

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

Cristiane da Costa Bresolin

**MODELAGEM MATEMÁTICA E VALIDAÇÃO EXPERIMENTAL DE
REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO COM INICIADOR
ORGANOSSOLÚVEL**

Florianópolis
2013

Cristiane da Costa Bresolin

**MODELAGEM MATEMÁTICA E VALIDAÇÃO EXPERIMENTAL DE
REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO COM INICIADOR
ORGANOSSOLÚVEL**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Claudia Sayer
Coorientador: Prof. Dr. José Carlos Pinto
Coorientador: Prof. Dr. Pedro Henrique
Hermes de Araújo

Florianópolis
2013

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

Bresolin, Cristiane da Costa

Modelagem matemática e validação experimental de reações de polimerização em miniemulsão com iniciador organossolúvel / Cristiane da Costa Bresolin ; orientadora, Claudia Sayer ; co-orientador, José Carlos Pinto. - Florianópolis, SC, 2013.

154 p.

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

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Polimerização em miniemulsão. 3. Modelagem matemática. 4. Iniciador organossolúvel. I. Sayer, Claudia. II. Pinto, José Carlos. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

“MODELAGEM MATEMÁTICA E VALIDAÇÃO EXPERIMENTAL DE REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO COM INICIADOR ORGANOSSOLÚVEL”

Por
Cristiane da Costa Bresolin

Tese de Doutorado julgada para obtenção do título de **Doutor 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 Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof^ª. Dr^ª. Claudia Sayer (UFSC)
Orientadora

Prof. Dr. José Carlos Pinto (UFRJ)
Coorientador

Prof. Dr. Pedro H. H. Araújo
(UFSC) Coorientador

Prof. Dr. Ricardo A. F. Machado
Coordenador do CPGENQ

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Alexandre Ferreira
Santos (UNIT)

Prof^ª. Dr^ª. Liliane Maria
Ferrareso Lona (UNICAMP)

Prof^ª. Dr^ª. Selene Maria
A. Guelli Ulson de Souza (UFSC)

Prof. Dr. Marco Di Luccio
(UFSC)

Dr. André Lourenço Nogueira (UFSC)

Florianópolis, 28 de junho de 2013.

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Controle de Processos do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos – Centro Tecnológico – Universidade Federal de Santa Catarina e no *Max Planck Institute for Polymer Research* – Alemanha.

Contou com o apoio financeiro da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).



AGRADECIMENTOS

Quero agradecer primeiramente aos meus pais, José Antônio da Costa e Marlene da Costa, pois sem eles nada disso seria possível. Pelo seu exemplo de vida, de caráter e de luta.

Ao meu marido Douglas Eduardo Bresolin, que esteve ao meu lado me apoiando e incentivando ao longo dessa jornada.

Aos meus orientadores Claudia Sayer, Pedro H. H. Araújo e José Carlos Pinto, pela orientação do trabalho, por terem compartilhado seu tempo e conhecimento comigo.

Agradeço à Universidade Federal de Santa Catarina e ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, pela oportunidade oferecida. Ao Laboratório de Controle de Processos e ao *Max Planck Institute for Polymer Research*, pela infraestrutura e recursos disponibilizados para a execução deste trabalho.

À aluna de iniciação científica Suzi A. S. Timmermann, pela dedicação e ajuda nos experimentos.

A todos os colegas do LCP, que tanto me apoiaram e ajudaram durante estes quatro anos. Aos colegas do grupo de miniemulsão, pelas discussões e troca de experiências. À Fernanda R. Steinmacher, pela receptividade e amizade durante o período que passei na Alemanha.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro.

*“O sucesso nasce do querer, da
determinação e persistência em se chegar a
um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo,
quem busca e vence obstáculos, no mínimo
fará coisas admiráveis.”*

(José de Alencar)

RESUMO

A técnica de polimerização em miniemulsão apresenta como principal vantagem o mecanismo de nucleação das gotas submicrométricas, o que permite a obtenção de látexes ou partículas poliméricas diferenciadas. Apesar de sua vasta utilização, a polimerização em miniemulsão apresenta um mecanismo de reação bastante complexo, de forma que poucos trabalhos relatam a modelagem matemática deste sistema na literatura. Neste trabalho foi desenvolvido um modelo matemático para descrever reações de polimerização em miniemulsão com iniciador organossolúvel. O modelo, que incluiu uma descrição detalhada da entrada e saída de radicais das partículas, foi validado com resultados experimentais e mostrou-se adequado para representar a cinética destas reações e a massa molar dos polímeros obtidos. Após validação, o modelo matemático foi utilizado para simular polimerizações de diferentes monômeros (estireno, metacrilato de metila e acrilato de butila) para uma ampla faixa de diâmetros de partícula, com o objetivo de avaliar o efeito da compartimentalização dos radicais nestas reações. Observou-se uma diminuição da velocidade da reação de polimerização com o aumento do tamanho de partícula, até aproximar-se da cinética de uma polimerização em massa. Obteve-se também a diminuição da massa molar dos polímeros obtidos ao final destas reações com o aumento do tamanho das partículas. Os resultados mostraram que o diâmetro de partícula limite, a partir do qual não há mais variação na velocidade da reação, varia com o tipo de monômero usado e com as condições reacionais, como concentração de iniciador e temperatura. Também foram avaliadas as duas teorias encontradas na literatura acerca do *locus* de geração de radicais nas reações com iniciador organossolúvel. Resultados das simulações mostraram que a quantidade de radicais de iniciador formados na fase aquosa não afeta a cinética da reação e que a geração de radicais isolados dentro das gotas é o mecanismo chave para a nucleação. Para avaliar a aplicabilidade do modelo, reações de polimerização em miniemulsão de metacrilato de metila com incorporação de óleos vegetais (óleo de andiroba, castanha do Pará e linhaça) foram conduzidas e, posteriormente, simuladas. Observou-se variação da taxa da reação em função da quantidade de ligações duplas presente nos óleos utilizados. Estes resultados foram adequadamente reproduzidos pelo modelo, mostrando sua eficiência para a representação e avaliação das reações de polimerização em miniemulsão.

Palavras-chave: polimerização em miniemulsão, modelagem matemática, iniciador organossolúvel.

ABSTRACT

The miniemulsion polymerization technique has as major advantage the nucleation mechanism of submicron droplets, which allows for obtainment of different latex or polymer particles. Despite its widespread use, miniemulsion polymerization has a very complex reaction mechanism, so that few papers reporting the mathematical modeling of this system are found in the literature. In this work a mathematical model was developed to describe miniemulsion polymerization reactions using oil-soluble initiator. The model, which included a detailed description of radicals exit from and re-entry into particles, has been validated with experimental results and was suitable to represent the kinetics of these reactions and the molar mass of the obtained polymers. After validation, the mathematical model was used to simulate homopolymerizations of different monomers (styrene, methyl methacrylate and butyl acrylate) with a wide range of particle diameters, in order to evaluate the effect of radical compartmentalization. The reduction of reaction rates was observed with the increase of particle size, until attainment of the kinetics of bulk polymerization. The decrease of molar masses of the polymers produced in these reactions with the increase of particle size was also observed. Results showed that the limiting particle diameter, above which variations of the reaction rates becomes negligible, is a function of the type of monomer and of reaction conditions, including initiator concentration and temperature. The two theories reported in literature regarding the locus of radical generation in miniemulsion polymerization with oil-soluble initiators were also evaluated. Simulation results showed that the amount of initiator radicals formed in the aqueous phase does not affect the reaction kinetics and that generation of single radicals within the droplets is the key mechanism for droplet nucleation. In order to assess the applicability of the model, miniemulsion polymerization reactions of methyl methacrylate with incorporation of vegetable oils (andiroba, Brazil nut and linseed oil) were conducted and subsequently simulated. It was observed that the reaction rates are functions of the double bonds content in these oils. These results were adequately reproduced by the model, showing its efficiency to represent and evaluate the miniemulsion polymerization reactions.

Keywords: miniemulsion polymerization, mathematical modeling, oil-soluble initiator.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1- Esquema do processo de polimerização em miniemulsão.	36
Figura 2.2 - Esquema do processo de sonificação.....	37
Figura 2.3 – Mecanismo de degradação por coalescência e degradação difusional.....	39
Figura 2.4 - Esquema representando o mecanismo de enxertia por adição às ligações duplas da resina.	45
Figura 2.5 - Esquema representando o mecanismo de enxertia por transferência de cadeia.	46
Figura 2.6 - Curva calorimétrica de uma polimerização em miniemulsão típica.	50
Figura 3.1 - Representação esquemática das resistências à difusão dos radicais de iniciador em uma partícula polimérica.	66
Figura 4.1 - Equipamentos utilizados para o preparo da miniemulsão: (a) dispersor ultrassônico, (b) Ultra-Turrax.....	85
Figura 4.2 - Estrutura química de um triglicerídeo. Os radicais R1, R2 e R3 são ácidos graxos com diferentes graus de insaturação.....	89
Figura 5.1 - Simulação da evolução da conversão para a reação apresentada por Huang <i>et al.</i> (2006): polimerização em miniemulsão de STY com 0,49% (massa) de AIBN, $T=70^{\circ}\text{C}$ e $D_p=82$ nm.....	94
Figura 5.2 - Simulação da evolução da conversão para a reação apresentada por Capeletto, Sayer e Araújo (2012): polimerização em miniemulsão de STY com 0,1% (mol) de BPO, $T=80^{\circ}\text{C}$ e $D_p=150$ nm.....	94
Figura 5.3 - Evolução do diâmetro médio de partícula ao longo da reação MMA1 e DTP da amostra final desta reação.	96
Figura 5.4 - Efeito do diâmetro de partícula na evolução da conversão para polimerizações em miniemulsão de MMA (MMA1 com $D_p=102$ nm, MMA2 com $D_p=170$ nm e MMA3 com $D_p=217$ nm), com 0,1% (mol) de AIBN e $T=70^{\circ}\text{C}$	98

Figura 5.5 - Efeito do diâmetro de partícula na evolução da conversão para polymerizações em miniemulsão de STY (STY1 com $D_p=128$ nm e STY2 com $D_p=147$ nm), com 0,1% (mol) de AIBN e $T=70^\circ\text{C}$	98
Figura 5.6 - Efeito do diâmetro de partícula na evolução da conversão para polymerizações em miniemulsão de BA (BA1 com $D_p=102$ nm e BA2 com $D_p=124$ nm), com 0,1% (mol) de AIBN e $T=70^\circ\text{C}$	99
Figura 5.7 - Evolução da conversão para polymerização em massa de MMA, com 0,1% (mol) de AIBN e $T=70^\circ\text{C}$	100
Figura 5.8 - Evolução da conversão para polymerização em massa de STY, com 0,1% (mol) de AIBN e $T=70^\circ\text{C}$	100
Figura 5.9 - Conversão simulada para polymerizações em miniemulsão de MMA, com diferentes diâmetros de partícula, e para polymerização em massa.....	101
Figura 5.10 - Conversão simulada para polymerizações em miniemulsão de STY, com diferentes diâmetros de partícula, e para polymerização em massa.....	101
Figura 5.11 - Conversão simulada para polymerizações em miniemulsão de BA, com diferentes diâmetros de partícula, e para polymerização em massa.....	102
Figura 5.12 - Número de partículas com zero radical (N0), um radical (N1), dois radicais (N2) e três radicais (N3), para uma reação de polymerização em miniemulsão de MMA com $D_p=100$ nm.....	104
Figura 5.13 - Número de partículas com zero radical (N0), um radical (N1), dois radicais (N2) e três radicais (N3), para uma reação de polymerização em miniemulsão de STY com $D_p=100$ nm.....	104
Figura 5.14 - Número de partículas com zero radical (N0), um radical (N1), dois radicais (N2) e três radicais (N3), para uma reação de polymerização em miniemulsão de BA com $D_p=100$ nm... ..	105
Figura 5.15 - Número médio de radicais por partícula (\bar{n}) simulado para polymerizações em miniemulsão de MMA com diferentes diâmetros de partícula.....	106

Figura 5.16 - Número médio de radicais por partícula (\bar{n}) simulado para polimerizações em miniemulsão de STY com diferentes diâmetros de partícula.	106
Figura 5.17 - Número médio de radicais por partícula (\bar{n}) simulado para polimerizações em miniemulsão de BA com diferentes diâmetros de partícula.	107
Figura 5.18 - Conversão simulada para polimerizações em miniemulsão de STY com diferentes diâmetros de partícula e para polimerização em massa, com maior concentração de iniciador (1% mol).	109
Figura 5.19 - Conversão simulada para polimerizações em miniemulsão de STY diferentes diâmetros de partícula e para polimerização em massa, com maior temperatura (80°C).	109
Figura 5.20 - Evolução da conversão para polimerizações em miniemulsão de MMA com $D_p=100$ nm, considerando a saída de radicais das partículas igual a zero (linha tracejada), comparando com o modelo original (linha contínua).	111
Figura 5.21 - Evolução do número médio de radicais por partícula (\bar{n}) para polimerizações em miniemulsão de MMA com $D_p=100$ nm, considerando a saída de radicais das partículas igual a zero (linha tracejada), comparando com o modelo original (linha contínua).	111
Figura 5.22 - M_n e M_w obtidas nas reações de polimerização em miniemulsão de MMA (MMA1 com $D_p=102$ nm, MMA2 com $D_p=170$ nm e MMA3 com $D_p=217$ nm).	113
Figura 5.23 - M_n simulada para polimerizações em miniemulsão de MMA, com diferentes diâmetros de partícula.	114
Figura 5.24 - M_w simulada para polimerizações em miniemulsão de MMA, com diferentes diâmetros de partícula.	115
Figura 5.25 - M_n e M_w simuladas para polimerização em miniemulsão de MMA com $D_p=200$ nm (linha tracejada: 0,1% mol de iniciador; linha contínua: 0,5% mol de iniciador.	116
Figura 5.26 - M_n e M_w simuladas para polimerização em miniemulsão de MMA com $D_p=200$ nm (linha tracejada: 70°C; linha contínua: 80°C).	116

Figura 5.27 - Curvas calorimétricas das reações de polimerização em miniemulsão de MMA com óleos vegetais.	118
Figura 5.28 - Conversão das reações de polimerização em miniemulsão de MMA com óleos vegetais.	119
Figura 5.29 - Evolução da conversão para as reações de polimerização em miniemulsão de MMA com 50% de óleos vegetais ou hexadecano.	120
Figura 5.30 - Evolução da conversão para as reações de polimerização em miniemulsão de MMA com 50% e 25% de óleo de linhaça.	122
Figura 5.31 - Representação esquemática da estrutura dos óleos vegetais.	123
Figura 5.32 - Espectros de H-RMN obtidos para o óleo de castanha do Pará e para o polímero de PMMA com este óleo.	124
Figura 5.33 - Espectros de H-RMN obtidos para o óleo de linhaça e para os polímeros de PMMA com este óleo.	125
Figura 5.34 - Espectros de H-RMN obtidos para o óleo de andiroba e para o polímero de PMMA com este óleo.	126
Figura 5.35 - Distribuição de massa molar dos polímeros obtidos na reações de polimerização em miniemulsão de MMA com 50% de óleos vegetais.	128
Figura 5.36 - Distribuição de massa molar dos polímeros obtidos nas reações de polimerização em miniemulsão de MMA com 50% e 25% de óleo de linhaça.	128
Figura 5.37 - Curvas de DSC dos polímeros obtidos nas reações com óleos vegetais.	131
Figura 5.38 - Curvas de DSC dos óleos vegetais.	132
Figura 5.39 - Simulação da evolução da conversão para a reação de polimerização em miniemulsão de MMA com 50% de hexadecano. .	133
Figura 5.40 - Simulação da evolução da conversão para a reação de polimerização em miniemulsão de MMA com 50% de óleo de linhaça.	134

Figura 5.41 - Simulação da evolução da conversão para a reação de polimerização em miniemulsão de MMA com 25% de óleo de linhaça.	135
Figura 5.42 - Simulação da evolução da conversão para a reação de polimerização em miniemulsão de MMA com 50% de óleo de andiroba.....	136
Figura 5.43 - Número médio de radicais por partícula (\bar{n}) obtido nas simulações das reações com óleos vegetais.	137
Figura 5.44 - Simulação da evolução da conversão para a reação de polimerização em miniemulsão de MMA com 50% de óleo de castanha do Pará.....	138

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Quadro comparativo dos trabalhos sobre modelagem matemática da polimerização em miniemulsão com iniciador hidrossolúvel e organossolúvel.	55
Tabela 3.1 - Mecanismo cinético da polimerização em miniemulsão via radicais livres.	59
Tabela 3.2 - Etapas adicionadas ao mecanismo cinético da polimerização em miniemulsão via radicais livres, quando utilizado óleo vegetal insaturado como coestabilizador.	73
Tabela 3.3 - Parâmetros utilizados no modelo de polimerização em miniemulsão, referentes ao iniciador (AIBN ou V59) e ao coestabilizador (hexadecano).	77
Tabela 3.4 - Coeficientes cinéticos e parâmetros utilizados no modelo de polimerização em miniemulsão de MMA.	78
Tabela 3.5 - Coeficientes cinéticos e parâmetros utilizados no modelo de polimerização em miniemulsão de STY.	79
Tabela 3.6 - Coeficientes cinéticos e parâmetros utilizados no modelo de polimerização em miniemulsão de BA.	80
Tabela 3.7 - Coeficientes cinéticos e parâmetros utilizados no modelo de polimerização em miniemulsão de MMA com óleos vegetais: óleo de andiroba (AND), óleo de linhaça (LIN) e óleo de castanha do Pará (CAST).	80
Tabela 4.1- Formulações das reações de polimerização em miniemulsão.	84
Tabela 4.2 - Condições de dispersão no preparo das miniemulsões.	85
Tabela 4.3 - Composição média de ácidos graxos dos óleos vegetais.	89
Tabela 4.4 - Condições de dispersão e concentração de surfactante utilizados no preparo das miniemulsões com óleos vegetais.	90
Tabela 5.1 - Diâmetro médio final das partículas obtidas nas reações de polimerização em miniemulsão.	96
Tabela 5.2 - Coeficientes cinéticos e solubilidade em água dos monômeros MMA, STY e BA.	108

Tabela 5.3 - Massas molares médias dos polímeros obtidos nas reações de polimerização em miniemulsão e em massa de MMA: média numérica (M_n) e média ponderal (M_w).	112
Tabela 5.4 - Diâmetro médio final das partículas obtidas nas reações de polimerização em miniemulsão de MMA com óleos vegetais.	118
Tabela 5.5 - Número médio de ligações duplas por molécula de óleo presente na amostra, determinado a partir da análise de H-RMN, e porcentagem calculada de ligações duplas preservadas após a reação.	127
Tabela 5.6 - Massa molar média numérica (M_n) e ponderal (M_w) dos polímeros obtidos nas reações com óleos vegetais e hexadecano.	130
Tabela 5.7 - T_g dos polímeros obtidos nas reações com óleos vegetais, e fração mássica de óleo ($w_{\text{óleo}}$) enxertado no polímero.	132
Tabela A.1 - Concentração total de surfactante utilizada, $[S]^T$, e concentração de surfactante adsorvido, cobrindo completamente a superfície das partículas, dada pelo termo $a_p^T/(a_s V^{aq})$	154

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AIBN	2,2'-azobis-isobutironitrila
AND	Óleo de andiroba
ATC	Agente de transferência de cadeia
BA	Acrilato de butila
BPO	Peróxido de benzoíla
CAST	Óleo de castanha do Pará
CMC	Concentração micelar crítica
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
DTG	Distribuição de tamanho de gota
DTP	Distribuição de tamanho de partícula
GPC	Cromatografia de permeação em gel
HD	Hexadecano
H-RMN	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio
KPS	Persulfato de potássio
LIN	Óleo de linhaça
LPO	Peróxido de lauroíla
MMA	Metacrilato de metila
PBA	Poli(acrilato de butila)
PLLA	Poli(ácido L-láctico)
PMMA	Poli(metacrilato de metila)
PS	Poliestireno
SLS	Lauril sulfato de sódio
STY	Estireno
THF	Tetrahidrofurano
VAC	Acetato de vinila
V59	2,2'-azobis-2-metilbutironitrila

LISTA DE SÍMBOLOS

a_s	Área superficial coberta por molécula de surfactante ($\text{\AA}^2/\text{molécula}$)
a_p	Área superficial da partícula (nm^2)
CE	Coestabilizador
D_{Ih}	Difusividade do radical de iniciador na camada de surfactante (cm^2/s)
D_{Ip}	Difusividade do radical de iniciador na fase polimérica (cm^2/s)
D_{Iw}	Difusividade do radical de iniciador na fase aquosa (cm^2/s)
D_{Mh}	Difusividade do radical monomérico na camada de surfactante (cm^2/s)
D_{Mp}	Difusividade do radical monomérico na fase polimérica (cm^2/s)
D_{Mw}	Difusividade do radical monomérico na fase aquosa (cm^2/s)
Dp	Diâmetro da partícula (nm)
f	Eficiência de iniciação
I	Iniciador
$I\bullet$	Radical unitário de iniciador
k_a	Coefficiente da taxa de entrada de radicais poliméricos nas partículas ($\text{cm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$)
k_{ad}	Coefficiente cinético de adição de coestabilizador à cadeia polimérica ($\text{cm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$)
k_{al}	Coefficiente da taxa de entrada de radicais de iniciador nas partículas ($\text{cm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$)
k_{aM}	Coefficiente da taxa de entrada de radicais monoméricos nas partículas ($\text{cm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$)
k_d	Coefficiente da taxa de decomposição do iniciador (s^{-1})
k_{fATC}	Coefficiente cinético de transferência de cadeia para ATC ($\text{cm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$)
k_{fCE}	Coefficiente cinético de transferência de cadeia para coestabilizador ($\text{cm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$)
k_{fm}	Coefficiente cinético de transferência de cadeia para monômero ($\text{cm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$)
k_{fp}	Coefficiente cinético de transferência de cadeia para polímero ($\text{cm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$)
k_i	Coefficiente da taxa de iniciação ($\text{cm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$)
K_{Iwp}	Coefficiente de partição do iniciador entre a fase aquosa e a fase polimérica

K_{Mwp}	Coeficiente de partição do monômero entre a fase aquosa e a fase polimérica
k_p	Coeficiente cinético de propagação dos radicais poliméricos ($\text{cm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$)
k_{pI}	Coeficiente cinético de propagação dos radicais unitários de coestabilizador ($\text{cm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$)
k_{p2}	Coeficiente cinético de propagação dos radicais poliméricos com unidade terminal de coestabilizador ($\text{cm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$)
k_{pM}	Coeficiente cinético de propagação dos radicais monoméricos ($\text{cm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$)
K_{RIwp}	Coeficiente de partição do radical de iniciador entre a fase aquosa e a fase polimérica
k_{sI}	Coeficiente da taxa de saída de radicais de iniciador das partículas (s^{-1})
k_{sM}	Coeficiente da taxa de saída de radicais monoméricos das partículas (s^{-1})
k_t	Coeficiente cinético de terminação ($\text{cm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$)
k_{tc}	Coeficiente cinético de terminação por combinação ($\text{cm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$)
k_{td}	Coeficiente cinético de terminação por desproporcionamento ($\text{cm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$)
k_{term}	Coeficiente da taxa de auto-iniciação térmica ($\text{cm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$)
k_{tI}	Coeficiente cinético de terminação do radical de iniciador ($\text{cm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$)
k_{tM}	Coeficiente cinético de terminação do radical monomérico ($\text{cm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$)
M	Monômero
$M\bullet$	Radical monomérico
MM_{CE}	Massa molar do coestabilizador (g/mol)
MM_I	Massa molar do iniciador (g/mol)
MM_m	Massa molar do monômero (g/mol)
Mn	Massa molar média numérica (g/mol)
Mw	Massa molar média ponderal (g/mol)
n	Número de radicais
\bar{n}	Número médio de radicais por partícula
N_A	Número de Avogadro
N_{duplas}	Número médio de ligações duplas por molécula de coestabilizador
N_n	Número de partículas com n radicais
N_p	Número de partículas no meio reacional

P_{CE}	Probabilidade de encontrar um radical com unidade terminal de coestabilizador
P_I	Probabilidade do radical de iniciador sair da partícula antes de propagar ou terminar
P_M	Probabilidade de encontrar um radical com unidade terminal monomérica
$P_n \bullet$	Radical polimérico de comprimento n
P_{ol}	Polímero
$P_{tot} \bullet$	Radicais não unitários
r	Raio da partícula (nm)
$R \bullet$	Radical livre
R_p	Taxa da reação de polimerização ($\text{mol}/\text{cm}^3 \cdot \text{s}$)
t	Tempo (s)
T	Temperatura (K)
$T_{f_{CE}}$	Temperatura de fusão do coestabilizador (K)
T_{g_m}	Temperatura de transição vítrea do monômero (K)
T_{g_p}	Temperatura de transição vítrea do polímero (K)
V	Volume do meio reacional (cm^3)
V_f	Volume livre
v_p	Volume da partícula (cm^3)
W	Água

Letras gregas

δ	Espessura da camada de surfactante (nm)
ρ_{CE}	Massa específica do coestabilizador (g/cm^3)
ρ_M	Massa específica do monômero (g/cm^3)
ρ_{Pol}	Massa específica do polímero (g/cm^3)
ρ_W	Massa específica da água (g/cm^3)
ϕ_I	Fração volumétrica de iniciador
ϕ_M	Fração volumétrica de monômero
ϕ_{Pol}	Fração volumétrica de polímero
\mathcal{A}_n	Cadeia polimérica inativa de comprimento n

Sobrescritos

aq	Fase aquosa
p	Fase polimérica

SUMÁRIO

1. Introdução	31
1.1 Objetivos.....	33
2. Revisão Bibliográfica	35
2.1 Polimerização em miniemulsão	35
2.2 Mecanismos de nucleação	39
2.3 Iniciadores	40
2.4 Coestabilizadores.....	41
2.5 Polimerização em miniemulsão para encapsulação de líquidos e obtenção de polímeros híbridos.....	43
2.6 Mecanismo cinético da polimerização em miniemulsão	46
2.7 Modelagem matemática da polimerização em miniemulsão	50
3. Modelo Proposto	57
3.1 Balanços de massa	59
3.2 Cálculos de partição do monômero e do iniciador entre as fases	64
3.3 Cálculos dos coeficientes cinéticos de entrada e saída de radicais das partículas poliméricas	66
3.4 Cálculo das massas molares médias	68
3.5 Representação das reações com óleos vegetais	73
3.6 Implementação do modelo.....	75
3.7 Coeficientes cinéticos e parâmetros.....	76
3.8 Representação do efeito gel e efeito vítreo	81
4. Material e Métodos	83
4.1 Reações de polimerização em miniemulsão de MMA, STY e BA.....	83
4.1.1 Reagentes.....	83
4.1.2 Procedimento experimental	83

4.1.3	Determinação da conversão por gravimetria.....	86
4.1.4	Determinação do tamanho médio das partículas.....	86
4.1.5	Cromatografia de permeação em gel (GPC).....	87
4.2	Reações de polimerização em miniemulsão de MMA com óleos vegetais	88
4.2.1	Reagentes.....	88
4.2.2	Procedimento experimental.....	89
4.2.3	Determinação da conversão por calorimetria	90
4.2.4	Determinação do tamanho médio das partículas.....	91
4.2.5	Cromatografia de permeação em gel (GPC).....	91
4.2.6	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (H-RMN).....	91
4.2.7	Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	92
5.	Resultados e Discussão.....	93
5.1	Reações de polimerização em miniemulsão de MMA, STY e BA.....	93
5.1.1	Cinética: Resultados experimentais e validação do modelo ..	93
5.1.2	Cinética: Resultados das simulações	100
5.1.3	Massa molar: Resultados experimentais e validação do modelo.....	111
5.1.4	Massa molar: Resultados das simulações	114
5.2	Reações de polimerização em miniemulsão de MMA com óleos vegetais	116
5.2.1	Resultados experimentais	116
5.2.2	Resultados das simulações	132
6.	Conclusão.....	139
	Referências.....	143
	Apêndice	153

1 INTRODUÇÃO

A técnica de polimerização em miniemulsão foi estudada pela primeira vez na década de 70, na Universidade de Lehigh. Desde então, o número de pesquisas sobre polimerização em miniemulsão cresceu exponencialmente, conforme a comunidade científica começou a fazer uso de seus princípios básicos e a ver as potencialidades do processo. A palavra miniemulsão foi então utilizada para descrever dispersões de óleo-em-água submicrométricas que são estáveis por um período que pode variar de algumas horas até meses.

A polimerização em miniemulsão tem se mostrado útil para as mais variadas aplicações. Esta técnica apresenta como principal vantagem, quando comparada a outros métodos de polimerização, o mecanismo de nucleação das gotas submicrométricas. Esta característica permite a obtenção de látexes ou partículas poliméricas diferenciadas ou que não podem ser obtidas por outras técnicas. Dentre as aplicações da polimerização em miniemulsão apontadas por Asua (2002), pode-se citar: produção de partículas poliméricas híbridas, encapsulação de sólidos inorgânicos, polimerização em etapas em meio disperso aquoso, obtenção de partículas com morfologia especial, entre outras.

Uma vantagem da polimerização em miniemulsão é a possibilidade de utilização de iniciadores tanto hidro como organossolúveis. Embora iniciadores hidrossolúveis sejam mais comumente utilizados nas polimerizações em miniemulsão, devido à maior taxa de reação, o uso de iniciadores organossolúveis tem aumentado nos últimos anos. Segundo Rawlston *et al.* (2008), o uso de iniciadores organossolúveis apresenta algumas vantagens, como favorecer a nucleação das gotas, evitando assim a nucleação homogênea, e aumentar a mobilidade dos radicais dentro das partículas, possibilitando a produção de partículas com morfologia mais uniforme.

Uma série de trabalhos já foi realizada no Laboratório de Controle de Processos (LCP), no Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC, utilizando a técnica de polimerização em miniemulsão. Romio *et al.* (2009) e Steinmacher *et al.* (2010) obtiveram nanocápsulas poliméricas biocompatíveis, que se mostram interessantes para aplicações biomédicas, na encapsulação de fármacos promovendo uma liberação prolongada ou direcionada destes. Bernardy *et al.* (2010) encapsularam quercetina, um flavonoide com propriedade antitumoral, antioxidante e anti-inflamatória, que apresenta dificuldades de administração por métodos convencionais devido a sua

baixa solubilidade em água. Peres (2012) preparou nanopartículas blenda de PLLA/PMMA e PLLA/PS para encapsulação de um análogo da isoniazida, fármaco usado no tratamento da tuberculose. Colmán *et al.* (2011) incorporaram polímeros, como poli(metacrilato de metila) e poliestireno durante a reação, possibilitando a reutilização e reincorporação destes polímeros nas partículas poliméricas, obtendo materiais com diferentes propriedades. Bonamigo (2011) incorporou polibutadieno durante reações de polimerização em miniemulsão de estireno, obtendo nanopartículas de HIPS. Capeletto *et al.* (2013) incorporaram os alcanos *n*-heptano e *n*-octano às partículas poliméricas durante a polimerização em miniemulsão de estireno, como etapa preliminar para a obtenção de nanopartículas poliméricas expandidas. Romio *et al.* (2013) e Staudt *et al.* (2013) encapsularam nanopartículas de níquel em partículas de poli(acrilamida) e poli(metacrilato de metila), respectivamente, obtendo nanopartículas orgânicas-inorgânicas que combinam as características dos látexes poliméricos e das nanopartículas magnéticas. Costa (2010) encapsulou nanopartículas de fosfato de alumínio, um pigmento branco, em partículas de copolímero PS/PBA. Cardoso *et al.* (2013) obtiveram nanocápsulas de poliestireno encapsulando óleos vegetais que, além de serem promissores para a veiculação de compostos ativos hidrofóbicos, apresentam uma série de propriedades, como atividade antioxidante, anti-inflamatória, emoliente, anestésica e repelente. Valério *et al.* (2013) prepararam nanopartículas de poli(uréia-uretano) contendo óleo de açaí, um óleo vegetal com boas propriedades regenerativas e antioxidantes. Os resultados obtidos pelo grupo de pesquisa mostraram a importância da técnica para uma ampla gama de aplicações, indicando também a complexidade dos mecanismos envolvidos neste processo, o que muitas vezes reflete nas dificuldades encontradas ao explicar os resultados observados.

O processo de polimerização em miniemulsão, além de corresponder a uma reação em meio heterogêneo, apresenta uma grande complexidade de mecanismos cinéticos. A modelagem matemática mostra-se, portanto, como uma ferramenta muito útil para a análise deste tipo de reação. Esta permite a elucidação de mecanismos cinéticos a partir de simulações, diminuindo o esforço experimental necessário para tal fim. Para modelar este processo, é necessário descrever todas as etapas cinéticas, assim como os mecanismos de nucleação e a partição das espécies envolvidas entre as fases existentes no meio reacional.

A primeira tentativa de modelar o sistema de polimerização em miniemulsão foi feita por Chamberlain, Napper e Gilbert (1982). A

partir deste trabalho, a literatura relata outros modelos matemáticos desenvolvidos para descrever reações de polimerização em miniemulsão. Entretanto, parte destes modelos é aplicada para iniciadores hidrossolúveis. Além disso, muitos modelos aplicam-se a sistemas muito específicos, existindo assim uma grande lacuna no desenvolvimento de modelos mais generalizados para representar o processo de polimerização em miniemulsão como um todo.

Neste contexto, este trabalho visa desenvolver um modelo matemático que seja capaz de descrever reações de polimerização em miniemulsão com iniciador organossolúvel e que se torne uma ferramenta útil para a investigação de diversos fatores envolvidos neste processo. Além disso, pretende-se aplicar o modelo desenvolvido na avaliação das reações de polimerização em miniemulsão, examinando sua aplicabilidade para diferentes sistemas. Destaque foi dado para as reações com incorporação de óleo vegetais, uma vez que as nanopartículas poliméricas obtidas nestas reações têm mostrado um grande potencial de aplicação. Com a encapsulação de óleos, pode-se obter nanocápsulas biocompatíveis e biodegradáveis para veiculação de compostos ativos, para fins biomédicos, cosméticos e nutricionais. Adicionalmente, devido a suas propriedades, estes óleos podem conferir características interessantes ao polímero. O óleo de andiroba apresenta atividade anti-inflamatória e ótima ação repelente de insetos. O óleo de castanha do Pará é indicado para aplicações cosméticas, devido a suas propriedades emolientes, hidratantes e nutritivas. O óleo de linhaça possui propriedades antioxidantes e anti-inflamatórias. É também muito utilizado na indústria de tintas, vernizes e resinas, por ser um bom óleo secante. Quando utilizados óleos vegetais insaturados, pode-se obter nanopartículas híbridas com modificação das propriedades físicas e químicas do polímero.

1.1 Objetivos

Este trabalho tem como principal objetivo desenvolver um modelo matemático que represente adequadamente reações de polimerização em miniemulsão utilizando iniciadores organossolúveis, para diferentes monômeros, possibilitando a análise dos diversos fatores que afetam estas reações e contribuindo para o entendimento dos mecanismos cinéticos destas reações.

Para tanto, são objetivos específicos desta Tese de Doutorado:

1. Propor um modelo matemático para representar a cinética das reações de polimerização em miniemulsão e a massa molar dos polímeros obtidos ao final das reações e validar o modelo com resultados experimentais;
2. Avaliar o efeito do diâmetro das partículas poliméricas na cinética da polimerização em miniemulsão, para diferentes monômeros;
3. Avaliar o efeito do diâmetro das partículas poliméricas na massa molar dos polímeros obtidos por polimerização em miniemulsão;
4. Analisar os mecanismos de iniciação da polimerização em miniemulsão utilizando iniciador organossolúvel;
5. Propor um mecanismo que represente as reações de polimerização em miniemulsão com incorporação de óleos vegetais e validar com resultados experimentais;
6. Avaliar o efeito da utilização de diferentes óleos vegetais insaturados na cinética da polimerização em miniemulsão.

Para facilitar a apresentação, este trabalho foi dividido em seis capítulos. O *Capítulo 2* traz a fundamentação teórica necessária ao desenvolvimento deste trabalho, apresentando a descrição do processo de polimerização em miniemulsão e uma revisão bibliográfica sobre a modelagem matemática do processo. O *Capítulo 3* apresenta o modelo matemático proposto e o *Capítulo 4* os métodos experimentais conduzidos. Os resultados, discussões e conclusões obtidos neste trabalho, a partir do modelo matemático proposto e dos experimentos realizados, são apresentados nos *Capítulos 5 e 6*.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo tem por objetivo contextualizar o trabalho desenvolvido, apresentando uma breve explanação do processo de polimerização em miniemulsão, dos mecanismos de nucleação, dos iniciadores e coestabilizadores utilizados e do mecanismo cinético da reação de polimerização em miniemulsão. Na sequência, são apresentados os principais trabalhos encontrados na literatura relacionados à modelagem matemática da polimerização em miniemulsão.

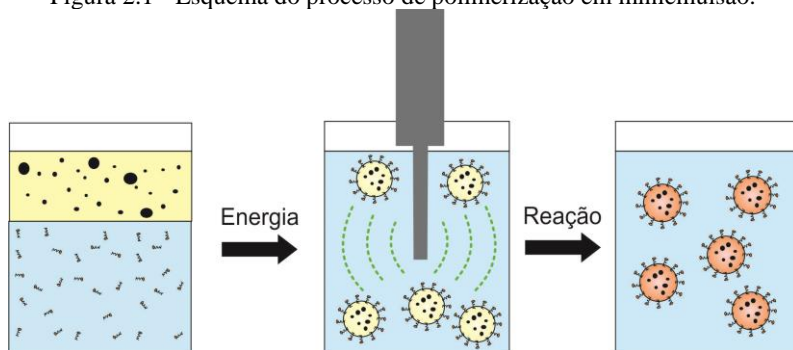
2.1 Polimerização em miniemulsão

A polimerização em miniemulsão vem se mostrando como um método interessante e muito estudado devido a suas muitas vantagens, quando comparado a outros métodos de polimerização. O mecanismo de nucleação das gotas, predominante na polimerização em miniemulsão, torna esta técnica de polimerização vantajosa para diversas aplicações, tais como: produção de partículas poliméricas híbridas, encapsulação de sólidos inorgânicos, incorporação de monômeros hidrofóbicos, produção de látexes com alto teor de sólidos e baixa viscosidade, polimerização em etapas em meio disperso aquoso, produção de polímero com baixa massa molar em meio disperso, produção de partículas com morfologia especial, entre outras (ASUA, 2002). Além disso, o processo de polimerização em miniemulsão permite produzir um látex com uma composição mais uniforme, uma distribuição de tamanhos de partícula mais homogênea e uma melhor estabilidade mecânica, quando comparado ao processo de polimerização em emulsão convencional. A grande área específica das gotas garante que o surfactante encontre-se predominantemente adsorvido na superfície das partículas poliméricas, melhorando assim as propriedades mecânicas do produto (CAPEK; CHERN, 2001).

Miniemulsões monoméricas apropriadas para a polimerização em miniemulsão são dispersões submicrométricas de monômero em água, estabilizadas contra a degradação difusional e a coalescência das gotas, utilizando para isto um surfactante eficiente e um composto de baixa massa molar insolúvel em água, chamado coestabilizador (ASUA, 2002). Estas miniemulsões são formadas, portanto, pela dispersão de uma fase orgânica (composta pelo monômero e coestabilizador) na fase contínua (água com surfactante dissolvido), com o auxílio de

equipamentos de alto cisalhamento, até alcançar o equilíbrio das taxas de rompimento e de coalescência. As gotas monoméricas formadas, com tamanhos na faixa de 50-500 nm, formam uma miniemulsão que é termodinamicamente instável, mas cineticamente metaestável; ou seja, estável por um período que pode variar de algumas horas até alguns meses (BECHTHOLD; LANDFESTER, 2000; EL-AASSER; SUDOL, 2004; SAYER; ARAÚJO, 2010). A Figura 2.1 ilustra o processo de polimerização em miniemulsão. Em uma miniemulsão, as gotas não apresentam todas o mesmo tamanho, e sim uma distribuição de tamanho de gotas (DTG). Durante o processo de dispersão, a DTG resulta da ação combinada entre os seguintes processos: rompimento das gotas, que depende do tipo de equipamento utilizado; coalescência das gotas, que depende do padrão de fluxo do equipamento e do surfactante utilizado; e degradação das gotas causada pela difusão do monômero (ASUA, 2002).

Figura 2.1 - Esquema do processo de polimerização em miniemulsão.

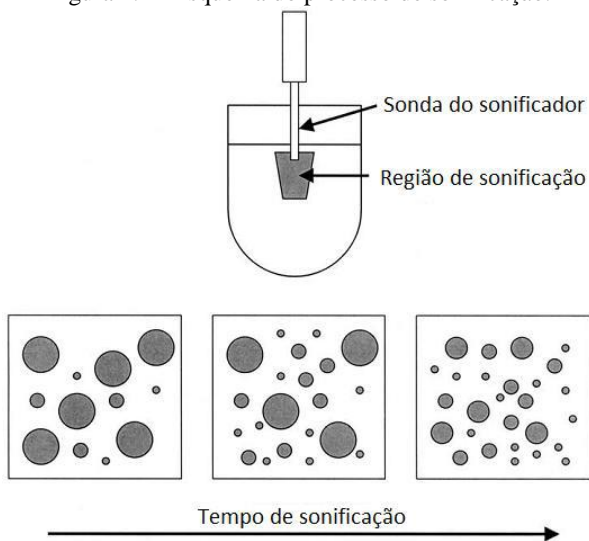


Fonte: adaptado de Landfester (2009).

Os equipamentos utilizados para a dispersão podem ser sonificadores, homogeneizadores de alta pressão (como os microfluidizadores) e sistemas do tipo rotor-estator (LANDFESTER, 2003). Os sistemas do tipo rotor-estator como, por exemplo, o Ultra-Turrax, promovem a emulsificação devido à turbulência. O tamanho de gota que pode ser obtido com este tipo de equipamento depende das dimensões do turbilhão formado, o que por sua vez depende da geometria do sistema e da velocidade de rotação. Nos homogeneizadores de alta pressão, a emulsificação deve-se principalmente às forças de cisalhamento, com alguma contribuição da cavitação e das forças de impacto. Os sonificadores produzem ondas de

ultrassom que causam a oscilação das moléculas próximas à região de propagação das ondas. Durante o ciclo de compressão, a distância média entre as moléculas diminui, enquanto que durante a rarefação a distância entre as moléculas aumenta. A rarefação resulta numa pressão negativa que pode causar a formação de vácuo ou cavidades (bolhas de cavitação). Em ciclos de compressão sucessivos, as bolhas são forçadas a se contraírem, até desaparecerem totalmente. As ondas de choque produzidas com o colapso total das bolhas causam a quebra das gotas de monômero. Neste sistema, apenas a região do fluido próxima ao sonificador é diretamente afetada pelas ondas de ultrassom, conforme mostrado na Figura 2.2. O tamanho das gotas diminui com o tempo de sonificação até um determinado momento, a partir do qual seus valores tendem a permanecer constantes, dependendo da formulação, da energia aplicada e da quantidade do meio reacional (ASUA, 2002).

Figura 2.2 - Esquema do processo de sonificação.

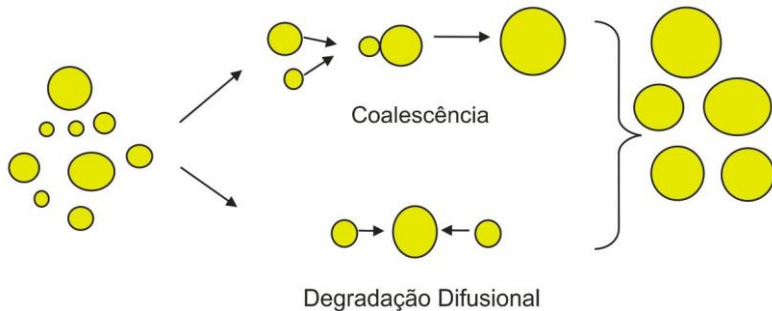


As características da miniemulsão são função da formulação e do procedimento de dispersão adotado. O tamanho das gotas monoméricas depende principalmente da quantidade e tipo de surfactante utilizado, além do mecanismo de dispersão e sua intensidade. O diâmetro das gotas diminui conforme a concentração de surfactante utilizada aumenta. A tensão interfacial entre a gota e o meio aquoso é o fator

limitante que determina o tamanho de gota mínimo que pode ser obtido na miniemulsão. Gotas menores requerem uma maior quantidade de surfactante, de modo a obter uma menor tensão interfacial. Em todos os casos, a densidade de carga da superfície deve ser suficientemente alta para manter a estabilidade coloidal do sistema (ANDERSON; SUDOL; EL-AASSER, 2002; VAN ZYL *et al.*, 2004).

A estabilidade das gotas monoméricas é obtida utilizando-se surfactante e coestabilizador adequados ao sistema. A desestabilização do sistema pode ocorrer devido à coalescência das gotas de monômero ou à degradação difusional das gotas, também conhecida como degradação de Ostwald. Estes dois mecanismos são representados esquematicamente na Figura 2.3. A coalescência ocorre devido às forças atrativas de van der Waals e resulta na fusão de duas ou mais gotas que colidem. A coalescência pode ser minimizada por uma cobertura de surfactante adequada na superfície das gotas, promovendo suficiente repulsão eletrostática e/ou estérica para neutralizar as forças de van der Waals. A degradação difusional das gotas (degradação de Ostwald) é causada pelo transporte de monômero de gotas pequenas, através da água, para gotas maiores, com o objetivo de diminuir o gradiente de potencial químico. Isto resulta no aumento do tamanho médio das gotas e na redução da área interfacial total óleo/água. O uso de coestabilizador reduz a taxa de difusão do monômero das gotas para a água, diminuindo a degradação de Ostwald. Isto ocorre porque a saída de monômero das gotas que contêm coestabilizador causa o surgimento de um gradiente de concentração de coestabilizador entre as gotas pequenas e grandes, uma vez que as moléculas do coestabilizador são incapazes de difundir para fora das gotas devido a sua limitada solubilidade em água. Assim forma-se uma pressão osmótica que dificulta o processo de transferência de monômero entre as gotas pequenas e grandes (CAPEK; CHERN, 2001).

Figura 2.3 – Mecanismo de degradação por coalescência e degradação difusional.



Fonte: Romio (2011).

2.2 Mecanismos de nucleação

A princípio, para polimerizações heterogêneas, três tipos de nucleação das partículas podem ocorrer: nucleação micelar, nucleação homogênea e nucleação das gotas. O mecanismo de nucleação das gotas sugere que as gotas formadas na etapa de emulsificação são polimerizadas diretamente, formando as partículas poliméricas. Neste caso, a difusão de monômero não é requerida, uma vez que há monômero suficiente no *locus* da reação. Na nucleação homogênea, as partículas são formadas a partir de oligômeros presentes na fase aquosa e o monômero difunde das gotas para as partículas, alimentando o *locus* da polimerização. Usualmente, este mecanismo de nucleação é sensível à concentração de iniciador utilizado e depende da solubilidade do monômero. Na nucleação micelar, os radicais entram nas micelas de surfactante, que são inchadas por monômero, e reagem com o monômero para formar as cadeias poliméricas. O monômero difunde continuamente dos reservatórios de monômero (gotas) para as micelas, dando sequência à reação. Devido a sua natureza, este mecanismo ocorre somente se a concentração de surfactante estiver acima da concentração micelar crítica (BECHTOLD *et al.*, 2000).

Como na polimerização em miniemulsão o tamanho das gotas é reduzido a tamanhos submicrométricos, o mecanismo de nucleação das gotas pode se tornar predominante sobre os demais. O grande aumento na área interfacial, ocasionado pela redução do tamanho das gotas, requer uma maior quantidade de surfactante para manter a estabilidade. O surfactante necessário para manter esta elevada área interfacial é

provido com a destruição de micelas de surfactante na fase aquosa. Assim, em uma miniemulsão preparada de forma adequada, todas as micelas são desfeitas para estabilizar a superfície das gotas (SCHORK *et al.*, 2005). Adicionalmente, como a maior parte do surfactante está adsorvida na superfície das partículas, há pouco surfactante livre para estabilizar partículas formadas na fase aquosa, diminuindo a probabilidade de ocorrer nucleação homogênea.

2.3 Iniciadores

Na polimerização em miniemulsão podem ser utilizados diferentes tipos de iniciadores. Como a reação acontece nas gotas submicrométricas com elevada área específica, os iniciadores podem ser solúveis tanto na fase aquosa como na fase orgânica. No caso de iniciadores organossolúveis, o iniciador é dissolvido na fase orgânica e a reação inicia principalmente dentro das gotas. Este mecanismo é similar ao da polimerização em suspensão, em que a iniciação ocorre nas grandes gotas monoméricas dispersas. Um iniciador hidrossolúvel também pode ser utilizado para iniciar a polimerização a partir da fase aquosa, de forma similar à polimerização em emulsão convencional (LANDFESTER, 2003).

A utilização de iniciadores organossolúveis favorece a nucleação das gotas monoméricas em detrimento da nucleação homogênea, sendo por isso bastante útil para monômeros com alta solubilidade em água, como, por exemplo, o metacrilato de metila. Também é interessante para a polimerização de monômeros altamente hidrofóbicos, como o lauril metacrilato (LMA). Neste caso, a concentração de monômero na fase aquosa pode não ser suficiente para a formação de radicais oligoméricos capazes de entrar nas gotas e nucleá-las (LANDFESTER, 2003). Outra característica dos iniciadores organossolúveis é a maior mobilidade dos grupos terminais das cadeias poliméricas dentro das partículas, uma vez que grupos hidrofílicos de iniciadores hidrossolúveis podem permanecer ancorados na superfície da partícula, levando a uma morfologia de partículas menos uniforme (RAWLSTON *et al.*, 2008).

Sob aquecimento, o iniciador organossolúvel decompõe-se dentro das gotas (ou partículas) e, como dois radicais são gerados dentro de uma mesma gota pela decomposição do iniciador, a probabilidade de terminação entre estes radicais é bastante alta. Portanto, radicais isolados precisam ser formados para que ocorra a polimerização dentro das gotas (CAPEK, 2001). Duas teorias acerca do *locus* de geração dos

radicais para nucleação das gotas são discutidas na literatura. A teoria defendida pelo grupo do Asua (ASUA *et al.*, 1989; AUTRAN; DE LA CAL; ASUA, 2007) é que o *locus* da geração de radicais está dentro da gota. Assim, a saída de um dos radicais deve ocorrer logo após a dissociação do iniciador, formando um radical isolado. Por outro lado, Nomura e colaboradores (NOMURA; FUJITA, 1989; NOMURA; SUZUKI, 2004) sugerem que a terminação dos radicais dentro das gotas é tão rápida que o *locus* da geração de radicais deve ser a fase aquosa. Desta forma, radicais isolados são obtidos pela entrada de radicais nas gotas/partículas. Uma vez que cada radical está confinado em uma partícula, a terminação bimolecular é suprimida. Desta maneira os radicais estão distribuídos entre as diferentes partículas e, então, não podem terminar entre si. Consequentemente, a concentração total de radicais é maior, resultando em maiores velocidades de reação. Adicionalmente, a compartimentalização dos radicais em um grande número de partículas resulta em um maior tempo de vida dos radicais, o que leva a maiores massas molares. Esta compartimentalização dos radicais ocorre somente quando o número médio de radicais por partícula é igual ou menor que um (ASUA, 2003; DE LA CAL *et al.*, 2005; SCHORK *et al.*, 2005).

No caso dos iniciadores hidrossolúveis, os radicais oligoméricos formados na fase aquosa são facilmente capturados pelas gotas devido a sua grande área específica. Conforme ocorre a nucleação, as gotas monoméricas são transformadas em partículas poliméricas (CAPEK; CHERN, 2001).

2.4 Coestabilizadores

A função do coestabilizador é prevenir a desestabilização das gotas pela degradação difusional, ou degradação de Ostwald. Para tanto, o coestabilizador deve ter as seguintes propriedades: alta solubilidade no monômero, baixa solubilidade em água e baixa massa molar (SCHORK *et al.*, 2005). Os coestabilizadores geralmente usados são alcanos, sendo o hexadecano mais utilizado. Estes compostos, após a reação de polimerização, permanecem nas partículas poliméricas, podendo ter algum efeito sobre as propriedades do polímero. Por isso, muitas vezes opta-se por usar um composto que, além da função de coestabilizador, tenha algum interesse funcional no produto final (AGARWAL; GRABE, 2011).

Polímeros obtidos do mesmo monômero da miniemulsão podem ser utilizados como coestabilizadores. Embora não satisfaçam a condição de baixa massa molar, estes polímeros são altamente insolúveis em água e geralmente solúveis em seu próprio monômero. Alguns polímeros têm se mostrado tão eficientes quanto o hexadecano na estabilização das gotas, pelo período necessário para ocorrer a nucleação. O polímero apresenta a vantagem de ser totalmente inócuo ao produto final e, muitas vezes, os látexes preparados com coestabilizador polimérico apresentam menor polidispersão que as miniemulsões estabilizadas com alcanos. Comonômeros hidrofóbicos como, por exemplo, hexanoato de vinila, *p*-metil estireno, decanoato de vinila, estearato de vinila, metacrilato de laurila e metacrilato de estearila, também podem ser usados como coestabilizadores. Neste caso, utilizam-se monômeros com massas molares maiores, para que não apresentem solubilidade em água. Geralmente, estes comonômeros não são tão eficientes quanto o hexadecano (SCHORK *et al.*, 2005).

O uso de um agente de transferência de cadeia (ATC) como coestabilizador abre novas possibilidades para controle da massa molar. Como na polimerização em miniemulsão o ATC encontra-se no *locus* da polimerização, isso possibilita a escolha de vários tipos de ATC, sem efeitos relacionados à transferência de massa desse composto no sistema. Os trabalhos conduzidos com ATC mostram que as gotas monoméricas obtidas nas miniemulsões com mercaptana como coestabilizador são bastante estáveis. Resultados indicam que a dodecil mercaptana pode servir tanto como um eficiente coestabilizador como um agente de transferência de cadeia, mesmo quando o coeficiente de transferência de cadeia é alto (MOURAN; REIMERS; SCHORK, 1996).

Peróxido de lauroíla (LPO) tem sido utilizado na polimerização em miniemulsão de MMA com a função dupla de coestabilizador e iniciador. LPO é bastante insolúvel em água, muito solúvel no monômero e possui baixa massa molar. Foi mostrado que concentrações acima de 1 g de peróxido de lauroíla por 100 g de monômero são capazes de estabilizar as gotas prevenindo a degradação difusional (CAPEK; CHERN, 2001; REIMERS; SCHORK, 1997). Alduncin, Forcada e Asua (1994) avaliaram o uso de alguns iniciadores organossolúveis (LPO, BPO, AIBN) como coestabilizadores e concluíram que somente o LPO foi capaz de agir como coestabilizador (sem a adição de hexadecano).

Adicionalmente, vários trabalhos sobre polimerização em miniemulsão híbrida usam resinas alquídicas, poliésteres ou poliuretanas com ambas as funções de coestabilizador e componente da partícula híbrida. Estes materiais se mostram eficientes na estabilização das partículas, sendo usualmente adicionados em quantidades superiores as normalmente usadas para coestabilizadores (SCHORK *et al.*, 2005). Estas resinas podem também ser substituídas por óleos vegetais ou ácidos graxos insaturados (GUO; SCHORK, 2008).

Cardoso, Araújo e Sayer (2013) mostraram que o hexadecano pode ser substituído por óleos vegetais, óleo de jojoba e óleo de andiroba, quando utilizados em grandes quantidades para veiculação de compostos ativos hidrofóbicos. A utilização dos óleos como coestabilizador é interessante para produção de nanocápsulas que requerem biodegradabilidade e biocompatibilidade. Além disso, estes óleos podem conferir características interessantes ao produto polimérico final, em virtude de suas propriedades, que podem ser propriedades antioxidantes, anti-inflamatórias, emolientes, anestésicas, repelentes e diversas outras, dependendo do óleo utilizado.

2.5 Polimerização em miniemulsão para encapsulação de líquidos e obtenção de polímeros híbridos

A polimerização em miniemulsão permite a formação de nanopartículas poliméricas estruturadas e a encapsulação de sólidos ou líquidos em uma casca polimérica, produzindo materiais importantes para uma variedade de aplicações. A encapsulação de líquidos orgânicos promove a obtenção de materiais funcionais, em que o núcleo que contém o produto de interesse (o líquido ou um composto solubilizado no líquido orgânico) está protegido e estabilizado por uma camada polimérica. Assim, pode-se encapsular materiais como perfumes, fármacos, cosméticos, produtos para tratamento de tecidos, corantes, tintas para impressão, lubrificantes, agentes de cura, pigmentos para revestimentos, entre outros (SAMYN *et al.*, 2012).

As nanocápsulas podem ser formadas por uma diversidade de monômeros, na presença de grandes quantidades de um líquido orgânico (geralmente um hidrocarboneto de cadeia longa ou um óleo). O monômero e o óleo formam uma miniemulsão comum que é polimerizada. Durante a reação de polimerização, a formação do polímero, imiscível com o óleo, promove a separação de fases formando partículas com uma morfologia constituída de uma casca polimérica

circundando um núcleo de óleo. Desta forma, a polimerização em miniemulsão apresenta-se como uma técnica versátil com uma alta eficiência de encapsulação, que pode ser obtida em uma única etapa (LANDFESTER, 2009; WEISS; LANDFESTER, 2010).

Durante a encapsulação de óleos insaturados pode ocorrer a reação entre as cadeias poliméricas em crescimento e as ligações duplas das cadeias de ácidos graxos do óleo, levando à formação de um composto de massa molar intermediária, com valores entre a massa molar do polímero e a massa molar do óleo (CARDOSO; ARAÚJO; SAYER, 2013). Estas reações formam um polímero híbrido, pois ocorre a enxertia de moléculas de óleo nas cadeias poliméricas.

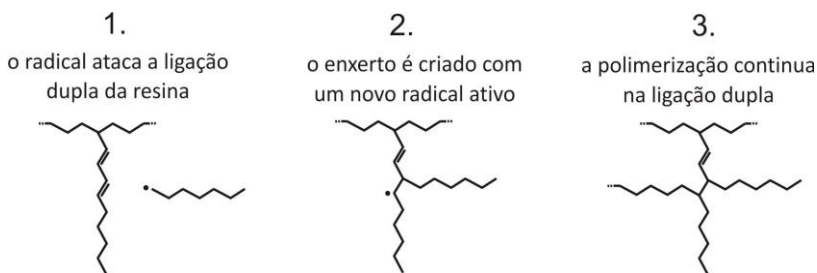
O principal objetivo de uma polimerização em miniemulsão híbrida é produzir um material de revestimento reticulante a partir da enxertia *in situ* de um radical polimérico em crescimento com uma resina insaturada. Nos últimos anos, a polimerização em miniemulsão híbrida tem sido aplicada para sistemas com diversos tipos de componentes, tendo a combinação de um polímero acrílico com resinas alquídicas, resinas de poliéster insaturadas, resinas poliuretânicas, resinas obtidas de óleos vegetais ou mesmo os próprios óleos vegetais (TSAVALAS; LUO; SCHORK, 2003).

A polimerização em miniemulsão é especialmente importante para a obtenção destes sistemas, pois o mecanismo de nucleação das gotas permite a ocorrência da enxertia *in situ* entre a cadeia polimérica e o componente insaturado, uma vez que ambos os componentes encontram-se na mesma fase desde o início até o final da reação (GUYOT *et al.*, 2007; TSAVALAS; LUO; SCHORK, 2003). A reação de enxertia pode ocorrer por adição às ligações duplas da molécula da resina, ou por abstração de hidrogênio da resina. Apesar do processo de adição ser energeticamente favorável em relação ao de abstração, a estrutura dos grupos que circundam o sítio reativo da molécula insaturada e as características da estrutura do radical polimérico podem fazer o mecanismo de abstração ser preferencial ao de adição durante a reação. Com monômeros como metacrilato de metila, que possuem um grupo metila adjacente à ligação vinílica e possuem impedimento estérico para reagir diretamente com as ligações duplas da resina, a enxertia ocorre preferencialmente por abstração de hidrogênio. A abstração de hidrogênio da molécula insaturada forma um radical capaz de propagar ou terminar com outro radical, gerando o enxerto. Este radical é relativamente estável e, portanto, tem uma menor tendência a propagar que os radicais poliméricos. Esta é a origem da transferência

de cadeia degradativa nestes sistemas, que causa a diminuição da taxa de polimerização. Por outro lado, monômeros como acrilato de butila, sem o impedimento estérico do grupo metila, formam radicais com maior reatividade. Os radicais poliméricos com unidade terminal de acrilato de butila podem atacar as ligações duplas da resina por adição direta formando uma cadeia enxertada. Eles também podem participar das reações de transferência de cadeia com abstração de hidrogênio (GUO; SCHORK, 2008; HUDDA; TSAVALAS; SCHORK, 2005). Os esquemas dos dois mecanismos de enxertia são mostrados nas Figuras 2.4 e 2.5.

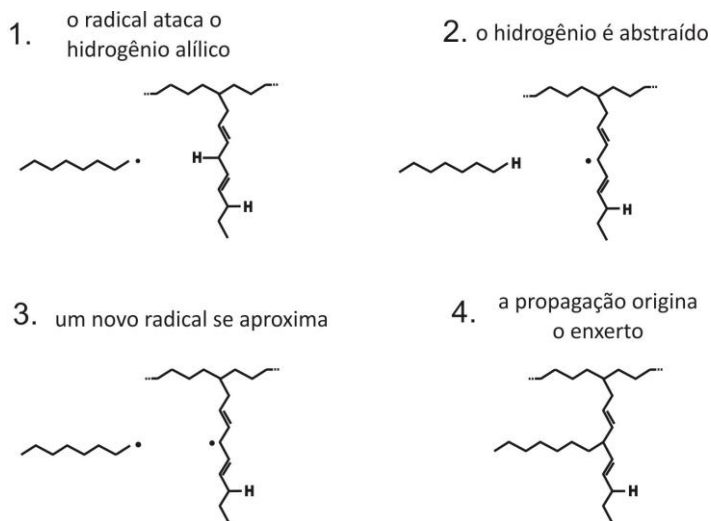
A formação de um polímero híbrido, com estes mecanismos de enxertia, também ocorre durante a reação de polimerização em miniemulsão com incorporação de um óleo vegetal insaturado. Tem-se proposto inclusive a substituição da resina alquílica por óleos vegetais, para obtenção de nanopartículas híbridas com características reticulantes para aplicações em revestimentos. Os óleos vegetais apresentam semelhança com as resinas devido à grande quantidade de ligações duplas. Entretanto, eles apresentam massas molares significativamente menores que as resinas, produzindo partículas híbridas com melhor homogeneidade (GUO; SCHORK, 2008).

Figura 2.4 - Esquema representando o mecanismo de enxertia por adição às ligações duplas da resina.



Fonte: adaptado de Hudda, Tsavalas e Schork (2005).

Figura 2.5 - Esquema representando o mecanismo de enxertia por transferência de cadeia.



Fonte: adaptado de Hudda, Tsavalas e Schork (2005).

A escolha do material usado influencia o grau de enxertia em uma polimerização híbrida. O número de ligações duplas presente na resina ou óleo utilizado está diretamente ligado à concentração de possíveis sítios reativos. Adicionalmente, se a reação ocorrer via radicais livres, ligações duplas conjugadas formam radicais mais estáveis, devido à deslocalização dos elétrons, o que diminui a taxa de polimerização. Assim, reações mais lentas são obtidas quando utilizados compostos com um maior número de ligações duplas conjugadas (USCHANOVA *et al.*, 2008).

2.6 Mecanismo cinético da polimerização em miniemulsão

Além da polimerização em miniemulsão via radicais livres poder ser aplicada para uma ampla faixa de possibilidades, o processo em miniemulsão não é limitado ao mecanismo radicalar. Outros tipos de reações podem ser utilizados, como por exemplo: polimerização aniônica, para obter poliamida em miniemulsões; polimerização catiônica de *p*-metoxiestireno; polimerizações catalíticas, como na formação de poliolefinas ou policetonas; poliadição em miniemulsões,

para obter poliuretanas ou poliepóxidos. Polimerizações via radicais livres podem ser conduzidas com uma grande variedade de monômeros, como estirênicos, acrilatos, metacrilatos, fluoroacrilatos e acrilamidas (LANDFESTER, 2009).

O mecanismo cinético da polimerização via radicais livres apresenta as etapas básicas de iniciação, propagação e terminação (GILBERT, 1995). 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 ($P_1\bullet$), conforme as equações abaixo:



onde k_d é o coeficiente da taxa de decomposição do iniciador e k_i é o coeficiente da taxa de iniciação.

Além da iniciação química, dependendo das condições reacionais, também pode ocorrer iniciação térmica (ou espontânea). Para o estireno, por exemplo, a taxa de iniciação térmica é relativamente alta para temperaturas acima de 100°C (KATZER; PAUER; MORITZ, 2012). A reação de iniciação térmica segue o modelo de terceira ordem apresentado nos estudos de Hui e Hamielec (1972) para polimerização de estireno, podendo ser representada genericamente por:



onde k_{term} é o coeficiente da taxa de iniciação térmica.

Na etapa de propagação há o crescimento da espécie iniciadora de cadeia ($P_1\bullet$) através de adições sucessivas de moléculas de monômero:



onde $P_n\bullet$ e $P_{n+1}\bullet$ representam radicais poliméricos com n e $n+1$ unidades de repetição em sua cadeia, respectivamente, e k_p é o coeficiente cinético de propagação. Uma vez que cada macromolécula ($P_{n+1}\bullet$) apresenta um comprimento diferente de cadeia, para cada uma das reações de propagação que ocorrem simultaneamente, associa-se uma taxa de reação diferente. Porém, constata-se que todas convergem

rapidamente a um mesmo valor, k_p , à medida que o tamanho das cadeias aumenta (ODIAN, 2004).

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 ou desproporcionamento. Na terminação por combinação, os dois radicais livres reagem, formando uma única molécula de polímero:



onde Λ_{n+m} representa uma cadeia polimérica inativa contendo $n+m$ unidades de repetição, e k_{tc} é o coeficiente cinético de terminação por combinação. Na terminação por desproporcionamento, ocorre a transferência de um átomo de hidrogênio de uma cadeia em crescimento para outra, saturando uma extremidade e criando uma ligação dupla na extremidade da outra cadeia, formando assim duas moléculas de polímero:



onde k_{td} é o coeficiente cinético de terminação por desproporcionamento.

Também podem ocorrer, na polimerização via radicais livres, reações de transferência de cadeia, em que ocorre a desativação de uma cadeia polimérica em crescimento, deslocando o radical livre para outra espécie presente no meio. As Equações 3.7 a 3.10 apresentam reações de transferência de cadeia para o monômero, para o polímero, para um agente de transferência de cadeia (ATC) e para um coestabilizador (CE), respectivamente.



onde k_{fm} , k_{fp} , k_{fATC} e k_{fCE} representam os coeficientes cinéticos de transferência de cadeia para o monômero, para o polímero, para ATC e para o coestabilizador, respectivamente. Cabe destacar que a reação de

transferência de cadeia para polímero gera um radical $P_n \bullet$ de carbono terciário, que leva à formação de uma cadeia ramificada (PLESSIS *et al.*, 2001).

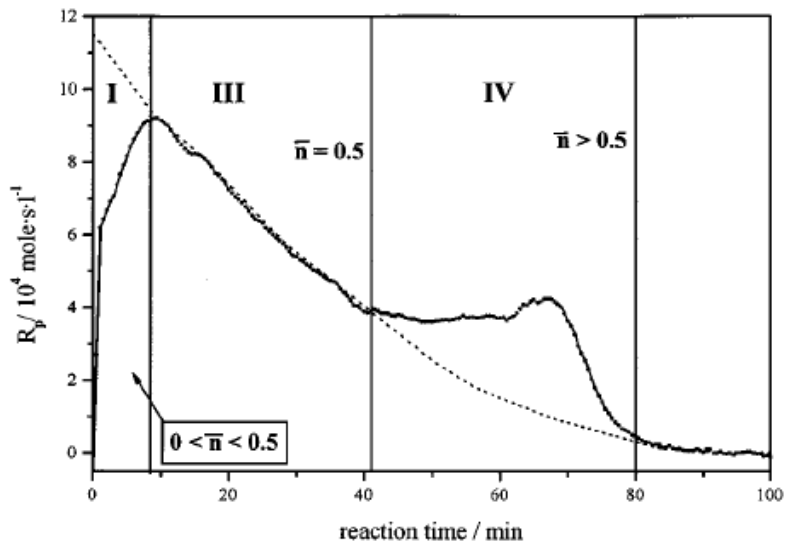
Para um sistema formado por partículas uniformes, a equação da taxa de reação da polimerização em miniemulsão pode ser obtida a partir da taxa em uma única partícula polimérica em que a propagação está ocorrendo, ou seja, uma partícula contendo ao menos um radical, e o número total de partículas (ODIAN, 2004):

$$R_p = \frac{k_p [M]^p \bar{n} N_p}{N_A} \quad (2.11)$$

onde $[M]^p$ é a concentração de monômero nas partículas poliméricas, \bar{n} é o número médio de radicais por partícula, N_p é o número total de partículas no meio reacional e N_A é o número de Avogadro.

A reação de polimerização em miniemulsão pode ser dividida basicamente em três intervalos. A Figura 2.6 representa a curva calorimétrica de uma polimerização em miniemulsão típica de estireno. O primeiro intervalo (intervalo I na figura) corresponde à nucleação das gotas, ou seja, entrada ou geração de radicais nas gotas, transformando as gotas monoméricas em partículas poliméricas. A velocidade da reação aumenta devido ao aumento do número de partículas. Após o intervalo de nucleação, a velocidade da reação diminui, conforme o monômero presente nas partículas é consumido (intervalo III na figura). Diferentemente da polimerização em emulsão, não há um período de velocidade de reação constante. Uma taxa de polimerização constante observada ocasionalmente na faixa de conversão de 20 a 50% deve ser resultado do equilíbrio entre dois efeitos: o aumento da população de partículas e a diminuição da concentração de monômero no *locus* da reação. Um aumento na taxa da reação, resultando em um segundo pico na taxa de reação, pode ocorrer devido ao efeito gel, em que há aceleração da reação devido ao aumento da viscosidade dentro das partículas e diminuição da terminação entre os radicais (intervalo IV na figura). Este efeito também reflete o aumento do número médio de radicais por partícula (CAPEK; CHERN, 2001; LANDFESTER, 2003; SCHORK *et al.*, 2005).

Figura 2.6 - Curva calorimétrica de uma polimerização em miniemulsão típica.



Fonte: Bechthold e Landfester (2000).

2.7 Modelagem matemática da polimerização em miniemulsão

Na área de Engenharia Química, a modelagem matemática de processos é uma ferramenta de grande utilidade. Esta permite, através de simulações, a realização de testes, como a previsão do comportamento de determinadas variáveis mediante certas condições, sem a necessidade de realização de gastos e sem a preocupação de colocar em risco a segurança da planta e dos operários da mesma. Desta forma, cada vez mais esta ferramenta é utilizada, pois confere economia de investimentos e de tempo, sem a necessidade de realizar vários experimentos (CORTINA, 2007). Além disso, pode ser utilizada junto com algoritmos de otimização do processo.

Um modelo para descrever a polimerização em miniemulsão deve considerar, além das reações ocorridas em uma polimerização via radicais livres, a partição dos compostos entre as diferentes fases, os mecanismos de nucleação das partículas, a estabilidade do sistema, a entrada e saída de radicais das partículas e os efeitos difusivos. Percebe-se, portanto, que a modelagem deste sistema é bastante complexa. Em virtude das dificuldades encontradas para representar de forma adequada o sistema e os fenômenos envolvidos, poucos trabalhos relatam a

modelagem matemática de reações de polimerização em miniemulsão na literatura, sendo ainda mais escassos os modelos que consideram a utilização de iniciador organossolúvel. Dentre os trabalhos desenvolvidos, são apresentados aqui os de maior colaboração ao entendimento dos mecanismos da polimerização em miniemulsão.

Chamberlain, Napper e Gilbert (1982) foram os primeiros a apresentar uma tentativa de modelar o sistema de polimerização em miniemulsão. Desenvolveram balanços do número de gotas, número de partículas poliméricas e conversão do monômero, para a polimerização em miniemulsão de estireno, usando iniciador hidrossolúvel. O modelo proposto foi uma extensão do modelo básico para polimerização em emulsão, em que se considerou que ocorre apenas nucleação das gotas e o número de partículas é constante. O balanço de partículas contendo n radicais considerou a entrada e saída de radicais das partículas e a terminação bimolecular. Os coeficientes cinéticos de entrada e saída de radicais foram ajustados para representar os dados experimentais. Os autores concluíram que o coeficiente cinético de entrada de radicais nas partículas é consideravelmente menor que em uma polimerização em emulsão convencional, sendo esta a causa da menor taxa de polimerização obtida nas reações de polimerização em miniemulsão. Chen, Gothjelsen e Schork (1986) publicaram posteriormente um modelo com a mesma complexidade, para representar um processo de polimerização em miniemulsão com iniciador organossolúvel em um reator CSTR.

El-Aasser e colaboradores (DELGADO; EL-AASSER; VANDERHOFF, 1986; RODRIGUEZ *et al.*, 1989) publicaram uma série de artigos a respeito da modelagem do transporte de monômero na copolimerização em miniemulsão. Eles descreveram o transporte de monômero em termos dos coeficientes de transferência de massa, sendo a força motriz o gradiente entre a concentração em um dado momento e a concentração de equilíbrio, que foi obtida a partir da energia livre parcial molar. Delgado, El-Aasser e Vanderhoff (1986) estudaram a copolimerização em miniemulsão de acrilato de butila (BA) e acetato de vinila (VAC) e verificaram que as partículas poliméricas obtidas apresentaram melhor separação entre a casca rica em VAC e o núcleo rico em BA que as partículas obtidas por polimerização em emulsão. Rodriguez *et al.* (1989) avaliaram o transporte de monômero entre gotas de miniemulsão de um monômero tipo A (estireno) e gotas de um monômero tipo B (metacrilato de metila). As previsões do modelo matemático concordaram com os perfis de transporte de monômero

obtidos experimentalmente. O modelo matemático desenvolvido indicou que a concentração de coestabilizador afeta a quantidade de monômero transportado e a taxa de difusão. O modelo mostrou ainda o efeito do tamanho das gotas da miniemulsão nos perfis e na taxa de transporte de monômero.

Rodriguez *et al.* (1991) modelaram a polimerização em miniemulsão semeada (contendo partículas poliméricas e gotas da miniemulsão) utilizando iniciador organossolúvel. O modelo matemático considerou a transferência de massa de monômero das gotas para as partículas poliméricas por ambos os mecanismos de difusão molecular e colisão entre as gotas e as partículas. O modelo também incluiu o cálculo da distribuição de partículas com n radicais e do número médio de radicais por partícula, para copolimerização em miniemulsão de estireno e metacrilato de metila. Os resultados mostraram que a transferência de massa por colisão entre as gotas e as partículas é importante para predizer os dados experimentais da copolimerização em miniemulsão semeada e que esta reação não é controlada pela transferência de massa. Posteriormente, Ouzineb *et al.*, (2003), mostraram experimentalmente que a transferência de massa entre as gotas é desprezível em uma polimerização em miniemulsão.

Fontenot e Schork (1992; 1993, *apud* SCHORK *et al.*, 2005) apresentaram um modelo detalhado para a polimerização em emulsão e em miniemulsão, com iniciador hidrossolúvel, incluindo os mecanismos de nucleação micelar e nucleação das gotas. O modelo representou bem os dados experimentais e indicou as diferenças entre as duas técnicas de polimerização. Samer e Schork (1997, *apud* SCHORK *et al.*, 2005) publicaram uma extensão deste modelo para a polimerização em miniemulsão em reatores CSTR e PFR. Eles obtiveram com este modelo uma explicação para a maior taxa de reação obtida na polimerização em miniemulsão em CSTR, em comparação à polimerização em emulsão convencional no mesmo reator.

Cunningham e coautores (MA *et al.*, 2002; MA *et al.*, 2003a, b, c) desenvolveram um modelo detalhado para representar a reação de polimerização em miniemulsão mediada por nitróxido. No primeiro trabalho (MA *et al.*, 2002), um modelo matemático foi desenvolvido para descrever a transferência de massa do agente de controle (TEMPO) entre a fase aquosa e a fase orgânica, na ausência de reação. O modelo foi usado para avaliar a influência da difusividade do TEMPO, do diâmetro das gotas e do coeficiente de partição do nitróxido no tempo requerido para se alcançar o equilíbrio de fases. Um modelo matemático

foi então desenvolvido para descrever o comportamento da polimerização em miniemulsão de estireno mediada por nitróxido e iniciada por alcoxiaminas (MA *et al.*, 2003c). Este modelo incluiu mecanismos que descrevem as reações nas fases aquosa e orgânica, a nucleação das partículas, a entrada e a saída de radicais oligoméricos e a partição do nitróxido e estireno entre as duas fases. Os demais trabalhos apresentaram uma continuação do modelo proposto. Ma *et al.* (2003a) aplicaram o modelo para reações iniciadas via radicais livres, usando o iniciador persulfato de potássio, KPS. Ma *et al.* (2003b) conduziram simulações das reações de polimerização em miniemulsão mediadas por nitróxido e iniciadas por KPS, para verificar a influência da formulação utilizada. Manipulando as concentrações iniciais de KPS e nitróxido e o volume da fase aquosa obtiveram as condições operacionais necessárias para um melhor desempenho do processo.

Todos os modelos citados acima não consideram a distribuição de tamanho das partículas e a distribuição de tamanho das gotas, sendo modelos de número de partículas. Sood e Awasthi (2004a, b) desenvolveram um modelo para polimerização em miniemulsão que incorpora as distribuições de tamanho de partícula e tamanho de gota. O balanço populacional foi expresso em termos da massa de polímero dentro da partícula, o que determina o seu tamanho. O modelo foi desenvolvido para reações com iniciador hidrossolúvel e considerou o transporte de massa de monômero nas três fases: aquosa, partículas e gotas. Os resultados preditos com o modelo para conversão de estireno e distribuição do tamanho das partículas foram comparados com dados da literatura e estavam de acordo com os valores experimentais.

Autran, de la Cal e Asua (2007) desenvolveram um modelo matemático para polimerização em miniemulsão com iniciador organossolúvel, considerando um balanço populacional de N_p partículas com uma distribuição de radicais por partícula, tais como $N_0, N_1, N_2, \dots, N_n$, que representa o número de partículas com zero, um, dois, ... n radicais. Os coeficientes de entrada e saída de radicais das partículas foram calculados a partir do balanço de radicais na partícula polimérica. Foi considerado que radicais isolados podem ser obtidos dentro das partículas devido à saída de um dos dois radicais formados pela decomposição do iniciador. Para representar este efeito, calculou-se a probabilidade de saída destes radicais antes de terminarem ou propagarem. Também foram feitas simulações para representar os experimentos conduzidos por Luo e Schork (2002), em que se utilizou um capturador de radicais livres hidrossolúvel para avaliar a

contribuição da fase aquosa na cinética da reação. O efeito do capturador de radicais livres na fase aquosa foi simulado, considerando nula a concentração de radicais na fase aquosa. O modelo descreveu bem os efeitos do tamanho de partícula e da presença de um capturador de radicais na fase aquosa e no número médio de radicais por partícula (\bar{n}) para a polimerização em miniemulsão de acrilato de butila. Os resultados de \bar{n} preditos, para valores específicos de conversão e diâmetro de partícula, apresentaram concordância com os valores experimentais. Cabe ressaltar que a cinética da reação de polimerização não foi incluída no modelo, e as simulações foram realizadas para valores de conversão entre 13 e 20%. Os autores concluíram que a saída de radicais de iniciador das partículas, formando radicais isolados, é o mecanismo chave na cinética deste processo.

Rawlston *et al.* (2008) aplicaram o algoritmo de Monte Carlo para simular a polimerização em miniemulsão de estireno com iniciador organossolúvel. A comparação entre os resultados experimentais e simulados indicou que a saída dos radicais das partículas poliméricas é mais significativa para reações com partículas menores e temperaturas mais baixas. Os autores concluíram que, sob condições típicas de uma polimerização em miniemulsão de estireno, os radicais gerados na fase aquosa são insignificantes. Esta conclusão corrobora a teoria de nucleação das partículas defendida pelo grupo do Asua, embora os autores mostrem que não há necessidade de ocorrer transferência de cadeia para o monômero para que os radicais saiam das partículas. Os autores afirmaram ainda que nenhum mecanismo é sempre dominante na polimerização em miniemulsão e que a importância de cada mecanismo depende da formulação usada.

Bentein *et al.* (2012) apresentaram um modelo matemático para descrever a polimerização em miniemulsão de estireno mediada por nitróxido, utilizando iniciador organossolúvel. O esquema reacional usado neste trabalho diferencia a reatividade dos radicais de iniciador e dos radicais poliméricos e considera a iniciação térmica do estireno. O balanço populacional utilizado descreve o acúmulo do número de partículas $N_{i,r}^j$ contendo r radicais de iniciador, j radicais de nitróxido e i radicais poliméricos. Os resultados mostraram o efeito das limitações difusionais e da partição do nitróxido na taxa de reação.

Os modelos matemáticos apresentados na literatura descrevem de forma simplificada o processo de polimerização em miniemulsão, representando sistemas específicos. Por isso, muitas vezes esses modelos não podem ser extrapolados para outros sistemas. Além disso,

parte dos trabalhos existentes refere-se à utilização de iniciadores hidrossolúveis, como mostrado na Tabela 2.1. Existe, portanto, uma grande lacuna na modelagem matemática do processo de polimerização em miniemulsão com iniciadores organossolúveis, sendo necessário desenvolver estudos que apresentem modelos mais generalizados e que permitam a representação destas reações sem muitos ajustes de parâmetros.

Tabela 2.1 - Quadro comparativo dos trabalhos sobre modelagem matemática da polimerização em miniemulsão com iniciador hidrossolúvel e organossolúvel.

Modelagem da polimerização em miniemulsão com iniciador hidrossolúvel	Chamberlain, Napper e Gilbert (1982)	Extensão do modelo básico para polimerização em emulsão.
	Fontenot e Schork (1992; 1993, <i>apud</i> SCHORK <i>et al.</i> , 2005)	Comparação entre a polimerização em emulsão e em miniemulsão, incluindo os mecanismos de nucleação micelar e nucleação das gotas.
	Samer e Schork (1997, <i>apud</i> SCHORK <i>et al.</i> , 2005)	Processo de polimerização em miniemulsão em reatores CSTR e PFR.
	Ma <i>et al.</i> (2003a, b)	Polimerização em miniemulsão de estireno mediada por nitróxido.
	Sood e Awasthi (2004a, b)	Modelo utilizando distribuições de tamanho de partícula e de tamanho de gota.
Modelagem da polimerização em miniemulsão com iniciador organossolúvel	Chen, Gothjelpsen e Schork (1986)	Processo de polimerização em miniemulsão em um reator CSTR.
	Rodriguez <i>et al.</i> (1991)	Polimerização em miniemulsão semeada.
	Autran, de la Cal e Asua (2007)	Modelo utilizando balanço populacional de partículas com n radicais.
	Rawlston <i>et al.</i> (2008)	Aplicação do algoritmo de Monte Carlo.
	Bentein <i>et al.</i> (2012)	Polimerização em miniemulsão de estireno mediada por nitróxido.

3 MODELO PROPOSTO

O modelo matemático apresentado neste trabalho considera reações de polimerização em miniemulsão via radicais livres utilizando iniciador organossolúvel, de acordo com o mecanismo cinético apresentado no Capítulo 2. O sistema é composto por um reator operando em regime de batelada. Na elaboração deste modelo foram consideradas as seguintes hipóteses:

- i) A nucleação das partículas ocorre somente pelo mecanismo de nucleação das gotas. A quantidade de surfactante utilizada é bastante baixa, de forma que todo o surfactante presente no sistema está estabilizando a interface entre as partículas e a água. Desta maneira, não há micelas para que ocorra nucleação micelar, nem surfactante livre para estabilizar novas partículas formadas por nucleação homogênea (SCHORK *et al.*, 2005).
- ii) O número inicial de partículas poliméricas é igual ao número inicial de gotas de monômero. Considerou-se que cada gota forma uma partícula polimérica, após a nucleação. O iniciador organossolúvel favorece a nucleação das gotas, gerando radicais livres no *locus* da reação, enquanto que o iniciador hidrossolúvel gera radicais livres na fase aquosa, que precisam propagar até atingir um tamanho crítico para entrar nas gotas e nucleá-las (ASUA, 2002).
- iii) As partículas poliméricas são esféricas e todas apresentam o mesmo tamanho. O modelo não considera nenhum tipo de distribuição de tamanho de partícula. Portanto, ele se aplica a distribuições estreitas e unimodais. Esta hipótese foi verificada na condução dos experimentos, acompanhando-se a variação do diâmetro das partículas ao longo da reação. Como o número de partículas poliméricas foi considerado constante, a variação no tamanho das partículas durante a reação deve-se apenas à contração volumétrica.
- iv) As gotas são cineticamente estáveis, desconsiderando-se a coalescência e a degradação difusional destas durante a reação.
- v) A composição inicial é idêntica em todas as gotas, que são compostas por uma única fase.
- vi) Admite-se o estado pseudoestacionário para os radicais.
- vii) Os coeficientes cinéticos independem do comprimento de cadeia, para cadeias com mais de uma unidade. Os radicais unitários, sejam eles radicais de iniciador ou radicais monoméricos, apresentam alguns coeficientes cinéticos maiores que os coeficientes dos radicais

poliméricos. A não diferenciação dos coeficientes cinéticos para os radicais unitários pode levar a uma subestimação da sua atividade (SHANG; SHAN, 2012).

viii) A reatividade dos radicais é determinada pela última unidade métrica, conforme o modelo terminal. Este modelo considera que as reações dos radicais são independentes do número e tipo de unidades presentes na cadeia do radical polimérico, sendo dependentes apenas das unidades terminais (MAYO; LEWIS, 1944).

ix) O consumo de monômero nas reações de transferência de cadeia para monômero é desconsiderado (aproximação da cadeia longa).

x) A iniciação térmica do monômero é desconsiderada, pois as reações foram simuladas a temperaturas de até 80°C. Para o estireno, a taxa de iniciação espontânea é relativamente alta, ocorrendo a temperaturas acima de 100°C (KATZER; PAUER; MORITZ, 2012).

xi) O sistema pode ser operado de forma isotérmica, de forma que possíveis gradientes de temperatura no meio reacional são desconsiderados.

O mecanismo cinético da reação de polimerização em miniemulsão é apresentado na Tabela 3.1. Foram considerados três tipos de radicais: radicais de iniciador, monoméricos e poliméricos. O mecanismo de terminação, por combinação ou por desproporcionamento, foi definido posteriormente, de acordo com o monômero utilizado.

O modelo proposto é constituído basicamente por: balanços de massa dos componentes do sistema; balanço populacional de partículas com n radicais; cálculos de partição dos componentes do sistema entre as duas fases existentes; cálculos dos coeficientes cinéticos; e balanços de radicais poliméricos e cadeias inativas, para cálculo das massas molares. Foram desenvolvidos balanços de massa de monômero, de polímero, de iniciador e de agente de transferência de cadeia, para representar a variação na concentração destes compostos durante a reação. Utilizou-se o balanço populacional proposto por Autran, de la Cal e Asua (2007), para representar o número de partículas com n radicais. Para resolver o balanço populacional, foram utilizados balanços de radicais na fase aquosa, que foram baseados nos balanços propostos por Autran, de la Cal e Asua (2007), com algumas modificações para melhor descrever o sistema. A partição do monômero e iniciador entre a fase aquosa e a fase polimérica foi calculada utilizando uma simplificação de algoritmo iterativo proposto por Omi *et*

al. (1985), já bem difundido na literatura. As equações utilizadas para calcular os coeficientes cinéticos de iniciação, propagação, transferência de cadeia e terminação foram retiradas da literatura. Os coeficientes cinéticos de entrada e saída de radicais das partículas poliméricas foram calculados conforme proposto por Autran, de la Cal e Asua (2007) e Asua (2003). Para cálculo das massas molares médias, foram desenvolvidos balanços de radicais poliméricos com i unidades em uma partícula com n radicais e de cadeias inativas de comprimento i em uma partícula com n radicais. Aplicou-se a técnica dos momentos para resolução destes balanços. Para representar as reações conduzidas com óleos vegetais, foi desenvolvido um balanço de massa de óleo vegetal (coestabilizador), de acordo com possíveis mecanismos de reação sugeridos na literatura.

Tabela 3.1 - Mecanismo cinético da polimerização em miniemulsão via radicais livres.

Iniciação química	$I \xrightarrow{k_d} 2I\bullet$
	$I\bullet + M \xrightarrow{k_i} P_1\bullet$
Propagação dos radicais monoméricos	$M\bullet + M \xrightarrow{k_{pM}} P_2\bullet$
Propagação das cadeias poliméricas	$P_n\bullet + M \xrightarrow{k_p} P_{n+1}\bullet$
Transferência de cadeia para monômero	$P_n\bullet + M \xrightarrow{k_{fm}} \Lambda_n + M\bullet$
Transferência de cadeia para polímero	$P_n\bullet + \Lambda_m \xrightarrow{k_{fp}} \Lambda_n + P_m\bullet$
Terminação por combinação	$P_n\bullet + P_m\bullet \xrightarrow{k_{tc}} \Lambda_{n+m}$
Terminação por desproporcionamento	$P_n\bullet + P_m\bullet \xrightarrow{k_{td}} \Lambda_n + \Lambda_m$
Terminação dos radicais unitários	$M\bullet + M\bullet \xrightarrow{k_{tM}} \Lambda_2$
	$M\bullet + I\bullet \xrightarrow{k_{tM}} \Lambda_1$
	$I\bullet + P_n\bullet \xrightarrow{k_{tI^*}} \Lambda_n$
	$M\bullet + P_n\bullet \xrightarrow{k_{tM^*}} \Lambda_{n+1}$

3.1 Balanços de massa

O sistema reacional é composto por monômero, coestabilizador, iniciador organossolúvel, água e surfactante. A água é o meio contínuo.

Como não há geração nem consumo de surfactante durante a reação, a concentração de surfactante é constante. Admitiu-se que o surfactante encontra-se livre na fase aquosa e adsorvido na superfície das partículas. Considerou-se que a quantidade de surfactante utilizada é igual à quantidade ideal, de modo que não há formação de micelas. Os radicais livres não reagem com o coestabilizador hexadecano, sendo a concentração de coestabilizador constante durante toda a reação. Por ter limitada solubilidade em água, admitiu-se que todo o coestabilizador encontra-se dentro das partículas.

As equações dos balanços de massa do monômero, do coestabilizador, do polímero formado e do iniciador organossolúvel, para a reação de polimerização em miniemulsão, são apresentadas a seguir.

Balanco de massa do monômero: o monômero é consumido devido à propagação na fase aquosa e na fase polimérica. Considera-se como fase polimérica a fase dispersa, que compreende as partículas poliméricas (ou gotas de monômero, no início da reação), constituídas por monômero, polímero, coestabilizador e iniciador. O balanço do monômero é descrito pela equação:

$$\frac{dM}{dt} = - \frac{\sum_{n=1}^{n_{max}} (nN_n)}{N_A} [M]^p k_p^p - (k_i^{aq} [I\bullet]^{aq} + k_{pM}^{aq} [M\bullet]^{aq} + k_p^{aq} [P_{tot}\bullet]^{aq}) [M]^{aq} V^{aq} \quad (3.1)$$

onde $[M]$ é a concentração molar do monômero, $[I\bullet]$ e $[M\bullet]$ são as concentrações molares de radicais de iniciador e dos radicais monoméricos; $[P_{tot}\bullet]$ representa a concentração molar total de radicais excluindo os radicais unitários, n é o número de radicais em uma partícula, N_n é o número de partículas com n radicais, e V o volume do meio reacional; k_i é o coeficiente de iniciação, k_p é o coeficiente cinético de propagação e k_{pM} é o coeficiente cinético de propagação para os radicais monoméricos. Os sobrescritos aq e p indicam a fase aquosa e a fase polimérica, respectivamente.

Balanco de massa do iniciador: o iniciador organossolúvel é consumido devido à decomposição térmica, que ocorre na fase aquosa e na fase polimérica. O coeficiente da taxa de decomposição (k_d) é considerado igual para as duas fases.

$$\frac{dI}{dt} = -k_d([I]^p V^p + [I]^{aq} V^{aq}) \quad (3.2)$$

onde $[I]$ é a concentração molar de iniciador.

Balanco de massa do polímero: é considerada a formação de polímero na fase aquosa e nas partículas.

$$\begin{aligned} \frac{dPol}{dt} = \frac{\sum_{n=1}^{nmax}(nN_n)}{N_A} [M]^p k_p^p MM_m \\ + (k_i^{aq} [I\bullet]^{aq} + k_{pM}^{aq} [M\bullet]^{aq} \\ + k_p^{aq} [P_{tot}\bullet]^{aq}) [M]^{aq} V^{aq} MM_m \end{aligned} \quad (3.3)$$

onde Pol é a quantidade de polímero formado, em massa, e MM_m é a massa molar do monômero.

Balanco de massa do agente de transferência de cadeia (ATC): o agente de transferência de cadeia, utilizado apenas nas reações de acrilato de butila, é consumido devido às reações de transferência de cadeia na fase polimérica.

$$\frac{dATC}{dt} = - \frac{\sum_{n=1}^{nmax}(nN_n)}{N_A} [ATC]^p k_{fATC}^p \quad (3.4)$$

onde $[ATC]$ é a concentração molar de agente de transferência de cadeia e k_{fATC} é o coeficiente cinético de transferência de cadeia para o ATC.

Balanco populacional: considera-se a existência de uma população de N_p partículas com uma distribuição de radicais por partícula, tal como N_0, N_1, N_2, \dots , que é o número de partículas com zero, um, dois, ... radicais. O número de radicais em uma partícula varia durante o processo devido à entrada e saída de radicais, terminação bimolecular e formação de radicais pela decomposição do iniciador dentro da partícula. O balanço populacional de partículas com n radicais, baseado no balanço descrito por Autran, de la Cal e Asua (2007), é dado por:

$$\begin{aligned}
\frac{dN_n}{dt} = & k_a [P_{tot} \bullet]^{aq} N_{n-1} + k_{aI(n-1)} [I \bullet]^{aq} N_{n-1} \\
& + k_{aM(n-1)} [M \bullet]^{aq} N_{n-1} + k_{d2(n-2)} N_{n-2} \\
& + k_{d1(n-1)} N_{n-1} + k_s(n+1) (n+1) N_{n+1} \\
& + c(n+2)(n+1) N_{n+2} - k_a [P_{tot} \bullet]^{aq} N_n \\
& - k_{aI(n)} [I \bullet]^{aq} N_n - k_{aM(n)} [M \bullet]^{aq} N_n - k_{d2(n)} N_n \\
& - k_{d1(n)} N_n - k_{sM(n)} n N_n - cn(n-1) N_n
\end{aligned} \tag{3.5}$$

onde k_a , k_{ab} e k_{aM} são os coeficientes das taxas de entrada de radicais nas partículas, para radicais poliméricos, radicais de iniciador e radicais monoméricos, respectivamente, k_s é o coeficiente da taxa de saída de radicais das partículas para a fase aquosa e c é o coeficiente da taxa de terminação bimolecular dentro das partículas, dado por:

$$c = k_t^p / v_p N_A \tag{3.6}$$

onde v_p é o volume da partícula polimérica e k_t^p é o coeficiente cinético de terminação na fase polimérica.

Pode-se obter um radical de iniciador único dentro das partículas pela entrada de um radical da fase aquosa ou pela saída de um dos dois radicais gerados dentro da partícula na decomposição do iniciador, imediatamente após a decomposição. Assim, k_{dI} é o coeficiente de pseudo primeira ordem da taxa de formação de radicais unitários nas partículas poliméricas contendo n radicais, k_{d2} é o coeficiente de pseudo primeira ordem da taxa de formação de um par de radicais nas partículas poliméricas contendo n radicais e k_{d0} é o coeficiente de pseudo primeira ordem da taxa de formação de um par de radicais nas partículas poliméricas seguido de saída imediata destes radicais para a fase aquosa.

$$k_{d0(n)} = f k_d [I]^p v_p N_A \times P_{I(n)}^2 \tag{3.7}$$

$$k_{d1(n)} = f k_d [I]^p v_p N_A \times 2 P_{I(n)} (1 - P_{I(n)}) \tag{3.8}$$

$$k_{d2(n)} = f k_d [I]^p v_p N_A \times (1 - P_{I(n)})^2 \tag{3.9}$$

onde f é a eficiência da taxa de decomposição do iniciador e $P_{I(n)}$ é a probabilidade do radical de iniciador sair de uma partícula com n radicais antes de propagar ou terminar. Esta probabilidade é calculada pela razão entre a taxa de saída dos radicais da partícula e a taxa de geração de radicais dentro da partícula (conforme mostrado na Seção 3.3).

Balanco de radicais na fase aquosa: para resolução do balanço populacional, é necessário calcular as concentrações de radicais na fase aquosa. A concentração molar de radicais de iniciador na fase aquosa é obtida a partir da equação apresentada abaixo:

$$\begin{aligned} \frac{dI\bullet^{aq}}{dt} = & 2fk_d[I]^{aq}V^{aq} + 2 \sum_{n=0}^{nmax} \frac{k_{d0(n)}N_n}{N_A} \\ & + \sum_{n=0}^{nmax} \frac{k_{d1(n)}N_n}{N_A} - \sum_{n=0}^{nmax} \frac{k_{aI(n)}N_n[I\bullet]^{aq}}{N_A} \\ & - k_i^{aq}[I\bullet]^{aq}[M]^{aq}V^{aq} - k_{tM}^{aq}[I\bullet]^{aq}[M\bullet]^{aq}V^{aq} \\ & - k_{tI*}^{aq}[I\bullet]^{aq}[P_{tot}\bullet]^{aq}V^{aq} \end{aligned} \quad (3.10)$$

sendo k_{tI*} dado por:

$$k_{tI*}^{aq} = \sqrt{k_{tI}^{aq}k_t^{aq}} \quad (3.11)$$

onde k_{tI} e k_{tM} são os coeficientes cinéticos de terminação entre dois radicais de iniciador e entre um radical monomérico e um radical unitário qualquer, respectivamente, e k_t é coeficiente cinético de terminação entre dois radicais poliméricos.

A concentração molar de radicais monoméricos é obtida por:

$$\begin{aligned} \frac{dM\bullet^{aq}}{dt} = & \sum_{n=0}^{nmax} \frac{k_{sM(n)}nN_n}{N_A} - \sum_{n=0}^{nmax} \frac{k_{aM(n)}N_n[M\bullet]^{aq}}{N_A} \\ & - k_{pM}^{aq}[M\bullet]^{aq}[M]^{aq}V^{aq} - 2k_{tM}^{aq}([M\bullet]^{aq})^2V^{aq} \\ & - k_{tM*}^{aq}[M\bullet]^{aq}[P_{tot}\bullet]^{aq}V^{aq} \\ & - k_{tM}^{aq}[M\bullet]^{aq}[I\bullet]^{aq}V^{aq} \end{aligned} \quad (3.12)$$

sendo k_{tM*} dado por:

$$k_{tM*}^{aq} = \sqrt{k_{tM}^{aq}k_t^{aq}} \quad (3.13)$$

A concentração molar de radicais poliméricos é calculada pela Equação 3.14:

$$\begin{aligned}
\frac{dP_{tot}^{\bullet aq}}{dt} = & k_{pM}^{aq} [M^{\bullet}]^{aq} [M]^{aq} V^{aq} + k_i^{aq} [I^{\bullet}]^{aq} [M]^{aq} V^{aq} \\
& - \sum_{n=0}^{nmax} \frac{k_a N_n [P_{tot}^{\bullet}]^{aq}}{N_A} \\
& - k_{tl*}^{aq} [I^{\bullet}]^{aq} [P_{tot}^{\bullet}]^{aq} V^{aq} \\
& - k_{tM*}^{aq} [M^{\bullet}]^{aq} [P_{tot}^{\bullet}]^{aq} V^{aq} \\
& - 2k_t^{aq} ([P_{tot}^{\bullet}]^{aq})^2 V^{aq}
\end{aligned} \tag{3.14}$$

3.2 Cálculos de partição do monômero e do iniciador entre as fases

As concentrações do monômero e do iniciador nas fases aquosa e polimérica são calculadas com auxílio de uma simplificação do algoritmo iterativo proposto por Omi *et al.* (1985).

Partição do monômero: é calculada utilizando o coeficiente de partição do monômero entre as fases polimérica e aquosa (K_{Mwp}) e um balanço de massa de monômero no meio reacional. A determinação do coeficiente de partição é bastante complexa. Por este motivo, foram utilizados os valores encontrados na literatura, que consideram a partição do monômero ou iniciador entre a água e o polímero, desconsiderando a interferência do coestabilizador no sistema.

$$K_{Mwp} = \frac{\varphi_M^p}{\varphi_M^{aq}} = \frac{[M]_{sat}^p}{[M]_{sat}^{aq}} \tag{3.15}$$

$$V[M] = V^p [M]^p + V^{aq} [M]^{aq} \tag{3.16}$$

onde φ_M^p e φ_M^{aq} são as frações volumétricas de monômero na fase polimérica e na fase aquosa, respectivamente, e $[M]_{sat}^p$ e $[M]_{sat}^{aq}$ são as concentrações de saturação de monômero na fase polimérica e na fase aquosa, respectivamente. Substituindo a Equação 3.15 na Equação 3.16, obtém-se:

$$[M]^{aq} = \frac{V[M]}{V^p K_{Mwp} + V^{aq}} \tag{3.17}$$

$$[M]^p = [M]^{aq} K_{Mwp} \tag{3.18}$$

O volume de fase aquosa (água + monômero) é dado por:

$$V_{i+1}^{aq} = V_i^{aq} \left(\frac{[M]^{aq}}{\rho_M} + \frac{[W]^{aq}}{\rho_W} \right) \quad (3.19)$$

onde o índice i denota o valor inicial do volume V , e o índice $i+1$ denota o novo valor calculado; $[M]^{aq}$ e $[W]^{aq}$ são as concentrações mássicas de monômero e água na fase aquosa, e ρ_M e ρ_W são as massas específicas do monômero e da água, respectivamente. O volume de fase polimérica (monômero + polímero + coestabilizador) é dado por:

$$V_{i+1}^p = V_i^p \left(\frac{[M]^p}{\rho_M} + \frac{[Pol]^p}{\rho_{Pol}} + \frac{[CE]^p}{\rho_{CE}} \right) \quad (3.20)$$

onde $[M]^p$, $[Pol]^p$ e $[CE]^p$ são as concentrações mássicas de monômero, polímero e coestabilizador na fase polimérica, e ρ_{Pol} e ρ_{CE} são as massas específicas do polímero e do coestabilizador, respectivamente. Portanto, através do seguinte procedimento, pode-se calcular iterativamente a partição do monômero entre as fases:

1. Supõem-se valores iniciais de V^{aq} e V^p .
2. Calculam-se $[M]^{aq}$ e $[M]^p$ com as Equações 3.17 e 3.18.
3. Calculam-se V^{aq} e V^p com as Equações 3.19 e 3.20.
4. Itera-se até V^{aq} e V^p convergirem.

Partição do iniciador: a partir da definição do coeficiente de partição do iniciador entre a fase aquosa e a fase polimérica (K_{Iwp}) (Equação 3.21) e do balanço de massa do iniciador no meio reacional (Equação 3.22), calcula-se a concentração de iniciador na fase aquosa (Equação 3.23) e na fase polimérica (Equação 3.24):

$$K_{Iwp} = \frac{\varphi_I^p}{\varphi_I^{aq}} = \frac{[I]_{sat}^p}{[I]_{sat}^{aq}} \quad (3.21)$$

$$V[I] = V^p[I]^p + V^{aq}[I]^{aq} \quad (3.22)$$

$$[I]^{aq} = \frac{V[I]}{V^p K_{Iwp} + V^{aq}} \quad (3.23)$$

$$[I]^p = [I]^{aq} K_{Iwp} \quad (3.24)$$

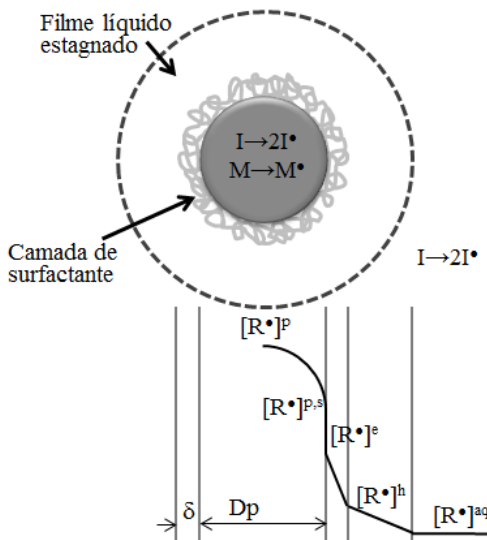
onde φ_I^p e φ_I^{aq} são as frações volumétricas de iniciador na fase polimérica e na fase aquosa, respectivamente, e $[I]_{sat}^p$ e $[I]_{sat}^{aq}$ são as concentrações de saturação de iniciador na fase polimérica e na fase

aquosa, respectivamente. O volume da fase aquosa (V^{aq}) e o volume da fase polimérica (V^p) são calculados na iteração que calcula a partição do monômero.

3.3 Cálculos dos coeficientes cinéticos de entrada e saída de radicais das partículas poliméricas

Os coeficientes das taxas de entrada e saída de radicais unitários das partículas poliméricas são calculados a partir dos balanços de radicais na partícula polimérica (Equação 3.25 e 3.26), conforme proposto por Autran, de la Cal e Asua (2007) e Asua (2003), considerando as resistências à difusão dos radicais na partícula polimérica representadas esquematicamente na Figura 3.1.

Figura 3.1 - Representação esquemática das resistências à difusão dos radicais de iniciador em uma partícula polimérica.



Fonte: adaptado de Autran, de la Cal e Asua (2007).

$$\begin{aligned} \frac{D_{Ip}}{r^2} \frac{d\left(r^2 \frac{d[I\bullet]^p}{dr}\right)}{dr} + 2fk_d[I]^p \\ = k_i[M]^p[I\bullet]^p + \left(\frac{k_{tI^*}n + 2k_{tI}}{v_p N_A}\right) [I\bullet]^p \end{aligned} \quad (3.25)$$

$$\begin{aligned} \frac{D_{Mp}}{r^2} \frac{d\left(r^2 \frac{d[M\bullet]^p}{dr}\right)}{dr} + \frac{k_{fm}[M]^p}{v_p N_A} \\ = k_{pM}[M]^p[M\bullet]^p + \left(\frac{k_{tM^*}n}{v_p N_A}\right) [M\bullet]^p \end{aligned} \quad (3.26)$$

Resolvendo os balanços de radicais, obtêm-se as taxas de entrada e saída de radicais das partículas (ver ASUA, 2003; AUTRAN, DE LA CAL, ASUA, 2007). Por conseguinte, os coeficientes da taxa de entrada de radicais de iniciador e de radicais monoméricos, para partículas com n radicais, são dados por:

$$k_{aI(n)} = \lambda_{I(n)} N_A \quad (3.27)$$

$$k_{aM(n)} = \lambda_{M(n)} N_A \quad (3.28)$$

sendo:

$$\lambda_{I(n)} = \frac{4\pi D_{Iw} r}{1 + \frac{D_{Iw} \delta}{D_{Ih} r} + \frac{D_{Iw}}{D_{Ip} K_{RIwp} (r\sqrt{\eta_{I(n)}} \coth(r\sqrt{\eta_{I(n)}}) - 1)} \quad (3.29)$$

onde r é o raio das partículas poliméricas, δ é a espessura da camada de surfactante na superfície da partícula, D_{Iw} , D_{Ih} e D_{Ip} são as difusividades do radical de iniciador na água, na camada de surfactante e na fase polimérica. Para determinar os coeficientes da taxa de entrada de radicais monoméricos, calcula-se $\lambda_{M(n)}$ de forma análoga. Os valores de $\eta_{I(n)}$ e $\eta_{M(n)}$ são dados por:

$$\eta_{I(n)} = \left(k_i[M]^p + \frac{2k_{tI} + k_{tI^*}n}{v_p N_A} \right) / D_{Ip} \quad (3.30)$$

$$\eta_{M(n)} = \left(k_{pM}[M]^p + \frac{k_{tM^*}n}{v_p N_A} \right) / D_{Mp} \quad (3.31)$$

onde D_{Mp} é a difusividade do monômero na fase polimérica.

Os coeficientes da taxa de saída de radicais de iniciador e de radicais monoméricos das partículas para a fase aquosa, para partículas com n radicais, são dados por:

$$k_{SI(n)} = \frac{\lambda_{I(n)}\gamma_I N_A}{\eta_{I(n)}K_{RIWP}} \quad (3.32)$$

$$k_{SM(n)} = \frac{\lambda_{M(n)}\gamma_M N_A}{\eta_{M(n)}K_{MWP}} \quad (3.33)$$

sendo:

$$\gamma_I = \frac{2fk_d[I]^p}{D_{Ip}} \quad (3.34)$$

$$\gamma_M = \frac{k_{fm}[M]^p}{v_p N_A D_{Mp}} \quad (3.35)$$

onde k_{fm} é o coeficiente cinético de transferência de cadeia para o monômero.

A probabilidade do radical de iniciador sair de uma partícula com n radicais antes de propagar ou terminar, $P_{I(n)}$, é dada por:

$$P_{I(n)} = \frac{R_{saída}}{R_{geração}} = \frac{k_{SI(n)}N_n}{2fk_d[I]^p v_p N_A N_n} \quad (3.36)$$

3.4 Cálculo das massas molares médias

As massas molares médias dos polímeros, média numérica e média ponderal, foram calculadas utilizando a técnica dos momentos. Esta técnica se baseia nos balanços de radicais poliméricos em crescimento e de cadeias inativas de comprimento i , ou seja, com i unidades em sua cadeia. Em seguida, determinam-se os momentos de ordem k dos radicais poliméricos e das cadeias inativas que serão utilizados para descrever o sistema. A curva de distribuição de massas molares de um polímero pode ser completamente descrita por seus infinitos momentos. Momentos de ordem elevada são interessantes para descrever determinadas propriedades, porém a obtenção destes não é

simples. Geralmente, os três primeiros momentos são suficientes para descrever o polímero (RAY, 1972).

Balanços de radicais poliméricos: o número de radicais com comprimento 1 em uma partícula com n radicais ($P_1^n \bullet$) varia em função das taxas de entrada e saída destes radicais na partícula, geração de radicais devido à decomposição do iniciador e às reações de transferência de cadeia, e consumo destes radicais devido à propagação e terminação na fase polimérica.

$$\begin{aligned}
 \frac{dP_1^n \bullet}{dt} = & k_{d1(n-1)}N_{n-1}n - k_{d1(n)}N_n n + k_{d2(n-2)}N_{n-2}n \\
 & - k_{d2(n)}N_n n + k_{ai(n-1)}[I \bullet]^{aq}N_{n-1}n \\
 & - k_{ai(n)}[I \bullet]^{aq}N_n n + k_{aM(n-1)}[M \bullet]^{aq}N_{n-1}n \\
 & - k_{aM(n)}[M \bullet]^{aq}N_n n + k_{s(n+1)}(n+1)N_{n+1} \\
 & - k_{s(n)}(n)N_n - k_p^p[M]^p P_1^n \bullet \\
 & + k_{fm}^p[M]^p \sum_{i=1}^{\infty} P_i^n \bullet - k_{fm}^p[M]^p P_1^n \bullet \\
 & + k_{fp}^p \frac{\Lambda_1^n \sum_{i=1}^{\infty} P_i^n \bullet}{N_A v_p} - k_{fp}^p \frac{P_1^n \bullet \sum_{j=1}^{\infty} j \Lambda_j^n}{N_A v_p} \\
 & + (k_{td}^p + k_{tc}^p) \frac{(n+2)(n+1)N_{n+2}}{N_A v_p} \\
 & - (k_{td}^p + k_{tc}^p) \frac{n(n-1)N_n}{N_A v_p}
 \end{aligned} \tag{3.37}$$

O número de radicais de comprimento i em uma partícula com n radicais é dado por:

$$\begin{aligned}
\frac{dP_i^{n\bullet}}{dt} &= k_a [P_{tot\bullet}]^{aq} N_{n-1} n - k_a [P_{tot\bullet}]^{aq} N_n n + k_p^p [M]^p P_{i-1}^{n\bullet} \\
&\quad - k_p^p [M]^p P_i^{n\bullet} - k_{fm}^p [M]^p P_i^{n\bullet} + k_{fp}^p \frac{\sum_{j=1}^{\infty} P_j^n \cdot i \Lambda_j^n}{N_A v_p} \\
&\quad - k_{fp}^p \frac{P_i^{n\bullet} \cdot \sum_{j=1}^{\infty} j \Lambda_j^n}{N_A v_p} \\
&\quad + (k_{td}^p + k_{tc}^p) \frac{(n+2)(n+1)N_{n+2}}{N_A v_p} \\
&\quad - (k_{td}^p + k_{tc}^p) \frac{n(n-1)N_n}{N_A v_p}
\end{aligned} \tag{3.38}$$

Os momentos dos radicais são obtidos através do somatório:

$$\mu_k^n = \sum_{i=1}^{\infty} i^k P_i^{n\bullet} \tag{3.39}$$

Somando as Equações 3.37 e 3.38 e fazendo os somatórios para gerar os momentos, obtém-se:

$$\begin{aligned}
\frac{d\mu_k^n}{dt} &= k_{d1(n-1)} N_{n-1} n - k_{d1(n)} N_n n + k_{d2(n-2)} N_{n-2} n \\
&\quad - k_{d2(n)} N_n n + k_{al(n-1)} [I\bullet]^{aq} N_{n-1} n \\
&\quad - k_{al(n)} [I\bullet]^{aq} N_n n + k_{aM(n-1)} [M\bullet]^{aq} N_{n-1} n \\
&\quad - k_{aM(n)} [M\bullet]^{aq} N_n n + k_a [P_{tot\bullet}]^{aq} N_{n-1} n \\
&\quad - k_a [P_{tot\bullet}]^{aq} N_n n + k_{s(n+1)} (n+1) N_{n+1} \\
&\quad - k_{s(n)} n N_n - k_p^p [M]^p \mu_k^n + k_p^p [M]^p \sum_{i=1}^{\infty} i^k P_{i-1}^{n\bullet} \\
&\quad + k_{fm}^p [M]^p \mu_0^n - k_{fm}^p [M]^p \mu_k^n + k_{fp}^p \frac{\lambda_{k+1}^n \mu_0^n}{N_A v_p} \\
&\quad - k_{fp}^p \frac{\mu_k^n \lambda_1^n}{N_A v_p} + (k_{td}^p + k_{tc}^p) \frac{(n+2)(n+1)N_{n+2}}{N_A v_p} \\
&\quad - (k_{td}^p + k_{tc}^p) \frac{n(n-1)N_n}{N_A v_p}
\end{aligned} \tag{3.40}$$

Para o sistema avaliado, pode-se admitir a hipótese de estado pseudoestacionário para os radicais, ou seja, $d\mu_k^n/dt = 0$. Assim, são obtidos os momentos de ordem 1 e 2 para os radicais:

$$\begin{aligned}
\mu_1^n = & k_{d1(n-1)}N_{n-1}n - k_{d1(n)}N_n n + k_{d2(n-2)}N_{n-2}n \\
& - k_{d2(n)}N_n n + k_{al(n-1)}[I\bullet]^{aq}N_{n-1}n \\
& - k_{al(n)}[I\bullet]^{aq}N_n n + k_{aM(n-1)}[M\bullet]^{aq}N_{n-1}n \\
& - k_{aM(n)}[M\bullet]^{aq}N_n n + k_a[P_{tot}\bullet]^{aq}N_{n-1}n \\
& - k_a[P_{tot}\bullet]^{aq}N_n n + k_{s(n+1)}(n+1)N_{n+1} \\
& - k_{s(n)}nN_n + k_p^p[M]^p\mu_0^n + k_{fm}^p[M]^p\mu_0^n \\
& - k_{fm}^p[M]^p\mu_1^n + k_{fp}^p\frac{\lambda_2^n\mu_0^n}{N_A v_p} - k_{fp}^p\frac{\mu_1^n\lambda_1^n}{N_A v_p} + (k_{td}^p \\
& + k_{tc}^p)\frac{(n+2)(n+1)N_{n+2}}{N_A v_p} - (k_{td}^p \\
& + k_{tc}^p)\frac{n(n-1)N_n}{N_A v_p}
\end{aligned} \tag{3.41}$$

$$\begin{aligned}
\mu_2^n = & k_{d1(n-1)}N_{n-1}n - k_{d1(n)}N_n n + k_{d2(n-2)}N_{n-2}n \\
& - k_{d2(n)}N_n n + k_{al(n-1)}[I\bullet]^{aq}N_{n-1}n \\
& - k_{al(n)}[I\bullet]^{aq}N_n n + k_{aM(n-1)}[M\bullet]^{aq}N_{n-1}n \\
& - k_{aM(n)}[M\bullet]^{aq}N_n n + k_a[P_{tot}\bullet]^{aq}N_{n-1}n \\
& - k_a[P_{tot}\bullet]^{aq}N_n n + k_{s(n+1)}(n+1)N_{n+1} \\
& - k_{s(n)}nN_n + k_p^p[M]^p\mu_0^n + 2k_p^p[M]^p\mu_1^n \\
& + k_{fm}^p[M]^p\mu_0^n - k_{fm}^p[M]^p\mu_2^n + k_{fp}^p\frac{\lambda_3^n\mu_0^n}{N_A v_p} \\
& - k_{fp}^p\frac{\mu_2^n\lambda_1^n}{N_A v_p} + (k_{td}^p + k_{tc}^p)\frac{(n+2)(n+1)N_{n+2}}{N_A v_p} \\
& - (k_{td}^p + k_{tc}^p)\frac{n(n-1)N_n}{N_A v_p}
\end{aligned} \tag{3.42}$$

O momento de ordem zero é dado pelo número total de radicais:

$$\mu_0^n = nN_n \tag{3.43}$$

Balanco de cadeias inativas: as cadeias inativas de comprimento i ($\Lambda_1^n\bullet$) podem ser obtidas por reação de transferência de cadeia de um radical polimérico de comprimento i ou por terminação entre dois radicais.

$$\begin{aligned} \frac{d\Lambda_i^n}{dt} = & k_{fm}[M]^p P_i^n \bullet - k_{fp} \frac{\sum_{i,j=1}^{\infty} P_j^n \bullet i \Lambda_i^n}{N_A v_p} + k_{fp} \frac{P_i^n \bullet \sum_{j=1}^{\infty} j \Lambda_j^n \bullet}{N_A v_p} \\ & + 2k_{td} \frac{n(n-1)N_n}{N_A v_p} + k_{tc} \frac{n(n-1)N_n}{N_A v_p} \end{aligned} \quad (3.44)$$

Os momentos das cadeias inativas são obtidos através do somatório:

$$\lambda_k^n = \sum_{i=1}^{\infty} i^k \Lambda_i^n \quad (3.45)$$

Aplicando os somatórios na Equação 3.43:

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_k^n}{dt} = & k_{fm}[M]^p \mu_k^n - k_{fp} \frac{\mu_0^n \lambda_{k+1}^n}{N_A v_p} + k_{fp} \frac{\mu_k^n \lambda_1^n}{N_A v_p} \\ & + 2k_{td} \frac{n(n-1)N_n}{N_A v_p} + k_{tc} \frac{n(n-1)N_n}{N_A v_p} \end{aligned} \quad (3.46)$$

Os momentos de ordem 0, 1 e 2 obtidos são:

$$\frac{d\lambda_0^n}{dt} = k_{fm}[M]^p \mu_0^n + k_{td} \frac{n(n-1)N_n}{N_A v_p} + k_{tc} \frac{n(n-1)N_n}{N_A v_p} \quad (3.47)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_1^n}{dt} = & k_{fm}[M]^p \mu_1^n - k_{fp} \frac{\mu_0^n \lambda_2^n}{N_A v_p} + k_{fp} \frac{\mu_1^n \lambda_1^n}{N_A v_p} \\ & + 2k_{td} \frac{n(n-1)N_n}{N_A v_p} + k_{tc} \frac{n(n-1)N_n}{N_A v_p} \end{aligned} \quad (3.48)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_2^n}{dt} = & k_{fm}[M]^p \mu_2^n - k_{fp} \frac{\mu_0^n \lambda_3^n}{N_A v_p} + k_{fp} \frac{\mu_2^n \lambda_1^n}{N_A v_p} \\ & + 2k_{td} \frac{n(n-1)N_n}{N_A v_p} + k_{tc} \frac{n(n-1)N_n}{N_A v_p} \end{aligned} \quad (3.49)$$

As massas molares médias, numérica (M_n) e ponderal (M_w), são obtidas a partir dos momentos das cadeias inativas, usando as seguintes equações:

$$M_n = \frac{\sum_{n=0}^{nmax} \lambda_1^n}{\sum_{n=0}^{nmax} \lambda_0^n} \quad (3.50)$$

$$Mw = \frac{\sum_{n=0}^{nmax} \lambda_2^n}{\sum_{n=0}^{nmax} \lambda_1^n} \quad (3.51)$$

3.5 Representação das reações com óleos vegetais

Para representar as reações em que o coestabilizador utilizado é um óleo vegetal insaturado, foram adicionadas as etapas mostradas na Tabela 3.2 ao mecanismo cinético da polimerização em miniemulsão. Devido à presença de ligações duplas em suas moléculas, estes óleos reagem com os radicais poliméricos presentes na reação. Esta reação pode ocorrer por adição direta ou por transferência de cadeia ao coestabilizador com abstração de hidrogênio. Segundo Guo e Schork (2008), o mecanismo mais provável para as reações entre os radicais poliméricos de MMA e as ligações duplas de uma resina alquídica ou de um óleo insaturado é o de transferência de cadeia, uma vez que o grupo metila adjacente à ligação vinila promove certo impedimento estérico para a reação direta com a dupla. Entretanto, o mecanismo de adição também ocorre nestas reações, não podendo ser desconsiderado.

Tabela 3.2 - Etapas adicionadas ao mecanismo cinético da polimerização em miniemulsão via radicais livres, quando utilizado óleo vegetal insaturado como coestabilizador.

Transferência de cadeia para o coestabilizador	$P_n \bullet + CE \xrightarrow{k_{fCE}} \Lambda_n + CE \bullet$ $CE \bullet + M \xrightarrow{k_{p1}} (CE)P_1 \bullet$
Adição de moléculas de coestabilizador aos radicais poliméricos	$P_n \bullet + CE \xrightarrow{k_{ad}} P_n CE \bullet$ $P_n CE \bullet + M \xrightarrow{k_{p2}} P_n (CE)P_1 \bullet$ $P_n (CE)P_n \bullet + M \xrightarrow{k_p} P_n (CE)P_{n+1} \bullet$
Terminação por combinação	$P_n \bullet + CE \bullet \xrightarrow{k_{tc}} (CE)\Lambda_n$ $P_n CE \bullet + P_m \bullet \xrightarrow{k_{tc}} \Lambda_n (CE)\Lambda_m$
Terminação por desproporcionamento	$P_n \bullet + CE \bullet \xrightarrow{k_{td}} \Lambda_n + CE$ $P_n CE \bullet + P_m \bullet \xrightarrow{k_{td}} (CE)\Lambda_n + \Lambda_m$

No balanço de massa do óleo vegetal (coestabilizador) foi considerado que este é consumido devido às reações de transferência de

cadeia e à adição aos radicais poliméricos. De acordo com o mecanismo proposto, a probabilidade de um radical terminado em uma unidade de coestabilizador reagir com outra molécula de coestabilizador é muito baixa. Portanto, este termo não foi considerado no balanço de coestabilizador abaixo:

$$\frac{dCE}{dt} = - \frac{\sum_{n=1}^{nmax} (nN_n) [CE]^p N_{duplas} k_{fCE}^p}{N_A} - \frac{\sum_{n=1}^{nmax} (nN_n) [CE]^p k_{ad}^p P_M^p}{N_A} \quad (3.52)$$

onde $[CE]$ é a concentração molar de coestabilizador, N_{duplas} é o número médio de ligações duplas por molécula, k_{fCE} é o coeficiente cinético de transferência de cadeia para o coestabilizador e k_{ad} é o coeficiente cinético da reação de adição do coestabilizador à cadeia polimérica. Neste caso, os balanços de coestabilizador e monômero devem considerar as probabilidades de encontrar um radical com unidade terminal de monômero (P_M^p) e ou de coestabilizador (P_{CE}^p), na fase polimérica, calculadas por:

$$P_M^p = \frac{k_{p2}^p [M]^p + k_{p1}^p [M]^p}{k_{p2}^p [M]^p + k_{p1}^p [M]^p + k_{ad}^p [CE]^p + k_{fCE}^p [CE]^p N_{duplas}} \quad (3.53)$$

$$P_{CE}^p = 1 - P_M^p \quad (3.54)$$

onde k_{p1} é o coeficiente cinético de propagação do radical unitário de coestabilizador e k_{p2} é o coeficiente cinético de propagação do radical com unidade terminal de coestabilizador.

O cálculo das probabilidades de existência de cada tipo de radical, com unidade terminal monomérica ou de coestabilizador, baseia-se nas taxas de formação destes radicais (PLESSIS *et al.*, 2001). O radical de coestabilizador ($CE\bullet$) originado na reação de transferência de cadeia é bastante estável devido à conjugação com a ligação dupla adjacente, sendo, portanto, muito pouco reativo (TSAVALAS; LUO; SCHORK, 2003). Então, o coeficiente cinético k_{p1} é muito baixo ($k_{p1} \ll k_{p2}$), podendo ser desconsiderado nas equações das probabilidades e no balanço de monômero.

Portanto, o balanço de massa do monômero para estas reações pode ser dado por:

$$\frac{dM}{dt} = -\frac{\sum_{n=1}^{nmax}(nN_n)}{N_A} [M]^p (k_p^p P_M^p + k_{p2}^p P_{CE}^p) - (k_i^{aq} [I\bullet]^{aq} + k_{pM}^{aq} [M\bullet]^{aq} + k_p^{aq} [P_{tot}\bullet]^{aq}) [M]^{aq} V^{aq} \quad (3.55)$$

3.6 Implementação do modelo

O modelo matemático foi implementado utilizando o software MATLAB 7.11.0. A metodologia utilizada para solução do modelo foi a estratégia sequencial, que resolve o sistema algébrico a cada passo avançado na variável independente, o tempo.

O sistema de equações diferenciais ordinárias foi resolvido utilizando o *solver* ‘ode15s’ do MATLAB, que soluciona os sistemas utilizando método multietapas de ordem variável, baseado nas fórmulas de diferenciação numérica (NDFs). Deve ser utilizado para problemas com rigidez numérica ou para resolução de equações algébrico-diferenciais, segundo informação disponibilizada no MATLAB.

O programa utilizado para resolver o sistema consiste numa sequência de comandos do MATLAB, dividida em um conjunto de funções. Inicialmente, na função principal, chamada ‘SimMiniemulsao’, são lidos os dados de entrada e valores das constantes fornecidos ao sistema. A partição do monômero e do iniciador entre as duas fases é então calculada para a condição inicial, utilizando a função ‘Particao’. Na função principal, são definidas as condições iniciais das variáveis, o tempo e o passo da integração e as tolerâncias absoluta e relativa para a resolução das equações diferenciais ordinárias. As tolerâncias indicam o erro local máximo admissível na integração. Após definição destas condições, a função ‘SimMiniemulsao’ chama o *solver* ‘ode15s’ para resolução do sistema de equações. As equações diferenciais ordinárias são descritas na função ‘EqMiniemulsao’. Dentro desta função, para cada passo de integração, são calculados: a partição do monômero e do iniciador, utilizando a função ‘Particao’; os coeficientes cinéticos, utilizando a função ‘CoefCineticos’; os coeficientes cinéticos de entrada e saída de radicais das partículas poliméricas, utilizando a função ‘FluxoRadicais’; e os parâmetros gt e gp para representação do efeito gel e efeito vítreo. Por fim, os resultados obtidos na resolução do sistema são apresentados na forma de gráficos e salvos em arquivos na forma de matriz.

Antes da resolução do sistema, as variáveis foram adimensionalizadas. Portanto, utilizou-se o intervalo de tempo de 0 a 1,

com o passo da integração igual a 10^{-4} . A tolerância relativa foi mantida igual ao valor padrão do *solver* 'ode15s' (igual a 10^{-3}). Como algumas variáveis assumiam valores muito baixos em determinados intervalos, foi necessário particularizar as tolerâncias absolutas para cada variável. As tolerâncias absolutas foram então definidas como:

$$AbsTol_i = 10^{-6}y_i \quad (3.56)$$

sendo y_i o valor da variável i na condição inicial definida para cada passo da integração.

Para cálculo das massas molares, as equações algébricas e diferenciais propostas na Seção 3.4 foram adicionadas ao programa na função 'EqMiniemulsao'.

O programa foi desenvolvido utilizando um computador com processador Intel® Core™2 Quad e memória instalada de 4,0 GB. O tempo médio gasto para resolução do sistema de equações foi de aproximadamente 2 minutos.

3.7 Coeficientes cinéticos e parâmetros

Foram simuladas reações de polimerização em miniemulsão de metacrilato de metila (MMA), de estireno (STY) e de acrilato de butila (BA) utilizando o iniciador 2,2'-azobis-isobutironitrila (AIBN), o surfactante lauril sulfato de sódio (SLS) e o coestabilizador hexadecano (HD). Foram também estudadas reações de polimerização em miniemulsão de MMA, usando o iniciador 2,2'-azobis-2-metilbutironitrila (V59), SLS e um óleo vegetal como coestabilizador. Os parâmetros e coeficientes cinéticos referentes aos iniciadores e ao coestabilizador HD são apresentados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Parâmetros utilizados no modelo de polimerização em miniemulsão, referentes ao iniciador (AIBN ou V59) e ao coestabilizador (hexadecano).

Parâmetro	Valor	Unidade
D_{lh}	$1,0 \times 10^{-6}$ [1]	cm^2/s
D_{lp}	$5,0 \times 10^{-7}$ [1]	cm^2/s
D_{lw}	$1,2 \times 10^{-5}$ [1]	cm^2/s
f	$0,6$ [1,2]	-
k_d (AIBN)	$1,58 \times 10^{15} \exp(-128900/(8,314 \times T))$ [3]	s^{-1}
k_d (V59)	$1,38 \times 10^{15} \exp(-129930/(8,314 \times T))$ [3]	s^{-1}
k_{tl}	2×10^9 [1]	L/mol.s
K_{Iwp} (AIBN)	120 [4]	-
K_{Iwp} (V59)	2560 [4]	-
K_{RIwp}	$10,98$ [5]	-
MM_{CE}	$226,441$ [6]	g/mol
MM_I (AIBN)	$164,21$ [7]	g/mol
MM_I (V59)	$192,26$	g/mol
T_{fCE}	291	K
ρ_{CE}	$0,23289/0,23659^{1+(1-\frac{T}{723})^{0,28571}}$ [6]	mol/dm^3
δ	5 [1]	nm

OBS: T em Kelvin. [1] Autran, de la Cal e Asua (2007); [2] Alduncin, Forcada e Asua (1994); [3] Brandrup e Immergut (1989); [4] Nomura e Suzuki (2004); [5] Shang e Shan (2012); [6] Green e Perry (2008); [7] Cortina (2007).

Os coeficientes cinéticos e parâmetros utilizados no modelo para polimerização em miniemulsão de MMA, STY e BA são mostrados nas Tabelas 3.4 a 3.6. Foram utilizados os mesmos coeficientes cinéticos para a fase polimérica e a fase aquosa.

Tabela 3.4 - Coeficientes cinéticos e parâmetros utilizados no modelo de polimerização em miniemulsão de MMA.

Parâmetro	Valor	Unidade
$D_h = D_{lh}$	$1,0 \times 10^{-6}$ [1]	cm^2/s
D_p	$1,1 \times 10^{-7}$ [2]	cm^2/s
D_w	$1,7 \times 10^{-5}$ [3]	cm^2/s
k_a	$1,0 \times 10^9$ [1]	$\text{cm}^3/\text{mol.s}$
k_{fm}	$0,893 \exp(-2240/(1,987 \times T))$ [4]	$\text{cm}^3/\text{mol.s}$
k_{fp}	$5,73$ [8]	$\text{cm}^3/\text{mol.s}$
k_i	$8 \times k_p$ [5]	$\text{L}/\text{mol.s}$
k_p	$2,67 \times 10^6 \exp(-22400/(8,314 \times T))$ [6]	$\text{L}/\text{mol.s}$
k_{pM}	$4 \times k_p$ [7]	$\text{L}/\text{mol.s}$
k_t	$10^{(8,33-291/T)}$ [6]	$\text{L}/\text{mol.s}$
k_{tM}	$3 \times k_t$ [1]	$\text{L}/\text{mol.s}$
K_{Mwp}	43 [8]	-
MM_m	$100,12$ [9]	g/mol
Tg_m	167 [10]	K
Tg_p	387 [10]	K
ρ_M	$0,9654 - 0,00109 \exp(T-273,15) - 9,7 \times 10^{-7} (T-273,15)^{[11]}$	g/cm^3
ρ_{pol}	$\rho_M / (0,754 - 9 \times 10^{-4} (T-343,15))^{[11]}$	g/cm^3

OBS: T em Kelvin. [1] Autran, de la Cal e Asua (2007); [2] Hansen e Ugestald (1979); [3] Alhamad, Romagnoli e Gomes (2005); [4] Kalfas, Yuan e Ray (1993); [5] Shang e Shan (2012); [6] Beuermann e Buback (2002); [7] Gilbert (1995); [8] Sayer (1999); [9] Brandrup e Immergut (1989); [10] Pinto e Ray (1995); [11] Schmidt, Clinch e Ray (1984).

Tabela 3.5 - Coeficientes cinéticos e parâmetros utilizados no modelo de polimerização em miniemulsão de STY.

Parâmetro	Valor	Unidade
$D_h = D_{lh}$	$1,0 \times 10^{-6}$ [1]	cm^2/s
D_p	$1,0 \times 10^{-7}$ [2]	cm^2/s
D_w	$1,5 \times 10^{-5}$ [3]	cm^2/s
k_{fm}	$1 \times 10^{-5} k_p$ [4]	L/mol.s
k_i	$8 \times k_p$ [9]	L/mol.s
k_p	$1,89 \times 10^9 \exp(-10400/(1,987 \times T))$ [4]	L/mol.s
k_{pM}	$4 \times k_p$ [5]	L/mol.s
k_t	$6,52 \times 10^{13} \exp(-8870/(1,987 \times T))$ [4]	L/mol.s
k_{tM}	$3 \times k_t$ [11]	L/mol.s
K_{Mwp}	1348 [5]	-
MM_m	104,15 [6]	g/mol
Tg_m	184,95 [7]	K
Tg_p	373 [8]	K
ρ_M	$0,924 - 0,000918 \times (T - 273,15)$ [8]	g/cm^3
ρ_{pol}	$1,084 - 0,000605 \times (T - 273,15)$ [8]	g/cm^3

OBS: T em Kelvin. [1] Autran, de la Cal e Asua (2007); [2] Sayer (1999); [3] Coen *et al.* (1998); [4] Paquet e Ray (1994); [5] Gilbert (1995); [6] Brandrup e Immergut (1989); [7] Marten e Hamielec (1982); [8] Tefera, Weickert e Westerterp (1997); [9] Shang e Shan (2012).

Tabela 3.6 - Coeficientes cinéticos e parâmetros utilizados no modelo de polimerização em miniemulsão de BA.

Parâmetro	Valor	Unidade
$D_h = D_{lh}$	$1,0 \times 10^{-6}$ [1]	cm ² /s
D_p	$8,66 \times 10^{-7}$ [2]	cm ² /s
D_w	$1,7 \times 10^{-5}$ [2]	cm ² /s
k_{fATC}	$0,711 \times k_p$ [3]	L/mol.s
k_{fm}	$3 \exp(-1000/(1,987 \times T))$ [4]	L/mol.s
k_i	$8 \times k_p$ [7]	L/mol.s
k_p	$4,9 \times 10^5 \exp(-4353/(1,987 \times T))$ [4]	L/mol.s
k_{pM}	$4 \times k_p$ [8]	L/mol.s
k_t	$1,4 \times 10^7 \exp(-2668/(1,987 \times T))$ [4]	L/mol.s
k_{tM}	$3 \times k_t$ [11]	L/mol.s
K_{Mwp}	460 [3]	-
MM_m	128,17 [5]	g/mol
ρ_M	$0,9197 - 0,00104 \times (T - 273,15)$ [6]	g/cm ³
ρ_{pol}	$1,0719 - 0,0011 \times (T - 273,15)$ [6]	g/cm ³

OBS: T em Kelvin. [1] Autran, de la Cal e Asua (2007); [2] Yildiz *et al.* (2009); [3] Sayer (1999); [4] Zhang e Ray (1997); [5] Brandrup e Immergut (1989); [6] Barudrio, Févotte e McKenna (1999); [7] Shang e Shan (2012); [8] Gilbert (1995).

Para representar as reações de polimerização em miniemulsão de MMA com os óleos vegetais insaturados foram utilizados os coeficientes cinéticos para homopolimerização de MMA (Tabela 3.4), os coeficientes cinéticos para os óleos apresentados na Tabela 3.7 e parâmetros referentes aos óleos que foram determinados experimentalmente. Os valores destes parâmetros são apresentados no Capítulo 5, junto com os resultados obtidos.

Tabela 3.7 - Coeficientes cinéticos e parâmetros utilizados no modelo de polimerização em miniemulsão de MMA com óleos vegetais: óleo de andiroba (AND), óleo de linhaça (LIN) e óleo de castanha do Pará (CAST).

Parâmetro	Valor	Unidade
k_{ad}	$2 \times 10^{-2} k_{p(MMA)}$ *	L/mol.s
k_{fCE}	$2,34 \times 10^{-4} k_{p(MMA)}$ [1]	L/mol.s
k_{p2}	$2,5 \times 10^{-4} k_{p(MMA)}$	L/mol.s
ρ	0,93	g/cm ³

*Valor ajustado; [1] Hudda, Tsavalas e Schork (2005).

3.8 Representação do efeito gel e efeito vítreo

Considerou-se que o efeito gel e o efeito vítreo ocorrem somente na fase polimérica, alterando os coeficientes cinéticos apenas desta fase. Para representar a diminuição da taxa de terminação devido ao efeito gel na fase polimérica, o coeficiente cinético de terminação k_t foi multiplicado pelo fator gt :

$$k_t^p = k_{t_0}^p \times gt \quad (3.57)$$

sendo: $1 \geq gt > 0$

Para descrever o efeito gel nas reações de metacrilato de metila (MMA), utilizou-se a correlação de Ross e Laurence (1977), em que gt é calculado em função do volume livre (Vf) na fase polimérica:

$$\begin{aligned} gt &= 0,10575 \exp(17,15Vf - 0,01715(T - 273,15)), \text{ se } Vf > Vf_{crit} \\ gt &= 2,3 \times 10^{-6} \exp(75Vf), \text{ se } Vf \leq Vf_{crit} \end{aligned} \quad (3.58)$$

sendo:

$$Vf = (0,025 + 0,00048(T - Tg_p))\varphi_{pol}^p + (0,025 + 0,001(T - Tg_m))\varphi_M^p + (0,025 + 0,001(T - Tf_{CE}))\varphi_{CE}^p \quad (3.59)$$

$$Vf_{crit} = 0,1856 - 2,965 \times 10^{-4}(T - 273,15) \quad (3.60)$$

onde T é a temperatura do meio reacional e Tg_p e Tg_m são as temperaturas de transição vítrea do polímero e do monômero, respectivamente, e Tf_{CE} é a temperatura de fusão do coestabilizador.

Para descrever o efeito gel nas reações de estireno (STY), utilizou-se a correlação de Hui e Hamielec (1972), em que gt é calculado em função da conversão de monômero em polímero (X):

$$gt = \exp(-2(bX + cX^2 + dX^3)) \quad (3.61)$$

sendo:

$$b = 2,57 - 5,05 \times 10^{-3}T \quad (3.62)$$

$$c = 9,56 - 1,76 \times 10^{-2}T \quad (3.63)$$

$$d = -3,03 + 7,85 \times 10^{-3}T \quad (3.64)$$

Para descrever o efeito gel nas reações de acrilato de butila (BA), utilizou-se a correlação de Plessis *et al.* (2001), em que gt é calculado em função da fração volumétrica de polímero na fase polimérica (φ_{Pol}^p):

$$gt = \exp(-2,23\varphi_{Pol}^p) \quad (3.65)$$

Para representar a diminuição da taxa de propagação devido ao efeito vítreo na fase polimérica, o coeficiente cinético de propagação k_p foi multiplicado pelo fator gp :

$$k_p^p = k_{p_0}^p \times gp \quad (3.66)$$

sendo: $1 \geq gp > 0$

Para descrever o efeito vítreo nas reações de MMA, utilizou-se a correlação de Ross e Laurence (1977), em que gp é calculado em função do volume livre (Vf) na fase polimérica:

$$\begin{aligned} gp &= 0,71 \times 10^{-4} \exp(171,53Vf), \text{ se } Vf \leq Vf_{crit} \\ gp &= 1, \text{ se } Vf > Vf_{crit} \end{aligned} \quad (3.67)$$

sendo: $Vf_{crit} = 0,05$

Para descrever o efeito vítreo nas reações de STY, utilizou-se a correlação de Marten e Hamielec (1982), em que gp é calculado em função do volume livre (Vf) na fase polimérica:

$$\begin{aligned} gp &= \exp\left(-1\left(\frac{1}{Vf} - \frac{1}{Vf_{crit}}\right)\right), \text{ se } Vf < Vf_{crit} \\ gp &= 1, \text{ se } Vf \geq Vf_{crit} \end{aligned} \quad (3.68)$$

sendo: $Vf_{crit} = 0,01$

Para as reações de BA, utilizou-se $gp = 1$, visto que as reações foram conduzidas em temperaturas acima da temperatura de transição vítrea do poli(acrilato de butila).

4 MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo é apresentada a metodologia utilizada para conduzir as reações de polimerização em miniemulsão e polimerização em massa, realizadas com a finalidade de validar os resultados obtidos com o modelo matemático e também auxiliar o entendimento do comportamento das reações simuladas.

4.1 Reações de polimerização em miniemulsão de MMA, STY e BA

Estes experimentos foram realizados no Laboratório de Controle de Processos (LCP), do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, na Universidade Federal de Santa Catarina.

4.1.1 Reagentes

Para a realização das reações de polimerização foram utilizados os monômeros metacrilato de metila (MMA), estireno (STY) e acrilato de butila (BA). O coestabilizador utilizado foi o hexadecano (HD, Vetec, >99%) e o surfactante lauril sulfato de sódio (SLS, Vetec, >90%). Utilizou-se o iniciador organossolúvel 2,2'-azobisisobutironitrila (AIBN, Vetec, 98%), que foi previamente purificado, e água destilada como meio contínuo. Nas reações de acrilato de butila, foi usado o agente de transferência de cadeia (ATC) terc-dodecil mercaptana (Vetec). Na reação com iniciador hidrossolúvel, utilizou-se o iniciador persulfato de potássio (KPS, Vetec, 99%). Utilizou-se hidroquinona (Nuclear) ou *p*-benzoquinona (Sigma) para parar a reação nas amostras coletadas, respectivamente, das polimerizações em miniemulsão e em massa, e tetrahidrofurano (THF, Merck) como solvente para as análises de cromatografia de permeação em gel.

4.1.2 Procedimento experimental

Polimerização em miniemulsão

Inicialmente a fase orgânica foi preparada, misturando-se iniciador, coestabilizador e monômero, sob agitação magnética por 20 minutos. A fase aquosa foi então preparada pela mistura de água e surfactante, com agitação magnética por 5 minutos. Após a solubilização do surfactante, a fase aquosa foi adicionada à fase

orgânica e a mistura foi mantida sob agitação por 20 minutos, formando uma macroemulsão. As formulações das reações são apresentadas na Tabela 4.1. Nestas formulações, a concentração de surfactante foi variada com o objetivo de resultar na formação de gotas com diferentes tamanhos médios. A concentração de surfactante na fase aquosa foi mantida abaixo da concentração micelar crítica (CMC), a fim de evitar a nucleação micelar. No Apêndice é apresentado o cálculo da concentração de surfactante na fase aquosa, para todas as formulações utilizadas.

Tabela 4.1- Formulações das reações de polimerização em miniemulsão.

<i>Ensaio</i>	<i>Monômero (g)</i>	<i>HD (g)</i>	<i>AIBN (g)</i>	<i>SLS(g)</i>	<i>Água (g)</i>
MMA1	6	0,360	0,010	0,060	24
MMA2	6	0,360	0,010	0,010	24
MMA3	30	1,800	0,050	0,300	120
STY1	6	0,360	0,010	0,060	24
STY2	6	0,360	0,010	0,040	24
BA1	6*	0,720	0,008	0,120	24
BA2	6*	0,720	0,008	0,060	24

*Foi adicionado 0,030g de ATC ao monômero.

Esta emulsão foi então submetida à dispersão, para formação da miniemulsão, usando o dispersor ultrassônico Ultrasonic Dismembrator (modelo 500, Fisher Scientific – 400 W) ou o homogeneizador do tipo rotor-estator Ultra-Turrax (modelo T25 digital, IKA). Os aparatos utilizados para a dispersão são apresentados na Figura 4.1. As condições da dispersão – tempo e amplitude da sonificação ou tempo e velocidade da agitação do Ultra-Turrax – variaram para cada ensaio, conforme a Tabela 4.2, com o objetivo de resultar na formação de gotas com diferentes tamanhos médios. O Ultra-Turrax foi utilizado para obtenção de uma miniemulsão estável com gotas maiores que as obtidas com o sonificador. Para evitar que a reação fosse iniciada durante a dispersão, devido ao aquecimento da emulsão, a dispersão foi realizada em um frasco imerso em banho de gelo.

Depois de obtida a miniemulsão, esta foi transferida para tubos de vidro com tampa. Uma alíquota da miniemulsão foi reservada para análise da conversão por gravimetria, a fim de confirmar que a reação não havia iniciado durante o preparo da miniemulsão. Os tubos foram então colocados em um banho termostático aquecido a 70°C. Cada tubo, que continha 2 mL da miniemulsão, foi retirado do banho em um

determinado intervalo de tempo da reação. Adicionaram-se três gotas de uma solução 1% de hidroquinona e a amostra seguiu para caracterização. As reações foram feitas em duplicata.

Figura 4.1 - Equipamentos utilizados para o preparo da miniemulsão: (a) dispersor ultrassônico, (b) Ultra-Turrax.

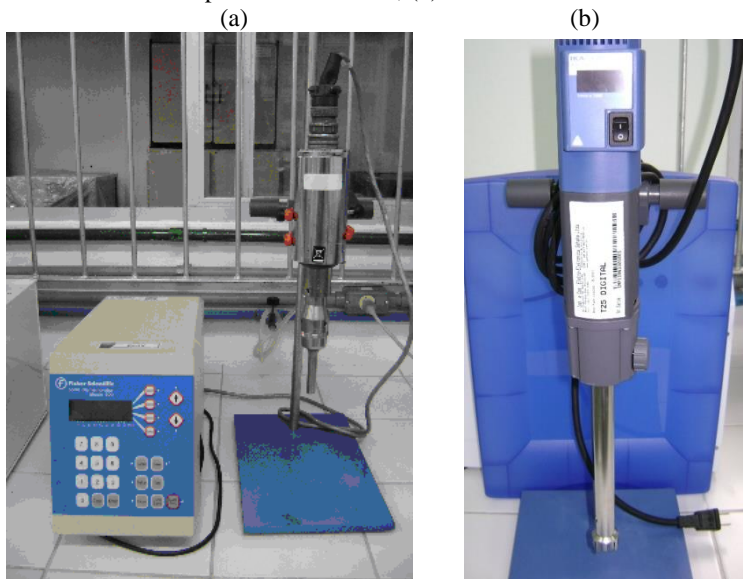


Tabela 4.2 - Condições de dispersão no preparo das miniemulsões.

<i>Ensaio</i>	<i>Dispersor ultrassônico</i>			<i>Ultra-Turrax</i>	
	<i>Amplitude (%)</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Pulso ON/OFF (s)</i>	<i>Velocidade (rpm)</i>	<i>Tempo (min)</i>
MMA1	70	2	10/5	-	-
MMA2	50	0,5	10/5	-	-
MMA3	-	-	-	10.000	8
STY1	70	1	10/5	-	-
STY2	50	1	10/5	-	-
BA1	90	4	10/5	-	-
BA2	70	2	10/5	-	-

Adicionalmente, foi realizada uma reação de polimerização em miniemulsão com iniciador hidrossolúvel, para avaliação do mecanismo

de iniciação. Nesta reação, a fase orgânica foi preparada misturando-se 6,0 g de MMA e 0,360 g de HD. A fase aquosa foi preparada com 24,0 g de água destilada, 0,060 g de SLS e 0,0005 g de KPS. A concentração molar de KPS utilizada corresponde à concentração molar de AIBN que estaria solubilizada na fase aquosa, quando utilizado 0,010 g de AIBN. As condições de preparo da miniemulsão, dispersão e reação foram iguais às usadas na reação MMA1.

Polimerização em massa

O meio reacional foi preparado, misturando-se 0,050 g de iniciador AIBN, 1,800 g de hexadecano e 30 g de monômero (MMA ou STY), sob agitação magnética, por 20 minutos. Esta formulação mantém as mesmas relações HD/monômero e AIBN/monômero das reações em miniemulsão. Após homogeneização, a mistura foi transferida para tubos de vidro de aproximadamente 5 mm de diâmetro. Estes tubos foram colocados em um banho termostático aquecido a 70°C e retirados do banho em intervalos regulares de tempo, para determinação da conversão. As amostras coletadas foram imersas imediatamente em banho de gelo e adicionaram-se duas gotas de uma solução 1% de *p*-benzoquinona para parar a reação.

4.1.3 Determinação da conversão por gravimetria

Análises gravimétricas foram realizadas nas amostras coletadas durante as reações, para a construção das curvas cinéticas de reação. A conversão gravimétrica é a razão entre a massa de polímero presente na amostra e a massa de monômero inicial da amostra. A massa de polímero foi calculada a partir da massa de resíduo seco, obtido após secagem das amostras de látex em uma estufa de convecção forçada a 60°C por 7 dias (tempo necessário para assegurar a volatilização completa da água e do hexadecano presente na amostra).

4.1.4 Determinação do tamanho médio das partículas

O tamanho médio das partículas poliméricas foi determinado por Espalhamento Dinâmico da Luz (Dynamic Light Scattering – DLS), utilizando o equipamento Zetasizer, Nano Series da Malvern. Este equipamento avalia o diâmetro médio em intensidade (Dp_z) das partículas a partir da taxa de difusão das partículas através do fluido. A amostra é iluminada por um feixe de luz com comprimento de onda de

633 nm e a luz espalhada pelas partículas é captada por um cabo de fibra ótica colocado em um ângulo de 173° 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 partículas menores, que se movem mais rapidamente e causam rápidas flutuações de intensidade. Estas flutuações na intensidade contêm informações sobre a velocidade 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. As amostras foram diluídas em uma razão volumétrica aproximadamente igual a 1:20, com água destilada saturada com o respectivo monômero. Após a diluição, uma alíquota de 2 mL foi colocada em uma cubeta de vidro para leitura no equipamento.

4.1.5 Cromatografia de permeação em gel (GPC)

A massa molar dos polímeros obtidos foi determinada por cromatografia de permeação em gel, utilizando o Cromatógrafo Líquido de Alto Desempenho (High Performance Liquid Chromatograph – HPLC) da Shimadzu, modelo LC-20A. As análises foram feitas utilizando três colunas Shim-Pack GPC-800 (GPC-801, GPC-804 e GPC-807) em série e um detector de índice de refração (RID-10A). Para análise, 20 μ L de amostra foram injetados na coluna (injetor automático SIL-20A), que foi mantida a 35°C. Tetrahidrofurano foi utilizado como eluente, com um fluxo de 1 mL/min.

As amostras foram preparadas solubilizando 0,02 g de polímero seco em 4 mL de THF. As distribuições de massa molar foram determinadas utilizando para calibração padrões de poliestireno, com massa molar no intervalo de 580 a 9.225.000 g/mol. A massa molar média numérica e a massa molar média ponderal das amostras foram obtidas a partir das distribuições, utilizando o software LC Solutions.

Como os valores de massa molar foram obtidos para padrões de poliestireno (PS), a massa molar do poli(metacrilato de metila) (PMMA) pode ser obtida utilizando a equação de Mark-Houwink-Sakurada, que

relaciona uma massa molar desconhecida com a massa molar conhecida de um polímero com o mesmo tempo de eluição.

$$K_1 M_1^{1+a_1} = K_2 M_2^{1+a_2} \quad (5.1)$$

onde K_i e a_i são os parâmetros de Mark-Houwink-Sakurada, que assumem os seguintes valores: $K=7,1 \times 10^{-3}$ mL/g e $a=0,72$ para PMMA; $K=19,5 \times 10^{-3}$ mL/g e $a=0,635$ para PS (BRANDRUP; IMMERGUT, 1989).

4.2 Reações de polimerização em miniemulsão de MMA com óleos vegetais

Estes experimentos foram realizados no Max Planck Institute for Polymer Research (MPIP), localizado na cidade de Mainz, na Alemanha, como parte de estágio de doutoramento no exterior.

4.2.1 Reagentes

Para a realização das reações de polimerização em miniemulsão, foi utilizado o monômero metacrilato de metila (MMA, Merck, 99%), previamente destilado. O surfactante utilizado foi o lauril sulfato de sódio (SLS, Merck, >99%). Utilizou-se nestas reações o coestabilizador hexadecano (HD, Sigma-Aldrich, >99%), ou este foi substituído por um óleo vegetal, podendo ser óleo de andiroba (AND, Beraca), óleo de castanha do Pará (CAST, Beraca) ou óleo de linhaça (LIN, Aldrich). Estes óleos vegetais são formados por uma mistura de triglicerídeos (Figura 4.2), com uma composição média de ácidos graxos conforme apresentado na Tabela 4.3. Utilizou-se o iniciador organossolúvel 2,2'-azobis-2-metilbutironitrila (V59, Wako Chemicals) e água desmineralizada como meio contínuo. Tetrahydrofurano (THF, Merck) foi usado como solvente para as análises de cromatografia de permeação em gel e clorofórmio deuterado (Aldrich) como solvente para as análises de ressonância magnética nuclear.

Figura 4.2 - Estrutura química de um triglicerídeo. Os radicais R1, R2 e R3 são ácidos graxos com diferentes graus de insaturação.

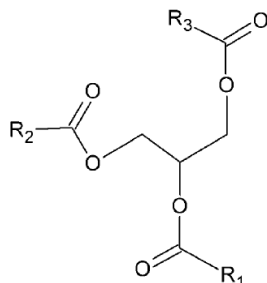


Tabela 4.3 - Composição média de ácidos graxos dos óleos vegetais.

Óleo	Ácidos graxos (% massa)				
	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3
Andiroba ^[1]	25,04	13,51	44,66	12,49	-
Castanha do Pará ^[2]	13	2	51	34	-
Linhaça ^[1]	7,09	6,53	23,45	18,49	43,41

OBS: C16:0 é o ácido palmítico, C18:0 é o ácido esteárico, C18:1 é o ácido oleico, C18:2 é o ácido linoleico e C18:3 é o ácido linolênico. [1] Melo (2010); [2] Ferreira *et al.* (2006).

4.2.2 Procedimento experimental

A fase aquosa foi previamente preparada pela mistura de água e surfactante, na concentração desejada, com agitação magnética por 24 horas. No Apêndice é apresentado o cálculo da concentração de surfactante na fase aquosa, feito para assegurar que a concentração utilizada estava abaixo da CMC.

A fase orgânica foi preparada misturando-se iniciador, óleo vegetal (ou hexadecano) e monômero MMA, sob agitação magnética por 5 minutos. A concentração de iniciador foi mantida constante em 0,12% mol (em relação ao monômero) em todas as reações. A quantidade total de óleo vegetal e MMA foi sempre igual a 6 g, sendo que nas reações feitas com 50% de óleo vegetal utilizaram-se 3 g de MMA e 3 g de óleo. Nas reações com 25% de óleo vegetal utilizaram-se 4,5 g de MMA e 1,5 g de óleo. Adicionaram-se então 24 g da fase aquosa à fase orgânica e a mistura foi mantida sob agitação por 60 minutos a 1000 rpm. Esta emulsão foi submetida à dispersão, para formação da miniemulsão, usando o dispersor ultrassônico Branson

Sonifier (modelo W450 digital – 400 W) com amplitude de 60% ou 70%, por 1 a 3 min, dependendo do óleo utilizado. O tempo de dispersão, assim como a concentração de surfactante, foi ajustado com o objetivo de resultar na formação de gotas com tamanhos semelhantes em todas as reações. Estas condições são apresentadas na Tabela 4.4. Para evitar que a reação fosse iniciada durante a dispersão, devido ao aquecimento da emulsão, a dispersão foi realizada em um frasco imerso em banho de gelo.

Tabela 4.4 - Condições de dispersão e concentração de surfactante utilizados no preparo das miniemulsões com óleos vegetais.

<i>Ensaio</i>	<i>SLS (% massa)*</i>	<i>Amplitude do dispersor (%)</i>	<i>Tempo de dispersão (min)</i>
AND50-1	1,00	70	2
AND50-2	1,00	70	3
CAST50-1	1,00	70	2
CAST50-2	1,00	70	2
LIN50-1	1,00	70	3
LIN50-2	1,00	70	3
LIN25-1	0,25	60	1
LIN25-2	0,50	70	1
HD50	1,00	70	2

*Em relação à fase orgânica.

Depois de obtida a miniemulsão, transferiu-se uma alíquota de 0,5 g para um *vial*, que foi colocado em um microcalorímetro onde foram conduzidas as reações de polimerização a 72°C, sob agitação magnética. Estes experimentos foram feitos em duplicata.

4.2.3 Determinação da conversão por calorimetria

As reações foram conduzidas no Micro Reaction Calorimetry, da Thermal Hazard Technology. Este equipamento mede o fluxo de calor que é fornecido ou retirado do meio reacional para manter a sua temperatura constante. Como a reação de polimerização em miniemulsão é uma reação exotérmica, o calor liberado pelo meio reacional corresponde ao calor de reação.

Para monitorar a conversão de monômero em polímero, um *vial* com uma alíquota da miniemulsão foi colocado no microcalorímetro, equipado com um agitador magnético. A reação foi conduzida a

temperatura constante de 72°C, com aquisição dos dados de fluxo de calor e temperatura ao longo da reação. As medidas foram interrompidas quando o fluxo de calor retornou ao valor zero, indicando o fim da reação. A conversão foi obtida pela integração das curvas de fluxo de calor em função do tempo de reação. Desta forma, a conversão em um determinado instante de tempo foi calculada pela razão entre o calor liberado até aquele instante da reação e o calor total liberado na conversão completa do monômero.

4.2.4 Determinação do tamanho médio das partículas

O tamanho médio das partículas poliméricas obtidas ao final das reações foi determinado por Espalhamento Dinâmico da Luz (Dynamic Light Scattering – DLS), utilizando o equipamento Nanophox, da Sympa. Para a análise, as amostras foram diluídas com água desmineralizada e colocadas em uma cubeta de vidro para leitura no equipamento.

4.2.5 Cromatografia de permeação em gel (GPC)

A massa molar dos óleos vegetais utilizados e dos polímeros obtidos nas reações foi determinada por cromatografia de permeação em gel, utilizando para calibração padrões de poli(metacrilato de metila). Utilizou-se o Cromatógrafo Líquido de Alto Desempenho (High Performance Liquid Chromatograph – HPLC) da Agilent Technologies, modelo 1260 Infinity, com três colunas em série (SDV 10⁶, SDV 10⁴ e SDV 500) e um detector de índice de refração (Shodex RI 101). As amostras de polímero a serem analisadas foram secas em estufa a vácuo por 24 horas, e após isso solubilizadas em tetrahydrofurano. Para análise, 100 µL de amostra dissolvida em THF foram injetados na coluna que foi mantida a 30°C. THF foi utilizado como eluente, com um fluxo de 1 mL/min.

4.2.6 Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (H-RMN)

A análise de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (H-RMN) foi utilizada para determinação da quantidade de ligações duplas presentes nas moléculas de óleo, antes e após as reações de polimerização. Para tanto, fez-se a análise de 15 mg de óleo puro, dissolvido em clorofórmio deuterado, onde puderam ser identificados os

compostos presentes e quantidade de hidrogênio ligado a carbonos insaturados. As amostras obtidas nas reações de polimerização em miniemulsão foram previamente secas em estufa a vácuo por 24 horas. Após secagem, 5 mg de cada amostra foram dissolvidos em clorofórmio deuterado e levados para análise. Os espectros obtidos foram comparados com os espectros dos óleos puros, sendo possível determinar a quantidade de ligações duplas preservadas após a reação de polimerização.

4.2.7 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram realizadas para determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) dos polímeros obtidos. Utilizaram-se aproximadamente 10 mg de polímero seco para as análises térmicas, conduzidas no calorímetro Mettler Toledo DSC 823. As corridas foram feitas sob atmosfera de nitrogênio, a uma vazão de 30 mL/min. Durante a análise, efetuou-se o aquecimento da amostra de -120°C até 200°C . Em seguida, fez-se o resfriamento de 200°C até -120°C , e uma segunda corrida de aquecimento até 200°C . As taxas de aquecimento e resfriamento foram mantidas constantes em $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Para avaliação dos resultados, utilizaram-se os dados obtidos na segunda corrida de aquecimento.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos nas simulações realizadas com o modelo matemático proposto. Para melhor análise do modelo, foram simuladas reações de homopolimerização em miniemulsão de metacrilato de metila (MMA), estireno (STY) e acrilato de butila (BA). Em seguida, reações de polimerização em miniemulsão de MMA com óleos vegetais insaturados foram avaliadas.

5.1 Reações de polimerização em miniemulsão de MMA, STY e BA

5.1.1 Cinética: Resultados experimentais e validação do modelo

Para simulação das reações de polimerização em miniemulsão, inicialmente fez-se a validação do modelo matemático proposto, utilizando para tanto os resultados de conversão de alguns experimentos realizados e da literatura. Como ponto de partida, foram utilizados dados da literatura de reações de polimerização em miniemulsão de estireno para validar o modelo. Os resultados simulados são apresentados nas Figuras 5.1 e 5.2, junto com os dados experimentais reportados por Huang *et al.* (2006) e Capeletto, Sayer e Araújo (2012). Estas reações foram realizadas utilizando os iniciadores organossolúveis 2,2'-azobisisobutironitrila (AIBN) e peróxido de benzoíla (BPO), respectivamente. Observou-se concordância das curvas de conversão obtidas nas simulações com as experimentais, mostrando que o modelo pode ser utilizado para representar a cinética destas reações, inclusive quando utilizados diferentes iniciadores organossolúveis.

Figura 5.1 - Simulação da evolução da conversão para a reação apresentada por Huang *et al.* (2006): polimerização em miniemulsão de STY com 0,49% (massa) de AIBN, $T=70^{\circ}\text{C}$ e $Dp=82$ nm.

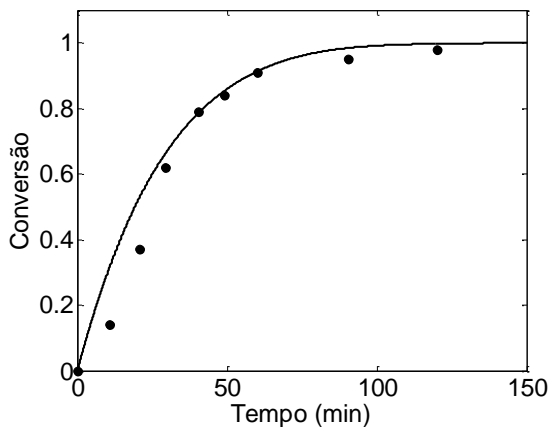
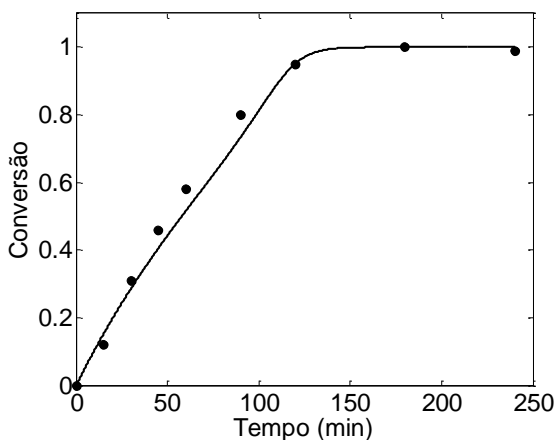


Figura 5.2 - Simulação da evolução da conversão para a reação apresentada por Capeletto, Sayer e Araújo (2012): polimerização em miniemulsão de STY com 0,1% (mol) de BPO, $T=80^{\circ}\text{C}$ e $Dp=150$ nm.



Os parâmetros utilizados no modelo são apresentados na Tabela 3.3. Os coeficientes cinéticos e parâmetros específicos para as polimerizações de MMA, STY e BA são apresentados nas Tabelas 3.4, 3.5 e 3.6, respectivamente. Como a literatura provê uma ampla gama de

valores para os coeficientes cinéticos das reações de polimerização (coeficientes cinéticos de propagação, terminação e transferência de cadeia), a escolha dos valores mais adequados, para um dado monômero, foi feita de forma a melhor representar os resultados de conversão das reações experimentais. Cabe ressaltar que não foi feito ajuste no valor dos parâmetros utilizados para representar estas reações, sendo todos os parâmetros retirados da literatura. A escolha dos parâmetros foi feita por tentativa e erro. Cada conjunto de parâmetros encontrado na literatura foi testado e os resultados obtidos nas simulações foram comparados. Os parâmetros para os quais os resultados apresentaram melhor concordância com os resultados experimentais foram escolhidos.

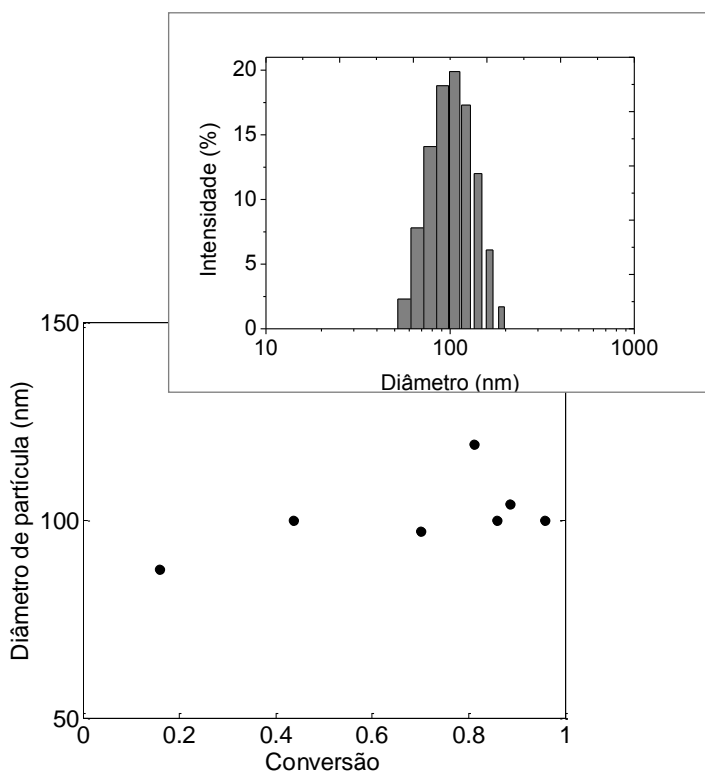
Após a escolha dos parâmetros, foram realizadas simulações para representar os experimentos de polimerização em miniemulsão de metacrilato de metila, de estireno e de acrilato de butila realizados. As variáveis de entrada que foram alteradas para representar cada experimento foram: a massa de cada reagente, a temperatura da reação e o diâmetro médio final das partículas poliméricas (D_p). Como o número de partículas é considerado constante durante a reação (hipótese do modelo proposto), o diâmetro das partículas varia apenas em função da contração volumétrica ocorrida durante a polimerização.

Na Tabela 5.1 é apresentado o tamanho das partículas poliméricas obtidas nos experimentos conduzidos. O diâmetro apresentado corresponde ao valor médio obtido ao final da reação, calculando-se a média entre 3 ou mais amostras retiradas após a reação atingir a conversão de 80%. O diâmetro médio sofreu pouca variação ao longo da reação, conforme exemplificado para a reação MMA1 na Figura 5.3. Os índices de polidispersão das distribuições de tamanho de partícula (Tabela 5.1) foram baixos o suficiente (abaixo de 0,1) para que se possa admitir a hipótese de distribuição de tamanhos de partícula (DTP) monodispersa no modelo matemático, sem perda significativa de precisão (HAWLEY; ILLUM; DAVIS, 1997). Um exemplo de DTP obtida na reação MMA1 é também apresentado na Figura 5.3.

Tabela 5.1 - Diâmetro médio final das partículas obtidas nas reações de polimerização em miniemulsão.

Ensaio	Diâmetro das partículas (nm)	Índice de polidispersão
MMA1	102 ± 2	0,092 ± 0,025
MMA2	170 ± 2	0,050 ± 0,011
MMA3	217 ± 5	0,092 ± 0,024
STY1	128 ± 2	0,047 ± 0,027
STY2	147 ± 3	0,051 ± 0,046
BA1	102 ± 3	0,120 ± 0,032
BA2	124 ± 3	0,076 ± 0,026

Figura 5.3 - Evolução do diâmetro médio de partícula ao longo da reação MMA1 e DTP da amostra final desta reação.



Os resultados de conversão obtidos nas reações de polimerização em miniemulsão de MMA, STY e BA são apresentados nas Figuras 5.4 a 5.6. Nestes experimentos foram utilizadas as mesmas condições reacionais e concentrações de reagentes (Tabela 4.1), sendo que as variáveis alteradas de um ensaio para outro foram: o tipo de monômero (MMA, STY ou BA), a concentração de surfactante e as condições de dispersão no preparo da miniemulsão (Tabela 4.2). Desta forma, a única diferença relevante entre as reações realizadas para um mesmo monômero foi o diâmetro inicial das gotas, o que, conseqüentemente, alterou o diâmetro final das partículas poliméricas (conforme mostrado na Tabela 5.1). Observa-se que a velocidade das reações de polimerização em miniemulsão aumenta conforme o diâmetro das partículas é diminuído, para todos os monômeros. Este resultado está de acordo com aqueles observados nos experimentos de polimerização em miniemulsão de estireno com iniciação térmica conduzidos por Katzer *et al.* (2012) e por Alam, Zetterlund e Okubo (2008). Comparando os resultados experimentais com os resultados obtidos nas simulações, também apresentados nas Figuras 5.4 a 5.6, observa-se que o modelo matemático proposto representou adequadamente a conversão das reações de polimerização em miniemulsão, e sua variação em função do Dp .

No caso das reações de polimerização em miniemulsão de BA (Figura 5.6), apresentou-se a evolução da conversão de reações com valores de Dp bastante próximos, pois houve dificuldade para obtenção de partículas com tamanhos diferenciados. Como consequência, o efeito de Dp nestas reações experimentais não está tão claro como nas reações realizadas com os outros monômeros avaliados.

Figura 5.4 - Efeito do diâmetro de partícula na evolução da conversão para polimerizações em miniemulsão de MMA (MMA1 com $D_p=102$ nm, MMA2 com $D_p=170$ nm e MMA3 com $D_p=217$ nm), com 0,1% (mol) de AIBN e $T=70^\circ\text{C}$.

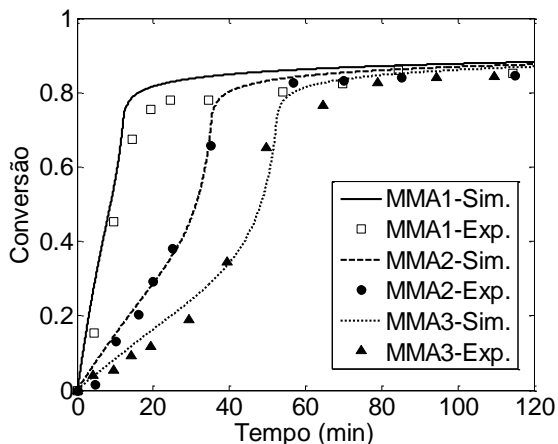


Figura 5.5 - Efeito do diâmetro de partícula na evolução da conversão para polimerizações em miniemulsão de STY (STY1 com $D_p=128$ nm e STY2 com $D_p=147$ nm), com 0,1% (mol) de AIBN e $T=70^\circ\text{C}$.

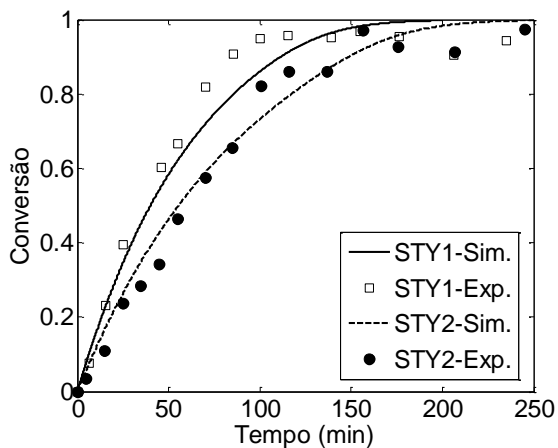
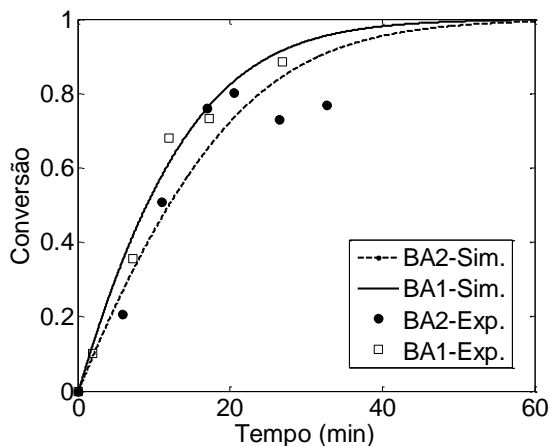


Figura 5.6 - Efeito do diâmetro de partícula na evolução da conversão para polymerizações em miniemulsão de BA (BA1 com $D_p=102$ nm e BA2 com $D_p=124$ nm), com 0,1% (mol) de AIBN e $T=70^\circ\text{C}$.



Para complementar, reações de polimerização em massa foram conduzidas com o propósito de verificar a condição limite de variação da conversão com o aumento de D_p , uma vez que foi difícil obter miniemulsões estáveis com diâmetros de partícula maiores que 220 nm e com baixo índice de polidispersão. Nestas reações foi utilizada a mesma concentração de iniciador usada nas polimerizações em miniemulsão (0,1% mol, em relação à quantidade de monômero). Para simular as polimerizações em massa, o modelo matemático foi simplificado, de forma a representar apenas a fase orgânica (ou polimérica). Nesta simplificação, os termos dos balanços de massa referentes à fase aquosa (com sobrescrito *aq*) foram desconsiderados, assim como os cálculos de partição e dos coeficientes de entrada e saída de radicais das partículas. Os coeficientes cinéticos e parâmetros utilizados neste modelo simplificado foram iguais aos utilizados no modelo matemático original, para polimerização em miniemulsão. A comparação entre a conversão obtida com o modelo e a conversão obtida experimentalmente nas reações de polimerização em massa é apresentada na Figura 5.7 e na Figura 5.8. A evolução das conversões calculadas pelo modelo foi bastante semelhante aos dados experimentais, mostrando que o modelo simplificado representou bem as reações de polimerização em massa de MMA e STY.

Figura 5.7 - Evolução da conversão para polimerização em massa de MMA, com 0,1% (mol) de AIBN e $T=70^{\circ}\text{C}$.

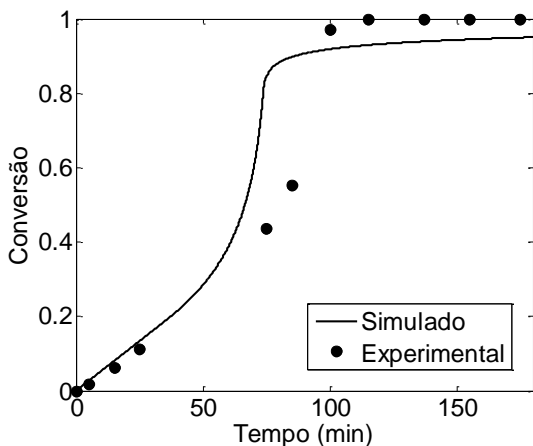
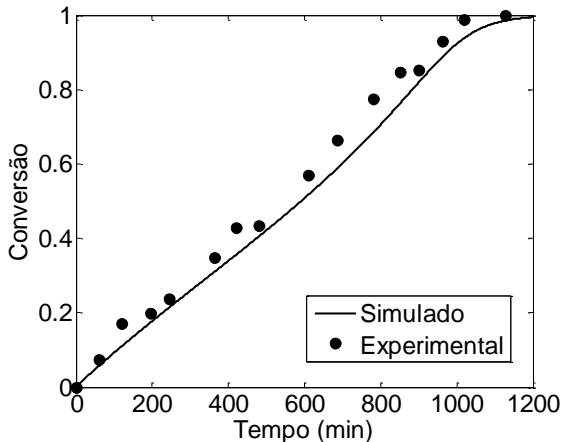


Figura 5.8 - Evolução da conversão para polimerização em massa de STY, com 0,1% (mol) de AIBN e $T=70^{\circ}\text{C}$.



5.1.2 Cinética: Resultados das simulações

Para avaliar o efeito do diâmetro das partículas na cinética da polimerização em miniemulsão, foram simuladas reações com D_p variando de 50 a 600 nm. Nas Figuras 5.9, 5.10 e 5.11, são mostrados os resultados de conversão obtidos em simulações de polimerização em

miniemulsão de MMA, STY e BA, respectivamente, utilizando vários diâmetros de partícula. A formulação utilizada nas simulações foi: 6 g de monômero, 24 g de água e 0,36 g de hexadecano, com 0,1% mol de AIBN (em relação ao monômero). As reações foram simuladas a 70°C. Adicionalmente, é apresentada a evolução da conversão para uma reação de polimerização em massa, simulada com as mesmas concentrações de iniciador e monômero e mesma temperatura.

Figura 5.9 - Conversão simulada para polimerizações em miniemulsão de MMA, com diferentes diâmetros de partícula, e para polimerização em massa.

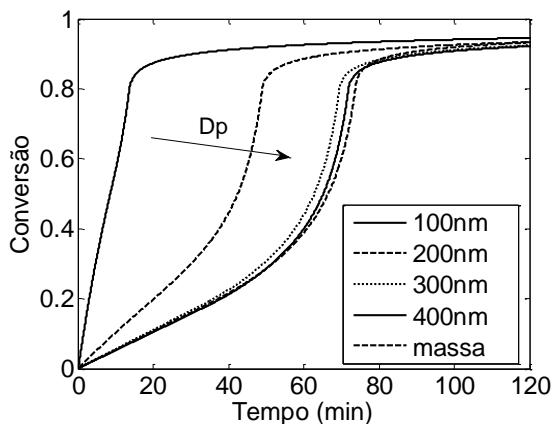


Figura 5.10 - Conversão simulada para polimerizações em miniemulsão de STY, com diferentes diâmetros de partícula, e para polimerização em massa.

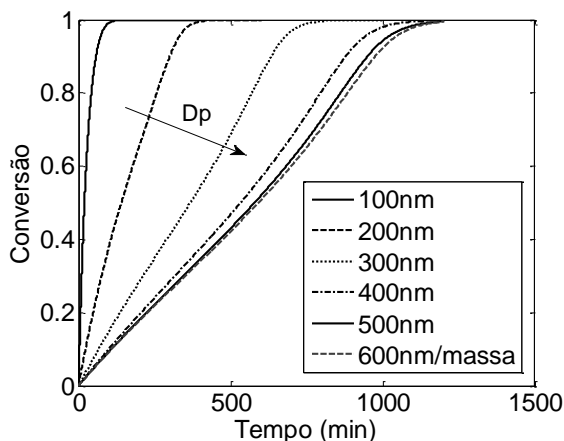
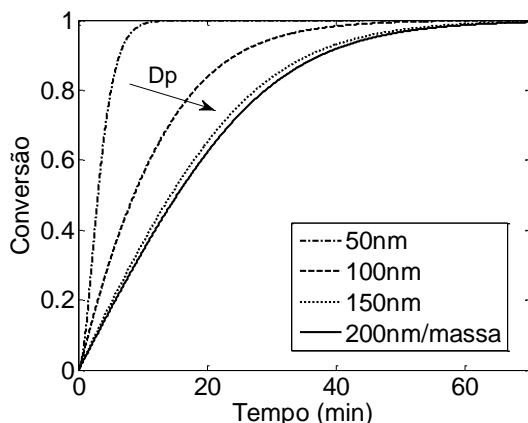


Figura 5.11 - Conversão simulada para polymerizações em miniemulsão de BA, com diferentes diâmetros de partícula, e para polymerização em massa.



Observa-se que a velocidade da reação de polymerização em miniemulsão depende do tamanho das partículas poliméricas formadas (ou das gotas obtidas no preparo da miniemulsão). Reações mais rápidas são obtidas em miniemulsões compostas por partículas menores. Conforme o diâmetro das partículas aumenta, as reações tornam-se mais lentas, até aproximarem-se da cinética da polymerização em massa, quando as partículas são suficientemente grandes. Pode-se concluir que, para grandes valores de D_p , cada partícula atua como um minirreator durante a reação de polymerização, como numa polymerização em suspensão, e a cinética dentro de cada partícula é similar a uma reação de polymerização em massa. No caso da polymerização em miniemulsão de MMA simulada, observou-se um diâmetro limite de 400 nm (Figura 5.9), a partir do qual a evolução da conversão não varia mais com o D_p . Nas reações de polymerização em miniemulsão de STY e BA, este diâmetro limite foi de 600 nm (Figura 5.10) e 200 nm (Figura 5.11), respectivamente. Estes resultados são apresentados em Costa *et al.* (2013).

Este efeito resulta da compartimentalização dos radicais dentro das partículas. A compartimentalização dos radicais consiste na obtenção de radicais isolados dentro das partículas, resultando em um número médio de radicais por partícula menor que um. Como os radicais estão confinados, a terminação bimolecular é suprimida, levando ao aumento da velocidade da reação e da massa molar (SCHORK *et al.*, 2005). Conforme o D_p aumenta, o efeito da

compartimentalização diminui, pois o volume da partícula aumenta e favorece a existência de mais radicais dentro de uma mesma partícula (ASUA, 2003; GILBERT, 1995; SCHORK *et al.*, 2005). Como a taxa da reação de polimerização em miniemulsão depende do número médio de radicais por partícula (\bar{n}) e do número de partículas (N_p), conforme a Equação 2.11, e o diâmetro da partícula afeta estes dois parâmetros, a taxa da reação varia consideravelmente com o D_p . A partir de certo diâmetro limite, o produto entre \bar{n} e N_p passa a ser independente de D_p , como mostrado nas Figuras 5.9 a 5.11. Entretanto, o valor a partir do qual a taxa da reação deixa de ser afetada por D_p (diminuição do efeito da compartimentalização) depende do tipo de monômero, por causa das constantes cinéticas e físicas, e das condições reacionais.

O número médio de radicais por partícula foi obtido das distribuições de partículas com zero, um, dois,... n radicais. Nesta distribuição, o número máximo de radicais por partícula (n_{max}) foi ajustado, de forma a obter no máximo uma partícula com n_{max} radicais (em cada tempo de integração). As distribuições de partículas com 0, 1, 2 e 3 radicais, para a polimerização em miniemulsão de MMA com D_p igual a 100 nm são apresentadas na Figura 5.12. Observa-se que a nucleação das gotas é bastante rápida, ocorrendo no intervalo de zero até aproximadamente 5% de conversão. Após a nucleação, o número de partículas com um radical é praticamente igual ao número de partículas sem nenhum radical até 30-40% de conversão (portanto, $\bar{n} \approx 0,5$). Acima desta conversão observa-se aumento pronunciável do efeito gel. O efeito gel é decorrente do aumento da viscosidade nas partículas, devido ao decréscimo na concentração de monômero nas partículas. Isto diminui a mobilidade das cadeias vivas, provocando queda na taxa de terminação, aumentando assim o número de radicais nas partículas (LOVELL, 1997). Como consequência tem-se um aumento da taxa de reação, visualizado pela aceleração da reação em conversões acima de 30-40% na Figura 5.9.

As distribuições de partículas com 0, 1, 2 e 3 radicais para polimerizações em miniemulsão de STY e BA, com D_p igual a 100 nm (Figura 5.13 e 5.14, respectivamente), também mostram o intervalo de nucleação no início da reação e o aumento do número de partículas com 2 ou mais radicais ao longo da reação. Como nas reações de STY e BA o efeito gel é bem menos acentuado que nas reações de MMA, a variação do número de partículas com 2 ou mais radicais é menos acentuada e, oposto ao observado para o MMA, existem partículas com zero e um radical até o final da reação.

Figura 5.12 - Número de partículas com zero radical (N0), um radical (N1), dois radicais (N2) e três radicais (N3), para uma reação de polimerização em miniemulsão de MMA com $D_p=100$ nm.

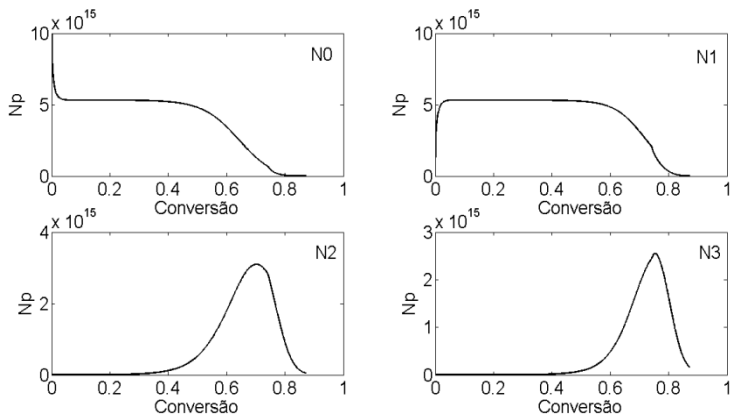


Figura 5.13 - Número de partículas com zero radical (N0), um radical (N1), dois radicais (N2) e três radicais (N3), para uma reação de polimerização em miniemulsão de STY com $D_p=100$ nm.

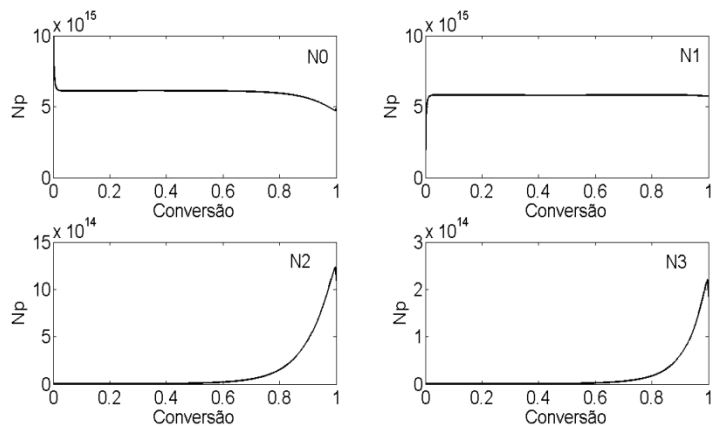
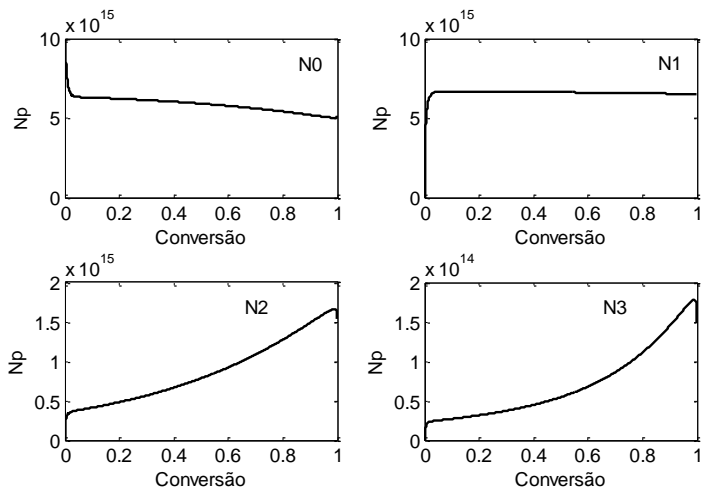


Figura 5.14 - Número de partículas com zero radical (N0), um radical (N1), dois radicais (N2) e três radicais (N3), para uma reação de polimerização em miniemulsão de BA com $D_p=100$ nm.



Para obter o número médio de radicais por partícula, calcularam-se os momentos de ordem 0 e 1 do Balanço Populacional (Equação 3.5), conforme a equação abaixo:

$$\tilde{n} = \frac{\sum_{n=0}^{n_{max}} n N_n}{\sum_{n=0}^{n_{max}} N_n} \quad (5.1)$$

A variação do número médio de radicais por partícula em função do D_p pode ser observada nas Figuras 5.15 a 5.17, para polimerizações em miniemulsão de MMA, STY e BA. Para partículas pequenas, na faixa de 100-200 nm para MMA e STY ou 100 nm para BA, o valor de \tilde{n} é próximo de 0,5 antes do efeito gel, concordando com o caso II da teoria de Harkins (1945) para polimerização em emulsão. De acordo com esta teoria, geralmente, polimerizações em emulsão de MMA são incluídas no caso I ($\tilde{n} \ll 1$), STY no caso II ($\tilde{n} \approx 0,5$) e BA no caso III ($\tilde{n} \gg 1$). Considerando a polimerização em miniemulsão com iniciador organossolúvel, estes três casos e sua distinção para cada monômero não são observados, uma vez que \tilde{n} é predominantemente influenciado pelo tamanho de partícula e pelo efeito de compartimentalização.

Figura 5.15 - Número médio de radicais por partícula (\bar{n}) simulado para polimerizações em miniemulsão de MMA com diferentes diâmetros de partícula.

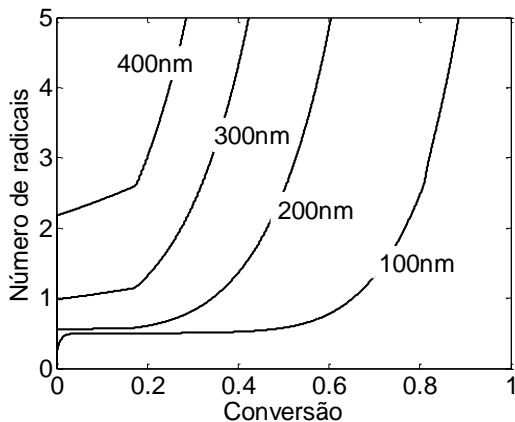


Figura 5.16 - Número médio de radicais por partícula (\bar{n}) simulado para polimerizações em miniemulsão de STY com diferentes diâmetros de partícula.

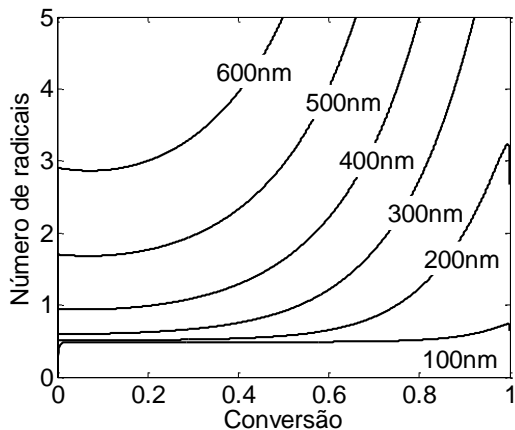
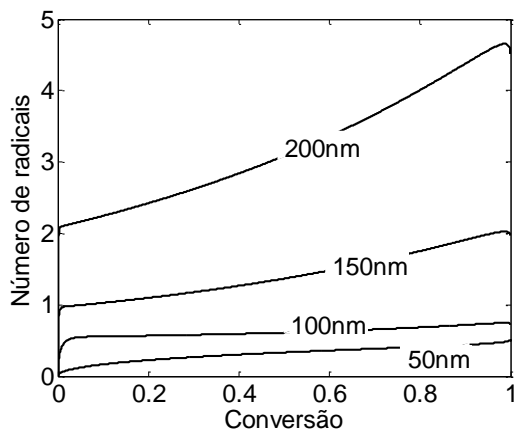


Figura 5.17 - Número médio de radicais por partícula (\bar{n}) simulado para polimerizações em miniemulsão de BA com diferentes diâmetros de partícula.



No caso da polimerização em miniemulsão do MMA e do BA, a cinética para partículas com 400 nm e 200 nm, respectivamente, é similar à cinética de uma polimerização em massa. O \bar{n} para estas partículas é maior que um, mesmo no início da reação (Figura 5.15 e Figura 5.17). Isso mostra claramente o efeito da compartimentalização dos radicais na cinética da polimerização em miniemulsão. No caso do STY (Figura 5.16) este resultado não é tão claro, mas pode-se observar que, acima de 400 nm, onde o \bar{n} é maior que um, a taxa da reação tem uma variação menos acentuada com o diâmetro da partícula, tendendo a aproximar-se da cinética de uma polimerização em massa.

Os diferentes resultados observados para os três monômeros avaliados são devidos aos diferentes coeficientes cinéticos e às diferentes solubilidades em água (Tabela 5.2). Estes fatores afetam a concentração de radicais e o fluxo de radicais entre as duas fases. Além disso, os coeficientes cinéticos de propagação e terminação afetam a concentração das espécies nas duas fases, afetando de forma diferenciada a polimerização de cada monômero. Jung e Gomes (2011) apresentaram uma investigação da polimerização em miniemulsão de estireno no regime *pseudo-bulk*, baseados na consideração que o diâmetro limite entre a cinética *zero-um* e a cinética *pseudo-bulk* para o estireno é 100-120 nm. Entretanto, este valor de diâmetro limite não pode ser considerado o mesmo para todas as condições experimentais adotadas nas reações de polimerização em miniemulsão de estireno.

Tabela 5.2 - Coeficientes cinéticos e solubilidade em água dos monômeros MMA, STY e BA.

	<i>MMA</i>	<i>STY</i>	<i>BA</i>
Solubilidade em água (% massa) (25°C)*	1,59	0,027	0,16
k_p (L/mol.s) (70°C)	$1,0 \times 10^3$	$4,5 \times 10^2$	$8,3 \times 10^2$
k_t (L/mol.s) (70°C)	$3,0 \times 10^7$	$1,5 \times 10^8$	$2,8 \times 10^5$
k_{fm} (L/mol.s) (70°C)	$3,3 \times 10^{-2}$	$4,5 \times 10^{-3}$	$6,9 \times 10^{-4}$

*Referência: Zhang e Ray (1997).

Além do tipo de monômero, o tamanho de partícula limite para ocorrer variação na velocidade da reação de polimerização em miniemulsão depende das condições experimentais, como a concentração de iniciador utilizada e a temperatura da reação, uma vez que estas variáveis afetam a concentração de radicais gerados durante a polimerização. Na Figura 5.18 são mostrados os resultados de conversão obtidos em simulações de polimerização em miniemulsão de STY com uma concentração de iniciador (1% mol, em relação à quantidade de monômero) dez vezes maior que aquela utilizada nas simulações da Figura 5.10. Observa-se que o diâmetro de partícula a partir do qual a cinética da reação é igual ao de uma polimerização em massa é menor no caso com mais iniciador, 400 nm na Figura 5.18 em comparação com 600 nm na Figura 5.10. Adicionalmente, na Figura 5.19 são mostrados os resultados de conversão obtidos em simulações de polimerização em miniemulsão de STY com uma temperatura (80°C) maior que aquela utilizada nas simulações da Figura 5.10. Também neste caso, o diâmetro de partícula limite (500 nm) é menor que aquele obtido com uma menor temperatura de reação (600 nm na Figura 5.10). Estes resultados mostram que as condições reacionais afetam os perfis de conversão das polimerizações em miniemulsão e determinam o tamanho de partícula a partir do qual não há mais variação da conversão com D_p .

Figura 5.18 - Conversão simulada para polymerizações em miniemulsão de STY com diferentes diâmetros de partícula e para polymerização em massa, com maior concentração de iniciador (1% mol).

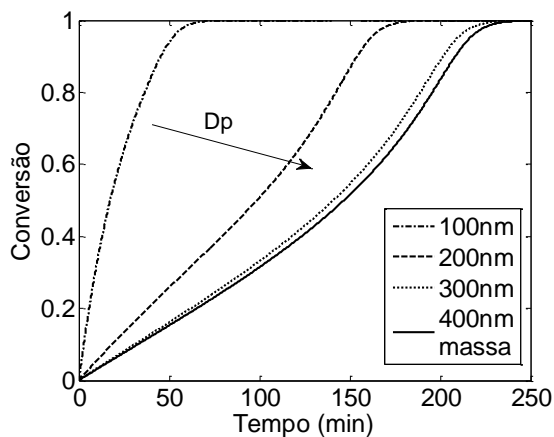
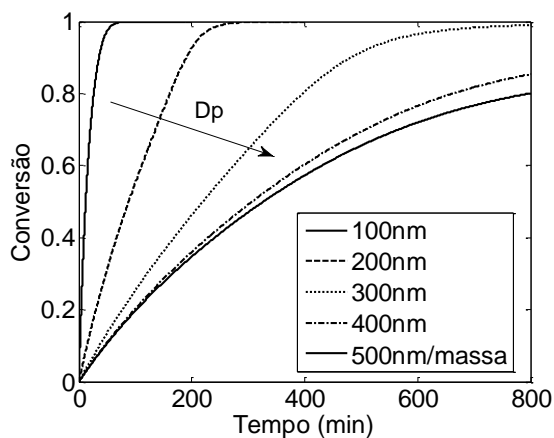


Figura 5.19 - Conversão simulada para polymerizações em miniemulsão de STY diferentes diâmetros de partícula e para polymerização em massa, com maior temperatura (80°C).



Finalmente, analisou-se o mecanismo de iniciação das reações de polymerização em miniemulsão com iniciador organossolúvel. Foram feitas simulações para avaliar se a geração de radicais isolados dentro das gotas, necessária para que ocorra a polymerização, resulta da saída de um dos radicais logo após a dissociação do iniciador, ou se resulta da

entrada de um radical gerado pela decomposição do iniciador na fase aquosa. Estas duas teorias são relatadas na literatura (AUTRAN; DE LA CAL; ASUA, 2007; NOMURA; SUZUKI, 2004). A segunda teoria foi simulada considerando que o iniciador concentra-se na fase polimérica, e que sua concentração na fase aquosa é nula. Assim, não há geração de radicais de iniciador na fase aquosa. Não foi obtida nenhuma variação nos resultados de conversão e \bar{n} utilizando esta consideração, e as evoluções da conversão e do \bar{n} ficaram iguais às do modelo original. Conclui-se, portanto, que a quantidade de radicais de iniciador formados na fase aquosa não afeta a cinética da reação. Este resultado foi comprovado experimentalmente fazendo uma reação de polimerização em miniemulsão de MMA com o iniciador hidrossolúvel persulfato de potássio (KPS). Utilizou-se a concentração molar de iniciador KPS igual à que estaria presente na fase aquosa quando usado o iniciador organossolúvel AIBN. Neste caso, considerou-se que a iniciação pode ocorrer somente pelo iniciador presente na fase aquosa. A reação foi conduzida por 4 horas e praticamente não ocorreu conversão de monômero em polímero. Isto mostra que o iniciador presente na fase aquosa não é o principal responsável pela nucleação das gotas e iniciação da reação.

Para avaliar a primeira teoria, de que um radical isolado é obtido com a saída de um dos dois radicais formados na dissociação do iniciador dentro da partícula, considerou-se que a probabilidade de saída de radicais de iniciador é nula. A conversão obtida fazendo esta consideração foi extremamente baixa com um valor de \bar{n} muito próximo de zero. Este resultado está de acordo com o apontado por Autran, de la Cal e Asua (2007), que avaliou o efeito do *locus* de geração dos radicais isolados no número médio de radicais por partícula. As Figuras 5.20 e 5.21 apresentam os resultados de conversão e \bar{n} obtidos ao fazer a consideração de que a saída de radicais é nula, comparando com os resultados de conversão e \bar{n} obtidos com o modelo original. Estas simulações foram feitas para reações de polimerização em miniemulsão de MMA com D_p igual a 100 nm.

Figura 5.20 - Evolução da conversão para polymerizações em miniemulsão de MMA com $D_p=100$ nm, considerando a saída de radicais das partículas igual a zero (linha tracejada), comparando com o modelo original (linha contínua).

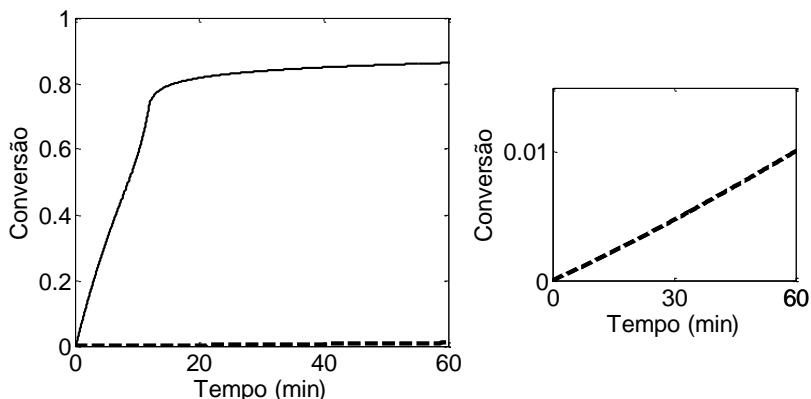
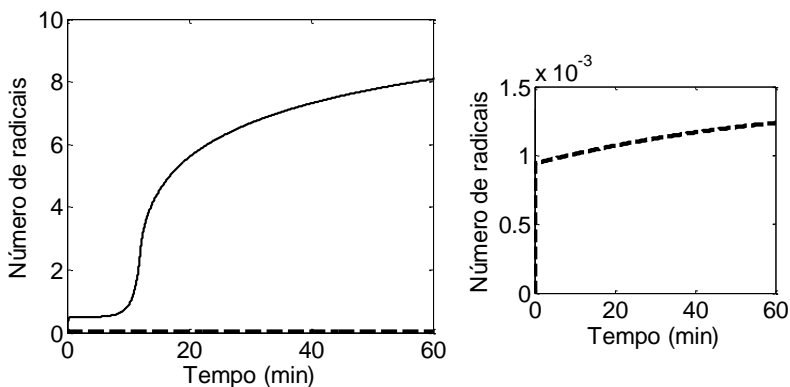


Figura 5.21 - Evolução do número médio de radicais por partícula (\bar{n}) para polymerizações em miniemulsão de MMA com $D_p=100$ nm, considerando a saída de radicais das partículas igual a zero (linha tracejada), comparando com o modelo original (linha contínua).



5.1.3 Massa molar: Resultados experimentais e validação do modelo

Visto que o modelo matemático proposto representou muito bem a cinética das reações de polymerização em miniemulsão, implementou-se também a parte do modelo para simular as massas molares médias obtidas ao final das reações. As massas molares obtidas

experimentalmente nas reações de polimerização em miniemulsão e de polimerização em massa de MMA são apresentadas na Tabela 5.3. Como estes resultados foram obtidos pela análise de GPC utilizando padrões de poliestireno, foi necessário utilizar a equação de Mark-Houwink-Sakurada (Equação 4.1) para corrigir os valores de massa molar de poli(metacrilato de metila). Obtiveram-se massas molares bastante altas, o que já era esperado, uma vez que as polimerizações de MMA apresentaram um efeito gel acentuado. O efeito gel provoca queda na taxa de terminação, devido ao aumento da viscosidade nas partículas e diminuição da mobilidade das cadeias vivas. Isto favorece o crescimento das cadeias e resulta em um aumento da massa molar do polímero (LOVELL, 1997).

Tabela 5.3 - Massas molares médias dos polímeros obtidos nas reações de polimerização em miniemulsão e em massa de MMA: média numérica (M_n) e média ponderal (M_w).

Ensaio	M_n ($\times 10^3$ g/mol)	M_w ($\times 10^3$ g/mol)
MMA1	888	2422
MMA2	468	1742
MMA3	430	1710
MMA-massa	140	637

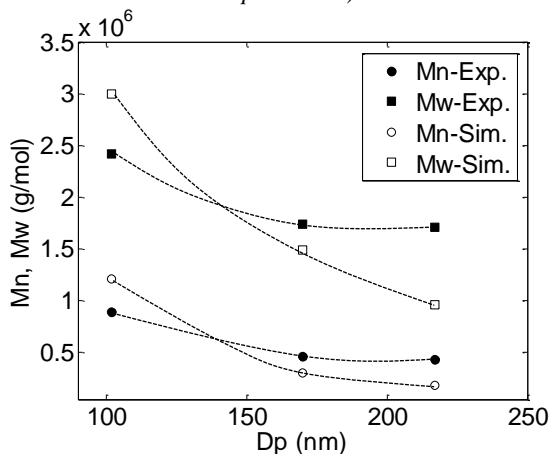
Observa-se na Tabela 5.3 que diferentes massas molares foram obtidas nas reações de polimerização em miniemulsão. Comparando as reações MMA1 ($D_p=102$ nm), MMA2 ($D_p=170$ nm) e MMA3 ($D_p=217$ nm), observa-se que a massa molar diminui conforme o tamanho de partícula aumenta. Este resultado deve-se ao efeito da compartimentalização dos radicais. Como os radicais estão confinados nas partículas, nos casos em que \tilde{n} é menor que 1, ocorre diminuição da taxa de terminação bimolecular, com consequente aumento da massa molar. Considerando que a massa molar diminui com o aumento do tamanho das partículas, assim como a velocidade da reação, a menor massa molar obtida foi para a reação de polimerização em massa, pois neste caso não há o efeito da compartimentalização dos radicais.

Este resultado de variação de massa molar em função do D_p concorda com o encontrado na literatura. Alam, Zetterlund e Okubo (2008) mostraram que, para polimerizações em miniemulsão de estireno iniciadas termicamente, com o aumento do D_p de 61 para 250 nm, obteve-se diminuição de M_n de $2,48 \times 10^5$ para $1,35 \times 10^5$ g/mol (a aproximadamente 25% de conversão). A massa molar do produto final

obtido na miniemulsão com partículas maiores foi similar à obtida na polimerização em massa. Os autores concluíram que a reação com menor tamanho da partícula corresponde a um sistema *zero-um*, em que a terminação bimolecular é suprimida pela compartimentalização, afetando assim a massa molar.

Na Figura 5.22 são apresentados os resultados de M_n e M_w obtidos nas simulações, para as reações MMA1, MMA2 e MMA3. Os valores apresentados correspondem às massas molares médias finais, simuladas para o mesmo D_p final das reações experimentais e para a mesma conversão da amostra final experimental. As massas molares médias finais apresentaram coerência com as obtidas experimentalmente, mas os valores simulados são um pouco diferentes dos valores experimentais. O modelo foi capaz de representar o efeito de variação da massa molar com o D_p . As massas molares diminuíram com o aumento do D_p , em ambos os resultados experimentais e simulados. Entretanto, nos resultados simulados esta variação foi mais acentuada que a observada experimentalmente (linha pontilhada na Figura 5.22). Apesar das divergências, os resultados obtidos com o modelo matemático confirmam o efeito da compartimentalização dos radicais na massa molar dos polímeros obtidos por polimerização em miniemulsão.

Figura 5.22 - M_n e M_w obtidas nas reações de polimerização em miniemulsão de MMA (MMA1 com $D_p=102$ nm, MMA2 com $D_p=170$ nm e MMA3 com $D_p=217$ nm).



5.1.4 Massa molar: Resultados das simulações

Para avaliar o efeito do diâmetro das partículas na massa molar, foram simuladas reações de polimerização em miniemulsão com tamanhos de partícula variando de 100 a 300 nm, que é a faixa em que se observou variação da conversão com o D_p . Nas Figuras 5.23 e 5.24 são apresentadas as evoluções das massas molares médias M_n e M_w para reações com os diferentes valores de D_p . Observa-se que as massas molares não variam muito ao longo da reação, com um pequeno aumento devido ao efeito gel. Nota-se que a massa molar diminui com o D_p na faixa de 100-300 nm, devido ao efeito de compartimentalização dos radicais citado anteriormente.

Figura 5.23 - M_n simulada para polimerizações em miniemulsão de MMA, com diferentes diâmetros de partícula.

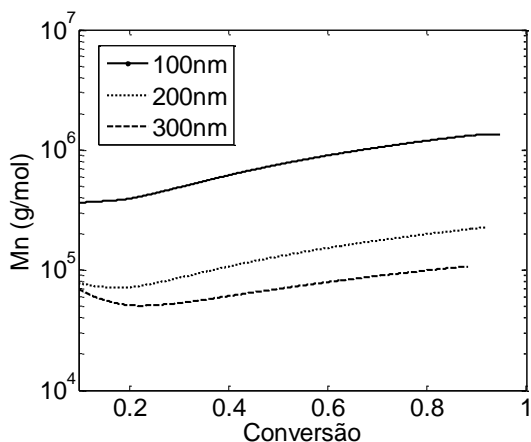
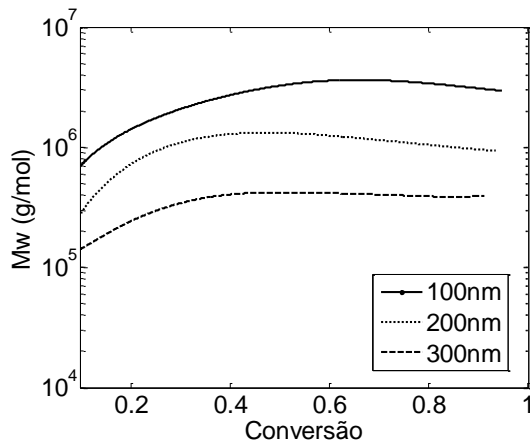


Figura 5.24 - M_w simulada para polimerizações em miniemulsão de MMA, com diferentes diâmetros de partícula.



Como foi mostrado que a concentração de iniciador utilizada e a temperatura da reação afetam o diâmetro limite da polimerização em miniemulsão, avaliou-se o efeito destas variáveis na massa molar obtida na reação. O aumento na concentração de iniciador provocou a diminuição das massas molares médias, conforme mostrado na Figura 5.25. Como o número de radicais gerados é maior, para uma mesma quantidade de monômero, o tamanho das cadeias poliméricas resultantes é menor. De forma similar, quando utilizada uma maior temperatura de reação, ocorre geração de mais radicais, aumentando a velocidade da reação e diminuindo a massa molar. Esta variação de M_n e M_w em função da temperatura pode ser observada na Figura 5.26. O modelo matemático utilizado descreveu bem a variação das massas molares com estas variáveis, mostrando sua aplicabilidade como ferramenta na avaliação das condições de processo e dos polímeros obtidos.

Figura 5.25 - M_n e M_w simuladas para polimerização em miniemulsão de MMA com $D_p=200$ nm (linha tracejada: 0,1% mol de iniciador; linha contínua: 0,5% mol de iniciador).

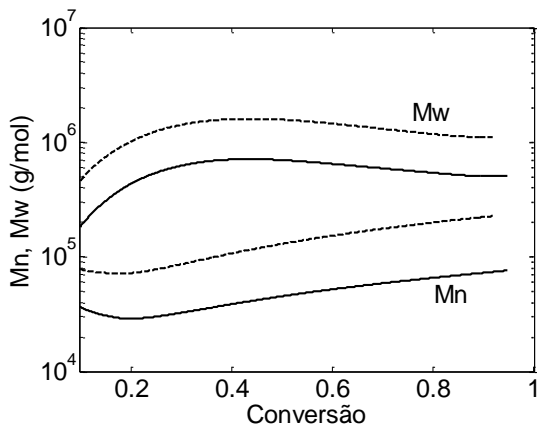
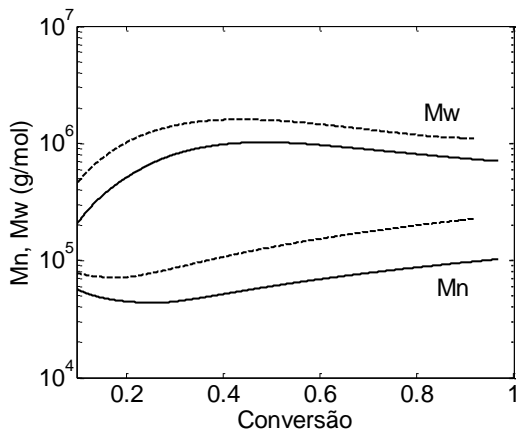


Figura 5.26 - M_n e M_w simuladas para polimerização em miniemulsão de MMA com $D_p=200$ nm (linha tracejada: 70°C; linha contínua: 80°C).



5.2 Reações de polimerização em miniemulsão de MMA com óleos vegetais

5.2.1 Resultados experimentais

Para avaliar o efeito da utilização de óleos vegetais como coestabilizador na cinética da polimerização em miniemulsão, foram

realizadas reações com três óleos: óleo de andiroba, óleo de castanha do Pará e óleo de linhaça. Estes óleos foram escolhidos porque diferem na sua composição de triglicerídeos e, conseqüentemente, no número de ligações duplas presentes em cada molécula. A composição média destes óleos é apresentada na Tabela 4.3. Adicionalmente, realizou-se uma polimerização em miniemulsão de MMA com 50% de hexadecano, sem adição de óleos vegetais, para ser utilizada como reação padrão.

As reações de polimerização em miniemulsão de MMA com óleos vegetais foram conduzidas em um microcalorímetro. Para cada reação foi monitorado o fluxo de calor ao longo da reação e, a partir deste, calculou-se a conversão obtida. As curvas calorimétricas das reações realizadas são apresentadas na Figura 5.27.

As curvas de conversão obtidas por integração das curvas calorimétricas são apresentadas na Figura 5.28. Observa-se que, para todos os casos, as duplicatas apresentaram boa concordância com as reações originais, sendo que pequenas diferenças devem-se basicamente aos diferentes diâmetros de partícula obtidos. Os valores de Dp medidos ao final destas reações são descritos na Tabela 5.4 e correspondem à média entre três medidas feitas para a mesma amostra. As reações LIN25 foram as que apresentaram maiores desvios entre a reação original e a duplicata, tanto na conversão como no Dp , pois estas miniemulsões foram preparadas com diferentes condições de dispersão e diferentes concentrações de SLS (vide Tabela 4.4).

Figura 5.27 - Curvas calorimétricas das reações de polimerização em miniemulsão de MMA com óleos vegetais.

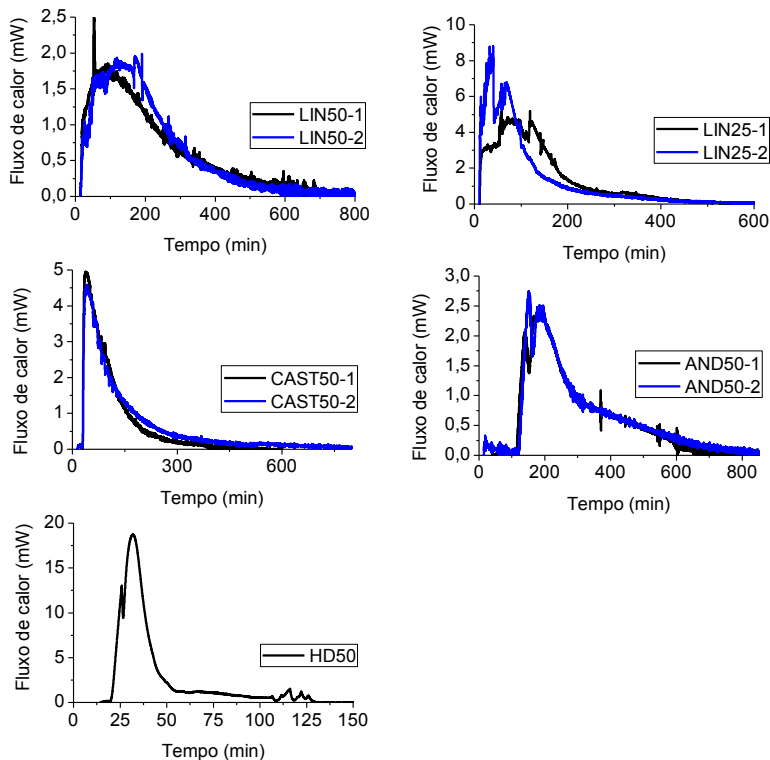
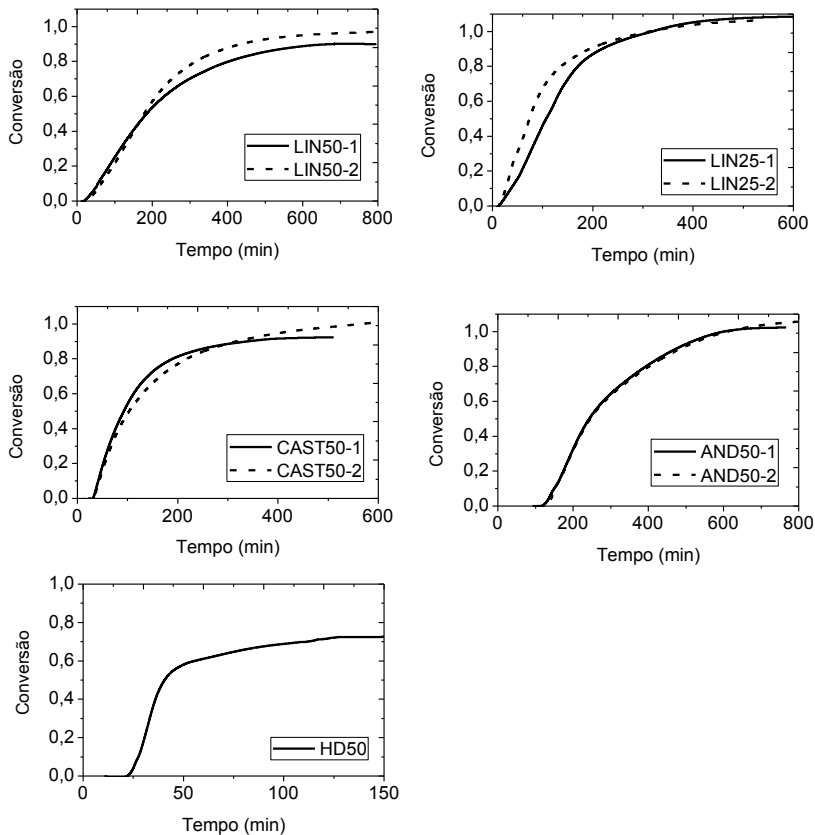


Tabela 5.4 - Diâmetro médio final das partículas obtidas nas reações de polimerização em miniemulsão de MMA com óleos vegetais.

Ensaio	Diâmetro das partículas (nm)
AND50-1	131,4 ± 9,1
AND50-2	129,5 ± 4,6
CAST50-1	150,6 ± 11,1
CAST50-2	141,7 ± 6,3
LIN50-1	132,3 ± 1,6
LIN50-2	136,6 ± 13,1
LIN25-1	150,7 ± 24,9
LIN25-2	115,2 ± 0,5
HD50	142,7 ± 0,1

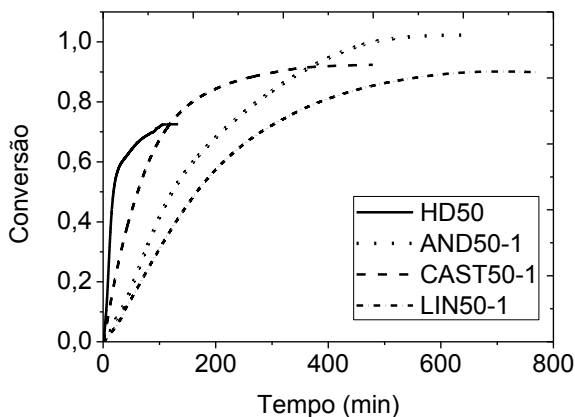
Figura 5.28 - Conversão das reações de polimerização em miniemulsão de MMA com óleos vegetais.



Comparando as reações de polimerização em miniemulsão conduzidas com 50% de óleo vegetal, ou hexadecano, observa-se uma cinética diferenciada para cada reação. Na Figura 5.29 são mostradas as evoluções da conversão para estas reações. Para uma melhor visualização, as duplicatas não foram apresentadas nesta figura. Além disso, o período inicial de indução observado em todas as reações foi excluído, para melhor comparação entre as curvas. Este período de indução corresponde ao tempo de aquecimento da amostra no microcalorímetro mais o tempo de inibição provocado pela possível presença de oxigênio ou impurezas do óleo que atuam como inibidor no

meio reacional. Este tempo foi de aproximadamente 10-30 min para as reações com óleo de linhaça, óleo de castanha do Pará e hexadecano, chegando a quase 120 min para as reações com óleo de andiroba.

Figura 5.29 - Evolução da conversão para as reações de polimerização em miniemulsão de MMA com 50% de óleos vegetais ou hexadecano.



Como os óleos vegetais utilizados apresentam ligações duplas em suas moléculas de triglicerídeos, os radicais livres presentes na polimerização podem reagir com estas duplas ou transferir cadeia para o óleo, provocando uma diminuição na taxa da reação (GUO; SCHORK, 2008; HUDDA; TSAVALAS; SCHORK, 2005). A reação com hexadecano (HD50) foi mais rápida que as reações com os outros óleos, visto que o hexadecano não apresenta insaturações em sua molécula. O óleo de linhaça possui o maior número de ligações duplas por molécula entre os óleos avaliados, de forma que a taxa da reação com este óleo foi a mais lenta (LIN50). O óleo de andiroba apresenta um número de ligações duplas por molécula menor que o óleo de linhaça, portanto as reações AND50 foram mais rápidas que as reações LIN50, e mais lentas que a reação HD50. Este resultado está de acordo com a teoria de diminuição da taxa de reação devido à presença de moléculas insaturadas. Maiores quantidades de insaturações e, particularmente, insaturações conjugadas, produzem maiores quantidades de hidrogênio que pode ser abstraído. Adicionalmente, os altos níveis de insaturação aumentam a estabilidade de ressonância dos radicais, promovendo as reações de transferência de cadeia. A energia de ativação para a

formação de radicais livres é menor nos ácidos graxos linolênicos e linoleicos que no ácido oleico, pois o grupo ativo metileno entre as ligações duplas da cadeia leva ao aumento da estabilidade do radical (BLACK; MESSMAN; RAWLINS, 2011). O óleo de linhaça apresenta aproximadamente 43% de ácido linolênico, 18% de ácido linoleico e 23% de ácido oleico, que contém três, duas e uma ligação dupla, respectivamente. O óleo de andiroba possui aproximadamente 12% de ácido linoleico e 45% de ácido oleico. Então, espera-se que ocorram mais reações de transferência de cadeia para o óleo de linhaça.

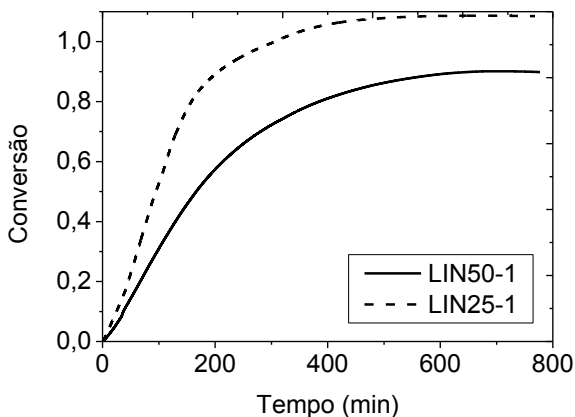
Black, Messman e Rawlins (2011) mostraram resultados similares, ao conduzir reações de polimerização em solução de MMA e BA utilizando 33% de óleo de soja, linhaça ou tungue. De acordo com estes autores, as reações de transferência de cadeia promoveram o retardo da taxa de reação nas reações conduzidas com óleos vegetais, com o efeito aumentando na ordem: óleo de soja, óleo de linhaça e óleo de tungue. A polimerização foi quase completamente inibida na presença de 33% de óleo de tungue, que apresenta aproximadamente 70% de ácido α -eleostearico, um ácido graxo com três ligações duplas conjugadas. Cardoso, Sayer e Araújo (2013) conduziram reações de polimerização em miniemulsão de STY (com ácido acrílico) usando 50% de hexadecano, óleo de jojoba ou óleo de andiroba. O uso de óleo de andiroba resultou em uma diminuição da taxa de polimerização, o que foi atribuído às reações dos radicais poliméricos com as ligações duplas do óleo. Em contraste, a reação com óleo de jojoba apresentou a mesma taxa de polimerização que a reação com hexadecano. O óleo de jojoba é constituído por ésteres derivados de ácidos graxos monoinsaturados e álcoois, portanto apresenta uma quantidade de ligações duplas bem menor que o óleo de andiroba.

As reações com o óleo de castanha do Pará (CAST50) apresentaram taxas de reação maiores que as reações AND50; entretanto, o óleo de castanha do Pará possui mais ligações duplas por molécula que o óleo de andiroba. Esperava-se um resultado diferente, com uma menor taxa de reação quando utilizado o óleo de castanha do Pará. Acredita-se que esta divergência esteja ligada à segregação de fases dentro das partículas e formação de cápsulas nestas reações de polimerização em miniemulsão, dependendo da ocorrência ou não desta separação de fases e do momento durante a reação em que esta ocorre. O aumento da taxa de polimerização pode estar relacionado ao aumento do efeito gel devido à separação de fases e não atuação do óleo como plastificante, ou mesmo à antecipação do efeito gel, quando a separação

de fases ocorre a conversões mais baixas. Se a separação de fases ocorre logo no início da reação, menos óleo atua como plastificante do polímero e o efeito gel resultante é mais acentuado. Esta divergência também pode ter ocorrido devido a um efeito diferenciado deste óleo no efeito gel durante a reação, uma vez que os óleos utilizados possuem propriedades físicas diferentes e, além disso, por serem óleos comerciais, podem conter impurezas. Para auxiliar na avaliação deste resultado, sugere-se, como trabalho futuro, a realização da análise de microscopia eletrônica de transmissão.

A variação da conversão para reações com diferentes quantidades de MMA e óleo de linhaça é apresentada na Figura 5.30. Nestas reações, a concentração de iniciador foi fixada em relação ao monômero MMA. Observa-se que, quando utilizado 50% de óleo de linhaça e 50% de MMA a reação é bem mais lenta que quando utilizado 25% de óleo e 75% de MMA. Isto comprova os resultados apresentados anteriormente e mostra que a taxa de reação diminui proporcionalmente com o aumento da concentração de óleo, ou seja, com um aumento do número de ligações duplas no sistema. O mesmo comportamento foi observado por Guo e Schork (2008) ao variar a concentração de óleo de girassol nas polimerizações em miniemulsão de MMA e BA.

Figura 5.30 - Evolução da conversão para as reações de polimerização em miniemulsão de MMA com 50% e 25% de óleo de linhaça.



A Figura 5.32 apresenta os espectros de H-RMN do óleo de castanha do Pará puro e do polímero obtido ao final da reação com 50%

de MMA e 50% de óleo (CAST50). Os picos da amostra de óleo foram identificados e numerados de acordo com a estrutura geral dos óleos, mostrada na Figura 5.31. As ligações duplas do óleo foram quantificadas pela relação entre a integral do pico referente aos hidrogênios das duplas (5,3 ppm) e a integral do pico referente ao hidrogênio metilênico do grupo glicerol da molécula de triglicerídeo (4,2 ppm). O hidrogênio metilênico do glicerol pode ser tomado como base, pois este hidrogênio não é abstraído da molécula do óleo e, portanto, sua quantidade por molécula permanece igual antes e após a polimerização. Observa-se claramente a diminuição do pico a 5,3 ppm na amostra CAST50, em que houve reação do óleo com o polímero, diminuindo a quantidade de ligações duplas. Antes de reação, foram quantificadas 3,2 ligações duplas por molécula de óleo de castanha do Pará, enquanto depois da reação foram obtidas 1,5 ligações duplas por molécula do triglicerídeo. A mesma análise foi feita para os demais óleos, cujos espectros são apresentados nas Figuras 5.33 e 5.34. A Tabela 5.5 relaciona as quantidades de ligações duplas por molécula de óleo, calculadas a partir dos espectros, para os óleos puros e para as amostras obtidas após as reações de polimerização de MMA com os óleos vegetais.

Figura 5.31 - Representação esquemática da estrutura dos óleos vegetais.

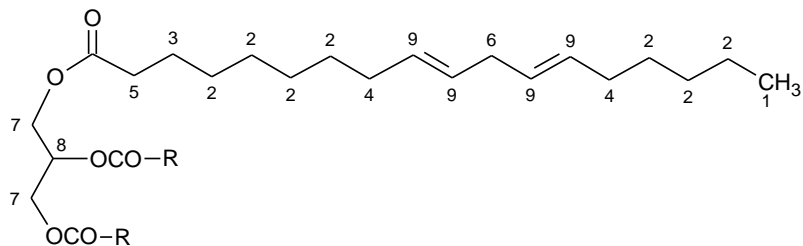


Figura 5.32 - Espectros de H-RMN obtidos para o óleo de castanha do Pará e para o polímero de PMMA com este óleo.

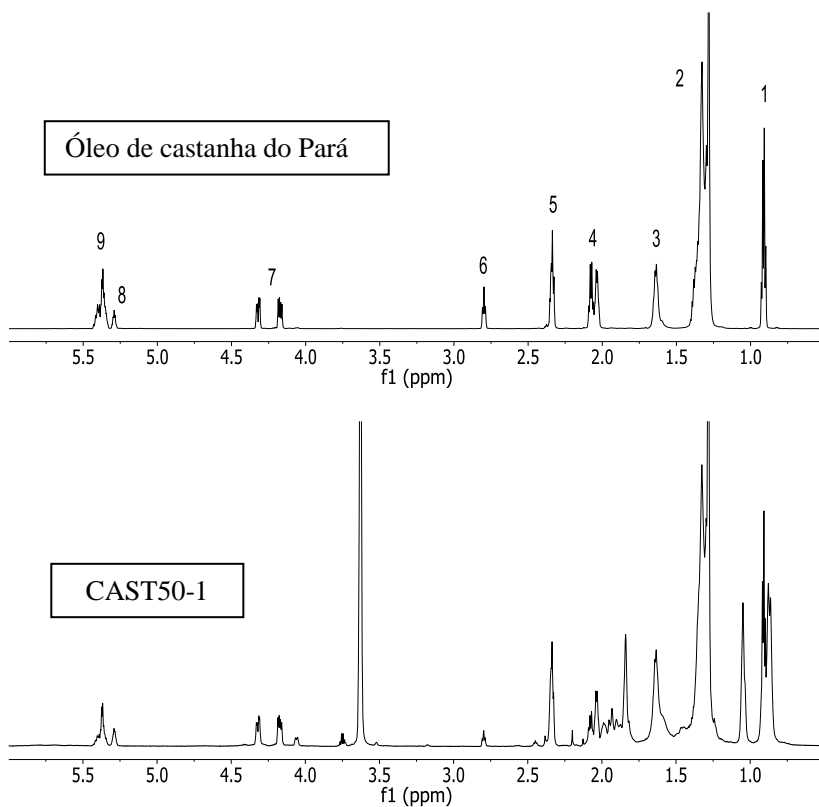


Figura 5.33 - Espectros de H-RMN obtidos para o óleo de linhaça e para os polímeros de PMMA com este óleo.

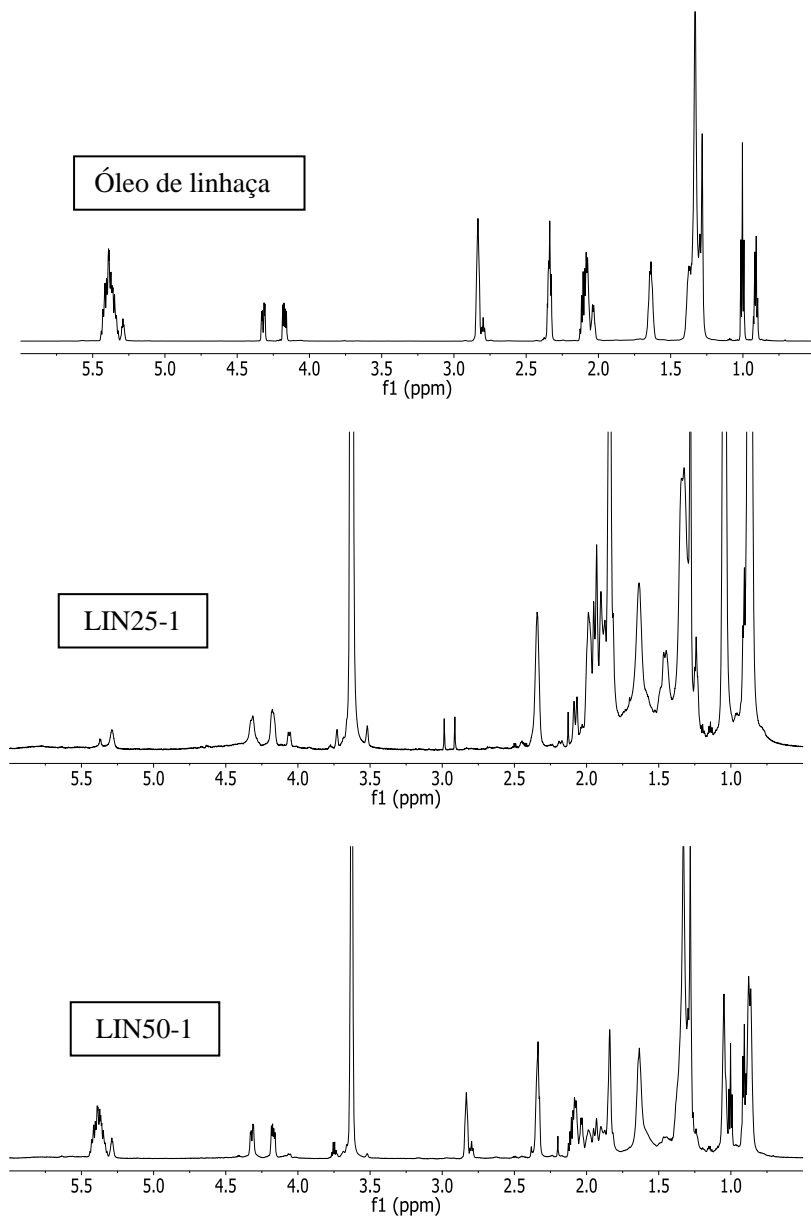


Figura 5.34 - Espectros de H-RMN obtidos para o óleo de andiroba e para o polímero de PMMA com este óleo.

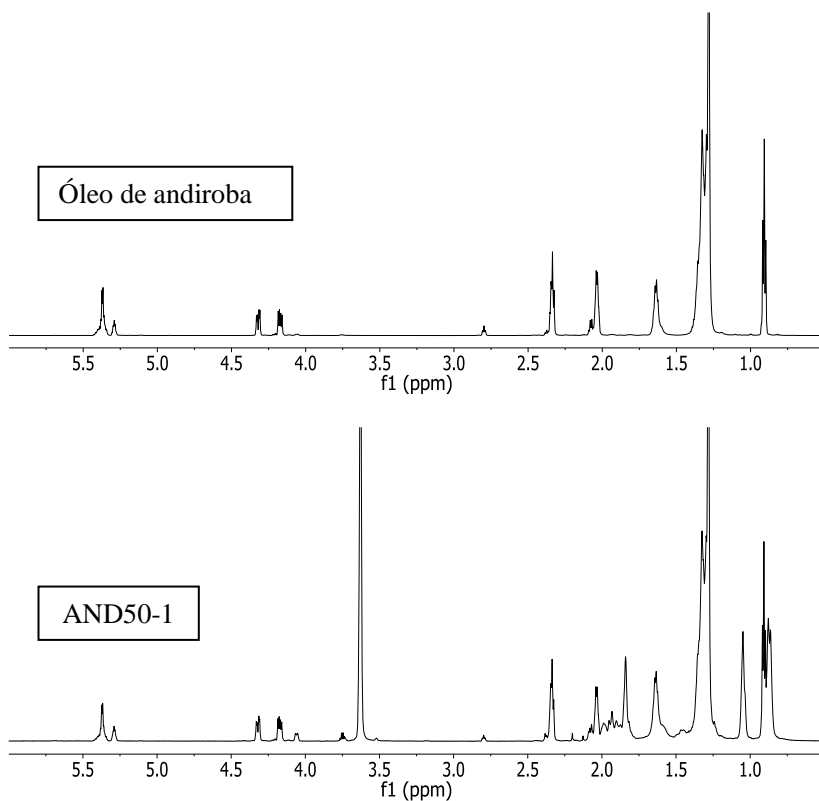


Tabela 5.5 - Número médio de ligações duplas por molécula de óleo presente na amostra, determinado a partir da análise de H-RMN, e porcentagem calculada de ligações duplas preservadas após a reação.

<i>Amostra</i>	<i>Número médio de ligações duplas por molécula de óleo</i>	<i>Porcentagem de ligações duplas preservadas após a reação (%)</i>
Óleo de andiroba	2,0	-
AND50-1	1,4	70
Óleo de castanha do Pará	3,2	-
CAST50-1	1,5	47
Óleo de linhaça	6,6	-
LIN50-1	3,4	52
LIN25-1	0,1	2

Observa-se que há uma diminuição pronunciada do número de ligações duplas dos óleos após reação com MMA, para todos os óleos insaturados avaliados. Na reação com 50% de óleo de andiroba, 70% das ligações duplas foram preservadas após a reação. Como o óleo de andiroba possui aproximadamente 58% de ácido oleico em sua composição, a ocorrência de transferência de cadeia não é tão favorecida como nos outros óleos. Nas reações com 50% de óleo de castanha do Pará ou óleo de linhaça, apenas 47% e 52% das ligações duplas foram preservadas após a reação, respectivamente. Na reação com 25% de óleo de linhaça, praticamente não sobraram ligações duplas ao final da reação. Este resultado indica que, além da transferência de cadeia para o óleo, ocorreu adição de moléculas de monômero ou cadeias poliméricas ao óleo, consumindo as ligações duplas presentes. Black, Messman e Rawlins (2011) mostraram, usando a análise de H-RMN, que mais de 90% das ligações duplas do óleo de soja é preservada após a reação de polimerização com MMA. Entretanto, estas reações foram conduzidas em solução, e não em miniemulsão. Logo, há o efeito diluente do solvente, que reduz a probabilidade de reações com as ligações duplas. Além disso, estes autores não apresentaram resultados de H-RMN para as reações conduzidas com os óleos mais insaturados (linhaça e tungue), nas quais possivelmente ocorreria um maior consumo das ligações duplas. Gooch, Dong e Schork (2000) mostraram que em reações de polimerização em miniemulsão de MMA/BA usando 20 a 50% de uma resina insaturada, apenas 60-70% das ligações duplas da resina são preservadas.

A ocorrência de reações com as ligações duplas dos óleos, formando um polímero híbrido, pode ser visualizada nas distribuições de massas molares obtidas para as amostras finais destas reações, mostradas nas Figuras 5.35 e 5.36. Nas distribuições apresentadas, o pico de maior massa molar corresponde ao polímero PMMA e o pico em torno de $1,5 \times 10^3$ g/mol corresponde ao óleo vegetal não enxertado.

Figura 5.35 - Distribuição de massa molar dos polímeros obtidos na reações de polimerização em miniemulsão de MMA com 50% de óleos vegetais.

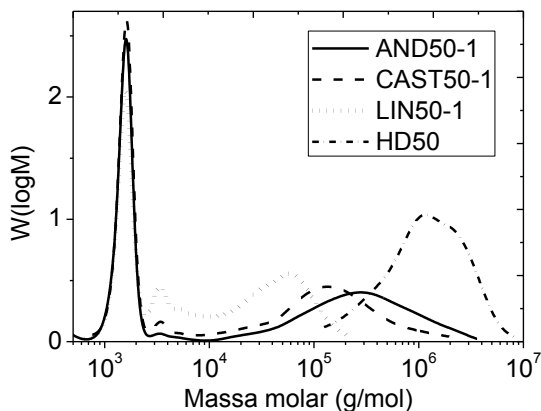
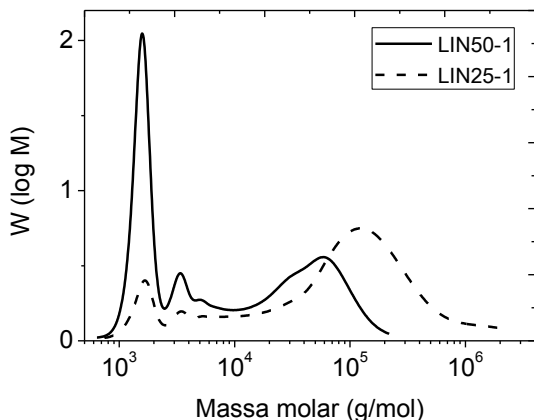


Figura 5.36 - Distribuição de massa molar dos polímeros obtidos nas reações de polimerização em miniemulsão de MMA com 50% e 25% de óleo de linhaça.



Pode-se notar na Figura 5.35 que em todas as reações com 50% de óleo vegetal houve diminuição da massa molar do polímero, quando comparada com a reação padrão HD50. Adicionalmente, há formação de uma região de massas molares intermediárias entre a massa molar do polímero e do óleo utilizado (em torno de 10^4 g/mol), gerado pela reação entre as cadeias poliméricas e as moléculas de óleo. Na reação LIN50 obteve-se uma grande quantidade de polímero com massas molares em torno de 10^4 g/mol. Isto mostra que boa parte do óleo de linhaça foi enxertada no polímero, devido a seu alto grau de insaturação. Conforme o número de ligações duplas do óleo diminui, o grau de enxerto também diminui, e o polímero formado tende a apresentar maior massa molar. Assim, obtiveram-se massas molares maiores para as reações com hexadecano, seguido do óleo de andiroba, óleo de castanha do Pará e óleo de linhaça. Os valores das massas molares médias dos polímeros obtidos nestas reações encontram-se na Tabela 5.6. Estas médias foram obtidas considerando apenas o pico de maior massa molar corresponde ao polímero PMMA. A diminuição da massa molar com o aumento do grau de insaturação do óleo foi também observada nos experimentos conduzidos por Black, Messman e Rawlins (2011), sendo este efeito especialmente observado para os óleos que apresentavam ligações duplas conjugadas.

Na Figura 5.36 pode-se ver mais nitidamente a ocorrência da enxertia. Comparando as reações conduzidas com 25% e 50% de óleo de linhaça, verifica-se que a massa molar do polímero obtido é inversamente proporcional à concentração de óleo. Observa-se também que na reação LIN25 a quantidade de óleo não enxertado é bastante baixa, indicando que neste caso quase todo o óleo presente reage com as cadeias poliméricas. Este resultado concorda com o obtido na análise de H-RMN, em que o número médio de ligações duplas preservadas ao final da reação foi 0,1 ligação dupla por molécula de óleo. De forma análoga, Guo e Schork (2008) mostraram que a massa molar diminui com o aumento da concentração de óleo de girassol, indicando que o maior conteúdo de óleo leva a um maior grau de enxertia do sistema.

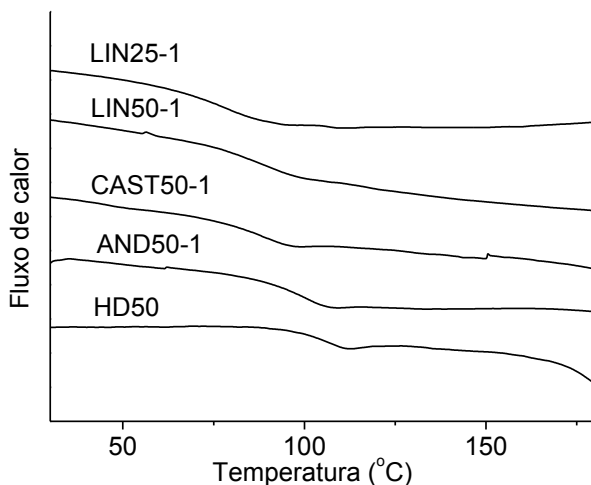
Tabela 5.6 - Massa molar média numérica (M_n) e ponderal (M_w) dos polímeros obtidos nas reações com óleos vegetais e hexadecano.

<i>Ensaio</i>	M_n ($\times 10^3$ g/mol)	M_w ($\times 10^3$ g/mol)
HD50	2356	3337
AND50-1	173	491
CAST50-1	102	247
LIN50-1	36	56
LIN25-1	96	225

Os resultados das análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC) dos polímeros obtidos são apresentados na Figura 5.37. Observa-se uma diminuição na temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero obtido quando utilizado óleo vegetal, em comparação à reação padrão HD50. A diminuição da T_g pode ocorrer devido ao efeito plastificante do óleo, quando este se encontra misturado ao polímero, ou devido à enxertia do óleo ao polímero. Neste caso, quanto maior o grau de insaturação do óleo, maior o grau de enxertia e, portanto, o óleo exerce um maior efeito, provocando a diminuição da T_g . Adicionalmente, a temperatura de fusão dos óleos mais insaturados é menor que a temperatura de fusão dos óleos com menor grau de insaturação. Quanto menor a temperatura de fusão do óleo, mais efeito ele exerce na redução da T_g do polímero. Ambos os efeitos explicam a diminuição da T_g observada na Figura 5.37, mais pronunciada para os óleos com maior grau de insaturação. Esta relação foi verificada pela equação de Fox (FOX, 1956), que relaciona a T_g de um copolímero com a T_g dos seus componentes puros (T_{g1} e T_{g2}) – ou temperatura de fusão, no caso dos óleos – e a fração mássica destes componentes no copolímero (w_1 e w_2):

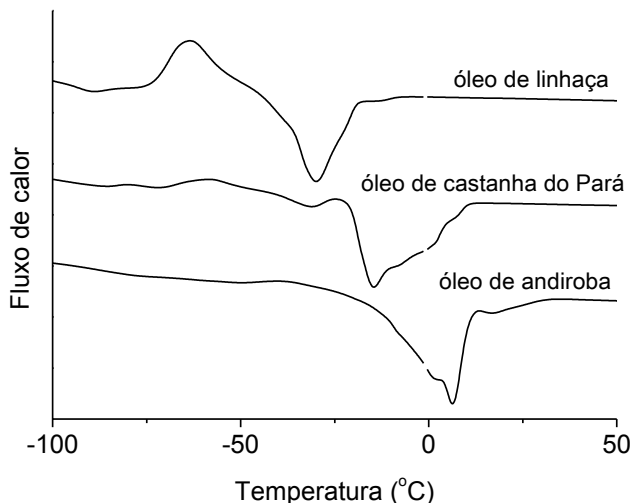
$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad (5.2)$$

Figura 5.37 - Curvas de DSC dos polímeros obtidos nas reações com óleos vegetais.



A temperatura de fusão dos óleos puros foi determinada por DSC (Figura 5.38) e utilizada como parâmetro do modelo matemático. Os valores obtidos foram: 7,0°C para o óleo de andiroba, -14,7°C para o óleo de castanha do Pará e -30,5°C para o óleo de linhaça. Os valores de T_g dos polímeros obtidos e as frações de óleo enxertado no polímero, calculados com a Equação 5.2, são mostrados na Tabela 5.7. Para o cálculo, a T_g da amostra HD50 foi utilizada como T_g do polímero PMMA puro, uma vez que não ocorre reação com o hexadecano. Os resultados obtidos confirmam a formação do polímero híbrido com adição de óleo ao polímero. Nota-se que, quando utilizado óleo com maior grau de insaturação, a fração de óleo enxertada no polímero foi maior e, conseqüentemente, a T_g do polímero diminuiu. Na reação LIN25-1, por exemplo, a T_g do polímero foi de 73,1°C, enquanto a T_g do PMMA puro foi 103,3°C. Nesta amostra obteve-se uma fração de óleo considerável enxertada no polímero (0,16), mesmo que tenha sido utilizado apenas 25% de óleo para 75% de monômero.

Figura 5.38 - Curvas de DSC dos óleos vegetais.

Tabela 5.7 - T_g dos polímeros obtidos nas reações com óleos vegetais, e fração mássica de óleo ($w_{\text{óleo}}$) enxertado no polímero.

<i>Ensaio</i>	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	$w_{\text{óleo}}$
HD50	103,3	-
AND50-1	97,6	0,04
CAST50-1	84,6	0,11
LIN25-1	73,1	0,16

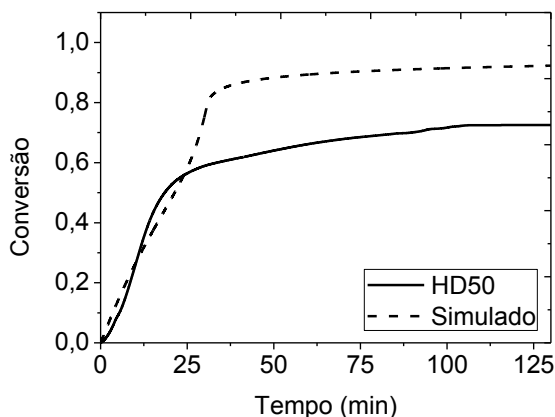
5.2.2 Resultados das simulações

As reações de polimerização em miniemulsão de MMA com óleos vegetais foram simuladas utilizando o modelo proposto para polimerização em miniemulsão usando iniciador organossolúvel, adicionando-se as reações com óleos vegetais, conforme relatado na Seção 2.5. Embora alguns autores (GUO; SCHORK, 2008; HUDDA; TSAVALAS; SCHORK, 2005) tenham reportado que as reações dos óleos com MMA ocorrem preferencialmente por transferência de cadeia, devido ao impedimento estérico promovido pelo grupo metila do monômero, os resultados experimentais obtidos neste trabalho indicam a

ocorrência de reações por adição às ligações duplas do óleo. Portanto, para modelagem do processo foram considerados os dois mecanismos de reação: transferência de cadeia para o óleo e adição direta.

Inicialmente, foi verificado se o modelo representa bem a reação adotada como padrão, HD50, utilizando os mesmos coeficientes cinéticos e parâmetros já validados. Cabe ressaltar que estas reações foram conduzidas utilizando o iniciador organossolúvel 2,2'-azobis-2-metilbutironitrila (V59), diferindo dos iniciadores avaliados na Seção 5.1.1. Na Figura 5.39 é apresentada a evolução da conversão obtida na simulação. O modelo descreveu bem a cinética desta reação, embora uma conversão limite observada experimentalmente não tenha sido reproduzida pelo modelo. Deve-se lembrar de que o modelo desenvolvido utiliza as correlações para representar o efeito gel e o efeito vítreo retiradas da literatura, que foram obtidas para sistemas homogêneos. Portanto, o modelo não considera que o efeito gel pode mudar drasticamente nestas reações conduzidas com grande quantidade de coestabilizador. Além disso, o modelo considera que dentro da partícula há apenas uma fase, ou seja, despreza a segregação de fases que pode ocorrer na formação de cápsulas. Apesar das limitações, o modelo foi capaz de prever consideravelmente bem a cinética destas reações.

Figura 5.39 - Simulação da evolução da conversão para a reação de polimerização em miniemulsão de MMA com 50% de hexadecano.



Para representar as reações com os óleos vegetais, utilizou-se o coeficiente cinético de transferência de cadeia (k_{fCE}) proposto por

Hudda, Tsavalas e Schork (2005). Estes autores propuseram um modelo para representar reações de polimerização em miniemulsão de MMA na presença de resinas alquídicas insaturadas. Os coeficientes cinéticos de adição de uma molécula de óleo à cadeia polimérica (k_{ad}) e de propagação de um radical com unidade terminal de óleo (k_{p2}) foram ajustados de forma a descrever a cinética obtida experimentalmente. Este ajuste de parâmetros foi feito por tentativa e erro, de forma a obter um resultado simulado semelhante ao experimental. Portanto, deve-se destacar que os parâmetros escolhidos correspondem a apenas um conjunto de parâmetros dentre outras combinações possíveis. Os resultados simulados para as reações com óleo de linhaça são apresentados nas Figuras 5.40 e 5.41. Foi obtido um bom ajuste do modelo aos dados experimentais para ambas as reações. Comparando as simulações obtidas para as reações LIN50-1 e LIN25-1, nota-se que o modelo foi capaz de descrever o efeito da variação da concentração de óleo vegetal utilizado na evolução da conversão.

Figura 5.40 - Simulação da evolução da conversão para a reação de polimerização em miniemulsão de MMA com 50% de óleo de linhaça.

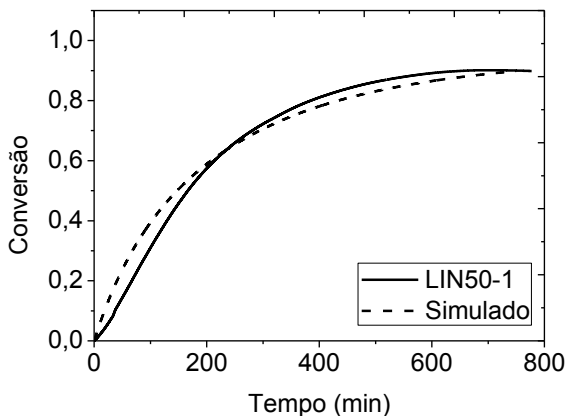
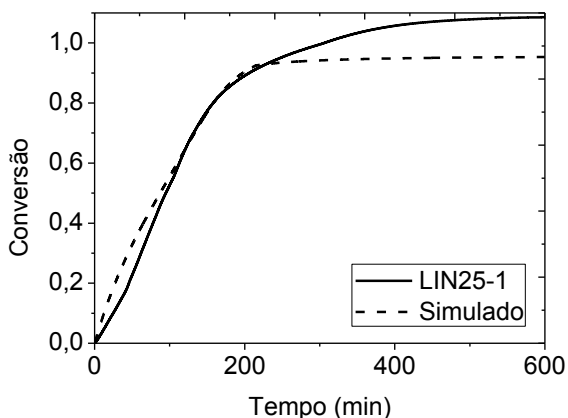
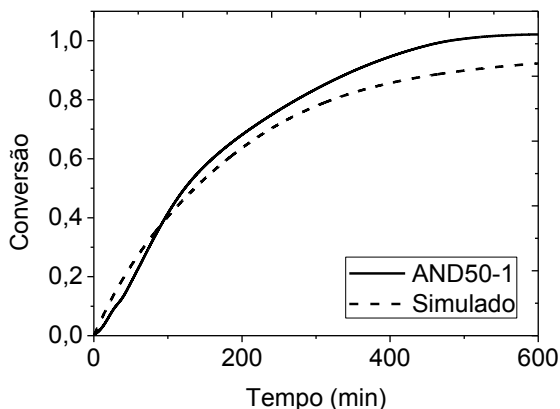


Figura 5.41 - Simulação da evolução da conversão para a reação de polimerização em miniemulsão de MMA com 25% de óleo de linhaça.



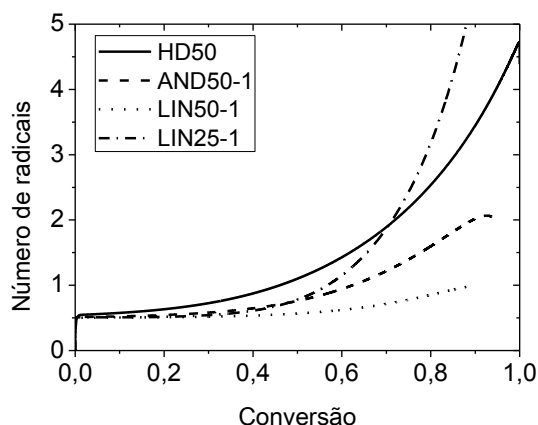
Na Figura 5.42 é apresentada a evolução da conversão simulada para a reação com 50% de óleo de andiroba. Para representar esta reação, utilizaram-se os mesmos coeficientes cinéticos ajustados para as reações com óleo de linhaça. Os únicos parâmetros diferentes utilizados foram aqueles referentes ao óleo, como massa molar, temperatura de fusão e número de ligações duplas por molécula. O resultado simulado foi similar ao obtido experimentalmente, podendo-se dizer que o modelo desenvolvido representa muito bem estas reações.

Figura 5.42 - Simulação da evolução da conversão para a reação de polimerização em miniemulsão de MMA com 50% de óleo de andiroba.



As evoluções do número médio de radicais por partícula obtidas nestas simulações são apresentadas na Figura 5.43. No início das reações de polimerização em miniemulsão, o \bar{n} é aproximadamente 0,5, descrevendo um sistema *zero-um*, devido à compartimentalização dos radicais. Com o efeito gel ocorrendo a partir de 30% de conversão, a terminação dos radicais diminui e o \bar{n} aumenta. Comparando as reações com 50% de óleo vegetal ou hexadecano, observa-se que o aumento de \bar{n} foi maior na reação com HD, menor na reação com óleo de andiroba e pouco pronunciado na reação com óleo de linhaça. O óleo de linhaça exerce um maior efeito, diminuindo a T_g do polímero. Como o efeito gel é função do volume livre dentro das partículas, e este depende da T_g do polímero e da temperatura de fusão do óleo, o efeito gel é menor na reação com óleo de linhaça que na reação com óleo de andiroba. Adicionalmente, quando utilizado o óleo de linhaça ocorrem mais reações com o óleo, devido a seu alto grau de insaturação, originando assim mais cadeias de baixa massa molar. O efeito do tipo de óleo, tanto na T_g como na massa molar do polímero, foi verificado experimentalmente e apresentado na Seção 5.2.1.

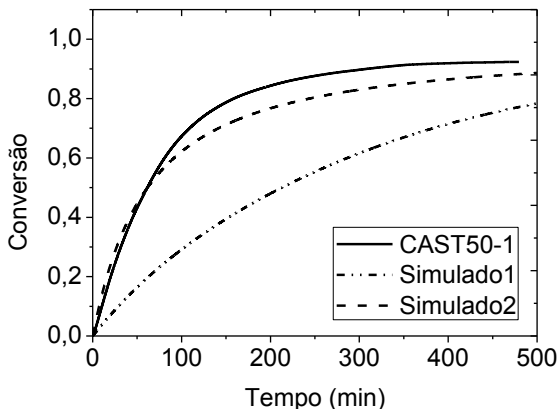
Figura 5.43 - Número médio de radicais por partícula (\bar{n}) obtido nas simulações das reações com óleos vegetais.



Para simular as reações com 50% óleo de castanha do Pará, foi necessário alterar a representação do efeito gel no modelo matemático. Conforme mencionado na Seção 5.2.1, a cinética obtida para a reação CAST50 não concordou com os demais resultados experimentais, obtendo-se uma taxa de reação maior que a esperada. Por este motivo, quando se utilizam os mesmos coeficientes ajustados para a simulação das demais reações com óleos vegetais, a taxa da reação simulada para a reação com óleo de castanha do Pará é bem menor que a experimental. Este resultado é apresentado na Figura 5.44 (Simulado1). Acredita-se que a alta taxa de reação experimental obtida deve-se à alteração no efeito gel, devido à segregação de fases dentro das partículas ou a alguma característica física do óleo. Para avaliar este efeito, alterou-se o valor de gt , o coeficiente que representa o efeito gel. Este coeficiente é calculado em função volume livre na fase polimérica, conforme mostrado na Equação 3.58, e é utilizado no modelo multiplicando o valor de k_t (diminuição da terminação – Equação 3.57). Normalmente, gt assume valor igual a 1 no início da reação, diminuindo ao longo da reação devido à formação de polímero, chegando a valores bastante baixos no final da reação. Ao multiplicar gt por alguma constante, simulando um aumento da intensidade do efeito gel, não foram obtidos resultados satisfatórios. Ao utilizar um valor de gt constante e igual a 0,001, desde o início da reação, obteve-se um bom ajuste do modelo para descrever a cinética da reação CAST50, como mostrado na Figura

5.44 (Simulado2). Isto indica que a maior taxa da reação obtida pode estar ligada ao momento em que ocorre segregação de fases dentro das partículas, ocorrendo esta logo no início da reação, aumentando assim o efeito gel e a taxa da reação.

Figura 5.44 - Simulação da evolução da conversão para a reação de polimerização em miniemulsão de MMA com 50% de óleo de castanha do Pará.



O modelo matemático desenvolvido mostrou-se, portanto, adequado para a representação das reações de polimerização em miniemulsão de MMA com óleos vegetais, e pôde ser utilizado para avaliar satisfatoriamente os eventos ocorrendo durante estas reações.

6 CONCLUSÃO

Foi desenvolvido um modelo matemático para representar reações de polimerização em miniemulsão utilizando iniciador organossolúvel. O modelo proposto foi capaz de prever resultados de conversão e número médio de radicais por partícula para polimerizações em miniemulsão de metacrilato de metila, estireno e acrilato de butila. Quando comparado com resultados de conversão obtidos experimentalmente, observou-se que o modelo descreveu adequadamente a cinética da reação.

Avaliou-se o efeito do diâmetro médio das partículas poliméricas na cinética da reação. Ambos os resultados experimentais e das simulações mostraram que reações mais rápidas são obtidas em miniemulsões compostas por partículas menores, sendo que os resultados simulados apresentaram boa concordância com os experimentais. Conforme o diâmetro das partículas foi aumentado, as reações tornaram-se mais lentas até aproximarem-se da cinética da polimerização em massa. O tamanho de partícula a partir do qual a cinética é similar a de uma polimerização em massa foi diferente para cada monômero, pois estes apresentam características particulares, como a solubilidade na fase aquosa e os coeficientes cinéticos das reações de propagação, de terminação e de transferência de cadeia para o monômero, que afetam de forma diferenciada a reação. Mostrou-se que este diâmetro de partícula limite também depende das condições reacionais, como concentração de iniciador e temperatura da reação, que afetam a taxa de geração de radicais.

O modelo matemático apresentado permitiu analisar os mecanismos cinéticos da reação de polimerização em miniemulsão e avaliar os mecanismos de iniciação governantes nas reações com iniciador organossolúvel. Simulando algumas condições reacionais, concluiu-se que, para que ocorra a polimerização usando um iniciador organossolúvel, é necessário que um dos dois radicais gerados dentro da partícula pela decomposição do iniciador saia da partícula antes de terminar, formando assim um radical isolado, capaz de propagar e dar continuidade à reação. Assim, excluiu-se a teoria apresentada por alguns autores de que o principal *locus* de geração de radicais neste tipo de polimerização é a fase aquosa.

O efeito do diâmetro das partículas poliméricas na massa molar dos polímeros obtidos ao final das reações de polimerização em miniemulsão de metacrilato de metila foi representado pelo modelo

matemático. Os valores de massa molar média numérica e ponderal obtidos com o modelo divergiram um pouco dos experimentais, mas mostraram a mesma tendência de variação com o diâmetro das partículas. Observou-se, nos resultados experimentais e das simulações, que a massa molar diminui conforme o tamanho das partículas aumenta. Este efeito deve-se à menor influência da compartimentalização dos radicais nas partículas maiores.

Nas reações de polimerização em miniemulsão com incorporação de óleos vegetais insaturados – óleo de andiroba, óleo de castanha do Pará e óleo de linhaça – observou-se a diminuição das taxas de reação com a adição destes óleos. Esta variação foi diretamente proporcional à quantidade de ligações duplas presente no óleo e à quantidade de óleo utilizada, em relação ao monômero. Para representar este efeito com o modelo matemático desenvolvido, dois mecanismos de reação dos radicais poliméricos com o óleo foram propostos: a transferência de cadeia dos radicais poliméricos para o óleo, com abstração de hidrogênio, e a adição direta às ligações duplas do óleo. Embora seja defendido na literatura que nas reações de polimerização do metacrilato de metila com resinas ou óleos insaturados, o mecanismo de adição direta não seja muito relevante, mostrou-se a partir dos resultados experimentais a ocorrência destas reações. Após o ajuste, o modelo representou bem a cinética destas reações, mesmo quando utilizados diferentes tipos ou quantidades de óleos vegetais. Adicionalmente, foi possível avaliar alguns eventos ocorrendo durante estas reações, como a variação do efeito gel em função do óleo utilizado.

Observou-se, portanto, que o modelo matemático desenvolvido constitui uma ferramenta importante para a elucidação dos mecanismos envolvidos na polimerização em miniemulsão. Pode ser utilizado com êxito para prever resultados cinéticos ou de massa molar, diminuindo assim a necessidade de experimentação, e pode contribuir para a otimização destes processos. A utilização do modelo para representar as reações com incorporação de óleos vegetais mostrou que o modelo desenvolvido pode ser aplicado para representar sistemas diversos e auxiliar na análise de mecanismos de reação ainda não completamente explicados.

Para trabalhos futuros, sugere-se aprimorar o modelo matemático para representar a massa molar dos polímeros obtidos nas reações de polimerização em miniemulsão com incorporação de óleos vegetais, de forma a prever o efeito da quantidade de ligações duplas do óleo utilizado na massa molar final obtida. Adicionalmente, propõe-se

realizar a análise de microscopia eletrônica de transmissão, para avaliação da morfologia das partículas obtidas nestas reações e, assim, auxiliar na análise dos resultados.

Além disso, o modelo matemático desenvolvido pode ser utilizado para representar as reações de polimerização em miniemulsão realizadas pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Controle de Processos (LCP). Desta forma, o modelo pode ser uma ferramenta importante para análise e predição dos resultados, complementando a parte experimental destes trabalhos.

REFERÊNCIAS

- AGARWAL, S.; GRABE, N. Use of Reactive and Functional Hydrophobes (Hydrophobins) in the Miniemulsion Polymerization of Styrene and Methyl Methacrylate. *Macromol. Chem. Phys.*, v.212, p.391-400, 2011.
- ALAM, M. N.; ZETTERLUND, P. B.; OKUBO, M. Quantification of spontaneous initiation in radical polymerization of styrene in aqueous miniemulsion at high temperature. *Polymer*, v.49, p.883-892, 2008.
- ALDUNCIN, J. A.; FORCADA, J.; ASUA, J. M. Miniemulsion Polymerization Using Oil-Soluble Initiators. *Macromolecules*, v.27, p.2256-2261, 1994.
- ALHAMAD, B.; ROMAGNOLI, J. A.; GOMES, V. G. Advanced modelling and optimal operating strategy in emulsion copolymerization: Application to styrene/MMA system. *Chem. Eng. Sci.*, v.60, p.2795-2813, 2005.
- ANDERSON, C. D.; SUDOL, E. D.; EL-AASSER, M. S. 50 nm Polystyrene Particles via Miniemulsion Polymerization. *Macromolecules*, v.35, p.574-576, 2002.
- ASUA, J. M. Miniemulsion Polymerization. *Prog. Polym. Sci.*, v.27, p.1283-1346, 2002.
- ASUA, J. M. A New Model for Radical Desorption in Emulsion Polymerization. *Macromolecules*, v.36, p.6245-6251, 2003.
- ASUA, J. M.; RODRIGUEZ, V. S.; SUDOL, E. D.; EL-AASSER, M. S. The free radical distribution in emulsion polymerization using oil-soluble initiators. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, v.27, p.3569-3587, 1989.
- AUTRAN, C.; DE LA CAL, J. C.; ASUA, J. M. (Mini)emulsion Polymerization Kinetics Using Oil-Soluble Initiators. *Macromolecules*, v.40, p.6233-6238, 2007.
- BARUDIO, I.; FÉVOTTE, G.; MCKENNA, T. F. Density data for copolymer systems: butyl acrylate/vinyl acetate homo- and copolymerization in ethyl acetate. *Eur. Polym. J.*, v.35, p.775-780, 1999.

BECHTHOLD, N.; LANDFESTER, K. Kinetics of Miniemulsion Polymerization As Revealed by Calorimetry. *Macromolecules*, v.33, p.4682-4689, 2000.

BECHTOLD, N.; TIARKS, F.; WILLERT, M.; LANDFESTER, K.; ANTONIETTI, M. Miniemulsion PolymeRization: Applications and New Materials. *Macromol. Symp.*, v.151, p.549-555, 2000.

BENTEIN, L.; D'HOOGHE, D. R.; REYNIERS, M.-F.; MARIN, G. B. Kinetic modeling of miniemulsion nitroxide mediated polymerization of styrene: Effect of particle diameter and nitroxide partitioning up to high conversion. *Polymer*, v.53, p.681-693, 2012.

BERNARDY, N.; ROMIO, A. P.; BARCELOS, E. I.; PIZZOL, C. D.; DORA, C. L.; LEMOS-SENNA, E.; ARAÚJO, P. H. H.; SAYER, C. Nanoencapsulation of Quercetin via Miniemulsion Polymerization. *J. Biomed. Nanotechnol.*, v.6, p.1-6, 2010.

BEUERMANN, S.; BUBACK, M. Rate coefficients of free-radical polymerization deduced from pulsed laser experiments. *Prog. Polym. Sci.*, v.27, p.191-254, 2002.

BLACK, M.; MESSMAN, J.; RAWLINS, J. Chain Transfer of Vegetable Oil Macromonomers in Acrylic Solution Copolymerization. *J. Appl. Polym. Sci.*, v.120, p.1390-1396, 2011.

BONAMIGO, P. R. *Incorporação de polibutadieno durante a polimerização do poliestireno em miniemulsão*. (Dissertação), Departamento de Eng. Química e Eng. de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

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

CAPEK, I. On the role of oil-soluble initiators in the radical polymerization of micellar systems. *Adv. Colloid Interface Sci.*, v.91, p.295-334, 2001.

CAPEK, I.; CHERN, C.-S. Radical Polymerization in Direct Mini-Emulsion Systems. *Adv. Polym. Sci.*, v.155, p.105-164, 2001.

CAPELETTO, C. A.; SAYER, C.; ARAÚJO, P. H. H. Styrene Miniemulsion Polymerization: Incorporation of N-Alkanes. *Macromol. Symp.*, v.319, p.54-63, 2012.

CARDOSO, P. B.; ARAUJO, P. H. H.; SAYER, C. Encapsulation of Jojoba and Andiroba Oils by Miniemulsion Polymerization. Effect on Molar Mass Distribution. *Macromol. Symp.*, v.324, p.114-123, 2013.

CHAMBERLAIN, B. J.; NAPPER, D. H.; GILBERT, R. G. Polymerization within Styrene Emulsion Droplets. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, v.78, p.591-606, 1982.

CHEN, C. M.; GOTHJELPSEN, L.; SCHORK, F. J. Computer simulation of continuous miniemulsion polymerization. *Polym. Proc. Eng.*, v.4, p.1-30, 1986.

COEN, E. M.; GILBERT, R. G.; MORRISON, B. R.; LEUBE, H.; PEACH, S. Modelling particle size distributions and secondary particle formation in emulsion polymerisation *Polymer*, v.39, p.7099-7112, 1998.

COLMÁN, M. M. E.; MOREIRA, R. P. M.; AMARAL, M. D.; ARAÚJO, P. H. H.; SAYER, C. Incorporation of PMMA and PS in Styrene and Methyl methacrylate Miniemulsion Homopolymerization. *Macromol. Symp.*, v.299/300, p.41-47, 2011.

CORTINA, F. V. *Modelagem matemática da polimerização em miniemulsão utilizando iniciador hidrossolúvel e organo-solúvel*. (Dissertação), Departamento de Eng. Química e Eng. de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

COSTA, C.; TIMMERMANN, S. A. S.; PINTO, J. C; ARAÚJO, P. H. H.; SAYER, C. Compartmentalization Effects on Miniemulsion Polymerization with Oil-soluble Initiator. *Macromol. React. Eng.*, v.7, p.221-231, 2013.

COSTA, L. A. *Encapsulação de Nanopartículas de Fosfato de Alumínio Pela Técnica de Polimerização em Miniemulsão*. (Tese), Departamento de Eng. Química e Eng. de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

DE LA CAL, J. C.; LEIZA, J. R.; ASUA, J. M.; BUTTÈ, A.; STORTI, G.; MORBIDELLI, M. Emulsion Polymerization. In: MEYER, T.; KEURENTJES, J. *Handbook of Polymer Reaction Engineering*. Weinheim: Wiley, 2005. p.249-322.

DELGADO, J.; EL-AASSER, M. S.; VANDERHOFF, J. W. Miniemulsion copolymerization of vinyl acetate and butyl acrylate. I. Differences between the miniemulsion copolymerization and the emulsion copolymerization processes. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, v.24, p.861, 1986.

EL-AASSER, M. S.; SUDOL, D. Miniemulsions: Overview of Research and Applications. *JCT Research*, v.1, p.20-31, 2004.

FERREIRA, E. D. S.; SILVEIRA, C. D. S.; LUCIEN, V. G.; AMARAL, A. S. Caracterização Físico-química da Amêndoa, Torta e Composição dos Ácidos Graxos Majoritários do Óleo Bruto da Castanha-do-Brasil (*Bertholletia excelsa* H.B.K.). *Alim. Nutr.*, v.17, p.203-208, 2006.

FOX, T. G. Influence of diluent and of copolymer composition on the glass temperature of a polymer system. *Bull. Am. Phys. Soc.*, v.1, p.123-125, 1956.

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

GOOCH, J. W.; DONG, H.; SCHORK, F. J. Waterborne Oil-Modified Polyurethane Coatings via Hybrid Miniemulsion Polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.*, v.76, p.105-114, 2000.

GREEN, D. W.; PERRY, R. H. *Perry's Chemical Engineer's Handbook*. 8. ed: McGraw-Hill, 2008.

GUO, J.; SCHORK, F. J. Hybrid Miniemulsion Polymerization of Acrylate/Oil and Acrylate/Fatty Acid Systems. *Macromol. React. Eng.*, v.2, p.265-276, 2008.

GUYOT, A.; LANDFESTER, K.; SCHORK, F. J.; WANG, C. Hybrid polymer latexes. *Prog. Polym. Sci.*, v.32, p.1439-1461, 2007.

HANSEN, F. K.; UGESTALD, J. The effect of desorption in micellar particle nucleation in emulsion polymerization. *Makromol. Chem.*, v.180, p.2423, 1979.

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

- HAWLEY, A. E.; ILLUM, L.; DAVIS, S. S. Preparation of biodegradable, surfaced engineered PLGA nanospheres with enhanced lymphatic drainage and lymph node uptake. *Pharm. Res.*, v.14, p.657-661, 1997.
- HUANG, X.; SUDOL, E. D.; DIMONIE, V. L.; ANDERSON, C. D.; EL-AASSER, M. S. Stability in Styrene/HD Miniemulsions Containing a RAFT Agent. *Macromolecules*, v.39, p.6944-6950, 2006.
- HUDDA, L.; TSAVALAS, J. G.; SCHORK, F. J. Simulation studies on the origin of the limiting conversion phenomenon in hybrid miniemulsion polymerization. *Polymer*, v.46, p.993-1001, 2005.
- HUI, A. W.; HAMIELEC, A. E. Thermal polymerization of styrene at high conversions and temperatures. *J. Appl. Polym. Sci.*, v.16, p.749-762, 1972.
- JUNG, S. M.; GOMES, V. G. Miniemulsion polymerisation in pseudo-bulk regime: Mathematical modelling, prediction and optimal strategy of operation. *Chem. Eng. Sci.*, v.66, p.220-226, 2011.
- KALFAS, G.; YUAN, H.; RAY, W. H. Modeling and Experimental Studies of Aqueous Suspension Polymerization Processes. 2. Experiments in Batch Reactors. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.32, p.1831-1838, 1993.
- KATZER, J.; PAUER, W.; MORITZ, H.-U. Thermal Polymerization of Styrene, Part 1 – Bulk Polymerization. *Macromol. React. Eng.*, v.6, p.213-224, 2012.
- KATZER, J.; PAUER, W.; MORITZ, H.-U.; WULKOW, M. Thermal Polymerization of Styrene, Part 2 – (Mini)emulsion Polymerization. *Macromol. React. Eng.*, 2012.
- LANDFESTER, K. Miniemulsions for Nanoparticle Synthesis. *Top. Curr. Chem.*, v.227, p.75-123, 2003.
- LANDFESTER, K. Miniemulsion Polymerization and the Structure of Polymer and Hybrid Nanoparticles. *Angew. Chem. Int. Ed.*, v.48, p.4488-4507, 2009.
- 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.

LUO, Y.; SCHORK, F. J. Emulsion and miniemulsion polymerizations with an oil-soluble initiator in the presence and absence of an aqueous-phase radical scavenger. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, v.40, p.3200-3211, 2002.

MA, J. W.; CUNNINGHAM, M. F.; MCAULEY, K. B.; KEOSHKERIAN, B.; GEORGES, M. Nitroxide mediated living radical polymerization of styrene in miniemulsion—modelling persulfate-initiated systems. *Chem. Eng. Sci.*, v.58, p.1177-1190, 2003a.

MA, J. W.; CUNNINGHAM, M. F.; MCAULEY, K. B.; KEOSHKERIAN, B.; GEORGES, M. K. Interfacial Mass Transfer in Nitroxide-Mediated Miniemulsion Polymerization. *Macromol. Theory Simul.*, v.11, p.953-960, 2002.

MA, J. W.; CUNNINGHAM, M. F.; MCAULEY, K. B.; KEOSHKERIAN, B.; GEORGES, M. K. Model Studies of Nitroxide-Mediated Styrene Miniemulsion Polymerization – Opportunities for Process Improvement. *Macromol. Theory Sim.*, v.12, p.72-85, 2003b.

MA, J. W.; SMITH, J. A.; MCAULEY, K. B.; CUNNINGHAM, M. F.; KEOSHKERIAN, B.; GEORGES, M. K. Nitroxide-mediated radical polymerization of styrene in miniemulsion: model studies of alkoxyamine-initiated systems. *Chem. Eng. Sci.*, v.58, p.1163-1176, 2003c.

MARTEN, F. L.; HAMIELEC, A. E. High conversion diffusion controlled polymerization of styrene I. *J. Appl. Polym. Sci.*, v.27, p.489-505, 1982.

MAYO, F. R.; LEWIS, F. M. Copolymerization. I. A Basis for Comparing the Behavior of Monomers in Copolymerization; The Copolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate *J. Am. Chem. Soc.*, v.66, p.1594-1601, 1944.

MELO, M. A. M. F. *Avaliação das Propriedades de Óleos Vegetais visando a Produção de Biodiesel*. (Dissertação), Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2010.

MOURAN, D.; REIMERS, J.; SCHORK, F. J. Miniemulsion Polymerization of Methyl Methacrylate with Dodecyl Mercaptan As Cosurfactant. *J. Polym. Sci. Part A: Pol. Chem.*, v.34, p.1073-1081, 1996.

NOMURA, M.; FUJITA, K. Kinetics and mechanism of emulsion polymerization initiated by oil-soluble initiators, 1. The average number of radicals per particle. *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications*, v.10, p.581-587, 1989.

NOMURA, M.; SUZUKI, K. Effect of initiator type on the kinetics and mechanisms of heterophase polymerizations. *Progr. Colloid. Polym. Sci.*, v.124, p.7-13, 2004.

ODIAN, G. *Principles of Polymerization*. 4. ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2004.

OUZINEB, K.; HUA, H.; JOVANOVIĆ, R.; DUBÉ, M. A.; MCKENNA, T. F. Monomer compartmentalisation in miniemulsion polymerisation studied by infrared spectroscopy. *C. R. Chimie*, v.6, p.1343-1349, 2003.

PAQUET, D. A.; RAY, W. H. Tubular reactors for emulsion polymerization: II. Model comparisons with experiments. *AIChE J.*, v.40, p.73-87, 1994.

PERES, L. B. *Obtenção de nanopartículas de pLLA e nanopartículas blenda PLLA/PMMA e PLLA/PS para incorporação de um análogo da isoniazida*. (Dissertação), Departamento de Eng. Química e Eng. de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

PINTO, J. C.; RAY, W. H. The Dynamic Behavior of Continuous Solution Polymeration Reactors--VII. Experimental Study of a Copolymerization Reactor. *Chem. Eng. Sci.*, v.50, p.715-736, 1995.

PLESSIS, C.; ARZAMENDI, G.; LEIZA, J. R.; SCHOONBROOD, H. A. S.; CHARMOT, D.; ASUA, J. M. Modeling of Seeded Semibatch Emulsion Polymerization of n-BA. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.40, p.3883-3894, 2001.

RAY, W. H. On the mathematical modeling of polymerization reactors. *J. Macromol. Sci., Part C: Polymer Reviews*, v.8, p.1-56, 1972.

RAWLSTON, J. A.; GUO, J.; SCHORK, F. J.; GROVER, M. A. A Kinetic Monte Carlo Study on the Nucleation Mechanisms of Oil-Soluble Initiators in the Miniemulsion Polymerization of Styrene. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, v.46, p.6114-6128, 2008.

REIMERS, J. L.; SCHORK, F. J. Lauroyl peroxide as a cosurfactant in miniemulsion polymerization. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.36, p.1085-1087, 1997.

RODRIGUEZ, V. S.; ASUA, J. M.; EL-AASSER, M. S.; SILEBI, C. A. Mathematical modeling of seeded miniemulsion copolymerization for oil-soluble initiator. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, v.29, p.483, 1991.

RODRIGUEZ, V. S.; DELGADO, J.; SILEBI, C. A.; EL-AASSER, M. S. Interparticle Monomer Transport in Miniemulsions. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.28, p.65-74, 1989.

ROMIO, A. P. *Encapsulação de nanopartículas de níquel obtidas a partir da técnica de polimerização em miniemulsão direta e inversa.* (Tese), Departamento de Eng. Química e Eng. de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

ROMIO, A. P.; RODRIGUES, H. H.; PERES, A.; VIEGAS, A. D. C.; KOBITSKAYA, E.; ZIENER, U.; LANDFESTER, K.; SAYER, C.; ARAÚJO, P. H. H. Encapsulation of Magnetic Nickel Nanoparticles via Inverse Miniemulsion Polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.*, v.129, p.1426–1433, 2013.

ROMIO, A. P.; SAYER, C.; ARAÚJO, P. H. H.; AL-HAYDARI, M.; WU, L.; ROCHA, S. R. P. Nanocapsules by Miniemulsion Polymerization with Biodegradable Surfactant and Hydrophobe. *Macromol. Chem. Phys.*, v.210, p.747–751, 2009.

ROSS, R. T.; LAURENCE, R. L. Modelling the free-radical solution and bulk polymerization of methyl methacrylate. *AIChE Sym. Ser.*, v.72, p.974, 1977.

SAMYN, P.; SCHOUKENS, G.; STANSSENS, D.; VONCK, L.; ABBEELE, H. V. D. Incorporating different vegetable oils into an aqueous dispersion of hybrid organic nanoparticles. *J. Nanopart. Res.*, v.14, p.1075-1099, 2012.

SAYER, C. *Modelagem e Controle de Sistemas de Copolimerização em Emulsão.* (Tese), COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1999.

SAYER, C.; ARAÚJO, P. H. H. Synthesis of Polymer Particles with Core-Shell Morphologies. In: MITTAL, V. *Advanced Polymer Nanoparticles: Synthesis and Surface Modifications*. Londres: Taylor & Francis Group, CRC Press, 2010. p.29-59.

SCHMIDT, A. D.; CLINCH, A. B.; RAY, W. H. The dynamic behaviour of continuous polymerization reactors – III An experimental study of multiple steady states in solution polymerization. *Chem. Eng. Sci.*, v.39, p.419-432, 1984.

SCHORK, F. J.; LUO, Y.; SMULDERS, W.; RUSSUM, J. P.; BUTTÉ, A.; FONTENOT, K. Miniemulsion Polymerization. *Adv. Polym. Sci.*, v.175, p.129-255, 2005.

SHANG, Y.; SHAN, G.-R. IBN Partition between St Monomer/Polymer and Water and Its Application in Miniemulsion Polymerization Initiated by AIBN. *AIChE J.*, v.58, p.3135-3143, 2012.

SOOD, A.; AWASTHI, S. K. Population Balance Model for Miniemulsion Polymerization, 1 Model Development. *Macromol. Theory Simul.*, v.13, p.603-614, 2004a.

SOOD, A.; AWASTHI, S. K. Population Balance Model for Miniemulsion Polymerization, 2a Model Solution and Validation. *Macromol. Theory Simul.*, v.13, p.615-628, 2004b.

STAUDT, T.; MACHADO, T. O.; VOGEL, N.; WEISS, C. K.; SAYER, C.; ARAÚJO, P. H. H.; LANDFESTER, K. Magnetic polymer/nickel hybrid nanoparticles via miniemulsion polymerization. *Macromol. Chem. Phys.*, 2013, *in press*.

STEINMACHER, F. R.; BERNARDY, N.; MORETTO, J. B.; BARCELOS, E. I.; ARAÚJO, P. H. H.; SAYER, C. Kinetics of MMA and VAc Miniemulsion Polymerizations Using Miglyol and Castor Oil as Hydrophobe and Liquid Core. *Chem. Eng. Technol.*, v.33, p.1877-1887, 2010.

TEFERA, N.; WEICKERT, G.; WESTERTERP, K. R. Modeling of free radical polymerization up to high conversion. II. Development of a mathematical model. *J. Appl. Polym. Sci.*, v.63, p.1663-1680, 1997.

TSAVALAS, J. G.; LUO, Y.; SCHORK, F. J. Grafting Mechanisms in Hybrid Miniemulsion Polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.*, v.87, p.1825-1836, 2003.

USCHANOVA, P.; HEISKANEN, N.; MONONEN, P.; MAUNU, S. L.; KOSKIMIES, S. Synthesis and characterization of tall oil fatty acids-based alkyd resins and alkyd-acrylate copolymers. *Prog. Org. Coat.*, v.63, p.92-99, 2008.

VALÉRIO, A.; ARAÚJO, P. H. H.; SAYER, C. Preparation of poly(urethane-urea) nanoparticles containing açai oil by miniemulsion polymerization. *Polímeros*, 2013, *in press*.

VAN ZYL, A. J. P.; WET-ROOS, D. D.; SANDERSON, R. D.; KLUMPERMAN, B. The role of surfactant in controlling particle size and stability in the miniemulsion polymerization of polymeric nanocapsules. *Eur. Polym. J.*, v.40, p.2717-2725, 2004.

WEISS, C. K.; LANDFESTER, K. Miniemulsion Polymerization as a Means to Encapsulate Organic and Inorganic Materials. *Adv. Polym. Sci.*, v.233, p.185-236, 2010.

YILDIZ, U.; CAPEK, I.; SAROV, Y.; COROBEA, M. C.; POLOVKOVA, J. Kinetics and colloidal parameters of miniemulsion polymerization of butyl acrylate. *Polym. Int.*, v.58, p.1411-1421, 2009.

ZHANG, S. X.; RAY, W. H. Modeling and Experimental Studies of Aqueous Suspension Polymerization Processes. 3. Mass-Transfer and Monomer Solubility Effects. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.36, p.1310-1321, 1997.

APÊNDICE

Cálculo da concentração de surfactante na fase aquosa

Em uma polimerização em miniemulsão, o surfactante pode estar adsorvido na superfície das gotas de monômero ou partículas de polímeros, livre na fase aquosa ou, ocasionalmente, na forma de micelas. As micelas são formadas quando a concentração de surfactante na fase aquosa encontra-se acima da concentração micelar crítica (CMC). A concentração de surfactante na fase aquosa $[S]^{aq}$ é calculada pela equação:

$$[S]^{aq} = [S]^T - \frac{a_p^T}{a_s V^{aq}} \quad (\text{A.1})$$

onde $[S]^T$ é a concentração total de surfactante utilizada (em relação ao volume da fase aquosa), a_p^T é a área superficial total das partículas poliméricas e a_s é a área superficial coberta por uma molécula de surfactante. O último termo da equação representa a concentração de surfactante adsorvido na superfície das partículas. A área superficial total é calculada por:

$$a_p^T = \pi Dp^2 Np \quad (\text{A.2})$$

O valor de a_s depende do surfactante e do monômero ou polímero utilizado. Para o surfactante SLS estabilizando partículas de poliestireno, $a_s=42,0 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$ (COEN *et al.*, 1998). Para partículas de poli(metacrilato de metila) ou poli(acrilato de butila), pode-se utilizar o valor de $a_s=57,0 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$ (SAYER; GIUDICI, 2004).

Na Tabela A.1 são mostrados os valores calculados para a concentração total de surfactante utilizada nas reações conduzidas e para a concentração de surfactante adsorvido, necessária para cobrir completamente a superfície das partículas. A concentração de surfactante que pode estar adsorvido nas partículas foi calculada utilizando os valores de Dp finais, obtidos nas reações de polimerização em miniemulsão realizadas. Observa-se que a quantidade de surfactante utilizada foi menor que a requerida para cobrir completamente a superfície das partículas. Desta forma, pode-se dizer que todo o surfactante utilizado na reação encontra-se adsorvido nas partículas, estabilizando-as. Consequentemente, não há surfactante livre na fase

aquosa para formação de micelas ou para estabilização de eventuais partículas formadas por nucleação homogênea.

Tabela A.1 - Concentração total de surfactante utilizada, $[S]^T$, e concentração de surfactante adsorvido, cobrindo completamente a superfície das partículas, dada pelo termo $a_p^T/(a_s V^{aq})$.

<i>Ensaio</i>	$[S]^T$ ($\times 10^{-6}$ mol/cm ³)	$\frac{a_p^T}{a_s V^{aq}}$ ($\times 10^{-5}$ mol/cm ³)
MMA1	8,67	2,84
MMA2	1,44	1,70
MMA3	8,67	1,33
STY1	8,67	2,71
STY2	5,78	2,36
BA1	1,73	3,69
BA2	8,67	3,04
AND50-1	8,67	2,47
AND50-2	8,67	2,51
CAST50-1	8,67	2,16
CAST50-2	8,67	2,29
LIN50-1	8,67	2,45
LIN50-2	8,67	2,38
LIN25-1	2,17	1,98
LIN25-2	4,33	1,41
HD50	8,67	2,27

CMC do SLS: $2,43 \times 10^{-6}$ mol/cm³ (SAYER; GIUDICI, 2004).