

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

Cristiane da Costa

**UTILIZAÇÃO DE IRRADIAÇÃO MICRO-ONDAS
NA POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO**

Florianópolis
2009

Cristiane da Costa

**UTILIZAÇÃO DE IRRADIAÇÃO MICRO-ONDAS
NA POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Claudia Sayer

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Montserrat Fortuny Heredia

Co-orientador: Prof. Dr. Pedro Henrique Hermes de Araújo

Florianópolis
2009

**“UTILIZAÇÃO DE IRRADIAÇÃO MICRO-ONDAS
NA POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO”**

Por

Cristiane da Costa

Dissertação de Mestrado julgada para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**, área de concentração em **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof.^a. Dr.^a. Claudia Sayer
Orientadora

Prof.^a. Dr.^a. Montserrat Fortuny
Heredia
Co-orientadora

Prof. Dr. Pedro Henrique Hermes
de Araújo
Co-orientador

Prof. Dr. Leonel Teixeira Pinto
Coordenador do CPGENQ

Banca Examinadora:

Prof.^a. Dr.^a. Claudia Sayer

Prof. Dr. José Carlos Costa da
Silva Pinto

Prof. Dr. Ariovaldo Bolzan

Florianópolis, 09 de junho de 2009.

A Deus

AGRADECIMENTOS

Aos professores Claudia e Pedro, Montse e Alexandre, pela orientação e apoio tão importantes para a realização deste trabalho. Pela dedicação dispensada. Pela amizade e confiança depositada em mim.

Aos meus pais, por acreditarem em mim desde o início. Pelas renúncias feitas em prol da minha educação. Por todo o seu amor e carinho. Pelo incentivo ao longo do caminho e ajuda na superação dos obstáculos encontrados.

Ao Douglas, que tanto me ensinou durante estes dois anos. Pelo seu amor, companheirismo, carinho e, principalmente, pela sua compreensão e paciência nas horas difíceis.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFSC, pela oportunidade proporcionada.

Ao Instituto de Tecnologia e Pesquisa e ao Laboratório de Controle de Processos, pela infra-estrutura e recursos disponibilizados para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos bolsistas Verusca, Erika e Neto, pela ajuda nas reações e pela contribuição indispensável para a condução deste trabalho.

Ao pessoal do ITP pela grande amizade. Por terem me acolhido tão bem e me ajudado nesta etapa da minha vida.

Aos colegas do LCP que foram tão companheiros, sempre dispostos a ajudar. Pelas novas amizades criadas.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento, CNPQ, pela ajuda financeira.

A todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a concretização deste trabalho.

RESUMO

O uso de irradiação micro-ondas em processos de polimerização em emulsão foi investigado e comparado com o aquecimento convencional com banho de água. Além disso, estudos sobre reações de decomposição de iniciador – persulfato de potássio, dicloridrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida) (V50) ou peróxido de hidrogênio – aquecidas por micro-ondas foram realizados a fim de melhor avaliar os efeitos micro-ondas sobre a cinética das polimerizações. Os resultados mostram que as micro-ondas elevaram a constante da taxa de decomposição, para os dois iniciadores iônicos avaliados. Foi observado aumento de aproximadamente 3 a 5 vezes nas constantes da taxa de decomposição do KPS e do V50, quando utilizado aquecimento micro-ondas. O uso de irradiação micro-ondas de alta potência, em reações realizadas com ciclos de aquecimento e resfriamento, promoveu elevadas decomposições dentro de intervalos curtos de irradiação. A influência dos níveis de potência nessas reações também foi avaliada, não sendo observado efeito da potência aplicada sobre a porcentagem de decomposição do iniciador.

Nas reações de polimerização em emulsão, maiores taxas de reação foram obtidas para as reações aquecidas com micro-ondas, em comparação com as convencionais. Nas reações conduzidas com método de ciclos de aquecimento e resfriamento, obtiveram-se reações de polimerização rápidas e não se observou influência do nível de potência aplicada sobre a conversão. Diferentes efeitos foram observados para cada sistema monomérico (metacrilato de metila, estireno ou acrilato de butila). Este fato foi atribuído às diferentes propriedades físicas e constantes cinéticas dos monômeros.

Os efeitos micro-ondas observados nas reações avaliadas foram atribuídos principalmente aos efeitos térmicos, podendo resultar da presença de pontos superaquecidos dentro da amostra.

ABSTRACT

The use of microwave irradiation in emulsion polymerization processes was investigated, and compared with conventional water bath heating. In addition, studies about microwave assisted initiator – potassium persulfate, 2,2'-azobis(2-methylpropionamide) dihydrochloride (V50) or hydrogen peroxide – decomposition reactions were performed, in order to better assess the microwave effects on the polymerization kinetics. Results show that microwaves enhanced the decomposition rate constant, for the two ionic initiators tested. An enhancement of about 3 to 5 times in KPS and V50 decomposition rate constants was obtained, in reactions using microwave heating. The use of high power microwave irradiation, in reactions performed with heating and cooling cycles, led to rapid reactions, in which very high decompositions occurred within short intervals of irradiation. The influence of power levels in these reactions was also evaluated. No effect on the initiator decomposition percentages was observed.

In emulsion polymerization reactions, greater reaction rates were observed for the microwave heated reactions, in comparison with the conventional ones. In reactions performed with heating and cooling cycles, faster polymerization reactions were obtained, and it wasn't observed influence of the applied power level on the conversion. Different effects were observed for each monomeric system (methyl methacrylate, styrene or butyl acrylate). This fact was attributed to the different physical properties and kinetic constants of the monomers.

The microwave effects observed in the evaluated reactions were mainly ascribed to thermal effects, which can result from the presence of hot spots in the sample.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Espectro eletromagnético (STUERGA; DELMOTTE, 2002).	11
Figura 2.2 – Gradientes de temperatura durante aquecimento em micro-ondas (a) e em banho de óleo (b) (KAPPE, 2004).	11
Figura 2.3 – Efeito da aplicação de um campo elétrico na orientação dos dipolos: a) sem o campo elétrico; b) submetido a um campo elétrico contínuo; c) submetido a um campo elétrico alternado de alta frequência (PERREUX; LOUPY, 2002).	12
Figura 2.4 – Dependência da constante dielétrica (ϵ') e fator de perdas (ϵ'') com a frequência (STUERGA; DELMOTTE, 2002).	14
Figura 3.1 – Esquema do reator de polimerização convencional.	29
Figura 3.2 – Reator micro-ondas Synthos 3000, da Anton Paar.	30
Figura 3.3 – Rotor do reator micro-ondas e frascos de quartzo.	30
Figura 3.4 – Espectrofotômetro UV-Visível da Hitachi.	33
Figura 3.5 – Variação da concentração de KPS com o tempo, em reações com aquecimento convencional.	36
Figura 3.6 – Perfis de temperatura obtidos pelo sensor infravermelho durante quatro ensaios de decomposição do KPS conduzidos em micro-ondas para a mesma temperatura fixada (70°C).	37
Figura 3.7 – Perfis de potência, para reações aquecidas com micro-ondas: temperatura constante (80°C) e pulsos de irradiação micro-ondas sob potência constante (500 e 1400W).	41
Figura 3.8 – Perfis de temperatura, para reações aquecidas com micro-ondas: temperatura constante (80°C) e pulsos de irradiação micro-ondas sob potência constante (500 e 1400W).	42
Figura 3.9 – Energia total aplicada em função do tempo de irradiação, para aquecimento micro-ondas com temperatura constante (80°C) e com potência constante (500 e 1400W).	42
Figura 3.10 – Porcentagem de KPS decomposto em função da energia total aplicada.	44
Figura 3.11 – Variação da concentração de V50 com o tempo, em reações com aquecimento convencional.	45
Figura 3.12 – Perfis de temperatura obtidos pelo sensor infravermelho durante quatro ensaios de decomposição do V50 conduzidos em micro-ondas para a mesma temperatura fixada (80°C).	46

Figura 3.13 – Variação da concentração de V50 com o tempo, em reações com aquecimento micro-ondas.....	47
Figura 3.14 – Perfis de potência, para reações aquecidas com micro-ondas: temperatura constante (80°C) e pulsos de irradiação micro-ondas sob potência constante (500 e 1400W).....	49
Figura 3.15 – Perfis de temperatura, para reações aquecidas com micro-ondas: temperatura constante (80°C) e pulsos de irradiação micro-ondas sob potência constante (500 e 1400W).....	49
Figura 3.16 – Energia total aplicada em função do tempo de irradiação, para aquecimento micro-ondas com temperatura constante (80°C) e com potência constante (500 e 1400W).....	50
Figura 3.17 – Porcentagem de V50 decomposto em função da energia total aplicada.....	51
Figura 3.18 – Variação da concentração de H ₂ O ₂ com o tempo, em reações com aquecimento convencional e micro-ondas, a 80°C.....	53
Figura 4.1 – Microscópio eletrônico de transmissão.....	65
Figura 4.2 – Tensiômetro DCAT 11.....	66
Figura 4.3 – Variação da tensão superficial de soluções aquosas do emulsificante Disponil FES32 em função da concentração.....	67
Figura 4.4 – Variação da tensão superficial de soluções aquosas do emulsificante Disponil A3065 em função da concentração.....	68
Figura 4.5 – Variação da tensão superficial de soluções aquosas do emulsificante DTAB em função da concentração.....	68
Figura 4.6 – Variação da tensão superficial de soluções aquosas contendo uma mistura dos emulsificantes Disponil FES32 e Disponil A3065 em função da concentração.....	69
Figura 4.7 – Evolução da conversão durante polimerizações em emulsão de MMA com aquecimento micro-ondas e convencional, utilizando a formulação A1 (0,080% de KPS).....	71
Figura 4.8 – Evolução da conversão durante polimerizações em emulsão de MMA com aquecimento micro-ondas e convencional, utilizando a formulação A2 (0,017% de KPS).....	71
Figura 4.9 – Evolução da conversão durante polimerizações em emulsão de MMA com aquecimento micro-ondas e convencional, utilizando a formulação A3 (0,008% de KPS).....	72
Figura 4.10 – Evolução da taxa de reação durante polimerizações em emulsão de MMA com aquecimento micro-ondas e convencional, utilizando a formulação A1 (0,080% de KPS).....	73
Figura 4.11 – Evolução da taxa de reação durante polimerizações em emulsão de MMA com aquecimento micro-ondas e convencional, utilizando a formulação A2 (0,017% de KPS).....	74

Figura 4.12 – Evolução da taxa de reação durante polimerizações em emulsão de MMA com aquecimento micro-ondas e convencional, utilizando a formulação A3 (0,008% de KPS).....	74
Figura 4.13 – Evolução do diâmetro médio das partículas durante polimerizações em emulsão de MMA com aquecimento micro-ondas e convencional, utilizando a formulação A1 (0,080% de KPS).	76
Figura 4.14 – Evolução do diâmetro médio das partículas durante polimerizações em emulsão de MMA com aquecimento micro-ondas e convencional, utilizando a formulação A2 (0,017% de KPS).	77
Figura 4.15 – Evolução do diâmetro médio das partículas durante polimerizações em emulsão de MMA com aquecimento micro-ondas e convencional, utilizando a formulação A3 (0,008% de KPS).	77
Figura 4.16 – Perfis de potência, para reações de polimerização aquecidas com micro-ondas: temperatura constante (80°C) e pulsos de irradiação micro-ondas com potência constante (1400W).	78
Figura 4.17 – Perfis de temperatura, para reações de polimerização aquecidas com micro-ondas: temperatura constante (80°C) e pulsos de irradiação micro-ondas com potência constante (1400W).	79
Figura 4.18 – Evolução da conversão durante polimerizações em emulsão de MMA em micro-ondas, com ciclos de aquecimento e resfriamento, utilizando as formulações A1, A2 e A3, com potência de 1400W.	80
Figura 4.19 – Evolução do diâmetro médio das partículas durante polimerizações em emulsão de MMA em micro-ondas, com ciclos de aquecimento e resfriamento, utilizando as formulações A1, A2 e A3, com potência de 1400W.....	81
Figura 4.20 – Imagens de MET das partículas de PMMA obtidas em reações de polimerização em emulsão utilizando a formulação A2 (0,017% de KPS).....	82
Figura 4.21 – Distribuição do tamanho de partícula do PMMA obtido em reações de polimerização em emulsão com aquecimento convencional, utilizando a formulação A2 (0,017% de KPS).....	83
Figura 4.22 – Distribuição do tamanho de partícula do PMMA obtido em reações de polimerização em emulsão com aquecimento micro-ondas, utilizando a formulação A2 (0,017% de KPS).....	83
Figura 4.23 – Distribuição do tamanho de partícula do PMMA obtido em reações de polimerização em emulsão em micro-ondas,	

com ciclos de aquecimento e resfriamento, utilizando a formulação A2 (0,017% de KPS), com potência de 1400 W	84
Figura 4.24 – Evolução da conversão durante polimerizações em emulsão de MMA com ciclos de aquecimento e resfriamento, com potência de 500, 1000 e 1400W, utilizando a formulação A2 (0,017% de KPS).....	85
Figura 4.25 – Evolução do diâmetro médio das partículas durante polimerizações em emulsão de MMA com ciclos de aquecimento e resfriamento, com potência de 500, 1000 e 1400W, utilizando a formulação A2 (0,017% de KPS).....	85
Figura 4.26 – Energia total aplicada em função do tempo de irradiação, para reações de polimerização de MMA com aquecimento micro-ondas com temperatura constante (80°C) e com potência constante (500, 1000 e 1400W), utilizando a formulação A2 (0,017% de KPS).....	87
Figura 4.27 – Evolução da distribuição da massa molecular durante polimerização em emulsão de MMA com aquecimento convencional, utilizando a formulação A1 (0,080% de KPS).....	87
Figura 4.28 – Evolução da distribuição da massa molecular durante polimerização em emulsão de MMA com aquecimento micro-ondas, utilizando a formulação A1 (0,080% de KPS).....	88
Figura 4.29 – Evolução da distribuição da massa molecular durante polimerização em emulsão de MMA em micro-ondas, com ciclos de aquecimento e resfriamento, utilizando a formulação A1, com potência de 1400W (0,080% de KPS).....	88
Figura 4.30 – Evolução da massa molecular média numérica (Mn) e ponderal (Mw) dos polímeros obtidos nas reações de polimerização em emulsão de MMA utilizando a formulação A1 (0,080% de KPS).....	90
Figura 4.31 – Distribuição da massa molecular dos polímeros obtidos nas reações de polimerização em emulsão de MMA com aquecimento convencional, aquecimento micro-ondas com temperatura constante e aquecimento micro-ondas com método de ciclos (1400W), utilizando a formulação A1 (0,080% de KPS)	91
Figura 4.32 – Evolução da conversão durante polimerizações em emulsão de STY com aquecimento convencional e micro-ondas, utilizando a formulação B1 (0,034% de KPS) a temperatura de 80°C.	92
Figura 4.33 – Evolução da conversão durante polimerizações em emulsão de STY com aquecimento convencional e micro-ondas,	

utilizando a formulação B2 (0,017% de KPS) a temperatura de 80°C.	92
Figura 4.34 – Evolução da conversão durante polimerizações em emulsão de STY com aquecimento convencional e micro-ondas, utilizando a formulação B2 (0,017% de KPS) a temperatura de 70°C.	93
Figura 4.35 – Evolução da taxa de reação durante polimerizações em emulsão de STY com aquecimento convencional e micro-ondas, utilizando a formulação B1 (0,034% de KPS) a temperatura de 80°C.	94
Figura 4.36 – Evolução da taxa de reação durante polimerizações em emulsão de STY com aquecimento convencional e micro-ondas, utilizando a formulação B2 (0,017% de KPS) a temperatura de 80°C.	94
Figura 4.37 – Evolução da taxa de reação durante polimerizações em emulsão de STY com aquecimento convencional e micro-ondas, utilizando a formulação B2 (0,017% de KPS) a temperatura de 70°C.	95
Figura 4.38 – Evolução do diâmetro médio das partículas durante polimerizações em emulsão de STY com aquecimento micro-ondas e convencional, utilizando a formulação B1 (0,034% de KPS) a temperatura de 80°C.	96
Figura 4.39 – Evolução do diâmetro médio das partículas durante polimerizações em emulsão de STY com aquecimento micro-ondas e convencional, utilizando a formulação B2 (0,017% de KPS) a temperatura de 80°C.	96
Figura 4.40 – Evolução do diâmetro médio das partículas durante polimerizações em emulsão de STY com aquecimento micro-ondas e convencional, utilizando a formulação B2 (0,017% de KPS) a temperatura de 70°C.	97
Figura 4.41 – Evolução da conversão durante polimerizações em emulsão de STY com ciclos de aquecimento e resfriamento, com potência de 1400W, utilizando as formulações B1 (0,034% de KPS) e B2 (0,017% de KPS).	98
Figura 4.42 – Evolução do diâmetro médio das partículas durante polimerizações em emulsão de STY em micro-ondas, com ciclos de aquecimento e resfriamento, utilizando as formulações B1 (0,034% de KPS) e B2 (0,017% de KPS), com potência de 1400W. ...	99
Figura 4.43 – Evolução da conversão durante polimerizações em emulsão de BuA com aquecimento convencional e micro-ondas, utilizando a formulação C1 (0,020% de KPS).	100

Figura 4.44 – Evolução da conversão durante polimerizações em emulsão de BuA com aquecimento convencional e micro-ondas, utilizando a formulação C2 (0,010% de KPS).	100
Figura 4.45 – Evolução da taxa de reação durante polimerizações em emulsão de BuA com aquecimento convencional e micro-ondas, utilizando a formulação C1 (0,020% de KPS).	102
Figura 4.46 – Evolução da taxa de reação durante polimerizações em emulsão de BuA com aquecimento convencional e micro-ondas, utilizando a formulação C2 (0,010% de KPS).	102
Figura 4.47 – Evolução da conversão durante polimerizações em emulsão de BuA com aquecimento convencional e micro-ondas, utilizando a formulação C2* (0,010% de KPS, com ATC).	103
Figura 4.48 – Evolução da taxa de reação durante polimerizações em emulsão de BuA com aquecimento convencional e micro-ondas, utilizando a formulação C2* (0,010% de KPS, com ATC).	103
Figura 4.49 – Evolução do diâmetro médio das partículas durante polimerizações em emulsão de BuA com aquecimento micro-ondas e convencional, utilizando a formulação C1 (0,020% de KPS)	104
Figura 4.50 – Evolução do diâmetro médio das partículas durante polimerizações em emulsão de BuA com aquecimento micro-ondas e convencional, utilizando a formulação C2 (0,010% de KPS)	105
Figura 4.51 – Evolução do diâmetro médio das partículas durante polimerizações em emulsão de BuA com aquecimento micro-ondas e convencional, utilizando a formulação C2* (0,010% de KPS, com ATC).	105
Figura 4.52 – Evolução da conversão durante polimerizações em emulsão de BuA com ciclos de aquecimento e resfriamento, com potência de 500 e 1400W, utilizando a formulação C2 (0,010% de KPS).	107
Figura 4.53 – Evolução da conversão durante polimerizações em emulsão de BuA com ciclos de aquecimento e resfriamento, com potência de 500 e 1400W, utilizando a formulação C2* (0,010% de KPS, com ATC).	107
Figura 4.54 – Evolução do diâmetro médio das partículas durante polimerizações em emulsão de BuA com ciclos de aquecimento e resfriamento, com potência de 500 e 1400 W, utilizando a formulação C2 (0,010% de KPS).	108
Figura 4.55 – Evolução do diâmetro médio das partículas durante polimerizações em emulsão de BuA com ciclos de aquecimento e	

resfriamento, com potência de 500 e 1400 W, utilizando a formulação C2* (0,010% de KPS, com ATC).	109
Figura 4.56 – Evolução da conversão durante polimerizações em emulsão de MMA com aquecimento convencional e micro-ondas, utilizando a formulação D1 (0,025% de V50).	110
Figura 4.57 – Evolução da conversão durante polimerizações em emulsão de MMA com aquecimento convencional e micro-ondas, utilizando a formulação D2 (0,013% de V50).	110
Figura 4.58 – Evolução da conversão durante polimerizações em emulsão de MMA com aquecimento convencional e micro-ondas, utilizando a formulação D3 (0,005% de V50).	111
Figura 4.59 – Evolução da taxa de reação durante polimerizações em emulsão de MMA com aquecimento convencional e micro- ondas, utilizando a formulação D1 (0,025% de V50).	112
Figura 4.60 – Evolução da taxa de reação durante polimerizações em emulsão de MMA com aquecimento convencional e micro- ondas, utilizando a formulação D2 (0,013% de V50).	112
Figura 4.61 – Evolução da taxa de reação durante polimerizações em emulsão de MMA com aquecimento convencional e micro- ondas, utilizando a formulação D3 (0,005% de V50).	113
Figura 4.62 – Evolução do diâmetro médio das partículas durante polimerizações em emulsão de MMA com aquecimento micro- ondas e convencional, utilizando a formulação D1 (0,025% de V50)	114
Figura 4.63 – Evolução do diâmetro médio das partículas durante polimerizações em emulsão de MMA com aquecimento micro- ondas e convencional, utilizando a formulação D2 (0,013% de V50)	114
Figura 4.64 – Evolução do diâmetro médio das partículas durante polimerizações em emulsão de MMA com aquecimento micro- ondas e convencional, utilizando a formulação D3 (0,005% de V50)	115
Figura 4.65 – Evolução da conversão durante polimerizações em emulsão de MMA com ciclos de aquecimento e resfriamento, com potência de 1400W, utilizando a formulação D1 (0,025% de V50). ..	116
Figura 4.66 – Evolução da conversão durante polimerizações em emulsão de MMA com ciclos de aquecimento e resfriamento, com potência de 500 e 1400W, utilizando a formulação D2 (0,013% de V50).	116
Figura 4.67 – Evolução do diâmetro médio das partículas durante polimerizações em emulsão de MMA com ciclos de aquecimento e	

resfriamento, com potência de 500 e 1400W, utilizando as formulações D1 e D2 (0,025% e 0,013% de V50).....	118
Figura 4.68 – Perfil de temperatura durante aquecimento em micro-ondas com potência constante de 500W dos monômeros MMA, STY e BuA.....	120
Figura 4.69 – Perfil de temperatura durante aquecimento em micro-ondas com potência constante de 500W de emulsões com formulações iguais às utilizadas nas reações, sem iniciador	120

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Intervalos da polimerização em emulsão (GILBERT, 1995)	6
Tabela 2.2 – Mecanismo cinético da polimerização em emulsão	8
Tabela 3.1 – Tempo de reação, concentração de KPS inicial, concentração de KPS final e temperatura medida com termômetro digital, para as reações conduzidas em micro-ondas.....	37
Tabela 3.2 – Valores da constante da taxa de decomposição (k_d) do KPS obtidos experimentalmente, para aquecimento micro-ondas (MO) e aquecimento convencional (Conv).....	38
Tabela 3.3 – Valores da constante da taxa de decomposição (k_d) do KPS encontrados na literatura, para aquecimento micro-ondas (MO) e aquecimento convencional (Conv).....	38
Tabela 3.4 – Tempo médio de irradiação micro-ondas aplicada para alcançar $83\pm 3^\circ\text{C}$, $76\pm 3^\circ\text{C}$ ou $64\pm 4^\circ\text{C}$, sob potência de irradiação constante (500 ou 1400W)	44
Tabela 3.5 – Valores da constante da taxa de decomposição (k_d) do V50 obtidas experimentalmente, para aquecimento micro-ondas (MO) e aquecimento convencional (Conv).....	47
Tabela 3.6 – Tempo médio de irradiação micro-ondas aplicada para alcançar $83\pm 3^\circ\text{C}$ ou $71\pm 2^\circ\text{C}$, sob potência de irradiação constante (500 ou 1400W)	52
Tabela 4.1 – Estrutura molecular dos emulsificantes usados nas polimerizações em emulsão	57
Tabela 4.2 – Formulações dos ensaios de polimerização em emulsão de MMA, utilizando iniciador (KPS) e emulsificante (Disponil FES32) aniônicos, a temperatura de 80°C	59
Tabela 4.3 – Formulações dos ensaios de polimerização em emulsão de STY, utilizando iniciador (KPS) e emulsificante (Disponil FES32) aniônicos, a temperatura de 70 e 80°C	59
Tabela 4.4 – Formulações dos ensaios de polimerização em emulsão de BuA, utilizando iniciador (KPS) e emulsificante (Disponil FES32) aniônicos, a temperatura de 70°C	59
Tabela 4.5 – Formulações dos ensaios de polimerização em emulsão de MMA, utilizando iniciador (V50) e emulsificante (DTAB) catiônicos, a temperatura de 80°C	59
Tabela 4.6 – Esquema das reações de polimerização realizadas neste trabalho	62

Tabela 4.7 – Concentração micelar crítica (CMC) determinada com a técnica de tensiometria, a 23°C	70
Tabela 4.8 – Valores de concentração micelar crítica (CMC) encontrados na literatura	70
Tabela 4.9 – Conversão (X), diâmetro médio das partículas (Dp) e número de partículas por litro de látex (Np), para polimerizações de MMA com aquecimento convencional e micro-ondas	78
Tabela 4.10 – Conversão (X), diâmetro médio das partículas (Dp) e número de partículas por litro de látex (Np), para polimerizações de MMA em micro-ondas, com ciclos de aquecimento e resfriamento.....	81
Tabela 4.11 – Tempo médio de irradiação micro-ondas aplicado em cada ciclo de aquecimento, para três níveis de potência: 500, 1000 e 1400 W, em reações de polimerização de MMA com a formulação A2.....	86
Tabela 4.12 – Conversão (X), diâmetro médio das partículas (Dp) e número de partículas por litro de látex (Np), para polimerizações de STY com aquecimento convencional e micro-ondas	97
Tabela 4.13 – Conversão (X), diâmetro médio das partículas (Dp) e número de partículas por litro de látex (Np), para polimerizações de STY em micro-ondas, com ciclos de aquecimento e resfriamento.....	99
Tabela 4.14 – Conversão (X), diâmetro médio das partículas (Dp) e número de partículas por litro de látex (Np), para polimerizações de BuA com aquecimento convencional e micro-ondas	106
Tabela 4.15 – Conversão (X), diâmetro médio das partículas (Dp) e número de partículas por litro de látex (Np), para polimerizações de BuA em micro-ondas, com ciclos de aquecimento e resfriamento.....	109
Tabela 4.16 – Conversão (X), diâmetro médio das partículas (Dp) e número de partículas por litro de látex (Np/L), para polimerizações de MMA com aquecimento convencional e micro-ondas	115
Tabela 4.17 – Conversão (X), diâmetro médio das partículas (Dp) e número de partículas por litro de látex (Np), para polimerizações de MMA em micro-ondas, com ciclos de aquecimento e resfriamento.....	117
Tabela 4.18 – Propriedades e constantes cinéticas dos monômeros metacrilato de metila (MMA), estireno (STY) e acrilato de butila (BuA)	119

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATC	Agente de transferência de cadeia
BuA	Acrilato de butila
CMC	Concentração micelar crítica
DTAB	Brometo de dodeciltrimetilamônio
DLS	<i>Dinamic Light Scattering</i> – Dispersão Dinâmica da Luz
KPS	Persulfato de potássio
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MMA	Metacrilato de metila
PBuA	Poli(acrilato de butila)
PDI	Índice de polidispersão
PMMA	Poli(metacrilato de metila)
PSTY	Poli(estireno)
STY	Estireno
V50	Dicloridrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamidina)

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Fator pré-exponencial da equação de Arrhenius
D_p	Diâmetro médio das partículas
D_{p_n}	Diâmetro médio numérico
D_{p_v}	Diâmetro médio volumétrico
E_a	Energia de ativação
I	Iniciador
k_d	Constante da taxa de decomposição
k_{fm}	Constante cinética de transferência de cadeia para o monômero
k_{fp}	Constante cinética de transferência de cadeia para o polímero
k_{iM}	Constante cinética de iniciação
k_p	Constante cinética de propagação
k_{tc}	Constante cinética de terminação por combinação
k_{td}	Constante cinética de terminação por desproporcionamento
K	Constante de Boltzmann
$m_{amostra}$	Massa da amostra coletada
m_{HID}	Massa de hidroquinona
m_{mon}	Massa de monômero
m_{pol}	Massa de polímero
m_{RS}	Massa de resíduo seco
m_{SNP}	Massa de sólidos não polimerizáveis
M	Monômero
M_n	Massa molecular média numérica
M_w	Massa molecular média ponderal
\bar{n}	Número médio de radicais por partícula
N_A	Número de Avogadro
N_p	Número de partículas por litro de látex
Pn^\bullet	Cadeia polimérica ativa de comprimento n
r	Raio da molécula esférica
R	Constante dos gases ideais
R^\bullet	Radical livre
R_p	Taxa de reação
t	Tempo
T	Temperatura
$V_{látex}$	Volume de látex
V_p	Volume da partícula polimérica
X	Conversão de monômero em polímero

ΔH	Varição da entalpia
ΔS	Varição da entropia
Δn	Cadeia polimérica inativa de comprimento n
δ	Fator de dissipação
ϵ'	Constante dielétrica ou permissividade
ϵ''	Fator de perda dielétrica
μ	Viscosidade
ρ_p	Densidade do polímero
σ	Condutividade iônica
τ	Tempo de relaxação dos dipolos
ω	Frequência da radiação eletromagnética

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO	4
2.1.1 MECANISMO DA POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO	5
2.1.2 POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO SEM EMULSIFICANTE.....	8
2.1.3 POLIMERIZAÇÃO EM MICROEMULSÃO	9
2.1.4 POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO	9
2.2 TEORIA DAS MICRO-ONDAS	10
2.2.1 EFEITOS TÉRMICOS E NÃO-TÉRMICOS.....	17
2.3 APLICAÇÃO DA TECNOLOGIA MICRO-ONDAS	19
2.3.1 USO DE IRRADIAÇÃO MICRO-ONDAS NA POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO	19
2.3.2 USO DE IRRADIAÇÃO MICRO-ONDAS NA DECOMPOSIÇÃO DE INICIADORES.....	23
3 EFEITO DA IRRADIAÇÃO MICRO-ONDAS SOBRE A CINÉTICA DE REAÇÕES DE DECOMPOSIÇÃO DE INICIADORES	26
3.1 INTRODUÇÃO.....	26
3.2 MATERIAL E MÉTODOS	27
3.2.1 REAGENTES	27
3.2.2 UNIDADES EXPERIMENTAIS.....	28
3.2.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	30
3.2.3.1 REAÇÃO EM REATOR CONVENCIONAL	30
3.2.3.2 REAÇÃO EM REATOR MICRO-ONDAS.....	31
3.2.4 CARACTERIZAÇÃO.....	32
3.2.4.1 ANÁLISE DE PERSULFATO – MÉTODO TURBIDIMÉTRICO	32
3.2.4.2 ANÁLISE DE V50	33
3.2.4.3 ANÁLISE DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO – MÉTODO IODOMÉTRICO	33
3.2.4.4 DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS	34
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES	35
3.3.1 EFEITO DO TIPO DE AQUECIMENTO SOBRE A CINÉTICA DA DECOMPOSIÇÃO DO PERSULFATO DE POTÁSSIO.....	35
3.3.2 EFEITO DA IRRADIAÇÃO MICRO-ONDAS DE ALTA POTÊNCIA SOBRE A CINÉTICA DA DECOMPOSIÇÃO DO PERSULFATO DE POTÁSSIO.....	40
3.3.3 EFEITO DO TIPO DE AQUECIMENTO SOBRE A CINÉTICA DA DECOMPOSIÇÃO DO V50.....	45

3.3.4 EFEITO DA IRRADIAÇÃO MICRO-ONDAS DE ALTA POTÊNCIA SOBRE A CINÉTICA DA DECOMPOSIÇÃO DO V50.....	48
3.3.5 EFEITO DO TIPO DE AQUECIMENTO SOBRE A CINÉTICA DA DECOMPOSIÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO.....	52
3.4 CONCLUSÕES	53
4 EFEITO DA IRRADIAÇÃO MICRO-ONDAS SOBRE REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO.....	55
4.1 INTRODUÇÃO.....	55
4.2 MATERIAIS E MÉTODOS	56
4.2.1 REAGENTES.....	56
4.2.2 UNIDADES EXPERIMENTAIS	57
4.2.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	58
4.2.3.1 REAÇÃO EM REATOR CONVENCIONAL.....	58
4.2.3.2 REAÇÃO EM REATOR MICRO-ONDAS	60
4.2.4 CARACTERIZAÇÃO	61
4.2.4.1 CONVERSÃO GRAVIMÉTRICA	61
4.2.4.2 TAXA DE REAÇÃO.....	63
4.2.4.3 TAMANHO MÉDIO DAS PARTÍCULAS	63
4.2.4.4 NÚMERO DE PARTÍCULAS.....	64
4.2.4.5 MASSA MOLECULAR	64
4.2.4.6 MORFOLOGIA E DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA.....	64
4.2.5 TENSÃO SUPERFICIAL.....	66
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES	67
4.3.1 CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA DOS EMULSIFICANTES.....	67
4.3.2 EFEITO DO AQUECIMENTO MICRO-ONDAS SOBRE REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO DE MMA UTILIZANDO INICIADOR E EMULSIFICANTE ANIÔNICOS	70
4.3.3 EFEITO DO AQUECIMENTO MICRO-ONDAS SOBRE REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO DE STY UTILIZANDO INICIADOR E EMULSIFICANTE ANIÔNICOS	91
4.3.4 EFEITO DO AQUECIMENTO MICRO-ONDAS SOBRE REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO DO BUA UTILIZANDO INICIADOR E EMULSIFICANTE ANIÔNICOS	99
4.3.5 EFEITO DO AQUECIMENTO MICRO-ONDAS SOBRE REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO DE MMA UTILIZANDO INICIADOR E EMULSIFICANTE CATIONICOS.....	109
4.3.6 AVALIAÇÃO DO EFEITO MICRO-ONDAS SOBRE REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO COMPARANDO OS MONÔMEROS MMA, STY E BUA	118
4.4 CONCLUSÕES	122

5 CONCLUSÃO GERAL E SUGESTÕES.....	124
REFERÊNCIAS	127
APÊNDICE A.....	135
APÊNDICE B.....	139

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A polimerização em emulsão tem sido amplamente usada em uma grande variedade de processos para a produção de látexes sintéticos desde sua introdução em escala industrial na década de 1930. Atualmente, milhões de toneladas de látexes poliméricos sintéticos são preparados pelo processo de polimerização em emulsão para uso como polímeros de *commodities* em uma grande variedade de aplicações, tais como: borrachas sintéticas, polímeros de alto impacto, tintas, coberturas de papéis, revestimento de carpetes, adesivos, aditivos para materiais de construção e vedantes. Látexes são também manufaturados para uma quantidade crescente de aplicações especiais como: testes diagnósticos, imunoensaios, sistemas de liberação de fármacos, separações cromatográficas e microscopia eletrônica.

Em virtude da importância do processo de polimerização em emulsão, numerosos estudos têm sido conduzidos visando melhorar o processo e aperfeiçoar as características do látex produzido. Uma tecnologia recentemente aplicada à polimerização em emulsão é a irradiação micro-ondas, em substituição ao aquecimento convencional por banho termostático.

O forno de micro-ondas comercial, para aquecimento de alimentos, foi desenvolvido em 1952, sendo largamente difundido entre 1970 e 1980, como resultado do desenvolvimento da tecnologia japonesa e do mercado globalizado. Curiosamente, aplicações laboratoriais e industriais foram iniciadas pelo forno doméstico. O desenvolvimento de sintetizadores micro-ondas comerciais com excelente controle de temperatura permitiu ampliar o uso das micro-ondas para vários campos de trabalho, melhorando as condições de processo e a confiabilidade dos resultados gerados.

Com os trabalhos pioneiros de Gedye *et al.* (1986) e Giguere *et al.* (1986), a aplicação de micro-ondas deixou de ser utilizada apenas para aquecimento de materiais, ganhando um novo e importante enfoque: a aceleração de reações químicas. Atualmente, esta aplicação tem se tornado muito popular e útil, levando a diversas modificações tanto nas reações quanto nos produtos obtidos. Dentre as vantagens apontadas para a utilização de micro-ondas em reações químicas destacam-se: aquecimento seletivo, aumento na taxa de reação, maior

rendimento, aquecimento rápido e uniforme, possibilidade de condução de reações sem solventes, menor degradação térmica dos reagentes, entre outras (CLARK; FOLZ; WEST, 2000; FINI; BRECCIA, 1999; GABRIEL *et al.*, 1998; SANSEVERINO, 2002).

Apesar da enorme gama de artigos e patentes publicados descrevendo a utilização das micro-ondas em diversas reações químicas, ainda não existe consenso sobre o mecanismo como as micro-ondas afetam estes processos. Há várias teorias que tentam explicar os efeitos micro-ondas. Um grupo (BERLAN, 1995; KAPPE, 2008) o atribui a efeitos meramente térmicos e outro a efeitos não-térmicos, como, por exemplo, a diminuição da energia de ativação (HOZ; DIAZ-ORTIZ; MORENO, 2005; LOUPY *et al.*, 2001).

Também nas reações de polimerização, controvérsias têm sido relatadas quanto ao efeito das micro-ondas sobre características específicas dos polímeros e mecanismos das reações, embora a aceleração das reações de polimerização aquecidas por micro-ondas seja evidente na maior parte dos trabalhos. Diante das divergências apresentadas, existe uma grande lacuna no estudo da utilização de micro-ondas em reações de polimerização e na elucidação dos efeitos das micro-ondas sobre estes processos.

Neste contexto, este trabalho tem por objetivo principal estudar os efeitos do uso de irradiação micro-ondas em reações de polimerização em emulsão, apresentando para tanto os seguintes objetivos específicos:

- Avaliar o efeito micro-ondas sobre reações conduzidas com três diferentes monômeros, com propriedades físicas e cinéticas de reação diferentes;
- Avaliar o efeito micro-ondas sobre reações de polimerização utilizando iniciadores e emulsificantes aniônicos ou catiônicos.

Além destes objetivos, este trabalho procurou estudar os efeitos da irradiação micro-ondas sobre reações de decomposição dos iniciadores aniônico e catiônico utilizados nas polimerizações.

Para facilitar a apresentação, este trabalho foi dividido em cinco capítulos. O *Capítulo 2* traz a fundamentação teórica necessária ao desenvolvimento deste trabalho, apresentando a descrição do processo de polimerização em emulsão, a teoria e a aplicação das micro-ondas. O *Capítulo 3* apresenta um estudo experimental do efeito das micro-ondas sobre a decomposição de iniciadores, enquanto o *Capítulo 4* apresenta o

efeito das micro-ondas sobre reações de polimerização em emulsão. No *Capítulo 5* são relatadas as conclusões gerais e as sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO

Polimerização em emulsão é uma polimerização em meio heterogêneo, via radicais livres, em que um monômero ou mistura de monômeros é polimerizada na presença de uma solução aquosa de emulsificante para formar uma dispersão coloidal, o látex. Os principais componentes são, além do monômero e da água, emulsificantes, iniciadores e aditivos (EL-AASSER; SUDOL, 1997).

A água é a fase contínua; provê baixa viscosidade ao meio e facilita a transferência de calor, além de apresentar a vantagem de ser inerte. Também age como meio de transferência do monômero das gotas monoméricas para as partículas. Adicionalmente, a água é o *locus* da decomposição do iniciador e formação de oligômeros, e o meio de troca dinâmica do emulsificante entre as fases.

O emulsificante (também conhecido como surfactante ou tensoativo) consiste em uma longa cadeia carbônica de natureza hidrofóbica com uma extremidade hidrofílica. Quando a concentração de emulsificante é superior à concentração micelar crítica (CMC), as moléculas de emulsificante formam agregados chamados de micelas, que representam o *locus* para a nucleação das partículas. Parte do emulsificante também se encontra solubilizado na fase aquosa e na interface formada entre o meio contínuo e as gotas de monômero e, posteriormente, as partículas poliméricas formadas, estabilizando-as. Geralmente são utilizados emulsificantes aniônicos, que formam camadas duplas similares e eletricamente carregadas, gerando forças repulsivas que estabilizam as partículas poliméricas. Também podem ser usados emulsificantes catiônicos, para produção de partículas poliméricas carregadas cationicamente para aplicações especiais como coberturas de papel ou aditivos de asfalto; ou não-iônicos, para controle da morfologia das partículas e para aumentar a estabilidade pós-polimerização contra cisalhamento mecânico, congelamento e adição de eletrólitos (EL-AASSER; SUDOL, 1997).

A maioria dos iniciadores utilizados nas reações de polimerização em emulsão é solúvel na fase aquosa, sendo comum o uso de sais inorgânicos do ácido persulfúrico (como o persulfato de potássio).

Iniciadores do tipo redox são úteis para uso em reações a baixas temperaturas. Os organossolúveis (como os azo compostos) são usados para controle da morfologia das partículas e para conduzir a reação dentro das partículas (EL-AASSER; SUDOL, 1997). No caso clássico, o iniciador hidrossolúvel adicionado ao reator sofre decomposição, iniciando a geração de radicais a uma velocidade que depende da natureza química do iniciador, do pH do meio e da temperatura do sistema. Em geral, o processo de decomposição do iniciador é ativado por via térmica (ação da temperatura), química (ação de substâncias redox) ou fotoquímica (ação da luz ou raios gama).

Aditivos, como agentes de transferência de cadeia, podem ainda ser adicionados ao meio de reação. Estes últimos apresentam a função de controlar a massa molecular do polímero formado.

2.1.1 MECANISMO DA POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO

Foi proposto inicialmente por Harkins (1945) que o principal *locus* de polimerização é a partícula polimérica estabilizada, não ocorrendo reação nas gotas de monômero. Como a área superficial total das gotas de monômero é muito menor que a das partículas e micelas, a probabilidade dos radicais entrarem nas gotas monoméricas é muito baixa, e estas atuam somente como reservatório de monômero. Além disso, as partículas poliméricas ficam inchadas por monômero, que é consumido continuamente durante a polimerização, até o ponto em que as gotas de monômero desaparecem.

Harkins dividiu a reação de polimerização em emulsão em batelada em três intervalos. Inicialmente o sistema é composto por gotas de monômero estabilizadas pelo emulsificante, pelas micelas contendo monômero dissolvido e pela fase aquosa. O iniciador se decompõe na fase aquosa em radicais livres, que iniciam a propagação na fase aquosa. Estes pequenos radicais oligoméricos entram nas micelas para formar partículas (nucleação micelar ou heterogênea). Esta formação de partículas caracteriza o Intervalo I, em que há o aumento do número de partículas e da taxa de reação. No decorrer da reação, uma quantidade crescente de emulsificante é requerida para estabilizar as partículas de polímero em crescimento, até que ocorra o esgotamento das micelas, indicando o final do período de nucleação micelar (Intervalo I) e início do período de crescimento das partículas devido à propagação (Intervalo II). A concentração de monômero nas partículas poliméricas permanece constante, pois o monômero vai migrando constantemente das gotas e sendo absorvido pelas partículas. Como a concentração de monômero é

constante e o número de partículas não é alterado, a taxa de polimerização permanece constante. Finalmente, as gotas de monômero desaparecem e a reação prossegue até o consumo completo do monômero presente nas partículas de polímero (Intervalo III). Enquanto a reação prossegue, a concentração de monômero nas partículas diminui e a taxa de reação tende a cair. Na Tabela 2.1 apresentam-se os intervalos citados e a faixa de conversão onde são observados.

Tabela 2.1 – Intervalos da polimerização em emulsão (GILBERT, 1995)

	<i>Intervalo</i>		
	<i>I</i>	<i>II</i>	<i>III</i>
<i>Faixa de conversão típica(%)</i>	0 – 10	10-40	40-100
<i>Micelas</i>	Presente	Ausente	Ausente
<i>Gotas de monômero</i>	Presente	Presente	Ausente
<i>Número de partículas</i>	Aumenta	Constante	Constante
<i>Tamanho de partícula</i>	Aumenta	Aumenta	≈ Constante
<i>Obs.</i>	Período de nucleação	Taxa de reação (=)	Taxa de reação (↓)

O decréscimo na concentração de monômero nas partículas (durante o Intervalo III da teoria de Harkins) provoca um aumento da viscosidade das partículas. Isto diminui a mobilidade das cadeias vivas, levando a uma queda na taxa de terminação e conseqüente aumento da massa molecular e do número médio de radicais por partícula. Assim ocorre uma auto-aceleração da reação. Este fenômeno é conhecido como efeito gel ou efeito Trommsdorff-Norrish (LOVELL, 1997).

Smith e Ewart (1948) trataram de forma quantitativa a teoria de Harkins. Os autores desenvolveram equações de balanço populacional para partículas contendo um número médio de radicais, que é determinado a partir das taxas de entrada, saída e terminação dos radicais na partícula. Para o intervalo II consideraram a possibilidade de três casos limites:

Caso 1: a taxa de saída de radicais das partículas poliméricas é muito maior que a taxa de entrada. Logo o número médio de radicais por partícula é muito menor que um (por exemplo, polimerizações de acetato de vinila ou metacrilato de metila).

Caso 2: a taxa de saída de radicais das partículas poliméricas é desprezível e a taxa de entrada é muito menor que a taxa de terminação. Logo o número médio de radicais por partícula é aproximadamente igual a 0,5 (por exemplo, polimerizações de estireno).

Caso 3: a taxa de entrada de radicais nas partículas poliméricas é muito maior que a taxa de terminação. Logo o número médio de radicais por partícula é muito maior que um (por exemplo, polimerizações de acrilato de butila).

Alguns anos depois, Priest (1952) propôs um modelo para nucleação de partículas, chamado nucleação homogênea. Neste caso, os radicais oligoméricos formados na fase aquosa crescem até atingir um tamanho crítico, em que se tornam insolúveis em água, precipitando e formando novas partículas poliméricas. Este modelo é aplicado principalmente em sistemas cujos monômeros são muito solúveis em água (como acetato de vinila e metacrilato de metila).

O mecanismo cinético da polimerização em emulsão ocorre via radicais livres e as etapas básicas são iniciação, propagação e terminação. A Tabela 2.2 apresenta estas etapas cinéticas. A etapa de iniciação consiste na decomposição do iniciador (I) formando um par de radicais livres ($R\bullet$) e na adição de um destes radicais a uma molécula de monômero (M), produzindo um radical primário ($P_1\bullet$). Na etapa de propagação há o crescimento da espécie iniciadora de cadeia ($P_1\bullet$) através de adições sucessivas de moléculas de monômero. O crescimento da cadeia polimérica ($P_n\bullet$) é interrompido pela reação bimolecular de radicais na etapa de terminação. A terminação pode ocorrer por combinação, formando uma molécula de polímero (A_{n+m}), ou por desproporcionamento, formando duas moléculas de polímero ($A_n + A_m$). Também podem ocorrer reações de transferência de cadeia, em que ocorre a terminação de uma cadeia polimérica em crescimento ($P_n\bullet$) deslocando o radical para uma molécula de monômero (M) ou uma cadeia polimérica formada (A_m) (GILBERT, 1995).

Nos últimos anos foram desenvolvidas técnicas não-convencionais de polimerização em emulsão para obter látexes com características diferentes daquelas obtidas pela emulsão convencional. Wang e Schork (1994), em sua revisão sobre polimerizações em emulsão, fazem uma descrição destes sistemas.

Tabela 2.2 – Mecanismo cinético da polimerização em emulsão

Iniciação	$I \xrightarrow{k_d} 2R\bullet$
	$R\bullet + M \xrightarrow{k_{iM}} P_1\bullet$
Propagação	$P_n\bullet + M \xrightarrow{k_p} P_{n+1}\bullet$
Transferência de cadeia para monômero	$P_n\bullet + M \xrightarrow{k_{tm}} A_n + P_1\bullet$
Transferência de cadeia para polímero	$P_n\bullet + A_m \xrightarrow{k_{fp}} A_n + P_m\bullet$
Terminação por combinação	$P_n\bullet + P_m\bullet \xrightarrow{k_{tc}} A_{n+m}$
Terminação por desproporcionamento	$P_n\bullet + P_m\bullet \xrightarrow{k_{td}} A_n + A_m$

2.1.2 POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO SEM EMULSIFICANTE

A técnica de polimerização em emulsão na ausência de emulsificante está sendo muito utilizada na preparação de polímeros “coloidais” com distribuição de tamanhos de partícula estreita e propriedades de superfície bem caracterizadas. Este tipo de polimerização em emulsão elimina as desvantagens da polimerização em emulsão convencional provenientes do uso de emulsificantes como, por exemplo, impurezas no produto devido aos emulsificantes e a pequena resistência à água de filmes formados por látex polimérico (ASLAMAZOVA, 1995).

O sistema sem emulsificante ganha estabilidade coloidal devido a um dos seguintes compostos reativos: iniciador ionizável, tal como persulfato de potássio; co-monômeros hidrofílicos, tais como monômeros carboxílicos; e co-monômeros iônicos, como, por exemplo, estireno sulfonato de sódio.

Os látexes resultantes apresentam uma distribuição de tamanhos de partícula mais estreita, quando comparada com a polimerização da forma convencional, devido à etapa de nucleação no sistema sem emulsificante ser relativamente curta. Além disto, a densidade numérica das partículas no látex é menor que no sistema convencional. O tamanho de partícula é ditado pela força iônica do sistema, a concentração de monômeros, a concentração do iniciador, o tipo de co-monômero e a sua concentração e a temperatura de reação.

2.1.3 POLIMERIZAÇÃO EM MICROEMULSÃO

A polimerização em microemulsão começa com água, monômero, emulsificante e (normalmente) um co-monômero, sendo adicionado um iniciador solúvel em água. É formada uma microemulsão composta por gotas extremamente pequenas e opticamente transparentes, maiores que as micelas, mas muito menores que gotas comuns de monômero. O *locus* de polimerização está nas gotas de monômero previamente formadas. A polimerização em microemulsão tem um bom potencial para a preparação de látexes de pequenos tamanhos de partícula (10 a 30 nm) e polímero de alta massa molecular (GILBERT, 1995).

2.1.4 POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO

Na primeira etapa do processo de polimerização em miniemulsão, pequenas gotas estáveis de 30-500 nm são formadas pela dispersão de um sistema contendo a fase dispersa (fase orgânica), a fase contínua (fase aquosa), um emulsificante e um co-estabilizador (normalmente um hidrófobo) (LANDFESTER, 2006; SUDOL; EL-AASSER, 1997). Para fazer esta dispersão é necessário aplicar um mecanismo de alta tensão cisalhante para alcançar um estado estacionário obtido pelo equilíbrio da taxa de rompimento e coalescência das gotas que, entretanto, não são termodinamicamente estáveis.

O co-estabilizador é escolhido para retardar a degradação difusional, de forma que as gotas monoméricas sejam muito pequenas. Se as condições de operação forem escolhidas adequadamente, a formação de partículas ocorre preferencialmente pela entrada de um radical em uma gota pré-existente da miniemulsão, a qual será então o *locus* de polimerização (ASUA, 2002).

A miniemulsão pode apresentar algumas vantagens sobre a emulsão convencional. Por exemplo, se a polimerização envolve um ingrediente muito insolúvel em água, este apresenta dificuldade para passar pela fase aquosa em emulsão convencional, mas pode ser posto diretamente nas gotas da miniemulsão que são o *locus* de polimerização. O látex formado por miniemulsão também pode apresentar uma viscosidade e estabilidade coloidal diferente da emulsão convencional. O diâmetro típico de uma partícula polimérica formada por miniemulsão está entre 30 e 500 nm.

2.2 TEORIA DAS MICRO-ONDAS

A ativação micro-ondas, como uma fonte de energia não convencional, tem se tornado uma tecnologia muito popular e útil para a química orgânica. O número de publicações anuais em química orgânica utilizando micro-ondas está crescendo rapidamente, desde os primeiros trabalhos de Gedye *et al.* (1986) e Giguere *et al.* (1986).

Muitos destes trabalhos são, entretanto, baseados em comparações imprecisas e infundadas com condições clássicas, trazendo conclusões equivocadas sobre os efeitos das micro-ondas. Por esta razão, controvérsias têm sido encontradas na literatura. Para racionalizar estes resultados, é necessário propor uma interpretação plausível dos efeitos baseada em dados confiáveis e precisos, resultantes de comparações de reações conduzidas sob condições similares (meio de reação, temperatura e tempo), exceto pela irradiação micro-ondas ou aquecimento convencional.

No espectro eletromagnético, a radiação micro-ondas ocorre na área de transição entre a radiação infravermelha e as ondas de rádio frequência. Os comprimentos de onda estão entre 1 cm e 1 m e as frequências entre 30 GHz e 300 MHz, respectivamente, conforme ilustrado na Figura 2.1. Para impedir interferência com telecomunicações e telefones celulares, aplicações para aquecimento devem utilizar as frequências 900 MHz e 2,45GHz. Fornos domésticos e sistemas para laboratório geralmente trabalham a 2,45 GHz (MINGOS; BAGHURST, 1991).

O aquecimento micro-ondas usa as propriedades de certos produtos (líquidos e sólidos) para transformar energia eletromagnética em calor. Em um forno de micro-ondas, as ondas são geradas em um magnétron, guiadas para a cavidade do forno e refletidas para as paredes deste. Assim, as substâncias que se encontram no interior do forno absorvem esta energia em diversos pontos e as transferem em forma de calor para o resto do corpo, ao contrário do aquecimento convencional, onde uma substância é aquecida de fora para dentro (KAPPE, 2004; SADICOFF; AMORIM, 2000). Este modo de conversão de energia *in situ* é muito atrativo para aplicações em química e processamento de materiais, pois sua magnitude depende das propriedades das moléculas.

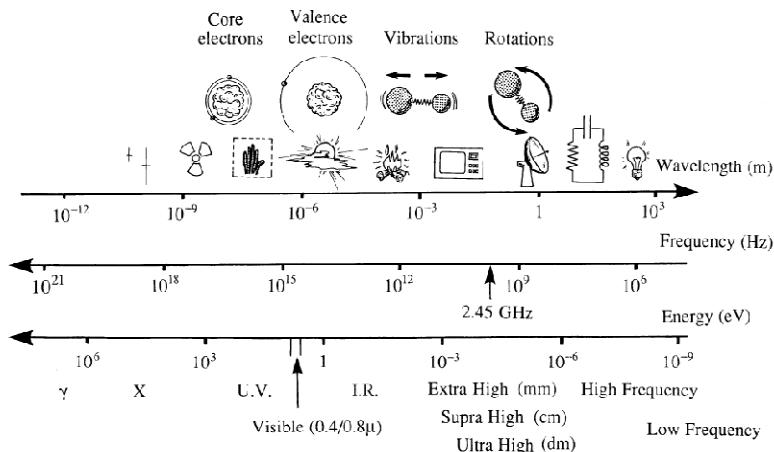


Figura 2.1 – Espectro eletromagnético (STUERGA; DELMOTTE, 2002).

A Figura 2.2 mostra os gradientes de temperatura formados durante o aquecimento em micro-ondas e em um banho de óleo. A irradiação micro-ondas aumenta a temperatura da mistura reacional como um todo, enquanto no aquecimento com óleo a mistura em contato com as paredes do recipiente é aquecida primeiro.

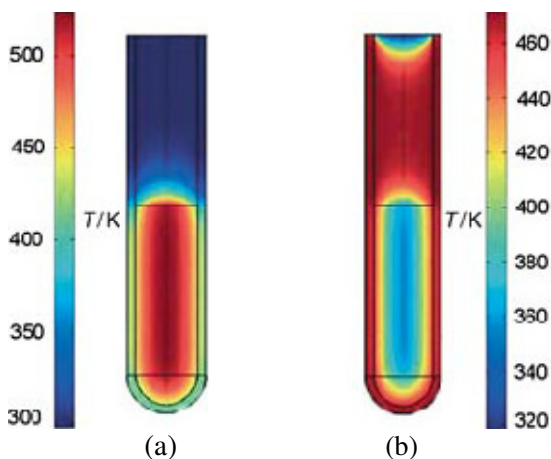


Figura 2.2 – Gradientes de temperatura durante aquecimento em micro-ondas (a) e em banho de óleo (b) (KAPPE, 2004).

A origem física desta conversão em calor encontra-se na habilidade do campo elétrico em induzir a polarização das cargas dentro do produto aquecido. A aplicação de um campo elétrico promove o alinhamento dos dipolos (cargas de moléculas polares) na direção do campo. Quando o campo se anula, as moléculas se deslocam de forma aleatória, originando uma disposição desordenada (Figura 2.3). A energia absorvida na orientação dos dipolos é então dissipada na forma de calor. Nas radiações de alta frequência, a direção do campo elétrico oscila rapidamente (aproximadamente 10^9 vezes por segundo) e as moléculas não conseguem responder prontamente a esta mudança de direção, ocasionando o seu rápido aquecimento (STUERGA; DELMOTTE, 2002). Esta dissipação de energia dentro do material resulta em uma distribuição de temperatura mais uniforme que no aquecimento convencional. Os fenômenos térmicos clássicos, como condução e convecção, apresentam somente função secundária, no equilíbrio posterior da temperatura.

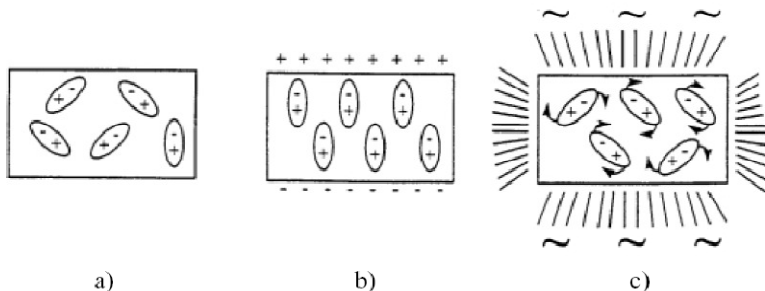


Figura 2.3 – Efeito da aplicação de um campo elétrico na orientação dos dipolos: a) sem o campo elétrico; b) submetido a um campo elétrico contínuo; c) submetido a um campo elétrico alternado de alta frequência (PERREUX; LOUPY, 2002).

A rotação de dipolos é altamente dependente da frequência do campo elétrico e do tempo necessário para que os dipolos retornem ao seu estado de desordem inicial (tempo de relaxação). Para frequências baixas de radiação, o tempo em que o campo elétrico muda de sentido é superior ao tempo de resposta dos dipolos. Neste caso o campo elétrico está em fase com a polarização e a energia eletromagnética é, sobretudo, empregada na rotação dos dipolos. Se o campo elétrico é alternado muito rapidamente (10^{12} vezes por segundo), o que ocorre para campos de frequência muito alta, os dipolos não são capazes de acompanhar as

oscilações do campo elétrico e a substância se comporta como um material apolar, com pouco ou nenhum aquecimento (GABRIEL *et al.*, 1998; MINGOS; BAGHURST, 1991).

A composição de cada material e o seu estado físico determina o tipo de deslocamento das cargas, assim como sua capacidade em transformar energia micro-ondas em calor. Os compostos que possuem momentos de dipolo maiores apresentam mais habilidade de seus dipolos em se reorientarem em um campo elétrico aplicado. Desta forma, substâncias polares são mais aquecidas que substâncias menos polares ou com momento de dipolo nulo, que absorvem pouco as micro-ondas.

Nas fases gasosa e líquida as moléculas são capazes de se alinhar rapidamente e responder às reversões do campo ocorrendo 10^6 vezes por segundo ou mais. Já no estado sólido, as moléculas no cristal possuem menor liberdade para mudar suas orientações e as rotações moleculares são geralmente restritas. Por esta razão os sólidos geralmente absorvem pouca ou nenhuma energia na região de micro-ondas, ao contrário de gases e líquidos (GABRIEL *et al.*, 1998).

A constante dielétrica, ou permissividade, (ϵ') e o fator de perda dielétrica (ϵ'') são usados para expressar a resposta dielétrica dos materiais a um campo micro-ondas aplicado. A constante dielétrica mensura a habilidade de um material para armazenar energia micro-ondas, ou seja, sua capacidade de ser polarizado. Em baixas frequências esta propriedade apresenta seu valor máximo, pois uma quantidade máxima de energia pode ser armazenada num material. O fator de perda dielétrica mede a capacidade de um material em dissipar a energia armazenada em calor. Seu valor varia até um máximo conforme a constante dielétrica diminui. A razão entre o fator de perda dielétrica e a constante dielétrica define o fator de dissipação ($\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$), que descreve a habilidade de um material em converter energia eletromagnética em calor a uma dada frequência e temperatura (MINGOS; BAGHURST, 1991). As variações de ϵ' e ϵ'' com a frequência são mostradas na Figura 2.4.

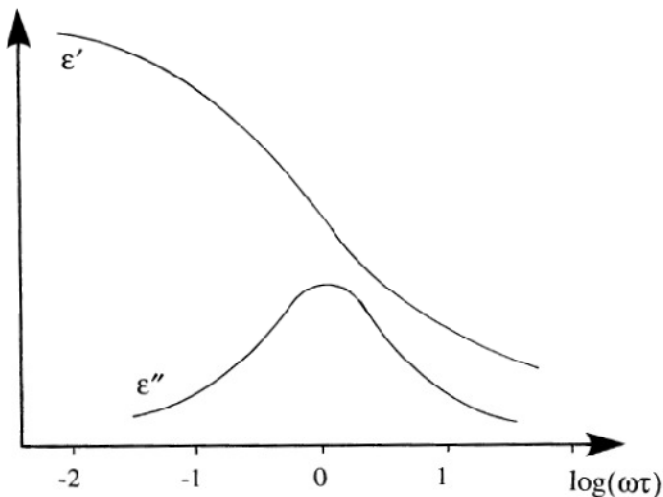


Figura 2.4 – Dependência da constante dielétrica (ϵ') e fator de perdas (ϵ'') com a frequência (STUERGA; DELMOTTE, 2002).

A constante dielétrica do material é altamente influenciada pela frequência da radiação eletromagnética (ω) e pelo tempo de relaxação dos dipolos (τ). Para líquidos polares ideais possuindo um único tempo de relaxação, a equação de Debye pode ser empregada na determinação da relação entre estas propriedades (GABRIEL *et al.*, 1998; MINGOS; BAGHURST, 1991):

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} \quad (\text{Equação 2.1})$$

onde, ϵ_∞ e ϵ_s são, respectivamente, as permissividades (constantes dielétricas) do material para frequências de radiação muito altas ($\gg \tau^{-1}$) e extremamente baixas ($\ll \tau^{-1}$).

A separação das partes real e imaginária na Equação de Debye permite estabelecer as seguintes expressões para ϵ' e ϵ'' :

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (\text{Equação 2.2})$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (\text{Equação 2.3})$$

Na prática, os processos micro-ondas são conduzidos sob frequência de radiação constante (geralmente 2,45 GHz) visando à otimização das propriedades dielétricas. Para esta frequência o único parâmetro capaz de influenciar as propriedades dielétricas é a temperatura do sistema que aumenta durante o aquecimento do material. Tanto a agitação térmica do sistema quanto as forças intermoleculares viscosas são afetadas pelo incremento de temperatura do material o que resulta na diminuição dos tempos de relaxação dos dipolos. Para moléculas com geometria esférica submetidas a um movimento rotacional o tempo de relaxação pode ser determinado através da seguinte expressão (PERREUX; LOUPY, 2002):

$$\tau = \frac{8\pi\mu r^3}{2KT} \quad (\text{Equação 2.4})$$

onde μ é a viscosidade do meio contínuo, r é o raio da molécula esférica, K é a constante de Boltzmann e T é a temperatura do sistema.

Para a maioria de líquidos relativamente polares o aumento de temperatura conduz à diminuição das propriedades dielétricas e consequentemente à menor eficiência do aquecimento dielétrico (STUERGA; DELMOTTE, 2002).

Os componentes elétricos das radiações também podem induzir movimento de cargas livres (íons), promovendo aquecimento pelo mecanismo de condução iônica. As rápidas oscilações do campo elétrico originam o deslocamento de íons presentes em materiais semicondutores elétricos, como soluções eletrolíticas e líquidos iônicos. As correntes elétricas resultantes do movimento dos íons produzem o aquecimento da amostra devido à resistência elétrica.

Para líquidos e sólidos altamente condutivos, o fator de perda dielétrica resulta, além do termo de tempo de relaxação, do termo resultante da condutividade iônica, σ , como descrito pela equação (STUERGA; DELMOTTE, 2002):

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} + \frac{\sigma}{\omega} \quad (\text{Equação 2.5})$$

Assim, a introdução de íons em uma solução leva ao aumento das taxas de aquecimento dielétrico, somando-se o efeito de condução iônica à polarização dielétrica.

Dependendo de sua interação com o campo elétrico, os materiais podem ser classificados em: transparentes ou de baixa perda, que são atravessados pelas micro-ondas, sem nenhuma perda; condutores, que refletem as micro-ondas, sem nenhuma penetração; absorventes ou de alta perda, que absorvem as micro-ondas e dissipam a energia eletromagnética como calor, dependendo do valor de fator de perda dielétrica.

Há uma outra possibilidade, que ocorre quando um material contém duas ou mais fases com diferentes propriedades. Neste caso, as micro-ondas podem aquecer seletivamente a fase de alta perda e passar através da fase de baixa perda sem absorção significativa (CLARK; FOLZ; WEST, 2000).

Estas propriedades são bastante úteis para promover o aquecimento seletivo das reações. Algumas aplicações desta seletividade incluem o uso de solventes transparentes às micro-ondas, catalisadores aquecidos seletivamente, suportes sólidos em ausência de solventes.

A utilização de energia de micro-ondas apresenta várias vantagens sobre o aquecimento convencional em reações químicas. As principais vantagens são (CLARK; FOLZ; WEST, 2000; FINI; BRECCIA, 1999; GABRIEL *et al.*, 1998; SANSEVERINO, 2002):

- Aumento das taxas de reação e diminuição do tempo de reação;
- Aquecimento sem contato direto entre a fonte de energia e os reagentes;
- Possibilidade da condução de reações na ausência de solventes;
- Aquecimento seletivo de apenas um dos componentes da reação;
- Não aquecimento dos recipientes, se escolhidos de forma que a energia micro-ondas passe através das paredes do frasco e aqueça somente os reagentes;
- Possibilidade de maiores rendimentos e menor degradação térmica;
- Aquecimento rápido e uniforme;
- Melhor controle do processo;
- Possibilidade de condução de reações sob altas pressões;
- Diminuição de gastos energéticos, por não utilizar fluidos para aquecimento e diminuir o tempo do processo;

- Diminuição dos danos ambientais, por não utilizar fluidos para aquecimento e, em algumas aplicações, utilizar pouca ou nenhuma quantidade de solventes;
- Possibilidade de aumentar a temperatura de uma reação acima do ponto de ebulição convencional do solvente.

2.2.1 EFEITOS TÉRMICOS E NÃO-TÉRMICOS

Os efeitos térmicos observados sob irradiação micro-ondas são consequência da transferência de calor invertida (do meio irradiado para o exterior), da não homogeneidade do campo micro-ondas dentro da amostra e da absorção seletiva da radiação pelos compostos polares. Estes efeitos podem ser usados eficientemente para melhorar processos, modificar seletividades ou até mesmo conduzir reações que não ocorrem sob condições clássicas.

O superaquecimento de líquidos polares, acima de seu ponto de ebulição normal, é um dos efeitos térmicos observados na utilização de micro-ondas. Explica-se pela transferência de calor invertida, uma vez que os pontos de ebulição são formados na superfície do líquido. Este efeito, que não é facilmente reproduzido pelo aquecimento convencional, pode ser usado para melhorar o rendimento e a eficiência de certos processos.

A presença de pontos superaquecidos na amostra é um efeito térmico que pode ser originado da diferença nas propriedades dielétricas dos materiais ou da não homogeneidade do campo eletromagnético aplicado. Como resultado alguns pontos da amostra apresentam temperaturas superiores à temperatura macroscópica medida (BERLAN, 1995; HOZ; DIAZ-ORTIZ; MORENO, 2005; KAPPE, 2008; LIDSTRÖM *et al.*, 2001).

Efeitos não puramente térmicos podem surgir de interações entre o campo micro-ondas e o material, de forma semelhante aos efeitos térmicos (CADDICK, 1995; CHATTI *et al.*, 2006; PERREUX; LOUPY, 2001, 2002). Assim, o aquecimento micro-ondas interfere fortemente nos possíveis efeitos não-térmicos, e estes não podem ser analisados de forma separada. Alguns estudos propuseram que mudanças nos parâmetros termodinâmicos sob irradiação micro-ondas são a causa dos efeitos não-térmicos. Estes parâmetros foram propostos por Perreux e Loupy (2001, 2002) como termos da equação de Arrhenius:

$$k_d = A \exp \frac{E_a}{RT} \quad (\text{Equação 2.6})$$

O fator pré-exponencial A, que representa a probabilidade de impactos moleculares, pode ser aumentado pela ação das micro-ondas (PERREUX; LOUPY, 2001, 2002). Estas favorecem a eficiência das colisões moleculares devido à orientação das moléculas polares envolvidas na reação.

Uma diminuição na energia de ativação, E_a , é o efeito micro-ondas mais provável, devido à contribuição da entropia. Pode-se dizer que a variação da entropia é maior em uma reação induzida por micro-ondas, porque a organização do sistema é maior que no aquecimento convencional, como consequência da polarização dipolar (PERREUX; LOUPY, 2001, 2002).

Foi sugerido também que a ativação micro-ondas pode originar pontos superaquecidos gerados pela relaxação dielétrica em nível molecular. Estes pontos localizados de alta temperatura são outra justificativa possível para o efeito micro-ondas.

Outros trabalhos (HOZ; DIAZ-ORTIZ; MORENO, 2005; LOUPY *et al.*, 2001) referenciam que a irradiação micro-ondas diminui a energia de ativação de algumas reações. A rotação de dipolos nas moléculas, induzida pelas micro-ondas, gera calor pela fricção e aumenta a probabilidade de contato entre as moléculas e átomos, o que aumenta a taxa de reação e diminui a energia de ativação.

Os efeitos produzidos pela irradiação micro-ondas são multifacetados e ainda não foram plenamente esclarecidos. Porém, independente da natureza do efeito (térmica ou não térmica), pode-se concluir pela existência do chamado “efeito micro-ondas”, que resulta em vantagens potencialmente interessantes para uma série de aplicações.

2.3 APLICAÇÃO DA TECNOLOGIA MICRO-ONDAS

2.3.1 USO DE IRRADIAÇÃO MICRO-ONDAS NA POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO

O uso de irradiação micro-ondas na química de polímeros é um campo de pesquisa emergente. Trabalhos revisados até 2004 (WIESBROCK; HOOGENBOOM; SCHUBERT, 2004) relatam muitos estudos de polimerização conduzidos em fornos micro-ondas domésticos, tornando duvidosa a reprodutibilidade e segurança dos experimentos devido ao insuficiente controle de temperatura. Entretanto, o desenvolvimento de sintetizadores micro-ondas comerciais com excelente controle de temperatura melhorou a confiabilidade dos estudos realizados. Como resultado, o número de publicações em polimerização aquecida com micro-ondas por ano teve uma rápida expansão.

Hoogenboom e Schubert (2007), Sinnwell e Ritter (2007) e Zhang, Liao e Gong (2007) apresentaram recentemente revisões abordando os estudos feitos com polimerização em micro-ondas, com ênfase nas reações de crescimento em etapas, reações de quebra de anel e polimerizações via radicais livres.

Vários estudos (AN *et al.*, 2006; BAO; ZHANG, 2004; CORREA; GONZALEZ; DOUGAR, 1998; GAO; WU, 2005; HE; PAN; LU, 2001; HOLTZE; ANTONIETTI; TAUER, 2006; HOLTZE; TAUER, 2007; JUNG *et al.*, 2007; LI *et al.*, 2007; NGAI; WU, 2005; SIERRA; PALACIOS; VIVALDO-LIMA, 2006; YI; DENG; XU, 2005; ZHAO *et al.*, 2006; ZHANG; GAO; WU, 1997; ZHU *et al.*, 2003a, b) já foram realizados envolvendo polimerização em emulsão conduzida em micro-ondas. De forma geral, a literatura relata que a irradiação micro-ondas, em detrimento do aquecimento convencional, provoca aumento nas taxas de reação, maiores conversões e obtenção de polímeros com menores tamanhos de partícula.

Alguns trabalhos (CORREA; GONZALEZ; DOUGAR, 1998; JUNG *et al.*, 2007; SIERRA; PALACIOS; VIVALDO-LIMA, 2006) relatam que o efeito dominante das micro-ondas na polimerização em emulsão é o efeito térmico. Isto porque a maior parte do volume total é ocupada pela água (geralmente perto de 80%), uma substância que interage fortemente com as micro-ondas. Como não há momentos de dipolo grandes nas moléculas de monômero e polímero, estes seriam aquecidos principalmente por condução a partir da água. Por outro lado, alguns autores (ZHU *et al.*, 2003a, b) defendem a existência de efeitos

não puramente térmicos nas polimerizações conduzidas em micro-ondas. As taxas de reação obtidas mostraram ser influenciadas pela polaridade dos monômeros utilizados, pela presença de íons na solução e pela potência da irradiação micro-ondas aplicada.

Correa, Gonzalez e Dougar (1998) prepararam poliestireno utilizando polimerização em emulsão com irradiação micro-ondas em um curto intervalo de tempo, de aproximadamente 140 segundos. O tempo de reação para o método de aquecimento convencional foi cerca de 70 vezes maior. Estes resultados foram atribuídos ao efeito térmico das micro-ondas, pois ao aumentar a quantidade de água do sistema observou-se redução do tempo de reação.

A adição de compostos para aumentar os parâmetros dielétricos do meio também foi avaliada. O tempo de reação foi rapidamente diminuído pela adição de dióxido de titânio, um composto com alta constante dielétrica. Além disto, este material pode ser sintetizado de modo a ficar muito perto das partículas poliméricas, o que proporciona uma melhor distribuição de temperatura.

Zhu *et al.* (2003a) investigaram o uso da irradiação micro-ondas pulsada em alta potência na polimerização em emulsão do estireno. Trabalho semelhante foi apresentado pelo mesmo grupo (ZHU *et al.*, 2003b) utilizando o monômero metacrilato de metila. Em ambos os estudos observou-se que, para mesma temperatura e mesmo tempo de reação, a conversão obtida com irradiação micro-ondas foi maior que com aquecimento convencional, indicando um efeito não-térmico das micro-ondas. Foi sugerido que a irradiação de alta potência pode aumentar a atividade do monômero e promover sua decomposição, resultando em um forte efeito gel. Neste caso, a principal causa da aceleração do processo de polimerização seria uma ação instantânea do elevado campo elétrico, ao invés do efeito térmico da energia micro-ondas. O processo com micro-ondas não modificou as propriedades físicas e a microestrutura do polímero obtido, e as partículas poliméricas apresentaram menores diâmetros, atribuídos à elevação da taxa de decomposição do iniciador.

No trabalho de Sierra, Palacios e Vivaldo-Lima (2006), preparou-se polimetacrilato de metila (PMMA) com massas moleculares médias maiores (e menores valores de polidispersão) quando utilizado o aquecimento por micro-ondas. Os autores sugerem que a irradiação micro-ondas de alta energia promove rápida taxa de iniciação e favorece a taxa de propagação em detrimento da taxa de terminação. Foi obtido um maior número de partículas (devido à nucleação rápida) e taxa de reação maior sob micro-ondas em relação ao aquecimento convencional.

Jung *et al.* (2007) exploraram a copolimerização em emulsão de dois monômeros (acrilato de butila e estireno) com diferentes momentos de dipolo. Obtiveram aumento de conversão aumentando-se a fração de acrilato de butila na polimerização com micro-ondas. Isto mostra o efeito do aquecimento dielétrico direto sobre as gotas de monômero dependendo da susceptibilidade do monômero à irradiação micro-ondas, uma vez que o momento de dipolo do acrilato de butila é maior que do estireno.

A aplicação da tecnologia micro-ondas a processos de polimerização em emulsão não convencionais, como polimerização em emulsão sem emulsificante, polimerização em microemulsão e polimerização em miniemulsão também tem sido reportada na literatura.

He, Pan e Lu (2001) descreveram a polimerização em emulsão sem emulsificante de metacrilato de butila sob irradiação micro-ondas, obtendo reações mais rápidas e menores partículas, sem alterar a polidispersão.

A dupla função de estabilização e desestabilização do iniciador persulfato de potássio na polimerização em emulsão do estireno, sem emulsificante e sob irradiação micro-ondas foi estudada por Ngai e Wu (2005). A adição de um solvente orgânico (acetona) na água para aumentar a estabilidade das partículas afetou significativamente os resultados obtidos sob irradiação micro-ondas, uma vez que se alterou a polaridade do sistema. Desta forma, em contradição ao obtido em reações com aquecimento convencional, obtiveram-se menores taxas de reação ao aumentar-se a fração de acetona das reações em micro-ondas. Já para o mesmo conteúdo de acetona, conversões mais rápidas foram obtidas com micro-ondas, devido à diminuição do período de indução da polimerização, promovida pelas altas taxas de iniciação.

No trabalho apresentado por Yi, Deng e Xu (2005) a polimerização em emulsão sem emulsificante de estireno e N-isopropilacrilamida foi conduzida sob irradiação micro-ondas obtendo partículas termossensíveis menores e mais uniformes que as obtidas com aquecimento convencional.

Zhang, Gao e Wu (1997) prepararam, usando irradiação micro-ondas, nanoesferas de poliestireno estáveis sem emulsificante e com estreita distribuição de tamanhos de partículas. O tempo de síntese, em comparação ao método convencional de aquecimento, diminuiu aproximadamente 20 vezes. As nanopartículas obtidas mostraram-se esféricas, uniformes e estáveis, com uma distribuição de tamanho constante por meses.

Nanopartículas de PMMA foram preparadas por Bao e Zhang (2004), por polimerização em emulsão com micro-ondas, na ausência de emulsificantes. Os autores obtiveram ativação da reação e aceleração da decomposição de iniciador sob irradiação micro-ondas, o que promoveu maiores taxas de polimerização, resultando em conversões até 120 vezes maiores no mesmo tempo de reação. As partículas obtidas foram esféricas e bem monodispersas.

An *et al.* (2006) reportaram uma metodologia micro-ondas simples para preparar nanopartículas poliméricas pelo processo de polimerização em emulsão sem emulsificante. Encontraram que o efeito de superaquecimento associado à irradiação micro-ondas pode ser utilizado para reduzir eficientemente o tamanho das nanopartículas.

Li *et al.* (2007) aplicaram a tecnologia micro-ondas ao processo de polimerização em miniemulsão do estireno mediado por nitróxido, obtendo taxa de polimerização maior e polímero com menores massas moleculares médias e menores tamanhos de partículas.

Holtze, Antonietti e Tauer (2006) não encontraram diferenças quanto à conversão e à massa molecular entre reações de polimerização em miniemulsão de estireno convencionais e com micro-ondas, conduzidas a temperatura constante. Propuseram, no entanto, um estudo para avaliar o efeito da aplicação de irradiação micro-ondas em alta potência no processo de polimerização em miniemulsão. Pulsos de 9-12s a potência constante de 1000 W aqueceram a miniemulsão da temperatura ambiente até valores entre 75 e 95°C, promovendo rápida decomposição dos iniciadores. Alternando-se pulsos de aquecimento micro-ondas com resfriamento em banho de gelo (ao menos 15 minutos) obtiveram-se massas moleculares altas (na ordem de 10^7 g/mol) e conversão de mais de 40% após o primeiro ciclo. Os autores sugeriram que os radicais formados durante a etapa de aquecimento sobrevivem e continuam a reagir durante o resfriamento (efeito chamado “surviving radicals”), possibilitando obtenção de massas moleculares maiores que os limites teóricos para temperaturas altas. Estes resultados foram obtidos para sistemas utilizando iniciadores organossolúveis (AIBN e PEGA 200).

Os mesmos autores apresentaram um estudo posterior mais detalhado (HOLTZE; TAUER, 2007) utilizando a mesma metodologia de reação com pulsos de aquecimento micro-ondas, obtendo resultados semelhantes. Concluíram também que o aumento na quantidade de iniciador não altera a massa molecular obtida no processo com micro-ondas, oposto ao convencional. Porém, para reações utilizando iniciadores hidrossolúveis (persulfato de potássio) e um iniciador

organossolúvel mais hidrofóbico (V59) não detectaram efeito das micro-ondas sobre a reação. Este efeito foi associado com a polaridade apropriada dos azo iniciadores AIBN e PEGA 200, que favorecem o efeito chamado “surviving radicals”.

A tecnologia micro-ondas também está sendo aplicada na síntese de partículas do tipo core-shell por polimerização em emulsão. Zhao *et al.* (2006) revestiram partículas poliméricas de n-isopropilacrilamida com poli(metacrilato de metila) utilizando a polimerização em micro-ondas.

São encontrados na literatura poucos trabalhos empregando a modelagem matemática de sistemas de polimerização em emulsão com irradiação micro-ondas. Um modelo capaz de prever a conversão e a massa molecular numérica e ponderal foi desenvolvido por Aldana-Garcia, Palacios e Vivaldo-Lima (2005). Para descrever o efeito micro-ondas no modelo, foi inserido um segundo iniciador químico de radicais livres, cuja concentração é dada pela intensidade da irradiação micro-ondas, e a sua constante cinética da taxa de decomposição é relacionada à razão entre a concentração de monômero e a taxa de irradiação absorvida.

Gao e Wu (2005) adaptaram um modelo estrutural para controle do tamanho das partículas para o processo de polimerização em emulsão em micro-ondas.

2.3.2 USO DE IRRADIAÇÃO MICRO-ONDAS NA DECOMPOSIÇÃO DE INICIADORES

Um sistema de iniciador térmico consiste em uma substância que, ao receber a energia de ativação necessária, dissocia-se formando radicais livres. Do ataque dos radicais livres do iniciador ao monômero formam-se radicais monoméricos que propagam a reação de polimerização reagindo com outras moléculas de monômero. Iniciadores solúveis em água formam radicais oligoméricos de comprimento variável na fase aquosa, que são então capturados pelas micelas ou partículas existentes.

Os iniciadores hidrossolúveis utilizados mais frequentemente em reações de polimerização em emulsão são os persulfatos. Sais de sódio, potássio e amônio são geralmente intercambiáveis e são usados na faixa de temperatura de 50 a 90°C. A decomposição térmica resulta em radicais ânions sulfato, que contribuem para o caráter carregado das partículas poliméricas.

Iniciadores catiônicos hidrossolúveis também podem ser utilizados nos processos de polimerização em emulsão, quando se deseja obter um látex com características finais específicas. Exemplos são os iniciadores do tipo azo dicloridrato de 2-2'-azobis-isobutiramidina, dicloridrato de 2-2'-azobis(2-metilpropionamidina), entre outros.

Outro tipo de iniciador térmico, os hidroperóxidos são solúveis em ambas as fases aquosa e orgânica, formando radicais que não possuem cargas. Sua decomposição gera uma hidroxila e outro radical oxigenado, que se divide entre as fases de acordo com o tipo de hidroperóxido utilizado (KLEIN; DANIELS, 1997).

A decomposição dos iniciadores leva à formação de dois radicais livres sob uma constante de taxa de decomposição, k_d . Esta constante pode ser descrita em termos dos parâmetros de Arrhenius (Equação 2.6).

A decomposição do persulfato de potássio (KPS) ativada por aquecimento micro-ondas foi investigada por alguns dos autores já relatados. Os valores obtidos para a constante da taxa de decomposição (k_d) foram, no geral, maiores quando a decomposição é promovida pela aplicação de irradiação micro-ondas que pelo aquecimento convencional.

Em contrapartida, não foram encontrados na literatura estudos envolvendo o uso de micro-ondas na decomposição térmica de iniciadores catiônicos ou hidroperóxidos direcionados a utilização em reações de polimerização em emulsão.

Zhu *et al.* (2003a, b) determinaram a constante de decomposição (k_d) do persulfato de potássio na temperatura de 68,5°C e 60°C. A concentração de KPS residual na solução foi determinada por iodometria. Os valores obtidos foram, respectivamente, $8,05 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ e $2,37 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Estes valores equivalem a uma constante 2,4 vezes maior (a 68,5°C) e 2,95 vezes maior (a 60°C) em relação aos obtidos com aquecimento convencional, sugerindo que no processo micro-ondas é necessário apenas metade da quantidade de iniciador para geração da mesma quantidade de radicais.

He, Pan e Lu (2001) obtiveram um valor de k_d do persulfato de potássio 10 vezes maior que o esperado para aquecimento convencional, a 73°C. Li *et al.* (2007) determinaram as constantes da taxa de decomposição do iniciador a 110°C. Para o sistema micro-ondas o valor de k_d foi $1,01 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, 4,8 vezes maior que para o sistema convencional.

Bao e Zhang (2004) determinaram as taxas de decomposição de KPS sob aquecimento convencional, irradiação micro-ondas a 40W e irradiação micro-ondas a 300W, em temperaturas de 60, 70, 80 e 90°C. As taxas obtidas por micro-ondas (40 ou 300W) não mostraram

diferenças significantes entre si, mas foram todas maiores que a taxa sob aquecimento convencional, na mesma temperatura.

Apenas Jung *et al.* (2007) não encontraram diferença significativa na decomposição de KPS a 70°C entre aquecimento convencional e micro-ondas, com potência de 300 e 500W.

Uma explicação dada por alguns autores para a aceleração da decomposição é baseada na estrutura química do iniciador. Íons ou espécies iônicas, como os radicais sulfato, reagem fortemente à rápida troca de campo elétrico das micro-ondas, o que resulta no aquecimento mais rápido de substâncias, aumentando a velocidade da reação de decomposição.

CAPÍTULO 3

EFEITO DA IRRADIAÇÃO MICRO-ONDAS SOBRE A CINÉTICA DE REAÇÕES DE DECOMPOSIÇÃO DE INICIADORES

Neste capítulo será apresentado um estudo do uso da irradiação micro-ondas em reações de decomposição de iniciadores hidrossolúveis, avaliando-se o efeito do tipo de aquecimento (micro-ondas ou convencional) e o efeito da irradiação micro-ondas de alta potência sobre a cinética das reações.

Para melhor compreensão dos estudos apresentados, este capítulo encontra-se dividido em quatro seções. A primeira seção apresenta uma breve introdução. Na segunda seção abordam-se os materiais e métodos utilizados. Na terceira seção são apresentados os resultados obtidos e, na última seção, as conclusões.

3.1 INTRODUÇÃO

Iniciadores iônicos hidrossolúveis são frequentemente utilizados em processos de polimerização em emulsão. Sua decomposição, termicamente induzida, gera radicais livres iônicos, responsáveis pela propagação da reação. Sob ação das micro-ondas, estes íons contribuem para o aquecimento dielétrico do meio, pelo mecanismo de condução iônica.

Taxas de decomposição de iniciadores estão geralmente associadas às taxas de reações de polimerização. Vários trabalhos publicados (BAO; ZHANG, 2004; FELLOWS, 2005; HE; PAN; LU, 2001; LI *et al.*, 2007; NGAI; WU, 2005; ZHU *et al.*, 2003a, b) sugerem que a aceleração observada em reações de polimerização conduzidas com micro-ondas deve-se ao aumento da taxa de decomposição dos iniciadores. Neste contexto, o objetivo deste capítulo é avaliar o efeito da irradiação micro-ondas na cinética das reações de decomposição de iniciadores, a fim de, posteriormente, auxiliar a elucidar os efeitos micro-ondas sobre processos poliméricos. Como alguns autores (ZHU *et al.*, 2003a, b) sugerem que efeitos micro-ondas específicos podem ser promovidos pelo uso de irradiação de alta potência e não pelo próprio método de aquecimento, este capítulo também descreve o estudo do

efeito da irradiação micro-ondas de alta potência sobre o sistema de decomposição.

3.2 MATERIAL E MÉTODOS

Nesta seção serão descritos os materiais e métodos utilizados no estudo da cinética da decomposição de iniciadores, englobando os reagentes e as unidades experimentais utilizados, além do procedimento experimental adotado e da caracterização das amostras coletadas.

3.2.1 REAGENTES

Para avaliar os efeitos micro-ondas sobre os sistemas aniônico, catiônico e não-iônico, utilizaram-se três tipos de iniciadores. O iniciador aniônico utilizado foi o persulfato de potássio (KPS), de grau analítico, fornecido pela Vetec Química Fina LTDA. O iniciador catiônico foi o dicloridrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida) (V50), de grau analítico, fornecido pela Sigma-Aldrich. O iniciador não-iônico usado foi o peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , 30%), fornecido pela Vetec Química Fina LTDA.

Para quantificação de sulfatos, pelo método turbidimétrico, foram utilizados cloreto de magnésio hidratado ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$), acetato de sódio hidratado ($CH_3COONa \cdot 3H_2O$), nitrato de potássio (KNO_3), ácido acético (CH_3COOH , 99%) e cloreto de bário ($BaCl_2$). Para determinação de H_2O_2 , pelo método de iodometria, foram utilizados tiosulfato de sódio hidratado ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$), iodeto de potássio (KI), ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 98%), molibdato de amônio hidratado ($(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$), carbonato de sódio anidro (Na_2CO_3), iodato de potássio (KIO_3), ácido clorídrico (HCl , 32%) e amido solúvel. Todos os reagentes foram fornecidos pela Vetec Química Fina LTDA e utilizados como recebidos dos fornecedores, sem purificação.

Nitrogênio gasoso foi utilizado para garantir uma atmosfera inerte à reação, empregado em todas as unidades experimentais. Água destilada foi usada na preparação das soluções aquosas.

3.2.2 UNIDADES EXPERIMENTAIS

Neste trabalho utilizaram-se duas unidades experimentais, A e B, para a condução das reações de decomposição de iniciador. Estas unidades estão alocadas no Laboratório de Sistemas Coloidais e Dispersões (LSCD), do Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP), na Universidade Tiradentes (UNIT).

UNIDADE EXPERIMENTAL A: REATOR CONVENCIONAL

Esta unidade foi utilizada para condução das reações sob método de aquecimento convencional. Consiste de um reator encamisado, tipo tanque agitado sem chicanas, de vidro de borossilicato com volume total de 1000 mL e diâmetro interno de 120 mm (FGG Equipamentos Científicos). A tampa deste reator possui quatro entradas para as conexões necessárias: a haste do agitador, um condensador, um capilar para injeção de nitrogênio e um termopar. Uma saída no fundo do reator permite a retirada de amostras durante a reação.

A agitação é feita por um impelidor tipo âncora com diâmetro total de giro de 85 mm acoplado a um agitador mecânico modelo R50, da marca CAT, alimentado por um motor de corrente contínua com possibilidade de operar em uma faixa de rotação de 0 a 1600 rpm.

Um banho termostático modelo MD27, da marca Julabo, promove o aquecimento da água que é circulada na camisa do reator, possibilitando o controle da temperatura do meio reacional. A temperatura do meio reacional pode ser acompanhada junto ao banho termostaticado, que possui um indicador digital, ou através do sistema de aquisição de dados, após amplificação do sinal do termopar tipo J (Novus Produtos Eletrônicos) imerso no meio.

Com a finalidade de tornar o meio reacional livre de oxigênio, nitrogênio é continuamente injetado no reator através de um capilar. A alimentação é feita a partir de um cilindro de nitrogênio pressurizado conectado ao reator, e controlada por uma válvula manual. Um condensador acoplado ao reator evita a perda de massa do meio reacional por ocasional volatilização dos reagentes. A Figura 3.1 apresenta um esquema da unidade experimental.

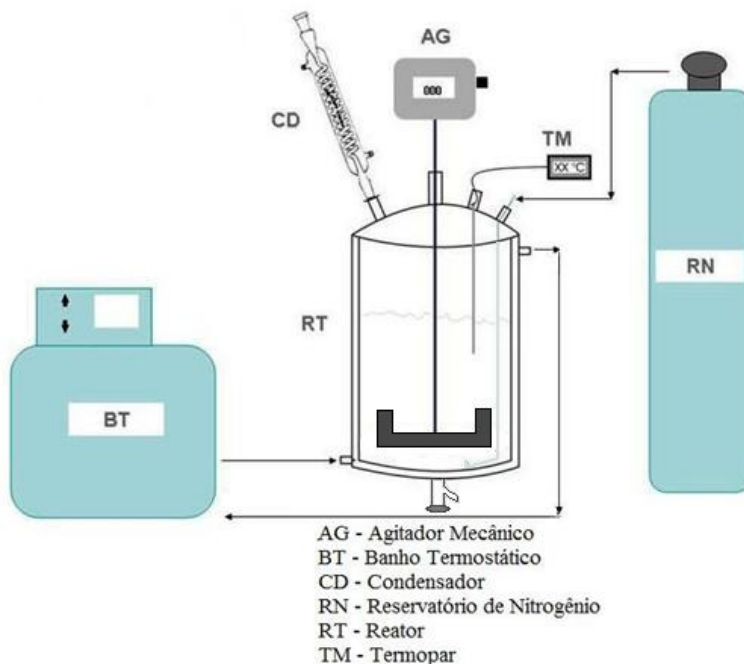


Figura 3.1 – Esquema do reator de polimerização convencional.

UNIDADE EXPERIMENTAL B: REATOR MICRO-ONDAS

A unidade de síntese empregada nos testes conduzidos sob aquecimento dielétrico foi o reator micro-ondas Synthos 3000 da Anton Paar, que opera a uma frequência de 2,45 GHz e potência máxima de 1400 W.

A unidade é composta por um rotor giratório onde são inseridos oito frascos de quartzo, com volume máximo de 60 mL cada. Cada frasco possui um agitador magnético, o qual pode promover velocidades de agitação de até 600 rpm, com o sistema de agitação podendo ser controlado em três níveis diferentes. A homogeneidade da irradiação em todos os frascos é favorecida pela movimentação do rotor (3 rpm).

O reator possui um sensor de temperatura a gás (baseado na expansão de um gás através de um capilar) introduzido em um dos frascos (posição 1 do rotor), que permite o controle da temperatura interna dos frascos. Um sensor infravermelho monitora a temperatura externa na base de cada um dos frascos de quartzo. Além dos sensores de temperatura o equipamento possui um transmissor de pressão

piezorresistivo que fornece a pressão nos diferentes vasos. O equipamento permite realizar reações em temperaturas de até 300°C e pressões de até 80 bar. O programa de aquecimento do equipamento pode ser ajustado para manter constante a potência de trabalho ou a temperatura interna do frasco 1.

As Figuras 3.2 e 3.3 apresentam o reator micro-ondas utilizado e o rotor giratório do reator com os frascos de quartzo.



Figura 3.2 – Reator micro-ondas Synthos 3000, da Anton Paar.



Figura 3.3 – Rotor do reator micro-ondas e frascos de quartzo.

3.2.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste item serão apresentados os procedimentos experimentais utilizados para condução de reações em batelada, com aquecimento convencional e aquecimento dielétrico.

3.2.3.1 REAÇÃO EM REATOR CONVENCIONAL

Inicialmente o reator foi carregado com 600 mL de água destilada e esta foi aquecida a temperatura de 60, 70, 75 ou 80°C, de acordo com o ensaio conduzido. Em todas as reações a carga inicial do reator foi purgada por 30 minutos com nitrogênio antes do início da reação e a alimentação de nitrogênio foi mantida durante toda a reação para evitar a presença de oxigênio. 40 mL de solução aquosa de KPS, V50 ou H₂O₂ foram adicionados, dando início à reação de decomposição. A temperatura (60, 70, 75 ou 80°C) e a agitação de 150 rpm foram mantidas constantes ao longo da reação.

Amostras foram retiradas em intervalos regulares de tempo (15, 20, 30, 60 ou 120 minutos) e foram rapidamente resfriadas, por imersão em banho de gelo, para cessar completamente a reação.

3.2.3.2 REAÇÃO EM REATOR MICRO-ONDAS

Para condução das reações em reator micro-ondas, quatro frascos de quartzo foram preenchidos com 20 mL de uma solução aquosa de KPS, V50 ou H₂O₂, previamente preparada, e purgados com nitrogênio por 15 minutos. Os frascos foram fechados, presos ao rotor e colocados no reator micro-ondas. O programa de aquecimento do reator foi então selecionado conforme o procedimento desejado: reação com temperatura constante ou reação com potência constante.

A) REAÇÃO COM TEMPERATURA CONSTANTE

As amostras dispostas no reator micro-ondas foram aquecidas de temperatura ambiente até a temperatura de reação selecionada (60, 70, 75 ou 80°C), sendo posteriormente mantidas nesta temperatura pelo tempo de reação. Cabe destacar que os frascos são fechados e não permitem a tomada de amostras durante a reação. Assim, para cada tempo de reação foi realizado um ensaio independente.

Após o tempo de aquecimento, as amostras foram retiradas do reator e sua temperatura foi medida com um termômetro digital equipado com termistor NTC, a fim de assegurar bom monitoramento da temperatura. As amostras foram coletadas em frascos de vidro e imediatamente resfriadas por imersão em banho de gelo, para cessar completamente a reação.

B) REAÇÃO COM POTÊNCIA CONSTANTE

Os ensaios, nos quais o programa de aquecimento do reator micro-ondas foi ajustado para manter a potência de irradiação constante, foram realizados com ciclos de aquecimento e resfriamento. As amostras foram submetidas a pulsos de irradiação micro-ondas (de potência constante de 500 ou 1400W), sendo aquecidas de temperatura ambiente até uma temperatura final, entre 60 e 86°C. Ao atingir a temperatura final, as amostras foram rapidamente retiradas do reator, sua temperatura foi medida com um termômetro digital equipado com termistor NTC, e foram resfriadas em banho de gelo por 4 minutos – tempo necessário para diminuir sua temperatura até aproximadamente 25°C. As amostras foram sucessivamente aquecidas e resfriadas, até completar 4 ciclos.

Após cada ensaio, as amostras foram coletadas em frascos de vidro e prontamente resfriadas em banho de gelo, de modo a cessar completamente a reação.

3.2.4 CARACTERIZAÇÃO

Com a finalidade de estudar a cinética das reações conduzidas, monitorou-se a variação da concentração de iniciador ao longo da reação a partir de análises quantitativas das amostras coletadas.

3.2.4.1 ANÁLISE DE PERSULFATO – MÉTODO TURBIDIMÉTRICO

A concentração de íons sulfato gerados pela decomposição do persulfato de potássio foi quantificada pelo método turbidimétrico clássico (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1998). Neste método os sais sulfato são precipitados em meio ácido pela reação destes sais com cloreto de bário (BaCl_2). Assim é formado sulfato de bário (BaSO_4), precipitado que pode ser determinado por espectrofotometria comparando o valor da absorbância da amostra com uma curva de calibração.

Para acidificação do meio foi utilizada uma solução tampão, composta por cloreto de magnésio hidratado, acetato de sódio hidratado, nitrato de potássio e ácido acético em água. A curva de calibração foi obtida a partir de soluções aquosas de sulfato de sódio de concentrações conhecidas. A faixa de concentração destas soluções foi de $4,4 \times 10^{-5}$ a $6,5 \times 10^{-4}$ M. A absorbância foi medida para um comprimento de onda de 420 nm. Para tanto foi utilizado o espectrofotômetro Hitachi U-1800 que permite a medição da absorbância com alta precisão nas faixas ultravioleta, visível e infravermelho próximo. Este equipamento está alocado no Laboratório de Sistemas Coloidais e Dispersões (LSCD), do Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP). A Figura 3.4 apresenta o espectrofotômetro utilizado.



Figura 3.4 – Espectrofotômetro UV-Visível da Hitachi.

3.2.4.2 ANÁLISE DE V50

A concentração residual de V50 foi determinada por espectrofotometria, medindo-se diretamente a absorvância da amostra e comparando com uma curva de calibração. Para isso utilizou-se o espectrofotômetro UV-visível, Hitachi U-1800 (Figura 3.4). A absorvância foi medida para um comprimento de onda de 367 nm – correspondente ao comprimento de onda em que o composto V50 foi mais bem identificado, dentro da faixa de operação do equipamento (190 a 1100 nm).

A curva de calibração foi obtida medindo-se a absorvância a 367 nm de soluções aquosas de V50 de concentrações conhecidas. A faixa de concentração destas soluções foi de $1,4 \times 10^{-4}$ a $1,8 \times 10^{-2}$ M.

3.2.4.3 ANÁLISE DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO – MÉTODO IODOMÉTRICO

A concentração residual de peróxido de hidrogênio foi quantificada pelo método de iodometria clássico (BACCAN *et al.*, 2001). Neste método o H_2O_2 reage com iodeto de potássio (KI) em meio ácido (ácido sulfúrico). Esta reação é catalisada quando adicionado molibdato de amônio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e forma iodo, que é determinado por titulação com uma solução-padrão de tiosulfato de sódio (0,1M), utilizando amido como indicador. A solução-padrão de tiosulfato de sódio foi preparada adicionando-se carbonato de sódio (Na_2CO_3) a uma solução de tiosulfato de sódio

($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) e padronizada utilizando iodato de potássio (padrão primário), iodeto de potássio e ácido clorídrico. A concentração de H_2O_2 foi calculada com base na quantidade de solução-padrão de tiosulfato de sódio consumida na titulação.

3.2.4.4 DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS

Os parâmetros cinéticos das reações de decomposição foram determinados a partir das curvas cinéticas obtidas, as quais apresentam a variação da concentração de iniciador ao longo da reação, para uma determinada temperatura.

Visto que as reações de decomposição estudadas são reações de primeira ordem, a constante da taxa de decomposição (k_d) do iniciador em cada temperatura foi determinada ajustando-se uma função linear para cada conjunto de dados cinéticos, conforme a Equação 3.1.

$$\ln\left(\frac{[I]}{[I]_0}\right) = -k_d t \quad (\text{Equação 3.1})$$

onde, $[I]_0$ e $[I]$ são as concentrações molares de iniciador no início da reação e no instante t , respectivamente.

Para as reações em que não foi possível obter um conjunto de dados com temperatura reacional igual (caso da decomposição de KPS em micro-ondas), as constantes de decomposição foram obtidas a partir da resolução do modelo matemático constituído pela Equação 2.6 e pela equação diferencial ordinária (Equação 3.2) apresentada abaixo:

$$\frac{d[KPS]}{dt} = -k_d [KPS] \quad (\text{Equação 3.2})$$

Os dados de entrada do modelo matemático foram os perfis experimentais de temperatura (obtidos pelo sensor infravermelho), tempo de reação e concentração inicial de persulfato de cada ensaio. Os valores de A e E_a foram estimados através da minimização do somatório das diferenças entre a concentração de persulfato final experimental e a obtida através da resolução do modelo matemático (erro residual), atribuindo um valor aleatório a um dos parâmetros (A ou E_a) e calculando o outro parâmetro. A técnica de otimização empregada para minimização do erro residual foi baseada no método da seção áurea. As equações do modelo foram resolvidas empregando a sub-rotina

computacional DASSL implementada na linguagem Fortran. As constantes de decomposição do KPS foram calculadas a partir dos parâmetros A e E_a estimados pelo modelo.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos no estudo da cinética de decomposição dos iniciadores KPS, V50 ou H_2O_2 sob aquecimento convencional e aquecimento dielétrico, e a análise do efeito da irradiação micro-ondas de alta potência sobre este processo.

3.3.1 EFEITO DO TIPO DE AQUECIMENTO SOBRE A CINÉTICA DA DECOMPOSIÇÃO DO PERSULFATO DE POTÁSSIO

Para o estudo do efeito do tipo de aquecimento sobre a cinética de decomposição do KPS, reações de decomposição foram conduzidas sob aquecimento convencional e sob irradiação micro-ondas, com temperatura reacional constante, e com condições experimentais similares.

As curvas cinéticas de decomposição do KPS sob aquecimento convencional, para as temperaturas de 60, 70, 75 e 80°C, são apresentadas na Figura 3.5. Os dados experimentais são apresentados no Apêndice A.

Observa-se na Figura 3.5 que os dados se ajustam a funções lineares, confirmando a cinética de primeira ordem das reações de decomposição do KPS. Considerando a inclinação das curvas cinéticas de decomposição, é possível observar que a constante de decomposição varia exponencialmente com a temperatura, de acordo com a equação de Arrhenius (Equação 2.6).

As reações de decomposição do KPS sob irradiação micro-ondas consistiram em ensaios independentes para cada tempo reacional, em cada temperatura estudada. Observou-se que o perfil de temperatura das amostras durante os testes apresentou diferenças entre estes ensaios independentes. Isto foi observado através das medições de temperatura feitas com o termômetro digital, imediatamente após cada ensaio. A análise dos perfis de temperatura obtidos pelo sensor infravermelho, localizado no fundo dos frascos de quartzo do reator, comprovou as discrepâncias entre as temperaturas dos ensaios. A Figura 3.6 mostra os perfis de temperatura, obtidos pelo sensor infravermelho, durante quatro ensaios independentes para os quais foi fixada a mesma temperatura no reator.

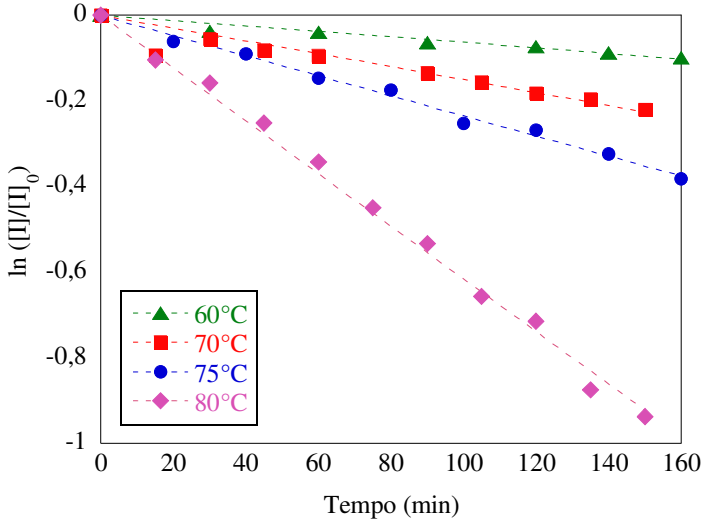


Figura 3.5 – Variação da concentração de KPS com o tempo, em reações com aquecimento convencional.

Diante das dificuldades em se obter temperaturas semelhantes para os ensaios independentes, optou-se por fazer o ajuste de um modelo matemático em que fossem computadas tais diferenças. Assim, as constantes de decomposição não foram determinadas através das curvas cinéticas de decomposição, e sim a partir da resolução do modelo matemático.

A Tabela 3.1 apresenta os dados utilizados no modelo matemático: tempo de reação, concentração de KPS inicial e concentração de KPS final, além da temperatura medida com termômetro digital ao final de cada ensaio.

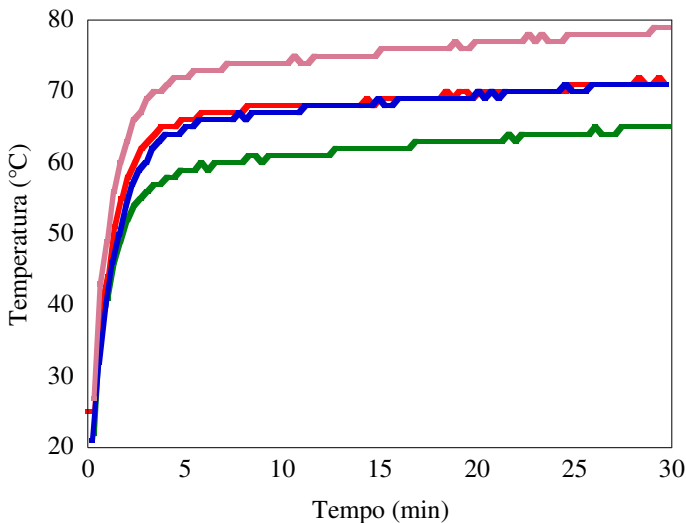


Figura 3.6 – Perfis de temperatura obtidos pelo sensor infravermelho durante quatro ensaios de decomposição conduzidos em micro-ondas para a mesma temperatura fixada (70°C).

Tabela 3.1 – Tempo de reação, concentração de KPS inicial, concentração de KPS final e temperatura medida com termômetro digital, para as reações conduzidas em micro-ondas

<i>Tempo (min)</i>	<i>[KPS]_{inicial} (mol/L)</i>	<i>[KPS]_{final} (mol/L)</i>	<i>T (°C)</i>
15	$6,95 \times 10^{-3}$	$6,21 \times 10^{-3}$	72
15	$6,95 \times 10^{-3}$	$5,57 \times 10^{-3}$	79
30	$6,95 \times 10^{-3}$	$6,16 \times 10^{-3}$	67
30	$6,95 \times 10^{-3}$	$5,85 \times 10^{-3}$	71
45	$6,95 \times 10^{-3}$	$5,55 \times 10^{-3}$	73
45	$6,95 \times 10^{-3}$	$4,53 \times 10^{-3}$	78
45	$6,93 \times 10^{-3}$	$3,19 \times 10^{-3}$	82
90	$6,93 \times 10^{-3}$	$1,59 \times 10^{-3}$	72

As constantes de decomposição (k_d) do KPS determinadas para o aquecimento convencional e micro-ondas, para as temperaturas de 60, 70, 75 e 80°C, são apresentadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Valores da constante da taxa de decomposição (k_d) do KPS obtidos experimentalmente, para aquecimento micro-ondas (MO) e aquecimento convencional (Conv)

T (°C)	k_d (s ⁻¹)		k_d MO / k_d Conv
	<i>Micro-ondas</i>	<i>Convencional</i>	
60	$2,97 \times 10^{-5}$	$1,00 \times 10^{-5}$	2,97
70	$1,03 \times 10^{-4}$	$2,83 \times 10^{-5}$	3,64
75	$1,86 \times 10^{-4}$	$4,25 \times 10^{-5}$	4,38
80	$3,31 \times 10^{-4}$	$1,02 \times 10^{-4}$	3,24

Os resultados apresentados mostram que no sistema de aquecimento micro-ondas os valores de k_d obtidos foram aproximadamente 3 a 4 vezes superiores aos valores determinados para o sistema de aquecimento convencional. Isto indica que a irradiação micro-ondas acelera a decomposição do KPS, aumentando o fluxo de radicais gerados. Este maior fluxo pode influenciar propriedades finais dos látexes sintetizados tais como o número de partículas (ou diâmetro das partículas) e a massa molecular das cadeias poliméricas. Além disso, tem-se o aumento da velocidade da reação, com conseqüente diminuição do tempo de reação.

Estes resultados estão de acordo com alguns resultados previamente relatados na literatura, que mostraram um aumento de 2,4 a 4,8 vezes na constante de decomposição sob irradiação micro-ondas, em comparação com o aquecimento convencional. A Tabela 3.3 mostra alguns valores encontrados na literatura.

Tabela 3.3 – Valores da constante da taxa de decomposição (k_d) do KPS encontrados na literatura, para aquecimento micro-ondas (MO) e aquecimento convencional (Conv)

T (°C)	k_d (s ⁻¹)		k_d MO / k_d Conv	<i>Referência</i>
	<i>Micro-ondas</i>	<i>Convencional</i>		
60	$2,37 \times 10^{-5}$	$8,03 \times 10^{-6}$	2,95	Zhu <i>et al.</i> (2003b)
68,5	$8,05 \times 10^{-5}$	$3,35 \times 10^{-5}$	2,40	Zhu <i>et al.</i> (2003a)
110	$1,01 \times 10^{-2}$	$2,11 \times 10^{-3}$	4,79	Li <i>et al.</i> (2007)

De acordo com a Tabela 3.2, uma aceleração da taxa de decomposição foi observada para as reações conduzidas sob irradiação micro-ondas referenciadas. A aceleração de reações químicas sob a ação das micro-ondas tem sido ligada a efeitos não puramente térmicos produzidos pelas micro-ondas, que podem ser explicados com base nas modificações de cada um dos termos da equação da taxa de reação de Arrhenius (Equação 2.6) (PERREUX; LOUPY, 2001, 2002). De acordo com esta teoria, o valor de k_d seria influenciado por três fatores: o fator pré-exponencial, A , a energia de ativação, E_a , e a temperatura reacional, T .

Binner, Hassine e Cross (1995) basearam-se no aumento do fator pré-exponencial para explicar as acelerações observadas nas taxas de suas reações orgânicas conduzidas em micro-ondas. Entretanto, alguns autores (GALEMA, 1997; HOZ; DIAZ-ORTIZ; MORENO, 2005) descreveram a inexistência de diferenças entre tais reações conduzidas sob aquecimento convencional e micro-ondas, afirmando assim que não há variação do fator pré-exponencial e tal efeito não-térmico não ocorre nestas reações.

Berlan *et al.* (1991), Jovanovic e Adnadjevic (2007), Lewis *et al.* (1992) e Shibata, Kashima e Ohuchi (1996) sugeriram que em outras reações químicas aquecidas por micro-ondas ocorre redução na energia de ativação. Em contrapartida, alguns destes resultados foram questionados por Raner *et al.* (1993), que determinaram e avaliaram parâmetros de ativação para reações aquecidas dielectricamente e convencionalmente, e não encontraram nenhuma divergência nos parâmetros cinéticos de ambos os métodos.

Adicionalmente, existe na literatura uma gama de trabalhos publicados (BERLAN, 1995; GARBACIA *et al.*, 2003; HERRERO; KREMSNER; KAPPE, 2008; HOSSEINI *et al.*, 2007; JAHNGEN *et al.*, 1990; LAURENT *et al.*, 1992; POLLINGTON *et al.*, 1991; STADLER *et al.*, 2002) que reavaliaram algumas reações aquecidas por micro-ondas e não encontraram diferenças nos resultados dependentes do método de aquecimento. Foi sugerido que a maioria dos efeitos observados durante o aquecimento micro-ondas deve-se ao controle e monitoramento de temperatura inadequado ou ao fato de atribuir uma temperatura a uma amostra que, na realidade, apresenta um grande gradiente de temperatura.

O desenvolvimento de gradientes térmicos (também chamados pontos quentes) dentro das amostras foi sugerido como a causa de vários efeitos micro-ondas observados e relatados na literatura (BERLAN *et al.*, 1991; LAURENT *et al.*, 1992; LEWIS *et al.*, 1992).

Diante dos resultados apresentados neste trabalho, a existência de pontos quentes dentro da amostra mostra-se como a causa mais provável para o aumento da taxa de reação observado sob ação das micro-ondas. Deste ponto de vista, pode-se dizer que as temperaturas de decomposição diferem daquelas medidas experimentalmente no meio reacional. Como apenas a temperatura do meio pode ser medida, uma vez que não é possível mensurar a temperatura dos pontos microscópicos, não há evidências experimentais para comprovar esta possibilidade.

Entretanto, deve-se levar em consideração que a condutividade do meio reacional aumenta com o tempo de reação, devido à presença de radicais sulfato, formados a partir da decomposição do iniciador. Isto contribui para o mecanismo de aquecimento micro-ondas por condução iônica, levando ao aumento da temperatura de forma rápida e localizada, o que poderia explicar as deficiências nas medidas de temperatura.

Outra hipótese já usada para explicar os efeitos micro-ondas na decomposição de iniciadores é o fato de que o campo elétrico alternado deve alinhar os radicais gerados pela decomposição, reduzindo a probabilidade de recombinação e aumentando, assim, a eficiência do iniciador (FELLOWS, 2005). Este efeito pode ter influência significativa na decomposição do KPS aquecida por micro-ondas e poderia ser verificado através de reações de decomposição usando outros tipos de iniciador, para os quais a recombinação é pouco importante.

3.3.2 EFEITO DA IRRADIAÇÃO MICRO-ONDAS DE ALTA POTÊNCIA SOBRE A CINÉTICA DA DECOMPOSIÇÃO DO PERSULFATO DE POTÁSSIO

Para o estudo do efeito da irradiação micro-ondas de alta potência sobre a cinética de decomposição do KPS, reações de decomposição foram conduzidas sob irradiação micro-ondas utilizando a metodologia para reação com potência constante, na qual são aplicados sucessivos ciclos de aquecimento e resfriamento.

Nestas reações, a irradiação de alta potência foi alternadamente ligada e desligada, enquanto nas reações com temperatura constante (cujos resultados foram apresentados no *item 3.3.1*) a irradiação foi aplicada durante todo o experimento, permanecendo, porém, com baixa potência durante quase todo o experimento – exceção é feita para os segundos iniciais, em que a potência aplicada foi máxima, a fim de aquecer a amostra da temperatura ambiente até a temperatura reacional. A Figura 3.7 apresenta os perfis de potência da irradiação micro-ondas para as duas condições estudadas.

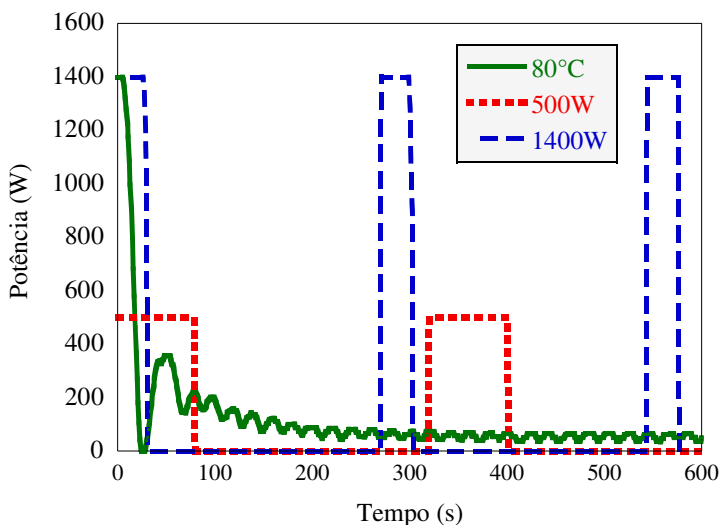


Figura 3.7 – Perfis de potência, para reações aquecidas com micro-ondas: temperatura constante (80°C) e pulsos de irradiação micro-ondas com potência constante (500 e 1400W).

Este procedimento, com ciclos de aquecimento e resfriamento, permitiu fornecer maior quantidade de energia ao meio reacional em comparação aos testes conduzidos a temperatura constante. Além disso, a temperatura das amostras foi continuamente aumentada e diminuída, conforme os perfis de temperatura apresentados na Figura 3.8, prevenindo o superaquecimento das amostras. Em consequência, pôde-se reduzir drasticamente o tempo de irradiação, sem alcançar temperaturas muito altas. Isto também pode ser observado na Figura 3.9, que mostra a energia total aplicada pela fonte micro-ondas em função do tempo de irradiação, para reações com potência constante de 500 ou 1400W, e para reações com temperatura constante de 80°C . A energia total foi calculada por integração numérica dos perfis de potência da Figura 3.7.

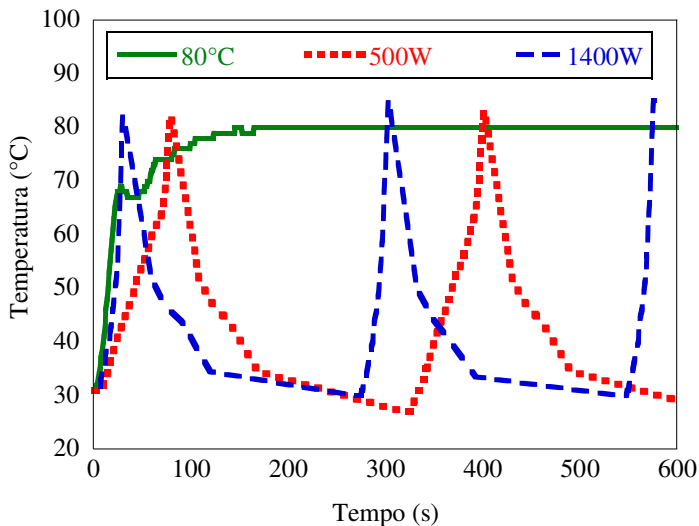


Figura 3.8 – Perfis de temperatura, para reações aquecidas com micro-ondas: temperatura constante (80°C) e pulsos de irradiação micro-ondas com potência constante (500 e 1400W).

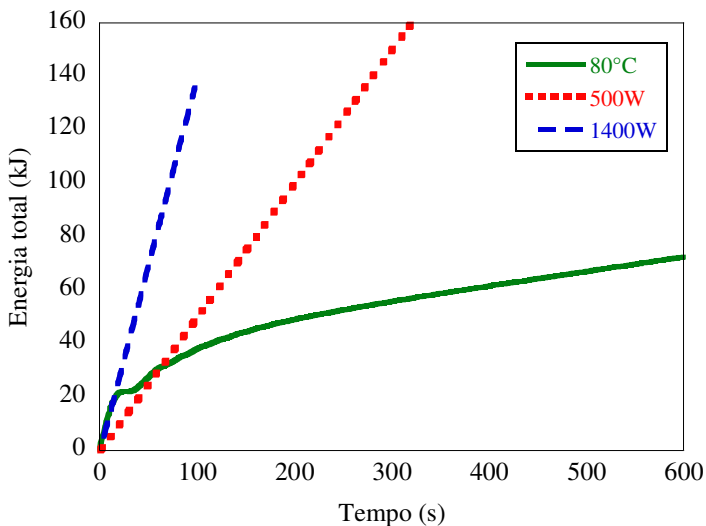


Figura 3.9 – Energia total aplicada em função do tempo de irradiação, para aquecimento micro-ondas com temperatura constante (80°C) e com potência constante (500 e 1400W).

A Figura 3.9 mostra que para obter 100 kJ a partir da irradiação micro-ondas, foram necessários mais que 600 segundos pelo método com temperatura constante, enquanto no método com potência constante de 1400W foram necessários apenas 70 segundos. Com a aplicação de uma potência um pouco menor, de 500W, também obteve-se uma diminuição de tempo de irradiação significativa, sendo apenas 200 segundos para fornecer 100 kJ de energia.

As reações de decomposição do persulfato de potássio foram conduzidas aplicando-se pulsos de irradiação de potência constante de 1400 ou 500W, até atingir temperaturas entre 60 e 86°C. Para fins de análise, as temperaturas finais de reação foram agrupadas em três faixas: 64±4°C, 76±3°C e 83±3°C. As porcentagens de decomposição obtidas (calculadas pela Equação 3.3) são apresentadas na Figura 3.10, para as três faixas de temperatura limite e as duas condições de potência estudadas. Deve-se ressaltar que para cada condição experimental, o aumento na energia total aplicada resultou do incremento no número de ciclos.

$$\text{Decomposição (\%)} = \frac{[KPS]_{t=0} - [KPS]}{[KPS]_{t=0}} \times 100 \quad (\text{Equação 3.3})$$

Observa-se na Figura 3.10 que a decomposição foi fortemente afetada pela temperatura atingida, de forma que em temperaturas baixas, o aumento da energia aplicada exerceu pouco efeito na decomposição, enquanto nas temperaturas superiores, obteve-se grande aumento na decomposição com o aumento da energia aplicada. Isto mostra que mesmo no método de ciclos a constante da taxa de decomposição (k_d) é diretamente relacionada à temperatura, seguindo de alguma forma a Lei de Arrhenius. Entretanto, os resultados da Figura 3.10 indicam que a decomposição não foi afetada pelo nível de potência aplicado. Apesar da diferença significativa entre os níveis de potência aplicados, não foram encontradas diferenças nas porcentagens decompostas em função da energia aplicada. Percebe-se que a decomposição é afetada apenas pela temperatura da solução e pela quantidade de energia efetivamente aplicada ao meio. Herrero, Kremsner e Kappe (2008) e Hosseini *et al.* (2007) conduziram reações com irradiação micro-ondas e resfriamento simultâneo e obtiveram resultados similares usando diferentes níveis de potência, mostrando que a potência micro-ondas aplicada não afeta a reação. Assim, o único efeito obtido usando irradiação micro-ondas de alta potência foi a diminuição no tempo necessário para suprir certa

quantidade de energia ao meio reacional. Esta redução de tempo é evidente nas reações feitas com diferentes níveis de potência, conforme apresentado na Tabela 3.4. Observou-se que, para alcançar 83°C , foram necessários aproximadamente 80 segundos sob irradiação de 500W, mas apenas 32 segundos sob 1400W. Para temperaturas mais baixas, a diferença é menor, mas também bastante acentuada. Para 64°C , foram necessários 46 e 24 segundos sob irradiação de 500 e 1400W, respectivamente.

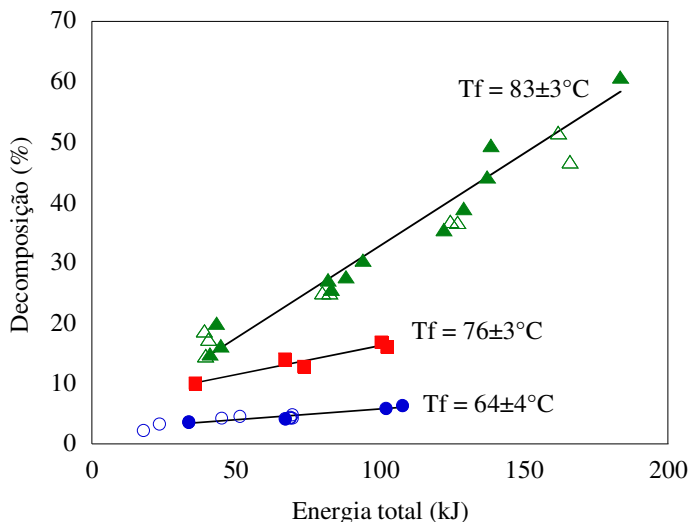


Figura 3.10 – Porcentagem de KPS decomposto em função da energia total aplicada. Condições: (\triangle) $83 \pm 3^{\circ}\text{C}$ a 500W (\blacktriangle) $83 \pm 3^{\circ}\text{C}$ a 1400W (\blacksquare) $76 \pm 3^{\circ}\text{C}$ a 500W (\circ) $64 \pm 4^{\circ}\text{C}$ a 500W (\bullet) $64 \pm 4^{\circ}\text{C}$ a 1400W (as linhas representam a melhor reta para cada condição de temperatura T_f).

Tabela 3.4 – Tempo médio de irradiação micro-ondas aplicada para alcançar $83 \pm 3^{\circ}\text{C}$, $76 \pm 3^{\circ}\text{C}$ ou $64 \pm 4^{\circ}\text{C}$, sob potência de irradiação constante (500 ou 1400W)

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Potência (W)	Tempo médio de irradiação (s)	Potência (W)	Tempo médio de irradiação (s)
83 ± 3	500	80	1400	32
76 ± 3	500	75		
64 ± 4	500	46	1400	24

3.3.3 EFEITO DO TIPO DE AQUECIMENTO SOBRE A CINÉTICA DA DECOMPOSIÇÃO DO V50

Para o estudo do efeito do tipo de aquecimento sobre a cinética de decomposição do V50, foram feitas reações de decomposição com temperatura constante, sob aquecimento convencional e sob irradiação micro-ondas, com condições experimentais similares.

As curvas cinéticas de decomposição do V50 sob aquecimento convencional, para as temperaturas de 60, 70 e 80°C, são apresentadas na Figura 3.11. Os dados experimentais são apresentados na Tabela 1 do Apêndice B.

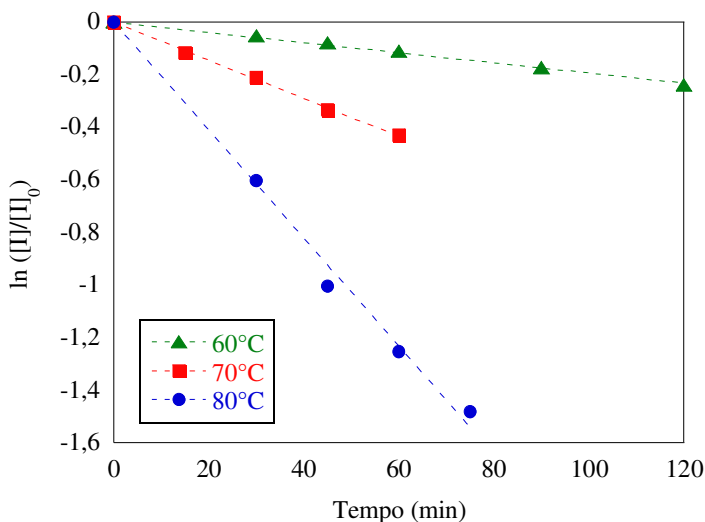


Figura 3.11 – Variação da concentração de V50 com o tempo, em reações com aquecimento convencional.

As reações de decomposição do V50 sob irradiação micro-ondas consistiram em ensaios independentes para cada tempo reacional, em cada temperatura estudada. Através das medições de temperatura feitas com o termômetro digital, e analisando os perfis de temperatura obtidos pelo sensor infravermelho, observou-se que o perfil de temperatura das amostras durante os testes não apresentou diferenças entre os ensaios independentes, em contradição ao observado para os ensaios com KPS (Figura 3.6). Diante disso, foram determinadas as curvas cinéticas de decomposição do V50 para reações com irradiação micro-ondas, para posterior determinação dos parâmetros cinéticos e constantes de decomposição. A Figura 3.12 mostra os perfis de

temperatura, obtidos pelo sensor infravermelho, durante quatro ensaios independentes para os quais foi fixada a mesma temperatura no reator.

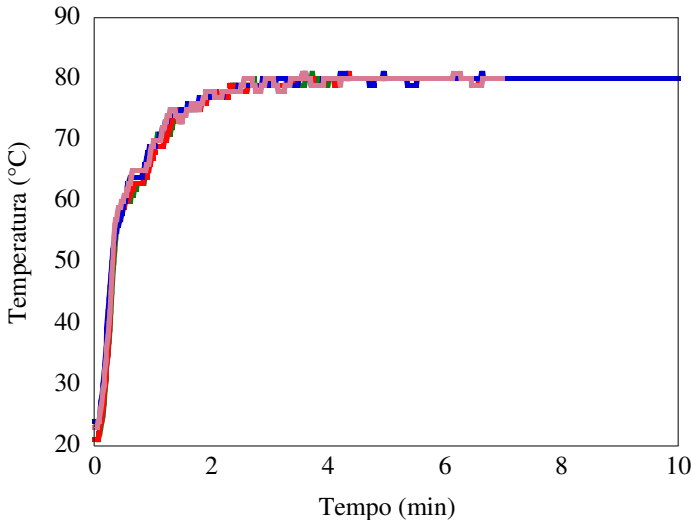


Figura 3.12 – Perfis de temperatura obtidos pelo sensor infravermelho durante quatro ensaios de decomposição do V50 conduzidos em micro-ondas para a mesma temperatura fixada (80°C).

A Figura 3.13 apresenta as curvas cinéticas de decomposição do V50 sob irradiação micro-ondas, para as temperaturas de 60, 70 e 80°C. Os dados experimentais são apresentados na Tabela 2 do Apêndice B.

Observa-se nas Figuras 3.11 e 3.13 que as reações de decomposição do V50 apresentam cinética de primeira ordem, uma vez que os dados se ajustam bem a funções lineares. Pode-se observar também o aumento da inclinação das curvas cinéticas com o aumento da temperatura, indicando uma variação exponencial de k_d com a temperatura (conforme Equação 2.6).

As constantes da taxa de decomposição (k_d) do V50 foram determinadas a partir das curvas cinéticas apresentadas nas Figuras 3.11 e 3.13 e da equação 3.1. Os valores obtidos, para os dois modos de aquecimento (convencional e micro-ondas) são apresentados na Tabela 3.5.

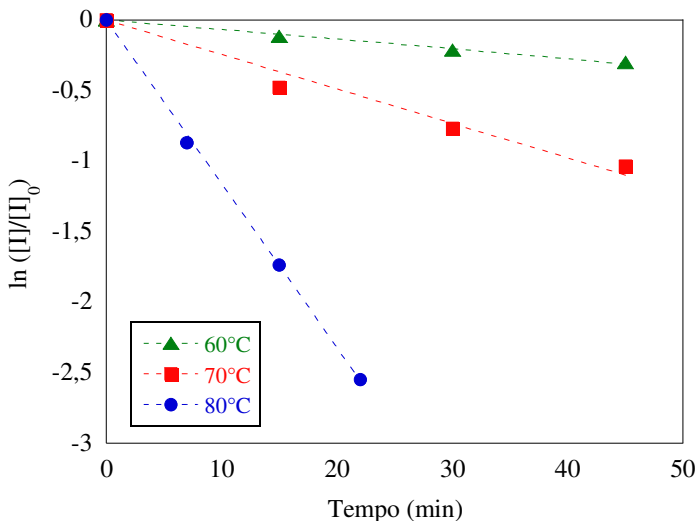


Figura 3.13 – Variação da concentração de V50 com o tempo, em reações com aquecimento micro-ondas.

Tabela 3.5 – Valores da constante da taxa de decomposição (k_d) do V50 obtidas experimentalmente, para aquecimento micro-ondas (MO) e aquecimento convencional (Conv)

T (°C)	k_d (s^{-1})		k_d MO / k_d Conv
	Micro-ondas	Convencional	
60	$1,00 \times 10^{-4}$	$3,21 \times 10^{-5}$	3,12
70	$4,48 \times 10^{-4}$	$1,21 \times 10^{-4}$	3,70
80	$1,93 \times 10^{-3}$	$3,42 \times 10^{-4}$	5,64

Os resultados encontrados mostram que a irradiação micro-ondas acelera a reação de decomposição do V50, apresentando efeito similar ao efeito sobre a decomposição do KPS. Os valores de k_d encontrados sob aquecimento micro-ondas foram aproximadamente 3 a 5 vezes maiores que os valores determinados para o aquecimento convencional. Analogamente aos efeitos sobre a decomposição do KPS, a aceleração promovida pela irradiação micro-ondas resulta num maior fluxo de radicais gerados, podendo afetar a cinética de reações de polimerização.

O desenvolvimento de gradientes térmicos (pontos quentes) dentro das amostras pode ser apontado como causa do aumento da taxa de reação observado. Este efeito não pode ser desconsiderado uma vez

que, similarmente ao KPS, o iniciador V50 forma radicais iônicos ao se decompor, aumentando a condutividade do meio reacional. Contribui, portanto, para o mecanismo de aquecimento micro-ondas por condução iônica, levando ao aumento da temperatura de forma rápida e localizada. Desta forma, as medidas de temperatura do meio reacional tornam-se deficientes, devido à impossibilidade de se mensurar a temperatura destes pontos quentes.

O aumento da eficiência do iniciador causada pela irradiação micro-ondas, conforme apontado por Fellows (2005), também deve ser levada em consideração, como possível causa do aumento da constante de decomposição do V50.

3.3.4 EFEITO DA IRRADIAÇÃO MICRO-ONDAS DE ALTA POTÊNCIA SOBRE A CINÉTICA DA DECOMPOSIÇÃO DO V50

Para o estudo do efeito da irradiação micro-ondas de alta potência sobre a cinética de decomposição do V50, reações de decomposição foram conduzidas sob irradiação micro-ondas utilizando a metodologia para reação com potência constante, na qual são aplicados sucessivos ciclos de aquecimento e resfriamento.

Com esta metodologia, foi possível fornecer grandes quantidades de energia ao sistema em pequenos intervalos de tempo. As Figuras 3.14 e 3.15 apresentam os perfis de potência da irradiação micro-ondas e de temperatura reacional, para as reações de decomposição do V50 conduzidas a temperatura constante (80°C) e com potência constante (500 e 1400W). Observa-se que os perfis obtidos foram muito parecidos aos perfis das reações de decomposição do KPS, sob as mesmas condições. Nas reações com potência constante, foi possível diminuir o tempo de irradiação, aplicando-se grande quantidade de energia em pouco tempo, sem, entretanto, atingir temperaturas superiores a 86°C (Figura 3.15). A quantidade total de energia suprida em função do tempo de irradiação é apresentada na Figura 3.16, para as duas condições de aquecimento avaliadas. A energia total foi calculada por integração numérica dos perfis de potência da Figura 3.14.

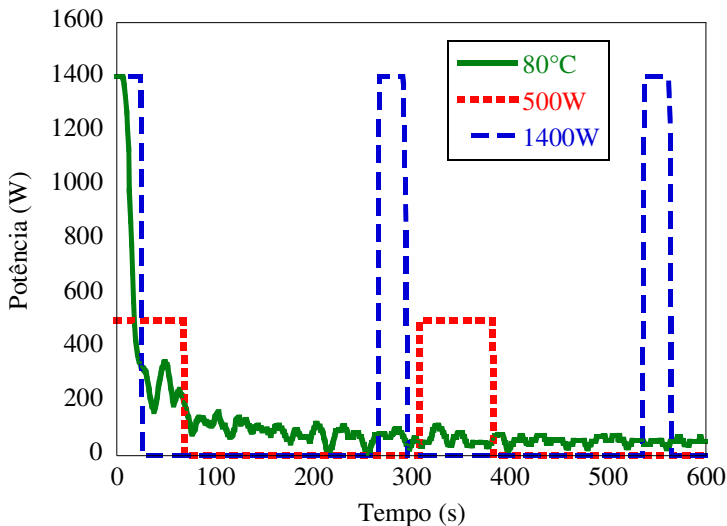


Figura 3.14 – Perfis de potência, para reações aquecidas com micro-ondas: temperatura constante (80°C) e pulsos de irradiação micro-ondas com potência constante (500 e 1400W).

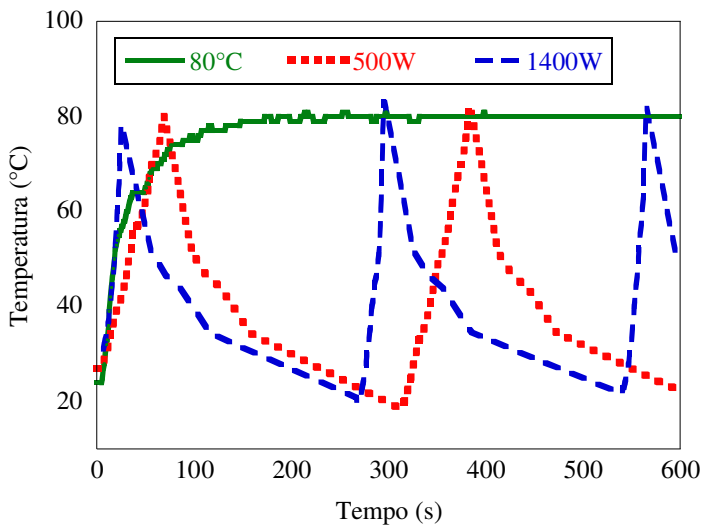


Figura 3.15 – Perfis de temperatura, para reações aquecidas com micro-ondas: temperatura constante (80°C) e pulsos de irradiação micro-ondas com potência constante (500 e 1400W).

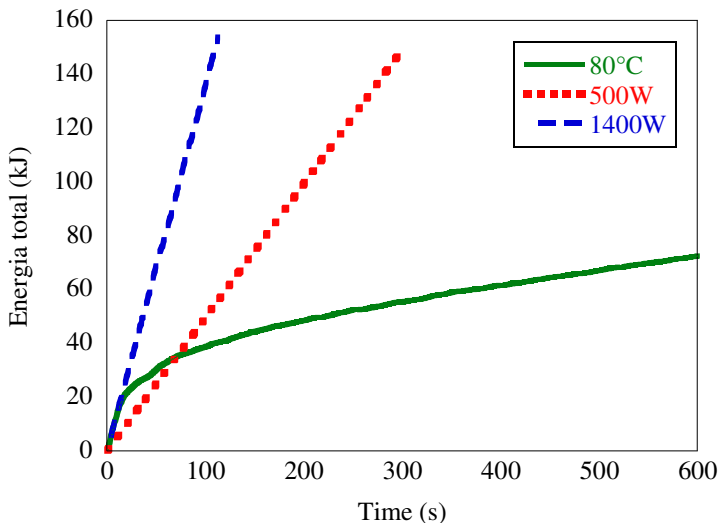


Figura 3.16 – Energia total aplicada em função do tempo de irradiação, para aquecimento micro-ondas com temperatura constante (80°C) e com potência constante (500 e 1400W).

Na Figura 3.16 observa-se o aumento da quantidade de energia fornecida nas reações utilizando o método de ciclos. Em apenas 70 segundos de irradiação micro-ondas com potência constante de 1400W foram fornecidos 100 kJ de energia. Utilizando 500W de potência constante foram necessários aproximadamente 200 segundos de irradiação micro-ondas. Através do método de aquecimento com temperatura constante, o tempo de irradiação necessário para suprir 100kJ de energia ao meio foi maior que 600 segundos.

No método de ciclos, utilizado para decomposição do V50, aplicaram-se pulsos de irradiação de potência constante de 1400 ou 500W, até atingir temperaturas entre 69 e 86°C. Para fins de análise, as temperaturas finais de reação foram agrupadas em duas faixas: $83 \pm 3^\circ\text{C}$ e $71 \pm 2^\circ\text{C}$. As porcentagens de decomposição obtidas (calculadas pela Equação 3.4) são apresentadas na Figura 3.17, para as duas faixas de temperatura limite e as duas condições de potência estudadas. Deve-se ressaltar que para cada condição experimental, o aumento na energia total aplicada resultou do incremento no número de ciclos.

$$\text{Decomposição (\%)} = \frac{[V50]_{t=0} - [V50]}{[V50]_{t=0}} \times 100 \quad (\text{Equação 3.4})$$

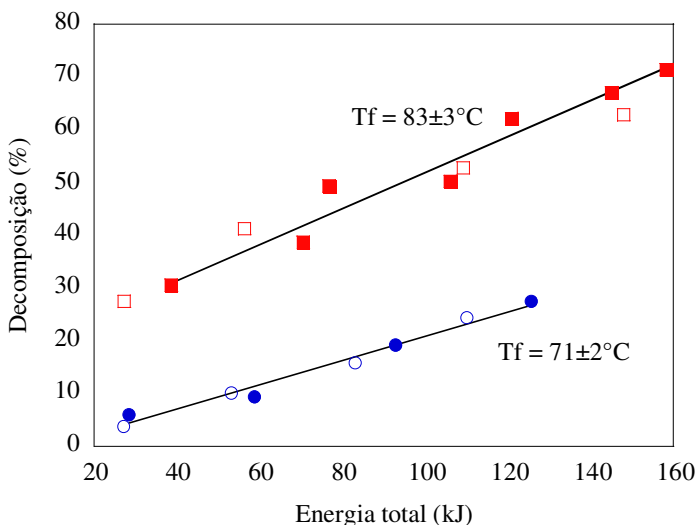


Figura 3.17 – Porcentagem de V50 decomposto em função da energia total aplicada. Condições: (□) 83±3°C a 500W (■) 83±3°C a 1400W (○) 71±2°C a 500W (●) 71±2°C a 1400W (as linhas representam a melhor reta para cada condição de temperatura T_f).

Observa-se na Figura 3.17 que a decomposição não foi afetada pelo nível de potência aplicado, sendo influenciada apenas pela temperatura da solução e pela quantidade de energia efetivamente aplicada ao meio. Este resultado foi também observado na decomposição do KPS quando utilizado o mesmo método de aquecimento. Assim, um efeito evidente obtido usando irradiação micro-ondas de alta potência foi a diminuição no tempo necessário para suprir certa quantidade de energia ao meio reacional, conforme apresentado na Tabela 3.6.

Na Tabela 3.6 observa-se a redução do tempo de irradiação micro-ondas, de 73 para 28 segundos, necessário para alcançar 83°C, ao aumentar-se a potência de irradiação de 500 para 1400W. Para temperatura de 71°C, também houve uma redução significativa (de 59 para 22 segundos) quando aumentada a potência.

Tabela 3.6 – Tempo médio de irradiação micro-ondas aplicada para alcançar $83\pm 3^{\circ}\text{C}$ ou $71\pm 2^{\circ}\text{C}$, sob potência de irradiação constante (500 ou 1400W)

<i>Temperatura</i> ($^{\circ}\text{C}$)	<i>Potência</i> (W)	<i>Tempo médio</i> <i>de irradiação</i> (s)	<i>Potência</i> (W)	<i>Tempo médio</i> <i>de irradiação</i> (s)
83 ± 3	500	73	1400	28
71 ± 2	500	59	1400	22

As Figuras 3.13 e 3.17 mostram que a decomposição foi bastante afetada pela temperatura atingida. Nas curvas obtidas observa-se que a porcentagem de decomposição aparentemente varia exponencialmente com a temperatura, seguindo de alguma forma a Lei de Arrhenius. Estes resultados concordam com os encontrados para a decomposição do KPS no método de ciclos, em que se observou a variação exponencial da decomposição com a temperatura.

3.3.5 EFEITO DO TIPO DE AQUECIMENTO SOBRE A CINÉTICA DA DECOMPOSIÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

Para estudo do efeito do tipo de aquecimento sobre a cinética de decomposição do H_2O_2 , foram realizadas reações de decomposição com temperatura constante de 80°C , sob aquecimento convencional e sob irradiação micro-ondas, com condições experimentais similares. As curvas cinéticas de decomposição do H_2O_2 obtidas são apresentadas na Figura 3.18.

Observa-se que a decomposição do peróxido de hidrogênio apresentou cinéticas muito lentas tanto na reação conduzida via aquecimento convencional quanto via aquecimento micro-ondas. Não foi observado efeito da irradiação micro-ondas sobre a cinética da decomposição do H_2O_2 na faixa de tempo de reação avaliada. Este resultado difere do observado para a decomposição do KPS e V50, em que ocorreu aceleração das reações de decomposição sob ação das micro-ondas. Enquanto o KPS e o V50 geram radicais iônicos durante sua decomposição, contribuindo para o mecanismo de aquecimento micro-ondas por condução iônica, o peróxido de hidrogênio gera radicais não iônicos e não apresenta, portanto, aquecimento por condução iônica. Desta forma, diminui-se a probabilidade de formação de gradientes térmicos dentro da amostra, os quais poderiam causar aumento da taxa de reação.

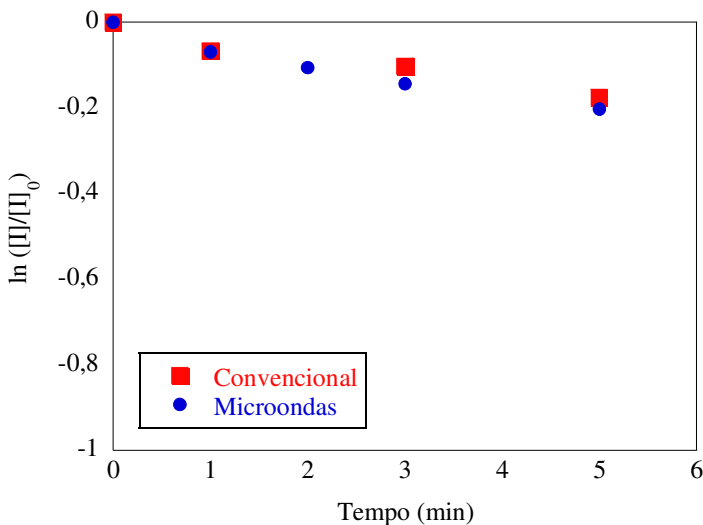


Figura 3.18 – Variação da concentração de H_2O_2 com o tempo, em reações com aquecimento convencional e micro-ondas, a $80^\circ C$.

3.4 CONCLUSÕES

O uso de irradiação micro-ondas aumentou a constante da taxa de decomposição do persulfato de potássio (KPS) em aproximadamente 3 a 4 vezes, em comparação aos valores obtidos sob aquecimento convencional. Um aumento de aproximadamente 3 a 5 vezes foi obtido para a constante da taxa de decomposição do 2,2'-azobis(2-metilpropionamida) (V50) quando utilizado aquecimento micro-ondas. Não foram observadas diferenças entre as reações de decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) conduzidas com aquecimento convencional e micro-ondas.

Os efeitos micro-ondas observados foram atribuídos ao desenvolvimento de gradientes térmicos dentro da amostra (pontos quentes), originados da não homogeneidade do campo eletromagnético aplicado ou da condução iônica, induzida pelos íons provenientes da decomposição do KPS e do V50.

Os estudos conduzidos sobre o efeito da irradiação micro-ondas de alta potência na decomposição dos iniciadores mostraram que a decomposição não foi afetada pelo nível de potência aplicada, para os dois iniciadores KPS e V50.

O uso de irradiação micro-ondas de alta potência promoveu uma drástica redução no tempo de reação, aplicando uma grande quantidade de energia ao meio reacional em pequenos intervalos de tempo. Desta forma concluiu-se que reações rápidas podem ser conduzidas usando ciclos de aquecimento e resfriamento, acelerando as reações de decomposição e podendo afetar reações de polimerização.

CAPÍTULO 4

EFEITO DA IRRADIAÇÃO MICRO-ONDAS SOBRE REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO

Neste capítulo será apresentado um estudo do uso da irradiação micro-ondas em reações de polimerização em emulsão, avaliando-se o efeito do tipo de aquecimento (micro-ondas ou convencional) e a influência da irradiação de alta potência sobre a cinética das reações.

Para melhor compreensão dos estudos apresentados, este capítulo encontra-se dividido em quatro seções. A primeira seção apresenta uma breve introdução. Na segunda seção abordam-se os materiais e métodos utilizados. Na terceira seção são apresentados os resultados obtidos e, na última seção, as conclusões.

4.1 INTRODUÇÃO

Reações de polimerização em emulsão são conduzidas em meio heterogêneo, em que o monômero encontra-se disperso na fase aquosa, formando uma emulsão. Em virtude de a água constituir a maior parte do meio reacional, e sendo esta uma substância com boas propriedades dielétricas, a irradiação micro-ondas pode ser utilizada como forma eficiente de aquecimento de reações de polimerização em emulsão.

Encontram-se na literatura vários trabalhos (AN *et al.*, 2006; BAO; ZHANG, 2004; CORREA; GONZALEZ; DOUGAR, 1998; GAO; WU, 2005; HE; PAN; LU, 2001; HOLTZE; ANTONIETTI; TAUER, 2006; HOLTZE; TAUER, 2007; JUNG *et al.*, 2007; LI *et al.*, 2007; NGAI; WU, 2005; SIERRA; PALACIOS; VIVALDO-LIMA, 2006; YI; DENG; XU, 2005; ZHAO *et al.*, 2006; ZHANG; GAO; WU, 1997; ZHU *et al.*, 2003a, b) sobre polimerizações em emulsão conduzidas em micro-ondas, relatando, em sua grande maioria, diminuição no tempo de reação e obtenção de partículas poliméricas menores. Entretanto, existem muitas controvérsias quanto ao efeito micro-ondas sobre a cinética das reações e as características dos polímeros obtidos, e quanto à existência de efeitos micro-ondas não térmicos sobre os processos de polimerização. Existe também uma grande lacuna quanto ao estudo dos efeitos micro-ondas sobre polimerizações em emulsão utilizando diferentes monômeros e iniciadores.

Neste contexto, este capítulo objetiva avaliar o uso de irradiação micro-ondas em reações de polimerização em emulsão, utilizando para tanto três monômeros diferentes (metacrilato de metila, estireno e acrilato de butila) e dois sistemas diferentes de iniciadores (aniônico e catiônico).

4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão descritos os materiais e métodos utilizados no estudo da cinética das polimerizações em emulsão, englobando os reagentes e as unidades experimentais utilizados, além do procedimento experimental adotado e da caracterização das amostras coletadas.

4.2.1 REAGENTES

Os monômeros utilizados neste trabalho foram o metacrilato de metila (MMA) e estireno (STY) da Merck, e acrilato de butila (BuA) da Aldrich, todos com grau de pureza superior a 99%. Os iniciadores empregados foram o persulfato de potássio (KPS - aniônico) e o dicloridrato de 2-2'azobis(2-metilpropionamida) (V50 - catiônico), ambos de grau analítico, fornecidos pela Vetec Química Fina LTDA e pela Sigma-Aldrich, respectivamente. Para o sistema aniônico utilizou-se uma mistura de dois emulsificantes: o emulsificante aniônico Disponil FES32 e o emulsificante não iônico Disponil A3065, fornecidos pela Cognis. Para o sistema catiônico utilizou-se o emulsificante brometo de dodeciltrimetilamônio (DTAB), fornecido pela Sigma-Aldrich em qualidade p.a. A Tabela 4.1 apresenta as estruturas moleculares dos emulsificantes usados. As estruturas dos emulsificantes Disponil foram determinadas por análise elementar (SCHNEIDER, 2000). Em reações com acrilato de butila utilizou-se o agente de transferência de cadeia (ATC) dodecilmercaptana (CHEVRON), doado pela empresa Indústrias Químicas Taubaté S.A. Todos os reagentes foram utilizados como recebidos dos fornecedores, sem posterior purificação.

Solução aquosa de hidroquinona 1% p/p foi previamente preparada a partir de hidroquinona sólida (Vetec Química Fina LTDA), e utilizada para cessar a reação nas amostras coletadas.

Nitrogênio gasoso foi utilizado para garantir uma atmosfera inerte à reação, empregado em todas as unidades experimentais. Água destilada foi usada como meio contínuo da reação.

Tabela 4.1 – Estrutura molecular dos emulsificantes usados nas polimerizações em emulsão

<i>Emulsificante</i>	<i>Estrutura molecular</i>
Disponil FES32	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_4-\text{OSO}_3 \text{ Na}$
Disponil A3065	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_{19}-\text{OH}$
DTAB	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$

4.2.2 UNIDADES EXPERIMENTAIS

Neste trabalho utilizaram-se duas unidades experimentais, A e B, para a condução das reações de polimerização em emulsão.

UNIDADE EXPERIMENTAL A (REATOR CONVENCIONAL)

Esta unidade foi utilizada para condução das reações sob método de aquecimento convencional. Está alocada no Laboratório de Controle de Processos (LCP), do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Consiste de um reator encamisado, tipo tanque agitado sem chicanas, de vidro de borossilicato com volume total de 500 mL e diâmetro interno de 80 mm (FGG Equipamentos Científicos). A tampa deste reator possui quatro entradas para as conexões necessárias: a haste do agitador, um condensador, um capilar de vidro para injeção de nitrogênio e um termopar.

A agitação é feita por um impelidor tipo âncora com diâmetro total de giro de 45 mm acoplado a um agitador mecânico modelo IKA® RW 20, alimentado por um motor de corrente contínua com display digital e possibilidade de operar em uma faixa de rotação de 60 a 2000 rpm.

A temperatura do meio reacional é monitorada utilizando-se um termopar tipo J. Um banho termostático modelo MQBTC99-20, da Microquímica Equipamentos LTDA, promove o aquecimento da água que é circulada na camisa do reator, possibilitando a manipulação da temperatura do meio reacional.

Com a finalidade de tornar o meio reacional livre de oxigênio, inibidor da reação, nitrogênio é continuamente injetado no reator através de um capilar de vidro. A alimentação é feita a partir de um cilindro de nitrogênio pressurizado conectado ao reator, e controlada por uma válvula manual. Um condensador acoplado ao reator evita a perda de massa do meio reacional por ocasional volatilização dos reagentes.

No *item 3.2.2*, do *Capítulo 3*, foi descrita uma unidade experimental análoga.

UNIDADE EXPERIMENTAL B (REATOR MICRO-ONDAS)

A unidade de síntese empregada nos testes conduzidos sob aquecimento dielétrico foi o reator micro-ondas Synthos 3000 da Anton Paar, alocado no Laboratório de Sistemas Coloidais e Dispersões (LSCD), do Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP), na Universidade Tiradentes (UNIT). A descrição desta unidade foi apresentada no *Capítulo 3, item 3.2.2., Unidade Experimental B*.

4.2.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste item serão apresentados os procedimentos experimentais utilizados para condução de reações em batelada, com aquecimento convencional e aquecimento dielétrico.

4.2.3.1 REAÇÃO EM REATOR CONVENCIONAL

Inicialmente o reator foi carregado com os emulsificantes dissolvidos em aproximadamente 290 mL de água destilada, e estes foram aquecidos a temperatura de 70 ou 80°C, de acordo com o ensaio conduzido. A carga inicial do reator foi purgada por 30 minutos com nitrogênio. Adicionou-se então o monômero (MMA, STY ou BuA) e o ATC (quando utilizado) e continuou-se a purga com nitrogênio por 15 minutos adicionais, dando-se início à reação após este tempo. A alimentação de nitrogênio foi mantida durante toda a reação para evitar a inibição da reação pela presença de oxigênio. A reação foi iniciada com a adição do iniciador (KPS ou V50) dissolvido em 10 mL de água destilada. A temperatura (70 ou 80°C) e a agitação de 300 rpm foram mantidas constantes ao longo da reação. Amostras foram retiradas em intervalos regulares de tempo e adicionadas de 3 gotas de solução de hidroquinona 1%, para cessar completamente a reação. As concentrações dos reagentes utilizados nos ensaios são apresentadas nas Tabelas 4.2 a 4.5.

Tabela 4.2 – Formulações dos ensaios de polimerização em emulsão de MMA, utilizando iniciador (KPS) e emulsificante (Disponil FES32) aniônicos, a temperatura de 80°C

<i>Formulação</i>	<i>Concentração do Reagente (% massa)</i>
-------------------	---

	<i>KPS</i>	<i>Disponil FES32</i>	<i>Disponil A3065</i>	<i>MMA</i>
A1	0,080			
A2	0,017	0,14	0,50	19
A3	0,008			

Tabela 4.3 – Formulações dos ensaios de polimerização em emulsão de STY, utilizando iniciador (KPS) e emulsificante (Disponil FES32) aniônicos, a temperatura de 70 e 80°C

<i>Formulação</i>	<i>Concentração do Reagente (% massa)</i>			
	<i>KPS</i>	<i>Disponil FES32</i>	<i>Disponil A3065</i>	<i>STY</i>
B1	0,034	0,15	0,50	19
B2	0,017			

Tabela 4.4 – Formulações dos ensaios de polimerização em emulsão de BuA, utilizando iniciador (KPS) e emulsificante (Disponil FES32) aniônicos, a temperatura de 70°C

<i>Formulação</i>	<i>Concentração do Reagente (% massa)</i>				
	<i>KPS</i>	<i>ATC</i>	<i>Disponil FES32</i>	<i>Disponil A3065</i>	<i>BuA</i>
C1	0,020	-			
C2	0,010	-	0,07	0,50	19
C2*	0,010	0,29			

Tabela 4.5 – Formulações dos ensaios de polimerização em emulsão de MMA, utilizando iniciador (V50) e emulsificante (DTAB) catiônicos, a temperatura de 80°C

<i>Formulação</i>	<i>Concentração do Reagente (% massa)</i>		
	<i>V50</i>	<i>DTAB</i>	<i>MMA</i>
D1	0,025		
D2	0,013	0,57	20
D3	0,005		

4.2.3.2 REAÇÃO EM REATOR MICRO-ONDAS

Para condução das reações em reator micro-ondas, uma solução, contendo água, emulsificantes e iniciador, foi previamente preparada e purgada com nitrogênio por 20 minutos. Após a inertização com nitrogênio, adicionou-se o monômero (MMA, BuA ou STY) e o ATC (quando utilizado) e agitou-se com um agitador magnético, formando uma emulsão. Quatro frascos de quartzo foram preenchidos com 20 mL da emulsão preparada. Os frascos foram fechados e uma leve corrente de nitrogênio foi passada no topo de cada frasco. Foram, então, presos ao rotor e colocados no reator micro-ondas. O programa de aquecimento do reator foi então selecionado conforme o procedimento desejado: reação com temperatura constante ou reação com potência constante.

A) REAÇÃO COM TEMPERATURA CONSTANTE

As amostras dispostas no reator micro-ondas foram aquecidas de temperatura ambiente até a temperatura de reação selecionada (70 ou 80°C), sendo posteriormente mantidas nesta temperatura pelo tempo de reação. Cabe destacar que os frascos são fechados e não permitem a tomada de amostras durante a reação. Assim, para cada tempo de reação foi realizado um ensaio independente.

Após o tempo de aquecimento, as amostras foram retiradas do reator e sua temperatura foi medida com um termômetro digital equipado com termistor NTC, a fim de assegurar bom monitoramento da temperatura. As amostras foram coletadas em frascos de vidro, imediatamente resfriadas por imersão em banho de gelo, e adicionadas de 5 gotas de solução de hidroquinona 1%, para cessar completamente a reação.

As formulações e condições experimentais utilizadas foram iguais às utilizadas nas reações convencionais em reator de vidro (Tabelas 4.2 a 4.6).

B) REAÇÃO COM POTÊNCIA CONSTANTE

Os ensaios, nos quais o programa de aquecimento do reator micro-ondas foi ajustado para manter a potência de irradiação constante, foram realizados com ciclos de aquecimento e resfriamento. As amostras foram submetidas a pulsos de irradiação micro-ondas (de potência constante de 500, 1000 ou 1400W), sendo aquecidas de temperatura ambiente até uma temperatura final, de 80°C. Ao atingir a

temperatura final, as amostras foram rapidamente retiradas do reator, sua temperatura foi medida com um termômetro digital equipado com termistor NTC, e foram resfriadas em banho de gelo por 4 minutos – tempo necessário para diminuir sua temperatura até aproximadamente 25°C. As amostras foram sucessivamente aquecidas e resfriadas.

Após cada ensaio, as amostras foram coletadas em frascos de vidro, prontamente resfriadas em banho de gelo, e adicionadas de 5 gotas de solução de hidroquinona 1%, de modo a cessar completamente a reação. As formulações foram iguais às utilizadas nas reações com temperatura constante (Tabelas 4.2 a 4.6).

A Tabela 4.6 apresenta um esquema das reações de polimerização em emulsão realizadas neste trabalho.

4.2.4 CARACTERIZAÇÃO

Com o objetivo de acompanhar a cinética das reações de polimerização e as características do polímero obtido, foram realizadas algumas análises com as amostras coletadas ao longo da reação. Esta caracterização consistiu na determinação da conversão gravimétrica, da taxa de reação, do tamanho médio das partículas, do número de partículas, da distribuição de massas moleculares e massas moleculares médias, e da morfologia das partículas poliméricas.

4.2.4.1 CONVERSÃO GRAVIMÉTRICA

Análises gravimétricas foram realizadas nas amostras coletadas durante as reações, para a construção das curvas cinéticas de reação.

A conversão gravimétrica (X) é a razão entre a massa de polímero (m_{pol}) presente no reator e a massa de monômero (m_{mon}) alimentada. A massa de polímero foi calculada a partir da massa de resíduo seco (m_{RS}), obtido após secagem das amostras de látex em uma estufa de convecção forçada (a 60°C) por 24 horas.

$$X = \frac{m_{pol}}{m_{mon}} \quad (\text{Equação 4.1})$$

$$m_{pol} = (m_{RS} - m_{HID}) * \frac{m_{total}}{m_{amostra}} - m_{SNP} \quad (\text{Equação 4.2})$$

Tabela 4.6 – Esquema das reações de polimerização realizadas neste trabalho

MMA	Convencional	Aniônico	80°C	Formulação A1 Formulação A2 Formulação A3
		Catiônico	80°C	Formulação D1 Formulação D2 Formulação D3
	Micro-ondas – temperatura constante	Aniônico	80°C	Formulação A1 Formulação A2 Formulação A3
		Catiônico	80°C	Formulação D1 Formulação D2 Formulação D3
	Micro-ondas – potência constante	Aniônico	1400W	Formulação A1 Formulação A2 Formulação A3
			1000W	Formulação A2
			500W	Formulação A2
		Catiônico	1400W	Formulação D1 Formulação D2
	500W		Formulação D2	
	STY	Convencional	Aniônico	80°C
70°C				Formulação B2
Micro-ondas – temperatura constante		Aniônico	80°C	Formulação B1 Formulação B2
			70°C	Formulação B2
Micro-ondas – potência constante		Aniônico	1400W	Formulação B1 Formulação B2
BuA	Convencional	Aniônico	70°C	Formulação C1 Formulação C2 Formulação C2*
	Micro-ondas – temperatura constante	Aniônico	70°C	Formulação C1 Formulação C2 Formulação C2*
	Micro-ondas – potência constante	Aniônico	1400W	Formulação C2 Formulação C2*
			500W	Formulação C2 Formulação C2*

onde:

m_{HID} = massa de hidroquinona adicionada à amostra

m_{total} = massa total no reator

$m_{amostra}$ = massa da amostra

m_{SNP} = massa de sólidos não polimerizáveis no reator

4.2.4.2 TAXA DE REAÇÃO

A taxa de reação (R_p) foi calculada a partir da variação da concentração de monômero ($[M]$) com o tempo (t).

$$R_p = - \frac{d[M]}{dt} \quad (\text{Equação 4.3})$$

As derivadas foram obtidas ajustando-se um polinômio de 3ª ordem para curvas de concentração de monômero versus tempo.

4.2.4.3 TAMANHO MÉDIO DAS PARTÍCULAS

O tamanho médio das partículas poliméricas foi determinado por Dispersão Dinâmica da Luz (Dynamic Light Scattering – DLS), utilizando o Zetasizer, Nano Series (da Malvern). Este equipamento mensura o diâmetro médio das partículas a partir da taxa de difusão das partículas através do fluido. A amostra é iluminada por um feixe de laser e a luz espalhada pelas partículas é captada por um cabo de fibra ótica colocado em um determinado ângulo e transmitida para o tubo fotomultiplicador e pulso amplificador/discriminador, onde é transformada em um sinal elétrico. Como as partículas mudam de posição no fluido e em respeito às demais devido ao movimento Browniano, estas interferem na intensidade de luz captada pelo detector. As partículas maiores mudam de posição mais devagar, e causam uma lenta flutuação de intensidade, ao contrário das menores, que se movem mais rapidamente e causam rápidas flutuações de intensidade. Estas flutuações na intensidade contêm informações sobre a taxa de difusão das partículas. Conhecendo-se o coeficiente de difusão com a equação de Stokes-Einstein, obtém-se o tamanho de partícula.

A análise do diâmetro médio das partículas foi realizada para as amostras coletadas ao longo das reações, após diluição destas com água destilada (aproximadamente 0,2 mL de látex em 3 mL de água).

4.2.4.4 NÚMERO DE PARTÍCULAS

O número de partículas por litro de látex (N_p) foi calculado a partir do diâmetro médio das partículas (D_p) e da conversão gravimétrica (X).

$$N_p = \frac{X \cdot m_{mon}}{V_p \cdot \rho_p} * \frac{1}{V_{látex}} \quad (\text{Equação 4.4})$$

Sendo:

$$V_p = \frac{4}{3} \pi D_p^3 \quad (\text{Equação 4.5})$$

onde:

m_{mon} = massa de monômero alimentada

V_p = volume de uma partícula polimérica

ρ_p = densidade do polímero

$V_{látex}$ = volume de látex no reator

4.2.4.5 MASSA MOLECULAR

A massa molecular dos polímeros obtidos foi determinada por cromatografia de permeação em gel. As amostras de látex foram secas em estufa a 60°C por 24 horas, e enviadas para análise no Laboratório de Polímeros da Escola de Engenharia de Lorena (EEL-USP). Para análise as amostras de polímero foram dissolvidas em tetrahidrofurano. As massas moleculares foram determinadas utilizando para calibração padrões de poliestireno, no intervalo de $1,0 \times 10^4$ a $2,5 \times 10^6$ daltons.

4.2.4.6 MORFOLOGIA DAS PARTÍCULAS E DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA

Para análise da morfologia das partículas poliméricas utilizou-se microscopia eletrônica de transmissão (MET). As imagens foram obtidas através do equipamento JEOL JEM 1011, alocado no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

Para esta análise as amostras foram diluídas em água destilada (1 mL de látex em 10 mL de água). Algumas gotas das amostras diluídas foram espalhadas em uma grade de cobre de 300 mesh. Após secagem, as amostras foram revestidas por uma fina película de carbono, a fim de

evitar a degradação do polímero sob a ação do feixe de elétrons, e analisadas no microscópio. A Figura 4.1 apresenta uma ilustração do microscópio eletrônico de transmissão utilizado na análise das partículas poliméricas.

A partir das micrografias obtidas, utilizando o software Size Meter, foi determinada a distribuição dos tamanhos das partículas poliméricas. O diâmetro médio numérico (Dp_n), o diâmetro médio volumétrico (Dp_v) e o índice de polidispersão (PDI) foram calculados utilizando as Equações 4.6 a 4.8.

$$Dp_n = \frac{\sum_{i=1}^n N_i Dp_i}{\sum_{i=1}^n N_i} \quad (\text{Equação 4.6})$$

$$Dp_v = \frac{\sum_{i=1}^n N_i Dp_i^4}{\sum_{i=1}^n N_i Dp_i^3} \quad (\text{Equação 4.7})$$

$$PDI = \frac{Dp_v}{Dp_n} \quad (\text{Equação 4.8})$$



Figura 4.1 – Microscópio eletrônico de transmissão.

4.2.5 TENSÃO SUPERFICIAL

Medidas de tensão superficial dos emulsificantes utilizados neste trabalho foram feitas com a finalidade de determinar a Concentração Micelar Crítica (CMC) e, assim, auxiliar na escolha das concentrações usadas no estudo.

A CMC foi determinada através de medidas da tensão superficial de soluções aquosas de concentrações conhecidas de cada emulsificante. As soluções foram preparadas com água destilada e as medidas foram realizadas a 23°C.

A tensão superficial das soluções aquosas de emulsificantes foi medida a partir do método de placa de Wilhelmy utilizando o tensiômetro DCAT 11 da marca Dataphysics. A tensão superficial é inferida medindo a força necessária para que uma placa em platina-irídio de geometria conhecida atravesse a interface água-ar. Esta força é estimada a partir de uma micro balança com precisão de 0,0001. Esta unidade está constituída por um suporte de amostra encamisado permitindo a realização de medidas à alta temperatura. Este equipamento está alocado no Laboratório de Sistemas Coloidais e Dispersões (LSCD), do Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP), na Universidade Tiradentes (UNIT). A Figura 4.2 apresenta o tensiômetro utilizado.



Figura 4.2 – Tensiômetro DCAT 11.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos no estudo do uso de irradiação micro-ondas em reações de polimerização em emulsão. Os resultados dos ensaios de polimerização em emulsão mostram que a irradiação micro-ondas altera as velocidades de reação das polimerizações e as características de alguns produtos obtidos, provocando efeitos diferentes sobre cada sistema estudado.

4.3.1 CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA DOS EMULSIFICANTES

A concentração micelar crítica dos emulsificantes foi obtida a partir de medidas de tensão superficial. As Figuras 4.3 a 4.5 mostram as curvas da tensão superficial em função da concentração dos emulsificantes Disponil FES32 (aniônico), Disponil A3065 (não iônico) e DTAB (catiônico), respectivamente.

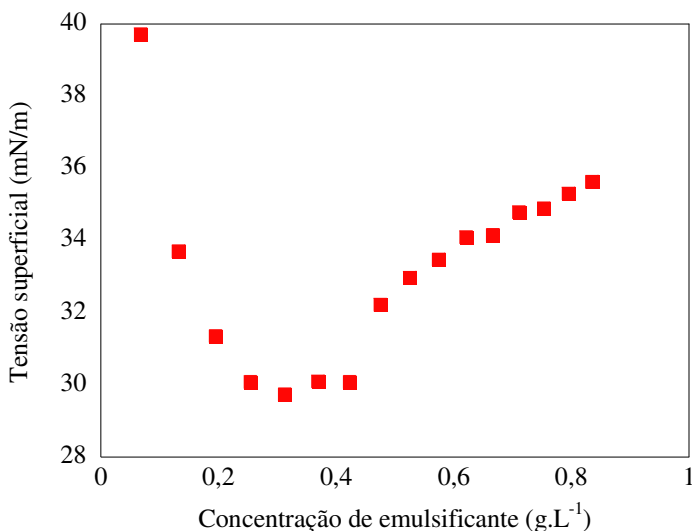


Figura 4.3 – Variação da tensão superficial de soluções aquosas do emulsificante Disponil FES32 em função da concentração.

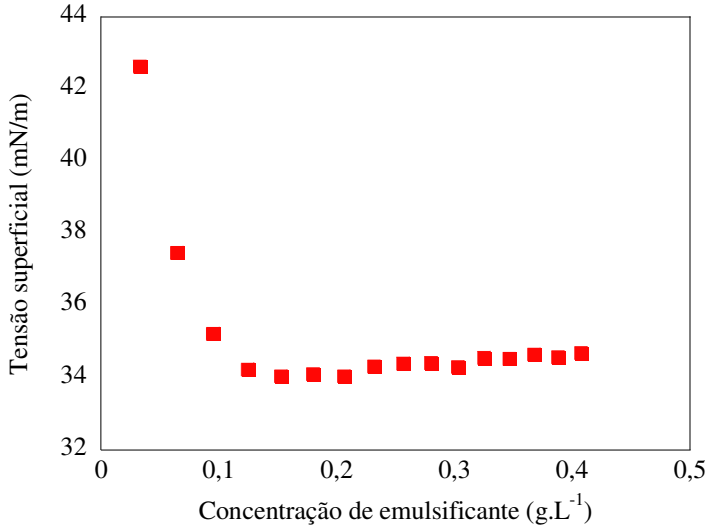


Figura 4.4 – Variação da tensão superficial de soluções aquosas do emulsificante Disponil A3065 em função da concentração.

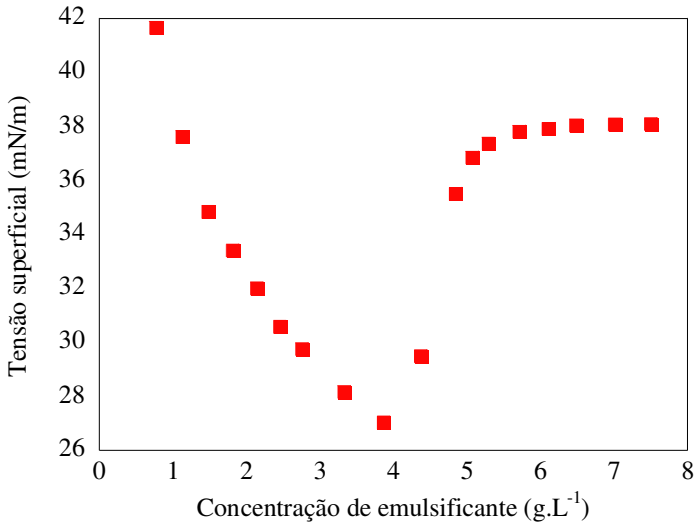


Figura 4.5 – Variação da tensão superficial de soluções aquosas do emulsificante DTAB em função da concentração.

Para concentrações de emulsificante inferiores à CMC, a tensão superficial diminui com o aumento da concentração de espécies com atividade superficial. Para concentrações superiores à CMC, a interface água-ar se encontra saturada destas espécies e o valor da tensão superficial é mantido constante. Este comportamento foi observado para o emulsificante não iônico Disponil A3065 (Figura 4.4). Para os emulsificantes aniônico (Figura 4.3) e catiônico (Figura 4.5), a curva apresentou uma região de diminuição da tensão superficial, para baixas concentrações de emulsificante, seguida de uma região de aumento da tensão superficial, para maiores concentrações. Assim, a CMC dos emulsificantes foi estimada graficamente, considerando a concentração correspondente ao valor mínimo de tensão superficial nos gráficos.

A Figura 4.6 apresenta a variação da tensão superficial de soluções aquosas contendo uma mistura dos emulsificantes Disponil FES32 (fração molar 0,4) e Disponil A3065 (fração molar 0,6). Esta medida foi realizada com a finalidade de verificar a atividade superficial e, conseqüentemente, a CMC dos dois emulsificantes ao serem misturados.

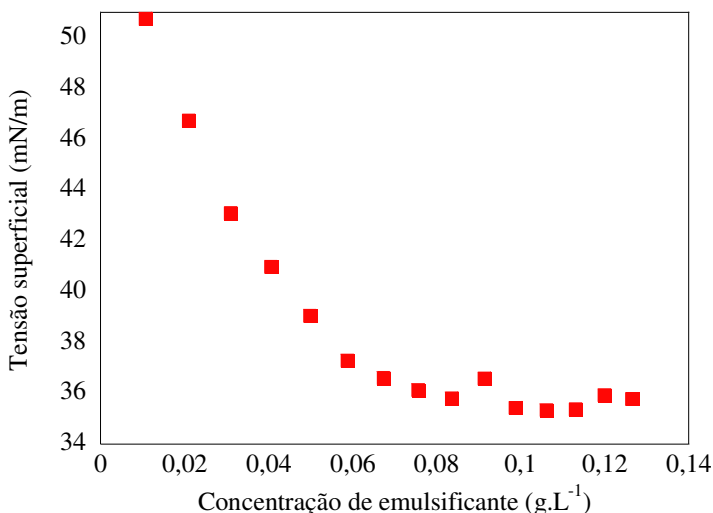


Figura 4.6 – Variação da tensão superficial de soluções aquosas contendo uma mistura dos emulsificantes Disponil FES32 e Disponil A3065 em função da concentração.

A Tabela 4.7 apresenta os valores de CMC determinados experimentalmente para os emulsificantes Disponil FES32, Disponil A3065 e DTAB, e para a mistura de emulsificantes Disponil FES32 e Disponil A3065. Valores de CMC obtidos da literatura para estes mesmos compostos são apresentados na Tabela 4.8. Observa-se que os valores de CMC determinados experimentalmente por tensão superficial estão de acordo com os relatados na literatura. Um efeito de sinergia foi observado ao utilizar a mistura Disponil FES32 e Disponil A3065, uma vez que a CMC da mistura foi inferior à CMC dos dois emulsificantes puros.

Tabela 4.7 – Concentração micelar crítica (CMC) determinada com a técnica de tensiometria, a 23°C

<i>Composto</i>	<i>CMC (g.L⁻¹)</i>	<i>CMC (mM)</i>
Disponil FES32	0,28	0,60
Disponil A3065	0,13	0,13
Disponil FES32 + Disponil A3065*	0,08	0,10
DTAB	3,9	12,6

*frações molares: 0,4 e 0,6, respectivamente.

Tabela 4.8 – Valores de concentração micelar crítica (CMC) encontrados na literatura

<i>Composto</i>	<i>CMC</i>	<i>Referência</i>
Disponil FES32	0,26 g.L ⁻¹ *	Schneider (2000)
Disponil A3065	0,23 g.L ⁻¹ *	Schneider (2000)
DTAB	13 mM**	Lin, C.-E. e Lin, K.-S. (2000)

*Medidas realizadas com a técnica de tensiometria

**Medida realizada com a técnica de condutivimetria

4.3.2 EFEITO DO AQUECIMENTO MICRO-ONDAS SOBRE REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO DE MMA UTILIZANDO INICIADOR E EMULSIFICANTE ANIÔNICOS

Nas reações de polimerização em emulsão do metacrilato de metila a 80°C observou-se que, para mesmo tempo de reação, a conversão obtida sob aquecimento micro-ondas foi maior que a obtida com aquecimento convencional, para as três formulações estudadas (A1, A2, A3), conforme apresentado nas Figuras 4.7 a 4.9.

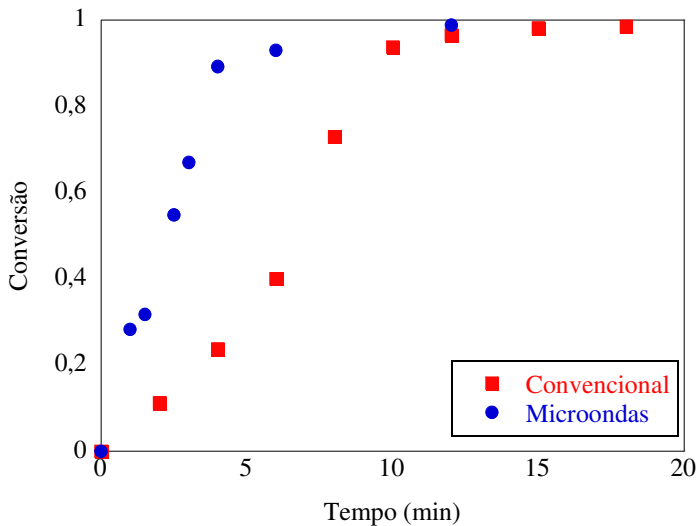


Figura 4.7 – Evolução da conversão durante polimerizações em emulsão de MMA com aquecimento micro-ondas e convencional, utilizando a formulação A1 (0,080% de KPS).

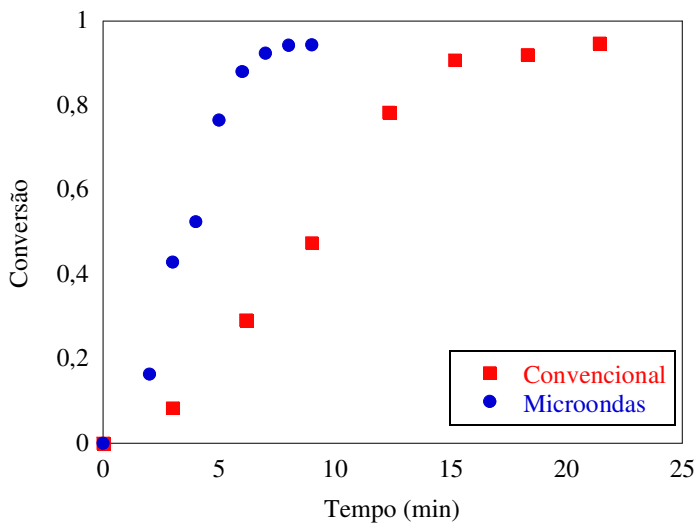


Figura 4.8 – Evolução da conversão durante polimerizações em emulsão de MMA com aquecimento micro-ondas e convencional, utilizando a formulação A2 (0,017% de KPS).

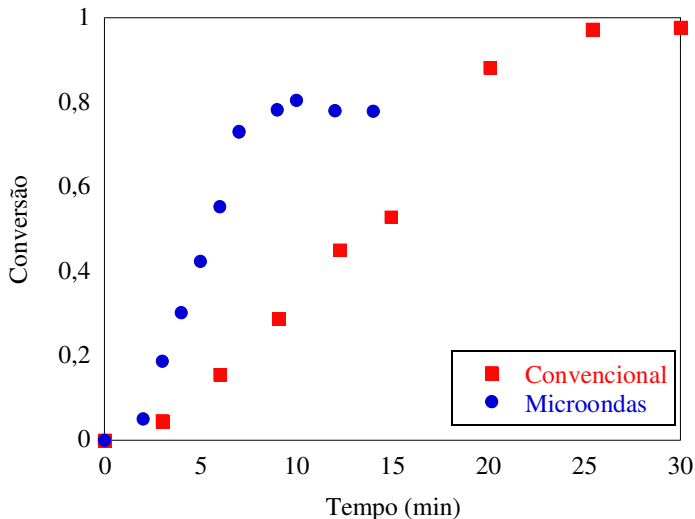


Figura 4.9 – Evolução da conversão durante polimerizações em emulsão de MMA com aquecimento micro-ondas e convencional, utilizando a formulação A3 (0,008% de KPS).

Na reação de polimerização de MMA com concentração de iniciador de 0,080% (Figura 4.7), sob irradiação micro-ondas, atingiu-se 93% de conversão em 6 minutos de reação, enquanto que sob aquecimento convencional foram necessários 10 minutos para alcançar a mesma conversão. Similarmente, no ensaio com 0,017% de KPS (Figura 4.8) o tempo de reação para atingir 92% de conversão foi diminuído de 16 para 7 minutos, quando usado micro-ondas. Nos experimentos conduzidos com a menor concentração de iniciador (Figura 4.9) observou-se que a reação em micro-ondas apresentou conversão final de apenas 80%, inferior à obtida na reação convencional, o que pode ser desvantajoso para o processo. Considerando que, nas condições reacionais utilizadas não ocorre consumo completo do iniciador durante o tempo de reação empregado, a baixa conversão não pode ser atribuída à falta de iniciador, e sim a alguma outra limitação durante a reação. Apesar disso, a irradiação micro-ondas ainda apresenta a vantagem de aceleração da reação, completando-se 80% de conversão em apenas 10 minutos. Na reação convencional foram necessários aproximadamente 18 minutos para atingir tal conversão.

Dentre todas as condições avaliadas, observou-se redução de 40 a 56% do tempo de reação quando empregado o aquecimento micro-

ondas, em comparação com o convencional. Estes resultados indicam que a irradiação micro-ondas promove aumento da taxa de reação do MMA. Uma melhor discussão é obtida a partir da análise das taxas de polimerização (R_p) para reações com ambos os modos de aquecimento. Valores de R_p , calculados para reações conduzidas com as três formulações A1, A2 e A3 são mostrados nas Figuras 4.10 a 4.12. Observa-se que taxas de reação bem maiores foram obtidas quando usado o aquecimento por irradiação micro-ondas. Estas maiores taxas de reação, principalmente nos instantes iniciais, podem estar ligadas ao aumento da taxa de decomposição térmica do iniciador, promovido pela irradiação micro-ondas. Conforme estudos realizados neste trabalho e apresentados no *Capítulo 3*, um aumento de 2 a 4 vezes na constante de decomposição do KPS foi observado quando utilizado aquecimento micro-ondas, em comparação ao aquecimento convencional.

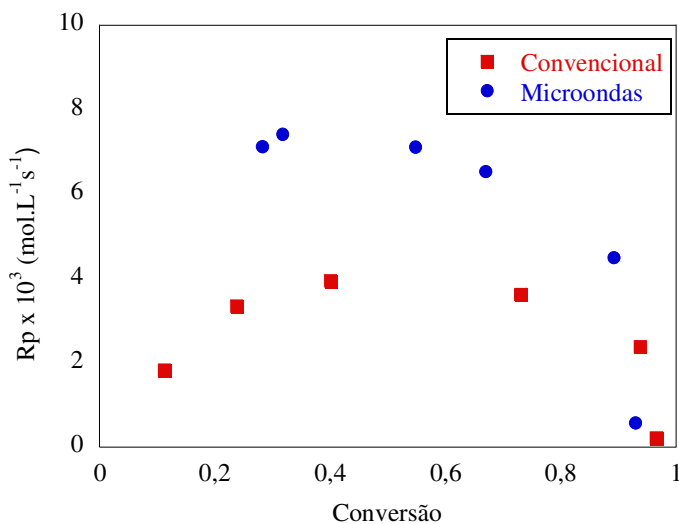


Figura 4.10 – Evolução da taxa de reação durante polimerizações em emulsão de MMA com aquecimento micro-ondas e convencional, utilizando a formulação A1 (0,080% de KPS).

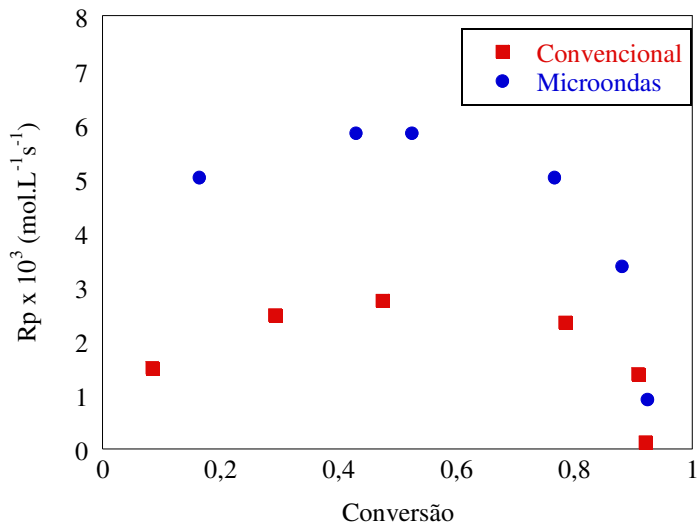


Figura 4.11 – Evolução da taxa de reação durante polimerizações em emulsão de MMA com aquecimento micro-ondas e convencional, utilizando a formulação A2 (0,017% de KPS).

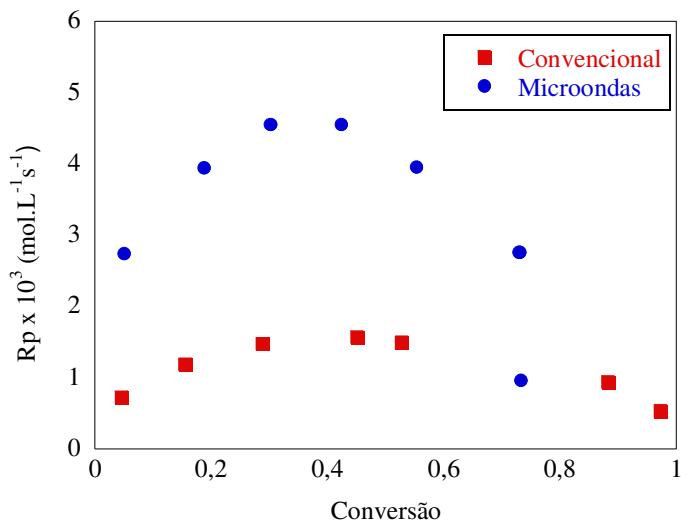


Figura 4.12 – Evolução da taxa de reação durante polimerizações em emulsão de MMA com aquecimento micro-ondas e convencional, utilizando a formulação A3 (0,008% de KPS).

Zhu *et al.* (2003b) também observaram aceleração nas reações de polimerização em emulsão de MMA promovida pelas micro-ondas. Utilizando irradiação de alta potência (30,2 kW) e temperatura de 65°C, alcançaram 85,8 e 53,0% de conversão com 20 minutos de aquecimento micro-ondas e convencional, respectivamente. Os resultados obtidos foram relacionados ao aumento da atividade do iniciador induzido pela irradiação micro-ondas, que eleva a taxa de decomposição do iniciador e, conseqüentemente, acelera o processo de polimerização.

O trabalho conduzido por Sierra, Palacios e Vivaldo-Lima (2006) apresenta um aumento de duas ordens de magnitude na taxa de reação dos experimentos com micro-ondas, comparando com aquecimento convencional. Obteve-se conversão total em apenas 12 minutos de irradiação micro-ondas, e conversão abaixo de 80% com 50 minutos de aquecimento convencional. Os autores sugerem que as micro-ondas promovem rápidas taxas de iniciação e propagação, uma vez que a viscosidade local é reduzida devido ao incremento local de temperatura produzido pela energia micro-ondas, levando a rápida difusão dos radicais primários e moléculas de monômero para dentro das partículas.

Bao e Zhang (2004) também encontraram taxas de polimerização maiores na presença de micro-ondas. Após 20 minutos de reação, obtiveram conversão de 60% para reação com micro-ondas e apenas 5% para reação convencional. Este aumento foi atribuído a um efeito duplo: a ativação da polimerização de MMA e a aceleração da decomposição do iniciador promovida pela irradiação micro-ondas.

Os resultados de Zhu *et al.* (2003b), Sierra, Palacios e Vivaldo-Lima (2006) e Bao e Zhang (2004) concordam com os encontrados neste trabalho, em que se observou aceleração das reações devido ao aumento da decomposição do iniciador. Sierra, Palacios e Vivaldo-Lima (2006) e Bao e Zhang (2004) apresentaram um efeito micro-ondas ainda mais acentuado, atribuído ao aumento da taxa de propagação da reação.

As Figuras 4.13 a 4.15 mostram a evolução do diâmetro médio das partículas poliméricas em reações de polimerização de MMA com micro-ondas (temperatura constante) ou aquecimento convencional. Nos experimentos com micro-ondas as partículas poliméricas foram menores que aquelas obtidas com aquecimento convencional. Esta diminuição no diâmetro das partículas pode ser atribuída às elevadas taxas de decomposição térmica do iniciador promovidas pela irradiação micro-ondas, que contribuem para a nucleação de um grande número de partículas, e, como consequência, para obtenção de menores tamanhos de partícula. Este efeito foi mais acentuado nas reações realizadas com a maior concentração de iniciador, o que pode ser explicado pela maior

geração de radicais iônicos, contribuindo mais para o mecanismo de aquecimento micro-ondas por condução iônica.

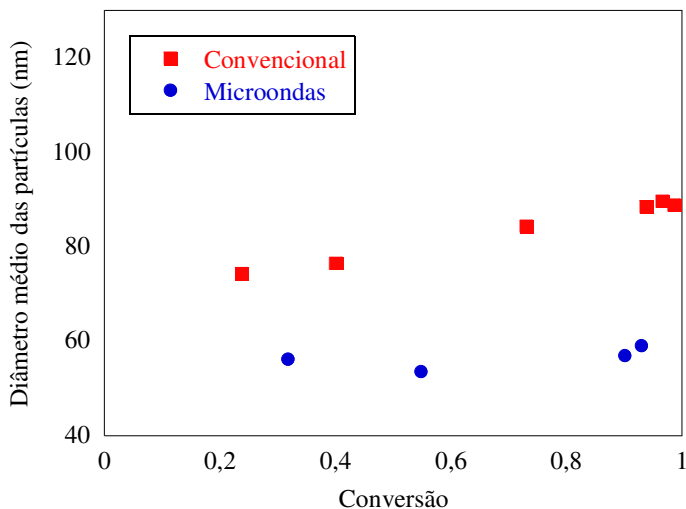


Figura 4.13 – Evolução do diâmetro médio das partículas durante polimerizações em emulsão de MMA com aquecimento micro-ondas e convencional, utilizando a formulação A1 (0,080% de KPS).

O diâmetro médio final e o número de partículas poliméricas formadas ao final da reação são apresentados na Tabela 4.9. Um maior número de partículas foi obtido na reação micro-ondas, em comparação à convencional. Este aumento pode estar intimamente ligado à aceleração das reações observada, uma vez que as partículas primárias formadas por nucleação micelar são o principal *locus* de polimerizações em emulsão em batelada. Adicionalmente, pode ser observado que, conforme esperado nos dois casos – aquecimento convencional e micro-ondas – a redução da concentração de iniciador resultou no decréscimo do número de partículas e no conseqüente aumento do diâmetro médio das partículas.

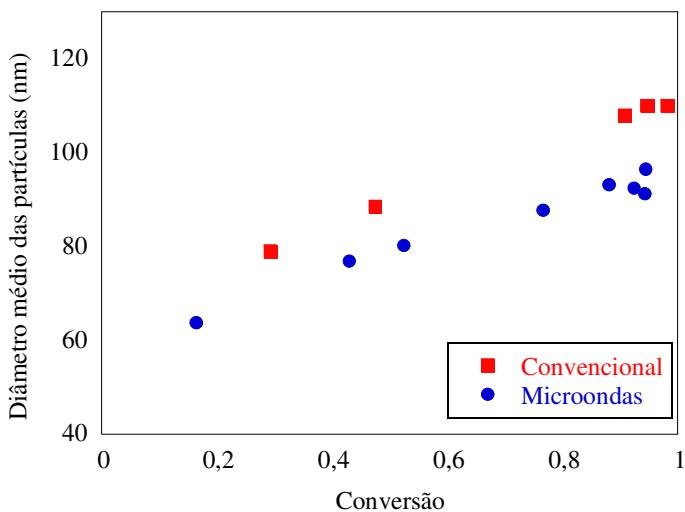


Figura 4.14 – Evolução do diâmetro médio das partículas durante polymerizações em emulsão de MMA com aquecimento micro-ondas e convencional, utilizando a formulação A2 (0,017% de KPS).

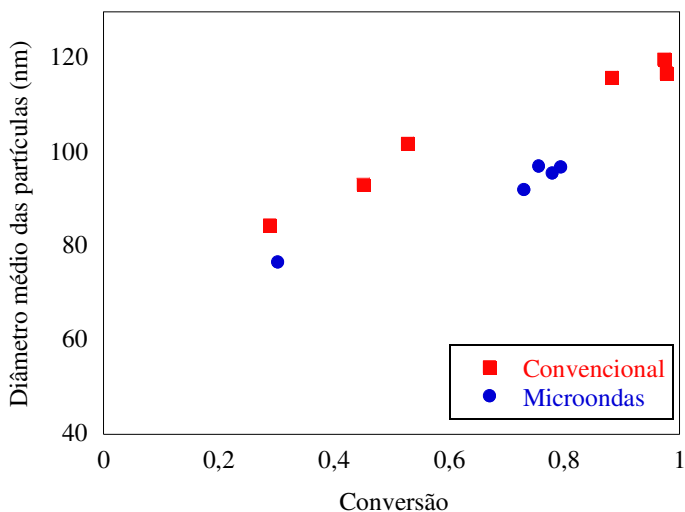


Figura 4.15 – Evolução do diâmetro médio das partículas durante polymerizações em emulsão de MMA com aquecimento micro-ondas e convencional, utilizando a formulação A3 (0,008% de KPS).

Tabela 4.9 – Conversão (X), diâmetro médio das partículas (D_p) e número de partículas por litro de látex (N_p), para polymerizações de MMA com aquecimento convencional e micro-ondas

Formulação	Aquecimento convencional			Micro-ondas		
	X	D_p (nm)	N_p (/L látex)	X	D_p (nm)	N_p (/L látex)
A1	0,98	89	$4,3 \times 10^{17}$	0,99	59	$1,5 \times 10^{18}$
A2	1,00	110	$2,3 \times 10^{17}$	0,94	93	$3,6 \times 10^{17}$
A3	1,00	117	$1,9 \times 10^{17}$	0,80	97	$2,7 \times 10^{17}$

As Figuras 4.16 e 4.17 apresentam perfis de potência e temperatura, comparando reações conduzidas em micro-ondas com o método de ciclos e reações conduzidas em micro-ondas a temperatura constante. Este método, que utiliza ciclos de aquecimento e resfriamento, permite submeter as amostras a uma grande quantidade de energia em curtos intervalos de tempo, sem superaquecê-las (Figura 4.17). Como resultado, pode-se reduzir drasticamente o tempo de irradiação e promover reações rápidas, sem, entretanto, atingir altas temperaturas.

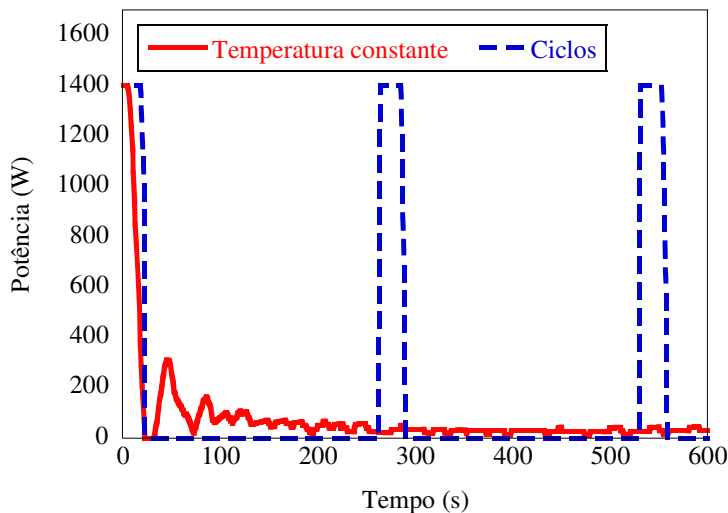


Figura 4.16 – Perfis de potência, para reações de polymerização aquecidas com micro-ondas: temperatura constante (80°C) e pulsos de irradiação micro-ondas com potência constante (1400 W).

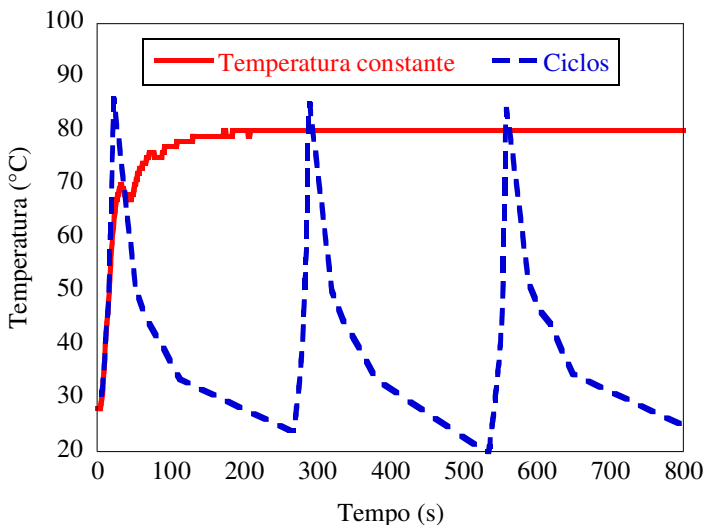


Figura 4.17 – Perfis de temperatura, para reações de polimerização aquecidas com micro-ondas: temperatura constante (80°C) e pulsos de irradiação micro-ondas com potência constante (1400W).

A Figura 4.18 apresenta a conversão de MMA obtida para as reações conduzidas com ciclos de aquecimento e resfriamento, aplicando-se pulsos de irradiação micro-ondas de alta potência (1400W), até atingir 80°C, para as formulações A1, A2 e A3.

Conforme apresentado na Figura 4.18, atingiu-se 97% de conversão (formulação A1) após aplicação de apenas 6 ciclos (6 pulsos de 27s de irradiação micro-ondas a 1400W). Para este nível de conversão, o tempo total em que a amostra foi submetida à irradiação foi menor que 3 minutos, enquanto no processo a temperatura constante em micro-ondas (Figura 4.7), foram necessários 6 minutos para atingir 93% de conversão. Para a reação conduzida com 0,017% de KPS, com a aplicação de 6 ciclos (6 pulsos de 28s de irradiação micro-ondas a 1400W) atingiu-se 92% de conversão. Para alcançar a mesma conversão na reação a temperatura constante em micro-ondas (Figura 4.8) foram necessários 7 minutos de irradiação. A reação com a menor concentração de iniciador atingiu 89% de conversão em 6 ciclos (6 pulsos de 31s de irradiação micro-ondas a 1400W), contrastando com 80% de conversão em 10 minutos de reação a temperatura constante em micro-ondas. Estes resultados estão de acordo com os relatados na literatura (HOLTZE; ANTONIETTI; TAUER, 2006; HOLTZE;

TAUER, 2007) para sistemas de polimerização em miniemulsão, em que, aplicando-se método de aquecimento semelhante, obtiveram-se rápidas conversões.

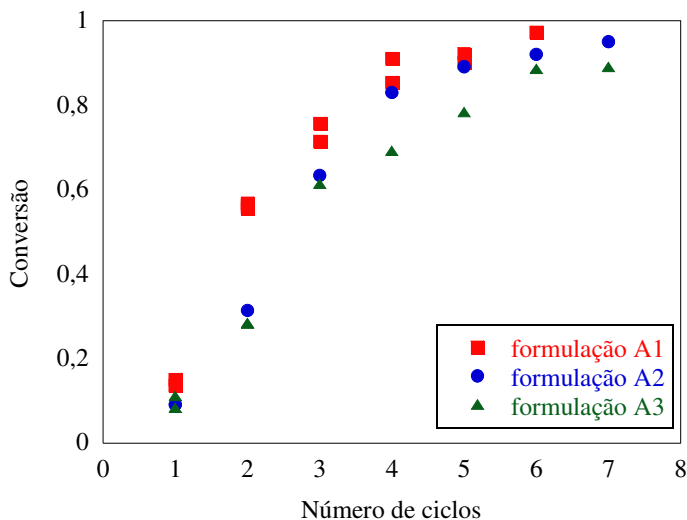


Figura 4.18 – Evolução da conversão durante polimerizações em emulsão de MMA em micro-ondas, com ciclos de aquecimento e resfriamento, utilizando as formulações A1, A2 e A3, com potência de 1400W.

A Figura 4.19 apresenta a evolução do diâmetro médio das partículas nas reações de polimerização usando ciclos de aquecimento e resfriamento, para as formulações A1, A2 e A3, com potência de 1400W. Não foram observadas diferenças muito marcantes entre os diâmetros das três formulações avaliadas, quando utilizado este método de aquecimento.

A Tabela 4.10 apresenta os diâmetros médios finais das partículas poliméricas obtidas pelo método de ciclos, e o número de partículas (por litro de látex) formadas ao final das reações, para as formulações A1, A2 e A3. Observou-se que, também no método de ciclos em micro-ondas, houve redução no tamanho das partículas, em comparação com o aquecimento convencional. O número de partículas formadas também foi maior que o obtido no método convencional a temperatura constante.

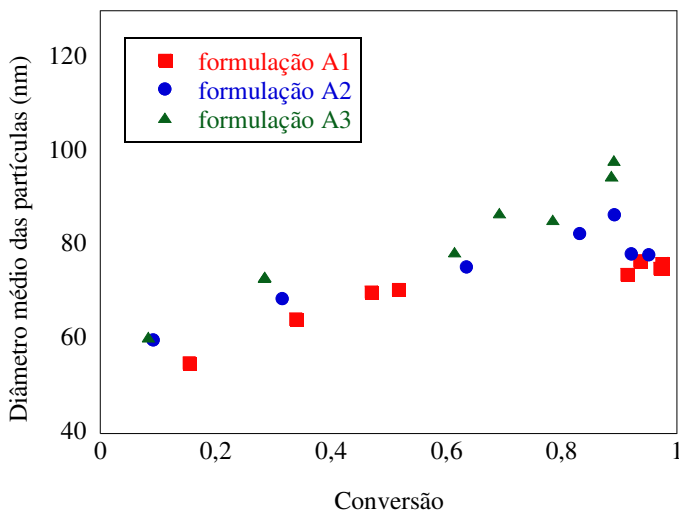


Figura 4.19 – Evolução do diâmetro médio das partículas durante polimerizações em emulsão de MMA em micro-ondas, com ciclos de aquecimento e resfriamento, utilizando as formulações A1, A2 e A3, com potência de 1400W.

Tabela 4.10 – Conversão (X), diâmetro médio das partículas (D_p) e número de partículas por litro de látex (N_p), para polimerizações de MMA em micro-ondas, com ciclos de aquecimento e resfriamento

<i>Formulação / Potência</i>	X	D_p (nm)	N_p (/L látex)
A1 / 1400W	0,97	76	$6,7 \times 10^{17}$
A2 / 1400W	0,95	78	$6,0 \times 10^{17}$
A3 / 1400W	0,89	98	$2,9 \times 10^{17}$

A morfologia das partículas poliméricas obtidas com as três metodologias de aquecimento estudadas – convencional, micro-ondas a temperatura constante e micro-ondas com ciclos – foi analisada por microscopia eletrônica de transmissão (MET), para avaliação de eventual diferença entre os produtos obtidos em cada método. A Figura 4.20 apresenta as imagens obtidas das partículas formadas nas reações de polimerização em emulsão de MMA utilizando a formulação A2 (0,017% de KPS). As imagens apresentam magnificação de 100.000 vezes.

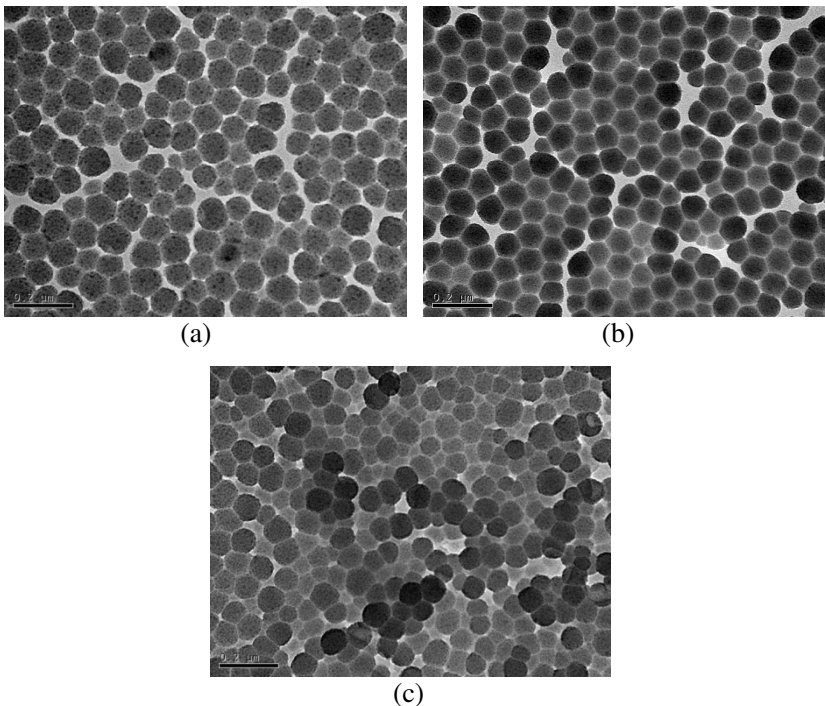


Figura 4.20 – Imagens de MET das partículas de PMMA obtidas em reações de polimerização em emulsão utilizando a formulação A2 (0,017% de KPS): (a) aquecimento convencional (b) aquecimento micro-ondas com temperatura constante (c) aquecimento micro-ondas com método de ciclos (1400W).

Observa-se na Figura 4.20 que as partículas poliméricas obtidas com os três métodos de aquecimento são esféricas e uniformes, apresentando nas três amostras morfologia bastante parecida. As distribuições de tamanho de partícula, obtidas a partir das imagens de MET (mediu-se o tamanho de aproximadamente 300 partículas para cada reação), são apresentadas nas Figuras 4.21 a 4.23, para polimerizações conduzidas com aquecimento convencional, aquecimento micro-ondas com temperatura constante e aquecimento micro-ondas com método de ciclos. As distribuições se apresentaram bem monodispersas nos três casos, com índices de polidispersão (*PDI*) bastante baixos. Os diâmetros médios numéricos (Dp_n) e volumétricos (Dp_v) obtidos assemelharam-se aos diâmetros médios determinados por

Dispersão Dinâmica da Luz (DLS) (apresentados nas Tabelas 4.9 e 4.10)

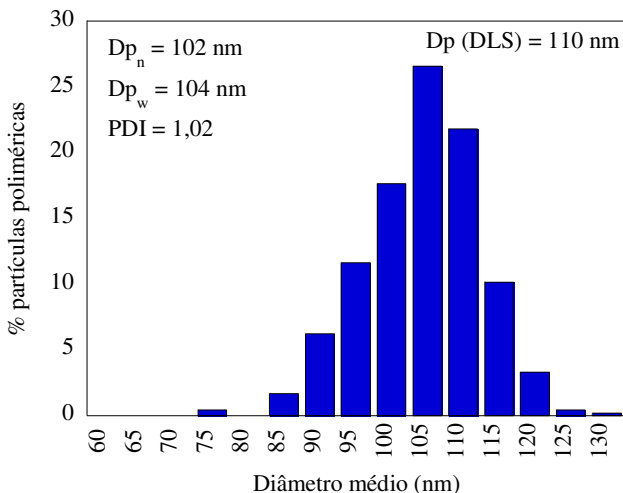


Figura 4.21 – Distribuição do tamanho de partícula do PMMA obtido em reações de polimerização em emulsão com aquecimento convencional, utilizando a formulação A2 (0,017% de KPS).

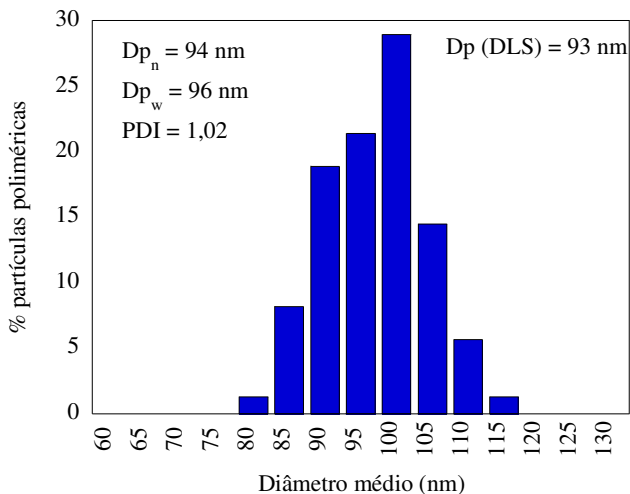


Figura 4.22 – Distribuição do tamanho de partícula do PMMA obtido em reações de polimerização em emulsão com aquecimento micro-ondas, utilizando a formulação A2 (0,017% de KPS).

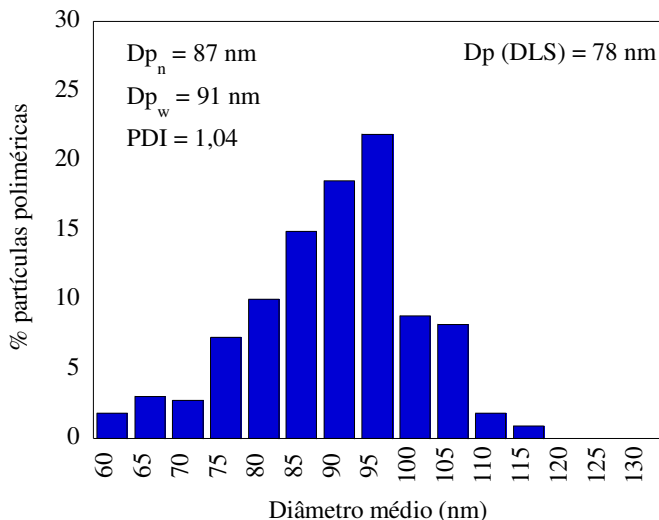


Figura 4.23 – Distribuição do tamanho de partícula do PMMA obtido em reações de polimerização em emulsão em micro-ondas, com ciclos de aquecimento e resfriamento, utilizando a formulação A2 (0,017% de KPS), com potência de 1400 W.

Para avaliar o efeito da potência sobre a conversão obtida em reações de polimerização conduzidas com o método de ciclos de aquecimento e resfriamento, foram estudados três níveis distintos de potência: 500, 1000 e 1400W. Os resultados de conversão obtidos são apresentados na Figura 4.24, em função da energia total aplicada. Cabe ressaltar que o aumento da energia resulta do incremento no número de ciclos. Observou-se que o nível de potência aplicado não interferiu na conversão de MMA. Este resultado concorda com o encontrado para o estudo da decomposição do iniciador, apresentado no *Capítulo 3*, em que a reação foi afetada apenas pela energia total suprida ao sistema, independente da potência aplicada.

A Figura 4.25 apresenta a evolução do diâmetro médio das partículas poliméricas obtidas nas reações de polimerização com os três níveis de potência: 500, 1000 e 1400W. Não foi observada influência do nível de potência aplicada sobre o tamanho das partículas.

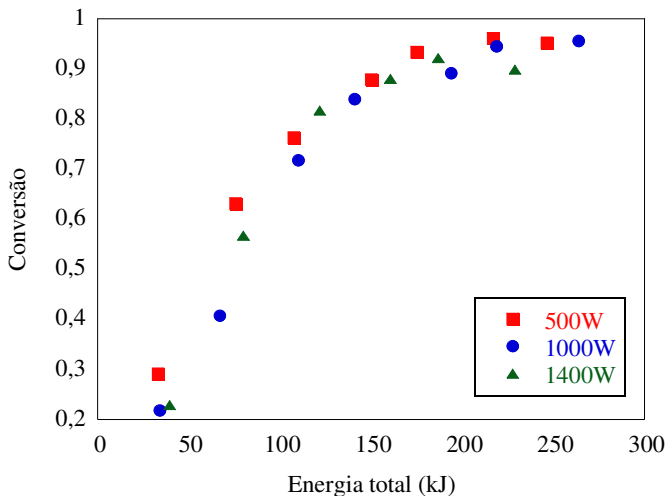


Figura 4.24 – Evolução da conversão durante polymerizações em emulsão de MMA com ciclos de aquecimento e resfriamento, com potência de 500, 1000 e 1400W, utilizando a formulação A2 (0,017% de KPS).

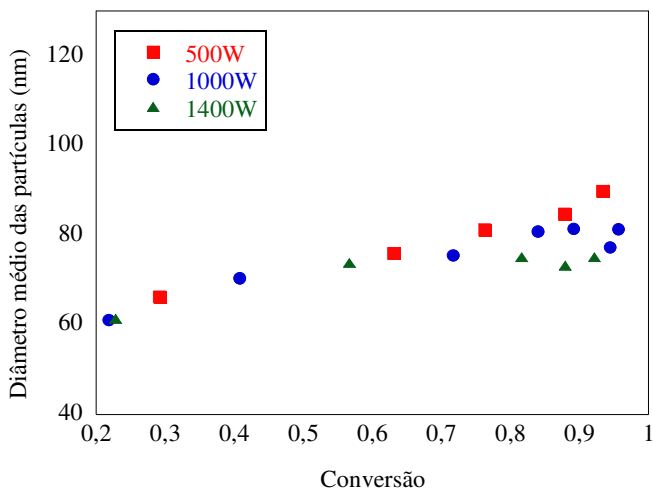


Figura 4.25 – Evolução do diâmetro médio das partículas durante polymerizações em emulsão de MMA com ciclos de aquecimento e resfriamento, com potência de 500, 1000 e 1400W, utilizando a formulação A2 (0,017% de KPS).

Apesar de não alterar significativamente a conversão e o tamanho das partículas, o aumento da potência aplicada implica em menores tempos de irradiação micro-ondas, como mostrado na Tabela 4.11.

Tabela 4.11 – Tempo médio de irradiação micro-ondas aplicado em cada ciclo de aquecimento, para três níveis de potência: 500, 1000 e 1400W, em reações de polimerização de MMA com a formulação A2

<i>Potência (W)</i>	<i>Tempo médio de irradiação micro-ondas em cada ciclo (s)</i>
500	72
1000	37
1400	28

A Figura 4.26 apresenta a energia total aplicada ao sistema em função do tempo de irradiação micro-ondas, para as reações com potência constante de 500, 1000 e 1400W, e para a reação a temperatura constante de 80°C. Observou-se grande redução do tempo de irradiação necessário para aplicar uma mesma quantidade de energia e, conseqüentemente, obter a mesma conversão, aumentando a potência de 500 para 1400W. Na reação conduzida em micro-ondas a temperatura constante (80°C), é evidente a pequena quantidade de energia aplicada, sendo necessário maior tempo de irradiação para completar a reação.

Além das diferenças cinéticas pesquisadas para reações conduzidas com os diferentes modos de aquecimento, estudou-se a variação das massas moleculares do polímero PMMA obtido em cada método. As Figuras 4.27 a 4.29 apresentam a evolução da distribuição da massa molecular durante as reações de polimerização, aquecidas convencionalmente, com micro-ondas a temperatura constante e com o método de ciclos.

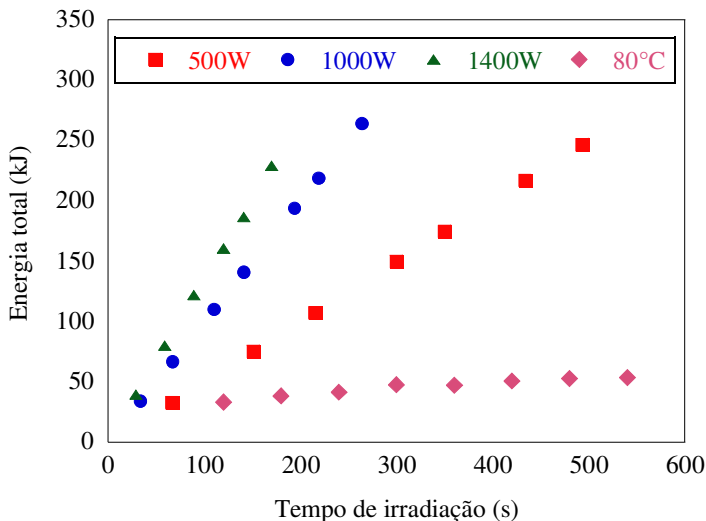


Figura 4.26 – Energia total aplicada em função do tempo de irradiação, para reações de polimerização de MMA com aquecimento micro-ondas com temperatura constante (80°C) e com potência constante (500, 1000 e 1400W), utilizando a formulação A2 (0,017% de KPS).

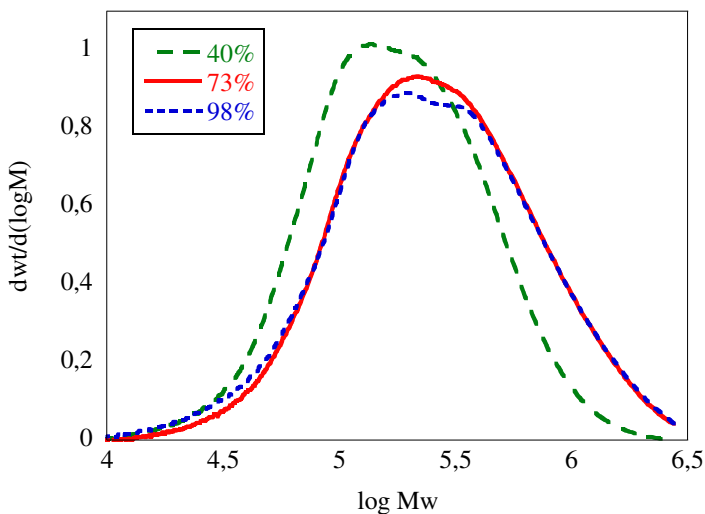


Figura 4.27 – Evolução da distribuição da massa molecular durante polimerização em emulsão de MMA com aquecimento convencional, utilizando a formulação A1 (0,080% de KPS).

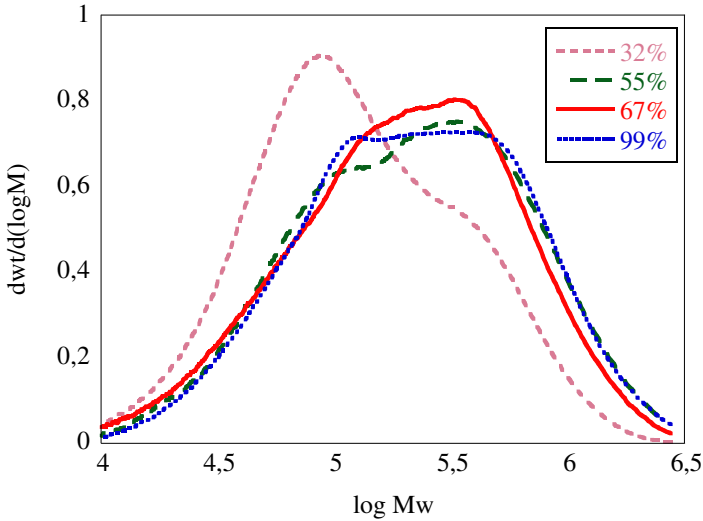


Figura 4.28 – Evolução da distribuição da massa molecular durante polimerização em emulsão de MMA com aquecimento micro-ondas, utilizando a formulação A1 (0,080% de KPS).

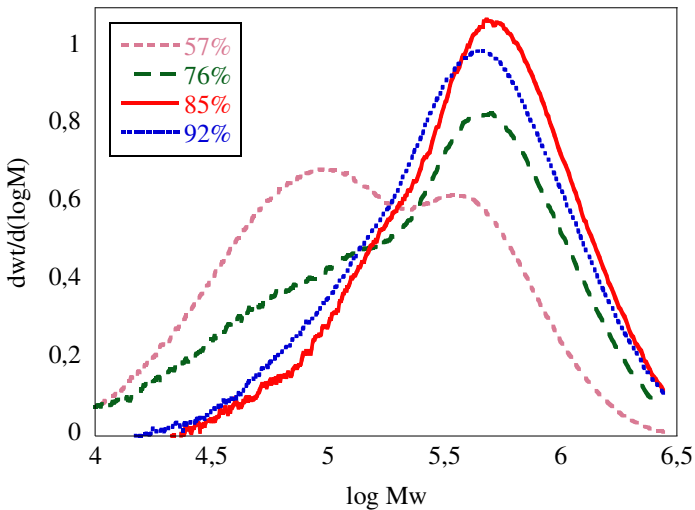


Figura 4.29 – Evolução da distribuição da massa molecular durante polimerização em emulsão de MMA em micro-ondas, com ciclos de aquecimento e resfriamento, utilizando a formulação A1 (0,080% de KPS), com potência de 1400W.

Observou-se o aumento das massas moleculares com a conversão para as três reações estudadas, indicando a presença de efeito gel nas polimerizações em emulsão de MMA. O efeito gel, decorrente do aumento da viscosidade das partículas, diminui a mobilidade das cadeias vivas provocando queda na taxa de terminação, que por sua vez leva a um aumento da taxa de reação, auto-aceleração, e favorece o crescimento das cadeias, resultando em um aumento da massa molecular.

Nas reações conduzidas com ciclos de aquecimento e resfriamento, em micro-ondas, a variação da distribuição de massa molecular ao longo da reação é mais acentuada. Na Figura 4.29 é nítida a distribuição bimodal para conversão de 57%, mostrando o crescimento da massa molecular das cadeias. Este efeito pode ser resultado do efeito gel ou das variações nas temperaturas utilizadas no método de ciclos. Neste método, as amostras são sucessivamente aquecidas, de temperatura ambiente até 80°C, e resfriadas. Assim, a polimerização ocorre na faixa de temperatura de aproximadamente 50-80°C, diferindo das reações conduzidas a temperatura constante de 80°C. Sabe-se que a temperatura do meio reacional apresenta uma relação inversamente proporcional à massa molecular. Então, trabalhando-se nesta faixa de temperatura inferior é possível obter maiores massas moleculares.

A Figura 4.30 apresenta a evolução da massa molecular média numérica (M_n) e da massa molecular média ponderal (M_w) dos polímeros PMMA obtidos nas reações conduzidas com aquecimento convencional e micro-ondas a temperatura constante, e nas reações em micro-ondas com o método de ciclos de aquecimento e resfriamento, utilizando a formulação A1. A Figura 4.31 apresenta as distribuições de massa molecular das amostras finais das reações de polimerização conduzidas com os três modos de aquecimento.

As massas moleculares médias obtidas nas reações conduzidas em micro-ondas a temperatura constante foram similares às obtidas nas reações sob aquecimento convencional, apesar da acentuada diferença de velocidade destas reações. Estes resultados divergem dos apresentados por Sierra, Palacios e Vivaldo-Lima (2006), em que foram obtidas maiores massas moleculares quando utilizado micro-ondas, em comparação ao aquecimento convencional. Estes autores sugerem também que as micro-ondas promovem o aumento das massas moleculares durante as reações de polimerização, enquanto que, sob aquecimento convencional, as massas moleculares permanecem praticamente constantes ao longo da reação.

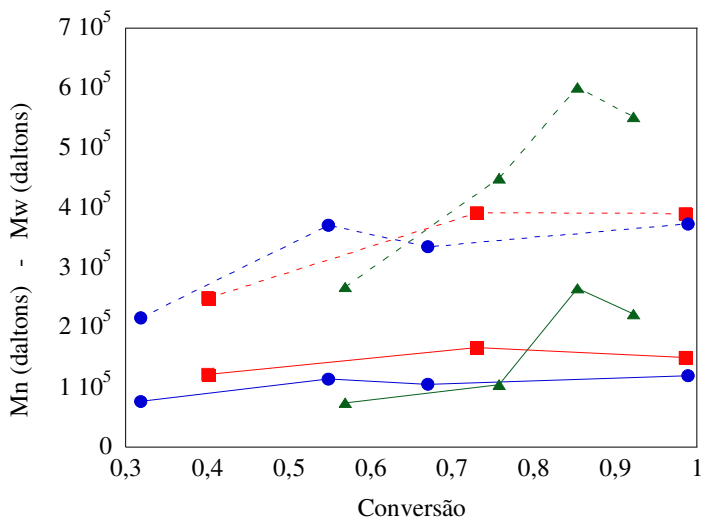


Figura 4.30 – Evolução da massa molecular média numérica (Mn) e ponderal (Mw) dos polímeros obtidos nas reações de polimerização em emulsão de MMA utilizando a formulação A1 (0,080% de KPS): (■) aquecimento convencional (●) aquecimento micro-ondas com temperatura constante (▲) aquecimento micro-ondas com método de ciclos (1400W).

Nas reações com método de ciclos, por outro lado, obtiveram-se massas moleculares médias maiores que as obtidas em reações com temperatura constante. Observa-se também na Figura 4.31 que a distribuição da massa molecular foi mais estreita nas polimerizações com método de ciclos, sugerindo a diminuição do índice de polidispersão.

Este aumento nas massas moleculares médias pode ser resultado de algum efeito específico da irradiação micro-ondas de alta potência, promovendo o aumento do efeito gel e a auto-aceleração da reação. No entanto, este efeito pode ter ocorrido também devido às menores temperaturas utilizadas, uma vez que no método de ciclos as reações ocorreram na faixa de aproximadamente 50-80°C e no método a temperatura constante as polimerizações foram conduzidas somente a 80°C.

Zhu *et al.* (2003a, b) obteve aumento das massas moleculares médias de PMMA e PSTY utilizando irradiação micro-ondas de alta potência, concordando com os resultados apresentados neste trabalho.

Este efeito foi atribuído ao efeito gel ocasionado pela irradiação de alta potência aplicada (20-60 kW).

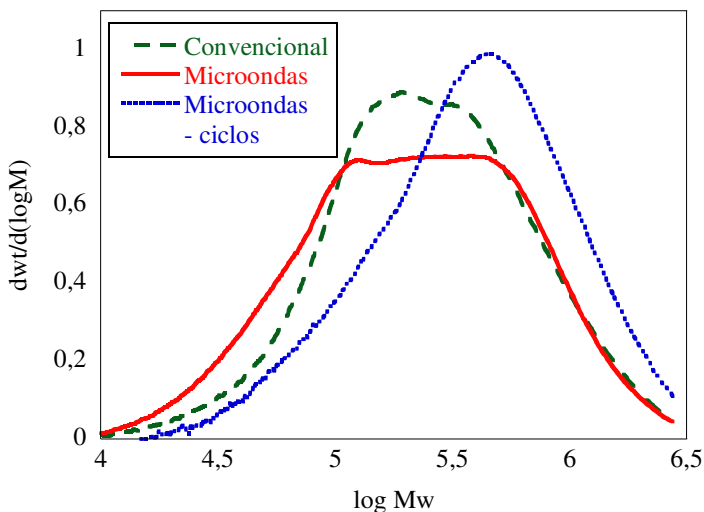


Figura 4.31 – Distribuição da massa molecular dos polímeros obtidos nas reações de polimerização em emulsão de MMA com aquecimento convencional, aquecimento micro-ondas com temperatura constante e aquecimento micro-ondas com método de ciclos (1400W), utilizando a formulação A1 (0,080% de KPS).

4.3.3 EFEITO DO AQUECIMENTO MICRO-ONDAS SOBRE REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO DE STY UTILIZANDO INICIADOR E EMULSIFICANTE ANIÔNICOS

Nas reações de polimerização em emulsão do estireno obtiveram-se maiores conversões quando utilizado aquecimento micro-ondas, em comparação ao aquecimento convencional, para as duas formulações estudadas (B1, B2), conforme apresentado nas Figuras 4.32 a 4.34. Este mesmo comportamento já havia sido observado para as polimerizações de MMA, conforme apresentado no *item 4.3.2*.

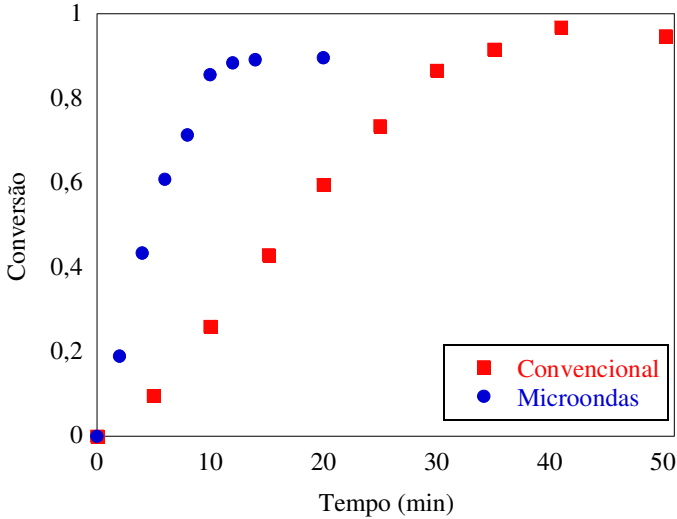


Figura 4.32 – Evolução da conversão durante polimerizações em emulsão de STY com aquecimento convencional e micro-ondas, utilizando a formulação B1 (0,034% de KPS) a temperatura de 80°C.

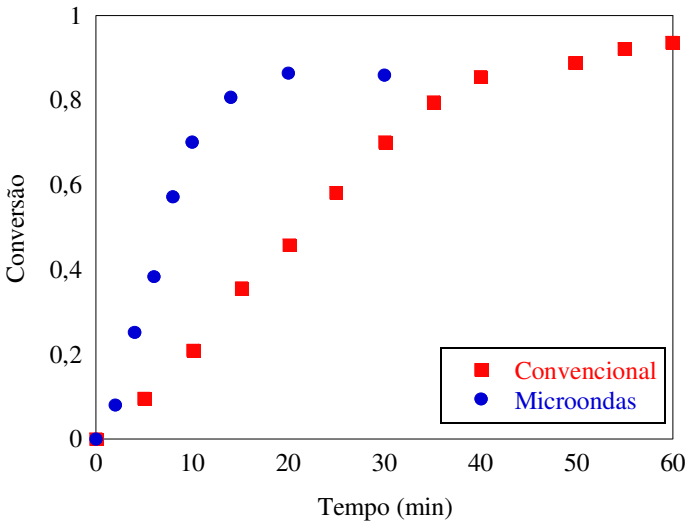


Figura 4.33 – Evolução da conversão durante polimerizações em emulsão de STY com aquecimento convencional e micro-ondas, utilizando a formulação B2 (0,017% de KPS) a temperatura de 80°C.

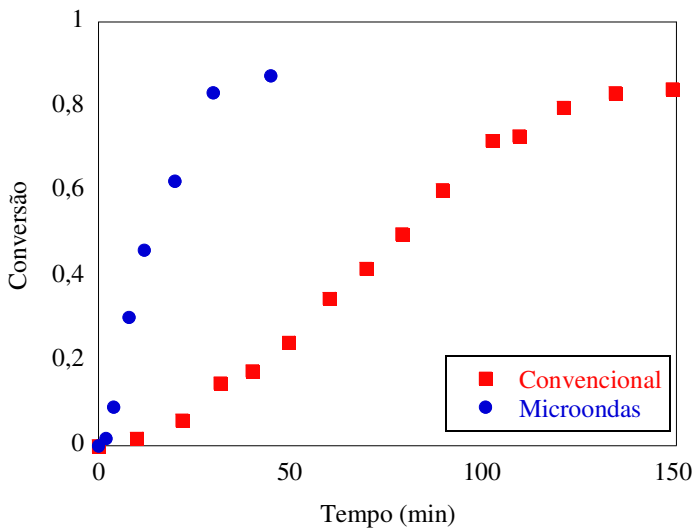


Figura 4.34 – Evolução da conversão durante polimerizações em emulsão de STY com aquecimento convencional e micro-ondas, utilizando a formulação B2 (0,017% de KPS) a temperatura de 70°C.

Conforme os resultados apresentados na Figura 4.32, na reação de polimerização de STY com 0,034% de KPS, a 80°C, houve uma redução de 33 para 14 minutos no tempo de reação necessário para atingir 90% de conversão, quando utilizado micro-ondas em substituição ao aquecimento convencional. Na reação com concentração de iniciador de 0,017% a 80°C (Figura 4.33), sob irradiação micro-ondas, atingiu-se 91% de conversão em 20 minutos, enquanto sob aquecimento convencional foi necessário o dobro do tempo para alcançar a mesma conversão. Nos experimentos conduzidos a 70°C (Figura 4.34), observou-se que o tempo de reação para alcançar 87% de conversão foi de 180 minutos quando usado aquecimento convencional, e apenas 45 minutos quando usado micro-ondas.

Considerando as condições avaliadas, observou-se uma redução de 50 a 75% do tempo de reação para polimerização em emulsão de STY, ao substituir-se o aquecimento convencional pela irradiação micro-ondas. Obteve-se, portanto, um considerável aumento da taxa de reação do STY sob ação das micro-ondas. Este aumento pode ser observado nas Figuras 4.35 a 4.37, que mostram a evolução da taxa de reação para polimerizações com aquecimento convencional e micro-ondas.

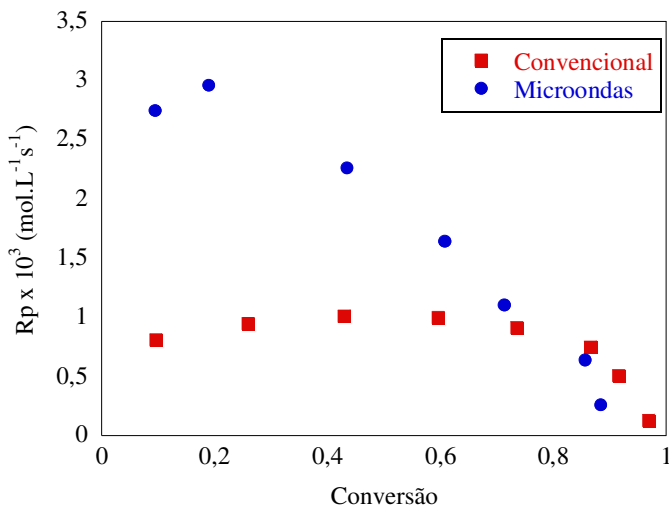


Figura 4.35 – Evolução da taxa de reação durante polymerizações em emulsão de STY com aquecimento convencional e micro-ondas, utilizando a formulação B1 (0,034% de KPS) a temperatura de 80°C.

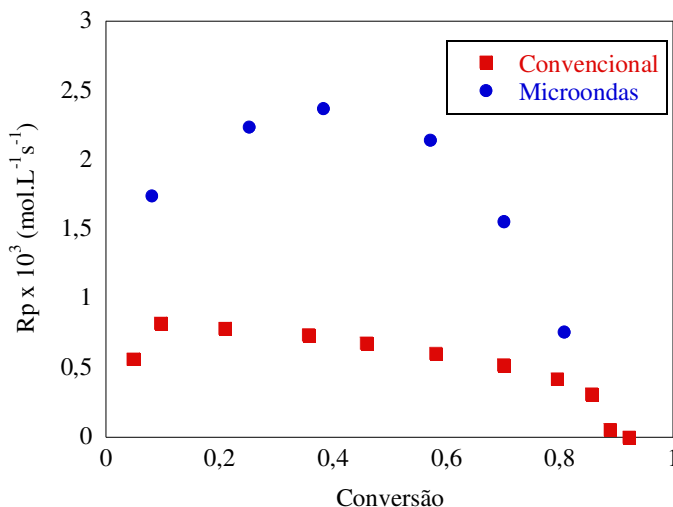


Figura 4.36 – Evolução da taxa de reação durante polymerizações em emulsão de STY com aquecimento convencional e micro-ondas, utilizando a formulação B2 (0,017% de KPS) a temperatura de 80°C.

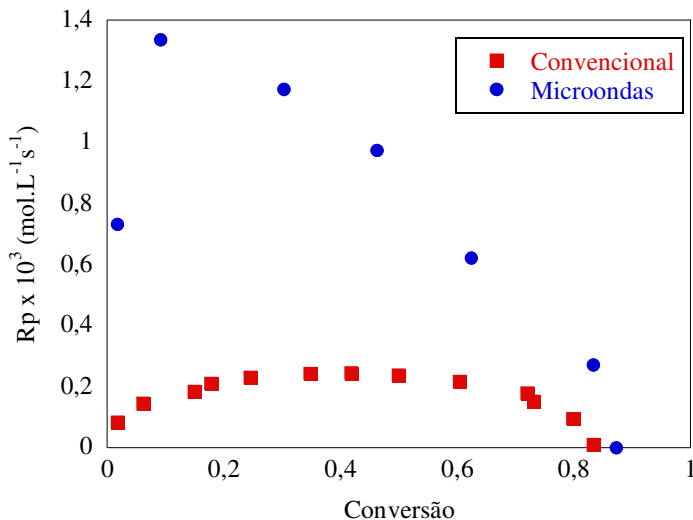


Figura 4.37 – Evolução da taxa de reação durante polymerizações em emulsão de STY com aquecimento convencional e micro-ondas, utilizando a formulação B2 (0,017% de KPS) a temperatura de 70°C.

Zhu *et al.* (2003a) também observaram aceleração das reações de polymerização em emulsão de estireno utilizando irradiação micro-ondas, e encontraram taxas 38 e 129% maiores que aquelas para aquecimento convencional. A aceleração observada foi atribuída ao aumento da taxa de decomposição do iniciador, uma vez que partículas poliméricas menores foram produzidas em micro-ondas.

As Figuras 4.38 a 4.40 mostram a evolução do diâmetro médio das partículas poliméricas em reações de polymerização de STY com micro-ondas (temperatura constante) ou aquecimento convencional. Nas reações com micro-ondas as partículas obtidas foram menores que nas reações com aquecimento convencional. Este resultado concorda com os efeitos observados nas reações de MMA, em que ocorreu formação de partículas em maior número e, conseqüentemente, menores, quando utilizado irradiação micro-ondas.

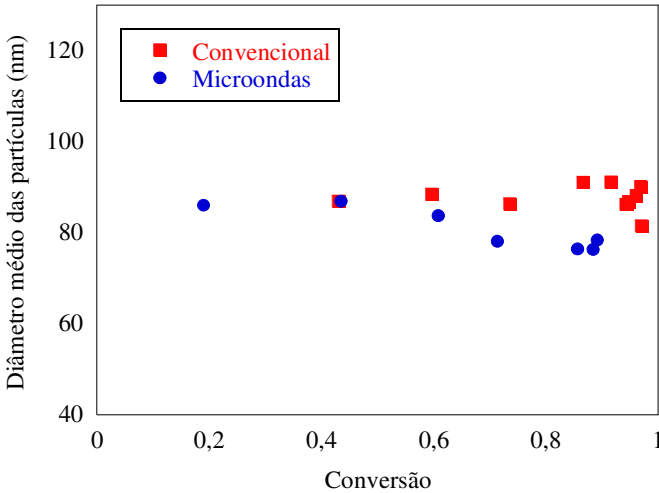


Figura 4.38 – Evolução do diâmetro médio das partículas durante polymerizações em emulsão de STY com aquecimento micro-ondas e convencional, utilizando a formulação B1 (0,034% de KPS) a temperatura de 80°C.

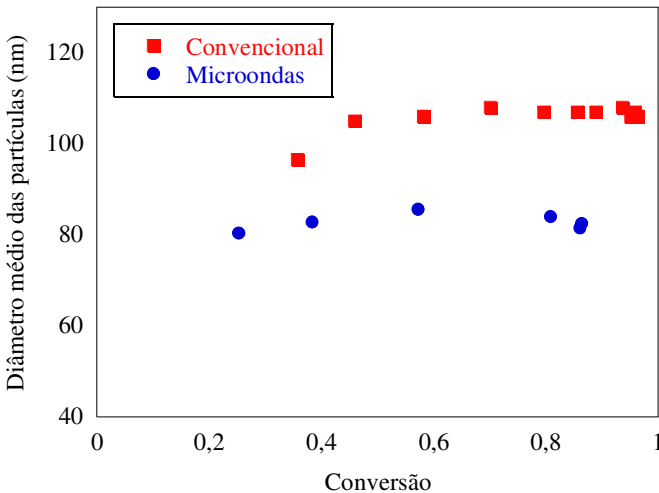


Figura 4.39 – Evolução do diâmetro médio das partículas durante polymerizações em emulsão de STY com aquecimento micro-ondas e convencional, utilizando a formulação B2 (0,017% de KPS) a temperatura de 80°C.

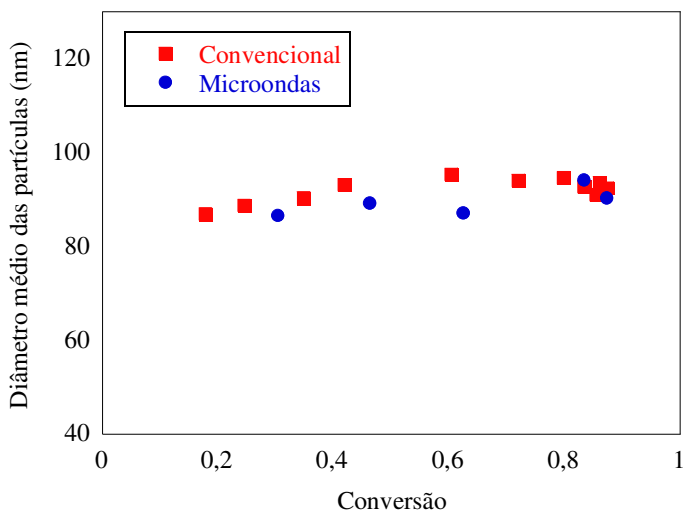


Figura 4.40 – Evolução do diâmetro médio das partículas durante polimerizações em emulsão de STY com aquecimento micro-ondas e convencional, utilizando a formulação B2 (0,017% de KPS) a temperatura de 70°C.

A Tabela 4.12 apresenta os diâmetros médios finais e o número de partículas poliméricas obtidas por aquecimento convencional e micro-ondas nas polimerizações de STY. O número de partículas poliméricas por litro de látex, calculado em função da conversão gravimétrica e do diâmetro médio das partículas, foi maior nas reações conduzidas sob aquecimento micro-ondas.

Tabela 4.12 – Conversão (X), diâmetro médio das partículas (D_p) e número de partículas por litro de látex (N_p), para polimerizações de STY com aquecimento convencional e micro-ondas

<i>Formulação</i>	<i>Aquecimento convencional</i>			<i>Micro-ondas</i>		
	X	D_p (nm)	N_p (/L látex)	X	D_p (nm)	N_p (/L látex)
B1	0,97	91	$4,3 \times 10^{17}$	0,90	78	$6,2 \times 10^{17}$
B2 (80°C)	0,96	107	$2,6 \times 10^{17}$	0,91	82	$5,3 \times 10^{17}$
B2 (70°C)	0,87	93	$3,6 \times 10^{17}$	0,87	90	$3,9 \times 10^{17}$

A Figura 4.41 apresenta a conversão de STY obtida para as reações conduzidas com ciclos de aquecimento e resfriamento, aplicando-se pulsos de irradiação micro-ondas de alta potência (1400W), para as formulações B1 e B2. Atingiu-se 74% de conversão após aplicação de 6 ciclos (6 pulsos de 24s de irradiação micro-ondas a 1400W) nas duas reações. Comparando com as polimerizações conduzidas em micro-ondas a temperatura constante de 80°C (Figuras 4.32 e 4.33), em que foram necessários mais de 10 minutos de irradiação para alcançar conversão semelhante, tem-se grande redução do tempo de irradiação micro-ondas no método de ciclos. Entretanto, a conversão final obtida neste método foi baixa, indicando ser um método pouco eficiente para a polimerização do STY.

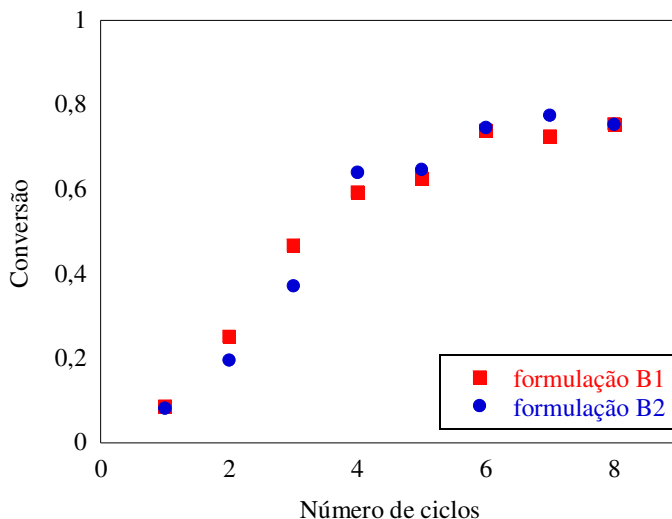


Figura 4.41 – Evolução da conversão durante polimerizações em emulsão de STY com ciclos de aquecimento e resfriamento, com potência de 1400W, utilizando as formulações B1 (0,034% de KPS) e B2 (0,017% de KPS).

A Figura 4.42 apresenta a evolução do diâmetro médio das partículas nas reações de polimerização de STY usando ciclos de aquecimento e resfriamento, para as formulações B1 e B2, com potência de 1400W. O número de partículas e o diâmetro médio das partículas de PSTY obtidas pelo método de ciclos estão apresentados na Tabela 4.13. Observa-se que o diâmetro médio foi menor para as duas reações conduzidas com método de ciclos, em comparação às reações a

temperatura constante, com aquecimento convencional e com micro-ondas.

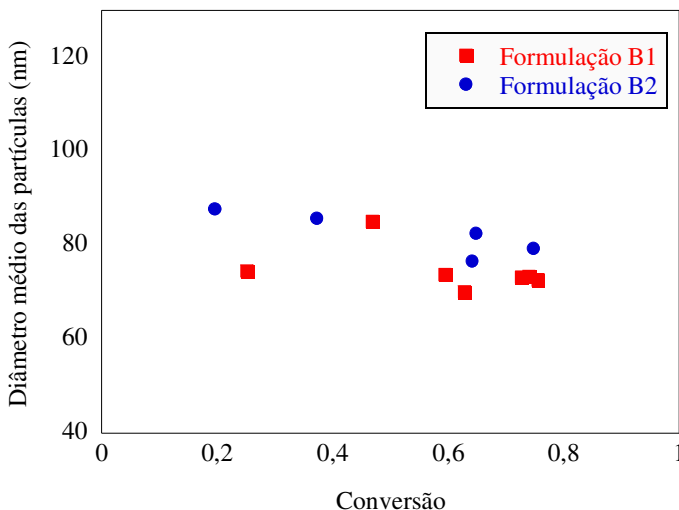


Figura 4.42 – Evolução do diâmetro médio das partículas durante polimerizações em emulsão de STY em micro-ondas, com ciclos de aquecimento e resfriamento, utilizando as formulações B1 (0,034% de KPS) e B2 (0,017% de KPS), com potência de 1400W.

Tabela 4.13 – Conversão (X), diâmetro médio das partículas (Dp) e número de partículas por litro de látex (Np), para polimerizações de STY em micro-ondas, com ciclos de aquecimento e resfriamento

<i>Formulação / Potência</i>	<i>X</i>	<i>Dp (nm)</i>	<i>Np (/L látex)</i>
B1 / 1400W	0,75	73	$6,4 \times 10^{17}$
B2 / 1400W	0,77	80	$5,0 \times 10^{17}$

4.3.4 EFEITO DO AQUECIMENTO MICRO-ONDAS SOBRE REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO DO BUÁ UTILIZANDO INICIADOR E EMULSIFICANTE ANIÔNICOS

As conversões obtidas para as reações de polimerização em emulsão do acrilato de butila a 70°C, com aquecimento convencional e micro-ondas, são apresentadas nas Figuras 4.43 e 4.44, para as formulações C1 e C2.

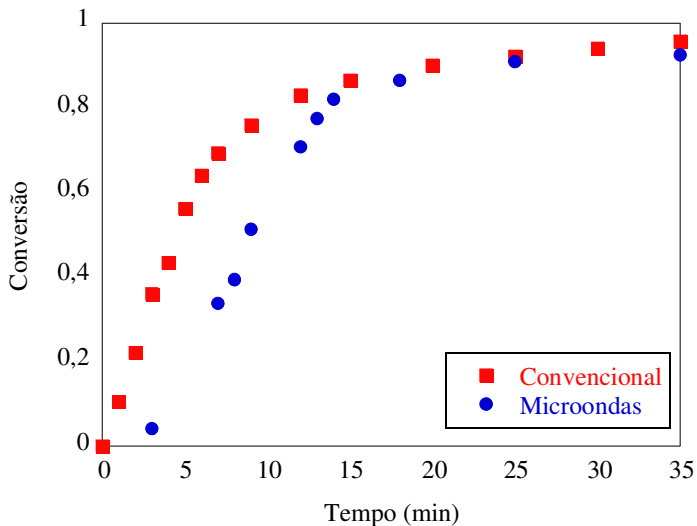


Figura 4.43 – Evolução da conversão durante polimerizações em emulsão de BuA com aquecimento convencional e micro-ondas, utilizando a formulação C1 (0,020% de KPS).

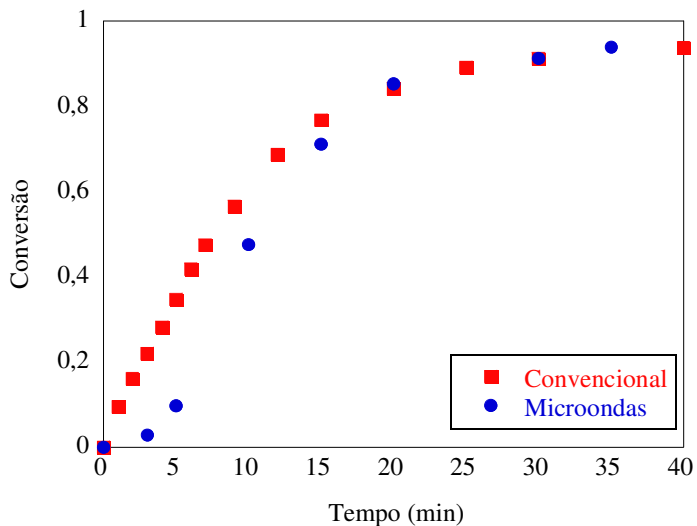


Figura 4.44 – Evolução da conversão durante polimerizações em emulsão de BuA com aquecimento convencional e micro-ondas, utilizando a formulação C2 (0,010% de KPS).

Nas polimerizações em emulsão de BuA, em desacordo com as reações de MMA e STY, o aquecimento micro-ondas diminuiu as taxas de reação iniciais, resultando em reações mais lentas que as obtidas com aquecimento convencional. Este efeito foi observado para as duas formulações C1 e C2, porém somente para os tempos iniciais das reações. Observa-se na Figura 4.43 que, apesar da diferença nas velocidades iniciais das reações, atingiu-se 91% de conversão em 25 minutos de reação para ambos os métodos de aquecimento. Nas reações com menor concentração de iniciador (Figura 4.44), o tempo total de reação também não divergiu entre os dois métodos, sendo necessários 30 minutos de reação sob aquecimento convencional ou micro-ondas para obter-se 92% de conversão.

As evoluções da conversão das polimerizações de BuA convencionais (Figuras 4.43 e 4.44) apresentam um perfil diferente das evoluções da conversão de reações de MMA e STY, com uma supressão do intervalo 1, devido as altas taxas de reação iniciais. Este comportamento foi observado em outros estudos (CAPEK, 1994; DUBÉ; PENLIDIS, 1995) de homopolimerização em emulsão de BuA com altas concentrações de iniciador, sob aquecimento convencional.

As evoluções das taxas de reação, apresentadas nas Figuras 4.45 e 4.46, para as formulações C1 e C2 respectivamente, mostram esta diferença nas polimerizações de BuA. No início das reações têm-se maiores taxas de reação quando utilizado o aquecimento convencional. No decorrer das reações, as taxas de reação em micro-ondas alcançam as taxas das reações convencionais.

A Figura 4.47 apresenta a evolução da conversão nas reações de polimerização de BuA conduzidas com agente de transferência de cadeia (ATC), utilizando a formulação C2*. Observa-se que, utilizando ATC, obtiveram-se maiores conversões quando utilizado aquecimento micro-ondas, em comparação com o convencional, em contradição aos resultados obtidos para as reações sem ATC, em que sob micro-ondas ocorreu redução da taxa de reação inicial. Para alcançar 88% de conversão, foram necessários 40 minutos de aquecimento convencional, ou apenas 12 minutos de aquecimento micro-ondas. As evoluções das taxas de reação, das polimerizações de BuA utilizando ATC, sob aquecimento convencional e micro-ondas, são apresentadas na Figura 4.48. O aumento da taxa de reação no ensaio em reator micro-ondas na presença de ATC, em comparação com a reação sem ATC, pode ser devido à redução das reações de transferência de cadeia para polímero intra e intermoleculares que, por sua vez, levam a uma redução da constante cinética de propagação efetiva (PLESSIS *et al.*, 2000).

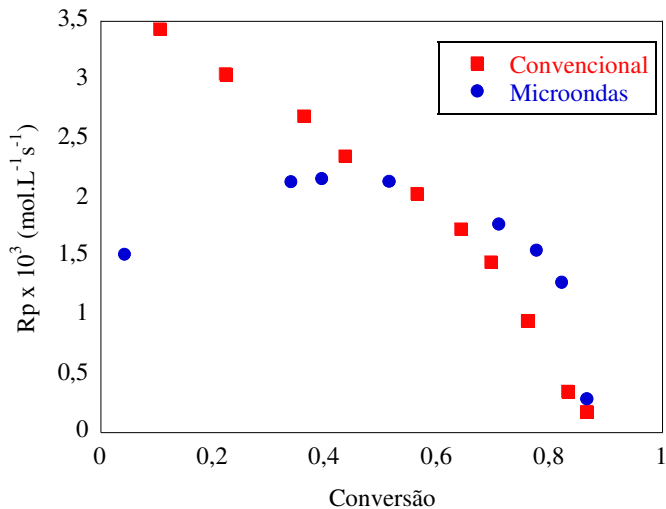


Figura 4.45 – Evolução da taxa de reação durante polymerizações em emulsão de BuA com aquecimento convencional e micro-ondas, utilizando a formulação C1 (0,020% de KPS).

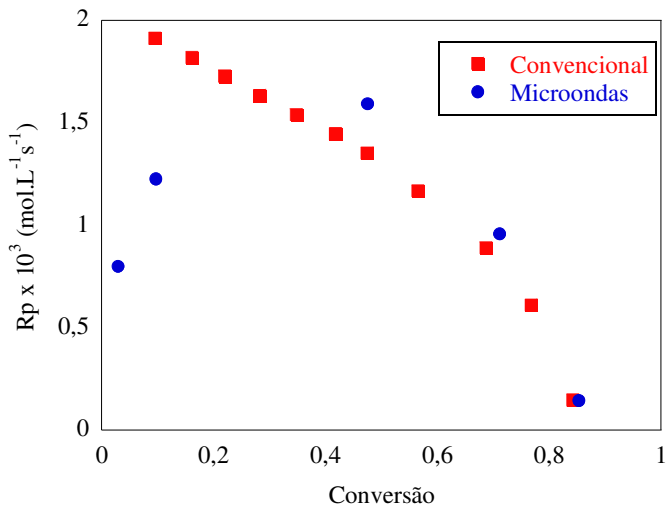


Figura 4.46 – Evolução da taxa de reação durante polymerizações em emulsão de BuA com aquecimento convencional e micro-ondas, utilizando a formulação C2 (0,010% de KPS).

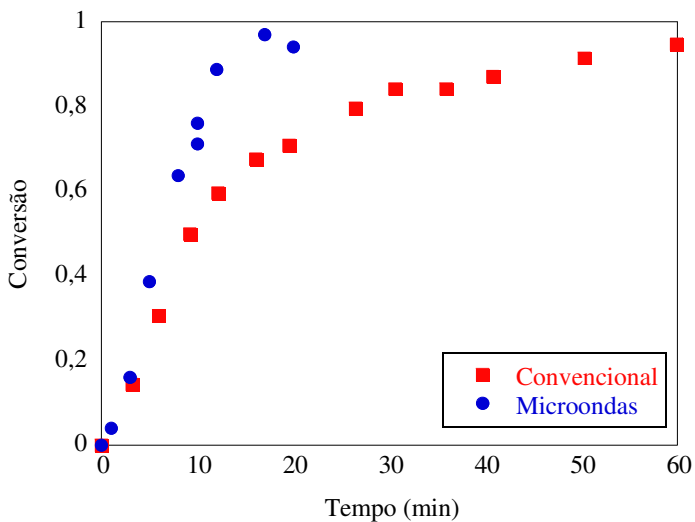


Figura 4.47 – Evolução da conversão durante polimerizações em emulsão de BuA com aquecimento convencional e micro-ondas, utilizando a formulação C2* (0,010% de KPS, com ATC).

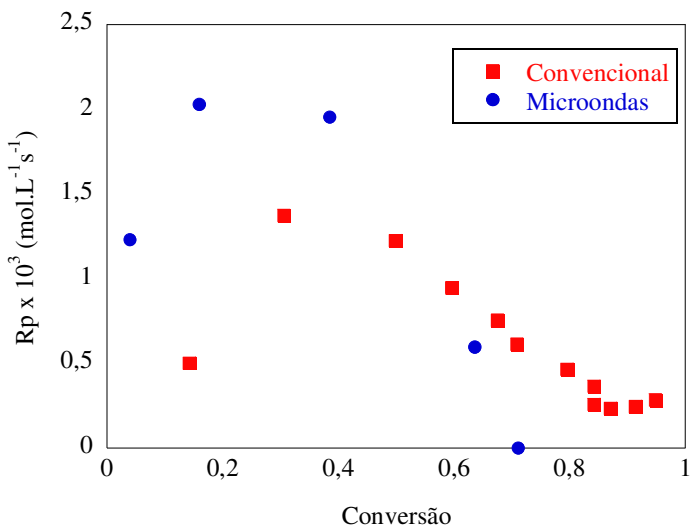


Figura 4.48 – Evolução da taxa de reação durante polimerizações em emulsão de BuA com aquecimento convencional e micro-ondas, utilizando a formulação C2* (0,010% de KPS, com ATC).

A evolução dos diâmetros médios das partículas poliméricas, obtidas sob aquecimento convencional e micro-ondas, para polymerizações de BuA sem ATC, está apresentada nas Figuras 4.49 e 4.50. As partículas poliméricas dos experimentos com micro-ondas foram cerca de 10 nm menores que as partículas obtidas com aquecimento convencional. A Figura 4.51 apresenta a evolução dos diâmetros médios das partículas poliméricas nas polymerizações de BuA com ATC, obtidas sob aquecimento convencional e micro-ondas. Nas reações de polymerização de BuA com ATC, observou-se redução de aproximadamente 20 nm quando utilizado aquecimento micro-ondas, em comparação ao aquecimento convencional. Esta diminuição no tamanho das partículas pode estar relacionada ao aumento da taxa de decomposição do iniciador sob irradiação micro-ondas.

Não foram encontrados na literatura trabalhos reportando a polymerização em emulsão de acrilato de butila em micro-ondas. He, Pan e Lu (2001) conduziram trabalho semelhante utilizando o monômero metacrilato de butila e o iniciador KPS, e encontraram redução de aproximadamente 10 nm no diâmetro das partículas formadas em micro-ondas.

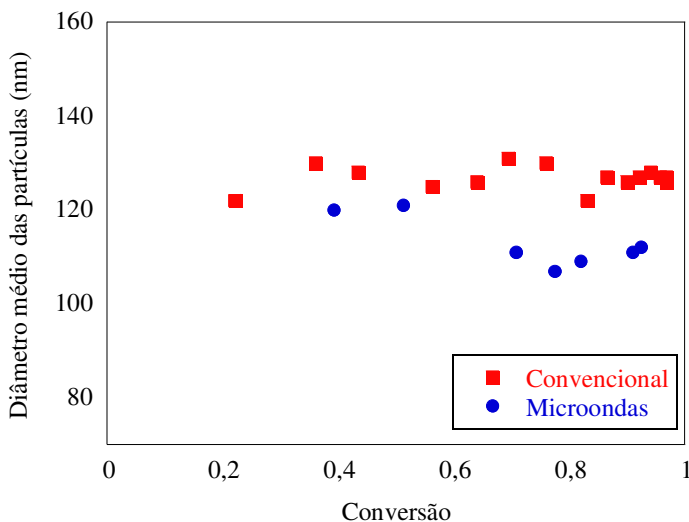


Figura 4.49 – Evolução do diâmetro médio das partículas durante polymerizações em emulsão de BuA com aquecimento micro-ondas e convencional, utilizando a formulação C1 (0,020% de KPS) .

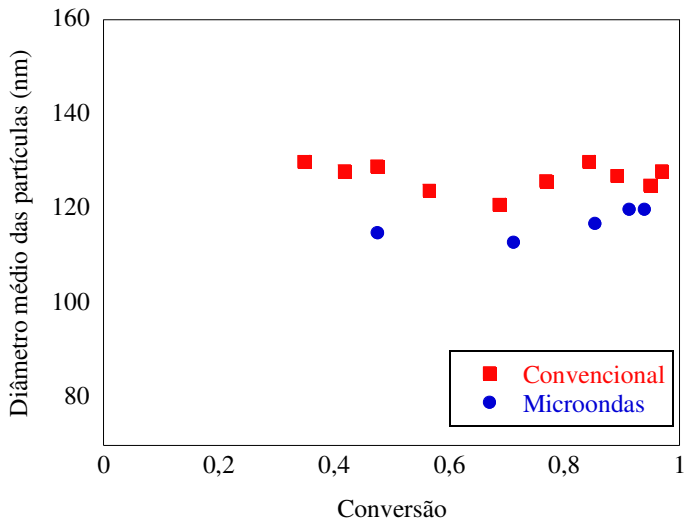


Figura 4.50 – Evolução do diâmetro médio das partículas durante polimerizações em emulsão de BuA com aquecimento micro-ondas e convencional, utilizando a formulação C2 (0,010% de KPS) .

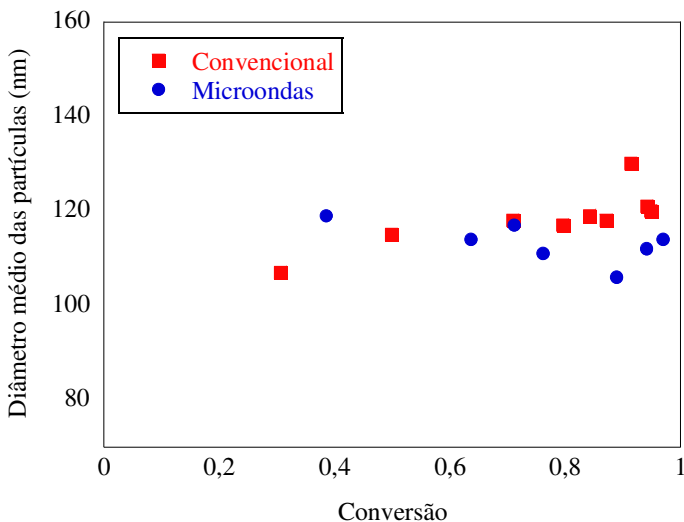


Figura 4.51 – Evolução do diâmetro médio das partículas durante polimerizações em emulsão de BuA com aquecimento micro-ondas e convencional, utilizando a formulação C2* (0,010% de KPS, com ATC)

O número de partículas poliméricas, por litro de látex, formadas ao final das reações sob aquecimento convencional e micro-ondas está apresentado na Tabela 4.14. Formou-se maior número de partículas quando utilizado aquecimento micro-ondas. Para a formulação C2, com menor quantidade de iniciador, o número de partículas poliméricas foi parecido para os dois modos de aquecimento, em virtude das pequenas diferenças de diâmetro médio final e conversão final obtidas.

Tabela 4.14 – Conversão (X), diâmetro médio das partículas (D_p) e número de partículas por litro de látex (N_p), para polimerizações de BuA com aquecimento convencional e micro-ondas

<i>Formulação</i>	<i>Aquecimento convencional</i>			<i>Micro-ondas</i>		
	<i>X</i>	<i>D_p</i> (nm)	<i>N_p</i> (/L látex)	<i>X</i>	<i>D_p</i> (nm)	<i>N_p</i> (/L látex)
C1	0,97	127	$1,6 \times 10^{17}$	0,92	111	$2,8 \times 10^{17}$
C2	0,97	128	$1,6 \times 10^{17}$	0,94	120	$1,7 \times 10^{17}$
C2*	0,98	121	$1,8 \times 10^{17}$	0,97	114	$2,1 \times 10^{17}$

As Figuras 4.52 e 4.53 apresentam a conversão de BuA obtida para as reações conduzidas com ciclos de aquecimento e resfriamento, aplicando-se pulsos de irradiação micro-ondas de alta potência (500 e 1400W), para as formulações C2 (0,010% de KPS, sem ATC) e C2* (0,010% de KPS, com ATC). Nas reações sem ATC, atingiu-se 84% de conversão após aplicação de 6 ciclos nas duas potências avaliadas. Nas polimerizações conduzidas em micro-ondas a temperatura constante de 70°C (Figura 4.44), foram necessários aproximadamente 20 minutos de irradiação para alcançar conversão semelhante. Nas polimerizações com ATC, após aplicação de 6 ciclos, obteve-se 94% de conversão, para as duas potências avaliadas. Nas reações, com mesma formulação, conduzidas em micro-ondas a temperatura constante de 70°C (Figura 4.47), atingiu-se 97% de conversão com 17 minutos de irradiação micro-ondas. Observa-se também que, utilizando ATC, foi possível obter maiores conversões finais e taxas de reação nas reações com método de ciclos de aquecimento e resfriamento. Não se observou diferença de conversão com a variação da potência aplicada (500 ou 1400W), para as duas formulações avaliadas.

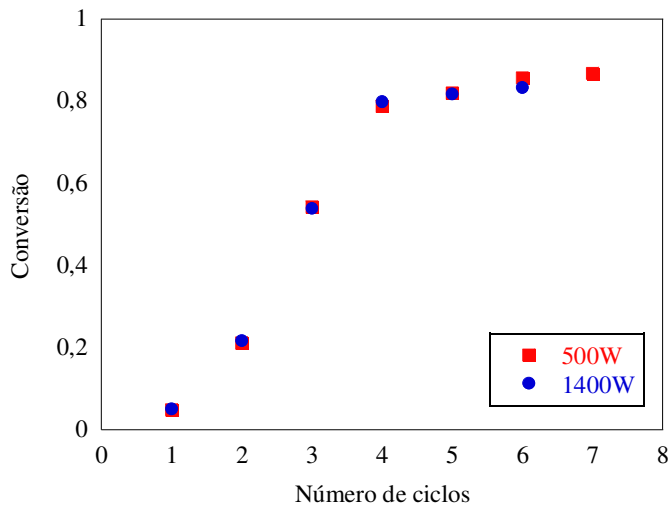


Figura 4.52 – Evolução da conversão durante polimerizações em emulsão de BuA com ciclos de aquecimento e resfriamento, com potência de 500 e 1400W, utilizando a formulação C2 (0,010% de KPS).

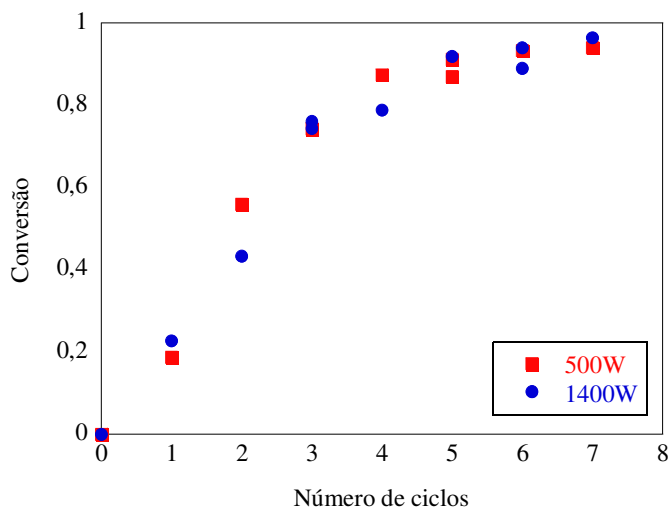


Figura 4.53 – Evolução da conversão durante polimerizações em emulsão de BuA com ciclos de aquecimento e resfriamento, com potência de 500 e 1400W, utilizando a formulação C2* (0,010% de KPS, com ATC).

As Figuras 4.54 e 4.55 apresentam a evolução do diâmetro médio das partículas de PBuA obtidas pelo método de ciclos, para as duas potências avaliadas (500 e 1400W), utilizando as formulações C2 e C2*. O diâmetro médio foi menor que o obtido nas polimerizações de BuA a temperatura constante (Figuras 4.50 e 4.51). Observa-se também que a variação da potência aplicada não alterou o tamanho das partículas. Resultado similar foi obtido para polimerização em emulsão de MMA com o método de ciclos (Figura 4.25).

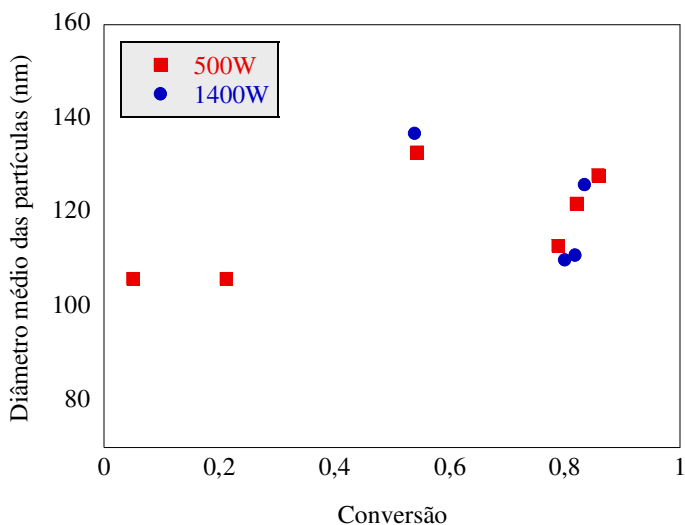


Figura 4.54 – Evolução do diâmetro médio das partículas durante polimerizações em emulsão de BuA com ciclos de aquecimento e resfriamento, com potência de 500 e 1400 W, utilizando a formulação C2 (0,010% de KPS).

A Tabela 4.15 apresenta os diâmetros médios finais e o número de partículas poliméricas, por litro de látex, formadas nas reações conduzidas com o método de ciclos, com potência de 500 e 1400W. O número de partículas obtido foi parecido para as reações com as duas potências avaliadas em cada formulação.

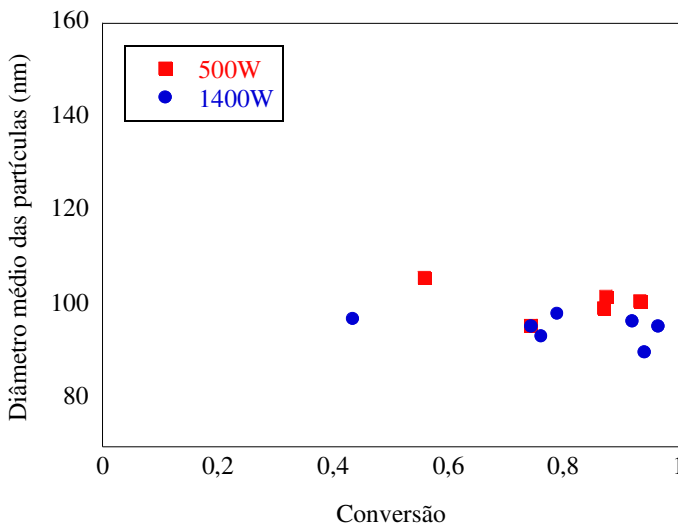


Figura 4.55 – Evolução do diâmetro médio das partículas durante polimerizações em emulsão de BuA com ciclos de aquecimento e resfriamento, com potência de 500 e 1400 W, utilizando a formulação C2* (0,010% de KPS, com ATC).

Tabela 4.15 – Conversão (X), diâmetro médio das partículas (D_p) e número de partículas por litro de látex (N_p), para polimerizações de BuA em micro-ondas, com ciclos de aquecimento e resfriamento

<i>Formulação / Potência</i>	<i>X</i>	<i>D_p (nm)</i>	<i>N_p (/L látex)</i>
C2 / 500W	0,87	128	$1,4 \times 10^{17}$
C2 / 1400W	0,84	126	$1,4 \times 10^{17}$
C2* / 500W	0,94	101	$2,9 \times 10^{17}$
C2* / 1400W	0,96	96	$3,5 \times 10^{17}$

4.3.5 EFEITO DO AQUECIMENTO MICRO-ONDAS SOBRE REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO DE MMA UTILIZANDO INICIADOR E EMULSIFICANTE CATIONICOS

Nas reações de polimerização em emulsão do metacrilato de metila realizadas a 80°C, com iniciador e emulsificante cationicos, observou-se maior velocidade inicial de reação sob aquecimento micro-ondas, em comparação ao convencional, para as três formulações estudadas (D1, D2, D3), conforme apresentado nas Figuras 4.56 a 4.58.

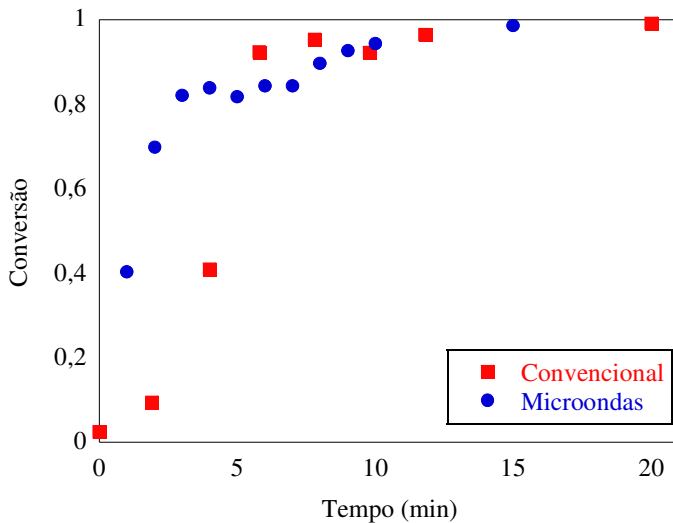


Figura 4.56 – Evolução da conversão durante polimerizações em emulsão de MMA com aquecimento convencional e micro-ondas, utilizando a formulação D1 (0,025% de V50).

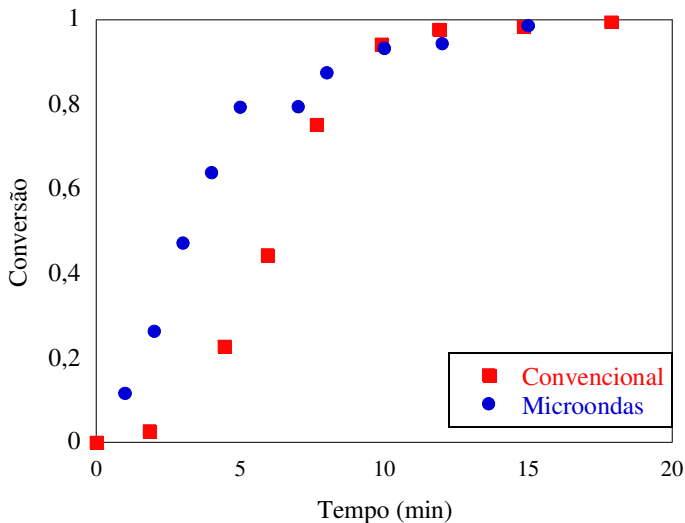


Figura 4.57 – Evolução da conversão durante polimerizações em emulsão de MMA com aquecimento convencional e micro-ondas, utilizando a formulação D2 (0,013% de V50).

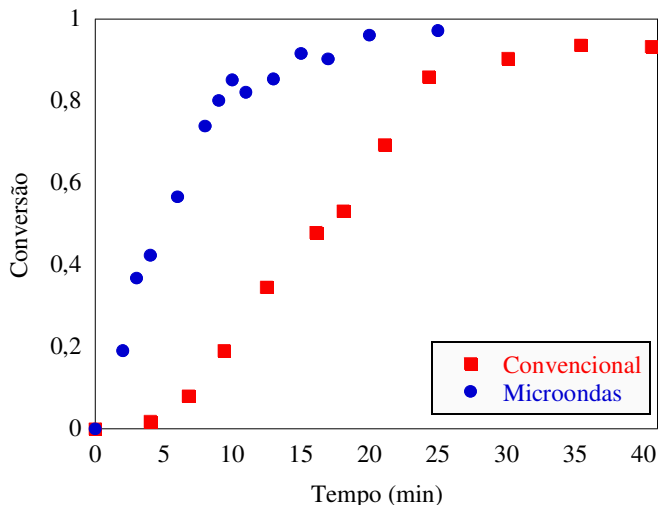


Figura 4.58 – Evolução da conversão durante polimerizações em emulsão de MMA com aquecimento convencional e micro-ondas, utilizando a formulação D3 (0,005% de V50).

Observa-se nas Figuras 4.56 a 4.58 que a velocidade das reações com micro-ondas é inicialmente maior, decaindo posteriormente. Desta forma, para reações com a formulação D1, apesar das altas conversões iniciais em micro-ondas, a conversão de 92% foi alcançada em 9 minutos, enquanto na reação convencional foram necessários menos de 6 minutos. Para as reações com menores concentrações de iniciador, o processo micro-ondas torna-se mais vantajoso. Utilizando a formulação D2 (0,013% de V50) o tempo para atingir conversão de 94% foi praticamente o mesmo (10 minutos) para os dois modos de aquecimento, e para a formulação D3 houve grande redução do tempo reacional (de 30 para 15 minutos para atingir 91% de conversão) quando usado micro-ondas.

Estas diferenças de velocidade podem ser observadas nas Figuras 4.59 a 4.61, que mostram a evolução das taxas de reação das polimerizações de MMA com aquecimento convencional e micro-ondas. As evoluções das taxas de reação de MMA com sistema catiônico divergem daquelas encontradas para as reações de MMA com sistema aniônico (Figuras 4.10 a 4.12), quando na presença de micro-ondas. Isto resulta nas diferenças de conversão observadas entre os dois sistemas. No sistema aniônico, o efeito das micro-ondas acelerando as reações de

polimerização de MMA é mais evidente que no sistema catiônico, para o mesmo monômero (MMA).

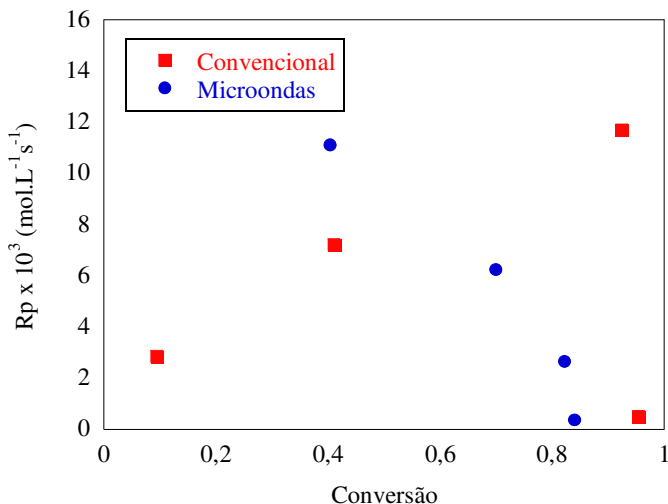


Figura 4.59 – Evolução da taxa de reação durante polymerizações em emulsão de MMA com aquecimento convencional e micro-ondas, utilizando a formulação D1 (0,025% de V50).

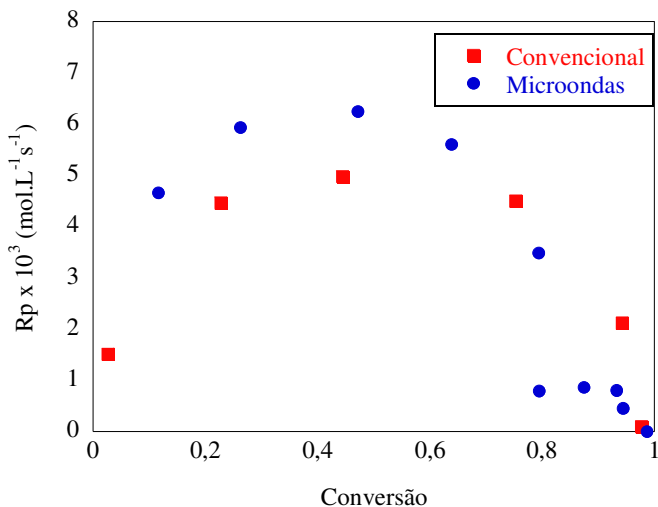


Figura 4.60 – Evolução da taxa de reação durante polymerizações em emulsão de MMA com aquecimento convencional e micro-ondas, utilizando a formulação D2 (0,013% de V50).

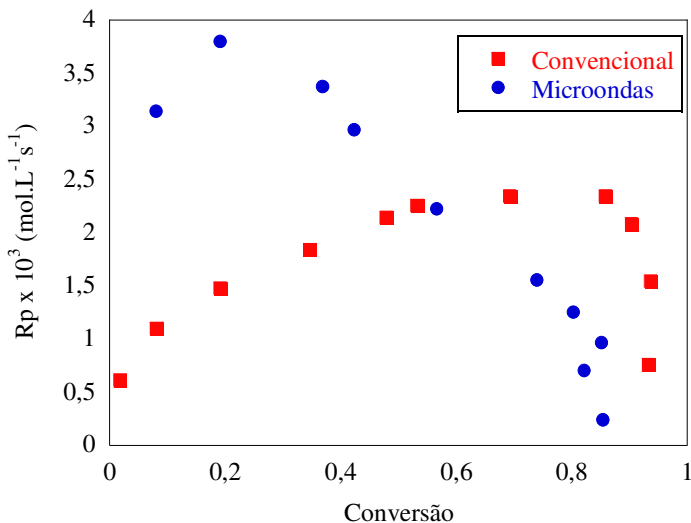


Figura 4.61 – Evolução da taxa de reação durante polymerizações em emulsão de MMA com aquecimento convencional e micro-ondas, utilizando a formulação D3 (0,005% de V50).

As Figuras 4.62 a 4.64 apresentam a evolução dos diâmetros médios das partículas, para reações de polymerização de MMA com aquecimento convencional e micro-ondas. Os diâmetros médios finais das partículas poliméricas e o número de partículas formadas, por litro de látex, são apresentados na Tabela 4.16. Obtiveram-se partículas com o mesmo tamanho para os dois modos de aquecimento e, conseqüentemente, o número de partículas formadas foi o mesmo para ambos os processos.

Este fato mostra que a aceleração da decomposição do iniciador V50, apresentada no *Capítulo 3*, pode afetar as taxas de reação, mas não exerce efeito sobre o número de partículas formadas. A Tabela 4.16 mostra que a concentração de iniciador influenciou o tamanho das partículas (comparando as formulações D1, D2 e D3), mas a velocidade de decomposição do iniciador (comparando convencional com micro-ondas) não afetou este parâmetro.

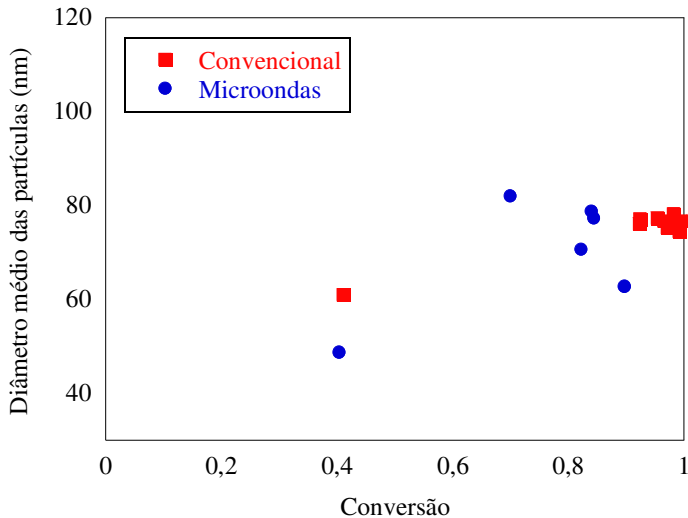


Figura 4.62 – Evolução do diâmetro médio das partículas durante polimerizações em emulsão de MMA com aquecimento micro-ondas e convencional, utilizando a formulação D1 (0,025% de V50) .

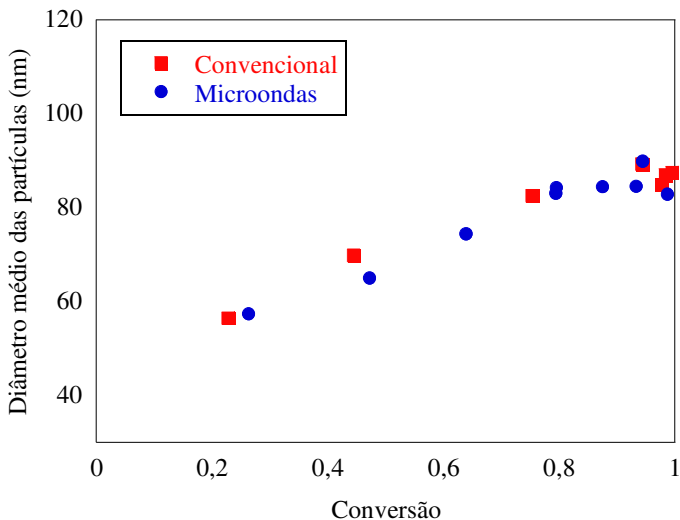


Figura 4.63 – Evolução do diâmetro médio das partículas durante polimerizações em emulsão de MMA com aquecimento micro-ondas e convencional, utilizando a formulação D2 (0,013% de V50) .

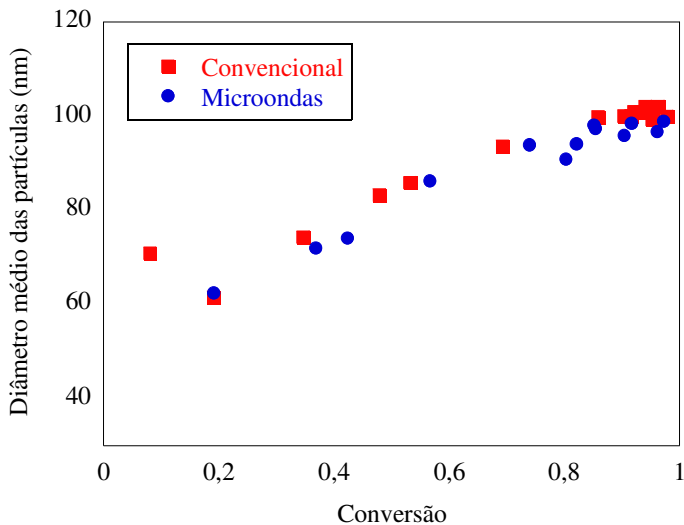


Figura 4.64 – Evolução do diâmetro médio das partículas durante polymerizações em emulsão de MMA com aquecimento micro-ondas e convencional, utilizando a formulação D3 (0,005% de V50) .

Tabela 4.16 – Conversão (X), diâmetro médio das partículas (D_p) e número de partículas por litro de látex (N_p/L), para polymerizações de MMA com aquecimento convencional e micro-ondas

<i>Formulação</i>	<i>Aquecimento convencional</i>			<i>Micro-ondas</i>		
	X	D_p (nm)	N_p (/L látex)	X	D_p (nm)	N_p (/L látex)
D1	1,00	76	$7,3 \times 10^{17}$	1,00	78	$6,7 \times 10^{17}$
D2	1,00	89	$4,5 \times 10^{17}$	0,99	84	$8,3 \times 10^{17}$
D3	1,00	100	$3,2 \times 10^{17}$	0,97	98	$5,5 \times 10^{17}$

As Figuras 4.65 e 4.66 apresentam a conversão de MMA obtida para as reações conduzidas com ciclos de aquecimento e resfriamento, aplicando-se pulsos de irradiação micro-ondas de alta potência (500 e 1400W), até atingir 80°C, para as formulações D1 e D2.

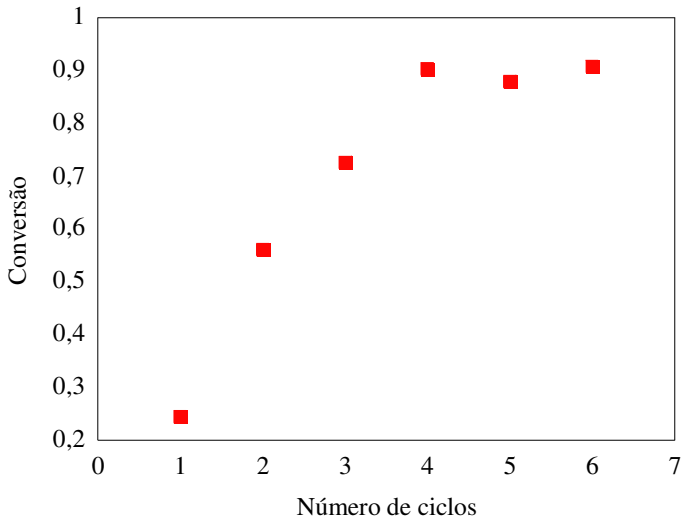


Figura 4.65 – Evolução da conversão durante polimerizações em emulsão de MMA com ciclos de aquecimento e resfriamento, com potência de 1400W, utilizando a formulação D1 (0,025% de V50).

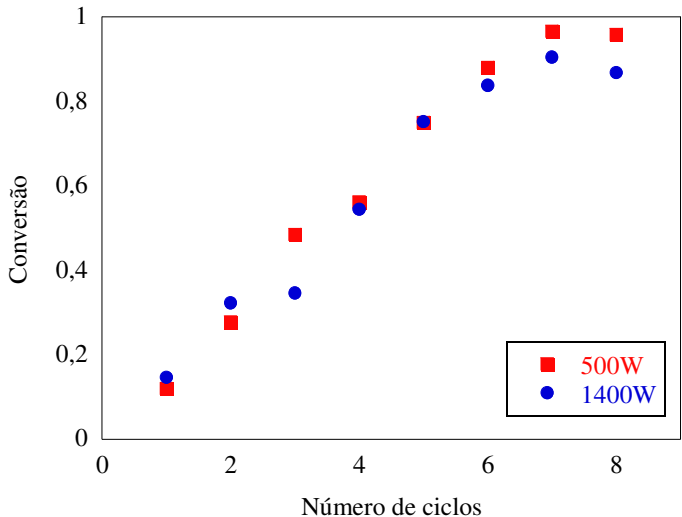


Figura 4.66 – Evolução da conversão durante polimerizações em emulsão de MMA com ciclos de aquecimento e resfriamento, com potência de 500 e 1400W, utilizando a formulação D2 (0,013% de V50).

Como apresentado na Figura 4.65, para a formulação D1, atingiu-se 91% de conversão em apenas 4 ciclos (4 pulsos de 32 segundos de irradiação micro-ondas a 1400W). Para as reações conduzidas com 0,013% de V50 (Figura 4.66), com a aplicação de 7 ciclos atingiu-se 90% de conversão quando aplicada potência de 1400W e 97% quando aplicados 500W. Para alcançar 93% de conversão nas reações a temperatura constante (Figura 4.57) foram necessários 10 minutos de irradiação.

Assim como nos testes conduzidos com sistema aniônico, a variação da potência de irradiação micro-ondas não afetou significativamente a conversão obtida (Figura 4.66). Este resultado concorda com o encontrado para a decomposição do iniciador V50, apresentado no *Capítulo 3*, em que a reação foi afetada apenas pela quantidade de energia suprida ao sistema, independentemente da potência aplicada.

A Figura 4.67 apresenta a evolução dos diâmetros das partículas de PMMA obtidas pelo método de ciclos, para as três condições avaliadas. Os diâmetros médios finais e o número de partículas são apresentados na Tabela 4.17. Observa-se que a variação da potência aplicada (500 e 1400W) não afetou o tamanho das partículas. Também se pode observar que os diâmetros médio obtidos para as formulações D1 e D2 foram semelhantes aos obtidos nas reações com temperatura constante (Tabela 4.16). Este resultado mostra que, nas reações conduzidas com iniciador catiônico, o modo de aquecimento não afeta o tamanho das partículas poliméricas formadas.

Tabela 4.17 – Conversão (X), diâmetro médio das partículas (D_p) e número de partículas por litro de látex (N_p), para polimerizações de MMA em micro-ondas, com ciclos de aquecimento e resfriamento

Formulação / Potência	X	D_p (nm)	N_p (/L látex)
D1 / 1400W	0,91	80	$5,7 \times 10^{17}$
D2 / 500W	0,97	82	$5,6 \times 10^{17}$
D2 / 1400W	0,90	88	$4,2 \times 10^{17}$

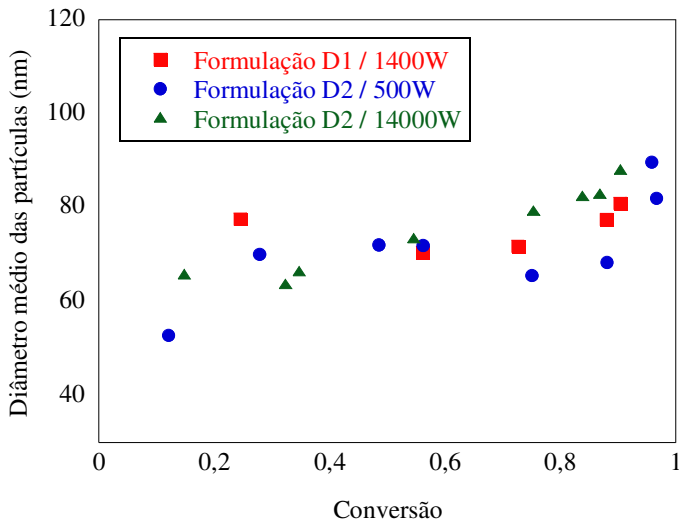


Figura 4.67 – Evolução do diâmetro médio das partículas durante polimerizações em emulsão de MMA com ciclos de aquecimento e resfriamento, com potência de 500 e 1400W, utilizando as formulações D1 e D2 (0,025% e 0,013% de V50).

4.3.6 AVALIAÇÃO DO EFEITO MICRO-ONDAS SOBRE REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO COMPARANDO OS MONÔMEROS MMA, STY E BUA

De acordo com os resultados obtidos nas reações de polimerização em emulsão de MMA, STY e BuA com aquecimento convencional e micro-ondas, apresentados nos itens 4.3.2 a 4.3.5, observou-se que o efeito micro-ondas sobre estes sistemas varia dependendo do monômero utilizado. Isto se deve ao fato de estes monômeros apresentarem diferentes propriedades físicas e, principalmente, por apresentarem diferenças cinéticas durante as reações. A Tabela 4.18 apresenta algumas propriedades físicas e constantes cinéticas dos monômeros avaliados: MMA, STY e BuA.

Tabela 4.18 – Propriedades físicas e constantes cinéticas dos monômeros metacrilato de metila (MMA), estireno (STY) e acrilato de butila (BuA)

	<i>MMA</i>	<i>STY</i>	<i>BuA</i>
Massa molecular (g.mol ⁻¹)	100,12 ⁽¹⁾	104,15 ⁽¹⁾	128,17 ⁽¹⁾
Densidade, a 20°C (g.cm ⁻³)	0,936 ⁽¹⁾	0,9059 ⁽¹⁾	0,894 ⁽¹⁾
Solubilidade em água, a 50°C (mol.dm ⁻³)	1,5×10 ⁻¹⁽²⁾	4,3×10 ⁻³⁽²⁾	6,2×10 ⁻³⁽²⁾
Solubilidade no polímero, a 50°C (mol.dm ⁻³)	6,6 ⁽²⁾	5,8 ⁽²⁾	5,0 ⁽²⁾
Momento de dipolo, a 27°C (D)	1,88 ⁽³⁾	0,36 ⁽⁴⁾	1,72 ^(3,4)
k _p , a 70°C (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	1050 ^{(5)*}	480 ^{(6)*}	40400 ⁽⁵⁾
k _{fm} /k _p , a 60°C	1,0×10 ⁻⁵⁽¹⁾	6,0×10 ⁻⁵⁽¹⁾	1,05×10 ⁻⁴⁽¹⁾
k _{fp} /k _p , a 60°C	1,0×10 ⁻⁵⁽¹⁾	3,1×10 ⁻⁴⁽¹⁾	2,5×10 ^{-3(7)**}
k _t , a 25°C (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	4,5×10 ⁷⁽¹⁾	1,32×10 ⁸⁽¹⁾	3,84×10 ⁶⁽¹⁾

(1) Brandrup e Immergut (1989); (2) Gilbert (1995); (3) Khanna e Sobhanadri (1973); (4) Jung *et al.* (2007); (5) Beuermann *et al.* (1996); (6) Buback *et al.* (1995); (7) Plessis *et al.* (2000)

* Valores IUPAC

** Valor a 75°C

Para avaliar o aquecimento dos monômeros sob irradiação micro-ondas, foram feitos experimentos de aquecimento dos monômeros puros e da água sob irradiação micro-ondas de potência constante de 500W (Figura 4.68). Avaliou-se também o aquecimento de emulsões constituídas por água, monômero e emulsificantes, com as mesmas formulações utilizadas nas reações de polimerização, sem iniciador, sob irradiação micro-ondas com potência constante de 500W (Figura 4.69).

Observa-se na Figura 4.68 que os monômeros MMA e BuA apresentaram a mesma variação de temperatura quando aquecidos com irradiação micro-ondas, enquanto a temperatura do monômero STY permaneceu praticamente constante durante a irradiação micro-ondas. Isto se deve às propriedades dielétricas diferentes dos monômeros, que causam um efeito de aquecimento dielétrico variado. O STY possui momento de dipolo baixo (0,36D) e é, portanto, muito pouco aquecido pela ação das micro-ondas, enquanto o MMA e o BuA possuem momentos de dipolo muito parecidos (1,88 e 1,72D).

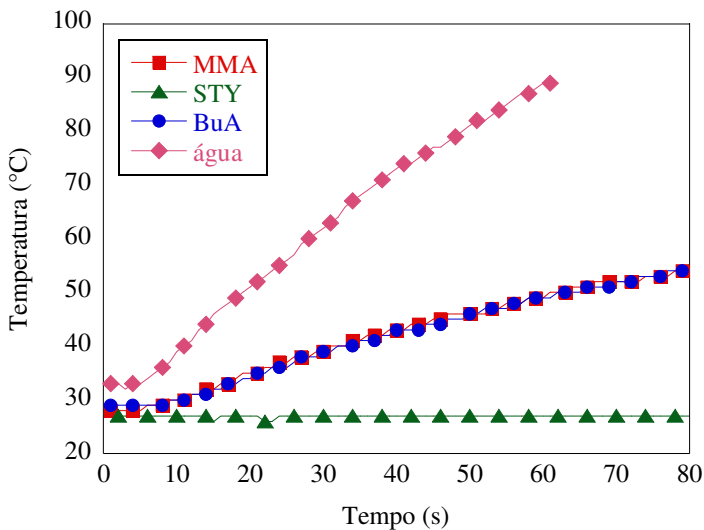


Figura 4.68 – Perfil de temperatura durante aquecimento em micro-ondas com potência constante de 500W dos monômeros MMA, STY e BuA.

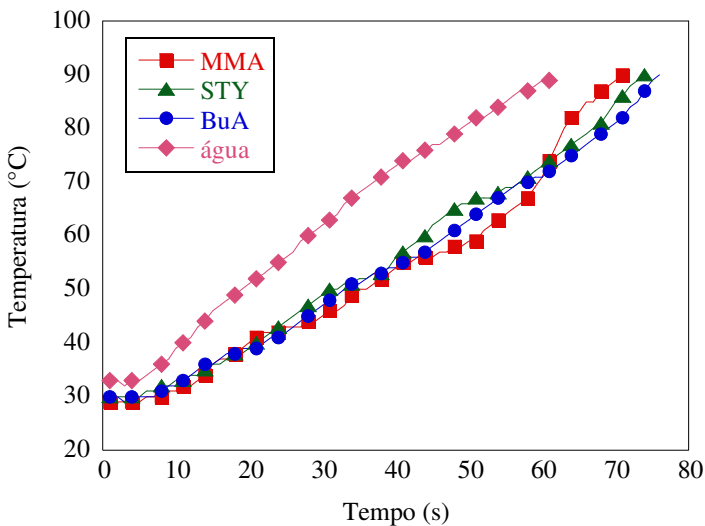


Figura 4.69 – Perfil de temperatura durante aquecimento em micro-ondas com potência constante de 500W de emulsões com formulações iguais às utilizadas nas reações, sem iniciador.

A Figura 4.69 mostra que as três emulsões apresentaram a mesma variação de temperatura quando aquecidas com irradiação micro-ondas, independente do monômero (MMA, STY ou BuA) utilizado na sua formulação. Observou-se também que, como o meio reacional é constituído por 80% de água, o perfil de aquecimento das emulsões aproxima-se do perfil de aquecimento da água pura, e não é afetado pelo perfil de aquecimento de cada monômero. Adicionalmente, sabe-se que a água absorve muito bem as micro-ondas, de forma que o aquecimento dos monômeros no meio reacional deve ocorrer preferencialmente por condução de calor da água para o monômero. Estes resultados indicam que o efeito da irradiação micro-ondas sobre as reações de polimerização deve depender muito mais da cinética de reação de cada monômero que de suas propriedades dielétricas.

A Tabela 4.18 mostra que os três monômeros avaliados apresentam propriedades físicas e constantes cinéticas bastante diferentes, o que faz com cada um tenha uma cinética de reação diferenciada. Avaliando a teoria de Smith-Ewart, observa-se que o MMA se encaixa no caso 1, em que $\tilde{n} \ll 1$, devido a sua alta solubilidade em água, ocasionando alta taxa de saída de radicais das partículas poliméricas. O monômero STY apresenta baixa solubilidade em água (taxa de saída de radicais das partículas poliméricas desprezível) e alta constante cinética de terminação (k_t), o que faz com que a taxa de entrada de radicais na partícula polimérica seja menor que a taxa de terminação, caracterizando o caso 2 da teoria de Smith-Ewart ($\tilde{n} \approx 0,5$). Para o BuA tem-se $\tilde{n} \gg 1$ (caso 3 da teoria de Smith-Ewart) pois a baixa solubilidade em água e baixa constante cinética de terminação faz com que a taxa de entrada de radicais nas partículas poliméricas seja muito maior que a taxa de terminação.

Como a taxa de reação (R_p) é diretamente proporcional ao número médio de radicais por partícula (\tilde{n}) e à constante de propagação (k_p), conforme a equação 4.9, os efeitos micro-ondas podem ser resultado de alterações nas constantes cinéticas, afetando de forma diferenciada cada sistema estudado.

$$R_p = \frac{k_p [M]^p \tilde{n} N_p}{N_A} \quad (\text{Equação 4.9})$$

onde:

$[M]^p$ = concentração de monômero nas partículas

N_p = número de partículas por unidade de volume da fase aquosa

N_A = número de Avogadro

Observa-se também na Tabela 4.18 que o BuA apresenta constantes cinéticas de transferência de cadeia maiores que os monômeros MMA e STY. Desta forma, algum efeito micro-ondas específico sobre as reações de transferência de cadeia afetaria de forma diferente a cinética de polimerização de cada monômero, e poderia explicar as diferenças encontradas nas reações de BuA com e sem ATC.

4.4 CONCLUSÕES

O uso de irradiação micro-ondas acelerou as polimerizações em emulsão de metacrilato de metila com KPS. Redução de 40 a 56% no tempo de reação foi obtida em consequência das altas taxas reacionais promovidas pelas micro-ondas. Utilizando um método em que as amostras foram submetidas a sucessivos ciclos de aquecimento e resfriamento, sob alta potência de irradiação micro-ondas, altas conversões foram obtidas em curtos intervalos de irradiação micro-ondas. A variação da potência aplicada não afetou a conversão obtida nestes ensaios.

Os efeitos sobre a velocidade das reações de polimerização de estireno foram semelhantes, observando-se grande aumento nas taxas de reação pela ação das micro-ondas. Para o acrilato de butila, as reações de polimerização aquecidas por micro-ondas apresentaram taxas de reação iniciais menores. Porém, ao longo da reação estas taxas elevaram-se, de forma que a conversão final foi alcançada com tempo de reação igual para os dois modos de aquecimento. Utilizando agente de transferência de cadeia, obteve-se efeito micro-ondas maior sobre as polimerizações de acrilato de butila, obtendo-se taxas de reação maiores durante toda a reação.

O método de ciclos também foi utilizado para condução de polimerizações de estireno e acrilato de butila, obtendo-se reações rápidas com pequeno tempo de irradiação micro-ondas. As reações de estireno, entretanto, não atingiram conversões finais muito altas. Nas reações de polimerização em emulsão de metacrilato de metila, com V50 e DTAB, também foi possível obter maiores velocidades de reação com aquecimento micro-ondas. Porém, o perfil das taxas de reação divergiu daquele obtido para reações com iniciador aniônico KPS, sugerindo interações micro-ondas diferentes com cada sistema.

As massas moleculares determinadas para o PMMA obtido em reações com aquecimento convencional e micro-ondas não apresentaram

diferenças. Utilizando o método de ciclos, obteve-se um aumento na massa molecular, indicando a vantagem da utilização deste método. A partir das distribuições das massas moleculares observou-se também o aumento do efeito gel nas reações conduzidas em micro-ondas com o método de ciclos.

Para as reações utilizando iniciador KPS, o aquecimento micro-ondas promoveu a diminuição do diâmetro médio das partículas poliméricas. A partir das imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão, observou-se a semelhança morfológica entre as partículas de PMMA obtidas pelos três métodos de aquecimento estudados, sendo estas esféricas e uniformes. Nas reações conduzidas com V50 e DTAB, não houve variação do diâmetro das partículas com o método de aquecimento.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÃO GERAL E SUGESTÕES

Os resultados obtidos neste trabalho mostram as vantagens cinéticas da utilização de micro-ondas em substituição ao aquecimento convencional. As reações de decomposição dos iniciadores persulfato de potássio (KPS) e 2,2'-azobis(2-metilpropionamida) (V50) foram aceleradas sob ação das micro-ondas. Rápidas decomposições foram obtidas também utilizando o método constituído por sucessivos ciclos de aquecimento e resfriamento, sob alta potência de irradiação micro-ondas. Para o iniciador peróxido de hidrogênio, não foi observado efeito micro-ondas sobre a velocidade da reação de decomposição. Foi sugerido que os efeitos micro-ondas predominantes sobre as reações de decomposição dos iniciadores são os efeitos térmicos, decorrentes da presença de pontos superaquecidos dentro da amostra.

Maiores taxas de reação foram obtidas para as polimerizações em emulsão conduzidas sob irradiação micro-ondas, para todas as condições estudadas. Apenas para reações com o monômero acrilato de butila e sem agente de transferência de cadeia, as taxas de reação iniciais foram menores quando usado micro-ondas, em comparação ao aquecimento convencional. Apesar disso, estas taxas elevaram-se no decorrer das reações e o tempo necessário para alcançar a conversão final foi igual para os dois modos de aquecimento. O aumento das taxas de reação das polimerizações em emulsão deve estar relacionado ao aumento das taxas de decomposição dos iniciadores promovido pelas micro-ondas.

Utilizando o método constituído por sucessivos ciclos de aquecimento e resfriamento, sob alta potência de irradiação micro-ondas, obtiveram-se reações de polimerização em emulsão rápidas, além do aumento da massa molecular em polimerizações de metacrilato de metila.

De forma geral, a irradiação micro-ondas foi utilizada com sucesso como meio de aquecimento para condução de reações de decomposição de iniciadores e reações de polimerização em emulsão. Além da observada aceleração das reações, a irradiação micro-ondas mostrou-se vantajosa por ser um método de aquecimento simples e limpo, dispensando o uso de fluidos para troca térmica. Outra vantagem observada foi a inquestionável redução do tempo de aquecimento do sistema, o que resulta em economia de energia e tempo em relação ao

processo convencional.

Para trabalhos futuros, sugere-se o estudo mais detalhado do efeito do uso de agente de transferência de cadeia em polimerizações conduzidas em micro-ondas e a avaliação dos efeitos micro-ondas sobre as massas moleculares e morfologia dos polímeros PSTY e PBUA.

Também se sugere o desenvolvimento de um modelo matemático que descreva as reações de polimerização em emulsão em micro-ondas, e auxilie no esclarecimento do efeito micro-ondas sobre as taxas de reação.

REFERÊNCIAS

ALDANA-GARCÍA, M. A.; PALACIOS, J.; VIVALDO-LIMA, E. Modeling of the microwave initiated emulsion polymerization of styrene. *J. Macromol. Sci.*, v.42, p.1207-1225, 2005.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 20. ed. Washington, DC: APHA, 1998.

AN, Z.; TANG, W.; HAWKER, C. J.; STUCKY, G. D. One-step microwave preparation of well-defined and functionalized polymeric nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.*, v.128, p.15054-15055, 2006.

ASLAMAZOVA, T. R. Emulsifier-free latexes and polymers on their base. *Prog. Org. Coat.*, v.25, p.109-167, 1995.

ASUA, J. M. Miniemulsion polymerization. *Prog. Polym. Sci.*, v.27, p.1283-1346, 2002.

BACCAN, N.; ANDRADE, J. C.; GODINHO, O. E. S.; BARONE, J. S. *Química Analítica Quantitativa Elementar*. 3. ed. São Paulo: Edgard Blucher e Instituto Mauá de Tecnologia, 2001.

BAO, J.; ZHANG, A. Poly(methyl methacrylate) nanoparticles prepared through microwave emulsion polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.*, v.93, p.2815-2820, 2004.

BERLAN, J. Microwaves in chemistry: another way of heating reaction mixtures. *Radiat. Phys. Chem.*, v.45, p.581-589, 1995.

BERLAN, J.; GIBOREAU, P.; LEFEUVRE, S.; MARCHAND, C. Synthèse organique sous champ microondes: premier exemple d'activation spécifique en phase homogène. *Tetrahedron Lett.*, v.32, p.2363-2366, 1991.

BEUERMANN, S.; PAQUET JR, D. A.; MCMINN, J. H.; HUTCHINSON, R.A. Determination of free-radical propagation rate coefficients of butyl, 2-ethylhexyl, and dodecyl acrylates by pulsed laser polymerization. *Macromolecules*, v.29, p.4206-4215, 1996.

BINNER, J. G. P.; HASSINE, N. A.; CROSS, T. E. The possible role of the pre-exponential factor in explaining the increased reaction rates observed during the microwave synthesis of titanium carbide. *J. Mater. Sci.*, v.30, p.5389-5393, 1995.

BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H. *Polymer Handbook*. 3. ed. New York: Wiley, 1989.

BUBACK, M.; GILBERT, R. G.; HUTCHINSON, R. A.; KLUMPERMAN, B.; KUCHTA, F. D.; MANDERS, B. G.; O'DRISCOLL, K. F.; RUSSEL, G. T.; SCHWEER, J. Critically evaluated rate coefficients for free-radical polymerization, 1. Propagation rate coefficient for styrene. *Macromol. Chem. Phys.*, v.196, p.3267-3280, 1995.

CADDICK, S. Microwave assisted organic reactions. *Tetrahedron*, v.51, p.10403-10432, 1995.

CAPEK, I. Emulsion polymerization of butyl acrylate, 2. Effect of the initiator type and concentration. *Macromol. Chem. Phys.*, v.195, p.1137-1146, 1994.

CHATTI, S.; BORTOLUSSI, M.; BOGDAL, D.; BLAIS, J. C.; LOUPY, A. Synthesis and properties of new poly(ether-ester)s containing aliphatic diol based on isosorbide. Effects of the microwave-assisted polycondensation. *Eur. Polym. J.*, v.42, p.410-424, 2006.

CLARK, D. E.; FOLZ, D. C.; WEST, J. K. Processing materials with microwave energy. *Mat. Sci. Eng.*, v.A287, p.153-158, 2000.

CORREA, R.; GONZALEZ, G.; DOUGAR, V. Emulsion polymerization in a microwave reactor. *Polymer*, v.39, p.1471-1474, 1998.

DUBÉ, M. A.; PENLIDIS, A. A systematic approach to the study of multicomponent polymerization kinetics: butyl acrylate/methyl methacrylate/vinyl acetate. III. Emulsion homopolymerization and copolymerization in a pilot plant reactor. *Polym. Intern.*, v.37, p.235-248, 1995.

EL-AASSER, M. S.; SUDOL, E. D. Features of emulsion polymerization. In: LOVELL, P. A.; EL-AASSER, M. S. *Emulsion polymerization and emulsion polymers*. Chichester: Wiley, 1997. p.37-58.

FELLOWS, C. M. Preliminary observations on the copolymerisation of acceptor monomer:donor monomer systems under microwave irradiation. *Central Eur. J. Chem.*, v.3, p.40-52, 2005.

FINI, A.; BRECCIA, A. Chemistry by microwaves. *Pure Appl. Chem.*, v.71, p.573-579, 1999.

GABRIEL, C.; GABRIEL, S.; GRANT, E. H.; HALSTEAD, B. S. J.; MINGOS, D. M. P. Dielectric parameters relevant to microwave dielectring heating. *Chem. Soc. Rev.*, v.27, p.213-223, 1998.

GALEMA, S. A. Microwave chemistry. *Chem. Soc. Rev.*, v.26, p.233-238, 1997.

GAO, J.; WU, C. Modified structural model for predicting particle size in the microemulsion and emulsion polymerization of styrene under microwave irradiation. *Langmuir*, v.21, p.782-785, 2005.

GARBACIA, S.; DESAI, B.; LAVASTRE, O.; KAPPE, C. O. Microwave-assisted ring-closing metathesis revisited. On the question of the nonthermal microwave effect. *J. Org. Chem.*, v.68, p.9136-9139, 2003.

GEDYE, R.; SMITH, F.; WESTAWAY, K.; ALI, H.; BALDISERA, L.; LABERGE, L.; ROUSELL, J. The use of microwave ovens for rapid organic synthesis. *Tetrahedron Lett.*, v.27, p.279-282, 1986.

GIGUERE, R. J.; BRAY, T. L.; DUNCAN, S. M.; MAJETICH, G. Application of commercial microwave ovens to organic synthesis. *Tetrahedron Lett.*, v.27, p.4945-4948, 1986.

GILBERT, R. G. *Emulsion Polymerization*. 1. ed. London: Academic Press, 1995.

HARKINS, W. D. A general theory of the reaction loci in emulsion polymerization. *J. Chem. Phys.*, v.13, p.381-382, 1945.

HE, W.-D.; PAN, C.-Y.; LU, T. Soapless emulsion polymerization of butyl methacrylate through microwave heating. *J. Appl. Polym. Sci.*, v.80, p.2455-2459, 2001.

HERRERO, M. A.; KREMSNER, J. M.; KAPPE, C. O. Nonthermal microwave effects revisited: On the importance of internal temperature monitoring and agitation in microwave chemistry. *J. Org. Chem.*, v.73, p.36-47, 2008.

HOLTZE, C.; ANTONIETTI, M.; TAUER, K. Ultrafast conversion and molecular weight control through temperature programming in microwave-induced miniemulsion polymerization. *Macromolecules*, v.39, p.5720-5728, 2006.

HOLTZE, C.; TAUER, K. Surviving radicals: Promises of a microwave effect on miniemulsion polymerization for technical processes. *Macromol. Rapid Commun.*, v.28, p.428-436, 2007.

HOOGENBOOM, R.; SCHUBERT, U. S. Microwave-assisted polymer synthesis: Recent developments in a rapidly expanding field of research. *Macromol. Rapid Commun.*, v.28, p.368-386, 2007.

HOSSEINI, M.; STIASNI, N.; BARBIERI, V.; KAPPE, C. O. Microwave-assisted asymmetric organocatalysis. A probe for nonthermal microwave effects and the concept of simultaneous cooling. *J. Org. Chem.*, v.72, p.1417-1424, 2007.

HOZ, A.; DIAZ-ORTIZ, Á.; MORENO, A. Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects. *Chem. Soc. Rev.*, v.34, p.164-178, 2005.

JAHNGEN, E. G. E.; LENTZ, R. R.; PESHECK, P. S.; SACKETT, P. H. Hydrolysis of adenosine triphosphate by conventional or microwave heating. *J. Org. Chem.*, v.55, p.3406-3409, 1990.

JOVANOVIC, J.; ADNADJEVIC, B. Comparison of the kinetics of conventional and microwave methyl methacrylate polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.*, v.104, p.1775-1782, 2007.

- JUNG, H. M.; YOO, Y.; KIM, Y. S.; LEE, J. H. Microwave-irradiated copolymerization of styrene and butyl acrylate. *Macromol. Symp.*, p.521-528, 2007.
- KAPPE, C. O. Controlled microwave heating in modern organic synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.*, v.43, p.6250-6284, 2004.
- KAPPE, C. O. Microwave dielectric heating in synthetic organic chemistry. *Chem. Soc. Rev.*, v.37, p.1127-1139, 2008.
- KHANNA, R. K.; SOBHANADRI, J. Dielectric properties of some acrylate (monomer) solutions in the microwave region - II. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, v.6, p.L63-L66, 1973.
- KLEIN, A.; DANIELS, E. S. Formulation components. In: LOVELL, P. A.; EL-AASSER, M. S. *Emulsion polymerization and emulsion polymers* Chichester: Wiley, 1997. p.207-237.
- LANDFESTER, K. Synthesis of colloidal particles in miniemulsions. *Annu. Rev. Mater. Res.*, v.36, p.231-279, 2006.
- LAURENT, R.; LAPORTERIE, A.; DUBAC, J.; BERLAN, J.; LEFEUVRE, S.; AUDHUY, M. Specific activation by microwaves: Myth or reality? *J. Org. Chem.*, v.57, p.7099-7102, 1992.
- LEADBEATER, N. E.; TORENIUS, H. M.; TYE, H. Microwave-promoted organic synthesis using ionic liquids: A mini review. *Combinatorial Chemistry & High Throughput Screening*, v.7, p.511-528, 2004.
- LEWIS, D. A.; SUMMERS, J.; WARD, T. C.; Mc GRATH, J. E. Accelerated imidization reactions using microwave radiation. *J. Polym. Sci.*, v.30A, p.1647-1653, 1992.
- LI, J.; ZHU, X.; ZHU, J.; CHENG, J. Microwave-assisted nitroxide-mediated miniemulsion polymerization of styrene. *Rad. Phys. Chem.*, v.76, p.23-26, 2007.
- LIDSTRÖM, P.; TIERNEY, J.; WATHEY, B.; WESTMAN, J. Microwave assisted organic synthesis - A review. *Tetrahedron*, v.57, p.9225-9283, 2001.

LIN, C.-E.; LIN, K.-S. Determination of critical micelle concentration and interactions between cephalosporins and charged surfactants. *J. Chromatogr. A*, v.868, p.313-316, 2000.

LOUPY, A.; PERREUX, L.; LIAGRE, M.; BURLE, K.; MONEUSE, M. Reactivity and selectivity under microwaves in organic chemistry. Relation with medium effects and reaction mechanisms. *Pure Appl. Chem.*, v.73, p.161-166, 2001.

LOVELL, P. A. Free-radical polymerization. In: LOVELL, P. A.; EL-AASSER, M. S. *Emulsion polymerization and emulsion polymers*. Chichester: Wiley, 1997. p.3-35.

MINGOS, D. M. P.; BAGHURST, D. R. Applications of microwave dielectric heating effects to synthetic problems in chemistry. *Chem. Soc. Rev.*, v.20, p.1-47, 1991.

NGAI, T.; WU, C. Double roles of stabilization and destabilization of initiator potassium persulfate in surfactant-free emulsion polymerization of styrene under microwave irradiation. *Langmuir*, v.21, p.8520-8525, 2005.

PERREUX, L.; LOUPY, A. A tentative rationalization of microwave effects in organic synthesis according to the reaction medium, and mechanistic considerations. *Tetrahedron*, v.57, p.9199-9223, 2001.

PERREUX, L.; LOUPY, A. Nonthermal effects of microwaves in organic synthesis. In: LOUPY, A. *Microwaves in Organic Synthesis*. Weinheim: Wiley-VCH, 2002. p.61-114.

PLESSIS, C.; ARZAMENDI, G.; LEIZA, J. R.; SCHOONBROOD, H. A. S.; CHARMOT, D.; ASUA, J. M. A. A decrease in effective acrylate propagation rate constants caused by intramolecular chain transfer. *Macromolecules*, v.33, p.4-7, 2000.

POLLINGTON, S. D.; BOND, G.; MOYES, R. B.; WHAN, D. A.; CANDLIN, J. P.; JENNINGS, J. R. The influence of microwaves on the rate of reaction of propan-1-ol with ethanoic acid. *J. Org. Chem.*, v.56, p.1313-1314, 1991.

PRIEST, J. M. Particle growth in aqueous polymerization of vinyl acetate. *J. Phys. Chem.*, v.56, p.1077-1082, 1952.

RANER, K. D.; STRAUSS, C. R.; VYSKOC, F.; MOKBEL, L. A comparison of reaction kinetics observed under microwave irradiation and conventional heating. *J. Org. Chem.*, v.58, p.950-953, 1993.

SADICOFF, B. L.; AMORIM, M. C. V. Uma demonstração simples e visual do efeito do aquecimento com micro-ondas em reações de poliadição *Quím. Nova*, v.23, p.557-559, 2000.

SANSEVERINO, A. M. Micro-ondas em síntese orgânica. *Quím. Nova*, v.25, p.660-667, 2002.

SCHNEIDER, M. *Etude de procédés de synthèse de latex multipopulés à haut extrait sec*. Université Claude Bernard, Lyon, 2000.

SHIBATA, C.; KASHIMA, T.; OHUCHI, K. Nonthermal influence of microwave power on chemical reactions. *Jpn. J. Appl. Phys.*, v.35, p.316-319, 1996.

SIERRA, J.; PALACIOS, J.; VIVALDO-LIMA, E. Effect of microwave activation on polymerization rate and molecular weight development in emulsion polymerization of methyl methacrylate. *J. Macromol. Sci.*, v.43, p.589-600, 2006.

SINNWELL, S.; RITTER, H. Recent advances in microwave-assisted polymer synthesis. *Aust. J. Chem.*, v.60, p.729-743, 2007.

SMITH, W. V.; EWART, R. H. Kinetics of emulsion polymerization. *J. Chem. Phys.*, v.16, p.592-599, 1948.

STADLER, A.; PICHLER, S.; HOREIS, G.; KAPPE, C. O. Microwave-enhanced reactions under open and closed vessel conditions. A case study. *Tetrahedron*, v.58, p.3177-3183, 2002.

STUERGA, D.; DELMOTTE, M. Wave-material interactions, Microwave technology and equipment. In: LOUPY, A. *Microwaves in Organic Synthesis*. Weinheim: Wiley-VCH, 2002. p.1-34.

SUDOL, E. D.; EL-AASSER, M. S. Miniemulsion polymerization. In: LOVELL, P. A.; EL-AASSER, M. S. *Emulsion polymerization and emulsion polymers*. Chichester: Wiley, 1997. p.699-722.

WANG, S.; SCHORK, F. J. Miniemulsion polymerization of vinyl acetate with nonionic surfactant *J. Appl. Polym. Sci.*, v.54, p.2157-2164, 1994.

WIESBROCK, F.; HOOGENBOOM, R.; SCHUBERT, U. S. Microwave-assisted polymer synthesis: State-of-the-art and future perspectives. *Macromol. Rapid Commun.*, v.25, p.1739-1764, 2004.

YI, C.; DENG, Z.; XU, Z. Monodisperse thermosensitive particles prepared by emulsifier-free emulsion polymerization with microwave irradiation. *Colloid. Polym. Sci.*, v.283, p.1259-1266, 2005.

ZHANG, C.; LIAO, L.; GONG, S. S. Recent developments in microwave-assisted polymerization with a focus on ring-opening polymerization. *Green Chem.*, v.9, p.303-314, 2007.

ZHANG, W.; GAO, J.; WU, C. Microwave preparation of narrowly distributed surfactant-free stable polystyrene nanospheres. *Macromolecules*, v.30, p.6388-6390, 1997.

ZHAO, H.; CHEN, H.; LI, Z.; SU, W.; ZHANG, Q. The synthesis of temperature-sensitive PMMA-coating PNIPAM particles via a rapid microwave-assisted polymerization. *Eur. Polym. J.*, v.42, p.2192-2198, 2006.

ZHU, X.; CHEN, J.; CHENG, Z.; LU, J.; ZHU, J. Emulsion polymerization of styrene under pulsed microwave irradiation. *J. Appl. Polym. Sci.*, v.89, p.28-35, 2003a.

ZHU, X.; CHEN, J.; ZHOU, N.; CHENG, Z.; LU, J. Emulsion polymerization of methyl methacrylate under pulsed microwave irradiation. *Eur. Polym. J.*, v.39, p.1187-1193, 2003b.

APÊNDICE A

Dados experimentais obtidos durante as reações de decomposição de persulfato de potássio (KPS) sob aquecimento convencional, a temperatura constante.

Tabela 1 – Dados dos ensaios de decomposição de KPS sob aquecimento convencional a 60°C

<i>Tempo (min)</i>	<i>[I]₀ (mol/L)</i>	<i>[I] (mol/L)</i>	<i>ln([I]/[I]₀)</i>
<i>Ensaio I</i>			
60	$1,40 \times 10^{-2}$	$1,34 \times 10^{-2}$	$-4,01 \times 10^{-2}$
90	$1,40 \times 10^{-2}$	$1,31 \times 10^{-2}$	$-6,39 \times 10^{-2}$
120	$1,40 \times 10^{-2}$	$1,30 \times 10^{-2}$	$-7,32 \times 10^{-2}$
140	$1,40 \times 10^{-2}$	$1,28 \times 10^{-2}$	$-8,83 \times 10^{-2}$
160	$1,40 \times 10^{-2}$	$1,26 \times 10^{-2}$	$-9,86 \times 10^{-2}$
200	$1,40 \times 10^{-2}$	$1,24 \times 10^{-2}$	$-1,15 \times 10^{-1}$
<i>Ensaio II</i>			
30	$1,12 \times 10^{-2}$	$1,08 \times 10^{-2}$	$-3,22 \times 10^{-2}$
60	$1,12 \times 10^{-2}$	$1,07 \times 10^{-2}$	$-4,17 \times 10^{-2}$
90	$1,12 \times 10^{-2}$	$1,05 \times 10^{-2}$	$-6,01 \times 10^{-2}$
120	$1,12 \times 10^{-2}$	$1,04 \times 10^{-2}$	$-7,25 \times 10^{-2}$
150	$1,12 \times 10^{-2}$	$1,02 \times 10^{-2}$	$-8,69 \times 10^{-2}$
180	$1,12 \times 10^{-2}$	$1,01 \times 10^{-2}$	$-9,79 \times 10^{-2}$
210	$1,12 \times 10^{-2}$	$9,98 \times 10^{-3}$	$-1,12 \times 10^{-2}$
240	$1,12 \times 10^{-2}$	$9,87 \times 10^{-3}$	$-1,23 \times 10^{-1}$

Tabela 2 – Dados dos ensaios de decomposição de KPS sob aquecimento convencional a 70°C

<i>Tempo (min)</i>	<i>[I]₀ (mol/L)</i>	<i>[I] (mol/L)</i>	<i>ln([I]/[I]₀)</i>
<i>Ensaio I</i>			
30	$7,01 \times 10^{-3}$	$6,63 \times 10^{-3}$	$-5,59 \times 10^{-2}$
45	$7,01 \times 10^{-3}$	$6,46 \times 10^{-3}$	$-8,14 \times 10^{-2}$
60	$7,01 \times 10^{-3}$	$6,38 \times 10^{-3}$	$-9,44 \times 10^{-2}$
90	$7,01 \times 10^{-3}$	$6,13 \times 10^{-3}$	$-1,35 \times 10^{-1}$
105	$7,01 \times 10^{-3}$	$6,00 \times 10^{-3}$	$-1,56 \times 10^{-1}$
120	$7,01 \times 10^{-3}$	$5,84 \times 10^{-3}$	$-1,83 \times 10^{-1}$
135	$7,01 \times 10^{-3}$	$5,77 \times 10^{-3}$	$-1,96 \times 10^{-1}$
150	$7,01 \times 10^{-3}$	$5,63 \times 10^{-3}$	$-2,20 \times 10^{-1}$
<i>Ensaio II</i>			
30	$6,99 \times 10^{-3}$	$6,54 \times 10^{-3}$	$-6,60 \times 10^{-2}$
55	$6,99 \times 10^{-3}$	$6,26 \times 10^{-3}$	$-1,10 \times 10^{-1}$
65	$6,99 \times 10^{-3}$	$6,20 \times 10^{-3}$	$-1,20 \times 10^{-1}$
75	$6,99 \times 10^{-3}$	$6,07 \times 10^{-3}$	$-1,41 \times 10^{-1}$
90	$6,99 \times 10^{-3}$	$5,91 \times 10^{-3}$	$-1,68 \times 10^{-1}$
105	$6,99 \times 10^{-3}$	$5,71 \times 10^{-3}$	$-2,01 \times 10^{-1}$

Tabela 3 – Dados dos ensaios de decomposição de KPS sob aquecimento convencional a 75°C

<i>Tempo (min)</i>	<i>[I]₀ (mol/L)</i>	<i>[I] (mol/L)</i>	<i>ln([I]/[I]₀)</i>
<i>Ensaio I</i>			
20	$7,02 \times 10^{-3}$	$6,64 \times 10^{-3}$	$-5,58 \times 10^{-2}$
40	$7,02 \times 10^{-3}$	$6,42 \times 10^{-3}$	$-8,86 \times 10^{-2}$
60	$7,02 \times 10^{-3}$	$6,05 \times 10^{-3}$	$-1,48 \times 10^{-1}$
80	$7,02 \times 10^{-3}$	$5,75 \times 10^{-3}$	$-2,00 \times 10^{-1}$
100	$7,02 \times 10^{-3}$	$5,41 \times 10^{-3}$	$-2,60 \times 10^{-1}$
120	$7,02 \times 10^{-3}$	$5,09 \times 10^{-3}$	$-3,22 \times 10^{-1}$
140	$7,02 \times 10^{-3}$	$4,96 \times 10^{-3}$	$-3,46 \times 10^{-1}$
<i>Ensaio II</i>			
20	$7,00 \times 10^{-3}$	$6,58 \times 10^{-3}$	$-6,16 \times 10^{-2}$
40	$7,00 \times 10^{-3}$	$6,39 \times 10^{-3}$	$-9,03 \times 10^{-2}$
60	$7,00 \times 10^{-3}$	$6,04 \times 10^{-3}$	$-1,47 \times 10^{-1}$
80	$7,00 \times 10^{-3}$	$5,87 \times 10^{-3}$	$-1,75 \times 10^{-1}$
100	$7,00 \times 10^{-3}$	$5,44 \times 10^{-3}$	$-2,53 \times 10^{-1}$
120	$7,00 \times 10^{-3}$	$5,35 \times 10^{-3}$	$-2,68 \times 10^{-1}$
140	$7,00 \times 10^{-3}$	$5,06 \times 10^{-3}$	$-3,23 \times 10^{-1}$
160	$7,00 \times 10^{-3}$	$4,78 \times 10^{-3}$	$-3,82 \times 10^{-1}$
180	$7,00 \times 10^{-3}$	$4,31 \times 10^{-3}$	$-4,84 \times 10^{-1}$
200	$7,00 \times 10^{-3}$	$4,01 \times 10^{-3}$	$-5,56 \times 10^{-1}$
220	$7,00 \times 10^{-3}$	$3,95 \times 10^{-3}$	$-5,72 \times 10^{-1}$
240	$7,00 \times 10^{-3}$	$3,73 \times 10^{-3}$	$-6,30 \times 10^{-1}$

Tabela 4 – Dados dos ensaios de decomposição de KPS sob aquecimento convencional a 80°C

<i>Tempo (min)</i>	<i>[I]₀ (mol/L)</i>	<i>[I] (mol/L)</i>	<i>ln([I]/[I]₀)</i>
<i>Ensaio I</i>			
15	$6,95 \times 10^{-3}$	$6,26 \times 10^{-3}$	$-1,04 \times 10^{-1}$
30	$6,95 \times 10^{-3}$	$5,94 \times 10^{-3}$	$-1,58 \times 10^{-1}$
45	$6,95 \times 10^{-3}$	$5,41 \times 10^{-3}$	$-2,51 \times 10^{-1}$
60	$6,95 \times 10^{-3}$	$4,93 \times 10^{-3}$	$-3,43 \times 10^{-1}$
75	$6,95 \times 10^{-3}$	$4,43 \times 10^{-3}$	$-4,50 \times 10^{-1}$
90	$6,95 \times 10^{-3}$	$4,08 \times 10^{-3}$	$-5,33 \times 10^{-1}$
105	$6,95 \times 10^{-3}$	$3,60 \times 10^{-3}$	$-6,57 \times 10^{-1}$
120	$6,95 \times 10^{-3}$	$3,40 \times 10^{-3}$	$-7,15 \times 10^{-1}$
135	$6,95 \times 10^{-3}$	$2,90 \times 10^{-3}$	$-8,75 \times 10^{-1}$
150	$6,95 \times 10^{-3}$	$2,72 \times 10^{-3}$	$-9,38 \times 10^{-1}$
<i>Ensaio II</i>			
20	$6,74 \times 10^{-3}$	$6,17 \times 10^{-3}$	$-8,93 \times 10^{-2}$
40	$6,74 \times 10^{-3}$	$5,45 \times 10^{-3}$	$-2,13 \times 10^{-1}$
60	$6,74 \times 10^{-3}$	$5,02 \times 10^{-3}$	$-2,96 \times 10^{-1}$
86	$6,74 \times 10^{-3}$	$3,92 \times 10^{-3}$	$-5,43 \times 10^{-1}$
100	$6,74 \times 10^{-3}$	$4,04 \times 10^{-3}$	$-5,12 \times 10^{-1}$
120	$6,74 \times 10^{-3}$	$3,57 \times 10^{-3}$	$-6,37 \times 10^{-1}$
140	$6,74 \times 10^{-3}$	$2,68 \times 10^{-3}$	$-9,22 \times 10^{-1}$
180	$6,74 \times 10^{-3}$	$2,10 \times 10^{-3}$	-1,17

APÊNDICE B

Dados experimentais obtidos durante as reações de decomposição de dicloridrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida) (V50) sob aquecimento convencional e micro-ondas, a temperatura constante.

Tabela 1 – Dados dos ensaios de decomposição de V50 sob aquecimento convencional a 60, 70 e 80°C

<i>Tempo (min)</i>	<i>[I]₀ (mol/L)</i>	<i>[I] (mol/L)</i>	<i>ln([I]/[I]₀)</i>
<i>60°C</i>			
30	$1,85 \times 10^{-2}$	$1,75 \times 10^{-2}$	$-5,24 \times 10^{-2}$
45	$1,85 \times 10^{-2}$	$1,71 \times 10^{-2}$	$-7,85 \times 10^{-2}$
60	$1,85 \times 10^{-2}$	$1,65 \times 10^{-2}$	$-1,11 \times 10^{-1}$
90	$1,85 \times 10^{-2}$	$1,55 \times 10^{-2}$	$-1,73 \times 10^{-1}$
120	$1,85 \times 10^{-2}$	$1,45 \times 10^{-2}$	$-2,39 \times 10^{-1}$
<i>70°C</i>			
15	$1,85 \times 10^{-2}$	$1,64 \times 10^{-2}$	$-1,17 \times 10^{-1}$
30	$1,85 \times 10^{-2}$	$1,49 \times 10^{-2}$	$-2,12 \times 10^{-1}$
45	$1,85 \times 10^{-2}$	$1,32 \times 10^{-2}$	$-3,34 \times 10^{-1}$
60	$1,85 \times 10^{-2}$	$1,20 \times 10^{-2}$	$-4,30 \times 10^{-1}$
<i>80°C</i>			
30	$1,85 \times 10^{-2}$	$1,01 \times 10^{-2}$	$-6,03 \times 10^{-1}$
45	$1,85 \times 10^{-2}$	$6,77 \times 10^{-3}$	-1,00
60	$1,85 \times 10^{-2}$	$5,28 \times 10^{-3}$	-1,25
75	$1,85 \times 10^{-2}$	$4,20 \times 10^{-3}$	-1,48

Tabela 2 – Dados dos ensaios de decomposição de V50 sob aquecimento micro-ondas a 60, 70 e 80°C

<i>Tempo (min)</i>	<i>[I]₀ (mol/L)</i>	<i>[I] (mol/L)</i>	<i>ln([I]/[I]₀)</i>
<i>60°C</i>			
15	$1,84 \times 10^{-2}$	$1,64 \times 10^{-2}$	$-1,18 \times 10^{-1}$
30	$1,84 \times 10^{-2}$	$1,49 \times 10^{-2}$	$-2,13 \times 10^{-1}$
45	$1,84 \times 10^{-2}$	$1,36 \times 10^{-2}$	$-3,02 \times 10^{-1}$
<i>70°C</i>			
15	$1,84 \times 10^{-2}$	$1,14 \times 10^{-2}$	$-4,79 \times 10^{-1}$
30	$1,84 \times 10^{-2}$	$8,53 \times 10^{-3}$	$-7,71 \times 10^{-1}$
45	$1,84 \times 10^{-2}$	$6,54 \times 10^{-3}$	-1,04
<i>80°C</i>			
7	$1,84 \times 10^{-2}$	$7,72 \times 10^{-3}$	$-8,71 \times 10^{-1}$
15	$1,84 \times 10^{-2}$	$3,25 \times 10^{-3}$	-1,74
22	$1,84 \times 10^{-2}$	$1,44 \times 10^{-3}$	-2,55