindo a identificação e quantificação de componentes químicos. É amplamente empregada em setores como alimentício, farmacêutico e petroquímico, mas sua aplicação na análise de monômeros acrílicos ainda é limitada na literatura (TÜRKER *et al.*, 2017). A técnica apresenta vantagens como a

redução do tempo de análise e a minimização do uso de reagentes químicos, o que a torna uma alternativa sustentável e eficiente para o controle de qualidade (SKOOG *et al.*, 1998).

Para maximizar os benefícios da FT-NIR, é comum o uso de métodos quimiométricos como a Análise de Componentes Principais (*Principal Component Analysis* - PCA) e a Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (*Partial Least Squares Regression* - PLS). A PCA reduz a dimensionalidade de conjuntos de dados complexos, transformando variáveis correlacionadas em componentes principais que explicam a maior parte da variância dos dados (JOLLIFFE, 2010). Essa técnica é particularmente útil para identificar padrões e agrupar amostras com características semelhantes, além de detectar *outliers*. Por outro lado, a PLS é uma ferramenta poderosa para desenvolver modelos preditivos que correlacionam dados espectrais a parâmetros químicos, como concentração de inibidores e pureza (GELADI & KOWALSKI, 1986). Diferentemente de abordagens univariadas, a PLS consegue lidar com multicolinearidade entre variáveis, tornando-a ideal para sistemas químicos complexos.

Estudos recentes destacam a eficácia de técnicas como FT-NIR combinada com quimiometria na caracterização e controle de qualidade de materiais acrílicos. Mätzig *et al.* (2021) demonstraram o uso da FT-NIR com PLS para monitorar a polimerização de acrilatos em tempo real, enquanto Schmidt & Scherzer (2015) utilizaram essas abordagens para avaliar retração e propriedades mecânicas durante fotopolimerizações. Além disso, Lanzendörfer (2001) aplicou PCA para classificar amostras de monômeros, evidenciando o potencial da técnica na identificação de padrões em dados espectrais. No entanto, é importante ressaltar que, embora o FT-NIR seja amplamente utilizado para monitorar processos de polimerização, é mais raro vê-lo aplicado diretamente no controle de qualidade de materiais primas, uma vez que o FTIR é a técnica convencionalmente adotada para este fim. A proposta atual visa investigar a aplicação da FT-NIR na análise de compostos antes da polimerização, uma abordagem que, se bem-sucedida, pode possibilitar a expansão da análise para todo o processo de polimerização.

Nesse cenário, este trabalho propõe a utilização de espectroscopia FT-NIR aliada a métodos de análise multivariada para o controle de qualidade de monômeros acrílicos antes da polimerização. Serão desenvolvidos e validados modelos que permitam avaliar parâmetros críticos, como pureza e concentração de inibidores, de forma rápida, precisa e não destrutiva.

### **1.1. Objetivo Geral**

Desenvolver e validar uma metodologia analítica baseada em espectroscopia FT-NIR e análise multivariada para o controle de qualidade de monômeros acrílicos, visando otimizar o processo de produção de resinas acrílicas.

### **1.2. Objetivos Específicos**

- Identificar padrões espectrais do acrilato de etila, butila e 2-etilhexila utilizando a técnica FT-NIR.
- Aplicar métodos de Análise de Componentes Principais para caracterizar e diferenciar os monômeros.
- Validar o modelo PCA desenvolvido por meio de análises estatísticas, utilizando a distância de Mahalanobis como critério de avaliação.
- Desenvolver modelos preditivos baseados na Regressão por Mínimos Quadrados Parciais para determinar parâmetros como pureza e concentração de inibidor.
- Testar diferentes condições de pré-processamento de dados (aplicação da primeira e segunda derivada, e filtro Savitzky-Golay) para otimizar a modelagem de dados.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Essa seção aborda aspectos relacionados à indústria de resina e espessante, assim como à análise de parâmetros dos monômeros acrílicos (etila, butila e 2-etilhexila), com foco nas técnicas adotadas para controle de qualidade da produção. Em seguida, revisam-se os fundamentos que possibilitam a análise dessas variáveis utilizando espectroscopia no infravermelho próximo e técnicas de análise multivariada, como Análise de Componentes Principais (PCA) e Modelagem Preditiva por Mínimos Quadrados Parciais (PLS).

### **2.1. Indústria de Resina e Espessantes**

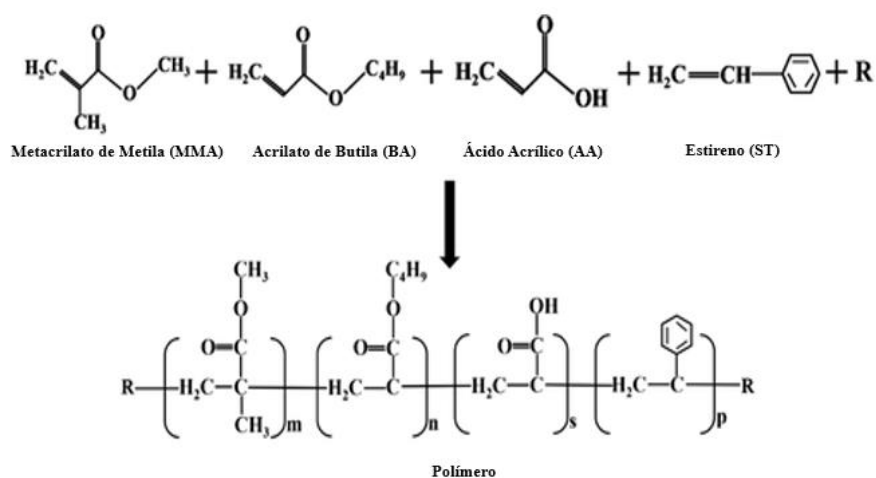
A indústria de resinas e espessantes desempenha um papel crucial em diversos setores industriais, sendo responsável por fornecer materiais fundamentais para aplicações que demandam propriedades específicas, como resistência, adesão, flexibilidade e estabilidade (PILZ, 2007). As resinas são polímeros que podem ser naturais ou sintéticos, amplamente utilizados na produção de tintas, adesivos, compósitos e revestimentos (CHEMTECH, 2021). Por sua vez, os espessantes são aditivos que ajustam a viscosidade de formulações, garantindo estabilidade e desempenho adequados durante a aplicação (BIELEMAN, 2002).

O mercado global dessa indústria tem apresentado crescimento significativo devido à expansão de setores como construção civil, automotivo, eletroeletrônico e embalagens. Segundo dados de Grand View Research (2023), o mercado global de resinas deve atingir aproximadamente US\$ 871,8 bilhões até 2032, com uma taxa de crescimento composta (CAGR) de 5,2% ao ano. Esse crescimento é impulsionado por fatores como a urbanização crescente, o aumento da demanda por soluções sustentáveis e a inovação nos processos de produção. No Brasil, a indústria também desempenha um papel estratégico na economia, sendo o país um dos maiores mercados consumidores de revestimentos na América Latina. De acordo com a Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQUIM), o setor de tintas e revestimentos no Brasil cresceu cerca de 3% ao ano entre 2019 e 2023, impulsionado pela recuperação do setor de construção civil e pela demanda por produtos de maior desempenho técnico.

A produção de resinas é um processo complexo que varia conforme o tipo de polímero desejado. As resinas acrílicas, por exemplo, são fabricadas por meio da polimerização de monômeros acrílicos em emulsão, solução ou suspensão, sendo a polimerização em emulsão a mais amplamente utilizada. Resinas acrílicas são geralmente copolimerizadas a partir de ácido acrílico, ácido metacrílico e seus ésteres e acrilatos (JIAO *et al.*, 2021). A composição e a reação de polimerização estão mostradas na Figura 2.1.

Ela é produzida a partir de monômeros, emulsificantes, água e iniciadores. Sua cadeia macromolecular sintética possui uma estrutura predominantemente formada por carbonos, organizada em dois segmentos distintos: um segmento macio e outro rígido. O segmento rígido é formado principalmente por monômeros rígidos (metacrilato, estireno, etc.), que aumentam a dureza da resina, enquanto o segmento macio contém principalmente monômeros macios, como acrilato de etila, butila e 2-etilhexila, que proporcionam flexibilidade à resina. Outros monômeros funcionais são frequentemente utilizados na copolimerização para oferecer diferentes características. Alguns ácidos carboxílicos insaturados, como ácido acrílico, ácido metacrílico, anidrido maleico, etc., são introduzidos para garantir a solubilidade em água da resina (JIAO *et al.*, 2021). Além disso, iniciadores de polimerização, como peróxidos ou compostos azo, são adicionados para iniciar a reação química que transforma os monômeros em cadeias poliméricas (SCHALLER *et al.*, 2021).

**Figura 2.1. Reação de polimerização de resina acrílica à base de água.**



Fonte: Adaptado de JIAO *et al.*, 2021.

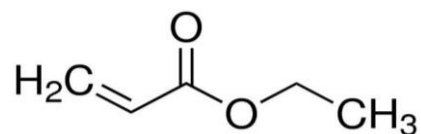
## 2.2. Monômeros Acrílicos

Os monômeros acrílicos, como o acrilato de etila, acrilato de butila e acrilato de 2-etilhexila, são amplamente empregados na produção de resinas acrílicas, sendo fundamental que esses monômeros sejam rigorosamente controlados para garantir que atendam aos requisitos necessários na fabricação de produtos de alta qualidade.

Diversas análises são realizadas para avaliar as características físicas e químicas desses monômeros. Uma das análises mais comuns é a cromatografia gasosa (*Gas Chromatography* - GC), que é utilizada para quantificar e identificar os monômeros presentes nas amostras, além de detectar a concentração de impurezas ou inibidores, como o metil-hidroquinona (*4-Methoxyphenol* – MEHQ) (ASTM, 2006). A cromatografia líquida de alta eficiência (*High-Performance Liquid Chromatography* - HPLC) também é amplamente utilizada no controle de qualidade dos acrilatos. Essa técnica é utilizada para quantificar a concentração de monômeros e inibidores, além de identificar possíveis impurezas, garantindo que o produto final tenha a composição química adequada para a produção de resinas de alto desempenho (SEGA, 2023). A espectroscopia de infravermelho no próximo infravermelho (*Fourier Transform Near-Infrared Spectroscopy* - FTNIR) também é aplicada no controle de qualidade devido à sua capacidade de realizar análises rápidas e não destrutivas. Essa técnica permite a análise simultânea de múltiplos parâmetros, como a concentração de monômeros, a presença de inibidores e a avaliação da pureza geral dos acrilatos (THERMOFISHER, 2022; LANZENDÖRFER, 2001). A FT-NIR é especialmente vantajosa por ser uma técnica rápida e eficaz, capaz de fornecer resultados quase em tempo real, o que é ideal para processos industriais (SKOOG *et al.*, 1998). Além dessas técnicas, é comum realizar testes de viscosidade e testes de ponto de ebulição e densidade para verificar propriedades físicas dos monômeros e garantir que atendam às normas industriais.

### 2.2.1 Acrilato de Etila

O acrilato de etila ( $C_6H_{10}O_2$ ) é um composto orgânico com estrutura molecular composta por um grupo éster derivado do ácido acrílico, com um grupo etila ( $-CH_2CH_3$ ) substituindo o hidrogênio do ácido carboxílico (AJEKWENE, 2020). A representação molecular do acrilato de etila é mostrada na Figura 2.2.

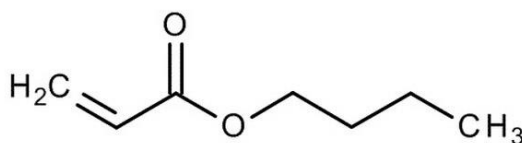
**Figura 2.2. Estrutura molecular do acrilato de etila.**

**Fonte:** Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos da BASF.

Fisicamente, o acrilato de etila é um líquido incolor, com odor característico. Apresenta ponto de ebulição de aproximadamente 77°C e densidade de 0,94 g/cm<sup>3</sup>. Sua viscosidade é relativamente baixa, cerca de 0,45 cP a 20°C, o que facilita sua manipulação e processamento. Em termos de solubilidade, o acrilato de etila é miscível com diversos solventes orgânicos, como álcoois e ésteres. Em relação à pureza, o acrilato de etila comercial geralmente apresenta purezas superiores a 99,5%, com a presença de inibidores, como o hidroquinona (10 a 20 ppm), para evitar a polimerização indesejada durante o armazenamento (BASF, 2016). Este monômero é altamente volátil e inflamável, exigindo cuidados rigorosos no manuseio e armazenamento. Sua capacidade de ser facilmente polimerizado torna-o essencial na fabricação de materiais plásticos, adesivos de várias aplicações industriais e resinas (AJEKWENE, 2020).

### 2.2.2 Acrilato de Butila

O acrilato de butila (C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>) é um composto orgânico pertencente à família dos ésteres, derivado do ácido acrílico, e amplamente utilizado na indústria de polímeros, adesivos e revestimentos. Sua estrutura molecular consiste em um grupo éster, formado pela reação entre o ácido acrílico e o álcool butílico, resultando em uma cadeia de carbono de quatro átomos unida ao grupo carboxílico (AJEKWENE, 2020). A fórmula molecular do acrilato de butila pode ser representada pela Figura 2.3.

**Figura 2.3. Estrutura molecular do acrilato de butila.**

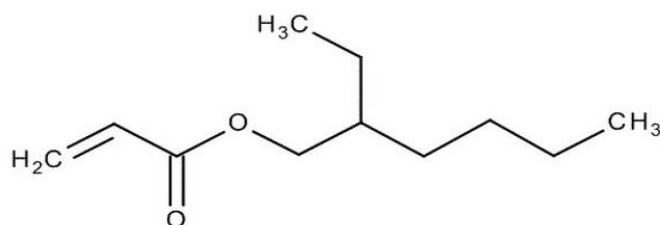
**Fonte:** Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos da BASF.

Em termos de propriedades físicas, o acrilato de butila é um líquido incolor e de odor característico. Sua viscosidade é baixa, cerca de 0,6 cP a 20°C, o que facilita seu manuseio em processos industriais. Possui ponto de ebulição em torno de 130°C e densidade de aproximadamente 0,88 g/cm<sup>3</sup>. Este monômero é solúvel em diversos solventes orgânicos, como álcoois e ésteres, mas apresenta baixa solubilidade em água. Assim como o acrilato de etila, o acrilato de butila é comercializado com uma pureza superior a 99,5%, com a adição de inibidores, como metil-hidroquinona, em concentrações de 10 a 20 ppm. (BASF, 2016).

### 2.2.3. Acrilato de 2-Etilhexila

O acrilato de 2-etilhexila (C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>) é um éster derivado do ácido acrílico com estrutura molecular composta por um grupo éster, formado pela reação entre o ácido acrílico e o álcool 2-etilhexílico, resultando em uma cadeia carbônica ramificada (AJEKWENE, 2020). A representação molecular do acrilato de 2-etilhexila é apresentada na Figura 2.4.

**Figura 2.4. Estrutura molecular do acrilato de 2-etilhexila.**



**Fonte:** Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos da BASF.

Fisicamente, o acrilato de 2-etilhexila é um líquido incolor a ligeiramente amarelado, com um odor característico. Ele possui uma viscosidade de aproximadamente 1,6 cP a 20°C, ponto de ebulição é de cerca de 190°C, e sua densidade é em torno de 0,88 g/cm<sup>3</sup>. Este composto é solúvel em vários solventes orgânicos, como álcoois, ésteres e cetonas, mas tem baixa solubilidade em água. Comercialmente, o acrilato de 2-etilhexila apresenta purezas geralmente superiores a 99,5%, com a adição de inibidores, como metil-hidroquinona, em concentrações entre 10 a 20 ppm, assim como o acrilato de etila e butila (BASF, 2016).

### 2.3. Controle do processo

O controle rigoroso de variáveis como temperatura, pH e concentração de iniciadores é fundamental para garantir a qualidade e as propriedades desejadas no produto final das resinas acrílicas. A polimerização desses materiais envolve uma série de reações químicas que dependem de condições específicas para otimizar o processo e alcançar as características desejadas, como resistência, flexibilidade e estabilidade. (ULLMANN, 2011). Além das condições de reação, o controle adequado dos inibidores e das matérias-primas são essenciais para o sucesso da síntese e para a obtenção de um produto final com desempenho consistente e de alta qualidade.

Os inibidores são substâncias adicionadas ao sistema para retardar ou interromper a reação de polimerização, evitando que a reação ocorra antes do momento desejado. Durante a produção de resinas acrílicas, é comum a utilização de inibidores para prevenir a polimerização prematura dos monômeros e garantir que a reação só seja iniciada sob condições controladas. O metil-hidroquinona (MEHQ) é um dos inibidores mais amplamente utilizados no processo de polimerização de monômeros acrílicos. Este composto atua prevenindo a formação de radicais livres que podem iniciar a polimerização de forma indesejada, o que poderia comprometer a qualidade do produto final. O MEHQ é especialmente eficaz no controle da polimerização durante o armazenamento dos monômeros, evitando reações indesejadas que poderiam levar à formação de aglomerados ou à alteração das propriedades desejadas. A utilização do MEHQ deve, no entanto, ser cuidadosamente controlada, pois a adição excessiva de inibidores pode interferir no processo de polimerização, prejudicando a formação da resina ou resultando em propriedades mecânicas e químicas indesejadas (APPLIED ANALYTICS, 2020).

Além dos inibidores, o controle das matérias-primas utilizadas na síntese das resinas é essencial para garantir a reprodutibilidade e as propriedades desejadas no produto final. As matérias-primas, principalmente os monômeros acrílico, devem ser de alta pureza e qualidade para garantir que a reação de polimerização ocorra de maneira eficiente e controlada. A pureza dos monômeros é crucial, pois impurezas podem reagir com os iniciadores ou influenciar negativamente a taxa de polimerização, resultando em resinas com desempenho inconsistente (HUO *et al.*, 1999).

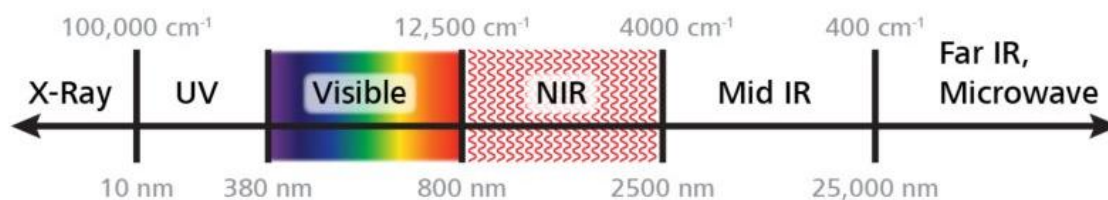
O controle rigoroso da pureza dos monômeros e da concentração de inibidores é fundamental para assegurar a produção de resinas acrílicas de alta qualidade. Para isso, serão empregadas técnicas avançadas de análise multivariada, como PCA e PLS, para

determinar a concentração de inibidores, a pureza dos monômeros e caracterizá-los com o auxílio da espectroscopia FT-NIR.

#### 2.4. Espectroscopia na Região do Infravermelho Próximo

A espectroscopia é uma técnica analítica baseada na interação da radiação eletromagnética com a matéria, sendo amplamente utilizada para identificação e quantificação de substâncias químicas. Dentre as regiões abordadas pela espectroscopia, destaca-se o infravermelho (IR), que abrange o infravermelho próximo (NIR), médio (MIR) e distante (FIR) (TÜRKER *et al.*, 2017). A Figura 2.5 apresenta o espectro eletromagnético e destaca as faixas correspondentes ao NIR e MIR.

**Figura 2.5. Espectro eletromagnético com faixas de comprimento de onda do X-Ray até FIR.**



Fonte: Metrohm (2024).

Cada uma dessas regiões apresenta características específicas em termos de comprimento de onda e interação molecular. A região do infravermelho médio, que abrange comprimentos de onda de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> (2500 a 25000 nm), é amplamente utilizada para a análise de vibrações fundamentais de ligações químicas. Essa região fornece informações detalhadas sobre a estrutura molecular, sendo particularmente útil para a identificação de grupos funcionais específicos. Entretanto, o MIR requer preparo de amostras mais elaborado e é mais sensível a interferências, como a presença de água. Por outro lado, o infravermelho próximo (NIR), que cobre comprimentos de onda de 12.500 a 4000 cm<sup>-1</sup> (800 a 2500 nm), é caracterizado pela predominância de sobretons e combinações de vibrações fundamentais, o que resulta em espectros menos complexos, porém altamente úteis para análises rápidas e não destrutivas. Os grupos funcionais O-H, N-H, C=O são exemplos que apresentam sobretons de transições vibracionais na região analisada (PAVIA *et al.*, 2014).

O FT-NIR, que utiliza a Transformada de Fourier para maximizar a resolução espectral, apresenta diversas vantagens, especialmente em aplicações industriais. Entre seus principais benefícios estão a rapidez da análise, a possibilidade de realizar medições em tempo real e a capacidade de análise de amostras em diferentes estados físicos, como sólidos, líquidos e gases. Essa técnica é amplamente utilizada em setores como alimentos, farmacêuticos, petroquímicos e polímeros, devido à sua capacidade de monitorar compostos orgânicos de forma eficiente (PASQUINI *et al.*, 2003)

Embora a espectroscopia FT-NIR tenha se mostrado uma técnica poderosa para análise química em diversas áreas, sua aplicação no controle e monitoramento de processos de polimerização ainda é limitada na literatura. Em especial, estudos que utilizam dados espectroscópicos para acompanhar e controlar a polimerização em emulsão são escassos. Essa lacuna pode ser atribuída à complexidade inerente aos sistemas de polimerização em emulsão, que envolvem múltiplas fases (fase aquosa, gotículas de monômero e partículas de polímero) e uma variedade de compostos (água, monômero, polímero, iniciador, estabilizadores e tampões), resultando em espectros de difícil interpretação (SANTOS *et al.*, 2014).

A utilização da espectroscopia FT-NIR para controle de qualidade de monômeros acrílicos antes da polimerização é pouco explorada na literatura, sendo mais frequente o uso de espectroscopia no infravermelho médio (MIR) como, por exemplo, para a análise quantitativa de copolímeros de etileno e acrilato (BUBACK *et al.*, 1997) e para monitoramento da copolimerização em emulsão de acrilato de 2-etilhexila e estireno (STAVROPOULOS *et al.*, 2001). Embora os estudos sobre FT-NIR sejam limitados, trabalhos sugerem seu grande potencial, especialmente por ser não destrutivo e permitir análise em tempo real. Exemplos incluem o uso de técnicas in-line para monitorar a polimerização auto iniciada de acrilato de butila (MÄTZIG *et al.*, 2021) e a combinação de FT-NIR com fotorreometria para monitorar a retração durante a fotopolimerização de acrilatos (SCHMIDT & SCHERZER, 2015). Esses estudos mostram que o FT-NIR é uma ferramenta eficaz para várias etapas relacionadas aos processos de polimerização. No entanto, este trabalho foca exclusivamente no controle de qualidade dos monômeros antes do início da polimerização, sem abordar as complicações do processo em si. Garantir a pureza e a conformidade das matérias-primas é essencial para assegurar a qualidade dos polímeros finais, e o FT-NIR se destaca como um método rápido, preciso e não destrutivo para essa finalidade.

## **2.5. Quimiometria e calibração multivariada**

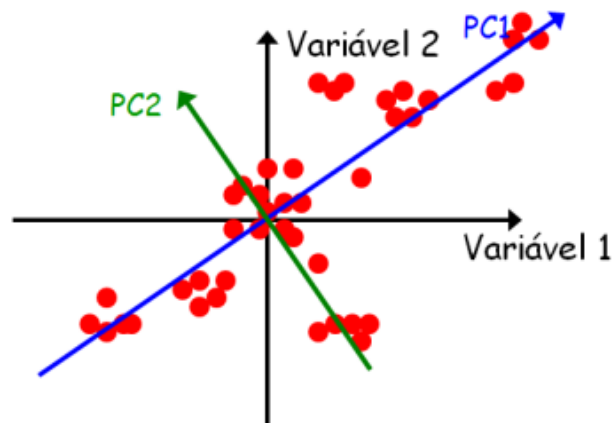
A quimiometria permite o desenvolvimento de modelos que podem prever propriedades ou concentrações de componentes em uma amostra com base em dados multivariados, como os obtidos por espectroscopia (GELADI & KOWALSKI, 2003). Uma das abordagens mais comuns dentro da quimiometria é a calibração multivariada.

A calibração multivariada é um método que se utiliza de técnicas matemáticas avançadas para construir modelos preditivos a partir de dados multivariados. Ao contrário das abordagens univariadas, que analisam apenas uma variável por vez, a calibração multivariada permite a consideração simultânea de várias variáveis, o que a torna particularmente útil para sistemas onde múltiplos fatores influenciam o comportamento da amostra (JOLLIFFE, 2010). Entre as principais técnicas de calibração multivariada, destacam-se a Análise de Componentes Principais e a Regressão por Mínimos Quadrados Parciais.

### **2.5.1. Análise de Componentes Principais**

A Análise de Componentes Principais (*Principal Component Analysis* - PCA) é uma técnica estatística amplamente utilizada na redução de dimensionalidade de dados multivariados. Seu objetivo principal é transformar variáveis originais, geralmente correlacionadas, em um novo conjunto de variáveis ortogonais e não correlacionadas, chamadas componentes principais. Esses componentes são ordenados de forma que o primeiro componente principal explica a maior parte da variância presente nos dados, o segundo componente explica a maior parte da variância residual, e assim por diante (JOLLIFFE, 2010). A Figura 2.6 apresenta uma projeção dos componentes principais em uma representação bidimensional.

**Figura 2.6. Projeção dos Componentes Principais.**



**Fonte:** LEME, 2012.

A PCA apresenta várias vantagens. Primeiramente, ela reduz a dimensionalidade dos dados, o que simplifica a análise e melhora a eficiência computacional de modelos preditivos. Também remove redundâncias nos dados, uma vez que os componentes principais são ortogonais e não correlacionados. Além disso, a PCA facilita a visualização de dados de alta dimensionalidade em gráficos bidimensionais ou tridimensionais, permitindo a identificação de padrões e grupos (ABDI & WILLIAMS, 2010).

O cálculo do PCA envolve a decomposição da matriz de dados original em componentes principais, permitindo uma representação simplificada das variáveis e a identificação das principais fontes de variabilidade (ABDI & WILLIAMS, 2010). Considerando uma matriz de dados  $X$  de dimensão  $n \times p$ , onde  $n$  é o número de observações e  $p$  o número de variáveis, o primeiro passo é centralizar os dados subtraindo a média de cada variável. A matriz centralizada  $X_C$  é obtida pela Equação 2.1.

$$X_C = X - \bar{X} \quad (2.1)$$

Onde  $\bar{X}$  é a média de cada variável.

A matriz  $X_C$  é então decomposta utilizando a decomposição em valores singulares (*Singular Value Decomposition* - SVD) e é expressa pela Equação 2.2.

$$X_C = TP^t + E \quad (2.2)$$

Onde  $T$  é a matriz de *scores*, que representa as projeções das amostras nos componentes principais,  $P$  é a matriz de *loadings*, que contém as direções dos componentes principais, sendo “ $t$ ” a operação transposta e  $E$  é a matriz de resíduos, que representa a variabilidade não explicada pelos componentes principais.

Através dos valores de *scores* é possível verificar agrupamentos e tendências das amostras analisadas e também destacar amostras anômalas (*outliers*). Eles são obtidos projetando os dados centralizados nos autovetores conforme a Equação 2.3.

$$T = X_C P \quad (2.3)$$

onde  $P$  contém os  $k$  autovetores (colunas) associados aos  $k$  maiores autovalores da matriz de covariância  $S$ , dado pela Equação 2.4.

$$S = \frac{1}{n-1} X_C^t X_C \quad (2.4)$$

Por sua vez, os *loadings* indicam a contribuição de cada variável original para cada componente principal e podem ser obtidos com os autovetores da matriz de covariância  $S$ , correspondentes aos maiores autovalores  $\lambda_i$ . Esses autovalores representam a variância explicada por cada componente principal, sendo obtidos resolvendo a equação 2.5.

$$(S - \lambda_i I) p_i = 0 \quad (2.5)$$

onde  $\lambda_i$  é o  $i$ -ésimo autovalor,  $p_i$  é o vetor de scores do  $i$ -ésimo componente principal e  $I$  é a matriz identidade.

Por fim, os resíduos são diferença entre os valores observados nos dados originais e os valores reconstruídos a partir dos componentes principais selecionados e podem ser determinados pela Equação 2.6.

$$E = X_C - T P^t \quad (2.6)$$

### 2.5.2. Distância de Mahalanobis

A distância de Mahalanobis é uma métrica amplamente utilizada para identificar amostras que se desviam do padrão dos dados, comumente empregada em análises

multivariadas como a análise de componentes principais. Essa métrica leva em consideração a correlação entre as variáveis, proporcionando uma medida robusta para determinar a similaridade entre pontos em um espaço multivariado (JOHNSON, 2007). No contexto da PCA, a distância de Mahalanobis pode ser calculada utilizando os valores de *scores*, podendo ser determinado pela Equação 2.7.

$$D^2 = (t_i - u)^t S^{-1} (t_i - u) \quad (2.7)$$

Onde  $t_i$  são os vetores de *scores* da  $i$ -ésima amostra, correspondente às projeções nos componentes principais selecionados,  $u$  é a média dos valores de *scores* para todas as amostras no espaço reduzido e  $S$  é a matriz de covariância dos *scores* nos componentes principais (JOLLIFFE, 2002; ESBENSEN *et al.*, 2002).

Uma das grandes vantagens dessa abordagem é a capacidade de identificar outliers ou amostras que apresentam comportamento diferente em relação à distribuição principal dos dados. Como os *scores* representam as projeções das amostras no espaço dos componentes principais, a distância de Mahalanobis é particularmente útil para detectar desvios no contexto de controle de qualidade ou análise de padrões (WOLD *et al.*, 1987).

### 2.5.3. Regressão por Mínimos Quadrados Parciais

A Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (*Partial Least Squares* -PLS) é uma técnica estatística multivariada amplamente utilizada em diversos campos da ciência e da indústria, especialmente quando se lida com dados que apresentam muitas variáveis correlacionadas e um número reduzido de amostras. Seu principal objetivo é modelar a relação entre um conjunto de variáveis independentes (ou preditoras) e uma ou mais variáveis dependentes (ou respostas), buscando maximizar a covariância entre essas variáveis. O PLS é especialmente útil em situações onde há multicolinearidade entre as variáveis preditoras, ou seja, quando as variáveis de entrada são altamente correlacionadas entre si, o que pode prejudicar métodos tradicionais como a regressão linear (GELADI & KOWALSKI, 1986).

Uma das principais características do PLS é o uso de variáveis latentes (*Latent Variables* - LV), ou seja, variáveis que não são observadas diretamente, mas são estimadas a partir dos dados originais. Esses componentes são definidos a partir de uma decomposição das matrizes de dados  $X$  (variáveis preditoras) e  $Y$  (variáveis dependentes),

e são escolhidos de maneira a maximizar a covariância entre os dados de entrada e saída (HAALAND; THOMAS, 1988). O cálculo do PLS envolve um processo iterativo em que as matrizes  $X$  e  $Y$  são decompostas em variáveis latentes e cargas. A fórmula geral que descreve a decomposição de  $X$  e  $Y$  é dada pelas Equações 2.8 e 2.9.

$$X = TP^t + E \quad (2.8)$$

$$Y = UQ^t + F \quad (2.9)$$

Onde  $T$  e  $U$  são as matrizes associadas às variáveis latentes de  $X$  e  $Y$ ,  $P$  e  $Q$  são as cargas ou autovalores de  $X$  e  $Y$ , e  $E$  e  $F$  são as matrizes de resíduos.

O número de variáveis latentes a ser escolhido depende da quantidade de variabilidade que se deseja explicar no modelo. A seleção do número de componentes é uma etapa crítica, pois o excesso de componentes pode levar ao sobreajuste (*overfitting*), enquanto a escolha insuficiente pode resultar em um modelo que não captura adequadamente a variabilidade dos dados. Diversas técnicas, como o critério de validação cruzada, podem ser utilizadas para determinar o número ideal de componentes latentes (WOLD *et al.*, 2001).

A combinação de PLS com espectroscopia NIR tem sido amplamente utilizada para monitorar e controlar processos de polimerização de monômeros. Estudos, como o de Cherfi & Févotte (2002), demonstraram sua aplicação no monitoramento da conversão de monômeros durante a polimerização de metacrilato de metila, possibilitando a análise em tempo real da reação. A técnica também tem sido empregada para analisar a umidade em caprolactama, um monômero utilizado na produção de Nylon 6 (METROHM, 2014). Esses estudos evidenciam a eficácia do uso de PLS com NIR na análise e controle de processos de polimerização.

### 3. MATERIAS E MÉTODOS

#### 3.1. Materiais

Os materiais utilizados foram os seguintes: acrilato de etila, acrilato de butila e acrilato de 2-etilhexila. O acrilato de etila foi obtido de fornecedores tradicionais e conhecidos, como BASF, DOW e LG Chem. Da BASF, BELCHEM e LG Chem, foi fornecido o acrilato de butila, enquanto o acrilato de 2-etilhexila teve como principais fornecedores BASF, KH Chemicals e DOW. É importante destacar que todos os fornecedores apresentaram a mesma faixa de concentração de MEHQ e níveis comparáveis de pureza, assegurando a uniformidade dos materiais utilizados na calibração.

Para a validação do método PCA, foram utilizadas amostras de acrilato de butila, acrilato de etila e acrilato de 2-etilhexila, adquiridas dos mesmos fornecedores empregados na calibração, que foram registrados e armazenados durante um período de dois anos no laboratório de controle de qualidade da Arkema de Araçariçuama.

#### 3.2. Equipamentos

Os espectros foram coletados a partir de uma pequena amostra dos acrilatos, que foi adicionada a uma cubeta e posteriormente inserida no compartimento frontal do equipamento, mais especificamente no módulo de transmissão de um espectrômetro infravermelho de transformada de Fourier (ANTARIS II - FT-NIR Analyzer da *Thermo Scientific*). A Figura 3.1 apresenta uma imagem do equipamento utilizado, destacando o espaço de inserção da amostra.

**Figura 3.1. Ilustração do Equipamento FT-NIR com destaque no compartimento de amostras.**



**Fonte:** Adaptado de ThermoFisher.

Para cada análise, foram realizadas 64 varreduras, com um espectro de referência do próprio equipamento como background obtido imediatamente antes de cada medição. Os dados foram coletados em absorvância com resolução espectral de  $4\text{ cm}^{-1}$ , abrangendo um intervalo de espectro entre  $4000$  e  $10.000\text{ cm}^{-1}$ .

Os valores de pureza e de concentração de MEHQ foram determinados com o auxílio de um cromatógrafo gasoso (GC) da Agilent Technologies, modelo 7890B. No GC, as informações de pureza e concentração foram determinadas através da separação dos componentes da amostra em uma coluna cromatográfica. A área dos picos gerados no cromatograma foi correlacionada à concentração dos componentes na amostra, permitindo a quantificação precisa de suas concentrações.

### **3.3. Métodos Analíticos**

Para o desenvolvimento dos métodos analíticos, foram utilizados os programas TQANALYST, responsável pela aquisição e pré-processamento de dados, além da análise de desempenho dos modelos, e o SCILAB, empregado para os cálculos envolvendo matrizes necessários ao desenvolvimento.

#### **3.3.1. PCA**

O método de Análise de Componentes Principais foi empregado para investigar as relações multivariadas entre três compostos químicos, acrilato de etila, acrilato de butila e acrilato de 2-etilhexila. A análise foi conduzida utilizando dados experimentais que foram divididos em dois conjuntos: 80% das amostras foram destinadas ao processo de calibração do modelo estatístico, enquanto os 20% restantes foram reservados para validação. Essa divisão foi realizada de forma a garantir que o modelo construído fosse robusto e apresentasse boa capacidade preditiva.

Os dados foram previamente tratados por meio de centralização e normalização, técnicas que eliminam efeitos de escala entre as variáveis, assegurando que todas contribuam igualmente para os resultados.

Para avaliar a quantidade de PC's necessária para representar adequadamente os dados, construiu-se gráficos de variância explicada e acumulada. O gráfico de variância explicada mostra a proporção de variância capturada por cada componente principal individualmente, enquanto o gráfico de variância acumulada exibe a soma progressiva dessa variância ao longo dos componentes. Esses gráficos são fundamentais para determinar o ponto em que a inclusão de novos PC's deixa de contribuir

significativamente para a explicação da variância total. No presente estudo, optou-se por reter os componentes que explicassem pelo menos 95% da variância acumulada, garantindo que a maior parte das informações relevantes do sistema fosse mantida.

Além da análise de variância, gráficos de dispersão foram elaborados para explorar as relações entre os componentes principais. Os gráficos PC1 x PC2, PC1 x PC3 e PC2 x PC3 foram construídos para visualizar padrões de agrupamento, separação ou dispersão entre as amostras associadas aos três compostos químicos. Esses gráficos são particularmente úteis para identificar possíveis agrupamentos baseados em similaridades químicas ou estruturais, além de revelar tendências nos dados que não seriam evidentes em uma análise univariada. Cada ponto nos gráficos representa uma amostra projetada no espaço bidimensional definido pelos dois PC's em análise, permitindo uma inspeção visual clara das relações entre os compostos.

Para adicionar rigor estatístico à interpretação dos gráficos de dispersão, curvas de elipse com nível de confiança  $\alpha = 0,05$  foram sobrepostas. Essas elipses delimitam a região onde 95% das amostras são esperadas, assumindo uma distribuição normal multivariada. A inclusão dessa ferramenta estatística permite identificar amostras que estejam fora do padrão esperado, classificando-as como *outliers*. Além disso, a curva de elipse ajuda a confirmar se os agrupamentos observados nos gráficos são consistentes com a estrutura estatística dos dados, proporcionando maior confiabilidade à análise.

### 3.3.2. Distância de Mahalanobis

A metodologia baseada na Distância de Mahalanobis foi aplicada para avaliar a similaridade e identificar possíveis outliers em um conjunto de dados composto por amostras dos três acrilatos – acrilato de etila, acrilato de butila e acrilato de 2-etilhexila – obtidos de diferentes fornecedores ao longo de um período de dois anos no laboratório da Arkema, localizado em Araçariguama.

Além das estatísticas descritivas, foram elaboradas curvas de análise gráfica para interpretar os resultados. A primeira curva relacionou as distâncias de Mahalanobis com a frequência das amostras, permitindo visualizar a distribuição dos valores calculados. Esse tipo de gráfico é útil para identificar padrões gerais e possíveis anomalias no conjunto de dados, como uma cauda longa ou uma concentração excessiva em um intervalo específico (MAESSCHALCK *et al.*, 2000). A segunda curva foi construída para comparar as distâncias de Mahalanobis com uma distribuição normal teórica, assumindo que os dados seguem uma distribuição multivariada normal. Essa abordagem é

particularmente relevante, pois a Distância de Mahalanobis apresenta uma distribuição qui-quadrado ( $\chi^2$ ) com k graus de liberdade, onde k é o número de variáveis analisadas (JOHNSON & WICHERN, 2007). Assim, foi possível estabelecer um limite crítico a partir de graus de liberdade e níveis de confiança ( $\alpha$ ) para identificar amostras fora do padrão esperado. A Figura 3.2 apresenta uma tabela de valores de qui-quadrado para diferentes níveis de confiança e graus de liberdade.

**Figura 3.2. Tabela de valores de qui-quadrado para diferentes níveis de confiança e graus de liberdade.**

n	$P(\chi_n^2 \leq x)$													
	0,005	0,01	0,025	0,05	0,1	0,25	0,5	0,75	0,9	0,95	0,975	0,99	0,995	
1	3,93E-05	0,000157	0,000982	0,003932	0,016	0,102	0,455	1,323	2,706	3,841	5,024	6,635	7,879	1
2	0,010	0,020	0,051	0,103	0,211	0,575	1,386	2,773	4,605	5,991	7,378	9,210	10,597	2
3	0,072	0,115	0,216	0,352	0,584	1,213	2,366	4,108	6,251	7,815	9,348	11,345	12,838	3
4	0,207	0,297	0,484	0,711	1,064	1,923	3,357	5,385	7,779	9,488	11,143	13,277	14,860	4
5	0,412	0,554	0,831	1,145	1,610	2,675	4,351	6,626	9,236	11,070	12,832	15,086	16,750	5
6	0,676	0,872	1,237	1,635	2,204	3,455	5,348	7,841	10,645	12,592	14,449	16,812	18,548	6
7	0,989	1,239	1,690	2,167	2,833	4,255	6,346	9,037	12,017	14,067	16,013	18,475	20,278	7
8	1,344	1,647	2,180	2,733	3,490	5,071	7,344	10,219	13,362	15,507	17,535	20,090	21,955	8
9	1,735	2,088	2,700	3,325	4,168	5,899	8,343	11,389	14,684	16,919	19,023	21,666	23,589	9
10	2,156	2,558	3,247	3,940	4,865	6,737	9,342	12,549	15,987	18,307	20,483	23,209	25,188	10
11	2,603	3,053	3,816	4,575	5,578	7,584	10,341	13,701	17,275	19,675	21,920	24,725	26,757	11
12	3,074	3,571	4,404	5,226	6,304	8,438	11,340	14,845	18,549	21,026	23,337	26,217	28,300	12
13	3,565	4,107	5,009	5,892	7,041	9,299	12,340	15,984	19,812	22,362	24,736	27,688	29,819	13
14	4,075	4,660	5,629	6,571	7,790	10,165	13,339	17,117	21,064	23,685	26,119	29,141	31,319	14
15	4,601	5,229	6,262	7,261	8,547	11,037	14,339	18,245	22,307	24,996	27,488	30,578	32,801	15
16	5,142	5,812	6,908	7,962	9,312	11,912	15,338	19,369	23,542	26,296	28,845	32,000	34,267	16
17	5,697	6,408	7,564	8,672	10,085	12,792	16,338	20,489	24,769	27,587	30,191	33,409	35,718	17
18	6,265	7,015	8,231	9,390	10,865	13,675	17,338	21,605	25,989	28,869	31,526	34,805	37,156	18
19	6,844	7,633	8,907	10,117	11,651	14,562	18,338	22,718	27,204	30,144	32,852	36,191	38,582	19
20	7,434	8,260	9,591	10,851	12,443	15,452	19,337	23,828	28,412	31,410	34,170	37,566	39,997	20
21	8,034	8,897	10,283	11,591	13,240	16,344	20,337	24,935	29,615	32,671	35,479	38,932	41,401	21
22	8,643	9,542	10,982	12,338	14,041	17,240	21,337	26,039	30,813	33,924	36,781	40,289	42,796	22
23	9,260	10,196	11,689	13,091	14,848	18,137	22,337	27,141	32,007	35,172	38,076	41,638	44,181	23
24	9,886	10,856	12,401	13,848	15,659	19,037	23,337	28,241	33,196	36,415	39,364	42,980	45,558	24
25	10,520	11,524	13,120	14,611	16,473	19,939	24,337	29,339	34,382	37,652	40,646	44,314	46,928	25
26	11,160	12,198	13,844	15,379	17,292	20,843	25,336	30,435	35,563	38,885	41,923	45,642	48,290	26
27	11,808	12,878	14,573	16,151	18,114	21,749	26,336	31,528	36,741	40,113	43,195	46,963	49,645	27
28	12,461	13,565	15,308	16,928	18,939	22,657	27,336	32,620	37,916	41,337	44,461	48,278	50,994	28
29	13,121	14,256	16,047	17,708	19,768	23,567	28,336	33,711	39,087	42,557	45,722	49,588	52,335	29
30	13,787	14,953	16,791	18,493	20,599	24,478	29,336	34,800	40,256	43,773	46,979	50,892	53,672	30
40	20,707	22,164	24,433	26,509	29,051	33,660	39,335	45,616	51,805	55,758	59,342	63,691	66,766	40
50	27,991	29,707	32,357	34,764	37,689	42,942	49,335	56,334	63,167	67,505	71,420	76,154	79,490	50
60	35,534	37,485	40,482	43,188	46,459	52,294	59,335	66,981	74,397	79,082	83,298	88,379	91,952	60
70	43,275	45,442	48,758	51,739	55,329	61,698	69,334	77,577	85,527	90,531	95,023	100,425	104,215	70
80	51,172	53,540	57,153	60,391	64,278	71,145	79,334	88,130	96,578	101,879	106,629	112,329	116,321	80
90	59,196	61,754	65,647	69,126	73,291	80,625	89,334	98,650	107,565	113,145	118,136	124,116	128,299	90
100	67,328	70,065	74,222	77,929	82,358	90,133	99,334	109,141	118,498	124,342	129,561	135,807	140,170	100

Fonte: Adaptado de Alura.

### 3.3.2. Modelagem

A análise de regressão por mínimos quadrados parciais foi aplicada como ferramenta estatística para modelagem preditiva, com o objetivo de correlacionar variáveis independentes (variáveis preditoras) e dependentes (variáveis resposta) em um contexto multivariado.

O estudo foi realizado utilizando dados de três tipos de acrilatos – acrilato de etila, acrilato de butila e acrilato de 2-etilhexila visando determinar concentração de MEHQ em ppm e pureza em % m/m.

O conjunto de amostras foi dividido em dois conjuntos: 80% das amostras foram usadas para a criação dos modelos, enquanto os 20% restantes foram destinados à validação. A divisão dos grupos seguiu um algoritmo de seleção nativo dos programas, garantindo a manutenção da distribuição temporal e das faixas dos parâmetros analisados.

Além disso, gráficos de curvas de calibração foram elaborados para avaliar a relação entre os valores observados e os preditos. Essas curvas permitiram verificar a linearidade do modelo e a proximidade entre os valores ajustados e os reais, sendo indicadores fundamentais da qualidade do ajuste. Uma curva de calibração ideal deve apresentar uma inclinação próxima de 1 e um coeficiente de determinação ( $R^2$ ) elevado, refletindo a precisão do modelo na predição das variáveis resposta.

Paralelamente, curvas de desvios foram analisadas para identificar a distribuição dos resíduos entre os valores observados e preditos. A análise dos desvios fornece informações sobre a qualidade do ajuste e possíveis padrões ou tendências nos erros do modelo. Idealmente, os resíduos devem estar distribuídos de forma aleatória em torno do zero, sem apresentar correlações evidentes com os valores preditos, o que indica a ausência de vies no modelo.

Durante o desenvolvimento do modelo PLS, foram testados diferentes pré-processamentos e filtros nos dados para identificar a combinação que otimizasse os resultados.

### **3.3.2.1 Pré-processamento dos Espectros**

Foram testadas técnicas de pré-tratamento, visando encontrar a técnica que otimiza os modelos. Para todos os espectros, foi aplicada a técnica de suavização por média móvel (SMM). Essa técnica consiste em calcular a média dos valores adjacentes dentro de uma janela de pontos definida, reduzindo o ruído presente nos dados e preservando as características principais do espectro (WOLD *et al.*, 2001).

As técnicas testadas incluem o espectro original, a primeira derivada, a segunda derivada e o filtro de Savitzky-Golay para cada parâmetro dos compostos. A primeira derivada enfatiza as mudanças no espectro, realçando picos e removendo variações de fundo. A segunda derivada amplia ainda mais as diferenças entre picos, mas também pode amplificar o ruído (ESBENSEN *et al.*, 2002). Por sua vez, o filtro de Savitzky-Golay

suaviza os dados ajustando polinômios de ordem definida em janelas móveis, proporcionando uma redução de ruído mais robusta enquanto mantém a forma dos picos espectrais (WOLD *et al.*, 2001).

### 3.3.2.2. Critério para avaliação dos modelos

Os critérios utilizados para avaliar o desempenho das técnicas foram a determinação da variável latente,  $R^2$ , RMSEC, RMSEP e RMSECV.

As variáveis latentes representam combinações lineares das variáveis originais que capturam a maior parte da variância dos dados de forma reduzida, eliminando redundâncias e ruídos (WOLD *et al.*, 2001). Essas variáveis são fundamentais em métodos PLS, pois permitem simplificar os dados mantendo as informações mais relevantes para a calibração e predição. O coeficiente de determinação ( $R^2$ ) é uma métrica utilizada para avaliar o ajuste do modelo, indicando a proporção da variância explicada dos dados. Valores próximos a 1 sugerem que o modelo explica bem os dados, enquanto valores menores indicam menor capacidade explicativa.

O número ótimo de variáveis latentes ( $LV_{OT}$ ) foi escolhido com base em validação cruzada *leave-one-out* (VELOSO, 2023), uma abordagem em que cada amostra é retirada uma vez do conjunto de calibração, sendo usada como teste enquanto o modelo é ajustado com as demais amostras. Esse método evita o *overfitting* ao garantir que o modelo generalize bem para novos dados.

O critério adotado para selecionar o  $LV_{OT}$  foi a análise das curvas do erro quadrático médio de validação cruzada (*Root Mean Square Error of Cross-Validation* - RMSECV) em função do número de variáveis latentes (CERVERA *et al.*, 2009). O RMSECV é calculado pela Equação 3.1.

$$RMSECV = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2} \quad (3.1)$$

Onde  $n$  é o número total de amostras;  $y_i$  é o valor verdadeiro da amostra  $i$  na validação cruzada e  $\hat{y}_i$  é o valor predito pelo modelo na validação cruzada.

Para avaliar a calibração e a capacidade preditiva dos modelos em relação aos dados externos (conjuntos de validação), foram utilizados o erro quadrático médio de calibração

(*Root Mean Square Error of Calibration* - RMSEC) e o erro quadrático médio de predição (*Root Mean Square Error of Prediction* - RMSEP), definidos pelas equações seguintes:

$$RMSEC = \sqrt{\frac{1}{n - LV - 1} \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2} \quad (3.2)$$

$$RMSEP = \sqrt{\frac{1}{n_{val}} \sum_{i=1}^{n_{val}} (y_i - \hat{y}_i)^2} \quad (3.3)$$

Onde  $n$  é o número total de amostras do conjunto de calibração;  $n_{val}$  é o número de amostras do conjunto de validação;  $y_i$  é o valor verdadeiro da amostra  $i$  e  $\hat{y}_i$  é o valor predito pelo modelo.

No contexto da avaliação de modelos de calibração multivariada, os valores de RMSEC, RMSEP e RMSECV apresentam uma relação característica que reflete diferentes aspectos do desempenho do modelo. O erro quadrático médio de calibração (RMSEC) tende a ser o menor, pois mede o ajuste do modelo ao conjunto de dados de calibração, onde o modelo é otimizado para minimizar os erros. Por sua vez, o erro quadrático médio de predição (RMSEP), calculado em um conjunto de validação externo, é geralmente maior que o RMSEC, pois avalia a capacidade do modelo de generalizar para novos dados, estando sujeito a maior variabilidade. Por fim, o erro quadrático médio de validação cruzada (RMSECV) é normalmente o maior dos três, pois reflete a robustez do modelo ao ser testado iterativamente em validação cruzada, um processo que introduz maior variabilidade devido ao treinamento com subconjuntos reduzidos de dados. (MARTENS, 1991). Essa hierarquia, acompanhada de valores baixos para essas métricas, é característica de modelos bem construídos e indica um equilíbrio adequado entre a qualidade do ajuste aos dados de calibração e a capacidade de predição em dados novos.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste trabalho, foram realizadas análises químicas e estatísticas para a caracterização e quantificação de propriedades dos três acrilatos analisados, empregando as seguintes técnicas: Análise de Componentes Principais e a Regressão por Mínimos Quadrados Parciais.

Inicialmente, aplicou-se PCA com o objetivo de identificar padrões, similaridades e diferenças entre as amostras analisadas, além de reduzir a dimensionalidade dos dados espectrais obtidos. Posteriormente, a técnica de PLS foi empregada para construir modelos preditivos que possibilitaram a quantificação de MEHQ e a avaliação da pureza de cada acrilato.

Os resultados do PCA são apresentados em detalhe na próxima seção, fornecendo uma base interpretativa para os modelos de PLS subsequentes.

### 4.1. Determinação do PCA e Diferenciação de classes

Para caracterizar e diferenciar os espectros dos acrilatos de etila, butila e 2-etilhexila, foi realizada uma análise de componentes principais. No presente estudo, a PCA foi realizada em 152 amostras, sendo 122 destinadas à calibração e 30 reservadas para validação. As configurações para cada composto estão apresentadas na Tabela 4.1.

**Tabela 4.1. Quantidade de amostras de calibração e validação para o acrilato de butila, etila e 2-etilhexila.**

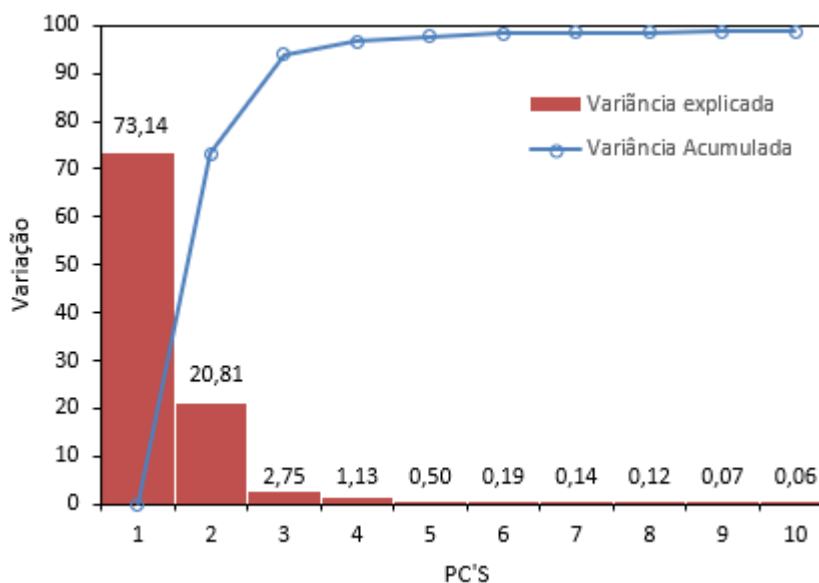
<b>Configuração</b>	<b>Acrilato de Butila</b>	<b>Acrilato de Etila</b>	<b>Acrilato de 2-Etilhexila</b>
<b>Calibração</b>	30	54	38
<b>Validação</b>	8	13	9

**Fonte:** Arquivo pessoal.

Na Figura 4.1 são apresentados os valores dos componentes principais (de 1 a 10), juntamente com as porcentagens individuais e acumuladas de variância explicada. Os três primeiros componentes principais (PC1 a PC3) explicam, respectivamente, 73,14%, 20,81% e 2,75% da variância dos dados. A variância acumulada dos três primeiros

componentes atinge 96,7%, o que representa um valor excelente para este tipo de análise. A elevada variância acumulada pelos três primeiros PCs indica que eles capturam praticamente grande parte da informação relevante contida nos dados originais, tornando desnecessária a inclusão de componentes adicionais.

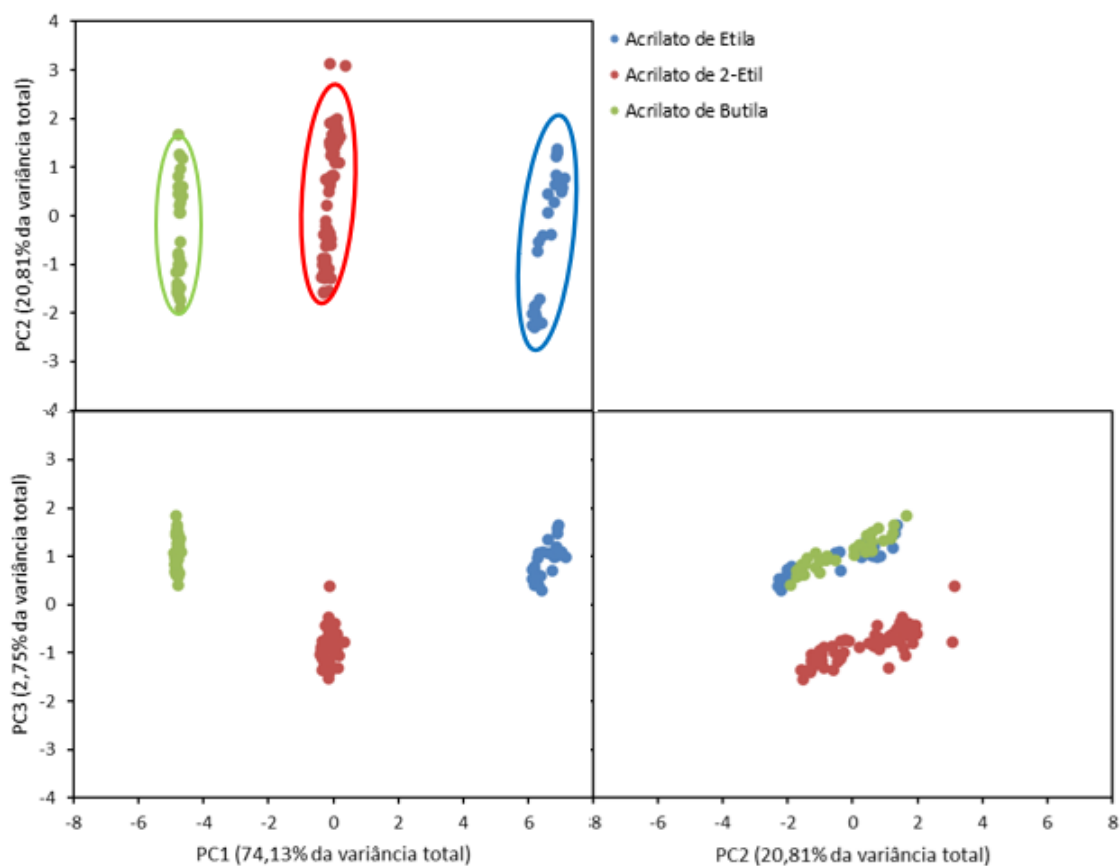
**Figura 4.1. Gráfico dos valores de componentes principais pela variância individual e acumulada.**



**Fonte:** Arquivo pessoal.

Os valores de *scores* dos três primeiros componentes principais (PC1 vs. PC2, PC1 vs. PC3 e PC2 vs. P C3) foram plotados na Figura 4.2.

**Figura 4.2.** Gráfico de *scores* da PC1 vs. PC2, PC1 vs. PC3 e PC2 vs. PC3 do acrilato de etila, 2-etilhexila e butila. As elipses foram traçadas no nível de confiança de  $\alpha = 0,05$ .



**Fonte:** Arquivo pessoal.

Essa representação gráfica possibilita uma análise visual dos dados, permitindo observar claramente a separação dos três compostos no espaço bidimensional de PC1 e PC2. Essa separação indica que os compostos exibem características distintas ao longo desses componentes principais, sugerindo diferenças em suas propriedades químicas ou espectrais.

Além disso, foi traçada uma elipse de confiança para cada composto no nível de confiança  $\alpha = 0,05$ , o que corresponde a uma região onde 95% das amostras de cada composto são esperadas para estar, de acordo com a distribuição dos dados. A elipse é baseada na matriz de covariância dos *scores* dos componentes principais, com o seu tamanho e forma determinados pelos desvios padrões e a correlação entre os componentes. Os limites dessa elipse foram calculados a partir da distribuição bivariada

normal dos dados, representando a área em que a maior parte dos dados deve se concentrar.

No gráfico, dois pontos do acrilato de 2-etilhexila ficaram fora da elipse de 95% de confiança, o que indica que esses pontos estão distantes da distribuição esperada para esse composto. Esses pontos podem ser *outliers*, ou seja, valores que apresentam características atípicas em relação à maioria das amostras do acrilato de butila.

Ademais, no gráfico de PCA, ao analisar as separações dos compostos acrilato de etila, acrilato de butila e 2-etilhexila, observa-se que a maior parte da variância é explicada pelo PC1, indicando que as diferenças principais entre os compostos são capturadas neste componente. A variação em PC2, embora menor, também contribui para a diferenciação entre os compostos, permitindo uma separação adicional, mas com menor amplitude. Quando se analisa o gráfico de PC1 x PC3, embora a separação entre os compostos ainda seja clara, a amplitude de variação de PC3 é significativamente menor. Isso sugere que o PC3 está explicando uma fração muito menor da variância nos dados, capturando variações menos significativas.

Por outro lado, no gráfico de PC2 x PC3, nota-se que os compostos acrilato de etila e butila estão sobrepostos, indicando que esses dois compostos possuem características semelhantes nas dimensões representadas por PC2 e PC3. Por outro lado, o acrilato de 2-etilhexila se separa claramente dos outros dois compostos, sugerindo que ele apresenta características distintas nas mesmas dimensões. Essa separação é possível porque PC2 e PC3, embora não expliquem tanta variância quanto PC1, ainda capturam informações relevantes sobre as diferenças entre os compostos.

#### **4.2. Determinação da Distância de Mahalanobis**

Neste estudo, como forma de validação, os *scores* gerados pela análise de componentes principais foram utilizados para calcular as distâncias de Mahalanobis de amostras de acrilato de butila, acrilato de etila e acrilato de 2-etilhexila, adquiridas dos mesmos fornecedores empregados na calibração, mas que foram coletados durante um período de dois anos no laboratório de controle de qualidade da Arkema de Araçariçuama.

A Tabela 4.2 apresenta as estatísticas descritivas dos resultados obtidos, incluindo o número de amostras analisadas, média, desvio padrão e valores máximo e mínimo. Essas estatísticas fornecem uma visão geral da distribuição e da variação dos dados analisados, permitindo identificar possíveis anomalias ou padrões.

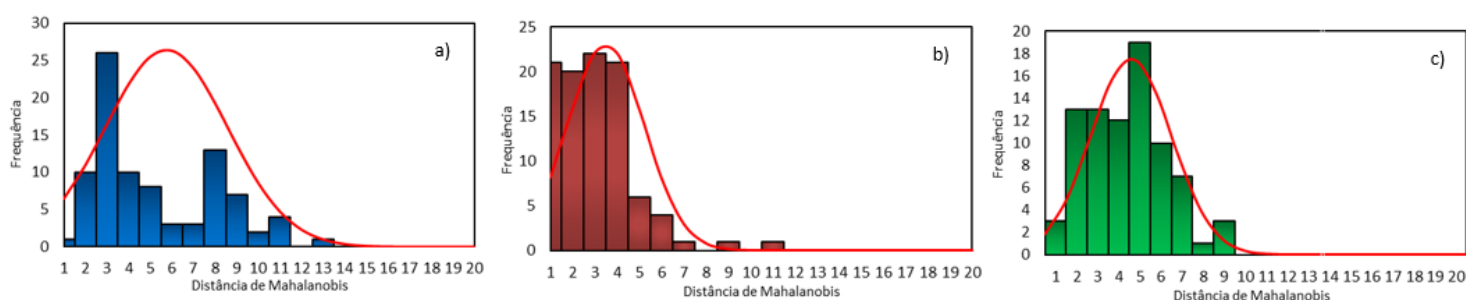
**Tabela 4.2. Estatísticas da distância de Mahalanobis para o acrilato de etila, butila e 2-etilhexila.**

	<b>Acrilato de 2-Etilhexila</b>	<b>Acrilato de Butila</b>	<b>Acrilato de Etila</b>
<b>N° de Amostras</b>	88	97	81
<b>Média</b>	5,75	3,50	4,88
<b>Desvio Padrão</b>	2,83	1,73	1,82
<b>Máximo</b>	13,07	11,46	9,71
<b>Mínimo</b>	1,99	0,99	1,87

**Fonte:** Arquivo pessoal.

Na Figura 4.3 é apresentado o gráfico das distâncias de Mahalanobis por frequência para os três acrilatos. O gráfico consiste em duas curvas: a primeira representa a frequência das distâncias calculadas, enquanto a segunda corresponde a uma curva de distribuição normal ajustada. A análise do acrilato de etila revelou a presença de alguns pontos fora da curva de distribuição normal, sugerindo a existência de amostras que diferem significativamente do comportamento esperado. Em contrapartida, os gráficos dos acrilatos de butila e 2-etil-hexila apresentaram distribuições consistentes com a normalidade, indicando maior uniformidade entre as amostras analisadas.

**Figura 4.3. Curva de Frequência e Ajuste à Distribuição Normal das Distâncias de Mahalanobis do a) acrilato de 2-etilhexila, b) acrilato de butila e c) acrilato de etila.**



**Fonte:** Arquivo pessoal.

O teste qui-quadrado foi utilizado para avaliar a significância estatística da distância de Mahalanobis, com o objetivo de verificar a aderência dos dados a uma distribuição normal multivariada e identificar possíveis *outliers*. Para isso, inicialmente, formulou-se

as hipóteses envolvidas no teste. A hipótese nula ( $H_0$ ) assume que a distância de Mahalanobis segue uma distribuição qui-quadrado com  $k$  graus de liberdade, onde  $k$  representa o número de variáveis analisadas, indicando que os dados se comportam conforme o esperado para uma distribuição normal multivariada. Por outro lado, a hipótese alternativa ( $H_1$ ) postula que a distância observada não segue a distribuição qui-quadrado esperada, sugerindo que a observação pode ser um *outlier* ou apresentar um padrão anômalo.

O valor crítico do teste foi determinado com base na distribuição qui-quadrado, considerando o número de variáveis e o nível de significância adotado, que, neste caso, foi  $\alpha = 0,05$ . Para um conjunto de 3 variáveis, o valor crítico da distribuição qui-quadrado com 3 graus de liberdade para o nível de confiança de 95% foi aproximadamente 7,81. Com isso, a distância de Mahalanobis observada foi comparada a esse valor crítico. Caso a distância observada fosse superior a 7,81, a hipótese nula seria rejeitada, indicando que a observação apresentaria um comportamento estatisticamente significativo, ou seja, fora do padrão esperado. Caso contrário, se o valor calculado fosse inferior ao valor crítico, não haveria evidências suficientes para rejeitar a hipótese nula, e a observação seria considerada dentro do padrão esperado.

Com base nos resultados do teste qui-quadrado, verificou-se que 36 amostras ficaram fora do intervalo de confiança de 95%, sendo 6 para o acrilato de etila, 4 para o acrilato de butila e 26 para o acrilato de 2-etilhexila. O maior número de amostras fora do intervalo de confiança para o acrilato de 2-etilhexila pode ser explicado por fatores relacionados às suas características químicas. O acrilato de 2-etilhexila possui uma estrutura química mais complexa em comparação aos outros acrilatos mencionados, o que pode impactar significativamente suas propriedades espectrais.

Outras possíveis causas para essas discrepâncias incluem a presença de impurezas, variações entre fornecedores, condições do FT-NIR e de armazenamento das amostras. Impurezas podem alterar as propriedades espectrais dos acrilatos, enquanto diferenças entre fornecedores podem refletir variações nas matérias-primas ou nos métodos de síntese. Outras causas potenciais incluem degradação das amostras devido ao tempo de armazenamento ou exposição a condições inadequadas, como umidade ou temperatura elevada. Além disso, uma fonte adicional de discrepância pode ser a imprecisão no próprio equipamento FT-NIR. Fatores como calibração inadequada, falhas no alinhamento óptico, ou variações nas condições de operação do equipamento podem comprometer a precisão das leituras, resultando em dados inconsistentes ou errôneos.

Portanto, os métodos baseados na Análise de Componentes Principais e nas distâncias de Mahalanobis mostraram-se eficazes para identificar variações e anomalias entre as amostras dos três acrilatos analisados. A combinação dessas técnicas permitiu uma caracterização detalhada e fundamentada dos dados, oferecendo *insights* sobre as possíveis causas de discrepâncias observadas. Assim, dando sequência a este estudo, serão construídos modelos de calibração utilizando a Regressão por Mínimos Quadrados Parciais, visando quantificar e avaliar as propriedades dos acrilatos com maior precisão e robustez.

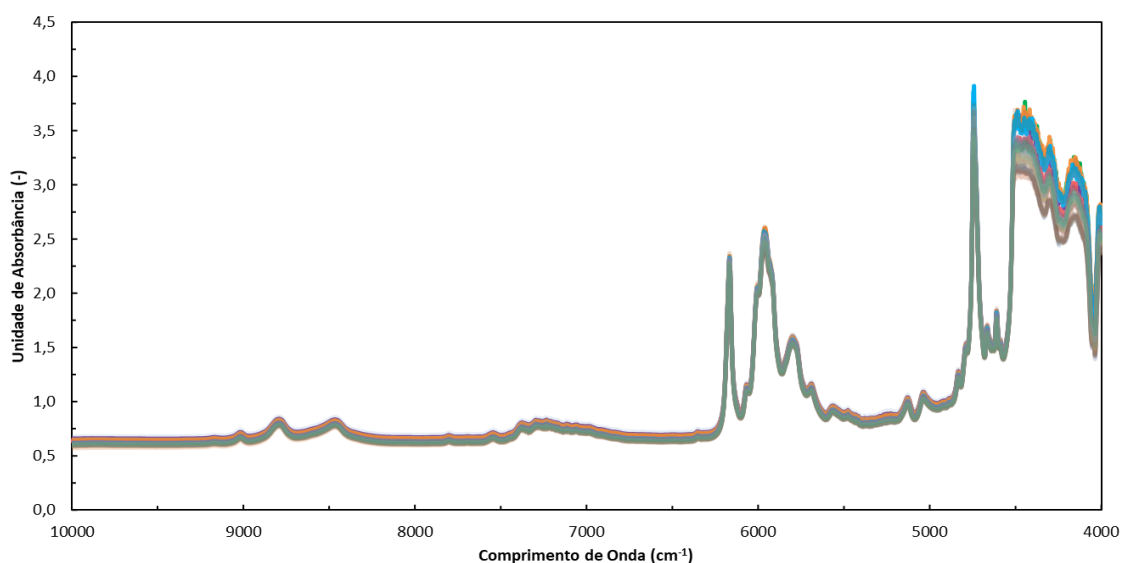
### 4.3. Cálculo dos Modelos de Calibração

A partir dos dados espectrais obtidos, foram determinados modelos de previsão para os parâmetros: quantidade de inibidor MEHQ (ppm) e pureza (% m/m). Esses modelos foram desenvolvidos para os diferentes monômeros, incluindo acrilato de etila, acrilato de butila e acrilato de 2-etil-hexila. Os dados estatísticos e o desempenho de cada modelo desenvolvido são detalhados nos itens subsequentes, organizados por tipo de monômero.

#### 4.3.1 Acrilato de Etila

Na Figura 4.4 são apresentados os espectros na região do NIR para a amostra de acrilato de etila obtidas.

**Figura 4.4. Espectro NIR do acrilato de etila.**



**Fonte:** Arquivo pessoal.

O espectro NIR do acrilato de etila, apresentado no gráfico acima, abrange a região espectral de 4000 a 10.000  $\text{cm}^{-1}$ , evidenciando as principais absorções características das vibrações moleculares associadas às ligações presentes no composto. Na região em torno de 4.000 a 4.800  $\text{cm}^{-1}$ , observa-se uma banda atribuída às combinações e sobretons das vibrações de estiramento C-H, características dos grupos alquila e alqueno presentes na molécula de acrilato de etila. Essas vibrações são intensas devido à elevada quantidade de ligações C-H na estrutura. Entre 4800 e 5300  $\text{cm}^{-1}$ , destacam-se absorções relacionadas aos sobretons das vibrações de estiramento do grupo carbonila (C=O). A carbonila é um grupo funcional marcante no acrilato de etila, e sua presença no espectro NIR é essencial para a identificação e caracterização química do composto. Na faixa de 5700 a 6100  $\text{cm}^{-1}$ , nota-se a presença de bandas associadas às vibrações de estiramento e deformação combinada das ligações C-H e C=C. Essas absorções resultam do caráter conjugado do acrilato de etila, envolvendo o grupo vinílico e o grupo carbonila. Enquanto isso, na região de 7000 a 7500  $\text{cm}^{-1}$ , estão presentes bandas atribuídas aos sobretons das vibrações de estiramento do grupo hidroxila (-OH), resultantes de possíveis traços de água ou de interações intermoleculares no composto. Apesar de o acrilato de etila não possuir grupos -OH em sua estrutura, essa absorção pode ser decorrente de impurezas ou condições experimentais. Por fim, na região de 8500 a 9000  $\text{cm}^{-1}$ , ocorrem absorções mais fracas, relacionadas a sobretons de segunda ordem das ligações C-H e C=O. Essas bandas possuem menor intensidade devido à natureza dos modos vibracionais envolvidos, mas ainda contribuem para a caracterização do composto.

Assim, para a determinação da pureza do acrilato de etila, foi utilizada a faixa de comprimento de onda entre 4.000 e 9.000  $\text{cm}^{-1}$ . Por sua vez, para o MEHQ, que possui grupos funcionais fenólicos, as absorções no espectro NIR estão relacionadas a combinações e sobretons das vibrações das ligações O-H, na faixa de 7.000 a 7.500  $\text{cm}^{-1}$ , e C-H, na faixa de 4.000 a 4.800  $\text{cm}^{-1}$ .

Para realizar as análises de calibração multivariada, inicialmente foram avaliadas as descrições estatísticas dos dados utilizados para calibração e validação. Na Tabela 4.3 são apresentadas as descrições estatísticas dos grupos de calibração e validação para os parâmetros de quantidade de inibidor e pureza do acrilato de etila. Os dados incluem o número de amostras utilizadas, os valores máximos e mínimos observados em cada grupo, além da média e do desvio padrão para cada parâmetro avaliado. Observa-se, pela análise da tabela, que os valores estatísticos dos grupos de calibração e validação são bastante

próximos. Isto indica uma amostragem representativa e homogênea, o que contribui para a robustez e confiabilidade dos modelos desenvolvidos.

**Tabela 4.3. Valores estatísticos dos grupos de calibração e validação para os parâmetros de concentração de MEHQ e pureza do acrilato de etila.**

Parâmetro	Grupo	Quantidade de amostras	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão
Concentração de MEHQ (ppm)	Calibração	30	10,83	15,97	13,23	1,58
	Validação	8	11,09	14,88	12,68	1,37
Pureza (% m/m)	Calibração	30	99,704	99,910	99,796	0,058
	Validação	8	99,710	99,830	99,770	0,039

**Fonte:** Arquivo pessoal.

Antes de realizar os processamentos espectrais, foi aplicada a técnica de centralização de média aos dados, com o objetivo de remover a média de cada variável e proporcionar maior homogeneidade nos dados. A centralização de média é uma etapa essencial em modelos multivariados, como o PLS, pois ela elimina o viés introduzido por variáveis de magnitudes diferentes, permitindo uma comparação mais equilibrada entre os parâmetros.

Nas Tabelas 4.4 e 4.5 são apresentados os resultados obtidos para diferentes condições de processamento dos dados espectrais, incluindo o espectro bruto, 1ª derivada, 2ª derivada e a aplicação do filtro Savitzky-Golay. Para a modelagem, o filtro Savitzky-Golay foi configurado com uma média móvel de 7 pontos e um polinômio de terceira ordem, parâmetros que proporcionaram a suavização adequada e a melhor resolução dos sinais espectrais.

O desempenho de cada uma dessas condições foi avaliado com base nos parâmetros de RMSEC (erro quadrático médio de calibração), RMSEP (erro quadrático médio de predição) e  $R^2$  (coeficiente de determinação), que são indicadores fundamentais para avaliar a precisão e a capacidade preditiva dos modelos.

Após análise dos resultados, a condição de processamento que apresentou o melhor desempenho foi a combinação de 2ª derivada com Savitzky-Golay para a determinação da concentração de inibidor e a 1ª derivada com Savitzky-Golay para a pureza do acrilato de etila. Para ambos os parâmetros, essas transformações espectrais resultaram em

menores valores de RMSEC e RMSEP, além de um  $R^2$  mais elevado, indicando que essas condições proporcionaram o melhor ajuste e a maior precisão nos modelos. Para todos os pré-tratamentos ótimos, os valores de RMSEP representaram menos de 7% dos intervalos de dados utilizados para calibração, mostrando bom desempenho dos modelos.

A aplicação da 2ª derivada para o inibidor e da 1ª derivada para a pureza foi particularmente eficaz devido às características do espectro do acrilato de etila. A 1ª derivada é útil para destacar variações rápidas nas intensidades do espectro, o que facilita a identificação de picos de absorção mais evidentes, enquanto a 2ª derivada acentua ainda mais as mudanças rápidas no espectro, melhorando a resolução de picos próximos e ajudando a separar informações que poderiam ser mascaradas no espectro bruto. Essas transformações são especialmente vantajosas para espectros como o do acrilato de etila, onde as diferenças sutis de absorção em determinadas regiões do espectro podem ser difíceis de discernir no espectro bruto.

**Tabela 4.4. Desempenho da calibração para a concentração de MEHQ do acrilato de etila, baseado nos valores de variáveis latentes otimizadas,  $R^2$ , RMSEC e RMSEP, para diferentes condições de processamento.**

Pré-tratamentos	LV <sub>ot</sub>	R <sup>2</sup>	RMSEC	RMSEP
	(-)	(-)	(ppm)	(ppm)
<b>Espectro Bruto</b>	2	0,118	1,590	1,580
<b>Espectro Bruto + Savizky-Golay</b>	2	0,549	1,230	1,321
<b>Primeira Derivada</b>	2	0,637	1,010	1,180
<b>Primeira Derivada + Savizky-Golay</b>	2	0,864	0,505	0,713
<b>Segunda Derivada</b>	3	0,634	0,989	1,120
<b>Segunda Derivada + Savizky-Golay</b>	3	0,982	0,271	0,308

**Fonte:** Arquivo pessoal.

**Tabela 4.5. Desempenho da calibração para a pureza do acrilato de etila, baseado nos valores de variáveis latentes otimizadas,  $R^2$ , RMSEC e RMSEP, para diferentes condições de processamento.**

Pré-tratamentos	LV <sub>ot</sub>	R <sup>2</sup>	RMSEC	RMSEP
	(-)	(-)	(% m/m)	(% m/m)
Espectro Bruto	2	0,417	0,0594	0,0660
Espectro Bruto + Savizky-Golay	3	0,738	0,0441	0,0427
Primeira Derivada	5	0,982	0,0095	0,0262
Primeira Derivada + Savizky-Golay	4	0,975	0,0126	0,0145
Segunda Derivada	3	0,839	0,0356	0,0406
Segunda Derivada + Savizky-Golay	3	0,930	0,0240	0,0366

Fonte: Arquivo pessoal.

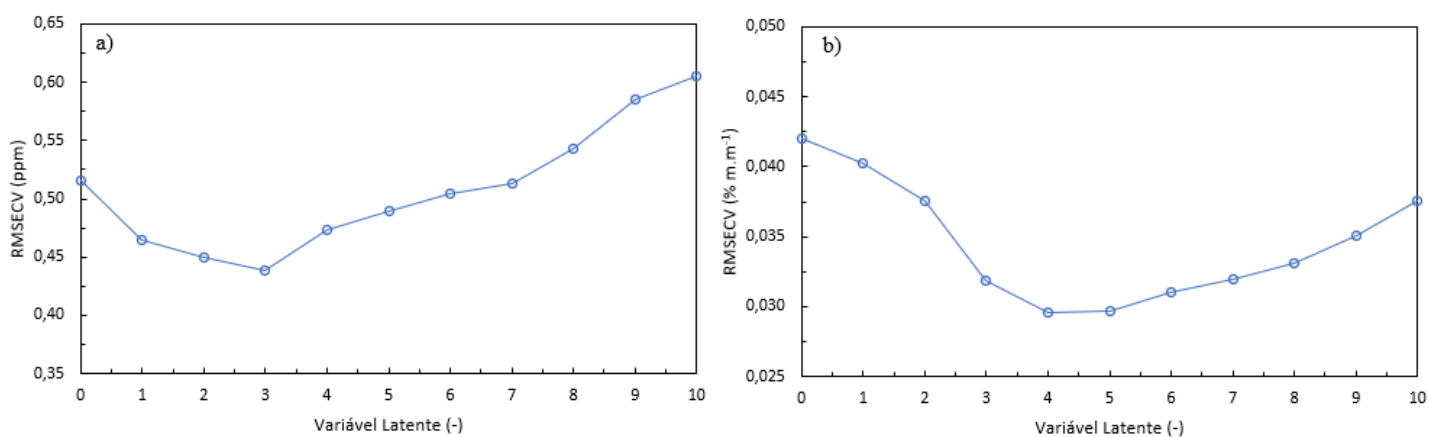
Os valores da variável latente otimizada foram definidos por meio do procedimento de validação cruzada, que permite calcular os valores de erro de validação cruzada (RMSECV) para cada parâmetro, conforme o número de variáveis latentes. O Figura 4.5 apresenta a de RMSECV em função do número de variáveis latentes para a calibração da concentração de inibidor e da pureza do acrilato de etila. O erro de validação cruzada é uma métrica importante para avaliar a generalização do modelo, pois quantifica a diferença entre os valores observados e os valores preditos durante o processo de validação cruzada, ajudando a identificar o número ideal de variáveis latentes a ser utilizado.

No caso da concentração de inibidor, o gráfico mostra que o RMSECV diminui até a variável latente de 3 e, a partir desse ponto, começa a aumentar até a última variável latente analisada. O valor de RMSECV na variável latente de 3 é de 0,439 ppm, o que indica que essa é a quantidade ideal de variáveis latentes para a calibração do modelo. A diminuição do RMSECV até a variável latente de 3 sugere que as primeiras variáveis latentes estão capturando a maior parte da variabilidade dos dados e melhorando a acurácia do modelo. No entanto, a partir da variável latente de 4, o aumento no RMSECV indica que a inclusão de variáveis latentes adicionais começa a adicionar complexidade desnecessária ao modelo, resultando em um sobreajuste (*overfitting*), o que prejudica a capacidade preditiva.

Para a pureza do acrilato de etila, o comportamento é semelhante: o RMSECV diminui até a variável latente de 4 e, a partir desse ponto, começa a subir novamente até

a última variável latente. O valor de RMSECV na variável latente de 4 é de 0,030, indicando que esta é a quantidade ótima de variáveis latentes para o modelo de pureza. Assim como no caso do inibidor, a redução do RMSECV até a variável latente de 4 reflete a melhoria na qualidade da calibração, enquanto o aumento posterior no RMSECV sugere que a adição de mais variáveis latentes está prejudicando a generalização do modelo.

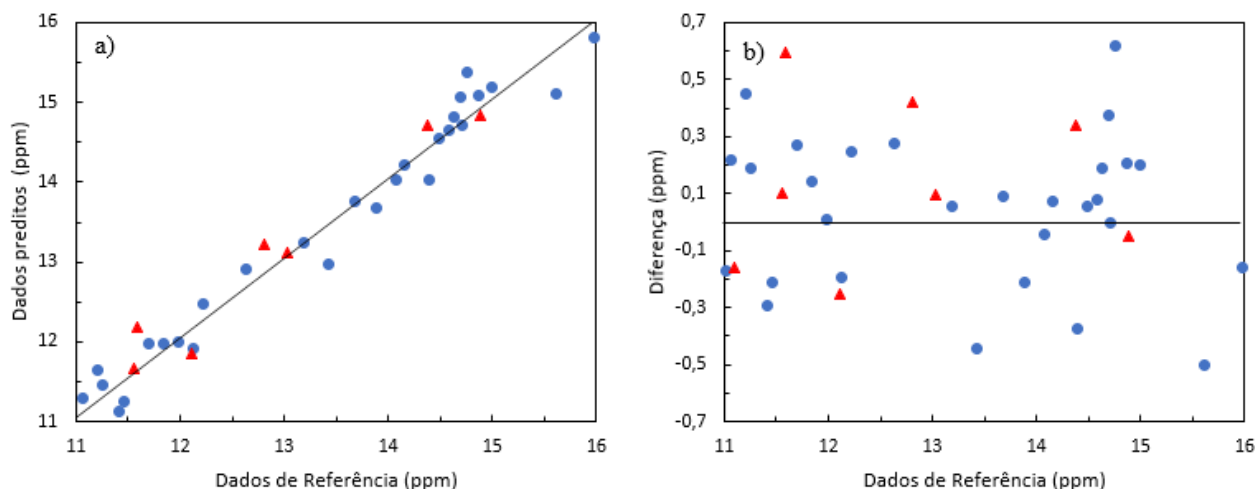
**Figura 4.5. Resultados da validação cruzada obtidos para a) quantidade de MEHQ e b) pureza do acrilato de etila.**



**Fonte:** Arquivo pessoal.

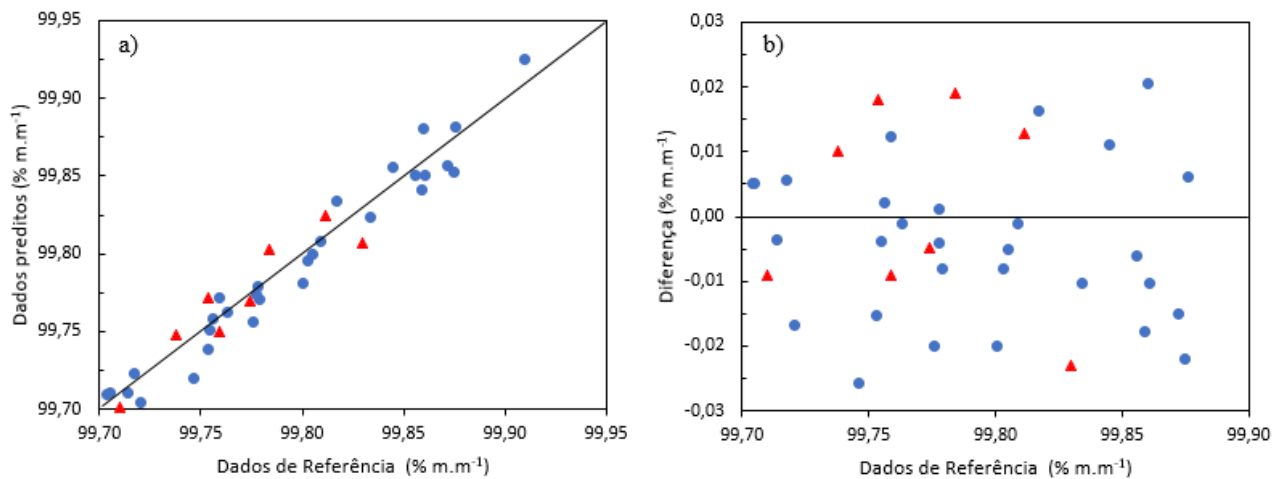
Após a determinação da melhor condição de processamento e filtragem, foi possível traçar a curva de calibração, comparando os dados preditos via PLS com os dados de referência obtidos pelo GC, além de analisar o desvio entre eles, conforme ilustrado nas Figuras 4.6 e 4.7.

**Figura 4.6. Gráficos da concentração de MEHQ do acrilato de etila: a) Valores preditos em função dos valores de referência e b) Diferença entre valores preditos e valores de referência, para calibração (círculos) e validação (triângulos).**



**Fonte:** Arquivo pessoal.

**Figura 4.7. Gráficos da pureza do acrilato de etila: a) Valores preditos em função dos valores de referência e b) Diferença entre valores preditos e valores de referência, para calibração (círculos) e validação (triângulos).**



**Fonte:** Arquivo pessoal.

Pode-se notar pela análise dos gráficos das Figuras 4.6.a e 4.7.a que as curvas de calibração desenvolvidas para a concentração de MEHQ e a pureza do acrilato de etila apresentaram boa concordância entre os valores de referência e os valores preditos pelos modelos. A proximidade dos pontos em relação à linha de identidade ( $y = x$ ) demonstra a capacidade do modelo de estimar os valores com alta precisão e exatidão.

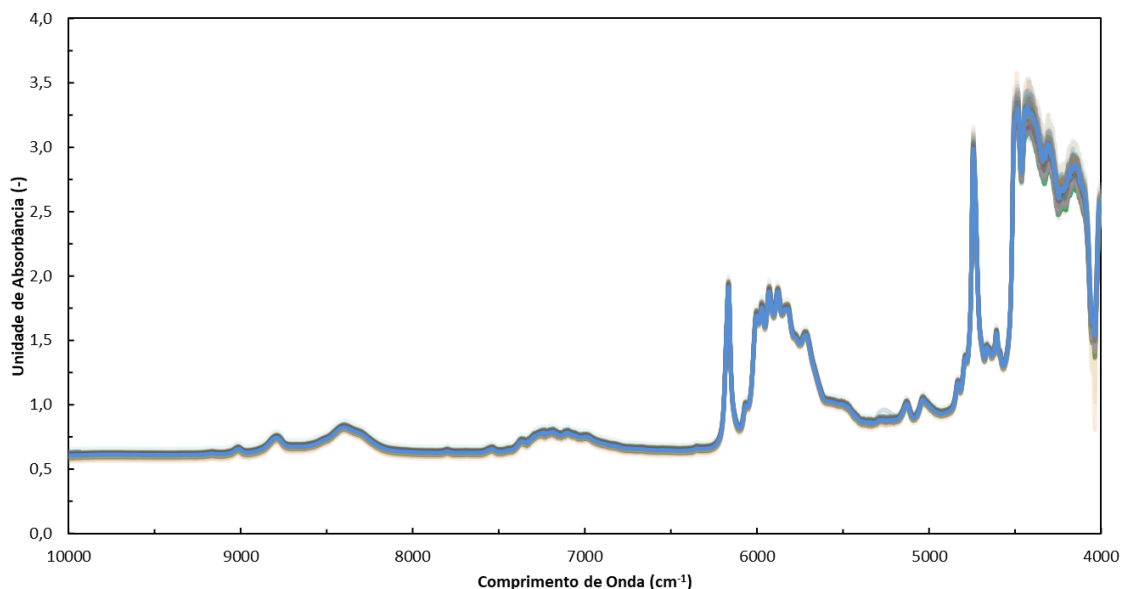
O desempenho dos modelos foi avaliado por meio da diferença entre os valores obtidos experimentalmente (dados de referência) e os valores estimados pelos modelos de calibração. As Figuras 4.6.b e 4.7.b ilustram essa diferença. Para o MEHQ, a diferença máxima foi em torno de  $\pm 0,7$  ppm.. De modo similar, para a pureza do acrilato de etila, a diferença máxima foi de aproximadamente  $\pm 0,03$  % m/m, confirmando o alto grau de precisão e sensibilidade do modelo para estes parâmetros. Além disso, a análise dos gráficos revelou que as discrepâncias estão distribuídas de forma aleatória em torno do eixo zero, sem tendências sistemáticas que comprometam a confiabilidade do modelo. Isso demonstra que as predições são consistentes e que os modelos atendem às exigências de calibração para ambas as variáveis estudadas.

Esses resultados destacam a robustez das técnicas de análise multivariada e os pré-tratamentos aplicados, evidenciando a viabilidade do método para a determinação simultânea de MEHQ e pureza em amostras de acrilato de etila.

#### 4.3.2. Acrilato de Butila

Na Figura 4.8 são apresentados os espectros na região do NIR para a amostra de acrilato de butila.

**Figura 4.8. Espectro NIR do acrilato de butila.**



**Fonte:** Arquivo pessoal.

O espectro NIR do acrilato de butila, ilustrado na Figura 4.8, abrange a faixa de 4000 a 10.000  $\text{cm}^{-1}$ . Na região de 4000 a 4800  $\text{cm}^{-1}$ , tanto o acrilato de etila quanto o de butila apresentam bandas intensas associadas às vibrações de estiramento C-H, características dos grupos alquila e alqueno. No entanto, a maior cadeia alquila do acrilato de butila altera ligeiramente a intensidade e posição dessas bandas. A análise das demais regiões do espectro segue padrões semelhantes aos observados para o acrilato de etila com absorções dos sobretons do estiramento da carbonila (C=O) entre 4800 e 5300  $\text{cm}^{-1}$ , bandas combinadas de C-H e C=C na faixa de 5700 a 6100  $\text{cm}^{-1}$ , bandas de sobretons de -OH por impureza ou água entre 7000 a 7500  $\text{cm}^{-1}$ , e absorções mais fracas de C-H e C=O na faixa de 8500 e 9000  $\text{cm}^{-1}$ .

Assim, a pureza do acrilato de butila foi analisada na faixa espectral de 4000 a 9000  $\text{cm}^{-1}$ . Para o MEHQ, assim como no caso do acrilato de etila, utilizaram-se as regiões de 7000 a 7500  $\text{cm}^{-1}$  e 4000 a 4800  $\text{cm}^{-1}$ , associadas aos sobretons das vibrações de O-H e C-H, respectivamente.

Para as análises de calibração multivariada, foram inicialmente avaliadas as estatísticas descritivas dos dados utilizados nos conjuntos de calibração e validação. A Tabela 4.6 apresenta as informações estatísticas desses conjuntos, incluindo número de amostras, valores máximos e mínimos, médias e desvios padrão para os parâmetros de quantidade de MEHQ e pureza do acrilato de butila. A análise da tabela revela que os valores estatísticos dos dois grupos são bastante similares, sugerindo uma amostragem homogênea e representativa.

**Tabela 4.6. Valores estatísticos dos grupos de calibração e validação para os parâmetros de quantidade de MEHQ e pureza do acrilato de butila.**

Parâmetro	Grupo	Quantidade de amostras	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão
Quantidade de Inibidor (ppm)	Calibração	52	10,51	18,00	14,40	1,57
	Validação	13	11,63	16,47	14,33	1,43
Pureza (% m/m)	Calibração	52	99,39	99,79	99,56	0,10
	Validação	13	99,43	99,76	99,55	0,11

**Fonte:** Arquivo pessoal.

Antes do processamento espectral, os dados foram submetidos à técnica de centralização na média, com o objetivo de eliminar a média de cada variável e aumentar a uniformidade do conjunto de dados.

As Tabelas 4.7 e 4.8 apresentam os resultados obtidos sob diferentes condições de processamento espectral, incluindo o espectro bruto, a aplicação da 1ª e 2ª derivadas, além do uso do filtro Savitzky-Golay.

Assim como para o acrilato de etila, as melhores condições de processamento foram a 1ª derivada em combinação com o filtro Savitzky-Golay para a pureza e 2ª derivada com filtro Savitzky-Golay para a concentração de inibidor. Essas transformações espectrais apresentaram os menores valores de RMSEC e RMSEP, além de um  $R^2$  mais elevado, evidenciando um ajuste superior e maior precisão nos modelos desenvolvidos. Nas condições ótimas de pré-processamento, os valores de RMSEP corresponderam a menos de 9% dos intervalos de dados utilizados na calibração, demonstrando a eficiência e o desempenho satisfatório dos modelos.

**Tabela 4.7. Desempenho da calibração para a quantidade de MEHQ do acrilato de butila, baseado nos valores de variáveis latentes otimizadas,  $R^2$ , RMSEC e RMSEP, para diferentes condições de processamento.**

Pré-tratamentos	LV <sub>ot</sub>	R <sup>2</sup>	RMSEC	RMSEP
	(-)	(-)	(ppm)	(ppm)
<b>Espectro Bruto</b>	1	0,129	1,620	1,760
<b>Espectro Bruto + Savizky-Golay</b>	1	0,122	1,590	1,813
<b>Primeira Derivada</b>	2	0,725	0,847	0,872
<b>Primeira Derivada + Savizky-Golay</b>	4	0,854	0,543	0,746
<b>Segunda Derivada</b>	3	0,844	0,597	0,753
<b>Segunda Derivada + Savizky-Golay</b>	4	0,984	0,328	0,466

**Fonte:** Arquivo pessoal.

**Tabela 4.8. Desempenho da calibração para a pureza do acrilato de butila, baseado nos valores de variáveis latentes otimizadas,  $R^2$ , RMSEC e RMSEP, para diferentes condições de processamento.**

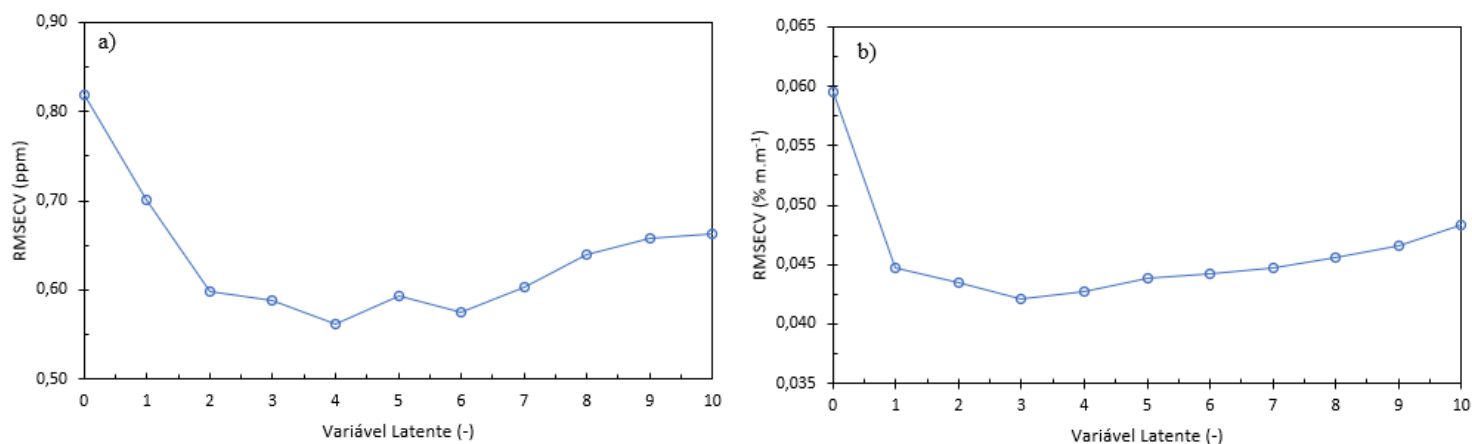
Pré-tratamentos	LV <sub>ot</sub>	R <sup>2</sup>	RMSEC	RMSEP
	(-)	(-)	(% m/m)	(% m/m)
<b>Espectro Bruto</b>	1	0,157	0,0962	0,1170
<b>Espectro Bruto + Savizky-Golay</b>	1	0,156	0,0960	0,1230
<b>Primeira Derivada</b>	2	0,846	0,0548	0,0568
<b>Primeira Derivada + Savizky-Golay</b>	3	0,964	0,0310	0,0364
<b>Segunda Derivada</b>	3	0,810	0,0572	0,0791
<b>Segunda Derivada + Savizky-Golay</b>	2	0,917	0,0395	0,0478

**Fonte:** Arquivo pessoal.

Os valores da variável latente otimizada foram definidos por meio do procedimento de validação cruzada. O Figura 4.8 apresenta a variação do erro de validação cruzada em função do número de variáveis latentes para a calibração da concentração de inibidor e da pureza do acrilato de etila.

Para a quantidade de inibidor, o gráfico revela que o RMSECV reduz progressivamente até alcançar a quarta variável latente. A partir desse ponto, observa-se um aumento gradual até a última variável latente avaliada. O menor valor de RMSECV, registrado na quarta variável latente, é de 0,562 ppm, indicando que esse é o número ideal de variáveis latentes para a calibração do modelo. Um comportamento semelhante é observado na análise da pureza do acrilato de etila. O RMSECV diminui até a terceira variável latente e, a partir desse ponto, apresenta um aumento contínuo até a última variável latente analisada. Nesse caso, o menor RMSECV é de 0,042, registrado na terceira variável latente, o que indica que esse é o número ótimo de variáveis latentes para o modelo relacionado à pureza.

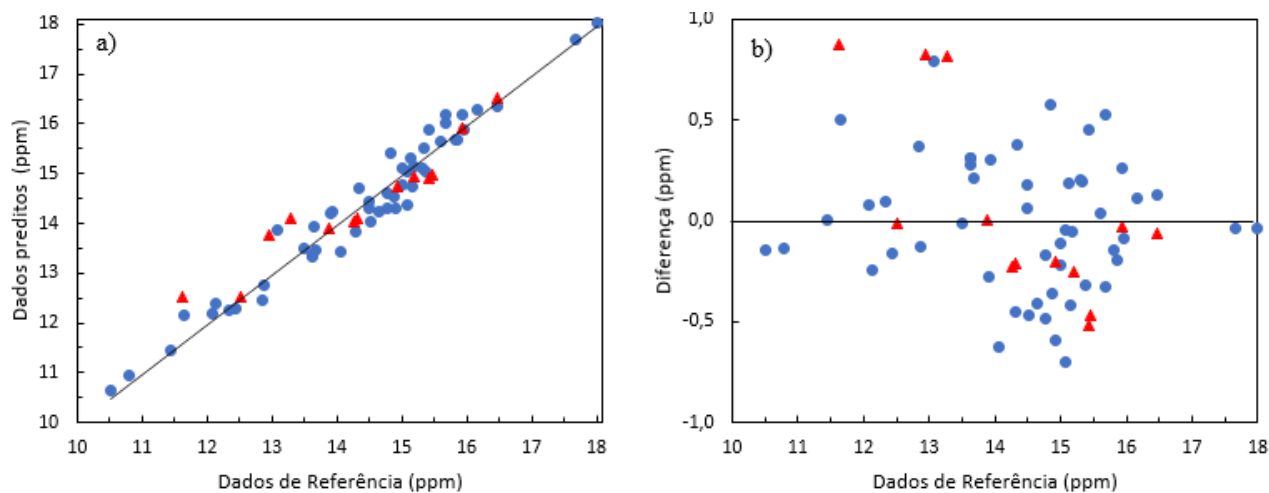
**Figura 4.9. Resultados da validação cruzada obtidos para a) quantidade de MEHQ e b) pureza do acrilato de butila.**



**Fonte:** Arquivo pessoal.

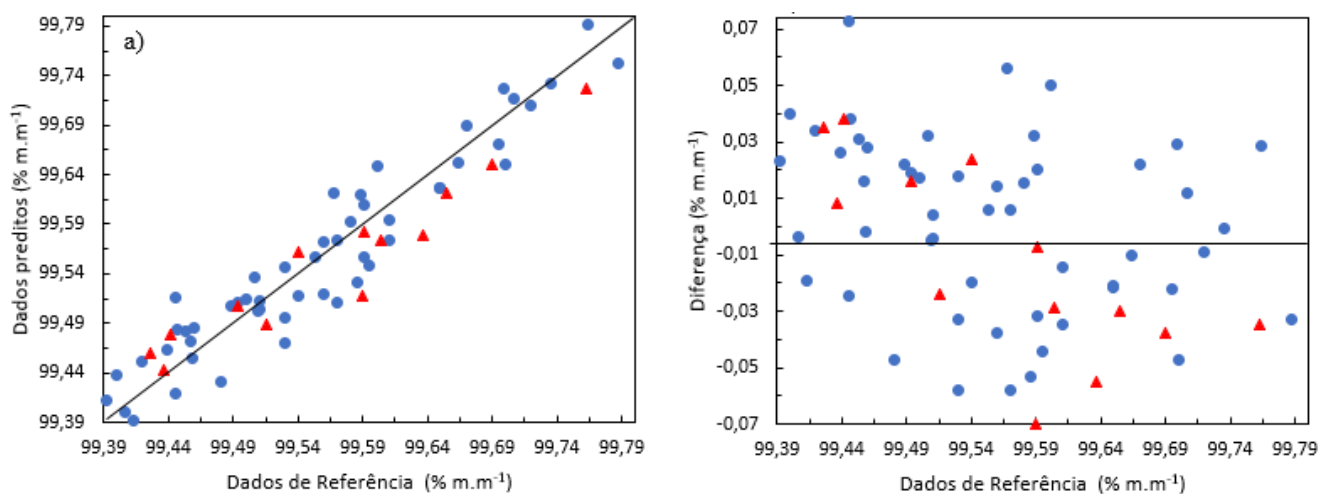
Após identificar as condições ideais de processamento e filtragem, foi elaborada a curva de calibração e de desvio entre os dois conjuntos de dados, como apresentado nas Figuras 4.10 e 4.11, respectivamente.

**Figura 4.10. Gráficos da concentração de MEHQ do acrilato de butila: a) Valores preditos em função dos valores de referência e b) Diferença entre valores preditos e valores de referência, para calibração (círculos) e validação (triângulos).**



**Fonte:** Arquivo pessoal.

**Figura 4.11. Gráficos da pureza do acrilato de butila: a) Valores preditos em função dos valores de referência e b) Diferença entre valores preditos e valores de referência, para calibração (círculos) e validação (triângulos).**



**Fonte:** Arquivo pessoal.

Pode-se notar pela análise dos gráficos das Figuras 4.10.a e 4.11.a que as curvas de calibração desenvolvidas para a quantidade de MEHQ e a pureza do acrilato de butila indicaram uma forte correlação linear entre os valores de referência e os valores preditos para ambos os parâmetros.

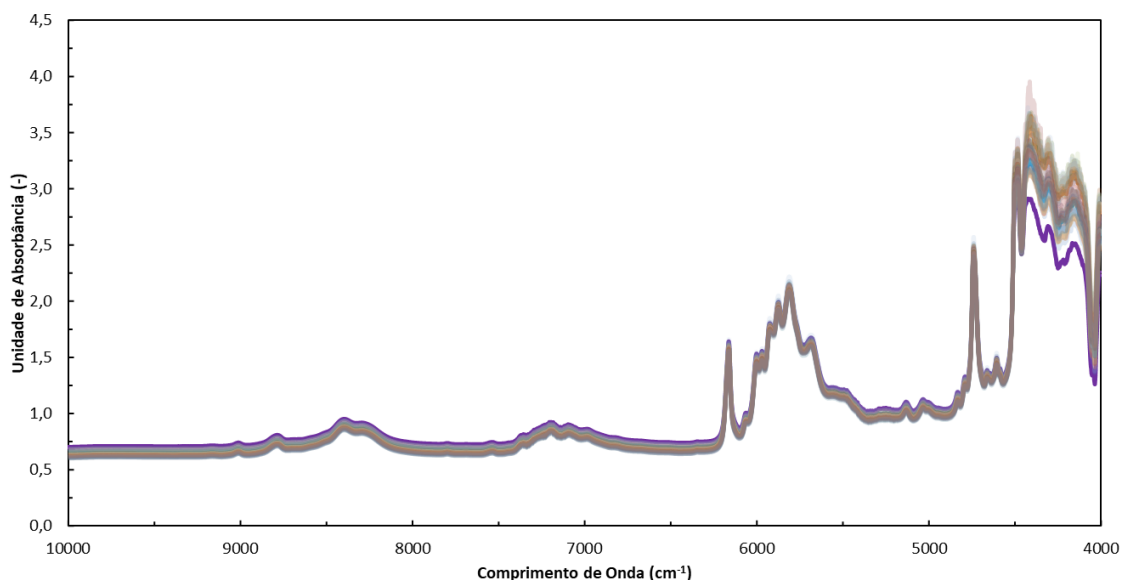
O desempenho dos modelos para o acrilato de butila foi avaliado com base na diferença entre os valores experimentais (dados de referência) e os valores estimados pelos modelos de calibração. As Figuras 4.10.b e 4.11.b ilustram essa diferença. Para o inibidor, a diferença máxima foi de aproximadamente  $\pm 1$  ppm, indicando uma boa capacidade preditiva, embora com um erro um pouco maior em comparação com o acrilato de etila. De modo similar, para a pureza do acrilato de butila, a diferença máxima foi de cerca de  $\pm 0,07$  % m/m, o que demonstra um alto grau de precisão e sensibilidade do modelo para esse parâmetro.

Ao analisar os gráficos, observa-se também que as discrepâncias para o inibidor são distribuídas de maneira mais uniforme e com menos variação do que na modelagem da pureza. Embora a variação seja maior para a pureza, o desempenho geral do modelo permanece satisfatório, evidenciando que os modelos demonstram boa capacidade preditiva para ambas as variáveis estudadas.

### 4.3.3. Acrilato de 2-etilhexila

Na Figura 4.12 são apresentados os espectros na região do NIR para a amostra de acrilato de 2-etilhexila.

**Figura 4.12. Espectro NIR do acrilato de acrilato de 2-etilhexila.**



**Fonte:** Arquivo pessoal.

O espectro NIR do acrilato de 2-etilhexila, ilustrado na Figura 4.12, abrange a faixa de 4000 a 10.000  $\text{cm}^{-1}$ . Na região de 4000 a 4800  $\text{cm}^{-1}$ , o acrilato de 2-etilhexila, assim como o acrilato de etila e o de butila, apresenta bandas intensas associadas às vibrações de estiramento C-H, típicas dos grupos alquila e alqueno. No entanto, devido à maior cadeia alquila do acrilato de 2-etilhexila em comparação com os outros dois acrilatos, observa-se uma leve alteração na intensidade e na posição dessas bandas, conferindo ao acrilato de 2-etilhexila um perfil espectral distinto.

A análise das outras regiões do espectro do acrilato de 2-etilhexila segue padrões semelhantes aos observados para os acrilatos de etila e butila. As absorções dos sobretons do estiramento da carbonila (C=O) ocorrem entre 4800 e 5300  $\text{cm}^{-1}$ , as bandas combinadas de C-H e C=C estão na faixa de 5700 a 6100  $\text{cm}^{-1}$ , e as bandas de sobretons de -OH por impurezas ou água são observadas entre 7000 e 7500  $\text{cm}^{-1}$ . No entanto, o acrilato de 2-etilhexila apresenta uma leve diferença na intensidade e deslocamento dessas bandas devido à maior complexidade estrutural da sua cadeia, o que pode resultar em um perfil espectral mais complexo em comparação aos outros dois acrilatos. As

absorções mais fracas de C-H e C=O nas faixas de 8500 a 9000  $\text{cm}^{-1}$  também são presentes, com características semelhantes, mas com ligeiras variações na intensidade.

Dessa forma, a pureza do acrilato de 2-etilhexila foi analisada na faixa espectral de 4000 a 9000  $\text{cm}^{-1}$ . Para o MEHQ, tal como nos outros acrilatos, utilizaram-se as regiões de 7000 a 7500  $\text{cm}^{-1}$  e 4000 a 4800  $\text{cm}^{-1}$ , associadas aos sobretons das vibrações de O-H e C-H, respectivamente.

Para as análises de calibração multivariada, primeiramente foram investigadas as estatísticas descritivas dos dados dos conjuntos de calibração e validação. A Tabela 4.9 apresenta as principais informações estatísticas desses conjuntos, como número de amostras, valores máximos e mínimos, médias e desvios padrão para os parâmetros de quantidade de MEHQ e pureza do acrilato de 2-etilhexila. A observação desses dados indica que os valores estatísticos dos dois conjuntos são bastante semelhantes, o que sugere uma amostragem homogênea e representativa.

**Tabela 4.9. Valores estatísticos dos grupos de calibração e validação para os parâmetros de quantidade de MEHQ e pureza do acrilato de acrilato de 2-etilhexila.**

Parâmetro	Grupo	Quantidade de amostras	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão
Concentração de MEHQ (ppm)	Calibração	38	10,35	16,10	12,99	1,38
	Validação	9	11,20	15,32	13,09	1,32
Pureza (% m.m <sup>-1</sup> )	Calibração	38	98,680	99,970	99,503	0,298
	Validação	9	98,957	99,737	99,503	0,292

**Fonte:** Arquivo pessoal.

Assim como nos casos do acrilato de etila e butila, os dados foram inicialmente centralizados pela média, com o objetivo de remover a média de cada variável e melhorar a consistência do conjunto de dados.

As Tabelas 4.10 e 4.11 apresentam os resultados obtidos para diferentes tratamentos espectrais, incluindo o espectro bruto, a aplicação das primeiras e segundas derivadas, e o uso do filtro Savitzky-Golay.

A aplicação da 2ª derivada para o inibidor e da 1ª derivada para a pureza foi igualmente eficaz para o acrilato de 2-etilhexila, assim como para o acrilato de etila e

butila. A 1ª derivada destaca variações rápidas nas intensidades, facilitando a identificação de picos de absorção, enquanto a 2ª derivada aprimora a resolução de picos próximos, separando informações que poderiam ser ocultadas no espectro bruto.

Para ambos os parâmetros, essas transformações espectrais resultaram em menores valores de RMSEC e RMSEP, além de um  $R^2$  mais elevado, com desvios de cerca de 11% nos intervalos de dados utilizados para validação. Esse valor de desvio é mais alto em comparação com o acrilato de butila (9%) e o acrilato de etila (7%). Uma possível explicação para esse maior desvio no caso do acrilato de 2-etilhexila é que a faixa de valores desse composto é maior, com valores médios em 99,5%, mas com valores máximos e mínimos de 99,97 e 98,68%, respectivamente. Essa maior variabilidade nos valores de pureza pode ter contribuído para um desvio mais amplo, refletindo uma maior dispersão nos dados utilizados para calibração e validação. Assim, apesar de o modelo apresentar bom desempenho, a maior amplitude dos valores no acrilato de 2-etilhexila pode explicar o desvio relativamente maior em comparação com os outros dois acrilatos.

**Tabela 4.10. Desempenho da calibração para a quantidade de MEHQ do acrilato de 2-etilhexila, baseado nos valores de variáveis latentes otimizadas,  $R^2$ , RMSEC e RMSEP, para diferentes condições de processamento.**

Pré-tratamentos	$LV_{ot}$	$R^2$	RMSEC	RMSEP
	(-)	(-)	(ppm)	(ppm)
<b>Espectro Bruto</b>	1	0,314	1,180	1,220
<b>Espectro Bruto + Savizky-Golay</b>	3	0,816	0,729	0,832
<b>Primeira Derivada</b>	4	0,693	0,988	1,034
<b>Primeira Derivada + Savizky-Golay</b>	4	0,761	0,840	0,914
<b>Segunda Derivada</b>	5	0,834	0,741	0,746
<b>Segunda Derivada + Savizky-Golay</b>	5	0,968	0,487	0,581

Fonte: Arquivo pessoal.

**Tabela 4.11. Desempenho da calibração para a pureza do acrilato de 2-etilhexila, baseado nos valores de variáveis latentes otimizadas,  $R^2$ , RMSEC e RMSEP, para diferentes condições de processamento.**

Pré-tratamentos	$LV_{ot}$	$R^2$	RMSEC	RMSEP
	(-)	(-)	(% m.m <sup>-1</sup> )	(% m.m <sup>-1</sup> )
<b>Espectro Bruto</b>	2	0,6653	0,2159	0,2439
<b>Espectro Bruto + Savizky-Golay</b>	2	0,7001	0,2113	0,2232
<b>Primeira Derivada</b>	6	0,794	0,1638	0,1994
<b>Primeira Derivada + Savizky-Golay</b>	5	0,964	0,0938	0,1215
<b>Segunda Derivada</b>	6	0,820	0,1329	0,1753
<b>Segunda Derivada + Savizky-Golay</b>	6	0,927	0,1232	0,1492

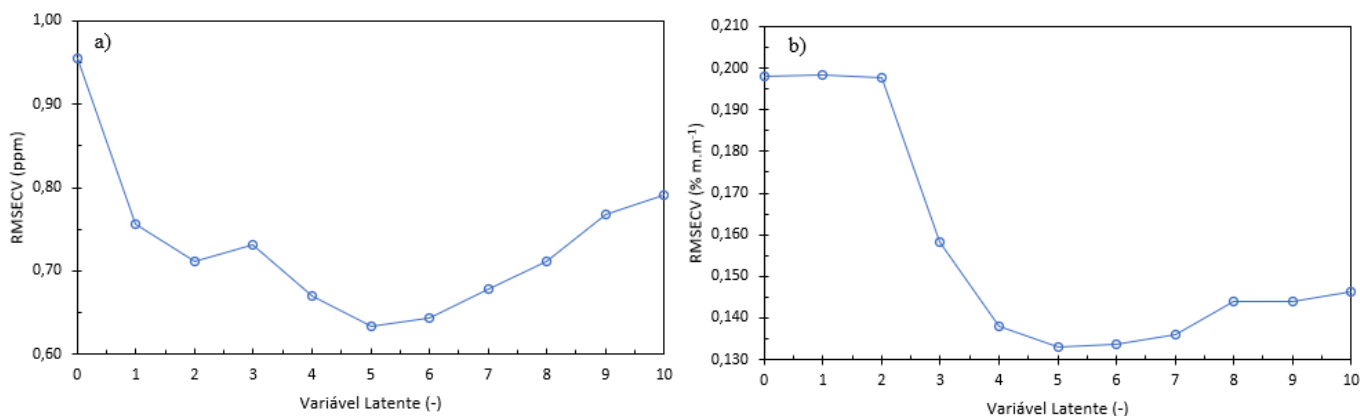
**Fonte:** Arquivo pessoal.

Os valores ótimos das variáveis latentes foram determinados por validação cruzada, que calcula os erros de validação para cada parâmetro conforme o número de variáveis latentes. A Figura 4.13 mostra a variação do RMSECV com o número de variáveis latentes para a calibração do MEHQ e da pureza do acrilato de etila.

Para o MEHQ, o RMSECV diminui até a segunda variável latente, atingindo um mínimo local, depois aumenta até a terceira variável e, em seguida, volta a cair, atingindo o mínimo global na quinta variável latente, com um valor de 0,633 ppm. Isso sugere que as primeiras variáveis capturam a maior parte da variabilidade dos dados, mas a inclusão de mais variáveis após o mínimo local contribui para a redução do erro, sem gerar sobreajuste.

No caso da pureza do acrilato de etila, o RMSECV diminui até a quinta variável latente e, a partir daí, aumenta levemente até o final da análise, com o valor mínimo de 0,133, indicando que cinco variáveis latentes são ideais para esse modelo.

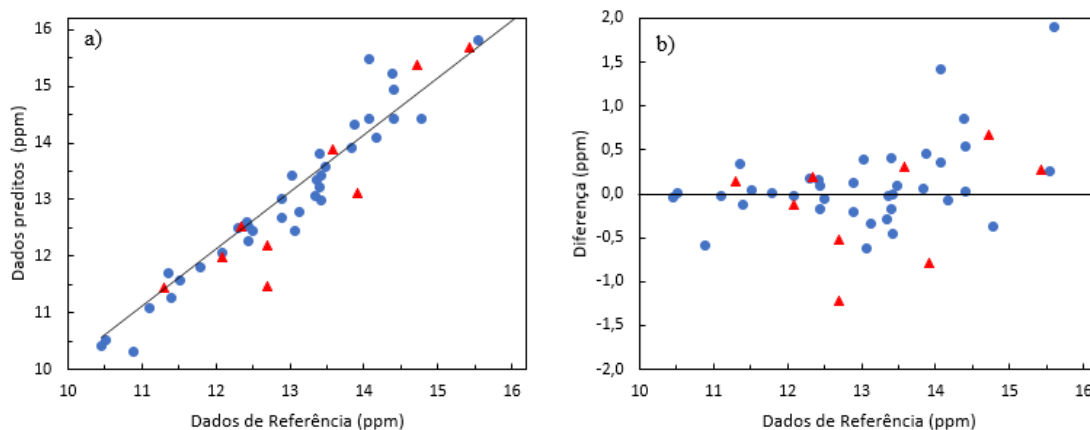
**Figura 4.13. Resultados da validação cruzada obtidos para a) quantidade de MEHQ e b) pureza do acrilato de 2-etilhexila.**



**Fonte:** Arquivo pessoal.

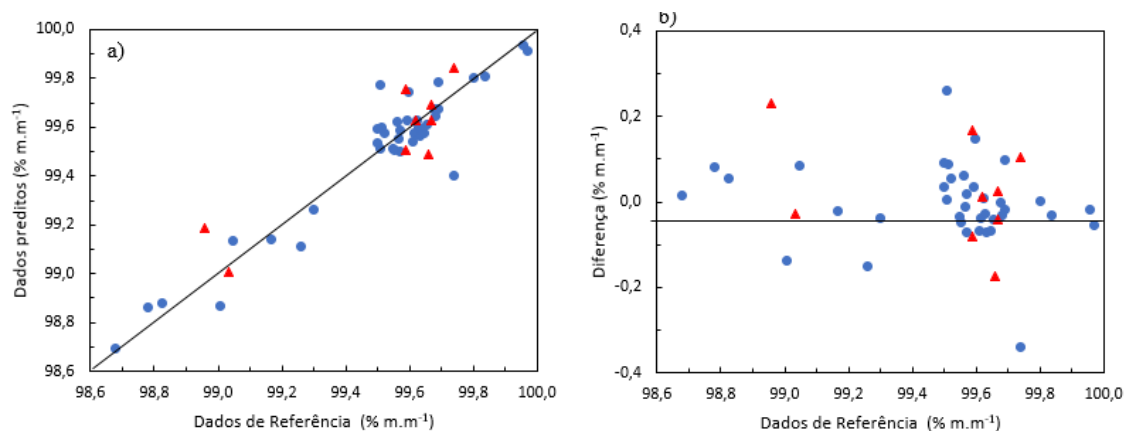
Após definir as melhores condições de processamento e filtragem, foi possível construir a curva de calibração e desvio entre os dois conjuntos de dados, conforme ilustrados nas Figuras 4.14 e 4.15.

**Figura 4.14. Gráficos da concentração de MEHQ do acrilato de 2-etilhexila: a) Valores preditos em função dos valores de referência e b) Diferença entre valores preditos e valores de referência, para calibração (círculos) e validação (triângulos).**



**Fonte:** Arquivo pessoal.

**Figura 4.15. Gráficos da pureza do acrilato de 2-etilhexila: a) Valores preditos em função dos valores de referência e b) Diferença entre valores preditos e valores de referência, para calibração (círculos) e validação (triângulos).**



**Fonte:** Arquivo pessoal.

Pode-se notar pela análise dos gráficos das Figuras 4.14.a e 4.15.a que as curvas de calibração desenvolvidas para a quantidade de MEHQ e a pureza do acrilato de 2-etilhexila indicaram uma forte correlação linear entre os valores de referência e os valores preditos para ambos os parâmetros.

O desempenho dos modelos para o acrilato de 2-etilhexila foi avaliado com base na diferença entre os valores experimentais (dados de referência) e os valores estimados pelos modelos de calibração, conforme observado nas Figuras 4.14.b e 4.15.b.

Para o inibidor MEHQ, o gráfico de diferenças apresentou um comportamento semelhante ao observado para os acrilatos de etila e butila, com uma diferença máxima de aproximadamente  $\pm 2,0$  ppm, indicando uma boa capacidade preditiva. Assim como nos outros acrilatos, o modelo para o MEHQ apresenta discrepâncias distribuídas de maneira uniforme e com baixa variação.

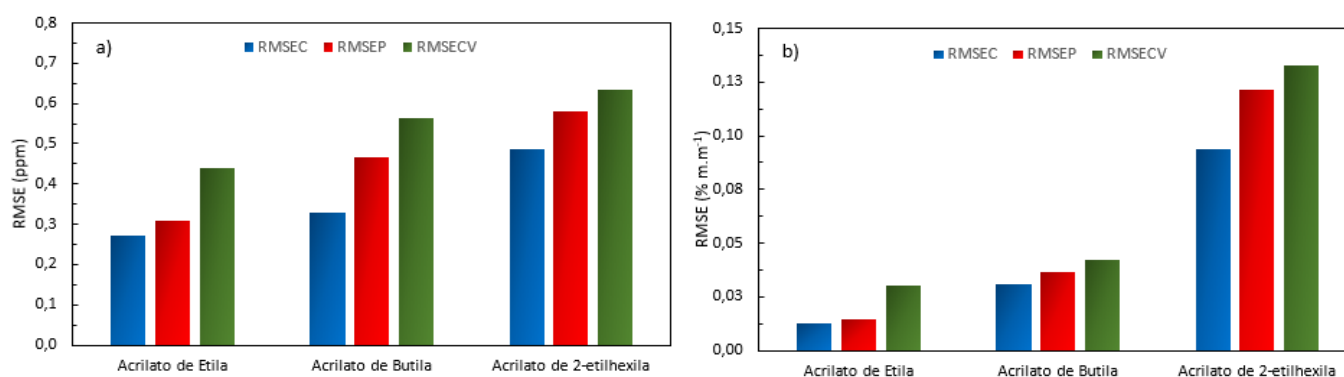
Enquanto isso, para a pureza do acrilato de 2-etilhexila, que possui uma faixa de valores maior em comparação aos demais acrilatos, observou-se que a curva de calibração apresenta alguns pontos fora da distribuição principal, mas ainda assim dentro da reta  $y = x$ , o que demonstra que o modelo mantém sua capacidade preditiva mesmo em condições de maior variabilidade. Esse comportamento é reforçado pelo gráfico de diferenças entre os valores preditos e de referência (Figura 4.15.b), que revela uma acumulação de pontos próxima à média de 99,5% m/m, mas com desvios próximos de zero.

Apesar de as discrepâncias para o acrilato de 2-etil-hexila serem ligeiramente mais evidentes devido à sua faixa ampliada de pureza, os desempenhos gerais dos modelos continuam satisfatórios e adequados para prever, de forma confiável, a concentração de MEHQ e a pureza do acrilato de 2-etilhexila.

#### 4.5.4 Comparação entre os desvios

A Figura 4.16 apresenta uma comparação gráfica entre RMSEC, RMSEP e RMSECV obtidos para cada parâmetro e composto.

**Figura 4.16. Resultados de RMSEC, RMSEP e RMSECV para a) concentração de MEHQ e b) pureza do acrilato de etila, butila e 2-etilhexila.**



**Fonte:** Arquivo pessoal.

A análise dos valores de RMSEC, RMSEP e RMSECV é fundamental para avaliar a qualidade do modelo preditivo. Observou-se, em todos os casos analisados, que o valor de RMSECV foi maior que o de RMSEP, enquanto que o RMSEP foi maior que o RMSEC. Além disso, os maiores valores de erro foram encontrados para o acrilato de 2-etilhexila, tanto em relação à pureza quanto à concentração do inibidor.

A hierarquia dos valores de erro pode ser explicada pelas diferenças metodológicas de cálculo de cada métrica. O RMSEC é obtido a partir dos dados utilizados para calibrar o modelo, representando o erro ajustado aos dados de calibração. Por isso, tende a ser o menor dos três, uma vez que reflete o ajuste direto entre o modelo e os dados disponíveis. Por sua vez, o RMSECV é calculado por validação cruzada, onde o modelo é ajustado em subconjuntos de dados e avaliado nos subconjuntos restantes. Esse procedimento introduz maior variabilidade, pois simula cenários em que o modelo é aplicado a dados não vistos durante o treinamento, o que aumenta o erro. Por sua vez,

o RMSEP é calculado com um conjunto de validação independente, que não foi usado nem no treinamento do modelo nem na validação cruzada. Por isso, ele reflete um erro mais próximo das condições reais de aplicação do modelo, mas ainda inferior ao RMSECV, que incorpora uma variabilidade maior devido à segmentação dos dados.

Além disso, o maior valor de RMSE encontrado para o acrilato de 2-etilhexila, tanto para a pureza quanto para a concentração de inibidor, pode ser atribuído a diferentes fatores. Primeiramente, a faixa de valores para calibração do acrilato de 2-etilhexila foi maior do que a dos acrilatos de etila e butila.

Faixas maiores exigem que o modelo preditivo consiga capturar uma maior amplitude de variação nos dados. No caso do acrilato de 2-etilhexila, observou-se uma variabilidade mais acentuada nos valores de pureza, abrangendo tanto os níveis mais baixos quanto os mais altos em comparação aos demais acrilatos analisados. Essa dispersão significativa nos dados aumenta a complexidade da modelagem, contribuindo para os maiores erros observados.

Outra explicação importante para os maiores valores de RMSE no caso do acrilato de 2-etilhexila envolve suas características químicas. Devido à sua estrutura molecular mais complexa e ramificada em comparação aos acrilatos de etila e butila, o acrilato de 2-etilhexila pode apresentar maior suscetibilidade a interferências espectroscópicas. Essa complexidade química adicional pode dificultar a modelagem preditiva, reduzindo a precisão do modelo tanto na predição da pureza quanto na quantificação do inibidor MEHQ.

Apesar das variações e dos desvios identificados nos valores de RMSEC, RMSEP e RMSECV, é importante destacar que, em termos percentuais, os desvios permanecem relativamente baixos em relação à faixa de dados analisados. O RMSEC médio representou cerca de 6%, enquanto o RMSEP 9% e o RMSECV chegando a 12%. Esses valores indicam que, embora existam diferenças entre os erros de calibração, validação e previsão, o desempenho do modelo ainda é satisfatório e capaz de oferecer previsões confiáveis dentro do contexto analisado.

## 5. CONCLUSÕES

Este estudo apresentou o desenvolvimento e a validação de uma metodologia analítica baseada na espectroscopia FT-NIR, combinada a técnicas quimiométricas, para o controle de qualidade de monômeros acrílicos amplamente utilizados na indústria de resinas e espessantes.

A análise de componentes principais revelou que os três primeiros componentes explicaram 96,7% da variância total dos dados, permitindo uma clara separação entre os compostos analisados (acrilato de etila, acrilato de butila e acrilato de 2-etilhexila). Além disso, a inclusão de elipses de confiança no nível de 95% permitiu a identificação de *outliers*, garantindo maior rigor na calibração e interpretação dos dados.

A distância de Mahalanobis foi empregada para avaliar a similaridade das amostras e identificar desvios significativos. O teste estatístico com qui-quadrado indicou que 36 amostras estavam fora do intervalo de confiança de 95%, sendo 6 para o acrilato de etila, 4 para o acrilato de butila e 26 para o acrilato de 2-etilhexila. Este último apresentou maior variabilidade devido às suas características químicas mais complexas e possíveis diferenças nas condições de armazenamento e nas propriedades espectrais.

Na modelagem PLS, foram obtidos resultados altamente satisfatórios para a predição da pureza e da concentração de MEHQ nos acrilatos. Os modelos calibrados, após a aplicação dos pré-processamentos que proporcionaram a melhor otimização, alcançaram coeficientes de determinação ( $R^2$ ) superiores a 0,95. Os erros médios quadráticos de calibração (RMSEC) e de predição (RMSEP) foram baixos, ficando em torno de 6% e 9% do intervalo de valores, respectivamente. Mais uma vez, o acrilato de 2-etilhexila apresentou valores superiores, possivelmente devido à maior complexidade de suas características químicas e ampla faixa de valores analisada.

Os resultados obtidos reforçam o potencial da FT-NIR associada à quimiometria como uma ferramenta eficiente, sustentável e não destrutiva para o controle de qualidade de monômeros acrílicos.

## 6. PRÓXIMOS PASSOS

A continuidade deste estudo pode se dá por meio de três possibilidades, que visam expandir os resultados obtidos até o momento e integrar a pesquisa de maneira mais robusta ao contexto industrial. As possibilidades envolvem a ampliação do escopo, a ampliação das análises e a integração com o processo industrial.

Ampliar o escopo: expandir o escopo da pesquisa, incluindo novas matérias-primas na análise, como metacrilato de metila, estireno e ácido acrílico. Essas substâncias são comumente utilizadas em processos de polimerização acrílica. A inclusão desses novos monômeros permitirá uma compreensão mais ampla do comportamento espectral e das variações nos processos de polimerização. Além disso, podem ser exploradas aplicações em produtos acabados, com foco na avaliação das propriedades físicas e mecânicas dos materiais produzidos, visando compreender as variações nas características finais dos polímeros.

Ampliação de análises: Poderão também ser realizadas investigações adicionais utilizando FT-NIR com o objetivo de expandir as análises, como a avaliação da concentração de água e índice de refração.

Integração com o processo industrial: Por fim, com o auxílio de sensores FT-NIR in-line em reatores industriais, é possível monitorar em tempo real a polimerização, facilitando a observação das mudanças espectrais à medida que a reação ocorre. Essa abordagem permitirá ajustes imediatos no processo, garantindo maior controle sobre a qualidade do material produzido e uma maior eficiência operacional.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDI, H.; WILLIAMS, L. J. Principal Component Analysis. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics**, v. 2, n. 4, p. 433-459, 2010.

AJEKWENE, K. K. Properties and Applications of Acrylates. *Acrylate Polymers for Advanced Applications*. p. 106., 2020.

ALURA. Tabela do qui-quadrado. **Alura**. Disponível em: <<https://cursos.alura.com.br/forum/topico-tabela-do-qui-quadrado-124795>>. Acesso em: 22 jan. 2025.

**AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM)**. Standard Test Method for Purity of Acrylate Esters by Gas Chromatography. ASTM D1613-06. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2006. Disponível em: <<https://www.astm.org>>. Acesso em: 12 jan. 2025.

**APPLIED ANALYTICS**. Measuring MeHQ (Polymerization Inhibitor). *Application Note No. AN-002*. [S.l.]. 2020. Disponível em: <<https://www.appliedanalytics.com>>. Acesso em: 21 jan. 2025.

**ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA (ABIQUIM)**. Relatórios anuais. Disponível em: <<https://www.abiquim.org.br>>. Acesso em: 12 jan. 2025.

**BASF**. Ficha Técnica: Acrilato de 2-Etilhexila. **Petrochemicals**, 2016. Disponível em: <<https://www.basf.com>>. Acesso em: 21 jan. 2025.

**BASF**. Ficha Técnica: Acrilato de Butila. **Petrochemicals**, 2016. Disponível em: <<https://www.basf.com>>. Acesso em: 21 jan. 2025.

**BASF**. Ficha Técnica: Acrilato de Etila. **Petrochemicals**, 2016. Disponível em: <<https://www.basf.com>>. Acesso em: 21 jan. 2025.

BIELEMAN, J. H. Organic Thickeners for Water-Borne Paints. **CHIMIA International Journal for Chemistry**, v. 56, p. 163-169. 2002

BUBACK, M.; BUSCH, M.; DRÖGE, T.; MÄHLING, F.-O.; PRELLBERG, C. Quantitative IR spectroscopic analysis of ethylene-acrylate copolymers. **European Polymer Journal**, v. 33, n. 3, p. 375–379, 1997.

CERVERA, A. E.; PETERSEN, N.; LANTZ, A. E.; LARSEN, A.; GERNAEY, K. V. Application of near-infrared spectroscopy for monitoring and control of cell culture and fermentation. **Biotechnology Progress**, vol. 25, no. 6, p. 1561–1581, 2009.

CHERFI, A.; FÉVOTTE, G. On-line conversion monitoring of the solution polymerization of methyl methacrylate using near-infrared spectroscopy. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 203, n. 9, p. 1188, 2002.

DE MAESSCHALCK, R.; JOUAN-RIMBAUD, D.; MASSART, D. L. The Mahalanobis distance. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 50, n. 1, p. 1–18, 2000.

ESBENSEN, K. H.; SWARBRICK, B.; NÆS, T. Multivariate data analysis: in practice: an introduction to multivariate data analysis and experimental design. 5th ed. **CAMO Software**, 2002.

Everything You Need to Know About Resins. **Advanced Chemtech**, 2021. Disponível em: <<https://advancedchemtech.com/everything-you-need-to-know-about-resins/#:~:text=Resins%20have%20numerous%20applications%20in,and%20composite%20for%20construction%20materials>>. Acesso em: 15 jan. 2025.

GELADI, P.; KOWALSKI, B. R. Partial least-squares regression: A tutorial. *Analytica Chimica Acta*, v. 185, p. 1-17, 1986.

**GRAND VIEW RESEARCH**. Resins Market Size, Share & Trends Analysis Report. Disponível em: <<https://www.grandviewresearch.com>>. Acesso em: 20 jan. 2025.

HAALAND, D. M.; THOMAS, E. V. Partial least squares methods for spectral analyses. 1. Relations to other quantitative calibration methods and the extraction of qualitative information. **Analytical Chemistry**, v. 60, p. 1193-1202, 1988.

HUO, B. P.; CAMPBELL, J. D.; PENLIDIS, A.; MACGREGOR, J. F.; HAMIELEC, A. E. Effect of impurities on emulsion polymerization: Case II kinetics. **Macromolecular Theory and Simulations**, v. 8, n. 4, p. 399-410, 1999.

JIAO, C.; SUN, L.; SHAO, Q.; SONG, J.; HU, Q.; NAIK, N.; GUO, Z. Advances in Waterborne Acrylic Resins: Synthesis Principle, Modification Strategies, and Their Applications. **Journal of Applied Polymer Science**, [s.l.], 2021.

JOHNSON, R. A.; WICHERN, D. W. Applied multivariate statistical analysis. 6. ed. Upper Saddle River: Pearson, 2007.

JOLLIFFE, I. T. Principal Component Analysis. 2nd ed. New York: Springer, 2010.

JOLLIFFE, I. T. Principal Component Analysis. *Springer Series in Statistics*. Springer-Verlag, 2002.

LANZENDÖRFER, M.; SCHMALZ, H.; ABETZ, V.; MÜLLER, A. H. E. Application of FT-NIR Spectroscopy for Monitoring the Kinetics of Living Polymerizations. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 202, n. 6, p. 774–784, 2001.

LEME, A. B. P. Análise Químio-métrica de Méis Brasileiros. São Carlos. UFSCAR. 2012.  
MARTENS, H.; NÆS, T. Multivariate Calibration. **John Wiley & Sons**, 1991.

MÄTZIG, J.; DRACHE, M.; BEUERMANN, S. Self-Initiated Butyl Acrylate Polymerizations in Bulk and in Solution Monitored By In-Line Techniques. **Polymers**, v. 13, n. 12, 2021.

METROHM. Análise de umidade em caprolactama. 2014. Disponível em: <[https://www.metrohm.com/pt\\_br/applications/application-notes/nahinfrarotspektroskopieannir/an-nir-077.html](https://www.metrohm.com/pt_br/applications/application-notes/nahinfrarotspektroskopieannir/an-nir-077.html)>. Acesso em: 22 jan. 2025.

METROHM. Série NIR Parte 2 – NIR vs IR: Qual é a diferença? 2024. Disponível em: <[https://www.metrohm.com/pt\\_br/discover/blog/2024/nir-vs-ir.html](https://www.metrohm.com/pt_br/discover/blog/2024/nir-vs-ir.html)>. Acesso em: 21 jan. 2025.

PASQUINI, C.; et al. Near Infrared Spectroscopy: Fundamentals, Practical Aspects and Analytical Applications. Chem. Soc., São Paulo, v. 14, n. 2, p. 198-219, 2003.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M. KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. Introduction to Spectroscopy. **Cengage Learning**. 2014

PILZ, C. F. Influência das propriedades da resina nas propriedades de uma tinta base água. 128 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2004.

SANTOS, A. F.; SILVA, F. M.; LENZI, M. K.; PINTO, J. C. Infrared (MIR, NIR), Raman, and other spectroscopic methods. **Monitoring Polymerization Reactions**. 2014. p. 107–134.

SCHALLER, C.; FARMER, S.; REUSCH, W. **Chain-Growth Polymers**. 2021. In Organic Chemistry. LibreTexts. Disponível em: <[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry\\_Textbook\\_Maps/Polymer\\_Chemistry/Chain-Growth\\_Polymers](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Polymer_Chemistry/Chain-Growth_Polymers)>. Acesso em: 12 jan. 2025.

SCHMIDT, C.; SCHERZER, T. Monitoring of the shrinkage during the photopolymerization of acrylates using hyphenated photorheometry/near-infrared spectroscopy. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 53, n. 10, p. 729–739, 2015.

SEGA, A. G. HPLC: Analysis of Acrylate Monomers. PerkinElmer, **Inc. Application Note**, 2023.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. Capítulo XVII – Applications of infrared spectrometry. In Principles of Instrumental Analysis. **Harcourt Brace & Company**, 5<sup>a</sup>. Ed., Pilhadelphia, 1998.

STAVROPOULOS, Y.; KAMMONA, O.; CHATZI, E. G.; KIPARISSIDES, C. Multivariate statistical analysis of mid-infrared spectra for the online monitoring of 2-ethylhexyl acrylate/styrene emulsion copolymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 82, n. 7, p. 1776–1787, 2001.

**THERMOFISHER SCIENTIFIC.** Polymerization Cure Rates Using FT-NIR Spectroscopy. ThermoFisher Scientific, 2022. Disponível em: <<https://www.thermofisher.com>>. Acesso em: 21 jan. 2025.

**THERMOFISHER.** Fourier Transform Near-Infrared Spectroscopy: Applications and Instruments. Disponível em: <<https://www.thermofisher.com>>. Acesso em: 19 jan. 2025.  
TÜRKER-KAYA, S.; HUCK, C. W. A review of mid-infrared and near-infrared imaging: Principles, concepts and applications in plant tissue analysis. **Molecules**, vol. 22, no. 1, 2017.

Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7th ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011.

VELOSO, I. Avaliação da fermentação alcoólica extrativa em diferentes temperaturas com remoção de etanol por arraste com CO<sub>2</sub>. Dissertação (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2023.

WOLD, S.; ESBENSEN, K.; GELADI, P. Principal Component Analysis. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 2, n. 1-3, p. 37–52, 1987.

WOLD, S.; SJÖSTRÖM, M.; ERIKSSON, L. PLS-regression: a basic tool of chemometrics. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 58, n. 2, p. 109–130, 2001.

**BIBLIOGRAFIA**

BELETTI, D. R. Utilização de técnicas espectro analíticas para avaliação de açúcar de cana-de-açúcar. 2021. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2021.

GEMPERLINE, P. Practical Guide to Chemometrics. **Taylor & Francis Group**. 2006

GRAZIANI, M. D. Application of Statistical Tools for Evaluating Films of Styrene Acrylic Emulsion Systems. São Carlos. UFSCAR, 2010.

PINTO, A. S. S. Monitoramento por espectroscopia dos compostos fenólicos e furaldeídos gerados no processamento de biomassa lignocelulósica. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2017.

SANCHES, M. J. M. L. Calibração multivariada aplicada ao monitoramento da síntese enzimática de biodiesel etílico utilizando lipase solúvel. 2022. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2022.

SIESLER, H. W.; OZAKI, Y. KAWATA, S.; HEISE, H. M. Near-Infrared Spectroscopy. **Wiley-VCH**. Weinheim (Germany), 2002