



MODELAGEM E MONITORAMENTO DA POLIMERIZAÇÃO EM  
MINIEMULSÃO DO METACRILATO DE METILA

Caio Kawaoka Melo

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

Orientador(es): José Carlos Costa da Silva Pinto  
Príamo Albuquerque Melo Jr.

Rio de Janeiro  
Março de 2015

MODELAGEM E MONITORAMENTO DA POLIMERIZAÇÃO EM  
MINIEMULSÃO DO METACRILATO DE METILA

Caio Kawaoka Melo

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

Examinada por:

---

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

---

Prof. Príamo Albuquerque Melo Jr., D. Sc.

---

Prof. Marcio Nele de Souza, D. Sc.

---

Dr. Marcelo do Amaral Martins, Ph.D.

---

Prof. Fabrício Machado Silva, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2015

Melo, Caio Kawaoka

Modelagem e Monitoramento da Polimerização em  
Miniemulsão do Metacrilato de Metila/ Caio Kawaoka  
Melo. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2015.

XIV, 254 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Príamo Albuquerque Melo Jr.

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de  
Engenharia Química, 2015.

Referências Bibliográficas: p. 242-254.

1. Polimerização em Miniemulsão. 2. NIRS. 3.  
Metacrilato de Metila. 4. Mecanismos Cinético. I. Pinto,  
José Carlos Costa da Silva *et al.* II. Universidade Federal  
do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia  
Química. III. Título.

À Deus, que está sempre nos  
iluminando para seguirmos em frente

A Camila, que sempre me  
incentivou a fazer o melhor possível.

A minha família.

## AGRADECIMENTOS

Aos professores José Carlos Pinto e Príamo Albuquerque pela oportunidade concedida, pela orientação e apoio durante todo o trabalho de tese.

Agradeço a Camila Moreira por me incentivar e me motivar nos momentos em que precisei da sua atenção e carinho. Agradeço a Lúcia, que sempre torceu para eu finalizar meu doutorado.

Agradeço à minha família, em especial aos meus pais e irmãos, por todo o apoio nos momentos que mais precisei.

Agradeço ao Rafael e Israel, por me auxiliar quando eu não me encontrava mais diariamente na UFRJ. Agradeço a Rhanayara e a Luíza pelas análises de GPC.

Agradeço a todos bons companheiros que formam a família LMSCP pelo bom convívio e apoio mútuo.

Agradeço a Eduarda Serra pelas orientações e mensagens de esperança durante todo esse tempo que eu passei longe.

E agradeço especialmente a Deus pela luz e pela paz durante toda minha vida.

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

MODELAGEM E MONITORAMENTO DA POLIMERIZAÇÃO EM  
MINIEMULSÃO DO METACRILATO DE METILA

Caio Kawaoka Melo

Março/2015

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Príamo Albuquerque Melo Jr.

Programa: Engenharia Química

No presente trabalho foi realizado um amplo estudo da polimerização em miniemulsão do MMA. Inicialmente foram abordadas as variáveis de preparo da miniemulsão de MMA: concentração de surfactante, fração orgânica e a pressão empregada no homogeneizador. Observou-se que a variável de maior importância é a concentração de surfactante, sendo a única a promover uma mudança significativa no diâmetro médio das partículas. Em seguida, foi desenvolvido um modelo de calibração que permitiu monitorar a concentração de MMA (faixa de 0 a 40%) e o diâmetro médio de partícula (faixa de 56 a 133 nm) no meio reacional empregando a espectroscopia NIR. Foi encontrada uma boa correlação entre os dados experimentais e calculados para a concentração de MMA para 4 fatores de regressão. Os resultados foram pouco satisfatórios para análise do tamanho de partícula.

Modelos matemáticos foram desenvolvidos para compreender melhor o comportamento cinético da reação de polimerização em miniemulsão. Foram empregados os mecanismos cinéticos Zero-Um e Pseudo-Bulk, onde estes poderiam ser aplicados sob duas abordagens: monodisperso e polidisperso. Observou-se que a partir 100 nm de diâmetro de partícula a cinética apresentava uma transição entre os mecanismos Zero-Um e Pseudo-Bulk. Tanto a abordagem monodispersa como a polidispersa apresentou boa correlação entre os dados experimentais e calculados.

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

MODELING AND MONITORING OF MINIEMULSION POLYMERIZATION OF  
METHYL METHACRYLATE

Caio Kawaoka Melo

March/2015

Advisors: José Carlos Costa da Silva Pinto

Príamo Albuquerque Melo Jr.

Department: Chemical Engineering

In this work a broad study of miniemulsion polymerization of MMA was carried out. Initially, an approach of the preparation variables of miniemulsion, where were varied the surfactant concentration, organic fraction and the pressure employed in the homogenizer. It was observed that the most important variable is the surfactant concentration, being the only one that promotes a significant change in average particle diameter. Then a calibration model that allowed to monitor the concentration of MMA (from 0 to 40%) and the average particle diameter (range 56-133 nm) in the reaction medium using NIR spectroscopy was developed. A good correlation between experimental and calculated data was found for MMA concentration using 4 regression factors. The results were less satisfactory for particle size analysis.

Mathematical models were developed to better understand the kinetic behavior of miniemulsion polymerization. The kinetic mechanisms Zero-One and Pseudo-Bulk were used, which could be applied in these two approaches: monodisperse (considers only the average particle diameter) and polydisperse (considers the particles distribution in different sizes). It was observed that from 100 nm of diameter of the particle a kinetic transition occurs between mechanism Zero-Um and Pseudo-Bulk. Both approaches, monodisperse and polydispersed, showed a good correlation between experimental and calculated data.

## ÍNDICE TEXTUAL

<b>CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1 Introdução.....	1
1.2 Proposta .....	4
1.3 Objetivos da Tese .....	5
<b>CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>7</b>
2.1 Polimerização em Emulsão .....	7
2.2 Polimerização em Miniemulsão .....	10
2.2.1 Preparo de Miniemulsão.....	11
2.2.2 Efeito das Variáveis de Preparo .....	13
2.2.2.1 Sistema de Homogeneização.....	13
2.2.2.2 Coestabilizantes.....	15
2.2.2.3 Surfactante.....	17
2.2.2.4 Fração Orgânica .....	19
2.2.2.5 Iniciante .....	20
2.3 Modelagem do Processo.....	21
2.3.1 Nucleação .....	25
2.3.2 Dessorção de Radicais.....	27
2.3.3 Massa Molar Média.....	28
2.4 Espectroscopia de Infravermelho Próximo.....	29
2.4.1 Histórico da Técnica.....	29
2.4.2 Vantagens da Espectroscopia NIR na Análise de Processo .....	31
2.4.3 Métodos de Calibração Empregando Técnicas de Calibração .....	32
2.4.3.1 Regressão Linear Multipla .....	33
2.4.3.2 Análise dos Componentes Principais (PCA)/ Regressão dos Componentes Principais (PCR).....	34
2.4.3.3 Mínimos Quadrados Parciais (PLS) Aplicado na Calibração do NIRS .....	36
2.4.4 Aplicação da NIRS no Monitoramento da Polimerização em Miniemulsão	38
2.5 Comentários Finais .....	41



<b>CAPÍTULO III – MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL .....</b>	<b>42</b>
3.1 Objetivos.....	42
3.2 Unidade Experimental .....	42
3.3 Materiais e Equipamentos .....	44
3.4 Reagentes.....	45
3.5 Procedimentos Analíticos .....	45
3.5.1 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) .....	46
3.5.2 Análise de Tamanho de partícula .....	48
3.5.3 Análise Gravimétrica para Determinação de Conversão.....	49
3.6 Preparo de Miniemulsão .....	50
3.6.1 Estudo da Estabilidade da Miniemulsão.....	51
3.6.1.1 Procedimento Experimental .....	51
3.7 Reações de Polimerização .....	52
3.7.1 Reações de Polimerização não-Isotérmica .....	52
3.7.2 Reações de Polimerização Isotérmica .....	54
<b>CAPÍTULO IV – ESTUDO DA ESTABILIDADE DE MINIEMULSÃO.....</b>	<b>56</b>
4.1 Objetivos.....	56
4.2 Resultado dos Testes de Estabilidade .....	56
4. Comentários Finais .....	67
<b>CAPÍTULO V – ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO.....</b>	<b>69</b>
5.1 Objetivos.....	69
5.2 Calibração e Validação .....	69
5.2.1 Validação Cruzada.....	71
5.2.2 Espectroscopia NIR e Aquisição dos Espectros.....	72
5.3 Análise da Viabilidade da Aplicação de NIRS.....	73
5.3.1 Para Detecção e Quantificação de MMA .....	74
5.3.2 Para Determinação do Tamanho Médio das Gotas/Partículas .....	83
5.4 Desenvolvimento do Modelo de Calibração .....	85
5.4.1 Resultados das Reações de Polimerização e Calibração .....	85
5.5 Comentários Finais .....	93

<b>CAPÍTULO VI – MODELAGEM MATEMÁTICA .....</b>	<b>95</b>
6.1 Introdução.....	95
6.2 Desenvolvimento do Modelo .....	96
6.2.1 Mecanismo Cinético .....	97
6.2.1.1 Etapas da Reação de Polimerização .....	97
6.2.1.2 Balanço de Material.....	98
6.2.1.3 Balanço Populacional .....	105
6.2.1.4 Dessorção de Radical .....	114
6.2.1.5 Captura de Radical .....	115
6.2.1.6 Efeito Gel e Efeito Vítreo.....	116
6.2.1.7 Distribuição Inicial das Partículas.....	118
6.2.1.8 Constantes Usadas no Modelo .....	118
6.2.2 Cálculo da Massa Molar Média .....	120
6.2.3 Balanço de Energia .....	128
 <b>CAPÍTULO VII – RESULTADOS E DISCUSSÃO DO MODELO MATEMÁTICO .....</b>	 <b>131</b>
7.1 Introdução.....	131
7.2 Estudo de Sensibilidade Paramétrica.....	131
7.2.1 Eficiência de Captura dos Radicais pelas Partículas.....	132
7.2.2 Eficiência de Captura dos Radicais pelas Gotas .....	144
7.2.3 Diâmetro das Partículas .....	154
7.2.4 Coeficiente Global de Transferência de Calor .....	167
7.3 Validação dos Modelos Monodispersos.....	181
7.3.1 Validação do Modelo Isotérmico .....	181
7.3.2 Validação do Modelo não-Isotérmico.....	201
7.4 Modelo Polidisperso .....	217
7.4.1 Estudo de Sensibilidade – Variação do Número de Classes.....	222
7.4.2 Estudo de Sensibilidade – Desvio Padrão (DP).....	225
7.4.3 Validação do Modelo Polidisperso .....	228
 <b>CAPÍTULO VIII – CONCLUSÕES E SUGESTÕES .....</b>	 <b>237</b>
8.1 Estabilidade da Miniemulsão.....	237

8.2 Espectroscopia de Infravermelho Próximo.....	237
8.3 Modelagem Matemática da Polimerização em Miniemulsão.....	238
8.3.1 Sensibilidade Paramétrica .....	238
8.3.2 Validação dos Modelos Monodispersos .....	239
8.3.3 Modelo Polidisperso .....	239
8.4 Sugestões para Trabalhos Futuros .....	240
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>242</b>

## NOMENCLATURA

<b>Símbolo</b>	<b>Nomenclatura</b>
$a_{\alpha}$	Área interfacial de $\alpha$ ( $\alpha$ = gota ou partícula)
$a_s$	Área superficial de uma molécula de surfactante
$A_T$	Área interfacial total das gotas
$b'$	Constante da isoterma de adsorção do surfactante
$C$	Número de mols do coestabilizante
$C_p$	Capacidade calorífica
$D_w$	Coefficientes de difusão do radical monomérico na fase aquosa
$D_p$	Coefficientes de difusão do radical monomérico na partícula
$d_p$	Diâmetro da partícula
$F$	Eficiência do iniciador
$F_{\alpha}$	Eficiências de captura de radicais
$Fe_{\alpha}$	Alimentação do componente
$G_{\alpha}$	Coefficientes de crescimento de $\alpha$ (gota ou partícula)
$H$	Número de mols do inibidor
$i$	Número de cadeias de polímero de tamanho $i$
$I$	Número de mols do iniciador
$j_{crit}$	Grau de polimerização crítico para precipitação do radical na fase aquosa
$K_{eg}$	Constante de nucleação das gotas
$K_{ep}$	Constante de nucleação das partículas
$K_{dp}$	Constante de desorção de radical da partícula
$K_i$	Constante de decomposição do iniciador
$K_p$	Constante de propagação
$K_{tM}$	Constante de transferência para o monômero
$K_t$	Constante de terminação
$K_{tC}$	Constante de terminação por combinação
$K_{tD}$	Constante de terminação por desproporcionamento
$K_{tW}$	Constante de terminação na fase aquosa
$K_H$	Constante de inibição
$k_{pm}$	coeficiente de partição
$MM_{\alpha}$	Massa molar de $\alpha$
$M_{\alpha}$	Massa de $\alpha$
$M_w$	Massa molar média ponderal
$M_n$	Massa molar média numérica
$M_{p_i}$	Massa de polímero de tamanho $i$
$M$	Número de mols do monômero
$\bar{n}$	Número médio de radicais por partícula
$n$	Número de radicais na partícula
$N_A$	Número de Avogadro
$N_g$	Número de gotas
$N_p$	Número de partículas
$N_p^M$	Número de partículas com $n$ radicais e com radical monomérico
$P_i$	Polímero morto de tamanho $i$
$R$	Constante universal dos gases perfeitos ou coeficiente de correlação
$R_p$	Taxa de Polimerização

$R_i$	Radical vivo de tamanho $i$
RQEQC	Raiz quadrada dos erros quadráticos de calibração
RQEQP	Raiz quadrada dos erros quadráticos de predição
T	Tempo
T	Temperatura
$T_{c_p}$	Temperatura crítica do polímero
$T_{c_m}$	Temperatura crítica do monômero
$T_g$	Temperatura de transição vítrea
$T_e$	Temperatura de alimentação
$T_r$	Temperatura do meio reacional
$T_c$	Temperatura da camisa
UA	Coefficiente global de transferência de calor
$V_\alpha$	Volume de $\alpha$
$V_{fC}$	Volume livre do monômero
$V_{fM}$	Volume livre do monômero
$V_{fP}$	Volume livre do polímero
$V_f$	Volume livre
$V_{f_{tc}}$	Volume livre crítico para o efeito gel
$V_{f_{pc}}$	Volume livre crítico para o efeito vítreo
Zerit	Grau de polimerização crítico para nucleação

### Símbolos Gregos

Símbolo	Nomeclatura
$\alpha_m$	Coefficiente de expansão térmica do monômero
$\alpha_p$	Coefficiente de expansão térmica do polímero
$\Delta H_r$	Entalpia de reação de polimerização
$\Delta m$	Diferença mássica entre as classes
$\lambda_k$	Momento $k$ das cadeias mortas
$\phi_M$	Fração volumétrica do monômero
$\phi_P$	Fração volumétrica do polímero
$\phi_C$	Fração volumétrica do coestabilizante
$\theta$	Cobertura interfacial
$\mu_k$	Momento $k$ das cadeias vivas
$\rho$	Densidade
$\chi^P$	Conversão
$\phi_{org}$	Fração orgânica

### Sobrescrito e subscrito

Símbolo	Nomeclatura
A	Massa do béquer com a amostra e a solução de hidroquinona
aq	Fase Aquosa
B	Massa do béquer
BH	Massa do béquer com a solução de hidroquinona
G	Gota
H	Inibidor

Hid	Massa de hidroquinona
I	Iniciador
j	Número de classes
M	Monômero (subscrito) ou Radical monomérico (sobrescrito)
P	Partícula
S	Surfactante
S	Massa do surfactante
sc	Massa do béquer mais o polímero e a hidroquinona secos
W	Água
Wc	Água na camisa.

# CAPÍTULO I

## INTRODUÇÃO

### 1.1 INTRODUÇÃO

A polimerização via radicais livres é o método mais amplamente usado para promover a polimerização em cadeia. O processo de polimerização radicalar pode ser realizado em massa, solução, suspensão e emulsão (MANO *et al.*, 1999). Os processos de polimerização em massa e solução são os mais simples, sendo classificados como processos homogêneos. A polimerização em massa é a que permite produzir o polímero com menor nível de contaminação, pois os ingredientes da reação são apenas o monômero e o iniciador, sendo que o iniciador pode ser substituído por alguma fonte de energia capaz de iniciar a reação (ODIAN, 2004). Entretanto, o processo de polimerização em massa é difícil de controlar, devido à natureza altamente exotérmica da reação de polimerização e à dificuldade de dissipar o calor. O processo de polimerização em solução foi desenvolvido com o objetivo de facilitar o controle da reação e permitir que a reação alcance conversões mais elevadas (ODIAN, 2004). Porém, o uso de solventes orgânicos torna o processo mais perigoso, devido à toxicidade dos solventes empregados, e ambientalmente incorretos. Por isso, processos heterogêneos foram desenvolvidos para permitir a produção de material com a qualidade do polímero produzido em massa e facilitar o controle da reação, por meio da aplicação de um dispersante, normalmente a água.

Os processos de polimerização radicalar heterogêneos mais empregados são os processos em suspensão e em emulsão. O processo de polimerização em suspensão é caracterizado pela dispersão do(s) monômero(s) em água, sendo que um agente de suspensão é empregado com o objetivo de estabilizar a dispersão e um iniciador solúvel na fase orgânica é utilizado para iniciar a reação. A grande desvantagem desse processo

é a dificuldade de utilizá-lo na forma de um processo contínuo, devido a problemas de incrustação.

A polimerização em emulsão se desenvolveu como um processo adequado para a produção de látex sintético, em meados da década de 1930 (PIIRMA, 1982). Hoje, é um processo amplamente empregado para produção de polímeros em geral. Em alguns processos, o látex pode ser utilizado diretamente como o produto final; em outros, o polímero deve ser separado da fase aquosa e purificado. Polímeros produzidos por polimerização em emulsão são encontrados em diversos produtos, como borrachas sintéticas, materiais de alto impacto, espuma de látex, tintas, produtos para papel, suporte de carpetes, adesivos, *etc* (THICKETT *et al.*, 2007).

A tecnologia empregada no processo de polimerização em emulsão vem se desenvolvendo ao longo das últimas décadas juntamente com as teorias empregadas para compreender o processo. Novas técnicas foram desenvolvidas, permitindo uma ampliação das aplicações dos polímeros produzidos.

A polimerização em emulsão pode ser classificada em três categorias básicas: macroemulsão, miniemulsão e microemulsão (ANTONIETTE *et al.*, 2002). A macroemulsão se refere à técnica de polimerização em emulsão tradicional, em que coexistem gotas de monômeros, com tamanho característico na faixa de 1-10  $\mu\text{m}$ , partículas de polímeros e micelas. A polimerização em macroemulsão é a forma mais comum de produzir látex e o preparo desse sistema envolve a agitação de água, monômero(s) (com baixa solubilidade na água), iniciador solúvel em água e ao menos um surfactante (THICKETT *et al.*, 2007). Nesse sistema, a formação das partículas ocorre predominantemente pela nucleação das micelas, tendo as gotas o papel principal de armazenar monômero. A técnica de polimerização em microemulsão é caracterizada pela aplicação de uma grande quantidade de surfactante e, em alguns casos, um co-surfactante, levando à completa cobertura da superfície das partículas. Nesse caso, a tensão interfacial na interface óleo/água se aproxima de zero (ANTONIETTI *et al.*, 2002). O tamanho das gotas de monômero atinge valores da ordem de 50 nm ou menos.

Miniemulsões são classicamente definidas como dispersões aquosas de gotas relativamente estáveis com tamanho na faixa de 50-500 nm, preparada pela aplicação de uma elevada taxa de cisalhamento num sistema contendo uma fase orgânica, água, surfactante e um agente controlador da pressão osmótica, ou coestabilizante (KERMABON-AVON *et al.*, 2009). A adição do coestabilizante tem como objetivo



diminuir a degradação difusional (Ostwald *ripenig*) que é promovida pela diferença de pressão de Laplace entre as gotas de diferentes tamanhos (ANTONIETTI *et al.*, 2002). Quando a fase orgânica é constituída por um monômero, a polimerização via radicais livres pode ser realizada com a adição de um iniciador, como persulfato de potássio (SUDOL *et al.*, 1997). Nessa faixa de tamanhos, a área interfacial total das gotas é tão grande que a quantidade de surfactante tipicamente utilizada é adsorvida predominantemente nas gotas, tornando pouco provável a formação de quantidades apreciáveis de micelas e a estabilização de precipitados e oligômeros em crescimento na fase aquosa (SOOD *et al.*, 2004). Dessa forma, a polimerização ocorre preferencialmente nas gotas de monômeros dispersas na água.

A polimerização em miniemulsão possui uma característica particular que possibilita a formação de nanopartículas (nanoesferas e nanocápsulas) em que materiais podem ser incorporados *in situ* e mais facilmente em uma etapa durante o processo de polimerização. Essa propriedade permite a aplicação desse método de polimerização em diversas áreas, sendo possível destacar a produção de sistemas de liberação controlada de fármacos; a incorporação de materiais magnéticos e de isótopos radioativos, que permitem a realização de diagnósticos médicos; encapsulamento de fragrâncias, permitindo a produção de produtos de limpeza que deixam o ambiente perfumado por mais tempo; a incorporação de compostos que absorvem no comprimento de onda dos raios ultravioletas, permitindo a produção de filtros solares mais eficientes e menos prejudiciais à saúde, *etc* (JANSSEN, 1995).

Trabalhos na literatura já abordaram diversos aspectos da polimerização em miniemulsão (ANTONIETTI *et al.*, 2002; ASUA, 2002; SCHORK *et al.*, 1999; SCHORK *et al.*, 2005); entretanto, pouco se discute sobre a modelagem da distribuição de tamanhos de partícula. A distribuição inicial de tamanhos de gotas e a distribuição final de tamanhos de partículas, a depender das condições de preparo, podem apresentar distribuições largas, característica pouco considerada nos modelos apresentados na literatura (RODRIGUEZ *et al.*, 1991; CHAMBERLAIN *et al.*, 1982; FONTENOT, 1991; BLYTHE, 1998; DELGADO, 1986; MA *et al.*, 2003), em que as distribuições têm sido quase sempre consideradas monodispersas. A distribuição de tamanhos de partículas é de grande importância nos processos de polimerização em emulsão, pois influencia as propriedades finais do produto, como as propriedades reológicas, a capacidade da formação de filmes e a estabilidade de estocagem (SOOD *et al.*, 2004a).

## 1.2 PROPOSTA

Como descrito na seção anterior, o processo de polimerização em miniemulsão foi e continua sendo amplamente estudado na literatura. Entretanto, alguns aspectos ainda foram pouco explorados. A modelagem matemática é uma ferramenta muito importante para o estudo dos diferentes processos e sua aplicação no processo de polimerização em miniemulsão tem sido responsável por importantes desenvolvimentos práticos. Com o auxílio dessa ferramenta, foi possível observar que, apesar da polimerização em miniemulsão ser semelhante à polimerização em macroemulsão, existem diferenças relevantes no mecanismo cinético que podem oferecer um novo leque de possibilidades para a fabricação de novos materiais pela indústria de polímeros (ANTONIETTI *et al.*, 2002; ASUA, 2002). Na polimerização em miniemulsão, as gotas (ou nanogotas) são o principal local de formação de partículas. As gotas presentes numa miniemulsão apresentam diferentes tamanhos e, dessa forma, uma distribuição de tamanhos. Os diferentes tamanhos de gotas proporcionam diferentes áreas interfaciais e, conseqüentemente, propriedades de transporte e de superfície diferenciadas. Dessa forma, pode ser importante observar e controlar as condições reacionais iniciais, se a miniemulsão inicial for polimerizada. Sendo assim, a estabilidade da emulsão, a distribuição de tamanhos de gotas e o tamanho médio das gotas presentes na miniemulsão representam características que não podem deixar de ser consideradas em estudos de desenvolvimento do processo de polimerização em miniemulsão. Por isso, um estudo sobre a estabilidade do látex preparado para a polimerização constitui a primeira etapa desse trabalho.

Como está apresentado no Capítulo 2, muitos trabalhos reportados na literatura apresentaram diferentes modelos matemáticos para o processo de polimerização em miniemulsão. Entretanto, com exceção do trabalho de SOOD *et al.* (2004a,b), os autores admitiram que a distribuição de tamanhos de partículas é monodispersa, não apresentando efeito significativo sobre a cinética da reação. FONTENOT (1991) mostrou muito claramente a importância da diferenciação do tamanho de gotas e partículas durante a descrição de etapas importantes do processo, podendo ser destacadas as etapas de nucleação e de dessorção de radicais. Como exemplo, à medida que a partícula aumenta de tamanho, a probabilidade de ocorrer dessorção de um radical monomérico diminui, pois a distância entre o local de formação desse radical

(usualmente por transferência de cadeia) e a superfície da partícula aumenta, diminuindo a probabilidade do radical não propagar antes de atingir a interface. Da mesma forma, a probabilidade de um radical nuclear uma gota ou uma partícula está diretamente ligada à área específica que essa gota ou partícula possui. No estudo de JUNG et. al. (2013) foi observado que o tamanho de partícula pode inclusive determinar qual mecanismo cinético é predominante durante a reação de polimerização, onde, de acordo com o tamanho, a cinética pode apresentar mais característica Pseudo-Bulk do que Zero-Um.

Assim, no presente trabalho as distribuições de tamanhos de partícula e de gotas serão consideradas para o desenvolvimento do modelo matemático. A distribuição de tamanhos será introduzida no modelo a partir da discretização em diferentes classes. Em seu trabalho, SOOD *et al.* (2004a) discretizaram a distribuição de tamanhos de gotas inicial em cinco classes. No presente trabalho, o número de classes empregado pode ser variado de acordo com o grau de ajuste desejado entre a distribuição experimental e calculada.

### **1.3 OBJETIVOS DA TESE**

Como foi apontado anteriormente, observou-se uma lacuna na abordagem da distribuição de tamanho de partículas nos modelos matemáticos presentes na literatura, apesar da grande importância que o tamanho de partícula apresenta para diversas propriedades do sistema de polimerização em miniemulsão. Dessa forma, os objetivos fundamentais desse trabalho são:

- 1 – Caracterizar as distribuições de tamanhos de gotas iniciais e a estabilidade da emulsão formada. Para isso, experimentos serão realizados com diferentes concentrações de surfactante, fração orgânica e pressão de um homogeneizador de alta pressão, usado para preparar a miniemulsão;
- 2 – Desenvolver um modelo matemático para a polimerização em miniemulsão do metacrilato de metila, usando como coestabilizante o hexadecano, que considere a distribuição de tamanhos de partícula.

- 3 – Aplicar a técnica de espectroscopia de infravermelho próximo para realizar medidas *in situ* e em linha de tamanho de partículas e conversão de monômero. Para isso, será desenvolvido um modelo empírico para calibração do equipamento.

## ***CAPÍTULO II***

### **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **2.1 POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO**

Uma formulação típica de polimerização em emulsão (macroemulsão) compreende monômero, água, surfactante e um iniciador solúvel em água. O sistema reacional é caracterizado pela presença das gotas de monômero emulsificadas (com diâmetro de cerca de 1-10  $\mu\text{m}$ ), dispersas na fase aquosa com o auxílio de um surfactante O/W no início da polimerização. Micelas inchadas com monômero (com diâmetro de cerca de 50-10 nm) também se encontram presentes no sistema reacional, desde que a concentração de surfactante na fase aquosa esteja acima da concentração micelar crítica (CMC). Apenas uma pequena fração do monômero hidrofóbico encontra-se nas micelas ou dissolvidos na fase aquosa. O monômero concentra-se nas gotas de monômero, que funcionam como reservatórios de monômero. A polimerização é iniciada com a adição e consequente degradação do iniciador.

De acordo com o modelo clássico de nucleação micelar, proposto por HARKINS (1945; 1946; 1947) e SMITH e EWART (SMITH *et al.*, 1948; SMITH, 1948; SMITH, 1949), e modificado por GARDON (1968a,b), as partículas submicrométricas de látex (cerca de 0,05-1  $\mu\text{m}$  de diâmetro) são geradas por meio da captura de radicais livres pelas micelas, que apresentam uma área interfacial água-óleo extremamente elevada. Em geral, as gotas de monômero não são eficazes para competir com micelas na captura de radicais livres gerados na fase aquosa, devido ao fato de que a área específica da interface interface das gotas de monômeros com água é relativamente pequena.

Os radicais livres produzidos na fase aquosa polimerizam primeiramente as moléculas de monômero dissolvidas na fase aquosa. À medida que o radical se propaga, a hidrofobicidade da cadeia aumenta. Quando um grau de polimerização crítico é alcançado, esses radicais oligoméricos presentes na fase aquosa apresentam uma forte tendência para precipitar, agregar ou entrar nas micelas, onde continuam a se propagar,

reagindo com as moléculas de monômero presente nas micelas inchadas com a fase orgânica. Dessa forma, as micelas, ao serem nucleadas tornam-se partículas de polímero, onde a polimerização prossegue. À medida que a reação vai consumindo o monômero presente nas micelas, mais monômero é fornecido por difusão das gotas e através da fase aquosa. As micelas não nucleadas fornecem surfactante para as partículas em crescimento, mantendo dessa forma a estabilidade coloidal das partículas. Da mesma forma, as gotas de monômero, diminuem de volume devido à perda de monômero e também podem fornecer surfactante para as partículas em crescimento. A etapa de nucleação das partículas (Intervalo I) termina imediatamente após o esgotamento das micelas. Cerca de uma em cada  $10^2$ - $10^3$  micelas pode ser convertida com êxito em partículas de látex (CHERN, 2006).

A Teoria de Smith-Ewart prevê que o número de partículas de látex nucleadas por unidade de volume de água ( $N_p$ ) é proporcional às concentrações de surfactante e iniciador elevadas às potências 0,6 e 0,4, respectivamente. Essa relação mostra que o parâmetro mais importante que controla o processo de nucleação das partículas é a concentração de surfactante. Embora o período de nucleação das partículas seja relativamente curto (até no máximo de 10-20% de conversão de monômero), ele controla o tamanho das partículas e a distribuição de tamanhos de partícula do látex produzido.

Após a conclusão do processo de nucleação das partículas, o número de partículas de látex por unidade de volume de água permanece relativamente constante até o final da polimerização. No Intervalo II (estágio de crescimento da partícula) da reação de polimerização em emulsão, a taxa de polimerização é aproximadamente constante por duas razões. Primeiramente a concentração de monômero na partícula, como definido pelo equilíbrio termodinâmico, é aproximadamente constante devido ao transporte de monômero das gotas para as partículas, que é usualmente rápido. Segundo, porque a cinética de polimerização em emulsão tende a manter uma concentração de radicais constante dentro das partículas de polímero durante o Intervalo II (SCHORK *et al*, 2005). A maior parte do monômero é consumido neste estágio de crescimento da partícula, variando de 10-20 a 60-70% de conversão do monômero. A fase de crescimento da partícula (Intervalo II) termina quando as gotas de monômero desaparecem no sistema de polimerização e, conseqüentemente, a concentração de monômero nas partículas começa a diminuir.

Smith e Ewart desenvolveram três casos limites para Intervalo II. Cada um destes casos pode ser gerado através de um balanço de  $N_{Pi}$  (o número de partículas contendo  $i$  radicais), em que o número de partículas é considerado constante (sem nucleação). Para o Caso 1, Smith e Ewart admitiram que  $N_{P0} \gg N_{P1} \gg N_{P2} \dots$ . Para este caso,  $\bar{n}$  (número médio de radicais por partícula) é significativamente menor que 0,5. Este caso ocorre quando existem taxas significativas de dessorção de radicais monoméricos, sendo mais comum com monômeros de solubilidade significativa em água, como os derivados do ácido acrílico e metacrílico .

O Caso 2 admite a terminação instantânea do radical existente na partícula com a entrada de um segundo radical. Neste caso, cada partícula contém zero ou um radical; de forma que  $\bar{n}$  assume o valor de 0,5. Esse é o caso típico de monômeros hidrofóbicos, como o estireno.

O Caso 3 de Smith e Ewart admite que tanto a dessorção de radicais das partículas quanto a reação de terminação na fase aquosa devem ser desprezadas. Dessa forma, o valor de  $\bar{n}$  torna-se maior que 1,0. Isso ocorre quando as partículas são muito grandes ou quando o efeito gel é muito expressivo. No limite, o processo resulta na cinética da polimerização em massa (SCHORK *et al*, 2005). A coagulação das partículas do látex durante o Intervalo II é geralmente negligenciado. Se o surfactante estiver disponível em proporção grande o suficiente, as partículas permanecem estáveis durante a reação.

Durante o Intervalo III, a concentração de monômero nas partículas começa a cair, devido à extinção das gotas de monômeros e, conseqüentemente, à diminuição da concentração de monômero na fase aquosa. Da mesma forma, a taxa de polimerização diminui durante essa etapa. Entretanto, o fenômeno do efeito gel pode provocar um aumento na taxa de reação, mesmo com a concentração mais baixa de monômero. Esse efeito provoca uma diminuição na taxa de terminação de radicais, permitindo uma maior concentração de radicais na partícula. Quando a reação ocorre abaixo da temperatura de transição vítrea do polímero formado, a taxa de polimerização diminui rapidamente quando a viscosidade da partícula torna-se elevada o suficiente para impedir a difusão do monômero até os radicais ativos. Esse efeito é conhecido como efeito vítreo e ocorre em conversões muito elevadas (SCHORK *et al*, 2005).

## 2.2 POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO

UGELSTAD *et al.* (1973) foram os primeiros a demonstrar que, quando o tamanho das gotas é suficientemente pequeno, a nucleação das gotas pode representar uma parte importante das partículas de polímeros formadas na polimerização em emulsão. UGELSTAD *et al.* (1973) perceberam que a adição de um álcool de cadeia longa (álcool cetílico) promovia uma maior estabilidade da emulsão, quando baixas concentrações de surfactante eram usadas, e levava à formação de fração adicional das partículas poliméricas. DAVIES & SMITH (1976) observaram posteriormente que o hexadecano aumentava a estabilidade de emulsões de petróleo leve, benzeno e hexano, e decidiram usá-lo para estabilizar miniemulsões de monômero. Eles perceberam que não obtinham a mesma miniemulsão obtida com os alcoóis de cadeia longa; por isso, decidiram usar um equipamento que promovesse uma homogeneização mais eficiente do processo, como o homogeneizador de alta pressão Manton-Gaulin. A miniemulsão assim obtida era extremamente estável.

Quando uma emulsão óleo/água é criada pela agitação mecânica num fluido que contém surfactante, uma distribuição de tamanhos de gotas se forma. Mesmo que o surfactante promova a estabilidade coloidal, o fato das gotas apresentarem tamanhos diferentes resulta em pressões de Laplace diferentes, aumentando à medida que o tamanho diminui (ANTONIETTI *et al.*, 2002). Dessa forma, as gotas não estão estabilizadas contra a degradação difusional e as gotas menores tendem a desaparecer, aumentando o tamanho médio de gotas. Esse fenômeno pode ser explicado se for considerado que a atividade do composto em uma fase depende também da energia acumulada na interface. Quanto menor a gota e maior a tensão interfacial, maior a atividade dos compostos dispersos e maior a tendência de formação de gotas maiores, que levam à redução do conteúdo total de energia acumulada no sistema. DAVIS *et al.* (1981) descreveram que a adição de um material não volátil à uma solução reduz a fugacidade do material mais volátil, como definido pela lei de Raoult. No caso das dispersões óleo/água, a concentração do coestabilizante, que não se dissolve na água, aumenta nas gotas menores, à medida que a transferência de massa do monômero acontece. Dessa forma, a concentração será maior nas gotas menores, reduzindo osmoticamente a fugacidade em relação às gotas maiores, até que se alcance o equilíbrio.



A nucleação das gotas gera um mecanismo de polimerização diferente e diferentes características do látex final. De acordo com a cinética clássica de Smith-Ewart, a polimerização resultante da nucleação exclusiva das gotas não possui o Intervalo II (caracterizado pela taxa de reação constante, promovida pelo fim da nucleação das micelas e transporte de monômero para as partículas) (SCHORK *et al.*, 1999). Dessa forma, não existe dependência com o transporte do monômero pela fase aquosa, o que limita a taxa de reação em algumas polimerizações em macroemulsão.

### 2.2.1 Preparo da Miniemulsão

Uma típica formulação para o preparo da miniemulsão inclui água, monômero(s), um coestabilizante, surfactante e um iniciador. Os coestabilizantes agem como agentes de pressão osmótica, sendo hexadecano e álcool cetílico os coestabilizantes mais citados na literatura (ASUA, 2002). Os iniciadores podem ser solúveis na fase aquosa ou na fase orgânica (KERMABON-AVON *et al.*, 2009).

O método de preparação da miniemulsão consiste na dissolução do coestabilizante no(s) monômero(s) e a dissolução do surfactante na água, seguido da mistura dessas soluções sob agitação. No caso do iniciador ser solúvel na fase orgânica, ele deve ser adicionado ao monômero. Quando o coestabilizante é um álcool de cadeia longa, recomenda-se que o iniciador seja solubilizado na fase aquosa. Após essas etapas, um processo de homogeneização deve ser empregado para formar a miniemulsão (ASUA, 2002; KERMABON-AVON *et al.*, 2009). Uma grande variedade de equipamentos está disponível comercialmente para esse fim, destacando-se os rotores, sonicadores e os homogeneizadores de alta pressão.

Os sistemas que utilizam rotores, como o ultra-turrax e o omni mixer, dependem da turbulência para produção da emulsão. Esse equipamento apresenta uma cabeça de agitação de aproximadamente 5,5 cm e é operado numa rotação acima de 3000 rpm. Com a rotação das pás, um vácuo relativo é criado, puxando o líquido para dentro da cabeça de agitação. O líquido é então conduzido para a periferia da cabeça pela força centrífuga, onde é submetido à ação de altas taxas de cisalhamento no espaço entre as extremidades das lâminas e as aberturas do estator (LOPEZ *et al.*, 2008). Entretanto, a energia transferida por essa técnica não é suficiente para obter gotas nanométricas e

homogeneamente distribuídas (ABISMAIL *et al.*, 1999). Além disso, o escalonamento do processo é complexo por causa do excessivo consumo de energia e complexidade dos sistemas mecânicos móveis.

Os sonicadores produzem ondas de ultrassom que causam a oscilação das moléculas, à medida que as ondas se propagam. De acordo com ASUA (2002), durante o ciclo de compressão a distância entre as moléculas diminui, enquanto durante o ciclo de rarefação a distância aumenta. A rarefação é equivalente a uma pressão negativa, que pode formar vácuo, uma cavidade ou aumentar o tamanho de uma fase. No ciclo de compressão seguinte, ocorre uma forte contração e a onda de choque, causada pelo colapso do volume, causa a quebra das gotas de monômero ao redor. Para ANTONIETTI *et al.* (2002), existem muitos mecanismos para explicar a formação e rompimento das gotas sob influência das ondas longitudinais. Uma delas é a formação de gotas a partir da oscilação da interface líquido-líquido. ANTONIETTI *et al.* (2002) também citam a importância da onda de choque provocada pelo desaparecimento da cavidade (cavitação) para a formação das gotas; entretanto, enfatizam que a cadeia de fenômenos que leva ao rompimento das gotas não é totalmente compreendido. Um problema associado ao uso de sonicadores é a pequena região de fluido ao redor da sonda que é afetada pelas ondas de ultrassom. Dessa forma, para quebrar as gotas é necessário que as mesmas passem por essa região (LOPEZ *et al.*, 2008). Esse processo faz com que as características da miniemulsão dependam do tempo de sonicação. Além disso, como no caso anterior, o escalonamento do processo é complexo, por causa da complexidade dos sistemas mecânicos móveis e da área de exposição requerida, quando se produzem grandes volumes. Isso torna esses equipamentos muito dispendiosos.

Homogeneizadores de alta pressão são usados nas indústrias químicas, farmacêuticas e alimentícias para formação de emulsões com gotas nanométricas e distribuição estreita. Os homogeneizadores de alta pressão mais comumente empregados são os microfluidizadores e o Manton-Gaulin. Nesses equipamentos, pré-emulsões são bombeadas e passam por uma fenda estreita, onde a velocidade do escoamento aumenta drasticamente. A largura da fenda pode ser controlada pela pressão aplicada a um mecanismo móvel. O mecanismo de quebra das gotas ainda não está totalmente compreendido, pois a quebra de gotas microscópicas (5-10 $\mu$ m) em um fluxo de alta velocidade (aproximadamente 100 m/s) é extremamente difícil de investigar experimentalmente (KULENKO *et al.*, 2009). Dessa forma, muitas teorias são

levantadas sobre a natureza da força dominante do processo, como a quebra devida ao gradiente de velocidade na fenda ou devida ao impacto do jato na parede do homogeneizador, dentre outras. Para ASUA (2002), a homogeneização deve-se principalmente às forças extensionais (cisalhamento), com alguma contribuição da cavitação e das forças de impacto. Quando a queda de pressão é grande o suficiente, a pressão de vapor do líquido pode exceder a pressão local, causando a formação de bolhas de vapor (ou seja, cavidades no líquido). Quando essas bolhas implodem, ondas de choque são geradas no líquido e provocam a quebra das gotas dispersas. Essa técnica é muito simples de escalonar e, por isso mesmo, é usada na indústria de processos há mais de um século para a homogeneização de dispersões. Os principais fatores limitantes da técnica estão associados aos riscos operacionais (por causa das pressões elevadas) e a problemas de entupimento das fendas que geram as partículas.

## **2.2.2 Efeito das Variáveis de Preparo**

Na miniemulsão, o número de gotas está correlacionado diretamente com a cinética da reação, pois, quanto maior o número de gotas, mais sítios reacionais estarão presentes no meio. Dessa forma, variáveis de preparo, como a concentração de surfactante e a pressão aplicada no homogeneizador, influenciam diretamente o processo de polimerização, pois para uma mesma fração orgânica quanto menor o diâmetro médio das gotas maior o número total de gotas. Por isso, nessa seção serão abordadas algumas variáveis importantes para o preparo da miniemulsão.

### **2.2.2.1 Sistema de Homogeneização**

Como foi apresentado na seção anterior, homogeneizadores de alta pressão, sonicadores e rotores são os equipamentos mais utilizados para produção de uma miniemulsão. A escolha do equipamento tem grande importância, pois afeta fortemente o tamanho e número de gotas obtido e, conseqüentemente, a cinética da reação. Por não apresentarem uma homogeneização muito eficiente, os sistemas com rotores não serão comentados no presente trabalho (LÓPEZ *et al.*, 2008).

O processo de emulsificação consiste basicamente de duas etapas. Primeiramente, ocorre a deformação e a ruptura das gotas, aumentando a área específica da miniemulsão. Depois, a estabilização da nova interface deve ser promovida pelo surfactante; caso contrário, a gota voltará a coalescer (BRÖSEL *et al.*, 1999).

LÓPEZ *et al.* (2008) compararam os três equipamentos comumente usados para a preparação de miniemulsão poliméricas e estudaram a influência da concentração de surfactante, da viscosidade da fase orgânica, das condições de homogeneização e do tipo de resina sobre a estabilidade e propriedades da emulsão obtida. LÓPEZ *et al.* (2008) concluíram que o homogeneizador de alta pressão é o equipamento com melhor eficiência dentre os três. Apesar do sonicador também poder apresentar bons resultados, a limitação da pequena região afetada pelas ondas de ultrassom dificulta sua aplicação em grande escala. Os resultados de LÓPEZ *et al.* (2008) concordaram com os apresentados por TANG *et al.* (1991), em que minimeulsões de estireno com hexadecano foram preparadas com os três equipamentos. As partículas finais apresentaram a seguinte ordem crescente de tamanhos: partículas obtidas pelo microfluidizador, partículas obtidas pelo sonicador e partículas obtidas pelo omni mixer. Quando os mesmos testes foram realizados para o estireno com álcool cetílico, o tamanho das partículas finais não apresentou diferença significativa para os diferentes equipamentos. Esse fenômeno sugere que o álcool cetílico não estabiliza as gotas pequenas formadas no microfluidizador. Dessa forma, para reações com álcool cetílico, o equipamento utilizado no preparo da minimeulsão não influencia a cinética de polimerização significativamente.

Os homogeneizadores de alta pressão apresentam duas variáveis importantes para o preparo da miniemulsão: a pressão aplicada e o número de ciclos de homogeneização. MANEA *et al.* (2008) observaram que, para uma baixa concentração de surfactante, o número de ciclos e a pressão do homogeneizador de alta pressão não influenciam significativamente o tamanho final de gotas. Devido à pequena concentração de surfactante, a quebra das gotas obtida no primeiro ciclo é suficiente para formar área interfacial capaz de adsorver o surfactante, impossibilitando a estabilização das novas superfícies. Dessa forma, essas variáveis só têm importância quando maiores concentrações de surfactante estiverem disponíveis. LÓPEZ *et al.* (2008) confirmaram esses resultados.

Nos sonicadores, a amplitude (ou potência aplicada) e o tempo de sonicação influenciam significativamente o tamanho de gotas. Vários trabalhos apresentados na literatura demonstraram que o aumento no tempo de sonicação provoca a diminuição do tamanho de gotas (LÓPEZ *et al.* 2008; KERMABON-AVON *et al.*, 2009; BLYTHE *et al.*, 1999; LANDFESTER *et al.*, 1999; do AMARAL *et al.*, 2004a). Esse efeito é explicado pela limitação da pequena região afetada pelas ondas de ultrassom, sendo necessário mais tempo para que todo o fluido passe pela região onde ocorre a quebra das gotas. O aumento da amplitude de onda aplicada promove maior quebra das gotas devido à maior quantidade de energia fornecida por unidade de volume (KERMABON-AVON *et al.*, 2009).

#### **2.2.2.2 Coestabilizante**

O termo coestabilizante tem sido utilizado para retratar os componentes adicionados à formulação da miniemulsão com o intuito de estabilizar as gotas contra degradação difusional, como o hexadecano e o álcool cetílico. Entretanto, o termo co-surfactante vem sendo usado de forma equivocada, referindo-se aos coestabilizantes de forma geral. Os co-surfactantes empregados no preparo da miniemulsão trabalham juntamente com os surfactantes, de forma a diminuir a tensão interfacial. Dessa forma, apenas os compostos com atividade superficial devem ser identificados como co-surfactantes, constituindo apenas um dos tipos de coestabilizantes (LANDFESTER *et al.*, 1999).

Termodinamicamente, a miniemulsão é instável devido à energia requerida para manter a grande área específica das gotas. A estabilidade das gotas apresenta um papel preponderante na preparação e polimerização em miniemulsão. Normalmente, gotas nanométricas não são suficientemente estáveis para existir durante períodos de tempo superiores a 24h, devido ao efeito Ostwald ripening ou de degradação difusional (FONTENOT *et al.*, 1993a). Ostwald ripening é o fenômeno em que ocorre o crescimento das gotas maiores (com menor potencial químico) devido à difusão das moléculas das gotas menores (com maior potencial químico) para as maiores (TAYLER, 1998). Dessa forma, a adição de um coestabilizante é necessária para manter

a estabilidade (estabilidade essa que deve ser entendida quase sempre em termos cinéticos, por mudar pouco no tempo de interesse).

Como mencionado anteriormente, a presença do coestabilizante nas nanogotas diminui significativamente a degradação difusional, criando uma pressão osmótica que contrapõe a pressão de Laplace nas gotas menores (ANTONIETTE *et al.*, 2002). Em alguns casos, o coestabilizante, que também possui um potencial químico elevado em gotas muito pequenas, pode difundir para uma gota maior. Dessa forma, quanto maior a hidrofobicidade desse componente, mais estável será a emulsão, porque mais difícil será a sua difusão através da água (ANTONIETTI *et al.*, 2002). MILLER *et al.* (1994) observaram que, para uma mesma concentração de coestabilizante, o hexadecano promoveu uma maior estabilidade, quando comparado ao álcool cetílico, devido à sua maior hidrofobicidade. É importante ressaltar que o coestabilizante deve apresentar baixa massa molar, para que a razão entre o número de moles de coestabilizante e o número de moles de monômero seja alta, aumentando a pressão osmótica (SCHORK *et al.*, 2005).

Segundo ASUA (2002), quando pequena quantidade de coestabilizantes é usada (na faixa de 2-4% em relação à massa do monômero), espera-se que a estabilidade da gota aumente significativamente. Entretanto, concentrações mais elevadas não acrescentam grandes benefícios. FONTENOT e SHORK (1993a) observaram que o tamanho de gota diminui com o aumento da concentração de coestabilizante até a concentração de 3%, quando o tamanho se estabiliza. FONTENOT e SHORK (1993a) também observaram que quantidades maiores de coestabilizantes aumentaram a estabilidade, quando o hexadecano foi usado como coestabilizante na formulação de uma miniemulsão de metacrilato de metila, estireno ou acetato de vinila. MILLER *et al.* (1994) encontraram resultados semelhantes, quando prepararam uma miniemulsão de tolueno, usando álcool cetílico como coestabilizante.

Os coestabilizantes também afetam a cinética da reação, podendo influenciar o processo de duas formas: estabilizando gotas menores, permitindo que o sistema apresente um maior número de gotas (sítios reacionais); ou formando uma película interfacial complexa, que dificulta a nucleação. O segundo caso ocorre apenas quando co-surfactantes, como o álcool cetílico, que apresentam caráter anfifílico, são usados. Esses materiais, por apresentarem atividade superficial, encontram-se em parte na interface que se forma entre a gota e a fase aquosa, que por sua vez gera uma estrutura

ordenada na interface, formando uma barreira contra coalescência e a transferência de massa, o que dificulta a nucleação (ANTONIETTI *et al.*, 2002; SCHORK *et al.*, 2005, CHOI *et al.*, 1985). Outra possível explicação para a diminuição da taxa de nucleação é a redução da concentração de monômero presente na fase aquosa devido à presença do álcool cetílico. Isso dificulta o crescimento dos radicais na fase aquosa e, conseqüentemente, diminui a formação de radicais com hidrofobicidade suficiente para entrar nas gotas ou partículas. Dessa forma, as reações de polimerização em miniemulsão que utilizam coestabilizantes com propriedades semelhantes às do álcool cetílico apresentam um período de nucleação extenso, demorando a alcançar a taxa reacional máxima (ASUA, 2002).

A adição de poliestireno na miniemulsão de estireno preparada com álcool cetílico como coestabilizante levou a uma redução no tamanho das gotas, juntamente com um aumento na taxa reacional, quando comparada a um sistema similar sem a adição do polímero. Esse fenômeno foi chamado de ‘aumento de nucleação da gota’ (originalmente em inglês ‘enhanced droplet nucleation’) (MILLER *et al.*, 1995). BECHTHOLD e LANDFESTER (2000) encontraram um resultado diferente, quando poliestireno foi adicionado à miniemulsão de estireno preparada com hexadecano como coestabilizante. Foi observado que a taxa de reação no início da batelada, realizada sem adição de polímero, era maior que nas reações com 2 e 10% (m/m) de poliestireno, apesar dos sistemas apresentarem tamanho de partícula e distribuição de tamanhos de partícula similares.

### 2.2.2.3 Surfactante

Existem dois processos básicos que podem desestabilizar a miniemulsão: a degradação difusional (ou efeito Ostwald ripening) e a coalescência das gotas por colisão. A coalescência pode ser impedida pela adição de surfactantes iônicos, que estabilizam a emulsão por meio da repulsão eletrostática, ou pela adição de surfactantes não-iônicos, que promovem a proteção por impedimento estérico, sendo também possível que ocorram os dois efeitos simultaneamente.

Os surfactantes podem ser aniônicos, catiônicos ou não iônicos, podendo ser reativos ou não. Para poderem ser aplicados no preparo da miniemulsão, surfactantes

devem apresentar as seguintes características fundamentais: (i) estrutura polar e um grupo apolar, ou seja, caráter anfifílico; (ii) solubilidade preferencial na fase aquosa (nos casos da emulsão do tipo O/W); (iii) adsorver fortemente na superfície das gotas, não se deslocando facilmente quando as gotas colidirem; (iv) reduzir a tensão interfacial para pelo menos  $5 \times 10^{-3}$  N/m; (v) conceder um potencial eletrocinético à gota; (vi) apresentar baixo custo, atoxicidade e segurança de manipulação (ASUA, 2002).

Na miniemulsão, a concentração de surfactante utilizada nas receitas típicas está sempre acima da concentração micelar crítica (CMC) no início do processo de dispersão, embora abaixo da CMC após a formação das nanogotas dispersas. Dessa forma, poderia ser esperado que a curva que relaciona o número de partículas com a concentração de surfactante fosse linear, semelhante à da macroemulsão. Entretanto, a existência de micelas não é uma função somente da concentração de surfactante, mas também do tamanho de gota. As micelas aparecem apenas se a área específica de surfactante livre (ou seja, em excesso) for maior que a área específica total das gotas (FONTENOT *et al.*, 1993b). Como a área interfacial é excessiva, a interface não se encontra necessariamente saturada com surfactante.

A concentração de surfactante influencia o tamanho de gota, pois uma maior concentração de surfactante é capaz de estabilizar uma maior área interfacial e gotas de tamanhos menores. De acordo com ANTONIETTI *et al.* (2002), para uma mesma fração orgânica, as gotas de tamanho menor necessitam de uma cobertura interfacial mais densa de surfactante. Esse efeito se deve a uma maior densidade numérica de partículas, uma menor distância entre as superfícies e uma maior mobilidade relativa das gotas menores. FONTENOT e SCHORK (1993b) observaram o mesmo fenômeno quando prepararam miniemulsões com fração orgânica de 30% (m/m), usando MMA como monômero e lauril sulfato de sódio como surfactante. Dessa forma, a concentração de surfactante pode influenciar a taxa reacional (para uma mesma formulação, variando apenas a concentração de surfactante), devido ao maior número de gotas estabilizadas e, conseqüentemente, maior número de sítios reacionais.

FONTENOT e SCHORK (1993b) também realizaram reações com a mesma receita básica, variando apenas a concentração de surfactante, e observaram que as curvas de conversão com o tempo foram diferentes, sendo que os experimentos realizados com maior concentração de surfactante apresentaram maior taxa reacional. BECHTHOLD e LANDFESTER (2000) observaram o mesmo efeito na polimerização



em miniemulsão de estireno, em que acompanharam a taxa reacional por meio de calorimetria, justificando o aumento na taxa reacional ao aumento no número de partículas.

#### 2.2.2.4 Fração Orgânica

Um fator importante para a aplicação de processos de polimerização heterogênea na indústria é a possibilidade de produzir dispersões com elevadas frações orgânicas (do termo em inglês '*high solids content*'), aumentando a produtividade do reator e aumentando a eficiência do transporte (GUYOT *et al.*, 2002). Dessa forma, é importante estudar o efeito do aumento da fração orgânica na estabilidade e no tamanho das gotas da miniemulsão.

LÓPEZ *et al.* (2008) estudaram várias variáveis de preparo de miniemulsão utilizando um homogeneizador de alta pressão, incluindo a fração orgânica. LÓPEZ *et al.* (2008) observaram que, para uma maior fração orgânica, mantendo a mesma proporção de surfactante em relação à fração orgânica, o tamanho médio das gotas e a viscosidade do látex aumentaram. Os autores afirmaram ainda que o aumento da fração orgânica aumenta a probabilidade de coalescência, devido à maior taxa de colisão, levando a gotas maiores. Dessa forma, para alcançar menores tamanhos de gota, uma maior concentração relativa de surfactante deve ser empregada, protegendo mais eficientemente as gotas contra a coalescência.

ARBINA *et al.* (1992) estudaram a polimerização em miniemulsão com elevada fração orgânica. Eles observaram que, acima do limite de 60% (m/m) de fração orgânica, tanto a viscosidade quanto a desestabilização, por formação de coágulos, aumentaram significativamente. Do AMARAL *et al.* (2004b) aplicaram diferentes tipos de surfactantes e iniciadores na obtenção de miniemulsão com elevado valor fração orgânica. Os autores demonstraram a possibilidade de produção de latexes estáveis com 50% de fração orgânica e partículas com tamanho médio na faixa de 200 a 700 nm com distribuição de tamanhos de partícula estreita. LEIZA *et al.* (1997) apresentaram uma abordagem para o preparo de látex com alto teor de sólidos baseada na polimerização em miniemulsão em duas fase. A primeira fase apresenta médio teor de sólido e é

empregado como semente para a segunda etapa. Na segunda etapa o teor de sólido é aumentado até 60-70% w/w utilizando baixas concentrações de surfactante.

A polimerização da miniemulsão com elevada fração orgânica deve ser realizada preferencialmente em batelada alimentada, pois a grande quantidade de monômero e de sítios reacionais promoveria a geração de muito calor, podendo ocorrer a perda de controle da reação (WANG *et al.*, 2004). Essa estratégia pode ser muito interessante para o controle do processo e o aumento do teor de sólidos, com a produção de resinas com distribuição bimodal de tamanhos.

### 2.2.2.5 Iniciador

Os iniciadores podem ser solúveis na fase aquosa ou na fase orgânica (ou seja, no monômero). Os iniciadores solúveis na fase orgânica são mais utilizados com os monômeros que apresentam alta solubilidade ou com monômeros muito insolúveis na fase aquosa. No caso dos monômeros com alta solubilidade, o uso desses iniciadores tem como objetivo diminuir a nucleação homogênea. Para os monômeros insolúveis, esse tipo de iniciador é preferível, pois a concentração de monômero na água não é suficientemente grande para criar oligorrádicaís a partir da decomposição do iniciador solúvel na fase aquosa (ANTONIETTI *et al.*, 2002).

Para os iniciadores que são solúveis na fase aquosa, a formação de radicais ocorre na água, da mesma forma como acontece na polimerização em macroemulsão (ou emulsão convencional). BECHTHOLD e LANDFESTER (2000) acompanharam a reação de polimerização em miniemulsão do estireno com um calorímetro. O hexadecano foi utilizado como coestabilizante e o persulfato de potássio como iniciador. Os resultados demonstraram que a concentração de iniciador não provocou variação significativa no número de partículas; porém, demonstrou que existe uma relação da concentração de iniciador com o tempo de nucleação. Outro ponto importante a ser ressaltado é a intensidade do efeito gel. Quando a concentração de iniciador aumenta, o efeito gel ocorre mais cedo e com maior intensidade. Esse efeito é justificado pela maior quantidade de radicais que pode entrar na partícula, de maneira que a taxa de terminação precisa ser maior para manter o número médio de radicais por partícula

baixa ou igual a 0,5 (valor típico de uma polimerização em emulsão). Dessa forma, a limitação difusional torna-se importante mais cedo.

FONTENOT e SCHORK (1993b) realizaram estudo semelhante com o metacrilato de metila (MMA). O persulfato de potássio e o hexadecano também foram utilizados. Ao contrário dos resultados reportados por BECHTHOLD e LANDFESTER (2000), os resultados apontaram o aumento do número de partículas com o aumento na concentração de iniciador. Da mesma forma, DELGADO *et al.* (1990) observaram o crescimento do número de partículas com o aumento na concentração de iniciador, quando realizaram reações de copolimerização em miniemulsão de acetato de vinila e acrilato de butila, usando hexadecano como coestabilizante e persulfato de amônio como iniciador.

CHOI *et al.* (1985) compararam as polimerizações em miniemulsão do estireno iniciadas por um iniciador hidrossolúvel (persulfato de potássio) e por um iniciador solúvel na fase orgânica (2,2-azobis-(2-metil butironitrila)AMBN). O coestabilizante utilizado foi o álcool cetílico. Quando o persulfato de potássio foi utilizado como iniciador, tanto a taxa reacional como o número de partículas aumentaram com o aumento na concentração de iniciador. Como foi explicado anteriormente, quando coestabilizantes como o álcool cetílico são usados, a eficiência na nucleação diminui e o tempo de nucleação (Intervalo I) é maior. Dessa forma, esse crescimento era esperado. O comportamento cinético apresentado para as reações com AMBN foi semelhante ao das reações com persulfato, demonstrando que, para ocorrer a iniciação, é necessário que os radicais primários desorvam, para depois serem capturados pelas gotas e partículas. Entretanto, a dependência da taxa reacional e do número de partículas com a concentração de iniciador foi menor para o AMBN.

### **2.3 MODELAGEM DO PROCESSO**

Apesar da semelhança com a cinética de polimerização em macroemulsão, a cinética de polimerização em miniemulsão possui características que a diferenciam da reação clássica, como foi evidenciado nas seções anteriores. Dessa forma, modelos matemáticos que descrevam o processo de polimerização em miniemulsão precisaram ser desenvolvidos para melhor entender esse sistema.

CHAMBERLAIN *et al.* (1982) foram os primeiros a desenvolver um modelo para a polimerização em miniemulsão. O modelo foi desenvolvido para um sistema de polimerização de estireno em batelada. As gotas e as partículas foram consideradas monodispersas. CHEN *et al.* (1986) publicaram posteriormente um modelo de complexidade semelhante para descrever uma polimerização em um CSTR, com iniciador solúvel na fase orgânica. Esse modelo considera o sistema como uma combinação entre os mecanismos de polimerização em suspensão e em macroemulsão.

EL-AASSER e co-autores publicaram uma série de artigos abordando a modelagem da copolimerização em miniemulsão, particularmente em relação ao transporte de monômero (DELGADO *et al.*, 1988; RODRIGUEZ *et al.*, 1991; ASUA *et al.*, 1990). Esses autores descreveram o transporte de monômero em termos de coeficientes de transferência de massa e usaram como força motora o gradiente de concentração entre a concentração da fase num determinado instante e a concentração de equilíbrio, calculada a partir de equações de energia livre parcial molar. Dentre esses trabalhos, podem ser destacados os apresentados por DELGADO (1988) e RODRIGUEZ *et al.* (1991).

DELGADO (1988) estudou o transporte de monômero na copolimerização em miniemulsão do acetato de vinila e do acrilato de butila. No modelo desenvolvido, o autor considerou que a distribuição de tamanhos de gotas e de partículas era monodispersa, considerando que a gota poderia desaparecer por três mecanismos: a nucleação, a coalescência com outra gota e a coalescência com uma partícula. Ele considerou que a partição do monômero pode ser afetada pela presença do coestabilizante, sendo regulada por equações de transferência de massa.

RODRIGUEZ *et al.* (1991) publicaram um modelo de copolimerização semeada em batelada com iniciador solúvel na fase orgânica. Nesse modelo, a distribuição de tamanhos de gotas e partículas foi considerada monodispersa. Foi considerado ainda que a transferência de massa da gota para a partícula acontece tanto por difusão, através da fase aquosa, como por colisão. O fenômeno de absorção de radicais foi tratado como um processo difusional. Os autores concluíram que a reação de copolimerização do estireno e do metacrilato de metila não é controlada pela transferência de massa do monômero da gota para a partícula e que a transferência de massa por colisão é importante.

FONTENOT (1991) desenvolveu um modelo para simular a polimerização em miniemulsão e macroemulsão, bem como o intervalo operacional que separa esses processos. Grandes avanços nos estudos das teorias de nucleação foram obtidos nesse trabalho, com uso de teorias de repulsão eletrostática para calcular a eficiência de nucleação. Apesar de ser um modelo detalhado, ele apresenta algumas simplificações, como considerar as distribuições de tamanhos de gotas e partícula monodispersas. O sistema foi considerado isotérmico e considerava que somente radicais com grau de polimerização crítico ( $z_{crit}$ , MAXWELL *et al.*, 1991) poderiam nuclear uma partícula.

SAMER e SCHORK (1997) estenderam o modelo desenvolvido por FONTENOT (1991) para a polimerização em miniemulsão em reatores do tipo CSTR. Os resultados de simulação foram comparados a dados experimentais de polimerizações de MMA e apresentaram uma concordância parcial.

CUNNINGHAM e co-autores desenvolveram modelos para descrever a polimerização mediada por nitróxido em miniemulsão (MA *et al.*, 2003a; MA *et al.*, 2003b; MA *et al.*, 2003c). O primeiro modelo desenvolvido por esses autores para polimerização mediada por nitróxido em miniemulsão foi aplicado para descrever a polimerização do estireno iniciada por iniciadores do tipo alcóxiaminas (MA *et al.*, 2003a). Esse modelo incluía mecanismos para descrever as reações na fase aquosa e fase orgânica, a nucleação da partícula, a entrada e saída de radicais oligoméricos e a partição do nitróxido e do estireno entre a fase aquosa e orgânica. Os demais trabalhos apenas apresentam extensões do primeiro. Por exemplo, MA *et al.* (2003b) adaptaram o modelo para a reação iniciada pelo iniciador persulfato de potássio.

JUNG *et al.* (2013) desenvolveram um modelo matemático baseado no mecanismo cinético pseudo-bulk para o processo de polimerização em miniemulsão do estireno. De acordo com os autores a polimerização em macro/miniemulsão pode ser dividida nos regimes zero-um e pseudo-bulk, onde o limite entre um mecanismo e outro é o tamanho da partícula característico. Os autores empregaram o modelo para demonstrar o efeito do aumento do tamanho de partícula inicial sobre o número médio de radicais por partícula. De acordo com os autores, o aumento no diâmetro da partícula provoca a diminuição da taxa de dessorção de radicais e de terminação radicalar, promovendo o aumento do número médio de radicais por partícula. O modelo foi desenvolvido a partir de modelos matemáticos aplicados à macroemulsão e era capaz de simular a conversão, massa molar média, distribuição de massa molar e distribuição de

partícula. A distribuição de tamanho de partícula era obtido aplicando o índice de polidispersão sobre o tamanho médio de partícula. Esse índice era calculado dividindo o segundo momento pelo primeiro momento estatístico. Os resultados de conversão foram pouco consistentes, apresentando diferenças significativas entre os resultados de simulação e o experimental. Os resultados de distribuição de massa molar foram consistentes, apesar da distribuição experimental ser mais larga que a simulada.

COSTA *et al.* (2013) desenvolveram um modelo matemático para a polimerização em miniemulsão com iniciador solúvel na fração orgânica. De acordo com os autores, os resultados de simulação e experimentais mostram que a evolução de conversão ao longo da reação varia com o diâmetro da partícula e que as reações se tornam mais lentas quando o tamanho da partícula empregado é aumentado. Para cada condição experimental, um diâmetro limite era obtido, acima do qual a cinética da reação não mais se altera com o diâmetro. De acordo com os autores, esses resultados são explicados em termos da compartimentação dos radicais em crescimento durante as polimerizações em miniemulsão, onde a partir de um diâmetro limite o comportamento cinético torna-se semelhante ao comportamento cinético das reações em massa.

Dos modelos discutidos até aqui apenas o trabalho de JUNG *et al.* (2013) apresentou informação sobre a distribuição de tamanhos de gota inicial ou distribuição de tamanhos de partículas, porém sem aplicar balanço de massa entre os diferentes tamanhos de partículas para determinar a distribuição de tamanhos. O primeiro trabalho da literatura que desenvolveu um modelo matemático para a polimerização em miniemulsão que considera a distribuição de tamanhos de gotas e a distribuição de tamanhos de partículas onde a dinâmica de transferência de massa no decorrer da reação foi empregada para determinação da distribuição dos tamanhos de partícula ao longo da reação foi escrito por SOOD *et al.* (2004a,b). O modelo foi desenvolvido baseado numa estrutura de balanço populacional, que incorpora a distribuição de tamanhos de partículas e a distribuição dos tamanhos de gotas e prevê a distribuição completa de tamanhos de partícula. A distribuição inicial de tamanhos de gotas é considerada como uma distribuição log-normal, definida pela média e desvio padrão pré-definidos e discretizada em termos de cinco classes. SOOD *et al.* (2004b) propuseram o método dos resíduos ponderados como método de resolução do balanço populacional e validaram o modelo com dados experimentais da polimerização de estireno em miniemulsão obtidos da literatura, em que o hexadecanol foi utilizado como coestabilizante e o persulfato de

sódio foi usado como iniciador. Obviamente, a condição inicial proposta não encontra suporte teórico algum e deveria estar relacionada à operação do sistema de homogeneização.

Alguns aspectos da modelagem da polimerização em miniemulsão apresentam particularidades que serão retratadas, individualmente, nas seções a seguir.

### 2.3.1 Nucleação

A teoria de nucleação aplicada à polimerização em miniemulsão tem como base as teorias desenvolvidas para a polimerização em macroemulsão. Entretanto, esses dois sistemas se diferenciam principalmente pelo local onde a reação ocorre; ou seja, onde a nucleação é predominante. Na polimerização em macroemulsão, as gotas apresentam tamanho entre 1-10  $\mu\text{m}$  e o diâmetro das micelas encontra-se na faixa de 10-20 nm (ASUA, 2002). Dessa forma, a área interfacial total das micelas é algumas ordens de grandeza superior à área das gotas; conseqüentemente, a probabilidade da nucleação das micelas também é muito superior à probabilidade de nucleação das gotas.

Na polimerização em miniemulsão, as gotas têm tamanhos nanométricos, na faixa de 50-500 nm, apresentando elevada área interfacial total. Se a miniemulsão é bem feita, a homogeneização produz uma miniemulsão bem homogênea e a concentração de surfactante na fase aquosa não se encontra acima da concentração micelar crítica. Como explicado anteriormente, a área interfacial total das gotas utiliza o surfactante disponível no meio para estabilizar o látex, pois a miniemulsão encontra-se em um estado conhecido como de ‘estabilidade crítica’, em que o surfactante é usado da forma mais eficiente possível, apresentando-se dessa forma com concentração de surfactante abaixo da CMC (ANTONIETTE *et al.*, 2002).

O fenômeno de entrada de radical tem sido tratado de três formas distintas: como um processo colisional, um processo difusional ou um processo coloidal (RODRIGUEZ *et al.*, 1991). O processo colisional admite que a taxa de entrada de radicais na partícula é determinada pela frequência de colisão entre a partícula e o radical, sendo diretamente proporcional à área interfacial da partícula (SOOD *et al.*, 2004b). No processo difusional, a taxa de entrada de radicais na partícula é controlada pela difusão do radical na fase aquosa, sendo proporcional ao tamanho da gota (DELGADO, 1988). O processo

coloidal, proposto por YELISEEVA (1982), admite que o deslocamento da molécula de surfactante da partícula determina a taxa de entrada de radicais, implicando na dependência da taxa de entrada com a cobertura da superfície da partícula por surfactante. Entretanto, numa polimerização em emulsão de estireno, a cobertura da superfície foi variada de 25 a 100% e os resultados não demonstraram nenhuma mudança significativa na taxa de nucleação (MAXWELL *et al.*, 1991). Dessa forma, o modelo coloidal parece que pode ser descartado.

Quando os mecanismos de nucleação aplicados são difusionais e colisionais, a expressão usada para calcular a taxa de entrada tem a forma genérica:

$$\rho = k_{en,j} N_j [R]_{aq} \quad (2.1)$$

onde,  $k_{en,j}$  é o coeficiente de absorção de radicais pela entidade  $j$ ,  $N_j$  é o número de entidades que capturam radicais ( $j = d$  para gotas e  $j = p$  para partículas) e  $[R]_{aq}$  é a concentração de radicais na fase aquosa. O coeficiente de absorção  $k_{en,j}$  diferencia os dois mecanismos de absorção de radicais. As Equação (2.2) e (2.3) representam o coeficiente  $k_{en}$  para os mecanismos difusional e colisional, respectivamente.

$$k_{en,j} = 4\pi D_W r_j \quad (2.2)$$

$$k_{en,j} = 4\pi D_W r_j^2 k_c \quad (2.3)$$

onde  $D_W$  é um coeficiente característico de difusão do radical na fase aquosa,  $k_c$  é a constante de transferência de massa de captura de radical e  $r_j$  é o raio da entidade  $j$ .

MAXWELL *et al.* (1991) sugeriram que a taxa de entrada de radicais é determinada pelo processo de propagação do radical na fase aquosa, até que se alcance um grau de polimerização crítico “ $z_{crit}$ ”, que torna a superfície do radical oligomérico ativa. Admite-se, então, que esses radicais com superfícies ativas entram irreversivelmente na gota (ou partícula) sem reagir mais na fase aquosa. MAXWELL *et al.* (1991) propuseram para os radicais terminados com o grupo  $SO_4^-$  o valor mínimo para possuir atividade superficial, que é calculado de acordo com:

$$z_{crit} = 1 + \text{int} \frac{-23 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT \ln[M]_{aq,sat}} \quad (2.4)$$

De acordo com FONTENOT (1991), a teoria difusional é aplicável apenas a partículas grandes e sem carga. Dessa forma, foi proposto que dois fenômenos devem



ser considerados, para poder aplicar essa teoria para gotas pequenas e com carga: repulsão eletrostática e absorção reversível. Assim, o radical capturado deve propagar ou terminar antes de desorver, para ser considerado verdadeiramente capturado. Esses fenômenos foram incluídos na teoria difusional através do uso da eficiência de captura,  $F$ , expresso por:

$$\frac{1}{F} = \frac{D_w \Omega}{\bar{a} D_p} + W \quad (2.5)$$

onde  $D_p$  é o coeficiente difusional no interior da partícula,  $W$  é o fator de repulsão eletrostática,  $\bar{a}$  é o coeficiente de partição do radical entre a fase orgânica e aquosa, e  $\Omega$  é um termo que considera a probabilidade do radical propagar ou terminar na partícula ou desorver.

FONTENOT (1991) também admitiu que apenas radicais oligoméricos com tamanho crítico poderiam ser absorvidos, adicionando mais uma modificação na teoria do mecanismo difusional.

HERRERA-ORDÓÑEZ *et al.* (2000) utilizaram o mecanismo difusional para descrever a polimerização em macroemulsão de estireno. Os autores também modificaram as equações, adicionando a possibilidade de absorção reversível no termo de eficiência de captura e repulsão eletrostática nos coeficientes de captura. Ao contrário de FONTENOT (1991), os autores consideraram que os radicais de todos os tamanhos têm a capacidade de nuclear micelas e partículas; porém, a constante de desorção diminui, à medida que o grau de polimerização do radical aumenta e se aproxima do tamanho crítico.

### 2.3.2 Dessorção de Radicais

Como as partículas formadas na miniemulsão apresentam tamanho muito pequeno, na faixa de 50-500 nm, a possibilidade de um radical que apresente alguma solubilidade na fase aquosa desorver deve ser considerada, semelhante a polimerização em emulsão convencional. À medida que o tamanho de partícula aumenta, esse fenômeno torna-se menos significativo, pois um caminho mais longo deverá ser

percorrido pelo radical até a superfície da partícula, aumentando a probabilidade de ocorrer propagação ou terminação antes da dessorção.

A maioria dos trabalhos apresentados na literatura (SOOD *et al.*, 2004; FONTENOT, 1991; RODRIGUEZ *et al.*, 1991, DELGADO, 1988; BLYTHE 1998) admite que apenas o radical monomérico, obtido pela transferência de cadeia para o monômero, pode dessorver da partícula, pois apresenta maior hidrofiliçidade que os radicais oligoméricos. Os radicais obtidos pela transferência de cadeia para o agente de transferência são considerados iguais aos radicais monoméricos; ou seja, também podem ser dessorvidos. Esses trabalhos citam o trabalho desenvolvido por NOMURA (1982), que apresenta um estudo detalhado sobre o fenômeno de dessorção de radicais das partículas em sistemas de polimerização em emulsão.

### 2.3.3 Massa Molar Média

A modelagem das massas molares médias e das curvas de distribuições das massas molares de polímeros constitui tópico muito abordado e relevante da literatura de sistemas de polimerização, como pode ser observado no trabalho de PAPAVALIOU *et al.* (2002), sendo também amplamente estudado nos sistemas de polimerização em macroemulsão (ou emulsão convencional) (GAO *et al.*, 2002; SAYER *et al.*, 2001b). Entretanto, esse tema tem sido pouco abordado em sistemas de polimerização em miniemulsão, apresentando poucos trabalhos na literatura.

JUNG *et al.* (2011a) modelaram as massas molares médias e as distribuições de massa molar de polímeros obtidos num sistema de polimerização em miniemulsão adaptando as equações usualmente empregadas para a o sistema de polimerização em macroemulsão. Para isso, JUNG *et al.* (2011a) utilizaram as equações desenvolvidas para um sistema pseudo-bulk. A distribuição de massa molar média era obtida pela seguinte função:

$$IMWD = \exp\left(-\frac{K_{tM}[M] + K_t \bar{n} / NaV_p}{K_p[M]}\right) \quad (2.6)$$

onde: IMWD é a distribuição de massa molar instantânea;  $K_{tM}$  representa a constante de transferência de cadeia para o monômero;  $\bar{n}$  representa o número médio de radicais por

partícula e  $K_p$  representa a constante de propagação. Resultados consistentes para massa molar média e distribuição de massa molar média foram obtidos.

HAMZEHLU *et al.* (2013) desenvolveram um modelo matemático para simular o sistema de polimerização em miniemulsão de n-butil acrilato com um monómero solúvel em água (metacrilato de 2-hidroxietilo) com uma abordagem de Monte Carlo. De acordo com os autores, abordagens estocásticas, como a de Monte Carlo, podem ser usadas para estudar a cinéticas complexas e microestrutura do polímero. O modelo proposto foi usado no estudo do efeito do monómero solúvel em água na velocidade de polimerização e sobre a distribuição de massa molar do polímero. De acordo com os autores a adição do monómero solúvel em água retarda a polimerização, no entanto não teve efeito significativo sobre a massa molar do polímero produzido nas partículas; no entanto, aumentou a concentração de polímero solúvel em água e sua massa molar.

## **2.4 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO**

### **2.4.1 Histórico da Técnica**

No início do século XIX, para satisfazer uma curiosidade a respeito de qual cor dentro do espectro visível é responsável pelo calor do sol, Sir William Herschel realizou um experimento com um termômetro e um prisma de vidro para separar as cores da luz “branca” do sol. O termômetro foi posicionado na região de cada uma das cores, porém nenhuma variação na temperatura foi observada. Ao posicionar o termômetro abaixo da extremidade vermelha do espectro, a temperatura começou a subir. Aparentemente não havia energia presente além da luz vermelha, pois não era possível enxergar nenhuma luz. Dessa forma ele chamou essa região do espectro de infravermelho (IR), usando o prefixo latino que significa abaixo (BURNS *et al.*, 2001).

Devido à difícil medição, o espectro de IR permaneceu sem grandes estudos por muitos anos. Nesse período, o foco estava voltado para os trabalhos no espectro visível, onde as linhas e as bandas podiam ser vistas a olho nu e, conseqüentemente, eram mais fáceis de estudar. A invenção da chapa fotográfica facilitou o estudo do

espectro visível e também abriu a possibilidade de estudo do espectro da radiação ultravioleta (UV).

Um século mais tarde, por volta de 1900, W. W. Coblentz construiu um espectrômetro infravermelho com um prisma de sal-gema. O detector empregado foi uma termopilha sensível, que estava ligada a um galvanômetro de espelho. Entretanto, o processo de obtenção dos espectros era muito demorado, levando um dia inteiro ou mais para traçar um espectro completo, ponto por ponto. Coblentz teve a paciência para medir os espectros de várias centenas de compostos na região com comprimento de ondas entre 1 e 15  $\mu\text{m}$ . Ele descobriu que nenhum composto tinha o mesmo espectro do outro, mesmo quando estes possuem os mesmos elementos químicos (isômeros), indicando que esse espectro é como uma “impressão digital” capaz de identificar cada componente. (BURNS *et al.*, 2001).

Coblentz também notou certos padrões nos espectros. Compostos que têm grupos químicos similares apresentam bandas de absorção similares. Todos os alcoóis, por exemplo, têm uma absorção próxima em 2,7  $\mu\text{m}$ , assim como todos os fenóis, os ácidos carboxílicos e os demais compostos que têm grupos OH. Além disso, existem frequências características de outros grupos químicos, tais como anéis de benzeno, grupos metila, grupos carbonila, *etc.* Esta observação realizada por Coblentz abriu o caminho para os químicos obterem algumas informações sobre a estrutura de um composto, se o seu espectro pode ser medido.

A limitação para as décadas seguintes (após as descobertas de Coblentz) foi que poucos pesquisadores poderiam medir um espectro de IR, pois os primeiros instrumentos de IR comerciais tornaram-se disponíveis somente após a Segunda Guerra Mundial, meio século depois que Coblentz construiu o seu instrumento. A partir de então, o acesso a espectrômetros, capazes de gravar um espectro em cerca de 15 minutos, tornou-se muito mais amplo. Atualmente, um espectro na de IR pode ser obtido em menos de um segundo. Na década de 1940, avanços na instrumentação e a disponibilidade de instrumentos comerciais ajudaram a ampliar aplicação da espectroscopia de infravermelho nas indústrias químicas e de polímeros (WORKMAN *et al.*, 2008).

Apesar da região NIR (*near infrared*, infravermelho próximo) ter sido explorada por alguns espectroscopistas, a maioria deles a evitava, principalmente os que já se encontravam familiarizados com a região mid-IR. Na região do NIR, mais próximo

da região visível, a perda de resolução inicial era comum e havia uma abundância de sobreposições de picos, além de uma dramática perda de sensibilidade, quando comparada à região de mid-IR.

Em 1968, Ben-Gera e Norris foram os primeiros pesquisadores a usar múltiplos comprimentos de onda e análise de regressão multicomponente para calibração espectral. O objetivo foi aplicar essas técnicas para possibilitar a análise de produtos agrícolas por NIR. Devido ao sucesso das aplicações desenvolvidas por Norris e co-autores, a tecnologia NIR se estabeleceu e encontrou aplicações em diversas áreas. SIESLER *et al.* (2002) e BURNS *et al.* (2001) publicaram revisões sobre a aplicação da tecnologia NIR para a caracterização de produtos farmacêuticos, agrícolas, alimentícios, petroquímicos, *etc.* SANTOS *et al.* (2005) publicaram uma importante revisão da aplicação da espectroscopia de infravermelho próximo (NIRS) como uma ferramenta de monitoramento *in situ* e em linha em controle de processos de polimerização em solução, suspensão e emulsão.

Na década de 1980, os microprocessadores foram integrados ao projeto de vários instrumentos, proporcionando um sistema de aquisição e manipulação de dados muito mais sofisticado. Na área de tratamento de dados, houve um grande avanço com a aplicação de análises estatísticas multivariáveis, como regressão linear multivariável, mínimos quadrados parciais e análise do componentes principais (BURNS *et al.*, 2001). Dessa forma, modelos de calibração mais robustos, utilizando uma faixa mais ampla da região de infravermelho próximo, permitiram ampliar os horizontes de aplicação da espectroscopia de infravermelho próximo.

#### **2.4.2 Vantagens da Espectroscopia NIR na Análise de Processos**

A aplicação da espectroscopia NIR nos processos industriais apresenta uma série de vantagens sobre outras técnicas (SIESLER *et al.*, 2002):

1. É uma técnica não destrutiva;
2. Pode ser aplicada para análise remota, separando o analisador do ponto de medida com o uso de fibras ópticas (característica importante em processos com materiais tóxicos e perigosos);
3. Tem a capacidade de multiplexação;

4. A região de comprimento de onda pode ser facilmente ajustada às espessuras de amostras exigidas;
5. A análise de sistemas aquosos é fácil, quando comparada à espectroscopia MIR;
6. Essa técnica tem um bom-custo benefício.

Apesar dessas vantagens, a aceitação do uso da técnica de NIR para o monitoramento de processos é pequena e cresce lentamente. As justificativas para essa situação são diversas. Entre elas, pode ser destacada a dificuldade da calibração e da manutenção da calibração, pois mudanças no desempenho do espectrofotômetro podem ocorrer devido a um ambiente mecanicamente hostil, desenvolvimento de incrustações na sonda e a impossibilidade de estabelecer uma calibração usando um método de referência independente.

### 2.4.3 Métodos de Calibração Empregando Técnicas de Regressão

A natureza complexa dos espectros NIR foi e ainda é um dos principais motivos para a relativamente pequena utilização dessa técnica espectroscópica, uma vez que a interpretação qualitativa dos dados espectrais pode ser difícil. Por esta razão, a construção e a validação cuidadosa de modelos de calibração são de fundamental importância para o desenvolvimento e implementação de uma aplicação útil da tecnologia NIR. Portanto, a construção de modelos de calibração constitui uma questão muito importante para aqueles interessados no monitoramento e controle de processos químicos por intermédio de análises de NIRS. A calibração de modelos para aplicações na região NIR é geralmente feita com funções lineares da resposta obtida em comprimentos de onda específicos. Geralmente, modelos de regressão linear multivariada são aplicados na seguinte forma (GELADI *et al.*, 1986):

$$y = \mathbf{x}^T \mathbf{b} + e, \quad (2.7)$$

onde  $y$  é a resposta do processo (como a concentração de algum composto e o tamanho de partícula),  $\mathbf{x}$  é o vetor dos dados do espectro e  $e$  é o resíduo, que contém tanto os erros de calibração quanto os erros experimentais.

Um conjunto de dados obtidos experimentalmente para calibração pode ser representado pelo conjunto de pontos experimentais  $(y_i, x_{ij})$  com  $i = 1, \dots, n$ , sendo  $n$  o número de dados levantados. Com o modelo proposto e os dados experimentais

disponíveis para calibração, torna-se possível estimar o valor dos coeficientes de regressão  $\mathbf{b}$ , com auxílio de um método de regressão padrão, como a regressão linear múltipla (MLR), regressão de componentes principais (PCR) e a regressão de mínimos quadrados parciais (PLSR). Essas têm sido as principais técnicas aplicadas ao desenvolvimento de modelos de calibração para a espectroscopia NIR, como discutido nas próximas seções.

#### 2.4.3.1. Regressão Linear Múltipla (MLR)

A regressão linear múltipla utiliza informações de distintas regiões do espectro para obter um modelo que represente o comportamento de uma determinada propriedade da amostra. A regressão linear múltipla geralmente é empregada quando um conjunto particular de comprimentos de onda usado para a calibração do modelo quantitativo pode ser definido previamente. Por esta razão, MLR é empregado quando as modificações espectrais mais significativas estão concentradas em certas regiões estreitas do espectro, o que acontece mais frequentemente quando uma única resposta do processo (como, por exemplo, a concentração de monômero) pode ser medida como uma função de uma única perturbação (tempo da batelada, se é admitido que as demais condições iniciais do processo sejam mantidas constantes) (FARIA Jr, 2008).

A técnica de MLR pode ser proposta da seguinte forma:

$$y = a_1x_1(\lambda_1) + a_2x_2(\lambda_2) + \dots + a_nx_n(\lambda_n) + e \quad (2.8a)$$

ou

$$y = \sum_{i=1}^n a_i x_i(\lambda_i) + e \quad (2.8b)$$

ou ainda:

$$y = \mathbf{x}^T \mathbf{a} + e \quad (2.8c)$$

Nessas equações,  $y$  (variável dependente) representa o valor predito para a propriedade modelada;  $x_i(\lambda_i)$  (variável independente) é a absorvância no comprimento de onda  $\lambda_i$ ;  $a_i$  são os coeficientes obtidos da regressão pela minimização da soma dos desvios quadráticos entre os valores preditos e os valores reais;  $e$  é o erro associado com o modelo de MLR. Na Equação (2.8c)  $y$  é um escalar,  $\mathbf{a}$  é um vetor coluna e  $\mathbf{x}^T$  é um vetor linha.

A Equação (2.8) descreve as dependências múltiplas para apenas uma amostra. No caso de  $n$  amostras serem usadas, os  $y_i$  ( $i = 1 \dots n$ ) valores obtidos podem ser escritos como vetor coluna  $\mathbf{y}$ , enquanto os vetores  $\mathbf{x}_j$  formam as linhas da matriz  $\mathbf{X}$ .

$$\mathbf{y} = \mathbf{X}\mathbf{a} + \mathbf{e} \quad (2.9)$$

Quando o número de variáveis independentes é pequeno, a redundância é pouco significativa e a relação com as respostas (variáveis dependentes) é bem entendida, a regressão linear múltipla é uma boa técnica de regressão (BURNS *et al.*, 2001). Entretanto, por não ser capaz de lidar com as fortes correlações entre as absorções nos comprimentos de onda selecionadas para a calibração, os modelos de calibração têm capacidade preditiva comprometida por causa das informações redundantes. Dessa forma, a técnica MLR só deve ser empregada em amostras mais simples ou quando as modificações espectrais mais significantes estão concentradas em certas regiões estreitas do espectro. A solução de mínimos quadrados do problema proposto tem a forma:

$$\mathbf{a} = (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^T \mathbf{y} \quad (2.10)$$

#### **2.4.3.2 Análise dos Componentes Principais (PCA)/Regressão dos Componentes Principais (PCR)**

De acordo com a ASTM, a definição de análise dos componentes principais pode ser apresentada de forma mais completa e concisa como (BURNS *et al.*, 2001):

“Um procedimento matemático para a resolução de conjuntos de dados em componentes ortogonais, cuja combinação linear aproxime-se dos dados originais em qualquer grau de precisão desejado. Como os componentes sucessivos são calculados, cada componente tem a maior quantidade possível de variância residual no conjunto de dados. Em espectroscopia, os dados são geralmente espectros, e o número de componentes é menor ou igual ao número de variáveis ou o número de espectros.”

As análises realizadas pela espectroscopia NIR apresentam respostas em uma ampla faixa de comprimentos de ondas. Em muitos casos, os dados obtidos apresentam muita redundância, o que torna inviável o uso da técnica de MLR sem um tratamento



prévio dos dados. A técnica de PCA é uma ferramenta muito importante nesse tipo de situação, pois é capaz de eliminar os problemas de redundância e demonstrar quais informações são realmente relevantes.

Para realizar a análise de PCA, inicialmente é importante centralizar os dados, tanto das variáveis independentes ( $x_{ij}$ ) quanto da(s) variável(is) dependentes ( $y_i$ ). Para centralizar os valores de cada coluna, é necessário subtrair o valor médio da coluna em cada linha dessa coluna. Após centralizar, a matriz do produto cruzado da matriz das variáveis independentes (matriz de covariância  $\mathbf{C} = \mathbf{X} \cdot \mathbf{X}^T$ ) é calculada. Os vetores característicos ( $\mathbf{V}$ ) e os valores característicos ( $\tau$ ) da matriz de covariância são então calculados. Para calcular a matriz dos componentes principais ( $\mathbf{Z}$ ) de  $\mathbf{X}$ , a matriz das variáveis independentes ( $\mathbf{X}$ ), já centralizada, é multiplicada pela matriz transposta dos vetores característicos ( $\mathbf{V}^T$ ). Para cada coluna de  $\mathbf{V}$  (ou seja, cada vetor característico), cada linha de  $\mathbf{Z}$  representará os componentes principais de medida  $x_i^t$ . Em geral, os primeiros componentes principais já são capazes de representar a matriz dos dados medidos sem perda de informação (ADAMS, 2004).

Para ficar mais clara a maneira como é realizada a construção de um modelo de calibração com a técnica de PCA a partir dos dados de medidas de espectroscopia NIR, um exemplo genérico será apresentado a seguir. Sejam

$$\mathbf{w} = \begin{pmatrix} w_1 \\ w_2 \end{pmatrix} \quad \mathbf{R} = \begin{pmatrix} r_{11} & r_{12} & r_{13} & \dots & r_{1n} \\ r_{21} & r_{22} & r_{23} & \dots & r_{2n} \\ r_{31} & r_{32} & r_{33} & \dots & r_{3n} \end{pmatrix}$$

um vetor de respostas (como a concentração de monômero ou de polímero, analisadas com um método analítico externo) e uma matriz de medidas espectrais para diferentes comprimentos de onda.

O procedimento de construção de um modelo é realizado em duas etapas. A primeira etapa é a determinação dos valores e vetores característicos ( $\mathbf{V}$ ) (ou fatores) da matriz de covariância dos dados medidos ( $\mathbf{R} \cdot \mathbf{R}^T$ ) e da matriz dos componentes principais ( $\mathbf{Z} = \mathbf{V}^T \cdot \mathbf{R}$ ). A segunda etapa consiste em calcular o vetor dos coeficientes de regressão ( $\mathbf{p}$ ). Esse vetor pode ser obtido de acordo com a técnica de MLR, usando para isso os componentes principais na forma.

$$\mathbf{p} = (\mathbf{Z}^T \cdot \mathbf{Z})^{-1} \mathbf{Z}^T \mathbf{w} \quad (2.11)$$

em que

$$\mathbf{y} = \mathbf{Z} \cdot \mathbf{p} \quad (2.12)$$

onde  $\mathbf{y}$  contém os valores previstos pelo modelo construído a partir dos dados disponíveis em  $\mathbf{w}$  e  $\mathbf{R}$ . Como o modelo deve relacionar os dados de medida (espectros) com a propriedade do meio (como concentração e tamanho), o modelo é representado de acordo com a Equação (2.13).

$$\mathbf{y} = \mathbf{X} \cdot \mathbf{V} \cdot \mathbf{p} = \mathbf{X} \cdot \mathbf{V}(\mathbf{Z}^T \cdot \mathbf{Z})^{-1} \mathbf{Z}^T \cdot \mathbf{W} \quad (2.13)$$

Quando um novo conjunto de dados de infravermelho próximo é obtido, a resposta pode ser predita na forma:

$$\mathbf{y} = \mathbf{X} \cdot \mathbf{V} \cdot \mathbf{p} = \mathbf{X} \cdot \mathbf{V}(\mathbf{Z}^T \cdot \mathbf{Z})^{-1} \mathbf{Z}^T \cdot \mathbf{W} = \mathbf{X} \cdot \mathbf{b} \quad (2.14)$$

onde  $\mathbf{b}$  contém o conjunto de fatores de regressão.

A técnica de PCR apresenta muitas vantagens em relação à técnica de MLR, como o fato que as medidas de  $\mathbf{Z}$  não estarem correlacionadas. No entanto, não há garantias de que as variáveis renormalizadas que mais variam sejam de fato as mais importantes para o processo, sendo essa a principal deficiência da técnica de PCR.

#### 2.4.3.3 Mínimos Quadrados Parciais (PLS) Aplicado na Calibração do NIRS

A técnica de mínimos quadrados parciais (PLS) constitui um importante método de construção de modelos preditivos, sendo particularmente útil quando é necessário prever um conjunto de variáveis dependentes a partir de um grande número de variáveis independentes que apresentem colinearidade. A técnica de PLS foi desenvolvida na década de 60 por Herman Wold, como uma técnica econométrica (YENIAY *et al.*, 2002). Entretanto, encontrou muitas aplicações na quimiometria e na área de avaliação de sensores (GELADI *et al.*, 1986). Sua aplicação na calibração de métodos espectrofotométricos permitiu o monitoramento e controle de processos de maneira muito mais eficiente.

Para estimar as variáveis dependentes  $y_{ij}$  a partir das variáveis independentes  $x_{ij}$ , o PLS propõe o uso de fatores normalizados em lugar das variáveis verdadeiras  $x_{ij}$ . Esses fatores são chamados de variáveis latentes ou componentes, sendo obtidas como uma combinação linear dos  $x_{ij}$ . A intenção da técnica de PLS é formar componentes que capturem a maior parte das informações das variáveis  $x_{ij}$  e que também são úteis para

prever  $y_{ij}$ , reduzindo a dimensionalidade do problema de regressão, usando número de componentes menor do que o número de variáveis  $x_{ij}$ .

O que difere a técnica de regressão de PLS do PCR é que a variável dependente  $y$  é também usada para a determinação de como os componentes  $t_a$  ( $a = 1, 2, \dots, A$ ) devem ser calculados a partir de  $X$ . Na técnica de PCR, os valores de  $y$  são usados apenas para regressão com os fatores que já haviam sido determinados com  $X$  (BEEBE *et al.*, 1987). Cada fator  $t_a$  da regressão do PLS é definido de forma a descrever da melhor forma possível a covariância entre os valores de  $X$  e  $y$  remanescentes, depois de os fatores antecedentes terem sido estimados e subtraídos. Isso é realizado usando as colunas da matriz das variáveis dependentes ( $Y$ ) para estimar os fatores para a matriz das variáveis independentes ( $X$ ), ao mesmo tempo em que as colunas de  $X$  são usadas para estimar os fatores para  $Y$ , resultando no modelo abaixo:

$$X = t_1 p_1^T + t_2 p_2^T + \dots + t_a p_a^T + E = \sum t_a p_a^T + E = T \cdot P^T + E \quad (2.15)$$

$$Y = U \cdot Q + F \quad (2.16)$$

onde os elementos de  $T$  e  $U$  são chamados de escores de  $X$  e  $Y$ , respectivamente; os elementos de  $Q$  e  $P$  são chamados de cargas. As matrizes  $E$  e  $F$  são os erros associados ao modelo (BEEBE *et al.*, 1987). De maneira geral, um modelo linear pode ser escrito na forma:

$$y = X \cdot P \cdot a \quad (2.17)$$

em que  $P$  é uma matriz de projeção, em cujas colunas se encontram os vetores que contêm as direções de projeção da matriz experimental  $Y$ . A regressão leva a:

$$Y = X \cdot P (P^T \cdot X^T \cdot X \cdot P)^{-1} P^T \cdot X^T \cdot W \quad (2.18)$$

com erro:

$$e = (Y - X) = [X \cdot P (P^T \cdot X^T \cdot X \cdot P)^{-1} P^T \cdot X^T - I] W \quad (2.19)$$

e resíduo,

$$e^T \cdot e = W^T [X \cdot P (P^T \cdot X^T \cdot X \cdot P)^{-1} P^T \cdot X^T - I] [X \cdot P (P^T \cdot X^T \cdot X \cdot P)^{-1} P^T \cdot X^T - I] W \quad (2.20)$$

A matriz  $P$  deve ser projetada com o objetivo de minimizar o resíduo total da correlação apresentado na Equação (2.20). Essa tarefa só pode ser realizada com auxílio de procedimentos numéricos.

#### 2.4.4 Aplicação da NIRS no Monitoramento da Polimerização em Miniemulsão

A aplicação da espectroscopia NIR para monitoramento de reações poliméricas apresenta ampla divulgação na literatura acadêmica, estando presente nos diferentes sistemas de polimerização: polimerização em massa (LOUSBERG *et al.*, 2002); polimerização em solução (LONG *et al.*, 1993; CHERFI *et al.*, 2002; FONTOURA *et al.*, 2003); polimerização em suspensão (CAVALCANTI & PINTO, 1997; SANTOS *et al.*, 2000; FARIA Jr. *et al.*, 2010); polimerização em emulsão (GOSSEN *et al.*, 1993; VIEIRA *et al.*, 2001; VIEIRA *et al.*, 2002; REIS *et al.*, 2003; REIS *et al.*, 2004; SILVA *et al.*, 2011).

Após busca na literatura, pouco foi encontrado sobre a aplicação da espectroscopia NIR no monitoramento da polimerização em miniemulsão. O único artigo encontrado em que essa técnica era empregada com esse objetivo foi o trabalho de COLMAN *et al.* (2014). Em seu trabalho, COLMAN *et al.* (2014) empregou a espectroscopia NIR para monitorar a reação de polimerização da acrilamida em miniemulsão inversa. As variáveis analisadas foram a concentração de monômero (acrilamida) e o diâmetro médio de partícula. Os autores obtiveram bons resultados para monitoramento da concentração de acrilamida, com elevado valor de coeficiente de correção ( $R^2=99,4\%$ ); entretanto, os resultados para tamanho médio de partícula não foram satisfatórios, apresentando baixo coeficiente de correlação ( $R^2=76\%$ ) e elevado valor da raiz quadrada do erro de validação cruzada (RMSECV=14,4 nm).

Outro artigo onde uma técnica espectrométrica foi empregada no monitoramento da reação de polimerização foi reportado por CHAI *et al.* (2005). Em seu trabalho a espectroscopia UV equipado com ATR foi empregada para monitorar a conversão do monômero (MMA) durante a reação de polimerização em miniemulsão. O modelo de calibração, obtido com o emprego do método dos mínimos quadrados parciais (PLS), apresentou boa previsão da conversão do monômero com valor da raiz quadrada do erro de validação cruzada (RMSECV) igual a 3%.

Devido ao pequeno número de artigos publicados abordando a aplicação da espectroscopia NIR para análise e monitoramento das propriedades em sistemas de polimerização em miniemulsão e pela semelhança existente entre este e o sistema de

polimerização em emulsão (ou macroemulsão), uma breve abordagem sobre o tema será exposto nessa seção.

Dentre os trabalhos em que o NIRS é empregado no monitoramento da polimerização em emulsão, deve-se destacar os trabalhos realizados por GOSSEN *et al.* 1993; VIEIRA *et al.* (2002a,b), REIS *et al.* (2003) e SILVA *et al.* (2011).

A primeira tentativa de usar NIRS para caracterizar uma emulsão de látex de polímero em uma ampla gama de condições de operação para o uso em ambientes de produção foi apresentada por GOSSEN *et al.* (1993). GOSSEN *et al.* (1993) combinou as espectroscopias ultravioleta (UV) e NIR, com o objetivo de prever a composição e diâmetro médio de partícula do látex de estireno e metil metacrilato. Um instrumento dispersivo equipado com uma sonda de transflectância foi utilizado para coletar dados de espectro. De um modo geral, os modelos de calibração obtidos a partir da técnica de regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS) com base nos espectros de NIR apresentam boa predição das concentrações dos constituintes principais do látex, mas pobres previsões de tamanhos médios das partículas. Isto levou os autores a sugerir que os dados espectrais de NIR pode depender da forma da distribuição de tamanho de partícula. É importante enfatizar que GOSSEN *et al.* (1993). analisaram amostras sintéticas, as quais foram preparadas através de modificação de amostras produzidas em reações descontínuas.

A predição de tamanhos médios das partículas de polímero em suspensão em emulsões de espectros NIR é uma questão muito controversa. O comprimento de onda da radiação NIR é geralmente muito maior do que a de partículas típicas de emulsão (geralmente abaixo de 100 nm), o que significa que o meio de reação pode ser considerado como homogêneo, por razões mais práticas. Portanto, a pobre predição de tamanhos de partículas obtidos por GOSSEN *et al.* (1993) não é surpreendente. Entretanto, REIS *et al.* (2003) publicaram um artigo em que apresentavam o desenvolvimento de um modelo de calibração para predição de tamanho médio de partícula em sistemas de polimerização em emulsão, empregando o método de regressão linear múltipla (MLR). É importante observar que os dados apresentados pelos autores possuem correlação entre a concentração de polímero e o tamanho médio de partícula, deixando uma abertura para uma interpretação errada, onde o modelo de

calibração poderia estar predizendo outra propriedade que não seja o tamanho médio de partícula.

VIEIRA *et al.* (2002a, b) estudaram copolimerizações de acrilato de butila e metacrilato de metila em sistemas de polimerização em emulsão e pela primeira vez relatou o uso dos espectros de NIR, obtidos por instrumento equipado com uma sonda de transfectância, para executar o controle *feedback* em reatores de polimerização em emulsão. VIEIRA *et al.* (2002a, b) desenvolveram modelos de calibração robusto, empregando o método PLS, para a predição dos principais constituintes da emulsão. Um modelo do processo foi empregado para prover informações de dados não medidos, como tamanho médio de partícula e massa molar média. VIEIRA *et al.* (2002b) desenvolveram e implementaram experimentalmente um algoritmo de controle de malha fechada para controlar a composição e massa molar média numérica durante a reação de polimerização em emulsão de metacrilato de metila (MMA) e acrilato de butila, em regime de batelada alimentada.

SILVA *et al.* (2011) aplicaram a espectroscopia NIR para o monitoramento *in situ* da concentração de MMA e tamanho médio de partícula durante a polimerização em emulsão. O método PLS foi empregado para o desenvolvimento do modelo de calibração. Segundo os autores, a predição do tamanho médio de partícula é possível devido ao efeito da presença das partículas sobre os espectros (espalhamento, difração e outros mecanismos). Bons resultados de predição foram obtidos para concentração de monômero e polímero no meio reacional. Os autores também relataram boa correlação e baixo erro quadrático de predição para as predições de tamanho médio de partícula. Com o objetivo de desacoplar a concentração de polímero com o tamanho médio de partícula SILVA *et al.* (2011) realizou uma série de experimentos com e sem alimentação, semeada ou não. Entretanto, nenhuma informação demonstrando que não há correlação entre a concentração de polímero e o tamanho médio de partículas foi apresentado.

## **2.5 COMENTÁRIOS FINAIS**

O estudo do sistema de polimerização em miniemulsão tem crescido nos últimos anos motivado por propriedades características que permitem novas aplicações. Os estudos apresentados nesta revisão bibliográfica serviram de alicerce para o trabalho desenvolvido na presente tese de doutorado, onde diferentes abordagens e metodologias foram empregadas nos estudos de estabilidade da emulsão preparada, na aplicação da espectroscopia NIR no monitoramento da concentração do MMA e tamanho médio de partícula no meio reacional e na modelagem matemática, com abordagem mono e polidispersa, do sistema de polimerização em minimeulsão. Os estudos apresentados nessa revisão bibliográfica demonstraram que certos aspectos da polimerização em miniemulsão foram pouco abordados, justificando o presente estudo.

## *CAPÍTULO III*

### **MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL**

#### **3.1 OBJETIVOS**

Neste capítulo será apresentada uma descrição do procedimento experimental do estudo da estabilidade da miniemulsão preparada com o monômero metacrilato de metila, o coestabilizante hexadecano e estabilizado com o surfactante lauril sulfato de sódio. Os testes foram realizados no Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos (LMSCP) do PEQ/COPPE/UFRJ. Os testes visam identificar os efeitos das variáveis de preparo sob o tamanho médio das gotas formadas na miniemulsão e no tempo em que a miniemulsão permanece estável. Também serão descritos os procedimentos experimentais empregados nas reações de polimerização em miniemulsão de metacrilato de metila (MMA) que serão utilizadas para o desenvolvimento do modelo de calibração do NIRS e validação do modelo matemático do processo de polimerização em miniemulsão. Serão ainda apresentados os métodos analíticos utilizados para o estudo da estabilidade e obtenção de dados das reações de polimerização do metacrilato de metila em miniemulsão.

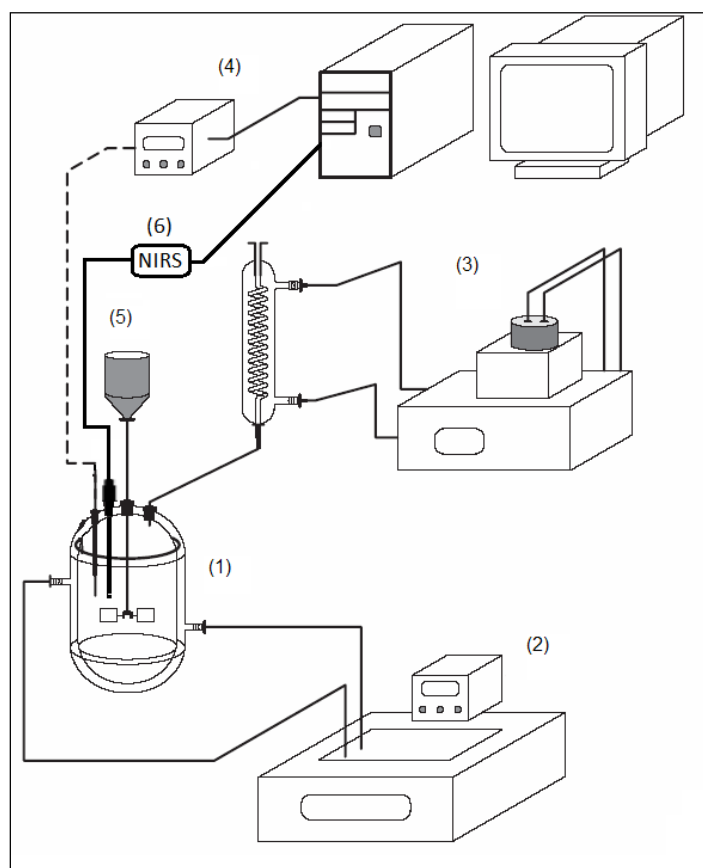
#### **3.2 UNIDADE EXPERIMENTAL**

O sistema laboratorial foi projetado, montado e utilizado com a finalidade de obter os dados cinéticos e de tamanho médio de partículas, necessários nas etapas de modelagem e calibração do espectrômetro de infravermelho próximo. As reações de polimerização em batelada foram conduzidas no sistema experimental apresentado na Figura 3.1. Os componentes são apresentados a seguir.

1. Reator de vidro borossilicato encamisado - FGG Equipamentos Científicos, LTDA, São Paulo, Brasil – com capacidade de 1,0 L, usado como reator de polimerização. A tampa do reator é de aço inox com orifícios para retirada de amostras, introdução de agitador, termopar e condensador de refluxo. A tampa é presa ao reator por um anel de aço e a vedação entre a tampa e o reator é feita por um anel de borracha.



2. Banho termostático - Haake Phoenix, modelo 2 C25P, EUA - com controle de temperatura e bomba de recirculação. Usado para controle da temperatura do reator.
3. Banho termostático - Fisher Scientific, modelo Isotemp 2028, EUA - com controle de temperatura e bomba de recirculação. Usado para o resfriamento do condensador de refluxo tipo espiral, que evita a perda de monômero por evaporação durante a reação. O fluido refrigerante é constituído por uma mistura 1:1 (v/v) de água e etileno glicol.
4. Sistema de aquisição de dados, equipado com placa de aquisição de dados ICPDAS PCI-1002H, um microcomputador e um termopar do tipo J - Ecil, Rio de Janeiro, Brasil -, usado para monitorar e controlar a temperatura.



**Figura 3.1** – Ilustração do módulo experimental.

5. Agitador mecânico - IKA, modelo Eurostar Power Control, Alemanha - equipado com impelidor de seis pás e usado para agitar o meio reacional.

6. Espectrofotômetro de Infravermelho Próximo - NIRSystem Inc., modelo NIRS 6500 On-line.

### 3.3 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Foram utilizados os seguintes equipamentos e materiais:

- Homogeneizador de alta pressão APLAB-10 / 1.000 Bar da Artepeças, utilizado para o preparo de miniemulsões.
- Sonicador Vibra Cell VCX 750 da Sonics, utilizado para o preparo de miniemulsões.
- ZETASIZER NANO ZS modelo ZEN 3600 da Malvern Instruments, utilizado para análise de tamanho de partículas.
- Placa de agitação (IKA, modelo C-MAG HS7, Alemanha), utilizada para promover a homogeneização das soluções de agente de suspensão e soluções poliméricas.
- Balança analítica (BIOPRECISA – Modelo FA2104N) com precisão de  $1,0 \times 10^{-4}$ g, usada para pesagem de componentes das receitas de polimerização, amostras de GPC e reagentes para preparo de soluções.
- Estufa com recirculação de ar (QUIMIS, Brasil), usada para secagem de amostras.
- Estufa a vácuo (Precision, modelo 29, EUA), usada para secar amostras.
- Filtros de membrana porosa (Phenomenex, EUA), usados para preparação de amostras para análise por GPC.
- Cromatógrafo de permeação em gel (GPC) Viscotek VE 2001, equipado com quatro colunas Phenomenex e detector refratométrico Viscotek VE 3580 RI. A calibração foi feita usando padrões de poliestireno com massas molares na faixa de 500 a  $3 \times 10^6$  Da.
- Mini-reator de vidro Mettler Toledo, modelo EasyMax 102 encamisado, com controle automático da temperatura, equipado com termopar, agitador e condensador, onde foram realizadas todas as reações de polimerização.

### 3.4 REAGENTES

Os reagentes empregados e apresentados abaixo foram utilizados sem tratamento prévio:

- Persulfato de potássio – VETEC Química Fina (São Paulo, SP, Brasil) – iniciador para as reações de polimerização via radicais livres e fornecido com grau de pureza mínimo de 99%.
- Lauril sulfato de sódio (LSS) – VETEC Química Fina (São Paulo, SP, Brasil) – surfactante utilizado nas reações de polimerização em miniemulsão e fornecido com grau de pureza mínimo de 99%.
- Metacrilato de metila - VETEC Química Fina (São Paulo, SP, Brasil) - usado como monômero e fornecido com grau de pureza mínimo de 99,5%. O monômero é estabilizado pelo inibidor terc-butilcatecol.
- Hexadecano - Spectrum - usado como coestabilizante e fornecido com grau de pureza mínimo de 99%.
- Tetrahidrofurano (THF) – VETEC Química Fina (São Paulo, SP, Brasil) – solvente usado como fase móvel nas análises de GPC com grau de pureza HPLC.
- Água destilada – usada como fase contínua nas reações de polimerização em miniemulsão.
- Hidroquinona – VETEC Química Fina (São Paulo, SP, Brasil) – usada como inibidor da reação de polimerização quando, adicionada às alíquotas retiradas durante a reação.

### 3.5 PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS

Serão descritos a seguir alguns fundamentos teóricos sobre os métodos analíticos e os procedimentos usados para caracterizar as resinas poliméricas obtidas em laboratório.

### 3.5.1 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

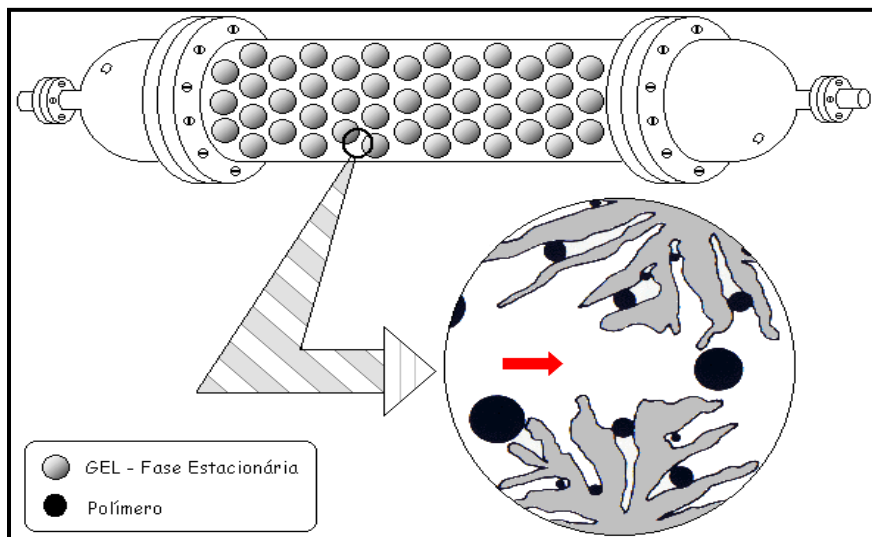
#### Breve Descrição

Também chamada de cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) ou filtração de gel, é extensamente utilizada para determinação das massas molares médias e das distribuições de massa molar dos polímeros. A tecnologia é similar à usada em cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC).

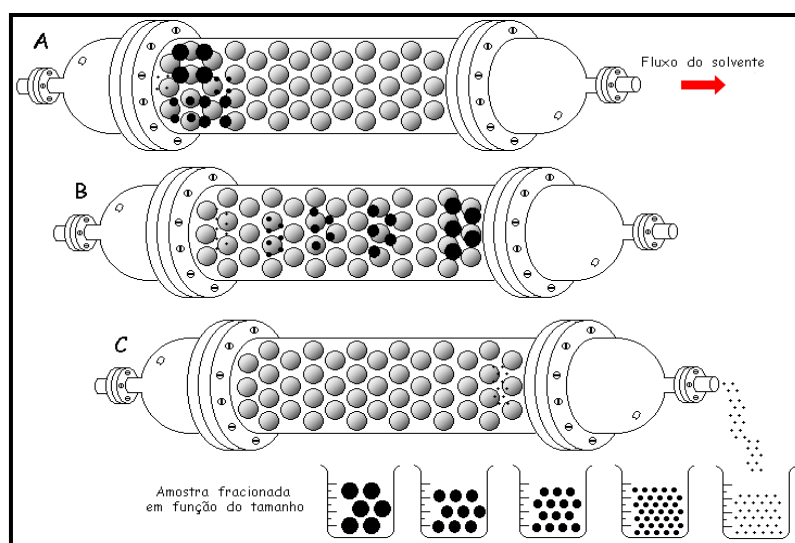
A técnica de GPC consiste no fracionamento das cadeias poliméricas, com relação ao volume hidrodinâmico que as cadeias apresentam em solução (CANEVAROLO, 2003). A solução polimérica passa através de um gel poroso, onde as moléculas das amostras são separadas. O tempo de eluição é menor para moléculas maiores, já que moléculas menores tendem a passar por um número maior de poros, o que aumenta o tempo de residência das pequenas moléculas na coluna. A Figura 3.2 ilustra o processo de separação destas moléculas, quando passam pelo gel da coluna.

Na forma convencional, em que se usa como detector um refratômetro ou espectrômetro de UV, o GPC é um método relativo e, portanto, precisa de calibração com padrões conhecidos, de modo a obter uma curva de calibração (CANEVAROLO, 2003). A técnica mais comum de calibração consiste primeiramente em medir o tempo de eluição de amostras de polímero monodisperso (com estreita distribuição de massa molar) com massa molar conhecida. Normalmente, são usados padrões produzidos por polimerização aniônica com baixo índice de polidispersão, na faixa de massas molares médias entre 500 a 2.000.000 Da, medidas por uma técnica absoluta, como o espalhamento de luz (CANEVAROLO, 2003). Para análise de outras amostras distintas, admite-se então que moléculas com o mesmo volume hidrodinâmico eluem da coluna num mesmo tempo. A dificuldade principal desta técnica consiste em definir como o volume hidrodinâmico das espécies moleculares está relacionado à massa molar. Embora seja possível estabelecer essa dependência, é mais comum apresentar os resultados finais numa forma relativa à massa molar do padrão (usualmente poliestireno) utilizado para calibração. O tamanho hidrodinâmico da molécula de polímero na solução depende da temperatura e da qualidade termodinâmica do solvente usado, de maneira que as condições de análise devem ser controladas sempre. A Figura

3.3 exemplifica o processo de fracionamento de uma amostra durante uma análise de cromatografia de permeação em gel.



**Figura 3.2** – Coluna usada no processo de cromatografia de permeação em gel (LENZI, 2002).



**Figura 3.3** – Fracionamento da amostra no processo de cromatografia de permeação em gel (LENZI, 2002).

### Preparação das Amostras e Análises

Para que a análise possa ser feita de forma adequada, é necessário que alguns procedimentos prévios sejam executados. A primeira etapa consiste na pesagem de cerca de 10-15 mg do polímero seco e posterior diluição em aproximadamente 2 ml de

tetrahidrofurano. Na segunda etapa, as amostras solubilizadas são filtradas em filtros de membrana porosa. A filtração das amostras é uma medida preventiva, pois evita que material insolúvel cause o entupimento dos poros das colunas. Depois de filtradas, são injetados para análise volumes de 200  $\mu\text{L}$  da amostra.

Para a determinação das massas molares e do índice de polidispersão, foi utilizado um cromatógrafo Viscotek VE 2001, equipado com quatro colunas Phenomenex e detector refratométrico Viscotek VE 3580 RI. A calibração foi feita usando padrões de poli(estireno) com massas molares na faixa de 500 a  $3 \times 10^6$  Da. As análises foram conduzidas a  $35^\circ\text{C}$ , utilizando-se THF como fase móvel.

### **3.5.2 Análise de Tamanhos de Partículas**

#### **Breve Descrição**

O tamanho médio das partículas foi obtido por intermédio da técnica de espalhamento dinâmico de luz, com o uso do equipamento Zeta Sizer Nano ZS - Malvern Instruments (Figura 3.4). A amostra é iluminada por um feixe de laser e a luz espalhada pelas partículas é captada por um cabo de fibras óptica, colocado a um determinado ângulo em relação à amostra, 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, as partículas interferem na intensidade de luz captada pelo detector. O movimento Browniano é o movimento das partículas causado pelas colisões aleatórias com as moléculas do líquido ao redor das partículas. As partículas maiores mudam de posição mais lentamente e causam uma lenta flutuação de intensidade, ao contrário das menores, que se movem mais rapidamente e causam rápidas flutuações de intensidade. Estas flutuações na intensidade contêm informações sobre a taxa de difusão das partículas. Conhecendo-se o coeficiente de difusão com a equação de Stokes-Einstein, obtém-se o tamanho de partícula.

### Preparação das Amostras e Análises de Tamanho de Partículas

A célula escolhida para as análises de tamanho de partícula foi a cubeta de vidro PCS 1115, pois apresenta excelente qualidade óptica e praticamente qualquer dispersante pode ser utilizado para análise sem causar de degradação da célula. Uma gota das amostras de látex era transferida para a cubeta, onde era diluída com água ultrapura (aproximadamente 1,5 mL). A água utilizada era filtrada por uma membrana de 0,45  $\mu\text{m}$ . As primeiras gotas são descartadas para que não haja contaminação por poeira, que poderia se encontrar no filtro. A amostra localizada dentro da cubeta era homogeneizada com uma pipeta Pasteur. As faces da cubeta eram limpas com papel lenço, para evitar interferência de sujeira externa à cubeta. Em seguida, a cubeta era introduzida no equipamento, que está programado para estabilizar por um minuto na temperatura de 25°C.



**Figura 3.4** – Zeta Sizer Nano ZS - Malvern Instruments.

### **3.5.3 Análise Gravimétrica para Determinação de Conversão**

A conversão do monômero foi obtida por análises gravimétricas. Amostras de 3 mL foram retiradas do reator utilizando uma seringa e colocadas em um béquer previamente pesado e com 0,2 g de uma solução de hidroquinona (10 g/L) em água. A

amostra era então seca em uma estufa com circulação de ar a 85° C, até atingir massa constante. A conversão foi calculada com o auxílio da Equação (3.1).

$$\chi_P = \frac{M_{sc} - (M_B + M_{Hid} + M_S)}{\varphi_{org} \times M_A} \quad (3.1)$$

onde  $\chi_P$  é a conversão,  $M_{sc}$  é a massa do béquer mais o polímero seco,  $M_B$  é a massa do béquer,  $M_{Hid}$  é a massa da hidroquinona,  $M_S$  é a massa do surfactante da amostra,  $\varphi_{org}$  é a fração mássica da fase orgânica do meio reacional (polímero + monômero + hexadecano) e  $M_A$  é a massa da amostra.

### 3.6 PREPARO DE MINIEMULSÃO

Para realização dos experimentos, o seguinte procedimento foi seguido: (1) inicialmente eram pesados e misturados, sob agitação magnética, os componentes da fase aquosa, como o surfactante LSS, o bicarbonato de sódio e a água; (2) em seguida, os componentes da fase orgânica (monômero e coestabilizante) eram pesados e adicionados à fração aquosa; (3) as duas fases eram pré-emulsificadas sob agitação magnética por 5 minutos; (4) a mistura pré-emulsificada era transferida para o homogeneizador de alta pressão (Figura 3.5); (5) o tamanho médio de gota das amostras obtidas nos experimentos era analisado com o menor intervalo de tempo possível após a retirada, de acordo com o procedimento descrito na Seção 3.5.2.



**Figura 3.5:** Homogeneizador de alta pressão APLAB 10 LTS/H.



Para evitar contaminação da miniemulsão por possíveis resíduos presentes no homogeneizador, uma pequena fração da pré-emulsão era adicionada para ambientar equipamento, sendo descartada em seguida.

### **3.6.1 Estudo de Estabilidade da Miniemulsão**

Como discutido na revisão bibliográfica, a miniemulsão é termodinamicamente instável e requer energia para manter a elevada área interfacial das gotas. A estabilidade das gotas de monômero constitui um fator muito importante para o preparo e a polimerização em miniemulsão. Dessa forma, no presente trabalho foram estudadas as influências da concentração de surfactante, energia aplicada pelo equipamento (no presente caso, a pressão aplicada pelo homogeneizador) e fração orgânica, sobre a estabilidade da miniemulsão. Para esse estudo foi realizada uma variação em dois níveis das variáveis de preparo investigadas. Também foi observado o efeito do número de ciclos de homogeneização sobre o tamanho médio de partículas e a polidispersão da distribuição de tamanhos. Os resultados foram avaliados com os dados de variação de tamanho médio de partícula e do índice de polidispersão, além do tempo em que ocorre a separação de fases da amostra (o que representa a completa desestabilização). O tamanho médio de partícula e o índice de polidispersão da distribuição de tamanhos de partículas foram obtidos empregando o Zeta Sizer Nano ZS, descrito na Seção 3.5.1. A concentração de coestabilizante foi mantida constante em 3% (m/m) em relação à massa da fase orgânica. Os valores das variáveis estudadas encontram-se listados na Tabela 3.1.

#### **3.6.1.1 Procedimento Experimental**

Para realização dos experimentos foi seguido o procedimento descrito no início da Seção 3.6. Para o estudo da influência do número de ciclos, foram retiradas amostras no período de tempo correspondente a um ciclo dentro do equipamento (o tempo total de homogeneização é tempo correspondente a 6 ciclos) durante a homogeneização. As amostras obtidas no experimento são analisadas com o menor intervalo de tempo possível após sua retirada. As análises são realizadas em tréplica logo após o preparo, para avaliar como ocorre a variação de tamanhos nos primeiros minutos após a homogeneização. As análises de tamanho são repetidas após 24, 96 e 168 horas depois

da homogeneização. A estabilidade é avaliada pela evolução do tamanho médio de partícula e pela observação da separação de fases.

**Tabela 3.1:** Valores das variáveis estudadas no teste de estabilidade.

Variáveis	Nível baixo		Nível alto	
	Real	Código	Real	Código
Concentração de Surfactante	1% em relação à fase orgânica	-1	5% em relação à fase orgânica	+1
Pressão do homogeneizador	200 bar	-1	400 bar	+1
Fração da fase orgânica (m/m)	20%	-1	40%	+1

### 3.7 REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO

#### 3.7.1 Reações de Polimerização não-Isotérmica

As reações de polimerização foram realizadas com o intuito de validar o modelo matemático, além de gerar pontos experimentais que foram utilizados para calibração do NIRS.

As reações foram realizadas usando as mesmas receitas e o mesmo procedimento usados para o preparo da miniemulsão utilizada nos testes de estabilidade, visto na Seção 3.6. Foram também conduzidas as receitas que representam o ponto central para a fração orgânica (30%) para os dois níveis de surfactante (1 e 5%) e a receita que representa o ponto central tanto para a fração orgânica (30%) quanto para a concentração de surfactante (2,5%), sendo esta última realizada em duplicata, como mostrado na Tabela 3.2.

O único item acrescentado a receita foi o iniciador persulfato de potássio, sendo adicionado diretamente no reator, dissolvido em uma fração da água. O persulfato não foi adicionado durante o processo de homogeneização devido à possibilidade do aumento de temperatura, causada pela elevada taxa de cisalhamento, que pode provocar a decomposição do iniciador e, conseqüentemente, a iniciação da reação dentro do equipamento. Também foi empregado apenas o menor nível de pressão de homogeneização (200 bar), pois ao final dos 6 ciclos de homogeneização não havia diferença significativa no tamanho médio final das gotas, para a mesma formulação (ver Capítulo 4). A Tabela 3.2 apresenta as diferentes condições reacionais empregadas.

A miniemulsão preparada era transferida para o reator do módulo experimental apresentado na Seção 3.2, sendo a temperatura ajustada para 70° C. Quando o sistema entrava em equilíbrio térmico, o iniciador era adicionado, dissolvido em uma pequena fração da fase aquosa, sendo a reação iniciada. O tempo reacional foi de 2 horas, sendo que as amostras eram retiradas a cada 5 minutos nos primeiros 30 minutos de reação e a cada 30 minutos depois, até o final da reação. As amostras foram utilizadas para análise de tamanho de partícula (Zetasizer) e conversão (gravimetria).

**Tabela 3.2:** Condições reacionais empregadas na calibração do NIRS.

	<i>Fração da Fase Orgânica (%)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Concentração de Surfactante (%)</i>
<b>Teste 1</b>	30 (0)	70	1 (-1)
<b>Teste 2</b>	20 (-1)	50	1 (-1)
<b>Teste 3</b>	40 (+1)	70	1 (-1)
<b>Teste 4</b>	40 (+1)	70	5 (+1)
<b>Teste 5</b>	20 (-1)	70	5 (+1)
<b>Teste 6</b>	20 (-1)	70	1 (-1)
<b>Teste 7</b>	30 (0)	70	5 (+1)
<b>Ponto Central*</b>	30(0)	70	2,5 (0)

\*Ponto Central em duplicata. \*\*Todas as reações apresentaram 0,5% de iniciador e 3% de HD (m/m) em relação a massa da fase orgânica.

Espetros foram obtidos em diferentes etapas da reação, com destaque para o instante da introdução do iniciador e os momentos de amostragem, com o intuito de promover uma maior abrangência do modelo de calibração. Nos instantes iniciais da reação, o meio reacional encontrava-se com elevada concentração de monômero e baixa concentração de polímero. Já nos momentos finais, o meio reacional apresenta baixíssima concentração de monômero e maior concentração de polímero. Como a reação ocorria de forma não isotérmica, pois a camisa do reator não possuía área de troca térmica grande o suficiente para manter a temperatura constante, durante a etapa em que ocorria a maior taxa reacional, ocorre também uma variação na temperatura. Esse efeito também deve ser incorporado ao modelo de calibração, eliminando a interferência no monitoramento da concentração de MMA e tamanho médio de gotas/partículas.

O uso de amostras com a maior amplitude de concentrações de monômero e polímero teve como objetivo eliminar a interferência esperada do polímero sobre o monômero. As diferentes condições iniciais de cada teste (diferentes frações de fase

orgânica e diferentes concentrações de reagentes) também foram empregadas com o intuito de tornar o modelo de calibração mais robusto. Essas diferenças, além de ampliarem as faixas de concentrações, também promoviam uma diversidade de tamanhos de partícula, fator essencial para possibilitar a calibração do NIRS para o monitoramento de tamanho médio de partícula.

### 3.7.2. Reações de Polimerização Isotérmicas

A unidade experimental (apresentada na Seção 3.2) utilizada nas reações de polimerização não isotérmicas, apresentadas na Seção 3.7.1, não admitia o controle apropriado da temperatura. A temperatura dentro do reator variava de acordo com o calor gerado pela reação de polimerização e a troca térmica com a camisa do reator, que apresentava temperatura constante por causa do banho de aquecimento. Dessa forma, para obter dados cinéticos em condições isotérmicas, foi necessário empregar outro sistema reacional.

As reações de polimerização isotérmicas foram realizadas no mini-reator de vidro Mettler Toledo com o objetivo de gerar dados cinéticos (conversão e massa molar média) para validação do modelo matemático. Esses dados são importantes para validação do modelo matemático sem a interferência da variação na temperatura. Esse equipamento apresenta controle rigoroso de temperatura, não permitindo variação significativa na temperatura durante a reação. A Tabela 3.3 apresenta as diferentes condições reacionais empregadas.

**Tabela 3.3:** Condições reacionais empregadas.

	<i>Fração da Fase Orgânica (%)***</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Concentração de Surfactante na fase aquosa (%)****</i>	<i>Iniciador na fase aquosa (%)****</i>
<b>Teste 1*</b>	30	70	5	0,5
<b>Teste 2</b>	20	70	5	1
<b>Teste 3</b>	40	70	1	0,5
<b>Teste 4*</b>	30	70	2	1
<b>Teste 5</b>	40	70	2	0,5
<b>Teste 6</b>	20	70	2	0,5

\*Ponto realizado em duplicata. \*\*Todas as reações apresentaram 3% de HD (m/m) em relação a massa da fase orgânica. \*\*\*Porcentagem da fração mássica em relação à massa total do meio reacional. \*\*\*\* Porcentagem da fração mássica em relação à massa da fase orgânica.

Como o volume empregado nas polimerizações nesse sistema reacional é de até 150 mL, foi necessário empregar outro método de homogeneização, pois o homogeneizador de alta pressão apresenta um volume interno grande (aproximadamente 300 mL), resultando em desperdício pronunciado de matéria-prima. Assim, o sonicador foi empregado no preparo das miniemulsões. O equipamento empregado foi o Sonicador Vibra Cell VCX 750 da Sonics.

As reações foram realizadas de forma semelhante à descrita na Seção 3.7.1, porém algumas modificações foram realizadas em função do novo sistema racional empregado. Inicialmente eram pesados e misturados, sob agitação magnética, os componentes da fase aquosa, como o surfactante laurel sulfato de sódio (LDS), o bicarbonato de sódio e a água. Em seguida, os componentes da fase orgânica (monômero e coestabilizante) eram pesados e adicionados à fração aquosa. As duas fases eram pré-emulsificadas sob agitação magnética por 5 minutos. A sonda do sonicador era então introduzida na mistura pré-emulsificada, onde era feito o preparo da miniemulsão sob a condição previamente escolhida para o experimento. Após preparo, a miniemulsão era transferida para o mini-reator. Quando a temperatura desejada era atingida, o iniciador era adicionado ao meio reacional. Finalmente, amostras eram retiradas durante a reação na forma anteriormente descrita, para análise dos dados de conversão, massa molar média e tamanho médio de partícula.

## *CAPÍTULO IV*

### **ESTUDO DA ESTABILIDADE DE MINIEMULSÃO**

#### **4.1 OBJETIVOS**

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir dos testes de estabilidade de miniemulsão, descritos na Seção 3.6. Esse estudo tem como objetivo avaliar como a concentração de surfactante, energia aplicada pelo equipamento (no presente caso, a pressão aplicada) e fração orgânica influenciam o diâmetro médio de gotas e a estabilidade da miniemulsão preparada (no sentido cinético, em relação ao tempo de observação). O diâmetro médio das gotas é uma propriedade importante, pois para uma mesma fração orgânica, quanto menor o diâmetro médio maior o número total de gotas e, conseqüentemente, maior o número de sítios reacionais.

#### **4.2 RESULTADOS DOS TESTES DE ESTABILIDADE**

Como já descrito, o tamanho e o número de gotas em uma miniemulsão são influenciados principalmente por dois fatores: a degradação difusional (Ostwald ripening) e a coalescência entre as gotas. Por isso, o co-estabilizante deve ser selecionado com o intuito de evitar a degradação difusional, criando uma pressão osmótica em cada gota. Da mesma forma, um surfactante eficiente deve ser empregado para diminuir a tensão interfacial e promover a repulsão eletrostática entre as gotas, evitando a coalescência. Por conta da importância do tema, no presente trabalho realizou-se um estudo do efeito de três importantes fatores na estabilidade e tamanhos médios de partículas da miniemulsão de MMA: a fração orgânica, a concentração de surfactante e a energia aplicada na homogeneização (no caso, a pressão do homogeneizador de alta pressão). A Tabela 4.1 apresenta as condições experimentais usadas nos testes realizados. Essas faixas de valores foram escolhidas porque abrangem condições usualmente praticadas em processo de produção de miniemulsões. Além desses fatores, também foi observado o efeito do número de ciclos de homogeneização

sobre o tamanho de partículas. Como explicado na Seção 3.6, foram aplicados 6 ciclos de homogeneização.

**Tabela 4.1:** Condições experimentais dos testes de estabilidade.

	Fração da Fase Orgânica (% em massa)	Pressão (bar)	Concentração de Surfactante (% em relação à carga orgânica)
<b>Teste 1</b>	20% (-1)	200 (-1)	5% (+1)
<b>Teste 2</b>	20% (-1)	200 (-1)	1% (-1)
<b>Teste 3</b>	20% (-1)	400 (+1)	5% (+1)
<b>Teste 4</b>	40% (+1)	400 (+1)	5% (+1)
<b>Teste 5</b>	20% (-1)	400 (+1)	1% (-1)
<b>Teste 6</b>	40% (+1)	400 (+1)	1% (-1)
<b>Teste 7</b>	40% (+1)	200 (-1)	5% (+1)
<b>Teste 8</b>	40% (+1)	200 (-1)	1% (-1)

Para demonstrar que a emulsão preparada corresponde à miniemulsão, serão apresentados dados que suportam essa afirmação. A Tabela 4.2 apresenta os dados para cada Teste apresentado na Tabela 4.1. Esses dados são empregados para demonstrar que o surfactante empregado na formulação encontra-se na grande área interfacial que se forma entre as gotas e a fase aquosa imediatamente após o processo de homogeneização. O diâmetro médio empregado para o cálculo da área interfacial é a média das três medidas apresentadas na Tabela 4.4. O número de gotas foi obtido por meio da divisão do volume da fase orgânica pelo volume de uma gota. A área interfacial total foi obtida multiplicando o número de gotas pela área de cada gota.

**Tabela 4.2:** Dados iniciais dos testes de estabilidade.

	Volume fase orgânica	Diâmetro médio das Gotas (nm) / Volume (L)	Número de Gotas	Área Interfacial Total ( $A_T$ ) ( $\text{dm}^2$ )
<b>Teste 1</b>	0,064 L	47 / $5,1 \times 10^{-20}$	$1,26 \times 10^{18}$	840283,4
<b>Teste 2</b>	0,064 L	81 / $2,7 \times 10^{-19}$	$2,40 \times 10^{17}$	483162,9
<b>Teste 3</b>	0,064 L	57 / $9,7 \times 10^{-20}$	$6,65 \times 10^{17}$	678123,5
<b>Teste 4</b>	0,129 L	53 / $7,8 \times 10^{-20}$	$1,65 \times 10^{18}$	1458605,2
<b>Teste 5</b>	0,064 L	90 / $3,7 \times 10^{-19}$	$1,75 \times 10^{17}$	434303,8
<b>Teste 6</b>	0,129 L	80 / $2,7 \times 10^{-19}$	$4,81 \times 10^{17}$	966325,9
<b>Teste 7</b>	0,129 L	56 / $9,2 \times 10^{-20}$	$1,40 \times 10^{18}$	1380465,6
<b>Teste 8</b>	0,129 L	84 / $3,1 \times 10^{-19}$	$4,15 \times 10^{17}$	920310,4

De acordo com FONTENOT (1991), a porcentagem de cobertura da gota pelo surfactante pode ser obtida empregando a seguinte equação:

$$\beta = 2 / \left( b_1 + \sqrt{b_1^2 - 4b_2} \right) \quad (4.1)$$

onde:

$$b_1 = 1 + b_2 + \left( \frac{1}{[S]_{aq} b'} \right) \quad (4.2)$$

$$b_2 = A_T (a_S [S]_{aq} V_{aq} Na) \quad (4.3)$$

Nas Equações (4.1-4.3)  $A_T$  é a área interfacial total das gotas,  $b'$  é a constante da isoterma de adsorção do surfactante ( $b' = 750$  L/mol (FONTENOT, 1991)),  $a_S$  é a área superficial de uma molécula de surfactante ( $a_S = 57 \text{ \AA}^2$  (FONTENOT, 1991)) e  $Na$  é o número de Avogadro.

A Tabela 4.3 apresenta as informações do surfactante e os valores de porcentagem de cobertura obtidos para cada teste empregando as Equações (4.1–4.3).

**Tabela 4.3:** Valores das quantidades de surfactante e cobertura das gotas.

	Número de Mols	Número de moléculas	Área de Cobertura do Surfactante ( $A_{TS}$ ) (dm <sup>2</sup> )	Porcentagem de Cobertura $\beta$	Razão $A_{TS}/ A_T$ (%)
<b>Teste 1</b>	0,0104	$6,27 \times 10^{21}$	357208,9	41,6	42,5
<b>Teste 2</b>	0,0021	$1,25 \times 10^{21}$	71441,8	14,4	14,8
<b>Teste 3</b>	0,0104	$6,27 \times 10^{21}$	357208,9	51,0	52,7
<b>Teste 4</b>	0,0208	$1,25 \times 10^{22}$	714417,9	48,4	49,0
<b>Teste 5</b>	0,0021	$1,25 \times 10^{21}$	71441,79	15,9	16,4
<b>Teste 6</b>	0,0042	$2,51 \times 10^{21}$	142883,6	14,6	14,8
<b>Teste 7</b>	0,0208	$1,25 \times 10^{22}$	714417,9	51,1	51,7
<b>Teste 8</b>	0,0042	$2,51 \times 10^{21}$	142883,6	15,4	15,5

Comparando os valores das áreas interfaciais totais das gotas, as áreas de cobertura do surfactante e da porcentagem de cobertura ( $\beta$ ), observa-se que as áreas totais das gotas são sempre maiores que as áreas de cobertura do surfactante. Por isso, os valores das porcentagens de cobertura obtidos pela Equação (4.1) são sempre menores que 100%, como se pode observar na Tabela 4.3. Esses valores permitem inferir que o surfactante empregado no preparo da miniemulsão está principalmente na interface com as gotas, indicando que o sistema não apresenta micelas livres e que se comporta como uma miniemulsão, contrapondo-se a uma macroemulsão. É também importante observar que o baixo grau de cobertura em alguns casos, como nos Testes 2,



5, 6 e 8, pode justificar a existência de instabilidade e crescimento de tamanhos das partículas com o passar do tempo.

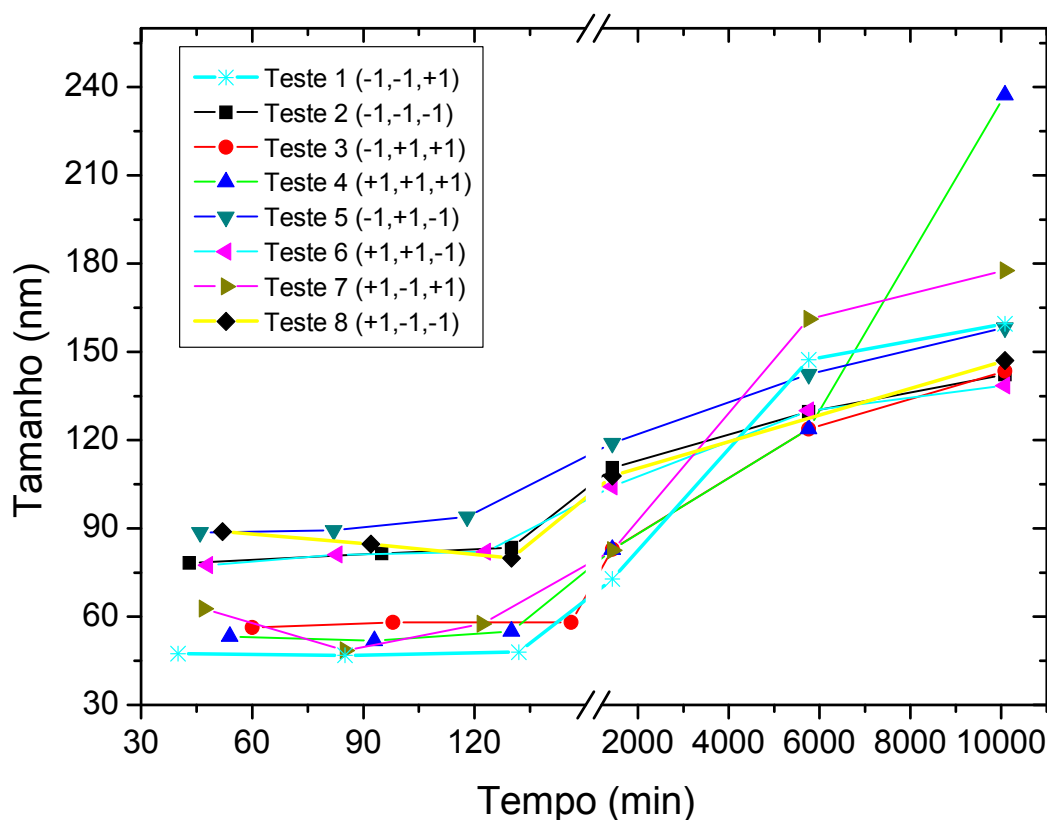
Admitindo-se que o diâmetro médio das gotas não muda com o passar do tempo apenas quando o grau de cobertura atinge o valor de 100% (o que não constitui definição rigorosa de estabilidade, mas pode ser usado como referência), a área total poderia decrescer pelo menos à metade nos Testes 1, 3, 4 e 7 (por causa do maior grau de cobertura observado, ao redor de 50% na Tabela 4.3) e pelo menos 6 vezes nos Testes 2, 5, 6 e 8 (por causa do menor grau de cobertura observado, ao redor de 15% na Tabela 4.3). Como a área total é inversamente proporcional ao diâmetro médio das gotas, nos Testes 1, 3, 4 e 7 os diâmetros de gota poderiam dobrar ao longo do processo, enquanto nos Testes 2, 5, 6 e 8 os diâmetros médios poderiam aumentar até 6 vezes ao longo do processo, e ainda assim o grau de cobertura estaria abaixo de 100% e poderia ser inferido que não haveria formação de micelas livres no sistema. Como será mostrado nos experimentos de estabilidade e de reação, em nenhum caso as mudanças de diâmetro superaram esses limites impostos pelo grau de cobertura, sendo razoável admitir em todos os casos que não houve formação de micelas livres nos experimentos, garantindo o comportamento clássico de miniemulsão. De forma análoga, a análise proposta pode justificar a observação de aumento pouco expressivo dos diâmetros de gota ao longo dos experimentos de reação, como observado nos Capítulos 5 e 7. Além disso, como mostrado na Figura 4.1, as variações de tamanho observadas nas duas primeiras horas após o preparo das miniemulsões foram sempre muito pouco significativas, o que reforça a análise aqui proposta.

Os resultados dos testes realizados indicaram uma desestabilização mais rápida das miniemulsões preparadas com maior fração orgânica. Esse efeito já poderia ser esperado, dado que o aumento da fase orgânica aumenta a frequência de choques entre as gotas. Em menos de duas semanas as miniemulsões obtidas nos Testes 4, 6, 7 e 8 sofreram separação de fases. Do ponto de vista prático, no entanto, é importante observar que o tempo de duas semanas é suficientemente grande para a manipulação da miniemulsão em processo de polimerização. De acordo com esses resultados, foi possível observar que, para os experimentos conduzidos com maior fração orgânica, os testes realizados com concentrações de surfactante mais elevadas não apresentaram tempo de desestabilização significativamente diferente dos testes conduzidos com menor concentração de surfactante. Isso parece indicar que fatores não relacionados ao

surfactante controlam o processo cinético de desestabilização da miniemulsão, como a degradação difusiva e a frequência dos choques entre as partículas. Os experimentos com menor fração orgânica continuaram estáveis por aproximadamente 1 mês. Dessa forma, é possível afirmar que a fração orgânica é o fator preponderante para determinação do tempo que a miniemulsão se mantém estável nas condições estudadas.

As evoluções dos tamanhos de partículas para os testes realizados estão apresentados na Figura 4.1 e na Tabela 4.4. Os valores utilizados para a construção do gráfico e apresentados na tabela são referentes ao maior número de ciclos de homogeneização usados para o preparo de cada amostra; ou seja, 6 ciclos.

ASUA (2002) apresentou uma revisão dos métodos de medição de tamanho médio de gotas e a distribuição de tamanhos. Nessa revisão são apresentados diferentes métodos de análises empregados nos trabalhos presentes na literatura. Esse levantamento mostra o quão complexo é a mensuração da distribuição de tamanhos de gotas, devido as suas dimensões nanométricas e as modificações provocadas nas amostras pelos diferentes métodos de preparo de amostra. ASUA (2002) indica que os testes realizados por MILLER *et al.* (1994), com a técnica de fracionamento dinâmico capilar, apresentaram resultados consistentes. A revisão realizada por ASUA (2002) mostra que a técnica mais frequente empregada para análise de tamanho médio de gotas é o espalhamento de luz. Essa técnica apresenta aplicação rápida e fácil, qualidades que permitiram sua grande aplicação nesse campo. Entretanto, existem alguns problemas relacionados a essa técnica, como a necessidade de diluição da amostra, o que provoca modificações da amostra (dessorção de surfactante, dissolução de componentes da amostra) e a forma de obtenção da distribuição de tamanhos a partir de um modelo de autocorrelação, modelo este que pode apresentar erros de condicionamento. No presente trabalho, como informado anteriormente, a método de análise de tamanhos de partícula/gota empregado foi o espalhamento de luz, usando o equipamento Zeta Sizer Nano ZS da Malvern Instruments. Esse método foi escolhido devido suas características de rápida e fácil aplicação, o que permitiu muitas análises em um curto intervalo de tempo, característica importante no acompanhamento do tamanho médio das gotas nos instantes iniciais da miniemulsão após seu preparo.



**Figura 4.1**– Evolução dos tamanhos médios de partículas nos testes de estabilidade.

Observa-se que nos primeiros minutos após a homogeneização a dinâmica de crescimento é lenta, apresentando pequeno aumento no tamanho de gotas. O Teste 7 apresentou um comportamento não esperado, em que o tamanho de gota foi maior no início e diminuiu nos minutos seguintes. Esse fato pode ser explicado por um erro na leitura do instrumento, ocasionado pela maior fração da fase orgânica. Apesar de serem diluídas durante o preparo para análise, as amostras analisadas que apresentavam maior turbidez provocavam uma diminuição na precisão da leitura, pois o equipamento precisava atenuar a energia do laser, reduzindo a intensidade do espalhamento detectado de luz. Dessa forma, pode-se afirmar que a variação no tamanho médio das gotas nos primeiros minutos (aproximadamente 120 minutos) após o preparo da miniemulsão não varia significativamente, demonstrando que nesse período e a temperatura ambiente a emulsão se mantém essencialmente inalterada. Esse resultado garante a segurança de manipulação das miniemulsões nos experimentos de reação.

Após uma semana do preparo das amostras, os testes se concentraram em duas faixas de tamanhos médios ( $80 \pm 5$  e  $110 \pm 10$  nm), demonstrando uma tendência de estabilização da miniemulsão em torno de um determinado tamanho. Observa-se que as

formulações com maior concentração de surfactante se concentraram na faixa de tamanho menor e as formulações com menos surfactante se concentraram na faixa de tamanho maior. Esse resultado mostra uma tendência a maior estabilização para as formulações com maior concentração de surfactante. Também foi observado que todas as amostras de miniemulsão mantiveram a estabilidade pelo período de uma semana, sem separação de fases, havendo apenas um aumento no tamanho médio das gotas, reafirmando a segurança de operação de manipulação das miniemulsões preparadas. O índice de polidispersão apresentou um valor menor com o passar do tempo, indicando um estreitamento da dispersão de tamanho. Esse resultado sugere que o aumento de tamanho das gotas é devido, principalmente, à degradação difusiva, que provoca o desaparecimento preferencial das frações de menores volumes (ANTONIETTE *et al.*, 2002). O Teste 4 apresentou uma desestabilização mais rápida que todas demais amostras e, conseqüentemente, um crescimento mais acelerado no tamanho médio de gotas e no índice de polidispersão (IPD). Esse resultado foi surpreendente, dado a maior concentração de surfactante e a maior pressão de preparo da miniemulsão.

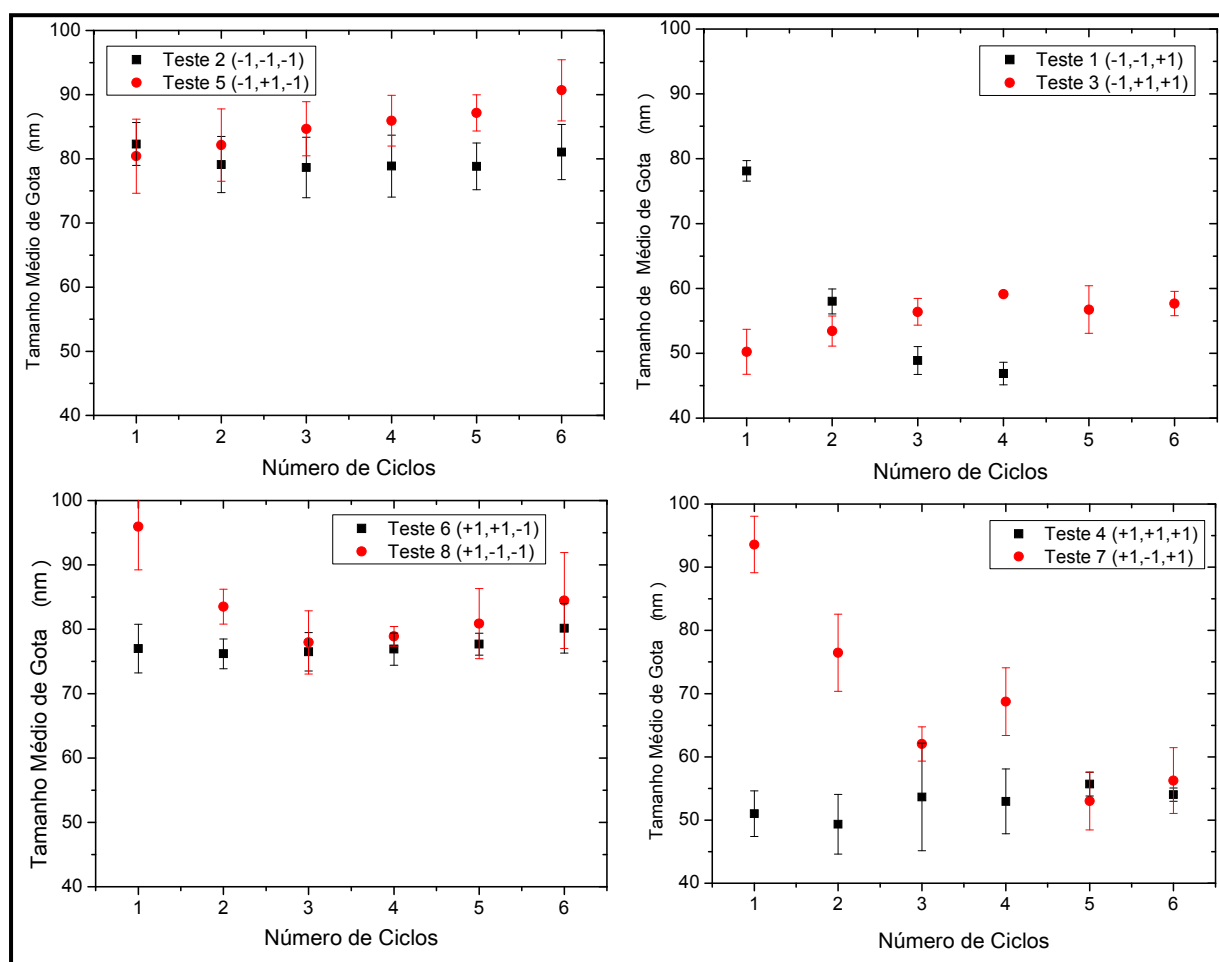
Os resultados de polidispersão, apresentados na Tabela 4.4 para os testes realizados demonstraram que as amostras de miniemulsão, preparadas pelo homogeneizador de alta pressão, apresentam baixa dispersão, com valores em torno de 0,2. O Teste 3 foi o único a apresentar valores mais elevados (aproximadamente 0,4). Apesar disso, é claro o aumento do índice de polidispersão com o aumento da concentração de surfactante em todos os casos. Isso parece indicar que a quebra aleatória das gotas ocorre em larga faixa de tamanhos, com estabilização de gotas pequenas e grandes na presença de quantidades apreciáveis de surfactante. No entanto, na presença de pequena quantidade de surfactante, a estabilização das gotas pequenas não é favorecida, estreitando a distribuição. Um resultado interessante diz respeito diminuição no índice de polidispersão (IPd) à medida que o tempo passa. Após 24h, as amostras analisadas apresentaram IPd um pouco acima de 0,1 e, após uma semana, abaixo de 0,1. Esse resultado pode ser explicado pelo desaparecimento das gotas menores, por coalescência ou degradação difusional (principalmente esta, como já discutido), com conseqüente acúmulo de gotas de tamanhos maiores.

**Tabela 4.4:** Resultado das evoluções dos tamanhos de partícula e seus respectivos índices de polidispersão.

<i>Teste 1 (-1,-1,+1)</i>			<i>Teste 2 (-1,-1,-1)</i>			<i>Teste 3 (-1,+1,+1)</i>		
Tempo (min)	Tamanho (nm)	PdI	Tempo (min)	Tamanho (nm)	PdI	Tempo (min)	Tamanho (nm)	PdI
40	45,82	0,358	43	78,23	0,257	60	56,38	0,373
85	46,87	0,230	95	81,45	0,297	98	58,06	0,341
132	47,95	0,239	130	83,47	0,231	146	58,06	0,341
24h	72,82	0,133	24h	110,6	0,124	24h	82,95	0,148
96h	147,3	0,111	96h	129,7	0,259	96h	123,8	0,066
168h	159,5	0,038	168h	142,3	0,072	168h	143,5	0,084
<i>Teste 4 (+1,+1,+1)</i>			<i>Teste 5 (-1,+1,-1)</i>			<i>Teste 6 (+1,+1,-1)</i>		
Tempo (min)	Tamanho (nm)	PdI	Tempo (min)	Tamanho (nm)	PdI	Tempo (min)	Tamanho (nm)	PdI
54	53,3	0,271	46	88,69	0,272	48	77,48	0,188
93	51,79	0,192	82	89,34	0,240	83	81,02	0,169
130	55,02	0,201	118	94,04	0,246	123	81,95	0,172
24h	82,83	0,116	24h	119	0,155	24h	104,2	0,118
96h	123,8	0,066	96h	142,4	0,122	96h	130	0,107
168h	237,3	0,064	168h	158,2	0,112	168h	138,5	0,098
<i>Teste 7 (+1,-1,+1)</i>			<i>Teste 8 (+1,-1,-1)</i>					
Tempo (min)	Tamanho (nm)	PdI	Tempo (min)	Tamanho (nm)	PdI			
47	62,73	0,200	52	88,96	0,152			
85	48,47	0,225	92	84,62	0,159			
122	57,53	0,172	130	79,83	0,166			
24h	82,55	0,140	24h	107,2	0,097			
96h	161,1	0,046	96h	---	---			
168h	177,6	0,084	168h	147,1	0,060			

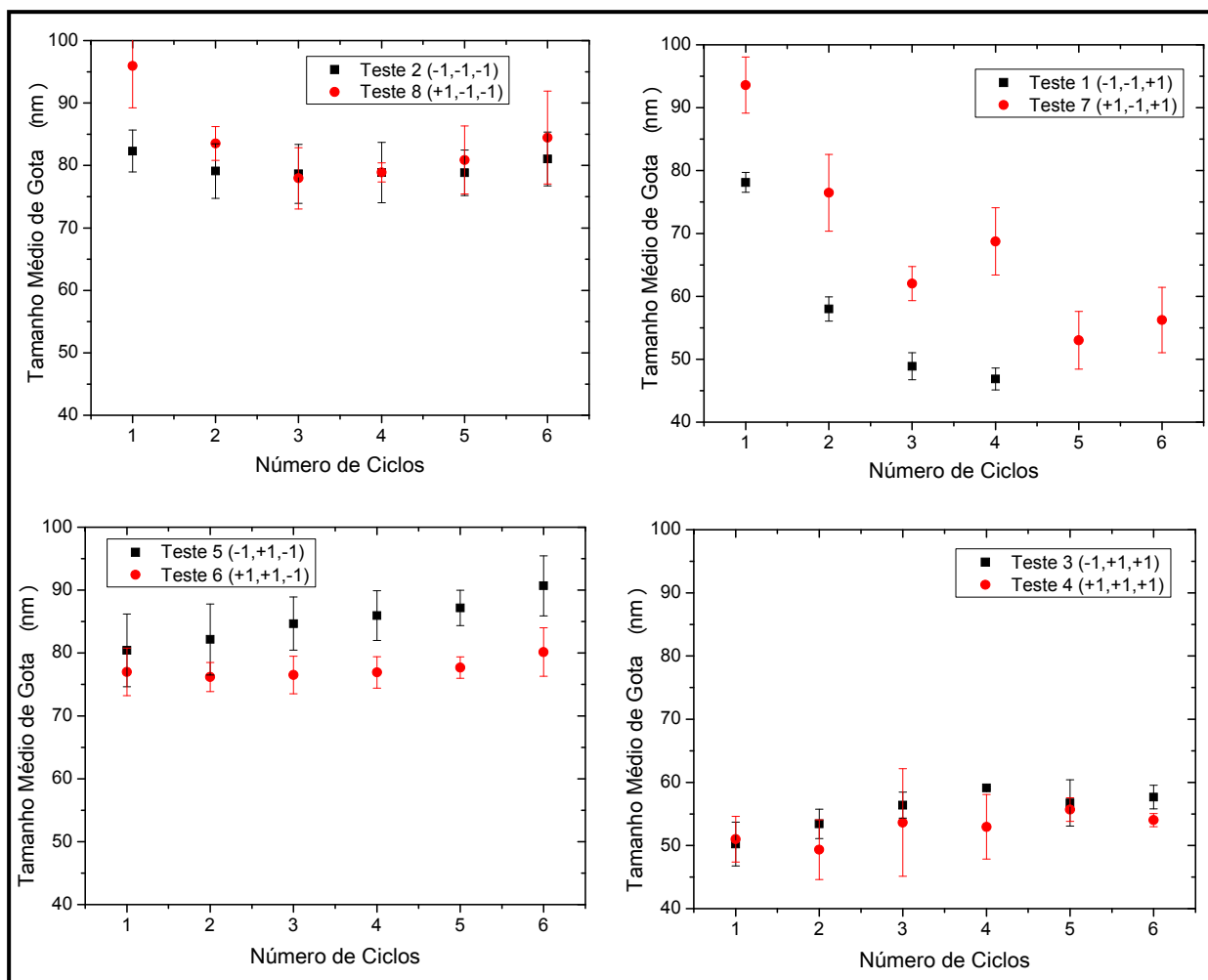
Para observarmos melhor o efeito de cada variável de preparo serão apresentados os resultados de todos os ciclos de homogeneização, além de separar cada par de testes nos seus dois diferentes níveis. A Figura 4.2 apresenta os resultados dos tamanhos médios de gota para diferentes níveis de pressões de homogeneização. Observando a comparação de todos os pares de testes é possível afirmar que nos últimos ciclos de homogeneização (ciclos 4 a 6) não há variação de tamanho significativo para os dois níveis de pressão de homogeneização aplicados. Também é possível observar que para os experimentos realizados empregando o maior nível de pressão de homogeneização, o tamanho médio das gotas não varia com o aumento no número de ciclos (Testes 3, 4, 5 e 6). Já os testes onde o nível inferior de pressão de homogeneização é empregado, o tamanho médio de gotas diminui à medida que o número de ciclos aumenta. Esse efeito foi mais pronunciado nos testes com maior

concentração de surfactante (Testes 1 e 7. O Teste 2, que apresenta nível inferior de fração orgânica e de surfactante, o aumento no número de ciclos promoveu mudança pouco significativa no diâmetro médio. Resultado similar foi encontrado por LORCA *et al.* (2012), indicando que a pressão de preparo exerce influência apenas marginal na presença de teores mais elevados de surfactante. MANEA *et al.* (2008) observaram que para maiores concentrações de surfactante o aumento na pressão provoca a diminuição do tamanho médio de gotas, resultado que não concorda com o apresentado nesse trabalho para os últimos ciclos. Entretanto, MANEA *et al.* (2008) trabalharam somente com soluções de resinas poliméricas, não realizando nenhum teste apenas com o monômero e um coestabilizante de baixa viscosidade. MANEA *et al.* (2008) também empregou níveis mais baixos de pressão de homogeneização (70 bar) e maiores concentrações de surfactante (6% m/m), além de diferente tipo de surfactante, o que pode explicar os diferentes resultados.



**Figura 4.2** – Comparação dos tamanhos médios de gotas obtidos para diferentes pressões de homogeneização.

A Figura 4.3 apresenta os resultados dos tamanhos médios de gotas nos experimentos conduzidos com diferentes frações orgânicas. Os resultados indicam que a variação na fração orgânica não influencia significativamente o tamanho médio das gotas obtidas. Pode-se observar que os resultados obtidos em todos os ciclos apresentam os tamanhos médios muito semelhantes em quase todas as condições estudadas. O único resultado que apresenta uma diferença significativa de tamanho médio de gotas é a comparação dos Testes 1 e 7, onde a diferença de tamanho é de aproximadamente 20 nm. De acordo com LÓPEZ *et al.* (2008), o aumento na fração orgânica provoca um ligeiro aumento no tamanho médio das partículas. Esse aumento seria provocado pela necessidade de uma maior cobertura de surfactante, pois a maior concentração de gotas provoca um maior número de colisões. Entretanto, nos testes realizados a concentração de surfactante está relacionada à massa da fase orgânica (monômero mais coestabilizante), ou seja, quanto maior a fração orgânica maior a concentração de surfactante na fase aquosa. Dessa forma, o aumento na frequência de choques entre as gotas, que poderia levar a desestabilização ou aumento no tamanho médio da gota, é estabilizado pela maior concentração de surfactante, camuflando o efeito da variação na fração orgânica. A provável justificativa na diferença dos resultados obtidos entre o presente trabalho e o apontado por LÓPEZ *et al.* (2008) é a aplicação de resinas poliméricas como coestabilizantes em sua formulação, além de empregar outros tipos de surfactante. Esses coestabilizantes provocam um aumento significativo na viscosidade da fase orgânica, impossibilitando uma comparação entre os experimentos aqui apresentados e os dispostos no trabalho de LÓPEZ *et al.* (2008).

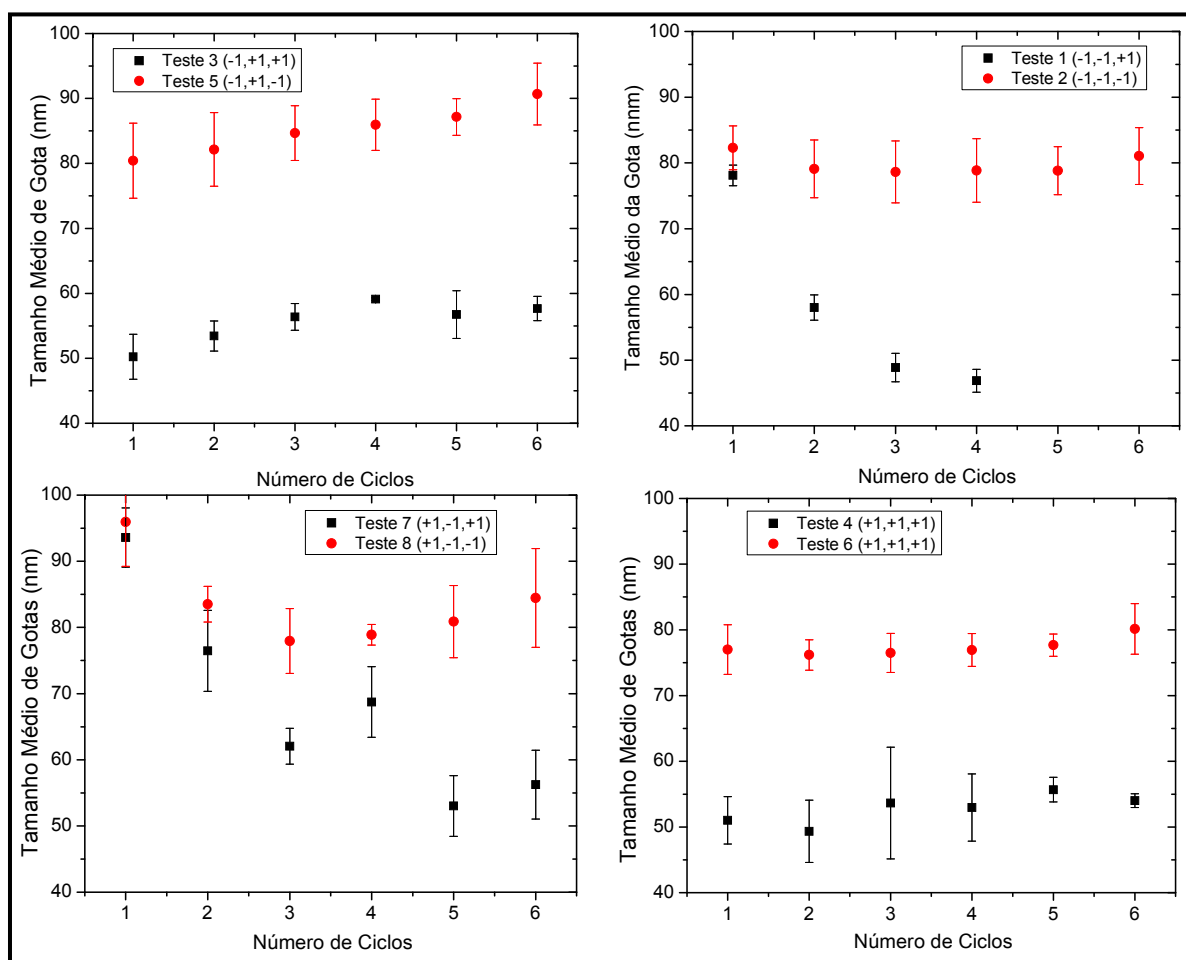


**Figura 4.3**– Comparação dos tamanhos médios de gotas obtidos para diferentes frações orgânicas.

A Figura 4.4 apresenta os resultados dos tamanhos médios de gotas para diferentes níveis de concentração de surfactante. Pode-se observar que os testes realizados com maior concentração de surfactante resultaram em menores tamanhos médios de gota nos últimos ciclos de homogeneização para todos os testes, demonstrando que a concentração de surfactante afeta significativamente o tamanho médio. Esse efeito é explicado pela diminuição da tensão interfacial causada pelo surfactante, além da maior concentração surfactante/área superficial, que permite a estabilização de uma maior área interfacial. É importante ressaltar que para os testes com maior concentração de surfactante e menor nível de pressão de homogeneização (Testes 1 e 7), o tamanho médio das gotas diminuiu a medida que o número de ciclos aumentava, comportamento não observado nos testes com alta pressão de homogeneização, que alcançam o tamanho mínimo já no primeiro ciclo (Testes 3 e 4).



Os resultados apresentados concordam com os obtidos por MANEA *et al.* (2008) e LOPEZ *et al.* (2008).



**Figura 4.4**– Comparação dos tamanhos médios de gotas obtidos para diferentes concentrações de surfactante.

### 4.3 COMENTÁRIOS FINAIS

Os resultados apresentados no presente capítulo mostraram que a miniemulsão, em todas as formulações estudadas, apresentaram estabilidade nos instantes iniciais após o preparo, não havendo variação significativa de tamanho médio de gota. Isso confere segurança para a manipulação das miniemulsões preparadas nos experimentos de reação. Observou-se que apenas a fração orgânica influenciou no tempo de estabilidade da miniemulsão, inclusive quando a concentração de surfactante era mais elevada, provocando a desestabilização em menos tempo para as miniemulsões com 40% de fração orgânica.

Os resultados também mostraram que o surfactante é única variável de preparo que influencia significativamente o tamanho médio de gotas após os 6 ciclos de homogeneização, para as condições estudadas. Além disso, verificou-se em todos os casos que as áreas de cobertura das gotas calculadas com os dados obtidos eram inferiores a 100%, permitindo inferir a inexistência de micelas livres no meio e o comportamento clássico de miniemulsões.

Para aplicação industrial é importante a possibilidade de preparo contínuo e em grande escala. Como afirmado anteriormente, os homogeneizadores de alta pressão (HAP) são os equipamentos mais adequados para obter tamanhos de gotas pequenas (mesmo para sistemas que lidam com fase orgânica altamente viscosa) e parece ser a escolha mais promissora para a escala industrial, visto que HAP de grande capacidade (21.000 L / h em 400 bar) estão disponíveis. Entretanto, podem existir casos em que há a necessidade de aplicação de mais de um ciclo de homogeneização para a obtenção do tamanho de gota desejado, situação que pode ocorrer quando a fase dispersa apresenta alta viscosidade ou são empregadas grandes quantidades de surfactante. Nesses casos, a solução seria o emprego de homogeneizadores em série, o que aumentaria o custo da operação. Caso possível, poderia ser proposto o aumento da pressão aplicada no homogeneizador. O presente trabalho demonstrou que o aumento na pressão (dentro dos valores estudados) pode permitir que se alcance o tamanho mínimo de gotas já no primeiro ciclo de homogeneização.

## *CAPÍTULO V*

### **ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO**

#### **5.1. OBJETIVOS**

Os objetivos desse capítulo são: (1) apresentar os resultados dos testes realizados com intuito de avaliar a viabilidade da aplicação da técnica de espectroscopia de infravermelho próximo para monitoramento da concentração de MMA no meio reacional; (2) apresentar o estudo de desenvolvimento do modelo de calibração usado para quantificação da concentração de MMA no meio reacional e (3) para determinação do tamanho médio de gotas/partículas, empregando o método dos mínimos quadrados parciais (PLS).

#### **5.2. CALIBRAÇÃO E VALIDAÇÃO**

Para o desenvolvimento do modelo de calibração do NIRS foram realizadas reações de polimerização, em que os dados experimentais de concentração de monômero e tamanho médio de gota/partícula obtidos foram usados como variáveis independentes no método de regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS). Isso foi possível porque, no momento em que os espectros de infravermelho próximo do meio reacional eram obtidos, amostras eram retiradas para análise de tamanho, no Zetasizer, e análise de conversão, por gravimetria. As reações de polimerização serão descritas na Seção 5.4.1

No presente trabalho a derivada segunda da absorbância foi utilizada para análise quantitativa dos estados do meio reacional, ao invés do espectro bruto não tratado. Os espectros da região NIR são constituídos por bandas largas, sobrepostas e que apresentam diversos “ombros”, prejudicando a análise quantitativa (BURNS *et al.*, 2001). Além disso, também é comum a existência de variação da linha de base causada

por efeitos de espalhamento de luz da amostra e potência da fonte de energia. A variação do tratamento do espectro por meio do cálculo da segunda derivada elimina as oscilações da linha de base e resolve os picos sobrepostos, pois os valores considerados na calibração e nas análises não são mais os valores absolutos da absorção em determinado comprimento de onda, mas sim a taxa de variação da inclinação da curva de absorbância (SANTOS *et al.*, 2005).

O método de calibração utilizado no presente trabalho foi a técnica de PLS, pois é o mais indicado para amostras complexas com muitas fontes de interferência desconhecidas (VIEIRA, 2000). Para avaliação da qualidade das calibrações devem ser calculados a raiz quadrada dos erros quadráticos de calibração (RQEQC) e os coeficientes de correlação (R) entre os valores preditos e os valores obtidos experimentalmente. Esses parâmetros de avaliação podem ser calculados de acordo com as Equações (5.1) e (5.2).

$$RQEQC = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^z (y_{i,NIRS} - y_{i,Exp})^2}{z}} \quad (5.1)$$

$$R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^z (y_{i,NIRS} - \bar{y}_{NIRS})(y_{i,Exp} - \bar{y}_{Exp})}{\sum_{i=1}^z (y_{i,Exp} - \bar{y}_{Exp})^2 \sum_{i=1}^z (y_{i,NIRS} - \bar{y}_{NIRS})^2}} \quad (5.2)$$

onde  $z$  é o número de amostras usadas para a calibração;  $m$  é o número de variáveis independentes;  $y_{i,NIRS}$  e  $y_{i,Exp}$  são os valores preditos pelo modelo de calibração do NIRS e os valores medidos pelo método de referência, respectivamente, e  $\bar{y}_{i,Exp}$  é o valor da média de todos os valores medidos pelo método de referência obtidos experimentalmente.

Outro parâmetro de avaliação empregado foi a raiz quadrada do erro quadrático de predição (RQEQP). Esse parâmetro mede o quanto as medidas estimadas se aproximam dos valores reais e está representado pela Equação (5.3). Esse parâmetro deve apresentar valores semelhantes aos valores do RQEQC e ao desvio padrão da técnica de referência.

$$RQEQP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^k (y_{i,NIRS} - y_{i,Exp})^2}{k}} \quad (5.3)$$

onde k é o número de dados usados para fazer a análise de predição.

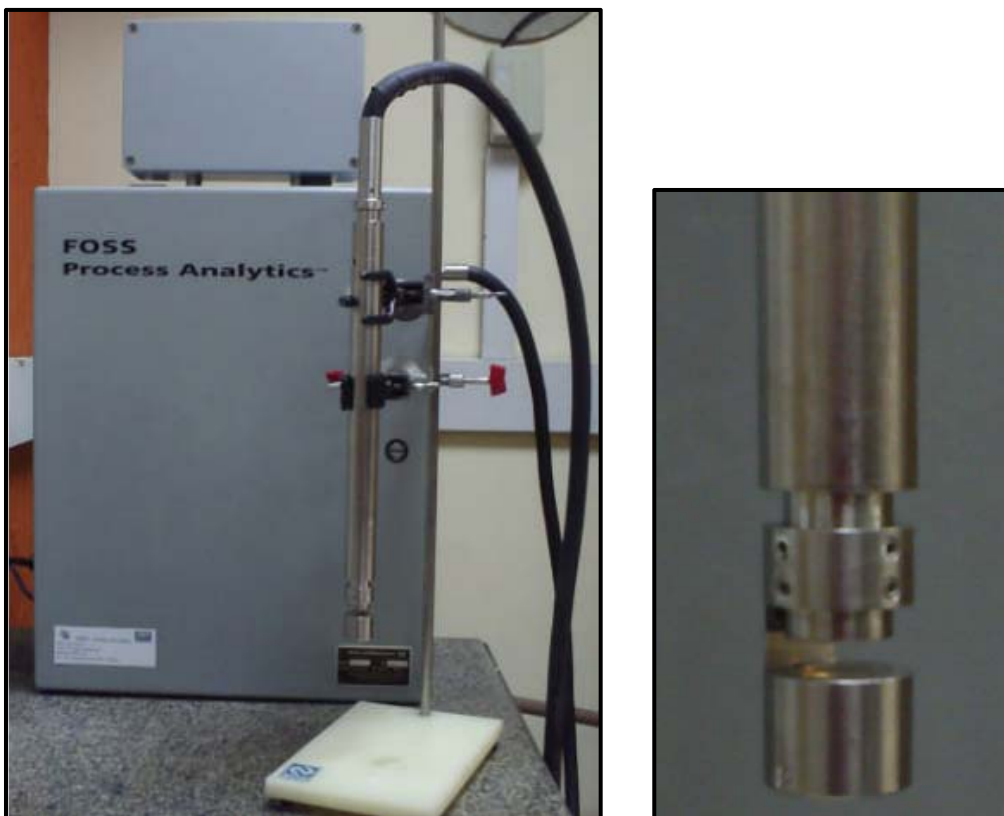
### 5.2.1 Validação cruzada

A técnica de validação cruzada pode ser usada para favorecer obter uma avaliação objetiva da magnitude do erro de predição de um modelo empírico. O objetivo da avaliação é comparar os valores das predições com os valores obtidos experimentalmente e que não foram usados para o desenvolvimento do modelo. A técnica de validação cruzada pode ser usada para ajudar a identificar o número de fatores que devem ser considerados no modelo de calibração. Dessa maneira, torna-se possível prever também os erros de predição esperados ao usar o modelo de calibração para explicar em novas medidas (THOMAS, 1994).

De acordo com a técnica de validação cruzada, o conjunto de dados de calibração deve ser dividido em um determinado número de subconjuntos ( $S_1, S_2, \dots, S_V$ ) mutuamente exclusivos e divididos em dois segmentos. O primeiro segmento (ou grupo de subconjuntos) é usado para desenvolver o modelo (estimar parâmetros), enquanto o segundo é usado para validar o modelo (avaliar o desempenho). A partir desses subgrupos, diferentes modelos podem ser construídos de forma independente, usando o método de modelagem empírica mais adequada (no presente caso, o método dos mínimos quadrados parciais), (THOMAS, 1994; REFAEILZADEH *et al.*, 2010). O melhor modelo é aquele que leva ao menor erro de predição dos dados não usados para fins de calibração. Esse procedimento pode ser usado para definir a estrutura do modelo empírico de calibração (no presente caso, mantida fixa) e o número de parâmetros do modelo (no presente caso, o número de fatores do modelo PLS). De forma geral, a medida que o número de parâmetros aumenta, o erro de calibração (EQC) cai. No entanto, o erro de predição (EQP) usualmente passa por um valor mínimo à medida que o número de parâmetros do modelo aumenta.

### 5.2.2 Espectrômetro NIR e Aquisição dos Espectros

Os espectros de NIR foram obtidos com auxílio de um espectrofotômetro NIR (NIRSystem Inc., modelo NIRS 6500 On-line), com varredura de espectro na faixa de 1100 a 2500 nm. O espectrofotômetro usado possui uma sonda de transflectância que possibilita medições *in-situ* durante a reação, conforme mostrado na Figura 5.1. A janela de amostragem da sonda pode ser regulada, de forma a permitir o melhor ajuste para obtenção dos espectros. No presente trabalho foram avaliadas as aberturas de 1 e 4 mm. Esse estudo será apresentado na Seção 5.3.



**Figura 5.1:** Espectrofotômetro NIR (esquerda) e sonda de transflectância (direita) empregados na aquisição dos espectros.

Cada espectro disponibilizado na tela do computador era o resultado do valor médio de trinta e duas varreduras efetuadas. O tempo de aquisição de cada conjunto de espectro era de aproximadamente 75 segundos. Durante os experimentos (reações de polimerização em miniemulsão) empregados no desenvolvimento do modelo de calibração, o intervalo de amostragem de cada espectro era igual ao intervalo de retirada

de amostras. A comunicação do espectrofotômetro com o microcomputador (AMD Athlon 1,79 GHz, 256 Mb de RAM e 10 Gb de HD) foi feita empregando portas padrões do tipo RS232. O software Vision (software disponibilizado pelo fabricante do equipamento) foi utilizado para permitir a manipulação dos espectros e a visualização dos dados na tela. O software também foi empregado para o desenvolvimento do modelo de calibração, sendo possível escolher a faixa de comprimentos de onda e os experimentos que seriam empregados. Outra opção disponibilizada pelo software Vision era a técnica de regressão usada para obter o modelo de calibração.

A interface entre a sonda e o equipamento era feita por meio de fibras ópticas, permitindo que o espectrômetro ficasse isolado do processo. O cabo de fibras ópticas tinha 3 metros de comprimento e possui anéis concêntricos, com um feixe de fibras ópticas para iluminação (anel interno) e outro feixe para coleta da radiação (anel externo). A radiação proveniente do feixe de iluminação era refletida pela ponta da sonda e retornava pelo feixe de coleta, passando duas vezes pela amostra, constituindo uma sonda de transfectância.

### **5.3 ANÁLISE DA VIABILIDADE DA APLICAÇÃO DE NIRS**

Para aplicar a técnica de espectroscopia de infravermelho próximo no sistema analisado, é necessário verificar inicialmente a viabilidade do emprego da técnica de para análises *in situ* nas reações de miniemulsão. VIEIRA (2000) avaliou a possibilidade da aplicação da técnica de espectroscopia de infravermelho próximo para o monitoramento da polimerização em macroemulsão de MMA e acrilato de butila (BuA). Nesse trabalho, VIEIRA (2000) investigou se a interferência da água e do polímero formado poderia inviabilizar a detecção dos monômeros. A água está presente em grande quantidade no meio reacional e apresenta uma absorção intensa por causa ligação O-H, que poderia comprometer a qualidade da análise, no caso da absorção da água se sobrepor à dos monômeros. Entretanto, o autor observou que na região em que a absorvância da água diminui surgem os picos mais importantes para detecção dos monômeros, permitindo que a técnica de NIRS possa de fato ser usada para observar os monômeros. A presença de polímero eleva a opacidade do meio reacional, podendo interferir criticamente na análise. Para avaliar a importância desse fator, VIEIRA (2000)

realizou um experimento em que, a uma determinada quantidade de látex que continha 30% de sólidos, foram adicionadas, de maneira seqüencial 4% de MMA e BuA (em relação à massa do polímero existente). Os espectros do látex original e do látex com os monômeros foram observados e concluiu-se que eles são sensíveis a pequenas variações da concentração dos monômeros.

VIEIRA (2000) também avaliou se a interferência causada por aditivos prejudicaria o monitoramento da reação. Os aditivos estudados foram o lauril sulfato de sódio (surfactante), o persulfato de potássio (iniciador), o bicarbonato de potássio (agente tamponante) e a t-dodecil mercaptana (agente de transferência de cadeia). Ele observou que apenas a t-dodecil mercaptana apresentou espectro que poderia comprometer as medidas dos monômeros; porém, como a concentração usada era sempre muito baixa, o efeito nunca chegou a ser marcante.

Um efeito importante testado por VIEIRA (2000) foi a influência da temperatura sobre os espectros de NIR. Ele observou que o efeito da temperatura é irrelevante na faixa usual de variabilidade do processo ( $\pm 5^{\circ}\text{C}$ ) e que bastaria incluir amostras colhidas ao longo do processo no conjunto de calibração para contornar adequadamente essa pequena interferência.

### **5.3.1 Para Detecção e Quantificação de MMA**

Um estudo preliminar sobre a viabilidade da aplicação da espectroscopia NIR para monitoramento do processo foi necessário, devido às interferências na análise da concentração de monômero, sofridas pela presença da água e de polímero. Esse estudo foi realizado empregando janelas de abertura (caminho óptico) de 1 e 4 mm. Os resultados obtidos nesse estudo permitiram identificar a janela de abertura mais adequada e a aplicabilidade da técnica para o monitoramento da concentração de MMA.

A água apresenta grande interferência no método espectroscópico, devido à intensa absorção da ligação O-H na faixa de comprimento de onda do infravermelho próximo. Como a miniemulsão é uma dispersão em meio aquoso, é importante verificar se a absorção do monômero não fica mascarada pela absorção da água. Outro fator que deve ser contornado é o aumento da opacidade do meio reacional provocado pelo aumento da concentração de polímero. Dessa forma, também foi importante avaliar se a



espectroscopia NIR era capaz de monitorar a concentração de monômero na presença de polímero quando a reação atingisse em altas concentrações.

Inicialmente, os espectros dos principais componentes foram observados. Na Figura 5.2 são apresentados os espectros do monômero puro, da mistura de MMA com hexadecano (HD) (coestabilizante), da água destilada e da água com surfactante com surfactante, todos na temperatura na qual foram realizadas as reações (70°C). Na Figura 5.2(a) pode ser observado que no intervalo de comprimento de onda de 1600-1700 nm e 2100-2500 nm, a absorvância do espectro do MMA se sobrepõe ao espectro da água. Dessa forma, pode-se afirmar que a princípio é possível a aplicação da espectroscopia NIR para o monitoramento da concentração do MMA em meio aquoso. Entretanto, apesar do MMA apresentar maior absorção que a água no comprimento de 2100-2500 nm, a segunda derivada desse espectro apresenta muito ruído nessa região, dificultando o uso dessa faixa de comprimento de onda para a calibração. Esse resultado está de acordo com os resultados obtido por VIEIRA (2000) e SILVA *et al.* (2011).

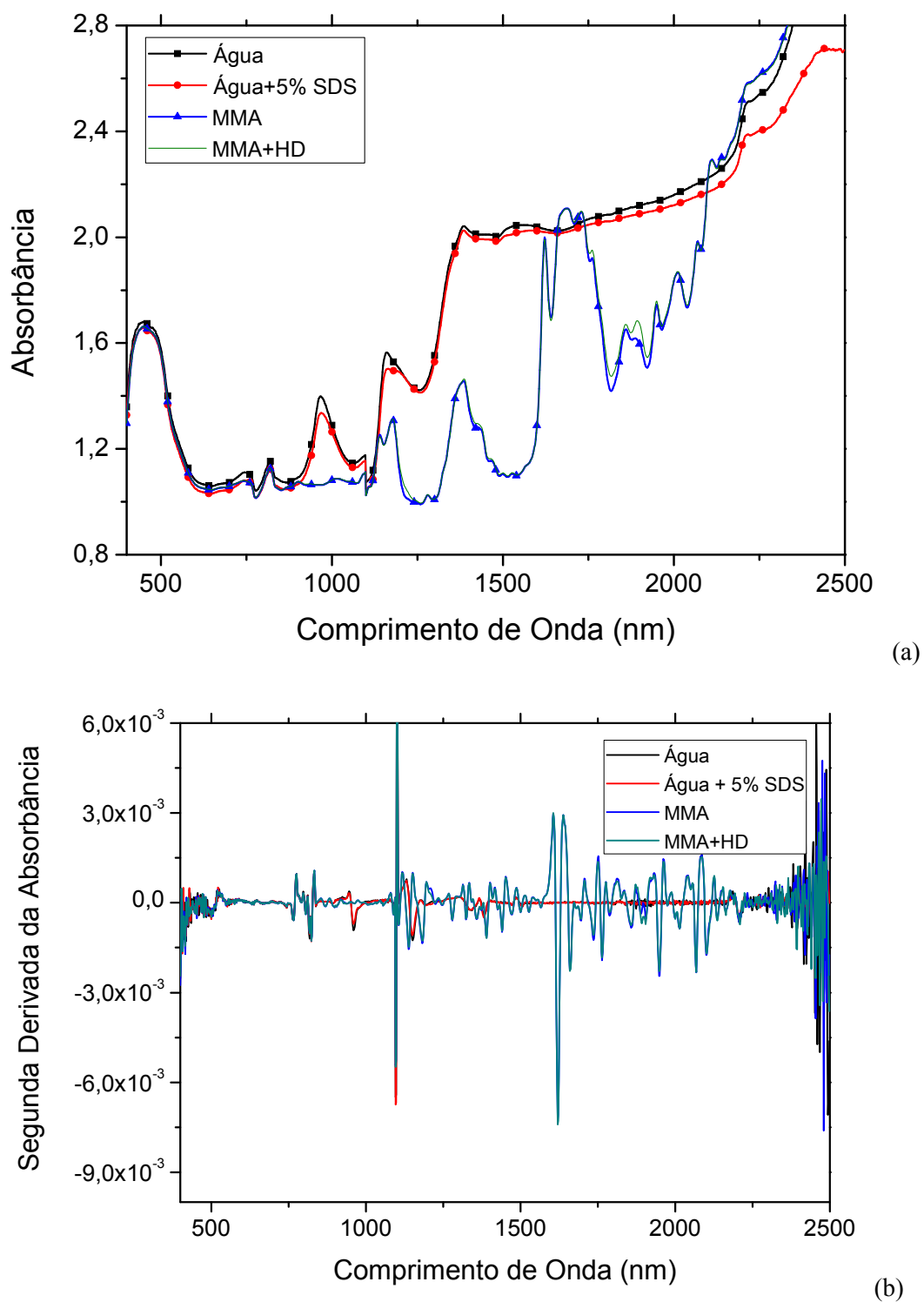
A adição de surfactante na água e de HD no MMA provocou apenas pequenas modificações nos respectivos espectros. Como as concentrações dessas substâncias não variam no decorrer da reação, pode-se inferir que a presença de HD e de emulsificante não deve interferir significativamente no processo de construção do modelo de calibração. Entretanto, devido à realização de reações de polimerização em miniemulsão com diferentes concentrações de surfactante, essa variação pode ser incorporada no modelo de calibração, por meio do emprego de dados experimentais obtidos em reações conduzidas com diferentes concentrações de surfactante.

Os espectros apresentados na Figura 5.2 foram obtidos utilizando sonda com 4 mm de caminho óptico. Como na miniemulsão em geral não se formam incrustações nas paredes internas e elementos internos, como ocorre na polimerização em suspensão, um caminho óptico mais estreito pode ser utilizado. No trabalho desenvolvido por VIEIRA (2000), o caminho óptico utilizado foi de 1 mm para o monitoramento da reação de macroemulsão. Para verificar se a diferença na abertura do caminho óptico pode modificar o espectro e prejudicar o monitoramento da reação, algumas análises foram realizadas com a abertura de 1 mm. A Figura 5.3 apresenta os espectros para a água e o MMA com HD, obtidos com caminho óptico de 1 mm. Pode-se observar que os resultados são similares aos obtidos com a abertura de 4 mm. Particularmente, a segunda derivada dos espectros obtidos com caminho óptico de 1 e 4 mm são muito

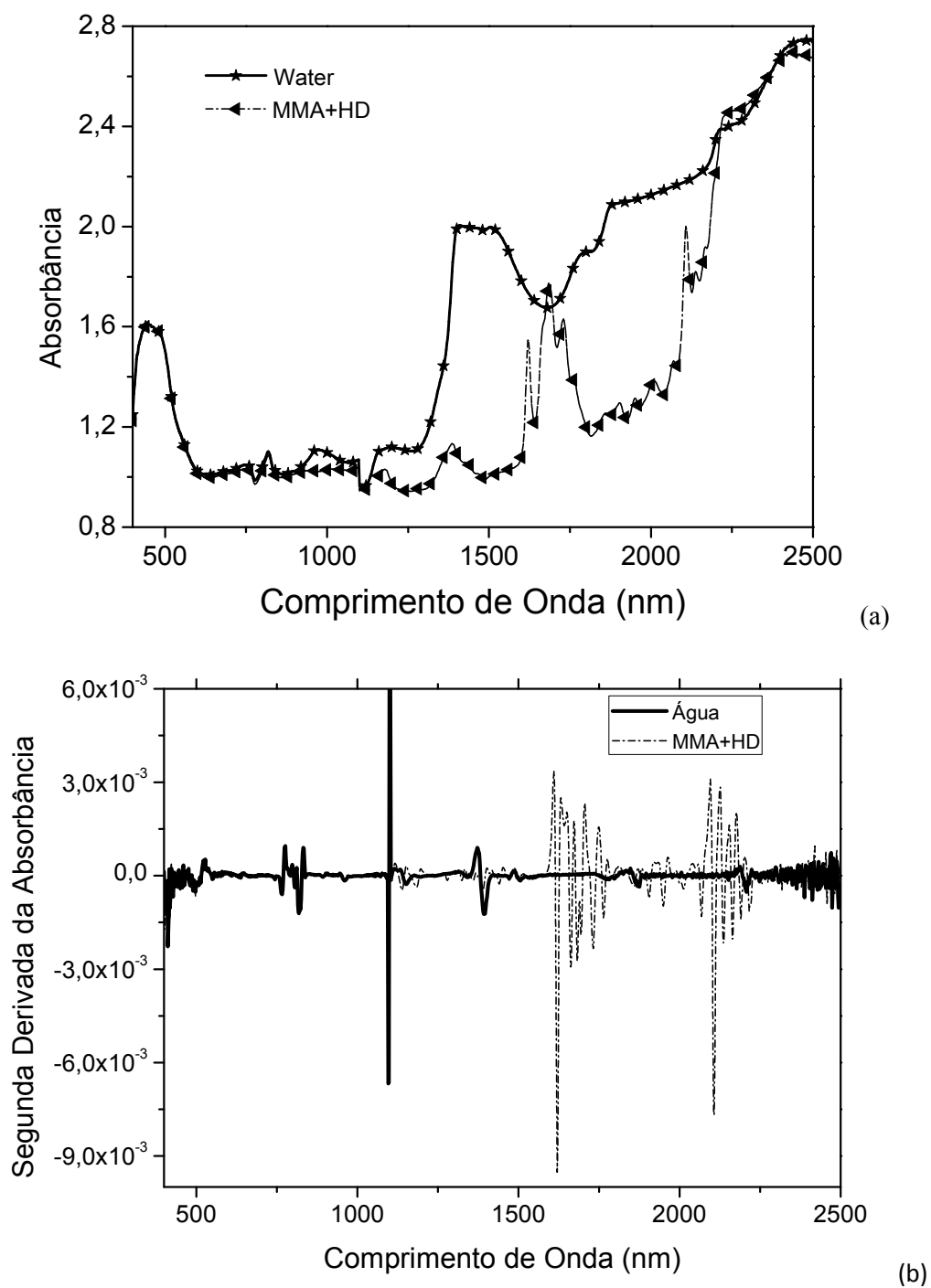
semelhantes, embora a segunda derivada do espectro obtido com caminho óptico de 1 mm apresente melhor resolução dos picos do MMA. Isso ocorre porque o sinal apresenta perdas menos expressivas quando o caminho óptico é mais estreito.

Como explicado anteriormente, o polímero que se forma durante a reação de polimerização ou que está presente no meio reacional eleva a opacidade do sistema, interferindo no monitoramento por espectroscopia NIR. Dessa forma, testes foram realizados com duas amostras de látex, com frações orgânicas de 20% e de 40%. Nos testes, o MMA era adicionado ao sistema sob agitação e medidas eram realizadas, de forma a obter os respectivos espectros (Figuras 5.4-5.7). Esse teste foi realizado com os dois caminhos óticos, de 1 e 4 mm.

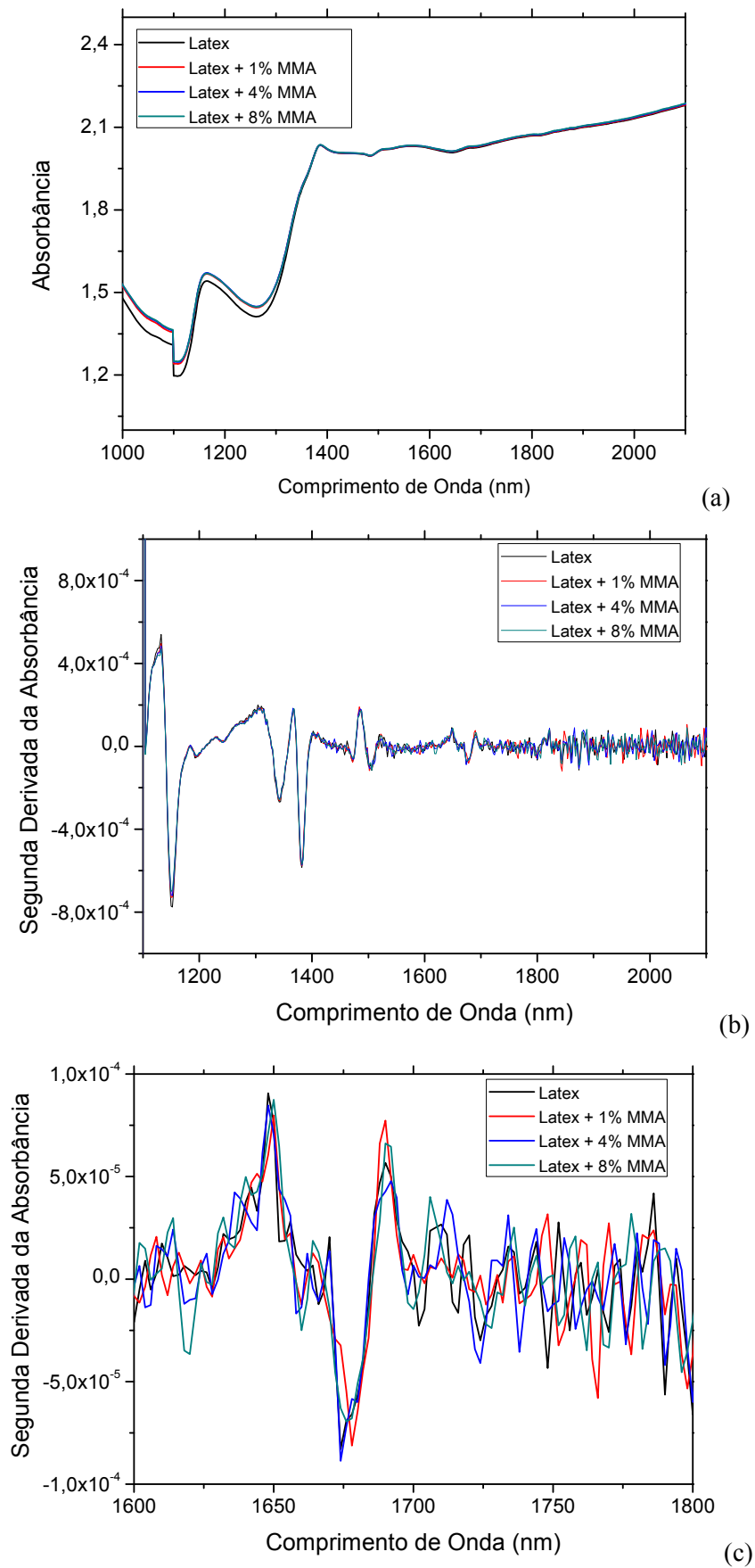
Os espectros brutos obtidos a partir do látex apresentaram mudanças pouco significativas com a adição de MMA, que foram magnificados pelos espectros de segunda derivada. Além disso, os espectros se mostram muito mais sensíveis à presença do MMA quando janelas estreitas foram usadas para monitoramento do processo, possivelmente por conta do menor nível de perda por espalhamento.



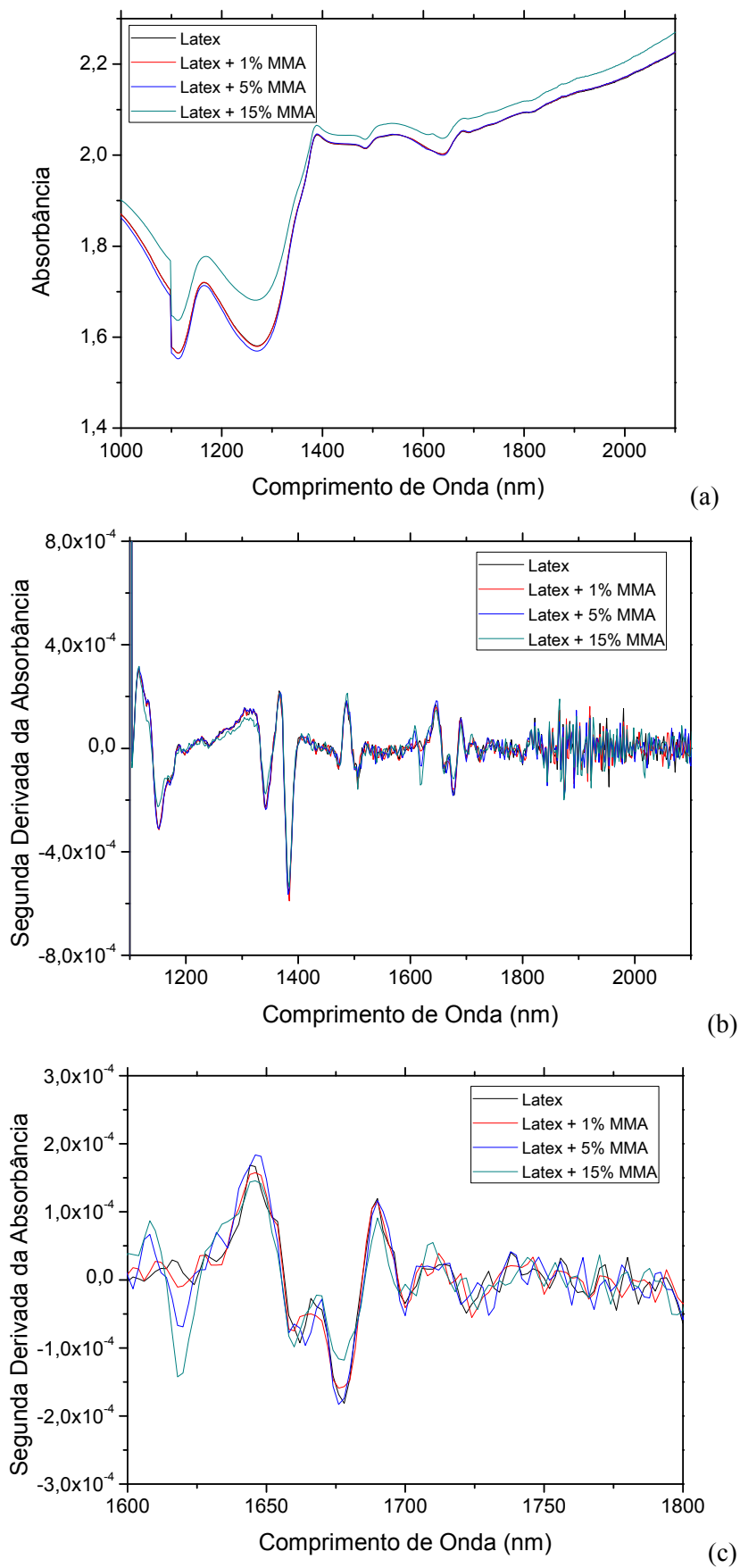
**Figura 5.2** – Espectros dos principais componentes da miniemulsão obtidos a 70°C com caminho óptico de 4 mm: espectro bruto (a) e segunda derivada (b).



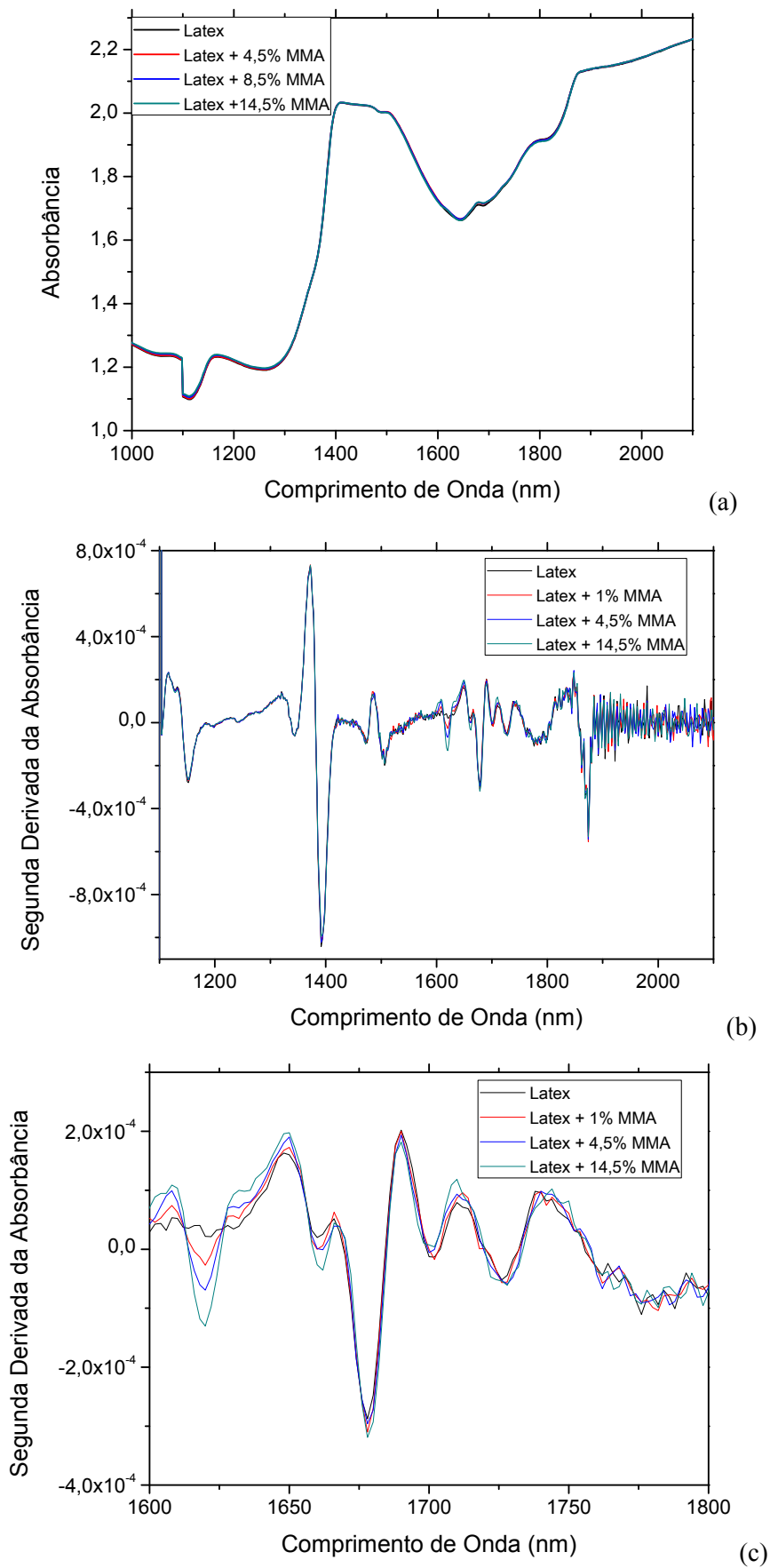
**Figura 5.3** – Espectros dos principais componentes da miniemulsão obtidos a 70°C com caminho óptico de 1 mm: espectros brutos (a) e de segunda derivada (b).



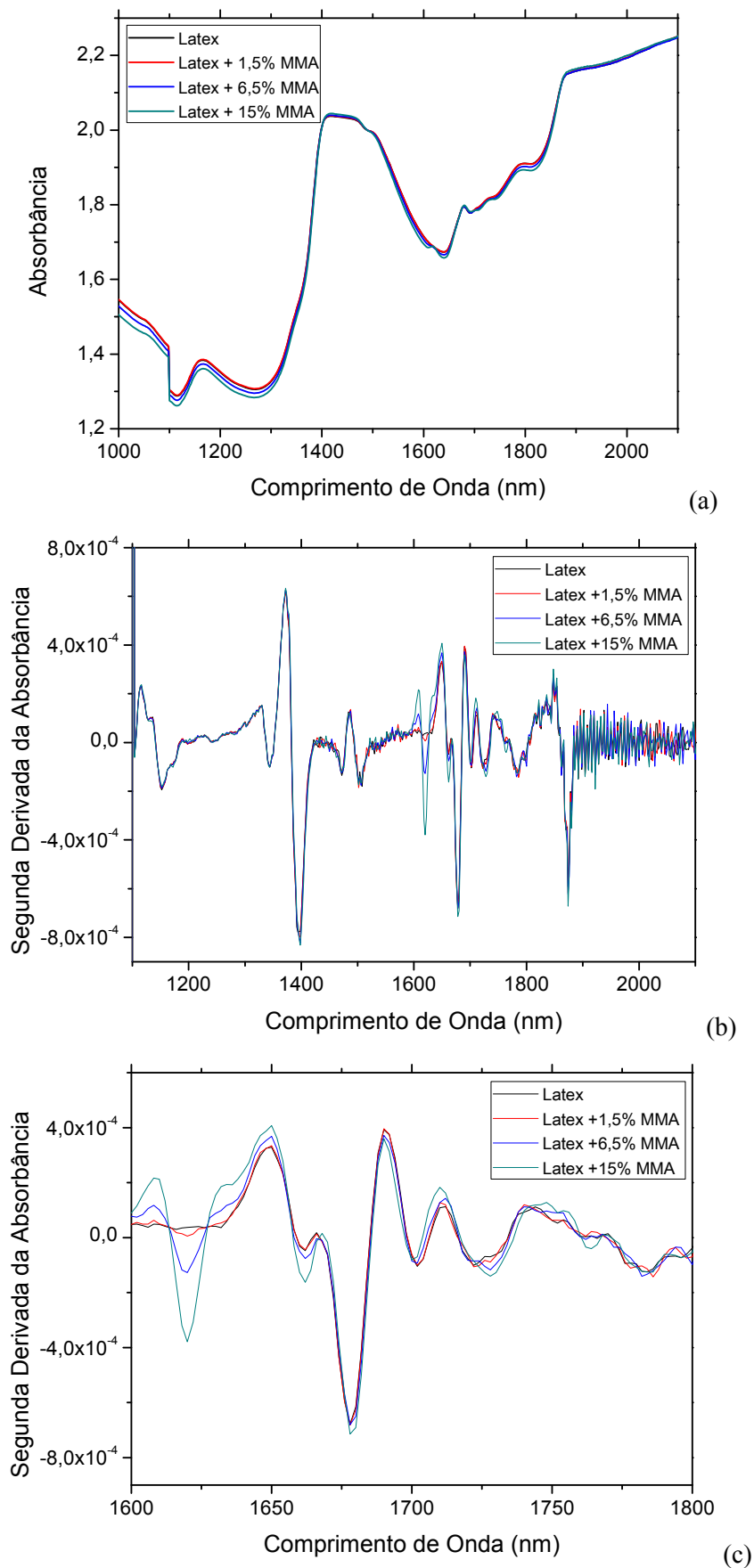
**Figura 5.4** – Espectros brutos (a) e de segunda derivada (b e c) do látex com fração orgânica de 20% obtidos a 70°C com caminho óptico de 4 mm.



**Figura 5.5** – Espectros brutos (a) e de segunda derivada (b e c) do látex com fração orgânica de 40% obtidos a 70°C com caminho óptico de 4 mm.



**Figura 5.6** – Espectros brutos (a) e de segunda derivada (b e c) do látex com fração orgânica de 20% obtidos a 70°C com caminho óptico de 1 mm.



**Figura 5.7** – Espectros brutos (a) e de segunda derivada (b e c) do látex com fração orgânica de 40% obtidos a 70°C com caminho óptico de 1 mm.



Na presença do látex, podem ocorrer mudanças de linha base, como mostram as Figuras 5.4 a 5.7. O cálculo da segunda derivada da absorbância constitui um tratamento matemático do espectro que permite avaliar a variação do espectro independentemente de mudanças da linha base. Quando a fração orgânica do meio reacional varia, pode ocorrer uma mudança da posição da linha base. Dessa forma, para o desenvolvimento do modelo de calibração foram usados os dados tratados com a segunda derivada. Os espectros tratados com a segunda derivada também permitiram avaliar melhor o efeito da adição de MMA no látex, como se pode observar nas Figuras 5.4 a 5.7. Nessas figuras, observam-se claras diferenças espectrais na região de 1600 a 1650 nm. A segunda derivada dos espectros obtidos com caminho óptico menor apresentou menos ruído, quando comparados aos obtidos com caminho óptico de 4 mm. Esse resultado pode ser explicado pelo sinal mais forte e pelas menores perdas.

Como a miniemulsão não causa problemas de incrustação nas condições avaliadas e as partículas encontram-se na escala nanométrica, um caminho óptico pequeno pode ser usado de forma eficiente para o monitoramento com espectroscopia NIR, ao contrário do que ocorre com a polimerização em suspensão, em que ocorre incrustação e o tamanho das partículas está na escala micrométrica. Dessa forma, a abertura de janela de 1 mm foi escolhida como abertura padrão para as análises com o espectrofotômetro de infravermelho próximo, pois apresenta um sinal mais forte e resulta em menos perdas, diminuindo o ruído no espectro da segunda derivada.

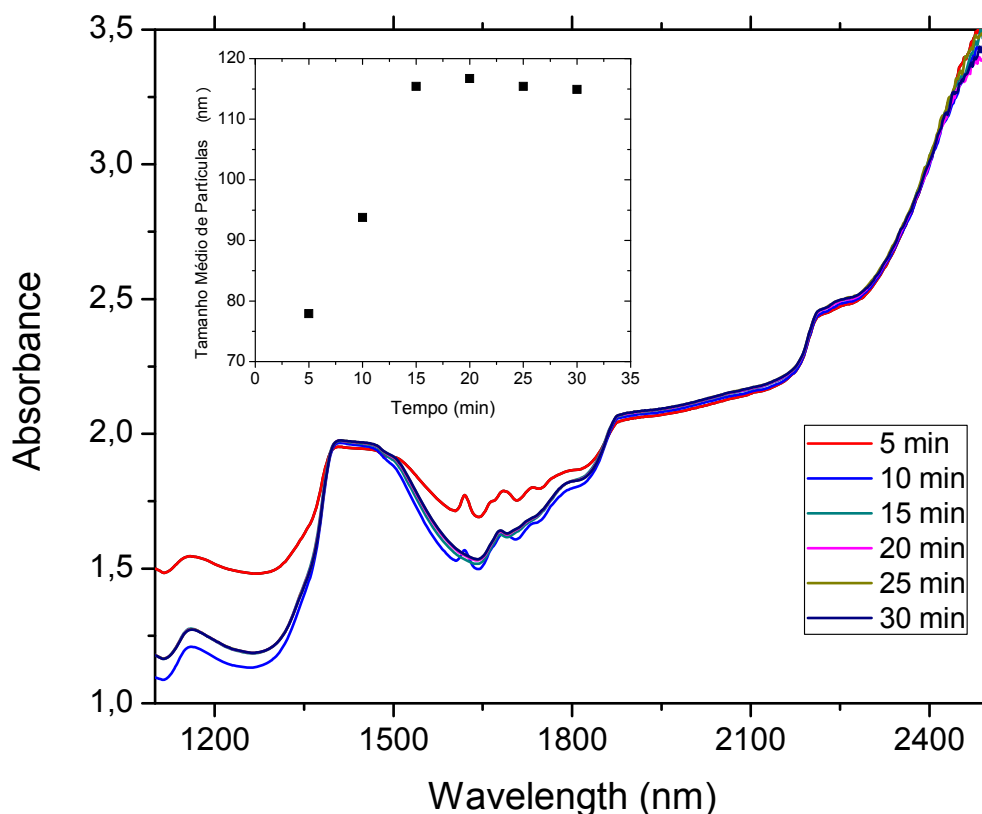
### **5.3.2 Para Determinação do Tamanho Médio das Gotas/Partículas**

Para avaliação da viabilidade da aplicação da espectroscopia NIR para o monitoramento do tamanho médio de partícula/gota, foi realizada uma reação teste de polimerização. Amostras foram retiradas para análise do tamanho médio no decorrer da reação. As condições reacionais empregadas foram as do Teste 1, presente na Tabela 3.2 da Seção 3.7.1.

Na Figura 5.8 é possível observar a mudança no espectro de NIR durante a polimerização em miniemulsão, sendo possível observar o crescimento das partículas com o tempo reacional (figura menor no lado esquerdo superior). Observa-se variação significativa nos espectros na faixa de 1100-1300 e 1600-1800 nm. A variação de 1600-

1800 nm, como já afirmado anteriormente, está relacionada à variação na concentração de MMA.

De acordo com SILVA *et al.* (2011), a região espectral posicionada entre 770-950 nm não apresenta qualquer sinal de absorvância relacionada a ligação dos componentes químicos presentes no sistema. Dessa forma, as bandas presentes nessa região provavelmente resultam da presença de partículas no meio. Entretanto, essa faixa de comprimentos de onda não se encontra tecnicamente dentro do espectro de infravermelho próximo. Por isso, no presente trabalho não foram obtido espectro em regiões de comprimento de onda menor que 1100 nm e, conseqüentemente, também não foram realizados cálculos para calibração nessa faixa de comprimento de onda. REIS *et al.* (2004) empregaram a região de 1120-1210 e 770-954 nm para o desenvolvimento de um modelo de calibração para determinação de tamanho médio de partículas durante a reação em macroemulsão de estireno e acrilato de butila, empregando a espectroscopia NIR. A faixa de tamanho médio de partículas empregados no estudo de REIS *et al.* (2004) foi de 50 a 100 nm, apresentado boa concordância entre os valores experimentais (análise externa) e os obtidos pela emprego de leituras do NIRS.



**Figura 5.8** – Evolução dos espectros de NIR e dos tamanhos médios de partícula durante a polimerização em miniemulsão do MMA. (Teste 1 da Tabela 3.2)

Embora esses dados não provem de forma inequívoca que é possível monitorar a evolução dos tamanhos de partícula com a técnica de NIR, a Figura 5.8 mostra que os tamanhos podem mudar apreciavelmente ao longo da reação e que os espectros respondem de alguma forma a essas mudanças. Tendo em vista os resultados apresentados por REIS *et al.* (2003) e SILVA *et al.* (2011), parece haver razões para tentar desenvolver modelos de calibração apropriados para o monitoramento dos tamanhos médios de partícula.

## **5.4 DESENVOLVIMENTO DO MODELO DE CALIBRAÇÃO**

### **5.4.1 Resultados das Reações de Polimerização e Calibração**

Para obtenção de dados experimentais foram realizadas 9 reações em 8 condições reacionais diferentes. O ponto central foi realizado em duplicata. As condições reacionais são apresentadas na Tabela 3.2 da Seção 3.7.1. Ao todo foram obtidos 63 conjuntos de dados experimentais para concentração de monômero e tamanho médio de partículas/gotas e espectros de NIR. Amostras com diferentes tamanhos de partículas e conteúdos de monômero semelhantes foram utilizadas no desenvolvimento do modelo de calibração, a fim de torna-lo capaz de estimar o tamanho de partícula de forma independente, uma vez que estas duas propriedades, possam ter alguma correlação.

O emprego de um elevado número de amostras também tem como objetivo satisfazer uma regra heurística de calibração que afirma que “todas as variáveis cujas oscilações não sejam explicitamente informadas ao algoritmo regressor por um método de referência, devem ser incluídas sob a forma de amostras tomadas em momentos e situações distintas de um mesmo processo” (VIEIRA, 2000).

As Tabelas 5.1, 5.2 e 5.3 apresentam os dados experimentais empregados para o desenvolvimento do modelo de calibração do NIRS. Como informado anteriormente, esses dados foram obtidos por métodos analíticos externos: gravimetria para concentração de monômero e análise de tamanho de partículas/gotas por dispersão de luz (empregando o Zetasizer). É possível observar que foi obtida uma faixa ampla de tamanhos de partícula/gota (56 a 133 nm) e de concentrações de monômero (0 a 40%) para diferentes frações orgânicas (20 a 40%) e concentrações de surfactante (1 a 5% em

relação à massa da fração orgânica), fator importante para o desenvolvimento do modelo de calibração. Na Tabela 5.2 observa-se que o Teste 2 apresenta baixíssima conversão. Esses valores são resultado da presença de inibidor no monômero e da baixa temperatura empregada, o que provocou baixa taxa de decomposição do iniciador e, consequentemente, baixa concentração de radical disponível na fase aquosa. É muito importante observar, como discutido no Capítulo 4, que as variações de diâmetro detectadas ao longo de alguns experimentos (nunca superiores a 40% do tamanho inicial das gotas e quase sempre próximos de 0%) são perfeitamente compatíveis com os graus de cobertura iniciais das gotas (sempre inferiores a 50%) e não indicam necessariamente a ocorrência de nucleação micelar.

**Tabela 5.1:** Dados experimentais de tamanho médio de partícula/gota usados para a calibração do NIRS.

	<i>Tamanho médio (nm)</i>						
	<b>Início</b>	<b>5 min</b>	<b>10 min</b>	<b>15 min</b>	<b>20 min</b>	<b>25 min</b>	<b>30 min</b>
<b>Teste 1</b>	91	82	93	120	130	130	133
<b>Teste 2</b>	86	81	92		84		86
<b>Teste 3</b>	74	78	93	115	116	115	115
<b>Teste 4</b>	68	77	63	66	67	68	66
<b>Teste 5</b>	82	56	62	63	64	64	64
<b>Teste 6</b>	89	72	83	102	100	102	102
<b>Teste 7</b>	65	57	70	70	71	71	71
<b>Ponto Central*</b>	103	102	96	113	116	118	121
	101	94	110	120	128	116	113

\*Reação realizada em duplicata.

**Tabela 5.2:** Dados experimentais de conversão de monômero usados para a calibração do NIRS.

	<i>Conversão (%)</i>					
	<b>5 min</b>	<b>10 min</b>	<b>15 min</b>	<b>20 min</b>	<b>25 min</b>	<b>30 min</b>
<b>Teste 1</b>	7,1	27,8	75,5	96,8	97,1	97,5
<b>Teste 2</b>	0,7	1,6	1,6	1,7	1,8	2,2
<b>Teste 3</b>	10,6	37,2	80,3	81,4	82,0	82,5
<b>Teste 4</b>	9,2	96,1	97,7	98,0	98,7	98,6
<b>Teste 5</b>	18,5	88,4	90,1	90,5	90,8	90,7
<b>Teste 6</b>	6,2	40,7	86,7	87,9	88,05	88,6
<b>Teste 7</b>	17,4	97,2	98,5	99,1	99,4	99,1
<b>Ponto Central*</b>	12,5	59,5	99,1	98,8	100,0	100,0
	16,3	62,2	98,7	98,9	99,5	99,9

**Tabela 5.3:** Dados experimentais de concentração de monômeros usados para a calibração do NIRS.

	<i>Concentração de Monômero (%)</i>						
	<b>Início</b>	<b>5 min</b>	<b>10 min</b>	<b>15 min</b>	<b>20 min</b>	<b>25 min</b>	<b>30 min</b>
<b>Teste 1</b>	28,9	26,7	20,8	7,1	1,0	0,8	0,7
<b>Teste 2</b>	19,3	19,1	19,0	19,0	19,0	19,0	18,9
<b>Teste 3</b>	38,5	34,7	24,1	7,8	7,1	7,0	6,8
<b>Teste 4</b>	38,5	34,6	1,5	1,1	0,7	0,5	0,5
<b>Teste 5</b>	19,2	15,6	2,3	1,8	1,8	1,7	1,7
<b>Teste 6</b>	19,3	18,13	11,6	2,5	2,4	2,3	2,2
<b>Teste 7</b>	28,5	23,6	0,8	0,4	0,3	0,2	0,4
<b>Ponto Central*</b>	28,8	25,2	11,7	0,3	0,4	0	0
		24,5	11,2		0,4	0	0,1

A calibração do NIRS foi realizada com o método de Mínimos Quadrados Parciais (*Partial Least Square* - PLS) abordado na Seção 2.4.3.3, sendo empregados resultados de análises externas como banco de dados para comparação com os espectros. O software proprietário Vision, que faz a interface entre o computador e o NIRS, apresenta uma biblioteca pré-programada com diferentes métodos de regressão e tratamentos matemáticos. O Vision foi empregado para o desenvolvimento do modelo de calibração com o método dos mínimos quadrados parciais, como já afirmado anteriormente. A metodologia de validação cruzada, descrita na Seção 5.2.1 também foi empregada para o desenvolvimento do modelo de calibração, sendo usados 30% dos dados externos na validação e 70% dos dados externos na calibração.

Foram avaliados três modelos de calibração, obtidos em diferentes faixas de comprimento de onda, tanto para concentração de MMA quanto para tamanho médio de partícula. Os modelos de calibração empregados para determinar a concentração de MMA foram desenvolvidos usando as seguintes faixas de comprimento de onda: 1100 a 2500 nm; 1500 a 1800 nm e 1600 a 1700 nm. As justificativas para o uso dessas faixas diz respeito ao estreitamento progressivo ao redor da região mais sensível a presença do MMA. Os três modelos apresentaram valores do coeficiente correlação ao quadrado ( $R^2$ ) acima de 95% na validação cruzada com 4 fatores (variáveis latentes). A comparação entre os resultados calculados pelo modelo de calibração e os dados obtidos experimentalmente foram semelhantes para os três modelos, apresentado valores da raiz

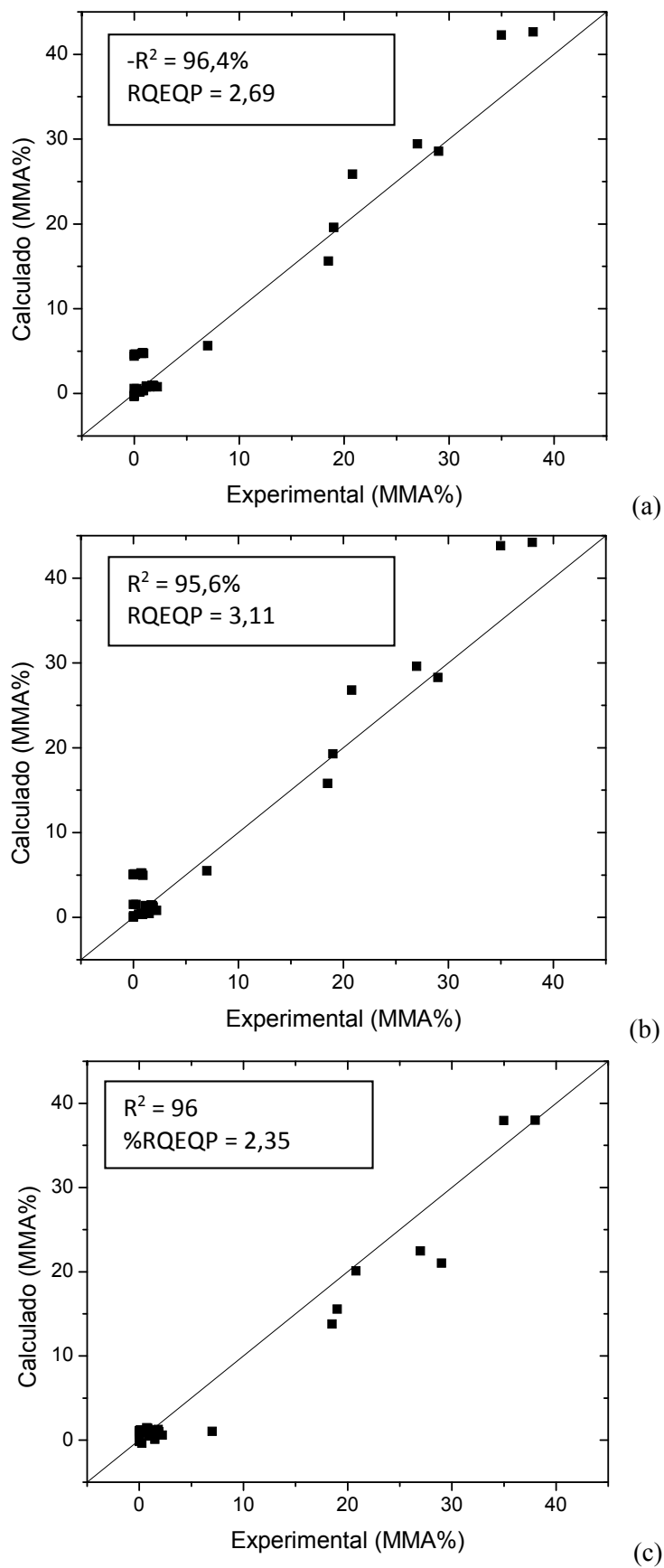
quadrada do erro quadrático de calibração (RQEQC) próximos de 3. Esses resultados demonstram que a variação de absorbância mais significativa para o monitoramento da concentração de MMA encontra-se na faixa de 1600 a 1700. O resultado da validação cruzada pode ser observado na Figura 5.9, onde são comparados os valores calculados pelo modelo de calibração e os valores experimentais. A Figura 5.10 apresenta a validação dos modelos de calibração através da comparação dos valores calculados com os valores obtidos experimentalmente em uma reação de polimerização que não foi empregada na base de dados do desenvolvimento do modelo de calibração. O modelo de calibração para determinação de concentração de MMA que empregou a faixa de comprimento de onda de 1600 a 1700 nm apresentou resultados inconsistentes para os resultados de menor concentração, não sendo por isso apresentado na Figura 5.10. Os modelos de calibração que empregaram as faixas de comprimento de onda de 1500 a 1800 nm e 1100 a 2500 nm apresentaram resultados consistentes, confirmando a boa correlação do modelo de calibração com os dados experimentais. Ambos apresentaram valores do coeficiente correlação ao quadrado ( $R^2$ ) próximos de 99%; entretanto, os valores da raiz quadrada do erro quadrática de predição (RQEQP) apresentaram valores inferiores aos da RQEQC (1,68 e 0,49, respectivamente).

Para o desenvolvimento do modelo de calibração para monitoramento do tamanho médio de partícula por espectroscopia NIR foram empregadas as análises de tamanho médio de partícula das mesmas reações de polimerização que geraram os dados para o desenvolvimento do modelo de calibração para monitorar a concentração de MMA. Foram desenvolvidos três modelos de calibração para monitorar o tamanho de partícula, nas faixas de comprimento de onda de 1100 a 1300 nm, 1100 a 1500 nm e 1100 a 2500 nm. Apenas o modelo que empregou a faixa de comprimento de onda de 1100 a 1300 apresentou coeficiente de correlação ao quadrado ( $R^2$ ) superior a 95%, quando 6 fatores foram usados. Os modelos que usaram faixas mais amplas de comprimento de onda apresentaram valores de  $R^2$  de 91,2% (1100 a 1500 nm) e 88,7% (1100 a 2500 nm). O modelo que empregou a faixa de comprimento de onda mais estreito (1100 a 1300 nm) também apresentou os menores valores da RQEQC (5,5), valores estes bem inferiores aos dos demais modelos (8,5 e 9,1). O aumento da faixa de comprimento de onda parece inserir muita informação de ruído ao modelo de calibração, fazendo perder precisão.

Os modelos de calibração desenvolvidos para o monitoramento do tamanho médio de partículas/gotas e concentração de MMA foram validados com dados experimentais de uma reação que não foi empregada na base de dados de calibração. O modelo de calibração usado para determinação de tamanho médio de partículas/gotas que empregou a faixa de comprimento de onda de 1100 a 1300 nm apresentou resultados completamente inconsistentes, quando comparado com os dados obtidos no teste de validação. Resultado que contradiz o observado na validação cruzada, onde esse modelo apresentou os melhores valores de  $R^2$  e RQEQC. Na Figura 5.12 é possível observar que os resultados para o modelo de calibração que empregou a faixa de comprimento de onda mais ampla (1100 a 2500 nm) foram ruins, apresentando baixa correlação ( $R^2 = 45,8\%$ ) e elevado valor da RQEQP (380,2). O modelo que empregou a faixa de 1100 a 1500 nm apresentou os melhores resultados dentre os modelos de calibração para monitoramento de tamanho de partículas, apresentando de  $R^2$  igual a 93,12% e RQEQP igual a 20,7.

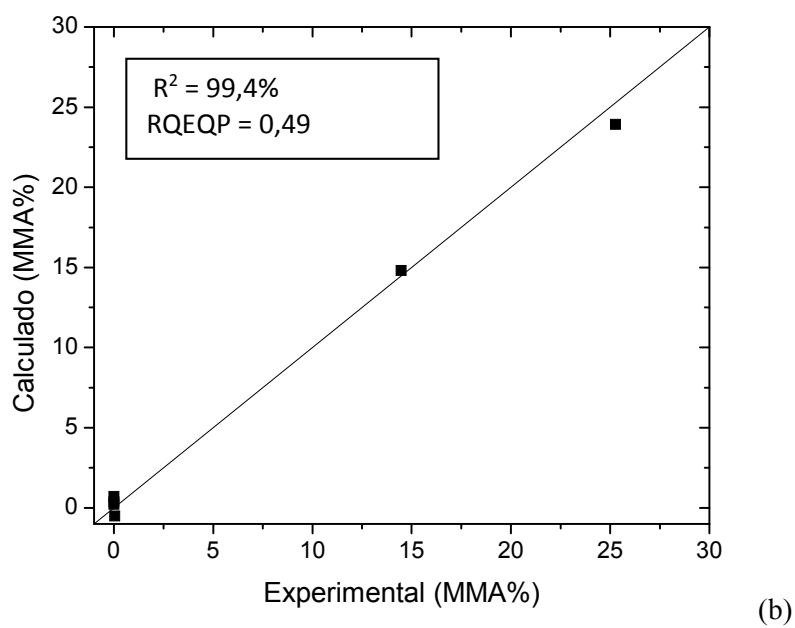
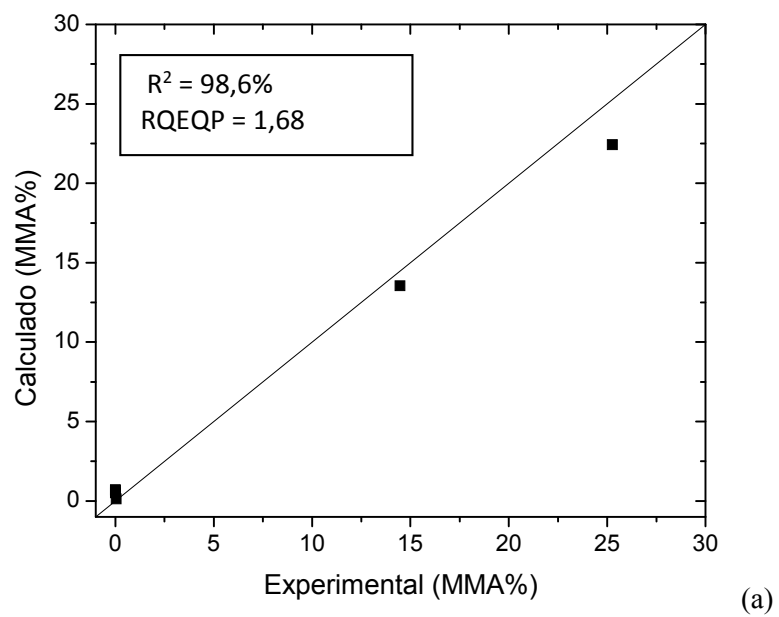
Observa-se que, apesar da boa correlação na validação cruzada, os modelos de calibração que empregaram uma faixa estreita de comprimentos de onda para o desenvolvimento do modelo (1100 a 1300 nm para o tamanho médio e 1600 a 1700 nm para a concentração de MMA), quando validados com dados experimentais não empregados na calibração, levaram a resultados inconsistentes. Esse fato demonstra que a calibração do NIRS precisa de uma maior faixa de comprimento de onda, de forma que possa incorporar ao modelo variações não controladas, como flutuação de temperatura, de concentração de componentes não quantificados pelo modelo, de fração orgânica no meio reacional, dentre outras.

No presente trabalho, o modelo de calibração que empregou toda faixa de comprimento de onda, para a análise da concentração de MMA, obtiveram os melhores resultados. Entretanto, o mesmo não aconteceu para os modelos de calibração para análise de tamanho de partícula, onde o modelo que obteve o melhor desempenho foi o que empregou a faixa de comprimento de onda intermediário (1100-1500)

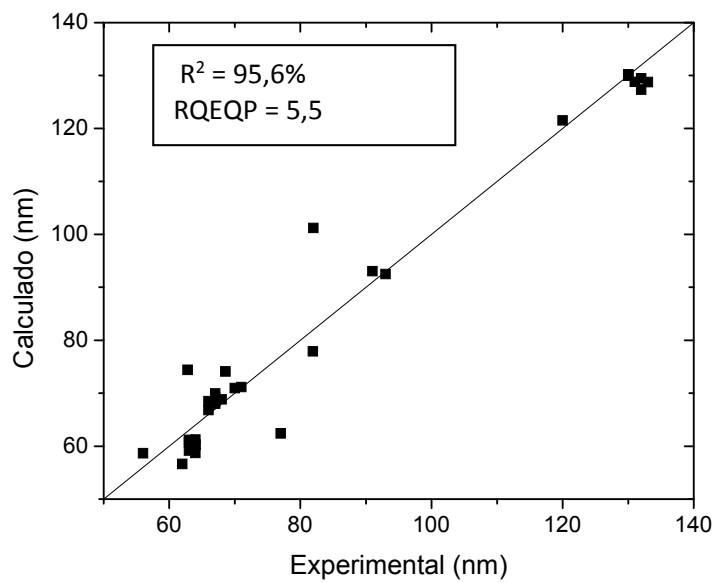


**Figura 5.9** – Validação cruzada do modelo de calibração para a concentração de MMA (% m/m) nas faixas de comprimento de onda (a) 1600 a 1700 nm, (b) 1500 a 1800 nm e (c) 1100 a 2500 nm.

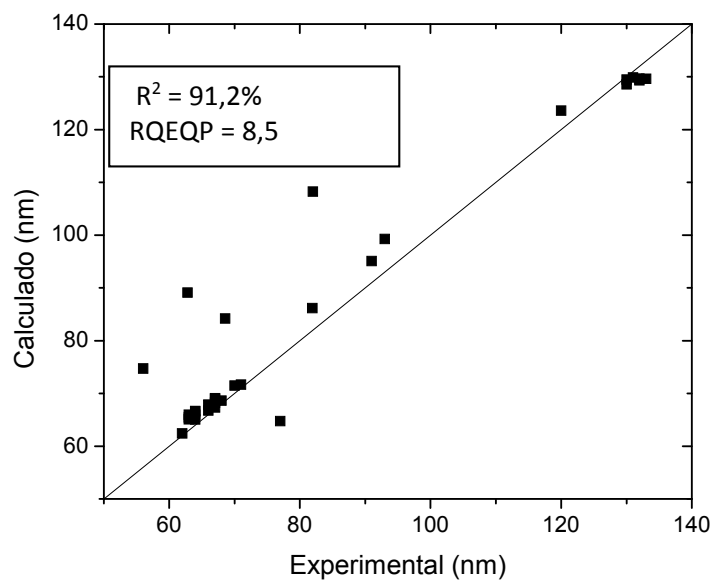




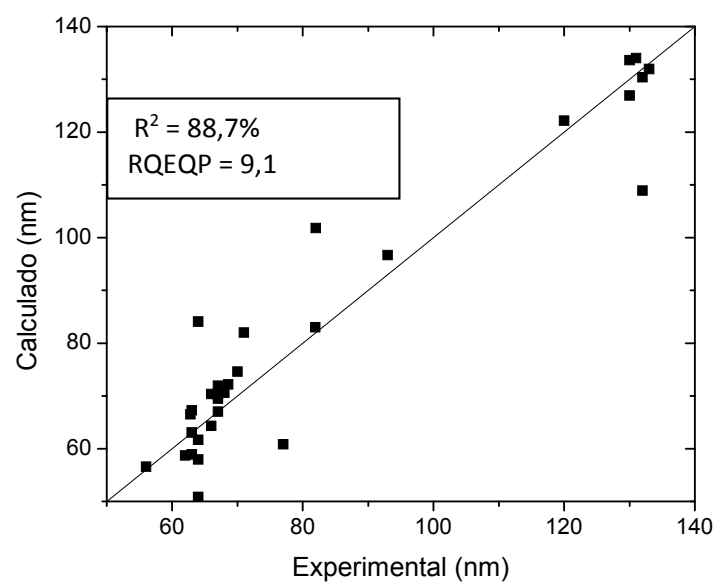
**Figura 5.10** – Validação externa dos modelos de calibração para concentração de MMA (% m/m) nas faixas de comprimento de onda (a) 1500 a 1800 nm e (b) 1100 a 2500 nm.



(a)

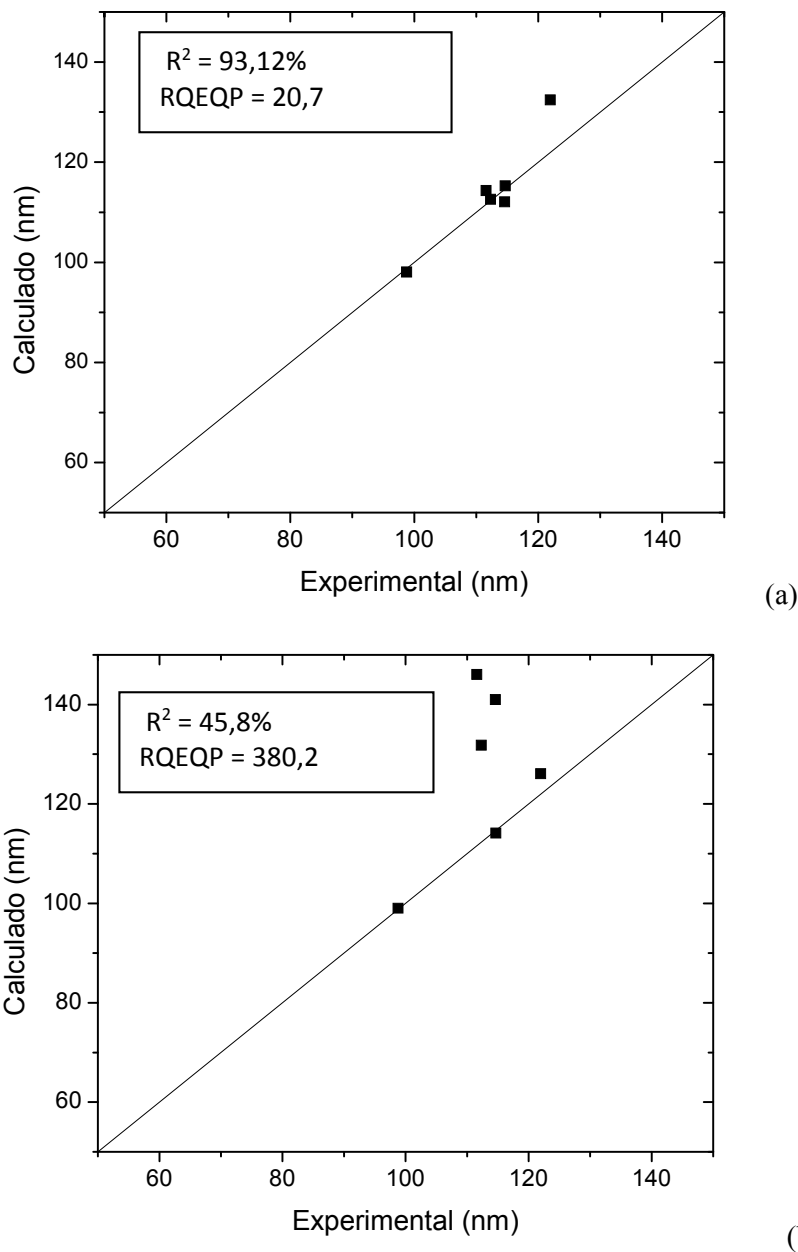


(b)



(c)

**Figura 5.11** – Validação cruzada dos modelos de calibração para tamanho de partícula – modelo que empregou comprimento de onda (a) 1100 a 1300 nm; (b) 1100 a 1500 nm e (c) 1100 a 2500 nm.



**Figura 5.12** – Validação dos modelos de calibração com dados experimentais – modelo que empregou comprimento de onda (a) 1100 a 1500 nm e (b) 1100 a 2500 nm.

## 5.5 COMENTÁRIOS FINAIS

A espectroscopia NIR vem apresentando bons resultados nas aplicações de monitoramento e análise de diversos produtos e em diversas áreas, como apresentado na revisão bibliográfica. No presente trabalho, o estudo para aplicação da espectroscopia NIR para análise da concentração do MMA durante a reação de polimerização em

miniemulsão demonstrou sua aplicabilidade, respaldado pelos bons resultados aqui apresentados. Com exceção do modelo com faixa de comprimento de onda mais estreito (1600 a 1700 nm), os demais modelos apresentaram elevados coeficiente de correlação e valores de RQEQP e RQEQC aceitáveis para testes com ampla faixa de concentração de MMA.

Já os modelos de calibração para análise de tamanho de partícula na polimerização em miniemulsão não apresentaram o desempenho desejado. Mesmo com maior número de fatores (6), não foram obtidos resultados consistentes para nenhum dos modelos de calibração. Na validação cruzada o modelo com faixa de comprimento de onda mais estreito (1100 a 1300 nm) apresentou os melhores resultados, sendo o único a apresentar valor de  $R^2$  maior que 95%; entretanto, na validação com dados externos a calibração seus resultados foram completamente inconsistentes. O modelo que empregou a faixa de 1100 a 1500 nm apresentou os melhores resultados dentre os modelos de calibração para monitoramento de tamanho de partículas; entretanto, esses resultados não foram totalmente satisfatórios apresentando de  $R^2$  um pouco abaixo do desejado (93,1%) e RQEQP um pouco elevado 20,7.

## CAPÍTULO VI

### MODELAGEM MATEMÁTICA

#### 6.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo são apresentados os modelos matemáticos desenvolvidos para descrever a reação de polimerização em miniemulsão do metacrilato de metila (MMA). Modelos apresentados na literatura foram utilizados como referência para propor as equações de balanço e o mecanismo cinético. Foram desenvolvidos modelos matemáticos empregando 3 diferentes abordagens cinéticas: (i) Zero-Um; (ii) Pseudo-Bulk e (iii) “Zero-Um com efeito gel”. O modelo “Zero-Um com efeito gel” representa um modelo híbrido, em que a cinética ocorre de acordo com o modelo Zero-Um até o momento em que se inicia o efeito gel. A partir desse momento, o modelo começa a empregar uma variação da cinética Pseudo-Bulk, possibilitando a existência de mais de um radical na partícula.

Também foram empregadas duas abordagens para o balanço populacional das partículas: (i) modelo Monodisperso e (ii) modelo Polidisperso. No modelo Monodisperso foi considerado que todas as partículas apresentam um único tamanho, representado pelo tamanho médio de partículas. No modelo Polidisperso admite-se a existência de diferentes classes de tamanhos de partículas, distribuídas de acordo com uma distribuição log-normal, com um desvio padrão que pode ser determinado de acordo com a distribuição de tamanho de partículas obtida experimentalmente. O modelo de classes equivale a uma discretização de distribuição de tamanhos.

Nos modelos apresentados na revisão bibliográfica, apenas o trabalho de SOOD *et al.* (2004a,b) considerou de forma explícita a existência de uma distribuição de tamanhos de partículas. Dessa forma, é possível afirmar que o estudo de modelos matemáticos para a polimerização em miniemulsão, em que a distribuição de tamanhos de partícula é considerada importante para a descrição da cinética reacional, ainda foi muito pouco explorado. Vários trabalhos na literatura (DELGADO *et al.*, 1988; RODRIGUEZ *et al.*, 1991; ASUA *et al.*, 1990), incluindo a tese de doutorado de

FONTENOT (1991), que apresenta um estudo bem aprofundado sobre o sistema reacional em miniemulsão, deixam bem claro que o tamanho das partículas é uma variável que afeta os valores de diversas constantes constitutivas do problema. Entretanto, esses estudos adotaram a hipótese de que a distribuição de tamanhos de partículas era monodispersa, desconsiderando o efeito que diferentes distribuições poderiam exercer sobre o processo reacional.

## 6.2 DESENVOLVIMENTO DO MODELO

Para o desenvolvimento do modelo, algumas hipóteses foram consideradas. Algumas das hipóteses amplamente utilizadas e aceitas na literatura não serão discutidas em profundidade. As hipóteses mais importantes, entretanto, são apresentadas a seguir.

- A nucleação ocorre nas gotas de monômero e nas partículas. Como já foi explicado anteriormente, na polimerização em miniemulsão a nucleação ocorre principalmente nas gotas de monômero, por causa da grande área interfacial disponível. Além disso, a concentração de surfactante livre não é grande o suficiente para formar micelas, por causa da área interfacial expressiva. A nucleação homogênea não será considerada nesse trabalho.
- O radical formado na fase aquosa pela decomposição do iniciador pode propagar na fase aquosa, formando oligorradicais. O aumento no grau de polimerização do radical na fase aquosa eleva sua afinidade pela fase orgânica, permitindo a nucleação das gotas e a entrada nas partículas.
- A absorção de radicais ocorre de acordo com a teoria difusional. Um termo de eficiência " $F$ " será utilizado para considerar os efeitos de repulsão eletrostática.
- O radical oligomérico, formado a partir da decomposição do iniciador, só consegue entrar na gota ou partícula após alcançar determinado grau de polimerização, de acordo com a teoria proposta por MAXWELL *et al.* (1991).
- A concentração de monômero nas diferentes fases será descrita em função de coeficientes de partição.
- Somente o radical monomérico pode desorver da partícula. O radical monomérico não apresenta hidrofobicidade suficiente para que seja mantido no interior da fase orgânica, podendo desorver antes de sua propagação ou

terminação. Admite-se que os demais radicais apresentem elevada hidrofobicidade, estando impedidos de desorver das partículas.

- O reator é de macromistura perfeita.
- O sistema pode ser operado de forma isotérmica ou com variação de temperatura.

## 6.2.1 Mecanismo Cinético

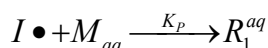
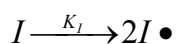
### 6.2.1.1 Etapas da Reação de Polimerização

As etapas da reação de polimerização são as reações de decomposição do iniciador, propagação dos radicais na fase aquosa, terminação dos radicais na fase aquosa, propagação dos radicais na partícula, transferência de cadeia dos radicais para o monômero na partícula e terminação na partícula. Essas reações estão apresentadas na Tabela 6.1. Esse mecanismo está baseado em vários relatórios já apresentados na literatura para a polimerização do MMA via radical livre em emulsão e miniemulsão (GAO *et al.*, 2002; FONTENOT, 1991; THICKETT *et al.*, 2007; SAYER *et al.*, 2001b)

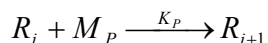
**Tabela 6.1** – Etapas da reação de polimerização

---

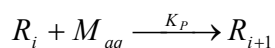
Iniciação pela decomposição do iniciador na fase aquosa



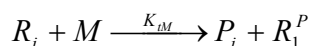
Propagação do radical  $R_i$  na partícula



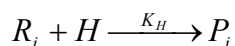
Propagação do radical  $R_i$  na fase aquosa



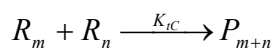
Transferência de cadeia do radical  $R_i$  para monômero na partícula



Inibição do crescimento do radical  $R_i$  na partícula



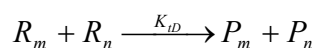
Terminação por combinação do radical  $R_i$  na fase aquosa e na partícula (*p/ cinética Pseudo-bulk ou Zero-Um com efeito gel*)



---

(cont.) Terminação por desproporcionamento na fase aquosa e na partícula (p/ cinética  
Pseudo-bulk ou Zero-Um com efeito gel)

---



### 6.2.1.2 Balanço Material

O balanço material deve ser realizado para cada fase separadamente e de uma forma global para todo o reator. Dessa forma, o balanço de massa dos componentes deve ser feito para as gotas, as partículas e a fase aquosa. Para o modelo Polidisperso deve ser feito também o balanço de massas dos componentes para as gotas e partículas em cada classe, sendo que a mudança de classe de uma determinada gota ou partícula implica na migração da massa de seus componentes para a outra classe. Os balanços de massa admitem que o processo pode operar na forma batelada ou batelada alimentada.

#### Balanços de Massa Globais

Os balanços de massas globais são descritos em termos das taxas globais de consumo, alimentação e acúmulo de cada um dos componentes, sem considerar a fase em que estão presentes. A massa de coestabilizante não varia, pois não há consumo nem alimentação desse componente na reação.

- **Balanço Material do Iniciador**

$$\frac{dI}{dt} = Fe_I[I]_F - K_I[I]_{aq} V_{aq}. \quad (6.1.1)$$

- **Balanço Material do Monômero**

$$\frac{dM}{dt} = Fe_M[M]_F - (K_P + K_{tM})[M]_P \bar{n} \left( \frac{Np}{Na} \right) - K_P[M]_{aq}[R]_{aq} V_{aq}. \quad (6.1.2)$$

- **Balanço Material do Co-estabilizador**

$$\frac{dC}{dt} = 0. \quad (6.1.3)$$

- **Balanço Material do Inibidor**

$$\frac{dH}{dt} = Fe_M[H]_F - K_H[H]_P \bar{n} \left( \frac{Np}{Na} \right). \quad (6.1.4)$$



- **Balço Material do Surfactante**

$$\frac{dS}{dt} = Fe_S[S]_F \quad (6.1.5)$$

- **Balço Material da Água**

$$\frac{dW}{dt} = Fe_I[W]_{FI} + Fe_S[W]_{FS} + Fe_W[W]_{FW} \quad (6.1.6)$$

O iniciador utilizado no presente trabalho é solúvel na fase aquosa (persulfato de potássio). Assim, a reação de decomposição ocorre apenas na fase aquosa (Equação 6.1.1). O monômero encontra-se presente tanto na fase aquosa quanto na fase orgânica (partículas e gotas). Dessa forma, o consumo de monômero pode ocorrer tanto pela reação de propagação na fase aquosa, quanto pelas reações de propagação e transferência de cadeia nas partículas (Equação 6.1.2). O co-estabilizante encontra-se presente na fase orgânica (gota ou partícula). Este componente não é consumido durante a reação e não é alimentado no reator, não havendo variação de sua concentração (Equação 6.1.3). O inibidor está presente na fase orgânica devido à contaminação do monômero utilizado (inibidor empregado para evitar a polimerização durante o transporte e armazenamento do monômero), sendo consumido em reações de inibição dos radicais (Equação 6.1.4). O coestabilizante e o surfactante foram considerados como inertes no meio reacional e, dessa forma, não participam da reação, estando presente apenas o termo de alimentação do surfactante (Equação 6.1.5). Da mesma forma, a água não é consumida por nenhuma etapa reacional, sendo alimentada nas soluções de iniciador, de surfactante ou adicionada propositalmente ao meio reacional (Equação 6.1.6).

O termo  $\bar{n}$  representa o número médio de radicais por partícula. De acordo com a teoria clássica de emulsões, para o Caso 2 o valor de  $\bar{n}$  encontra-se próximo de 0,5 (CHERN, 2006). Entretanto, esse valor pode variar ao longo da reação por efeitos cinéticos ou de transferência de massa. Quando o mecanismo cinético se aproxima do comportamento Pseudo-Bulk, o valor de  $\bar{n}$  pode aumentar. O comportamento cinético do tipo “Pseudo-Bulk” pode aparecer quando o número médio de radicais por partícula aumenta por conta de vários fatores: (i) aumento do tamanho médio das gotas; (ii) redução das constantes de terminação; (iii) uso de iniciadores solúveis na fase orgânica;

(iv) combinação desses efeitos (JUNG *et al.*, 2011b). De uma certa forma, comportamentos do tipo “Pseudo Bulk” modifica o comportamento usual das miniemulsões.

### **Balanco de Massas na Fase Aquosa**

A fase aquosa é composta pela água, monômero dissolvido  $[M]_{aq}$ , iniciador  $[I]_{aq}$ , surfactante  $[S]_{aq}$  e radicais com diferentes graus de polimerização ( $R_1, \dots, R_{jcrit}$ ).

- **Balanco Material do Iniciador**

$$\frac{dI}{dt} = Fe_I[I]_F - K_d[I]_{aq}V_{aq} \quad (6.1.7)$$

- **Balanco Material do Monômero**

$$\begin{aligned} \frac{dM_{aq}}{dt} = & Fe_M[M]_F - K_p[M]_{aq}[R]_{aq}V_{aq} - \sum_{j=1}^{Nclasses} Km_{P-aq} a_{P-aq,j} ([M]_{aq} - kpm_{P-aq}[M]_{P,j}) \\ & - \sum_{j=1}^{Nclasses} Km_{gota-aq} a_{gota-aq,j} ([M]_{aq} - kpm_{gota-aq}[M]_{G,j}) \end{aligned} \quad (6.1.8)$$

- **Balanco Material dos Radicais**

Se  $i < z_{crit}$ , então:

$$\frac{dR_1}{dt} = 2fK_d[I]_{aq}V_{aq} - K_{p1}[M]_{aq}[R_1]_{aq}V_{aq} - K_{tw}[R_1]_{aq} \sum_{x=1}^{jcrit} [R_x]_{aq}V_{aq} + \sum_{j=1}^{Nclasses} K_{dp,j} Np_{1,j}^M \quad (6.1.9)$$

$$\frac{dR_i}{dt} = K_p[M]_{aq}[R_{i-1}]_{aq}V_{aq} - K_p[M]_{aq}[R_i]_{aq}V_{aq} - K_{tw}[R_i]_{aq} \sum_{x=1}^{jcrit} [R_x]_{aq}V_{aq} \quad (6.1.10)$$

Se  $i \geq z_{crit}$ , então:

$$\begin{aligned} \frac{dR_i}{dt} = & K_p[M]_{aq}[R_{i-1}]_{aq}V_{aq} - K_p[M]_{aq}[R_i]_{aq}V_{aq} - K_{tw}[R_i]_{aq} \sum_{x=1}^{jcrit} [R_x]_{aq}V_{aq} \\ & - \sum_{ncl=1}^{Nclasses} K_{eg,ncl} Ng_j[R_i]_{aq} - \sum_{ncl=1}^{Nclasses} K_{ep,ncl} Np_{ncl}[R_i]_{aq} \end{aligned} \quad (6.1.11)$$

Os balanços do surfactante e da água são iguais aos apresentados nos balanços de massa global, não sendo necessário repetir as equações nessa seção. O balanço do

iniciador também é igual ao apresentado no balanço global; entretanto, é importante reescrevê-lo nessa seção, porque o iniciador é um componente importante presente apenas na fase aquosa. O iniciador é responsável pela formação da grande maioria dos radicais presentes na fase aquosa. O balanço do monômero na fase aquosa apresenta os termos de consumo pela propagação na fase aquosa, de alimentação e de transferência de massa com as gotas e as partículas. A transferência de massa do monômero entre as diferentes fases ocorre de acordo com as concentrações de cada fase, do coeficiente de partição ( $k_{pm}$ ) e do coeficiente de transferência de massa ( $K_{m\alpha}$ ). O monômero, quando alimentado, aumenta a concentração de monômero na fase aquosa sendo, em seguida, distribuído entre as partículas e as gotas, de acordo com a Equação 6.1.8, não ocorrendo a formação de gotas no meio reacional. A formação de gotas poderia prejudicar o monitoramento do andamento da reação por espectroscopia NIR e dificultaria o controle das taxas de reação e da distribuição de tamanhos de partícula (VIEIRA *et al.*, 2001). Essa hipótese admite implicitamente que as taxas de alimentação de monômero são suficientemente baixas para evitar a formação de novas partículas poliméricas.

O balanço de massas dos radicais é realizado para cada grau de polimerização até o tamanho crítico ( $j_{crit}$ ), quando a incorporação de mais uma molécula de monômero provocaria a sua precipitação. Como descrito anteriormente, no presente trabalho desconsidera-se a formação de novas partículas por nucleação homogênea. Dessa forma, quando o radical oligomérico alcança o grau de polimerização  $j_{crit}$ , admite-se a transferência para uma gota ou partícula pré-existent. Como descrito anteriormente, no presente trabalho considera-se que apenas radicais com grau de polimerização igual ou superior a um determinado tamanho crítico ( $z_{crit}$ ) podem ser capturados pelas gotas e partículas, de acordo com a teoria proposta por MAXWELL *et al.* (1991). O radical de tamanho 1 pode ser formado pela decomposição do iniciador ou pela dessorção de um radical monomérico das partículas. As constantes de dessorção ( $K_{dp}$ ) e captura de radicais ( $K_{ep}$  para as partículas e  $K_{eg}$  para as gotas) serão discutidas de forma mais aprofundada nas próximas seções. A distribuição dos radicais críticos para as gotas e partículas das diferentes classes é modelada pelas constantes de captura.

### **Balanços de Massa nas Gotas**

As nanogotas presentes no meio reacional são compostas principalmente por monômero (metacrilato de metila) e coestabilizante (hexadecano). O hexadecano não é solúvel na fase aquosa, não havendo dessa forma transferência de massa de hexadecano para a fase aquosa. Alguns autores (RODRIGUEZ *et al.*, 1991; ASUA *et al.*, 1990) consideram que pode ocorrer transferência de massa do coestabilizante da gota para a partícula de polímero, quando essas colidem. No presente trabalho esse mecanismo de transferência não será considerado. Entretanto, quando uma gota é nucleada e transformada em partícula de polímero, o coestabilizante e o monômero passam a ser associadas às partículas. O mesmo acontece para o inibidor presente nas gotas. Para uma melhor compreensão desse termo presente nas equações abaixo, o desenvolvimento deste para um componente genérico ( $\kappa$ ) será apresentado. Inicialmente deve-se observar que o termo de nucleação das gota/partículas ( $K_{eg}$  e  $K_{ep}$ ) apresenta a unidade L/part.s (volume/partícula.tempo). A equação que relaciona a variação do número de mols do componente  $\kappa$  com a variação do número de gotas no meio reacional é representada pela Equação (6.1.12).

$$\frac{d\kappa_j}{dt} = \frac{d(Ng_j V_{G,j} [\kappa]_{G,j})}{dt} \quad (6.1.12)$$

Como a nucleação termina rápido e com conversão baixa, na presença de pouco co-estabilizante, a nucleação ocorre praticamente com concentração e volume das gotas constantes. Os termos da Equação (6.1.13) consistem na (i) nucleação da gota e na (ii) passagem de seus componentes para a nova partícula.

$$\frac{d\kappa_j}{dt} = \underbrace{\frac{dNg_j}{dt}}_i \underbrace{V_{G,j} [\kappa]_{G,j}}_{ii} \quad (6.1.13)$$

onde:

$$\kappa_j = Ng_j V_{G,j} [\kappa]_{G,j} \quad (6.1.14)$$

Como a constante de nucleação apresenta unidade volume por partícula por tempo, é necessária a multiplicação pela constante de Avogadro.

$$\frac{dNg_j}{dt} = -K_{eg,j} \sum_{i=zcrit}^{jcrit} [R_i]_{aq} NaNg_j \quad (6.1.15)$$

Substituindo as Equações (6.1.14) e (6.1.15) temos.

$$\frac{d\kappa_{G,j}}{dt} = -K_{eg,j} \underbrace{\sum_{i=zcrit}^{jcrit} [R_i]_{aq} NaNg_j}_{i} \underbrace{\kappa_{G,j}}_{ii} \quad (6.1.16)$$

- **Balanço Material do Coestabilizante**

$$\frac{dC_{G,j}}{dt} = -K_{eg,j} \sum_{i=zcrit}^{jcrit} [R_i]_{aq} C_{G,j} Na \quad (6.1.14)$$

- **Balanço Material do Monômero**

$$\begin{aligned} \frac{dM_{G,j}}{dt} = & Km_{gota-aq} a_{gota-aq,j} ([M]_{aq} - kpm_{gota-aq} [M]_{G,j}) \\ & - K_{eg,j} \sum_{i=zcrit}^{jcrit} [R_i]_{aq} M_{G,j} Na \end{aligned} \quad (6.1.15)$$

- **Balanço Material do Inibidor**

$$\frac{dH_{G,j}}{dt} = -K_{eg,j} \sum_{i=zcrit}^{jcrit} [R_i]_{aq} H_{G,j} Na \quad (6.1.16)$$

O monômero presente nas gotas pode difundir para a fase aquosa; entretanto, quando monômero é alimentado ao sistema, a concentração na fase aquosa tende a ficar saturada e, conseqüentemente, o monômero tende a se distribuir entre as gotas e partículas existentes.

Para uma melhor compreensão das equações acima, o desenvolvimento do termo de uma equação aplicado à um componente genérico será apresentado.

### ***Balancos de Massa nas Partículas***

As partículas de polímeros representam as gotas de monômero que foram nucleadas e que iniciaram a etapa de polimerização. Dessa forma, as partículas são constituídas pelos mesmos componentes das gotas, além do polímero e dos radicais em crescimento.

- **Balanço Material do Monômero**

$$\begin{aligned} \frac{dM_{P,j}}{dt} = & -(K_P + K_{IM})[M]_{P,j} \bar{n}_j \frac{Np_j}{Na} + Km_{P-aq} a_{P-aq,j} ([M]_{aq} - kpm_{P-aq} [M]_{P,j}) \\ & + K_{eg,j} \sum_{i=zcrit}^{jcrit} [R_i]_{aq} M_{G,j} Na \end{aligned} \quad (6.1.17)$$

- **Balanco Material do Coestabilizante**

$$\frac{dC_{P,j}}{dt} = K_{eg,j} \sum_{i=zcrit}^{jcrit} [R_i]_{aq} C_{G,j} Na \quad (6.1.18)$$

- **Balanco Material do Polímero**

$$\frac{dP_j}{dt} = K_P [M]_{P,j} \bar{n}_j \frac{Np_j}{Na} \quad (6.1.19)$$

- **Balanco Material do Inibidor**

$$\frac{dH_{P,j}}{dt} = K_{eg,j} \sum_{i=zcrit}^{jcrit} [R_i]_{aq} H_{G,j} Na - K_H [H]_{P,j} \bar{n}_j \frac{Np_j}{Na} \quad (6.1.20)$$

O balanço de massa do monômero nas partículas descreve o consumo pela reação de propagação e transferência de cadeia para o monômero. O termo de transferência de massa do monômero entre a fase aquosa e a partícula pode levar à absorção de monômero para a partícula, dependendo das concentrações de monômero na fase aquosa e na partícula.

Quando a gota é nucleada, todos os componentes passam a ser associados à classe das partículas, conforme apresentado no balanço de massas da gota. Dessa forma, tanto o monômero quanto o coestabilizante e o inibidor presentes na gota nucleada terão suas massas transferidas para a partícula formada. Esses fenômenos são descritos nas Equações (6.1.17), (6.1.18) e (6.1.19). O inibidor é consumido pela reação de inibição dos radicais livres presentes nas partículas.

O balanço de radicais será discutido com mais detalhes na próxima seção, quando serão apresentadas as distribuições de tamanhos de partículas e a distribuição do número de radicais por partícula.

### 6.2.1.3 Balanço Populacional

No presente trabalho, será realizado o balanço populacional das partículas e gotas, sendo considerados seus tamanhos (diâmetro da partícula/gota) e o número de radicais por partícula ( $\bar{n}$ ). As espécies serão divididas em “ $N$ ” classes, sendo que cada classe corresponde a um determinado tamanho. Entretanto, para possibilitar o balanço de massas entre as diferentes classes de tamanho será empregado uma determinada faixa de massa ( $\Delta m_j$ ) como coordenada interna do balanço populacional. O valor de massa correspondente de cada classe corresponde ao valor central da faixa considerada.

As partículas e gotas podem mudar de classe de acordo com os coeficientes de crescimento ( $G_G$ ,  $G_P$ ). Os coeficientes de crescimento das gotas e partículas são apresentados nas Equações (6.1.21) e (6.1.22). Nessas equações é considerada a transferência de monômero entre a fase aquosa e as partículas ou gotas, de acordo com o coeficiente de partição ( $kpm$ ) e o coeficiente de transferência de massa ( $Km$ ). Dessa forma, os coeficientes de crescimento das partículas tenderão a ser positivos, enquanto os coeficientes associados às gotas tenderão a ser negativos, uma vez que, à medida que o monômero é consumido nas partículas, o monômero da fase aquosa deve migrar para as partículas. Esse fenômeno provocaria a diminuição da concentração de monômero na fase aquosa, provocando a migração do monômero das gotas para a fase aquosa.

$$G_{P,ncl} = Km_{P-aq} a_{P-aq,ncl} ([M]_{aq} - kpm_{P-aq} [M]_{P,ncl}) MM_M \quad (6.1.21)$$

$$G_{G,ncl} = Km_{gota-aq} a_{gota-aq,ncl} ([M]_{aq} - kpm_{gota-aq} [M]_{G,ncl}) MM_M \quad (6.1.22)$$

onde  $a_{gota-aq,ncl}$  e  $a_{P-aq,ncl}$  representam as áreas interfaciais de uma gota e uma partícula da classe  $j$ , respectivamente;  $[M]_{aq}$ ,  $[M]_{P,j}$  e  $[M]_{G,j}$  são as concentrações de monômero na fase aquosa, na partícula e gota da classe  $j$ , respectivamente; e  $MM_M$  é a massa molar do monômero.

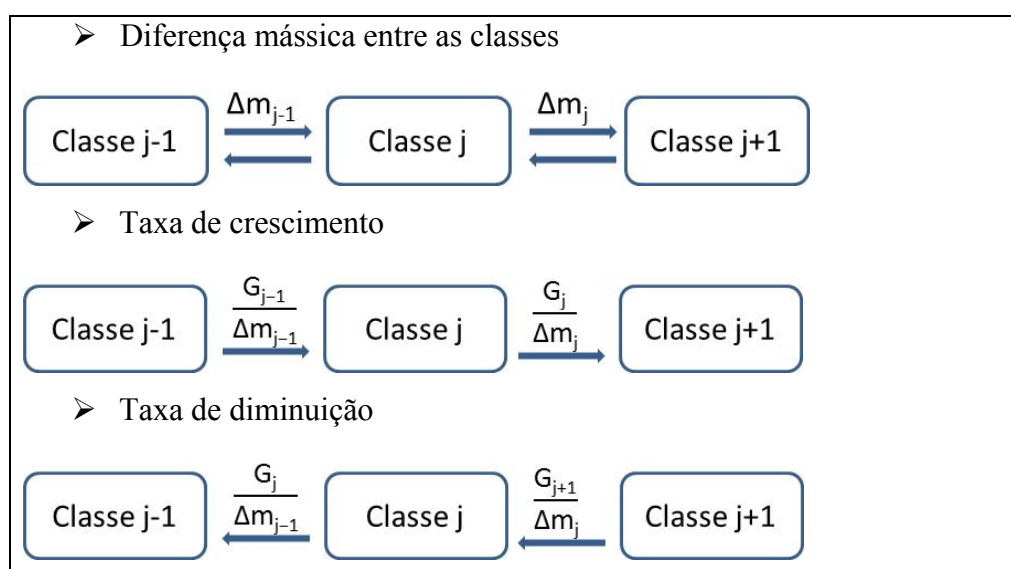
O modelo proposto admite que a taxa de crescimento de massa em cada classe “ $j$ ” é uniforme, de maneira que existem as seguintes possibilidades de mudança para classe mássica:

1. Se a classe inferior ( $j-1$ ) crescer, a classe de gotas ou partículas ( $j$ ) aumentará

$$\text{na taxa } \frac{G_{j-1}}{\Delta m_{j-1}} ;$$

2. Se a classe superior ( $j+1$ ) diminuir, a classe de gotas ou partículas ( $j$ ) aumentará na taxa  $\frac{G_{j+1}}{\Delta m_j}$  ;
3. Se as partículas ou gotas da classe em questão ( $j$ ) aumentar ou diminuir, a taxa de diminuição de partículas ou gotas será  $-\frac{G_j}{\Delta m_j}$  e  $-\frac{G_j}{\Delta m_{j-1}}$ , respectivamente.

onde  $\Delta m_j$  representa a diferença mássica entre as classes  $j$  e  $j+1$ . Para uma melhor compreensão, observar a Figura 6.1 abaixo.



**Figura 6.1** – Representação gráfica das possibilidades de mudança de classe.

HERRERA-ORDOÑEZ *et al.* (2000) relacionam a taxa de crescimento das partículas com a propagação das cadeias poliméricas e a fração volumétrica de polímero na partícula.

Nesse trabalho, as gotas são espécies que podem apenas ser consumidas, pois não será alimentado monômero na forma de nanogotas. Dessa forma, as gotas são consumidas pela entrada do radical oligomérico e podem inchar ou diminuir pela difusão do monômero. De forma similar, o crescimento das partículas é modelado pelas constantes de transferência de massa, não sendo necessário adotar o procedimento de HERRERA-ORDOÑEZ *et al.* (2000).

Na miniemulsão, a primeira etapa da reação corresponde à formação das partículas por meio da nucleação das gotas nanométricas, diferente da macroemulsão, em que a formação de partículas se dá principalmente pela nucleação das micelas.



Observa-se na Equação (6.1.23) que, à medida que as gotas vão sendo nucleadas, elas vão desaparecendo do sistema (tornando-se partículas). As gotas também podem mudar de classe, à medida que ganham ou perdem massa para a fase aquosa, como descrito pela etapa de transferência de massa de monômero.

$$\frac{dNg_j}{dt} = \underbrace{\frac{G_{G,j+1}}{\Delta m_j} Ng_{j+1}}_1 + \underbrace{\frac{G_{G,j-1}}{\Delta m_{j-1}} Ng_{j-1}}_2 - \left( \underbrace{\frac{G_{G,j}}{\Delta m_{j-1}} Ng_j}_{3} \text{ ou } \underbrace{\frac{G_{G,j}}{\Delta m_j} Ng_j}_{4} \right) - \underbrace{K_{eg,j} \sum_{i=z_{crit}}^{j_{crit}} [R_i]_{aq} Ng_j}_5 \quad (6.1.23)$$

onde  $Ng_j$  representa no número de gotas na classe  $j$ ;  $[R_i]_{aq}$  é a concentração de radicais na fase aquosa; e  $K_{eg,j}$  constante de nucleação das gotas da classe  $j$ .

Sobre os termos de troca de classe é importante esclarecer que:

1. Termo (1) ocorre caso a classe de gotas  $j+1$  apresentar coeficiente de crescimento negativo.
2. Termo (2) ocorre se a classe de gotas  $j-1$  apresentar coeficiente de crescimento positivo.
3. Termo (3) ocorre caso a classe de gotas  $j$  apresentar coeficiente de crescimento negativo.
4. Termo (4) ocorre caso a classe de gotas  $j$  apresentar coeficiente de crescimento positivo.
5. Termo (5) descreve o consumo das gotas pela nucleação por radicais presentes na fase aquosa.

Como afirmado anteriormente, serão utilizadas três abordagens cinéticas distintas: Zero-Um, Pseudo-Bulk e Zero-Um com efeito gel. A seguir serão apresentadas as diferentes abordagens cinéticas no balanço populacional. A abordagem inicial está baseada no sistema Zero-Um. O sistema Zero-Um é amplamente aplicado em reações de polimerização em macroemulsão que se enquadram no Caso II da cinética de Smith-Ewart (ODIAN, 2004); ou seja, (i) quando a dessorção de radicais não ocorre ou é insignificante quando comparada à taxa de entrada de radicais nas

partículas; e (ii) quando as partículas são suficientemente pequenas, impossibilitando a existência de dois radicais dentro da mesma partícula.

O balanço populacional que emprega o modelo cinético do tipo Zero-Um pode ser escrito da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \frac{dNp_{0,j}}{dt} = & \underbrace{\frac{G_{P,j+1}}{\Delta m_j} Np_{0,j+1}}_1 + \underbrace{\frac{G_{P,j-1}}{\Delta m_{j-1}} Np_{0,j-1}}_2 - \left( \underbrace{\frac{G_{P,j}}{\Delta m_{j-1}} Np_{0,j}}_3 \text{ ou } \underbrace{\frac{G_{P,j}}{\Delta m_j} Np_{0,j}}_4 \right) \\ & + \underbrace{K_{ep,j} \sum_{i=zcrit}^{jcrit} [R_i]_{aq} (Np_{1,j} + Np_{1,j}^M)}_5 - \underbrace{K_{ep,j} \sum_{i=zcrit}^{jcrit} [R_i]_{aq} Np_{0,j}}_6 + \underbrace{K_{dp,j} Np_{1,j}^M}_7 \end{aligned} \quad (6.1.24)$$

$$\begin{aligned} \frac{dNp_{1,j}}{dt} = & \underbrace{\frac{G_{P,j+1}}{\Delta m_j} Np_{1,j+1}}_1 + \underbrace{\frac{G_{P,j-1}}{\Delta m_{j-1}} Np_{1,j-1}}_2 - \left( \underbrace{\frac{G_{P,j}}{\Delta m_{j-1}} Np_{1,j}}_3 \text{ ou } \underbrace{\frac{G_{P,j}}{\Delta m_j} Np_{1,j}}_4 \right) \\ & + \underbrace{K_{ep,j} \sum_{i=zcrit}^{jcrit} [R_i]_{aq} Np_{0,j}}_6 - \underbrace{K_{ep,j} \sum_{i=zcrit}^{jcrit} [R_i]_{aq} Np_{1,j}}_5 - \underbrace{K_{tM} [M]_{P,j} Np_{1,j}}_8 \\ & + \underbrace{K_{eg,j} \sum_{i=zcrit}^{jcrit} [R_i]_{aq} Ng_j}_9 + \underbrace{K_{P,j} [M]_{P,j} Np_{1,j}^M}_{10} \end{aligned} \quad (6.1.25)$$

$$\begin{aligned} \frac{dNp_{1,j}^M}{dt} = & \underbrace{\frac{G_{P,j+1}}{\Delta m_j} Np_{1,j+1}^M}_1 + \underbrace{\frac{G_{P,j-1}}{\Delta m_{j-1}} Np_{1,j-1}^M}_2 - \left( \underbrace{\frac{G_{P,j}}{\Delta m_{j-1}} Np_{1,j}^M}_3 \text{ ou } \underbrace{\frac{G_{P,j}}{\Delta m_j} Np_{1,j}^M}_4 \right) \\ & - \underbrace{K_{ep,j} \sum_{i=zcrit}^{jcrit} [R_i]_{aq} Np_{1,j}^M}_5 - \underbrace{K_{dp,j} Np_{1,j}^M}_7 + \underbrace{K_{tM} [M]_{P,j} Np_{1,j}}_8 - \underbrace{K_P [M]_{P,j} Np_{1,j}^M}_{10} \end{aligned} \quad (6.1.26)$$

onde,  $Np_{n,ncl}$  representa o número de partículas com  $n$  radicais na classe  $ncl$ ;  $Np_{n,ncl}^M$  representa o número de partículas na classe  $ncl$  com  $n$  radicais, sendo um monomérico;  $K_{ep,ncl}$  representa a constante de nucleação das partículas da classe  $ncl$ ;  $K_{tM}$  representa a constante de transferência para monômero;  $K_P$  representa a constante de propagação radicalar. É importante enfatizar que:

1. Termo (1) ocorre caso a classe de partículas  $j+1$  apresente coeficiente de crescimento negativo.

2. Termo (2) ocorre caso a classe de partículas  $j-1$  apresente coeficiente de crescimento positivo.
3. Termo (3) ocorre caso a classe de partículas  $j$  apresente coeficiente de crescimento negativo.
4. Termo (4) ocorre caso a classe de partículas  $j$  apresente coeficiente de crescimento positivo.
5. Termo (5) representa a nucleação da partícula que já possui um radical disponível.
6. Termo (6) representa a nucleação da partícula que não possui um radical disponível.
7. Termo (7) representa a dessorção do radical monomérico de uma partícula.
8. Termo (8) Representa a transferência de cadeia para o monômero, formando um radical monomérico.
9. Termo (9) representa a formação de uma partícula pela nucleação da gota.
10. Termo (10) representa a formação de um radical longo pela propagação do radical monomérico.

As partículas sem radical ( $n = 0$ ) na faixa de massa  $j$  podem ser formadas pela entrada de um radical em uma partícula com um radical ou pela dessorção do radical monomérico, sendo consumidas pela entrada do radical na partícula sem radicais. Como explicado anteriormente, as partículas podem mudar de classe de massa devido ao crescimento ou encolhimento das partículas ocasionado pela difusão do monômero. Esses fenômenos estão representados pelos termos 1-4 das Equações 6.1.24-6.1.26. A dessorção de radicais será melhor abordada na Seção 6.2.1.4.

As partículas com um radical podem estar presentes de duas formas: partículas com um radical oligomérico ou com um radical monomérico. Os radicais monoméricos são gerados pela transferência de cadeia dos radicais oligoméricos para o monômero. Esses radicais monoméricos apresentam baixa hidrofobicidade, quando comparado a outros monômeros orgânicos, como o estireno, pois o seu monômero originário (MMA) apresenta alguma solubilidade na fase aquosa. Essa característica pode promover a dessorção do radical da partícula. Quando esse radical monomérico se propaga, torna-se oligomérico, aumentando o grau de polimerização e diminuindo sua solubilidade. Como esse radical não possui carga, assim como os radicais formados pela decomposição do iniciador, uma única reação de propagação é suficiente para impossibilitar a dessorção (FONTENOT, 1991). As partículas com um radical oligomérico são geradas pela

nucleação das gotas e das partículas sem radical. As partículas com um radical são consumidas pela nucleação das mesmas, pois segundo a teoria cinética Zero-Um, uma partícula não pode conter mais do que um radical, ocorrendo terminação instantânea quando o segundo radical entra na partícula com um radical. A partir desse momento, quando o termo partícula com radical for usado, ele indicará a partícula que contém um radical oligomérico, a menos que seja especificado como radical monomérico.

Na polimerização em miniemulsão, o efeito gel se apresenta de uma forma distinta, quando comparada à polimerização em macroemulsão. FONTENOT *et al.* (1993b) estudou a polimerização do metacrilato de metila em miniemulsão e macroemulsão e comparou o andamento da reação em diferentes condições reacionais. Os dados gerados nesse trabalho demonstram claramente a diferença do mecanismo cinético dos dois processos. Na macroemulsão, admite-se que a concentração de monômero é constante durante o intervalo II; ou seja, quando os reservatórios de monômeros (gotas em escala micrométrica) ainda estão presentes no meio. Dessa forma, o efeito gel se inicia quando as gotas de monômeros desaparecem e a concentração de monômero começa a diminuir, ocasionando a auto-aceleração da taxa reacional, causada pela diminuição na taxa de terminação. Na polimerização em miniemulsão, as partículas se originam das gotas de monômeros, onde se encontra todo monômero disponível. Embora durante a etapa de nucleação as partículas formadas recebam monômero por difusão das gotas, no fim da etapa de nucleação não há qualquer reservatório extra de monômero disponível. Então, a concentração de monômero nas partículas de miniemulsão diminui durante a reação e o efeito gel provoca uma aceleração mais gradual da velocidade de reação (FONTENOT *et al.*, 1993b).

De acordo a Teoria de Smith-Ewart, a taxa de reação aumenta durante o intervalo I devido ao aumento no número de partículas ( $Np$ ) formadas e mantém-se constante durante o intervalo II, com número médio de radicais por partícula ( $\bar{n}$ ) igual a 0,5. Entretanto, o metacrilato de metila (MMA) é um dos monômeros cujo efeito gel pode elevar o valor de  $\bar{n}$  bem acima do valor de referência de 0,5 (GAO *et al.*, 2002). Para avaliar essa possibilidade, foi desenvolvida uma abordagem, que considera que a partir de um determinado valor de Volume Livre crítico nas partículas, inicia-se o efeito gel, tornando possível a presença de mais de um radical nas partículas. Para essa

abordagem, aqui denominada Zero-Um com efeito gel, foi empregada a modelagem cinética do tipo Pseudo-Bulk.

No presente trabalho, a abordagem cinética do tipo Pseudo-Bulk será empregada em dois momentos: (1) ela será empregada nas equações do efeito gel, segundo a abordagem Zero-Um com efeito gel; e (2) na abordagem cinética Pseudo-Bulk. Na primeira abordagem, as equações desenvolvidas a partir da modelagem cinética Pseudo-Bulk serão empregadas para simulação da reação a partir do momento característico em que se inicia o efeito gel. Na segunda abordagem, as equações desenvolvidas a partir da abordagem cinética Pseudo-Bulk serão empregadas para simulação de toda reação.

Aplicando a abordagem cinética do tipo Pseudo-Bulk, as equações empregadas quando o efeito gel se inicia são:

$$\begin{aligned} \frac{dNp_{0,j}}{dt} = & \underbrace{\frac{G_{P,j+1}}{\Delta m_j} Np_{0,j+1}}_1 + \underbrace{\frac{G_{P,j-1}}{\Delta m_{j-1}} Np_{0,j-1}}_2 - \left( \underbrace{\frac{G_{P,j}}{\Delta m_{j-1}} Np_{0,j}}_3 \text{ ou } \underbrace{\frac{G_{P,j}}{\Delta m_j} Np_{0,j}}_4 \right) \\ & + \underbrace{K_{dp,j} Np_{1,j}^M}_5 + \underbrace{2K_t \left( \frac{Np_{2,j}}{V_{P,j} Na} \right)}_6 + \underbrace{2K_t \left( \frac{Np_{2,j}^M}{V_{P,j} Na} \right)}_7 - \underbrace{K_{ep,j} \sum_{i=zcrit}^{jcrit} [R_i]_{aq} Np_{0,j}}_{10} \end{aligned} \quad (6.1.27)$$

para  $0 < n < n_{max}$ ,

$$\begin{aligned} \frac{dNp_{n,j}}{dt} = & \underbrace{\frac{G_{P,j+1}}{\Delta m_j} Np_{n,j+1}}_1 + \underbrace{\frac{G_{P,j-1}}{\Delta m_{j-1}} Np_{n,j-1}}_2 - \left( \underbrace{\frac{G_{P,j}}{\Delta m_{j-1}} Np_{n,j}}_3 \text{ ou } \underbrace{\frac{G_{P,j}}{\Delta m_j} Np_{n,j}}_4 \right) \\ & + \underbrace{K_{dp,j} Np_{n+1,j}^M}_5 + \underbrace{K_t \frac{(n+1)(n+2)}{V_{P,j} Na} Np_{n+2,j}}_6 + \underbrace{K_t \frac{(1)(n+1)}{V_{P,j} Na} Np_{n+2,j}^M}_7 \\ & - \underbrace{K_t \frac{(n)(n-1)}{V_{P,j} Na} Np_{n,j}}_8 + \underbrace{K_{ep,j} \sum_{i=zcrit}^{jcrit} [R_i]_{aq} Np_{n-1,j}}_9 - \underbrace{K_{ep,j} \sum_{i=zcrit}^{jcrit} [R_i]_{aq} Np_{n,j}}_{10} \\ & - \underbrace{K_{tM}(n)[M]_{P,j} Np_{n,j}}_{11} + \underbrace{K_P[M]_{P,j} Np_{n,nj}^M}_{12} + \underbrace{K_{eg,j} \sum_{i=zcrit}^{jcrit} [R_i]_{aq} Ng_j}_{13} \end{aligned} \quad (6.1.28)$$

$$\begin{aligned}
\frac{dNp_{n,j}^M}{dt} = & \underbrace{\frac{G_{P,j+1}}{\Delta m_j} Np_{n,j+1}}_1 + \underbrace{\frac{G_{P,j-1}}{\Delta m_{j-1}} Np_{n,j-1}}_2 - \left( \underbrace{\frac{G_{P,j}}{\Delta m_{j-1}} Np_{n,j}}_3 \text{ ou } \underbrace{\frac{G_{P,j}}{\Delta m_j} Np_{n,j}}_4 \right) \\
& - \underbrace{K_{dp,j} Np_{n,j}^M}_5 + \underbrace{K_t \frac{(n)(n+1)}{V_{P,j} Na} Np_{n+2,j}^M}_6 - \underbrace{K_t \frac{(n)(n-1)}{V_{P,j} Na} Np_{n,j}^M}_8 + \underbrace{K_{ep,j} \sum_{i=zcrit}^{jcrit} [R_i]_{aq} Np_{n-1,j}^M}_9 \\
& - \underbrace{K_{ep,j} \sum_{i=zcrit}^{jcrit} [R_i]_{aq} Np_{n,j}^M}_{10} + \underbrace{K_{tM} (n)[M]_{P,j} Np_{n,j}^M}_{11} - \underbrace{K_P [M]_{P,j} Np_{n,j}^M}_{12}
\end{aligned} \tag{6.1.29}$$

para  $n = n_{max}$ ,

$$\begin{aligned}
\frac{dNp_{n_{max},j}^M}{dt} = & \underbrace{\frac{G_{P,j-1}}{\Delta m_{j-1}} Np_{n_{max},j-1}}_2 - \underbrace{\frac{G_{P,j}}{\Delta m_{j-1}} Np_{n_{max},j}^M}_3 - \underbrace{K_t \frac{(5)(4)}{V_{P,j} Na} Np_{n_{max},j}^M}_8 + \underbrace{K_{ep,j} \sum_{i=zcrit}^{jcrit} [R_i]_{aq} Np_{n_{max}-1,j}^M}_9 \\
& - \underbrace{K_{ep,j} \sum_{i=zcrit}^{jcrit} [R_i]_{aq} Np_{n_{max},j}^M}_{10} - \underbrace{5K_{tM} [M]_{P,j} Np_{n_{max},j}^M}_{11} + \underbrace{K_P [M]_{P,j} Np_{n_{max},j}^M}_{12}
\end{aligned} \tag{6.1.30}$$

$$\begin{aligned}
\frac{dNp_{n_{max},j}^M}{dt} = & + \underbrace{\frac{G_{P,j-1}}{\Delta m_{j-1}} Np_{n_{max},j-1}^M}_2 - \underbrace{\frac{G_{P,j}}{\Delta m_{j-1}} Np_{n_{max},j}^M}_3 - \underbrace{K_{dp} Np_{n_{max},j}^M}_5 - \underbrace{K_t \frac{(n_{max})(n_{max}-1)}{V_{P,j} Na} Np_{n_{max},j}^M}_7 \\
& + \underbrace{K_{ep,j} \sum_{i=zcrit}^{jcrit} [R_i]_{aq} Np_{n_{max}-1,j}^M}_9 - \underbrace{K_{ep,j} \sum_{i=zcrit}^{jcrit} [R_i]_{aq} Np_{n_{max},j}^M}_{10} + \underbrace{n_{max} K_{tM} [M]_{P,j} Np_{n_{max},j}^M}_{11} \\
& - \underbrace{K_P [M]_{P,j} Np_{n_{max},j}^M}_{12}
\end{aligned} \tag{6.1.31}$$

onde,  $K_t$  representa a constante de terminação radicalar. Sobre os termos nas Equações (6.1.27) a (6.1.31), é importante enfatizar que:

1. O termo (1) representa a geração pela migração de partículas da classe  $j+1$  E ocorre caso a classe de partículas  $j+1$  apresente coeficiente de crescimento negativo;
2. O termo (2) representa a geração pela migração de partículas da classe  $j-1$  E ocorre caso a classe de partículas  $j-1$  apresente coeficiente de crescimento positivo;

3. O termo (3) representa o consumo pela migração das partículas da classe  $j$  e ocorre caso a classe de partículas  $j$  apresente coeficiente de crescimento negativo;
4. O termo (4) representa o consumo pela migração das partículas da classe  $j$  e ocorre caso a classe de partículas  $j$  apresente coeficiente de crescimento positivo;
5. O termo (5) representa a dessorção do radical monomérico da partícula.
6. O termo (6) representa a geração pela reação de terminação radicalar e não ocorre para  $n = \max-1$ ;
7. O termo (7) representa a geração pela reação de terminação radicalar em partículas com um radical monomérico e não ocorre para  $n = \max-1$ ;
8. O termo (8) representa o consumo pela reação de terminação radicalar e não ocorre para  $n = 1$ ;
9. O termo (9) representa a geração pela entrada de um radical da fase aquosa na partícula com  $n-1$  radicais;
10. O termo (10) representa o consumo pela entrada de um radical da fase aquosa na partícula;
11. O termo (11) representa a reação de transferência de cadeia do radical para monômero, formando um radical monomérico;
12. O termo (12) representa a formação de um radical longo pela de propagação do radical monomérico.
13. O termo (13) representa a geração de uma partícula pela nucleação da gota e ocorre apenas para  $n = 1$ .

Nesse trabalho, admitiu-se que o número máximo de radicais que pode coexistir em uma partícula é  $n = 5$ . Este número está de acordo com estudos prévios realizados por COSTA et al. (2013) para os tamanhos médios de partículas obtidos experimentalmente (máximo de 130 nm). Outra hipótese que foi acrescentada nesse modelo foi a existência de apenas um radical monomérico na partícula, independentemente do número de radicais na partícula. Essa hipótese é coerente, pois existem muitos termos de consumo dos radicais monoméricos, destacando-se a reação de propagação, que apresenta valor elevado. Portanto, a hipótese de encontrar mais de um radical monomérico nas partículas é baixa.

As mudanças geradas pela mudança de abordagem cinética, de Zero-Um para Pseudo-Bulk, foram a inclusão da reação de terminação radicalar dentro da partícula (e não mais pela entrada de um radical), a possibilidade de existir mais de um radical na

partícula e a presença de partículas com um radical monomérico e um ou mais radicais oligoméricos.

Os balanços populacionais para as partículas com número de radicais  $n$  entre 1 e  $n_{\max} - 1$  apresenta uma mesma estrutura (Equações 6.1.28 e 6.1.29). Os termos que as diferenciam das equações geradas para a abordagem cinética Zero-Um dizem respeito à geração de partículas com  $n$  radicais pela reação de terminação nas partículas com  $n+2$  radicais (em que um dos radicais pode ser monomérico) e ao consumo pela reação de terminação nas partículas com  $n$  radicais. Deve-se observar que, para as partículas com  $n_{\max} - 1$  radicais, não há geração por terminação de radical com  $n+2$  radicais, pois isso resultaria na formação de partículas com  $n_{\max} + 1$  radicais. Deve-se também observar que as partículas com apenas um radical não apresentam termo de consumo pela reação de terminação.

Os balanços populacionais para as partículas com  $n$  entre 0 e  $n_{\max}$  radicais por partícula (Equações 6.1.27, 6.1.30 e 6.1.31) foram realizados separadamente devido à algumas particularidades. Como  $n = n_{\max}$  representa o número máximo de radicais por partícula considerado possível nesse sistema, a equação não apresenta os termos de geração pela reação de terminação entre dois radicais, nem pela dessorção do radical monomérico. Entretanto, foi considerado na equação o consumo pela entrada de um radical oligomérico, admitindo-se que esse radical reage com terminação instantânea com um dos radicais presentes na partícula. Na equação de balanço populacional das partículas com  $n = 0$  não existem os termos de consumo por terminação, transferência para monômero e propagação do radical monomérico, além do termo de geração pela nucleação da gota.

#### 6.2.1.4 Dessorção de Radical

O modelo desenvolvido para calcular a constante de dessorção de radicais,  $K_{dp}$ , foi desenvolvido por NOMURA *et al.* (1982), admitindo um mecanismo de difusão sem resistência interfacial. A constante de dessorção pode ser descrita da seguinte forma:

$$K_{dp} = \frac{12D_W / kpm_{P-aq}d_P^2}{1 + (2D_W / kpm_{P-aq}D_P)} \quad (6.1.32)$$



onde  $D_w$  e  $D_p$  são os coeficientes de difusão do radical monomérico na fase aquosa e na partícula, respectivamente;  $k_{pmP-aq}$  é o coeficiente de partição do radical monomérico entre a partícula e a fase aquosa, e  $d_p$  é o diâmetro da partícula. O coeficiente de partição do radical monomérico será considerado igual ao coeficiente de partição do monômero, devido à estrutura molecular semelhante.

O coeficiente de difusão do radical monomérico na partícula varia durante a reação devido ao aumento da concentração de polímero. Dessa forma, uma equação em que o coeficiente de difusão é função da fração volumétrica do monômero na partícula foi utilizada (FONTENOT, 1991):

$$D_p = D_p^0 \phi_M / 0,6 \quad (6.1.33)$$

onde  $\phi_M$  é a fração volumétrica do monômero na partícula.

#### 6.2.1.5 Captura de Radical

Como explicado no Capítulo 2, o fenômeno da entrada de radicais oligoméricos nas partículas tem sido tratado na forma de processos colisionais, difusionais e coloidais. No presente trabalho, a captura do radical foi considerada como um processo difusional. Entretanto, a teoria desenvolvida por MAXWELL *et al.* (1991) também será considerada; ou seja, o radical oligomérico deve apresentar um grau de polimerização mínimo ( $z_{crit}$ ) para possuir hidrofobicidade suficiente para entrar na gota ou partícula. Dessa forma, as equações usadas no modelo para representar a taxa de entrada de radicais foram:

$$K_{ep} = 4\pi r_j D_w F_P \quad (6.1.34)$$

$$K_{eg} = 4\pi r_j D_w F_G \quad (6.1.35)$$

onde  $r_j$  é o raio da partícula/gota,  $F_P$  e  $F_G$  são as eficiências de captura para as partículas e as gotas, respectivamente. Deve-se observar que  $F_P$  e  $F_G$  na prática são parâmetros de ajuste que modulam os termos de nucleação. Se foram suficientemente elevados, transferem os radicais formados quase imediatamente para as gotas e partículas. Se forem muito baixos, atrasam a nucleação, principalmente para as gotas/partículas menores.

De acordo com MAXWELL *et al.* (1991), o radical só pode ser absorvido pela partícula quando apresenta hidrofobicidade suficiente para ser mais estável dentro da partícula do que na fase aquosa. Os autores apresentaram um modelo que permite calcular o grau de polimerização no qual o radical encontra-se apto para entrar na partícula ( $z_{crit}$ ) e o grau de polimerização no qual a propagação com mais uma molécula de monômero provoca a precipitação do radical ( $j_{crit}$ ).

$$z_{crit} = 1 + \text{int} \left( \frac{-23 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT \ln[M]_{aq,sat}} \right) \quad (6.1.36)$$

$$j_{crit} = 1 + \text{int} \left( \frac{-55 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT \ln[M]_{aq,sat}} \right) \quad (6.1.37)$$

Assim, para o MMA nas condições reacionais empregadas nesse trabalho, o radical apresenta hidrofobicidade suficiente para nuclear a gota/partícula a partir do grau de polimerização igual a 5, ocorrendo a precipitação após o grau de polimerização 11.

### 6.2.1.6 Efeito Gel e Efeito Vítreo

Os efeitos gel e vítreo são importantes fenômenos que acontecem durante os processos de polimerização. Como discutido anteriormente, o efeito gel provoca uma grande redução na taxa de reação de terminação e, conseqüentemente, um aumento expressivo na taxa global de reação. O efeito vítreo, por sua vez, ocorre quando a reação é realizada abaixo da temperatura de transição vítrea do polímero formado, resultando numa queda brusca também da constante de propagação, como resultado da impossibilidade do monômero se difundir até a extremidade reativa do radical, por conta das limitações impostas pelo meio viscoso (CHERN, 2006).

No presente trabalho, a abordagem usada para representar o efeito gel e o efeito vítreo está baseada no volume livre, apresentado da seguinte forma (KALFAS *et al.*, 1993):

$$\begin{aligned} - \text{ Se } V_f > V_{fpc}: & \quad g_p = 1,0; \\ - \text{ Se } V_f \leq V_{fpc}: & \quad g_p = 0,71 \times 10^{-4} \exp(171,53V_f); \end{aligned} \quad (6.1.34)$$

$$\text{- Se } V_f > V_{fpc}: \quad g_t = 0,10575 \exp(17,15V_f - 0,01715T_C); \quad (6.1.35)$$

$$\text{- Se } V_f \leq V_{fpc}: \quad g_t = 0,23 \times 10^{-5} \exp(75V_f); \quad (6.1.36)$$

onde  $V_{fpc} = 0,05$  e  $V_{fpc} = 0,1856 - 0,2965 \times 10^{-3} T_C$  são os volumes livres críticos para a propagação e a terminação, respectivamente;  $g_p$  e  $g_t$  são os coeficientes que modificam os valores das constante de propagação e terminação quando os efeitos vítreo e gel tornam-se significativos, respectivamente; e  $T_C$  é a temperatura do meio reacional em °C.  $V_f$  é o volume livre médio da mistura reacional, dados por:

$$V_f = \phi_M V_{fM} + \phi_P V_{fP} + \phi_C V_{fC} \cdot \quad (6.1.37)$$

onde  $\phi_M$ ,  $\phi_P$  e  $\phi_C$  são as frações volumétricas do monômero, polímero e coestabilizante, respectivamente;  $V_{fM}$ ,  $V_{fP}$  e  $V_{fC}$  são os volumes livres do monômero, polímero e coestabilizante, respectivamente, e são obtidos através das seguintes equações (SCHMIDT *et al.*, 1981):

$$V_{fM} = 0,025 + 1,0 \times 10^{-3} (T - T_{gM}) \quad (6.1.38)$$

$$V_{fP} = 0,025 + 0,48 \times 10^{-3} (T - T_{gP}) \quad (6.1.39)$$

$$V_{fC} = 0,025 \times 0,79 \times 10^{-3} (T - T_{gC}) \quad (6.1.40)$$

onde  $T_{gM}$ ,  $T_{gP}$  e  $T_{gC}$  são as temperaturas de transição vítrea (em Kelvin) do monômero, polímero e coestabilizante, respectivamente e  $T$  é a temperatura do meio reacional (em Kelvin).

É importante salientar que a Teoria do Volume Livre (O'NEIL *et al.*, 1998) procura relacionar as propriedades difusivas e viscosas do meio com a fração de vazios (volume livre) eventualmente existentes no sistema. A abordagem clássica admite que a fração de volume livre aumenta com a temperatura, a medida que essa se afasta da temperatura de transição vítrea, que estabelece um limite crítico para a livre movimentação das moléculas. A abordagem clássica admite ainda que a presença do polímero reduz o volume livre do meio, por causa da maior densidade em relação ao monômero e maior empacotamento dos meros.

### 6.2.1.7 Distribuição Inicial das Partículas

A distribuição normal, Gaussian ou de Gauss é a mais utilizada nas aplicações práticas, embora descreva sistemas em que, um grande número (infinito) de fatores aleatórios seja responsável pela distribuição da propriedade considerada. Como a distribuição real da propriedade raramente é simétrica e não é definida no domínio ilimitado  $(-\infty, +\infty)$  o uso da função Gaussiana pode resultar em desvios apreciáveis do sistema real. Na área específica dos sistemas particulados existem evidências de que a distribuição de volumes ou tamanhos de partículas obtida como resultado da subdivisão mecânica de grandes volumes amostrais é geralmente desviada positivamente (enviesada para a esquerda) e razoavelmente bem representada pela distribuição log-normal (SOOD *et al.*, 2004a). A função de densidade de probabilidade que descreve a distribuição log-normal pode ser expressa como (KLINK *et al.*, 2011):

$$P(d) = \frac{1}{dp_g \sqrt{2\pi}} \exp\left[\frac{-(\ln(d_{ncl}) - d_g)^2}{2dp_g^2}\right] \quad (6.1.41)$$

onde:

$$d_g = \ln(d_m) - \frac{dp_g^2}{2} \quad (6.1.42)$$

$$dp_g^2 = \ln\left(1 + \frac{dp_m^2}{d_m^2}\right) \quad (6.1.43)$$

onde  $d_g$  é o diâmetro médio geométrico;  $d_m$  é o diâmetro médio numérico;  $d_j$  é o diâmetro na classe  $j$  e  $dp_g$  é o desvio padrão geométrico;

Neste trabalho, a distribuição inicial do tamanho das gotas de monômero é representado pela distribuição log-normal, definida em termos de um diâmetro médio e de um desvio padrão obtidos experimentalmente, na forma discretizada. Do ponto de vista da modelagem, essa hipótese não é limitante da aplicação, já que qualquer outra distribuição pode ser usada para representar a distribuição inicial do tamanho das gotas.

### 6.2.1.8 Parâmetros do Modelo

As constantes cinéticas da reação de polimerização do MMA foram amplamente estudadas na literatura e muitas já foram validadas em várias condições de reação. A Tabela 6.2 apresenta a lista das constantes usadas no presente trabalho,

juntamente com a referência. No caso de constantes não encontradas na literatura, os valores foram estimados durante o processo de validação e desenvolvimento do modelo.

**Tabela 6.2:** Parâmetros do modelo.

<i>Constantes</i>	<i>Unidade</i>	<i>Fonte</i>
$K_I = 1,8 \times 10^{17} \exp(-17160/T)$	1/s	FONTENOT (1991)
$K_P = 4,92 \times 10^5 \exp(-4353/RT) *$	L/mol.s	KALFAS <i>et al.</i> (1993)
$K_t = 9,8 \times 10^7 \exp(-701/RT) *$	L/mol.s	KALFAS <i>et al.</i> (1993)
$K_{iC} / K_{iD} = 2,483 \times 10^3 \exp(-4073/RT) *$	L/mol.s	KALFAS <i>et al.</i> (1993)
$K_{iM} = 3,45 \times 10^{-5} K_P$	L/mol.s	HERRERA-ORDONEZ <i>et al.</i> (2000)
$K_{iW} = K_t$ (sem diminuição no efeito gel)	L/mol.s	
$-\Delta H_P = 57.960$ (25°C)	J/mol	KALFAS <i>et al.</i> (1993)
$\rho_M = (0,96647 - 1,164 \times 10^{-3}(T - 273,15)) \times 10^3$	kg/L	SCORAH <i>et al.</i> (2006)
$\rho_P = (1,195 - 0,33 \times 10^{-3}(T - 273,15)) \times 10^3$	kg/L	SCORAH <i>et al.</i> (2006)
$\rho_C = 790,31 - 0,7533 \times (T - 273,15)$	kg/L	DDBST on line
$Cp_M = 2058$	J/K.kg	KALFAS <i>et al.</i> (1993)
$Cp_{Pol} = 1.323,4 + 4,011(T - 273,15)$	J/K.kg	KALFAS <i>et al.</i> (1993)
$Cp_{Pol} = 114,1 + 6,8299T$ T = 225 to 350 K.	J/K.kg	NIST web book
$[M]_{aq,sat} = 0,15$ T = 50°C	mol/L	MAXWELL <i>et al.</i> (1991)
$kpm_{part-aq} = 50$		FONTENOT (1991)
$D_w = 1,7 \times 10^{-7}$	dm <sup>2</sup> /s	FONTENOT (1991)
$D_P \approx 1,0 \times 10^{-9}$ $D_P = D_P^0 \phi_M^{0,6}$	dm <sup>2</sup> /s	FONTENOT (1991)
$Tg_M = 167,0$	K	TEFERA <i>et al.</i> (1997)
$Tg_P = 383,0$	K	TEFERA <i>et al.</i> (1997)
$Tg_C = 123,0$	K	TEFERA <i>et al.</i> (1997)

\*R = 1,987 cal/K.mol

## 6.2.2 Cálculo da Massa Molar Média

Apesar de um grande número de trabalhos apresentar modelos matemáticos para o cálculo da massa molar média em reações de polimerização em macroemulsão (GAO *et al.*, 2002; SAYER *et al.*, 2001b), esse tema é ainda pouco abordado na literatura específica da polimerização em miniemulsão. Com base no levantamento realizado, foi observado que as abordagens cinéticas desenvolvidas para sistemas de polimerização em macroemulsão são adaptadas para sistema em miniemulsão. JUNG *et al.* (2006) empregaram a abordagem cinética Pseudo-Bulk para calcular o número médio de radicais por partícula, a conversão, a massa molar média numérica e dispersão de massa molar. JUNG *et al.* (2006) observaram que essa abordagem apresentava melhor correspondência com os dados experimentais, quando a partícula apresentava tamanho médio maior que 128 nm. Como apresentado anteriormente no Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica, HAMZEHLU *et al.* (2013) também desenvolveram um modelo matemático capaz de simular a massa molar média e a distribuição de massas molares do polímero formado; entretanto, o trabalho desenvolvido pelos autores apresenta uma abordagem diferente do presente trabalho, não sendo assim discutido mais a fundo.

No presente trabalho foram empregados modelos matemáticos para calcular as massas molares médias numérica ( $M_n$ ) e ponderal ( $M_w$ ) com base nas abordagens na cinéticas Zero-Um e Pseudo-Bulk. Além do emprego dessas duas abordagens, também foi empregado um modelo misto, em que as massas molares médias numérica ( $M_n$ ) e ponderal ( $M_w$ ) foram calculadas inicialmente com o auxílio da abordagem Zero-Um, sendo posteriormente calculadas com o auxílio da abordagem Pseudo-Bulk, quando o efeito gel passa a dominar a reação.

Durante a reação de polimerização estão presentes no meio reacional macromoléculas de polímeros vivos (radicais livres em propagação) e mortos (cadeia terminada) com diferentes graus de polimerização. Para realizar o balanço de massa para as cadeias poliméricas com diferentes graus de polimerização, seriam necessárias infinitas equações diferenciais. Por isso, em modelos de polimerização é comum o uso de uma técnica matemático que acopla essas equações, conhecido como método dos momentos (RAY, 1972). O método consiste em calcular os momentos estatísticos das distribuições de tamanho das cadeias vivas e mortas presentes no reator, restringindo a análise numérica às grandezas estatísticas. Usualmente, os três primeiros momentos são

os mais importantes, pois contêm todas as informações necessárias para a determinação das massas molares médias ponderais e numéricas. O momento de ordem zero representa a concentração total de polímero em base molar. O momento de primeira ordem representa o número total de unidades de monômero nas cadeias de polímero. O momento de segunda ordem não tem interpretação física, mas representa a heterogeneidade de distribuição de massas molares (LAURENCE *et al.*, 1994).

- **Balanco para as cadeias “vivas”**

Descrevem-se a seguir as equações de balanço de massa das cadeias “vivas” (radicais livres em propagação), usando o mecanismo cinético descrito na Tabela 6.1, empregado para o desenvolvimento do modelo matemático. As Equações 6.2.1a e 6.2.2a representam o balanços de massa das cadeias vivas de tamanho igual a 1 e tamanho  $i \geq 2$ , respectivamente, para o modelo cinético Zero-Um. As Equações 6.2.1b e 6.2.2b representam os balanços de massa das cadeias vivas de tamanho igual a 1 e tamanho  $i \geq 2$ , respectivamente, para o modelo cinético Pseudo-Bulk.

- Zero-Um:

$$\begin{aligned} \frac{dR_{1,j}}{dt} = & \underbrace{+K_{tM}[M]_{P,j} \sum_{i=1}^{\infty} R_{i,P}}_1 - \underbrace{K_P[M]_{P,j} R_1}_2 - \underbrace{K_{tM}[M]_{P,j} R_{1,j}}_3 \\ & - \underbrace{K_H[H]_{P,j} R_{1,P}}_4 - \underbrace{K_{DP,j} \left( \frac{Np_{1,j}^M}{Na} \right)}_5 - \underbrace{K_{ep} Np_j \sum_{i=z_{crit}}^{j_{crit}} [R_i]_{aq} \left( \frac{R_{1,j} Na}{Np_{1,j}} \right)}_6 \end{aligned} \quad (6.2.1a)$$

Pseudo-Bulk:

$$\begin{aligned} \frac{dR_{1,j}}{dt} = & \underbrace{+K_{tM}[M]_{P,j} \sum_{i=1}^{\infty} R_{i,j}}_1 - \underbrace{K_P[M]_{P,j} R_{1,j}}_2 - \underbrace{K_{tM}[M]_{P,j} R_{1,j}}_3 \\ & - \underbrace{K_H[H]_{P,j} R_1}_4 - \underbrace{K_{DP,j} \left( \frac{Np_{1,j}^M}{Na} \right)}_5 - \underbrace{\left( \frac{2\bar{n}_j - 1}{2\bar{n}_j} \right) K_T [R_1]_j \sum_{i=1}^{\infty} R_{i,j}}_7 \end{aligned} \quad (6.2.1b)$$

onde:

1. O termo 1 representa a taxa de geração de radicais formados na etapa de transferência de cadeia para o monômero.
2. O termo 2 representa a taxa de consumo de radicais na etapa de propagação.
3. O termo 3 representa a taxa de consumo de radicais por transferência de cadeia para o monômero.
4. O termo 4 representa a taxa de consumo de radicais por inibição.
5. O termo 5 representa a taxa de consumo de radicais pela desorção do radical monomérico da partícula.
6. O termo 6 representa a taxa de consumo de radicais por nucleação de uma partícula que já contém um radical de grau de polimerização 1 por um radical da fase aquosa.
7. O termo 7 representa a taxa de consumo de radicais pela reação de terminação.

$Ng_j$  é o número de gotas na classe de tamanho  $j$ ;  $Np_{n,j}$  é o número de partículas com  $n$  radical e na classe de tamanho  $j$ ;  $Np_{1,j}^M$  é o número de partículas com um radical monomérico e na classe de tamanho  $j$ .

- Zero-Um:

$$\begin{aligned} \frac{dR_{i,j}}{dt} = & \underbrace{K_{eg,j} \sum_{i=zcrit}^{jcrit} [R_i]_{aq} Ng_j}_1 + \underbrace{K_{ep,j} \sum_{i=zcrit}^{jcrit} [R_i]_{aq} Np_{0,j}}_2 \underbrace{K_P [M]_{P,j} R_{i-1,j}}_3 - \underbrace{K_P [M]_{P,j} R_{i,j}}_4 \\ & - \underbrace{K_{tM} [M]_{P,j} R_{i,j}}_5 - \underbrace{K_H [H]_{P,j} R_{i,j}}_6 - \underbrace{K_{ep,j} Np_P \sum_{i=zcrit}^{jcrit} [R_i]_{aq} \left( \frac{R_{i,j} Na}{Np_{1,j}} \right)}_7 \end{aligned}$$

(6.2.2a)

- Pseudo-Bulk:

$$\begin{aligned} \frac{dR_{i,j}}{dt} = & \underbrace{K_{eg,j} \sum_{i=zcrit}^{jcrit} [R_i]_{aq} Ng_j}_1 + \underbrace{K_{ep,j} \sum_{i=zcrit}^{jcrit} [R_i]_{aq} Np_{0,j}}_2 \underbrace{K_P [M]_j R_{i-1,j}}_3 - \underbrace{K_P [M]_{P,j} R_{i,j}}_4 \\ & - \underbrace{K_{tM} [M]_{P,j} R_{i,j}}_5 - \underbrace{K_H [H]_{P,j} R_{i,j}}_6 - \underbrace{\left( \frac{2\bar{n}_j - 1}{2\bar{n}_j} \right) K_T [R_i]_j \sum_{k=1}^{\infty} R_{k,j}}_8 \end{aligned}$$

(6.2.2b)

onde:



1. O termo 1 representa a taxa de geração de radicais formados pela nucleação de uma gota por um radical presente na fase aquosa;
2. O termo 2 representa a taxa de geração de radicais formados pela nucleação de uma partícula sem radical por um radical presente na fase aquosa.
3. O termo 3 representa a taxa de geração de radicais pela propagação.
4. O termo 4 representa a taxa de consumo de radicais por propagação.
5. O termo 5 representa a taxa de consumo de radicais por transferência de cadeia para o monômero.
6. O termo 6 representa a taxa de consumo de radicais por inibição.
7. O termo 7 representa a taxa de consumo de radicais consumidos por nucleação de uma partícula com um radical de grau de polimerização “i” por um radical da fase aquosa.
8. O termo 8 representa a taxa de consumo de radicais consumidos pela reação de terminação.

O  $k$ -ésimo momento da distribuição de comprimento de cadeias vivas pode ser definido como (RAY, 1972):

$$\mu_k = \sum_{i=1}^{\infty} i^k R_i . \quad (6.2.3)$$

A partir das equações de balanço para as cadeias vivas, pode-se obter a equação que relaciona todas as cadeias de tamanho  $i = 1, \dots, \infty$ , com o momento de ordem  $k$ . Multiplicando a Equação (6.2.2) por  $i^k$ , aplicando o somatório de 2 a  $\infty$  e adicionando a Equação (6.2.1), obtém-se:

- Zero-Um:

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_{k,j}}{dt} = & K_{eg,j} \sum_{i=z_{crit}}^{j_{crit}} i^k [R_i]_{aq} Ng_j + K_{ep,j} \sum_{i=z_{crit}}^{j_{crit}} i^k [R_i]_{aq} Np_{0,j} + K_{tM} [M]_{P,j} \sum_{i=1}^{\infty} R_{i,j} + K_P [M]_{P,j} \sum_{i=1}^{\infty} i^k R_{i-1,j} \\ & - K_{tM} [M]_{P,j} \sum_{i=1}^{\infty} i^k R_{i,j} - K_P [M]_{P,j} \sum_{i=1}^{\infty} i^k R_{i,j} - K_H [H]_{P,j} \sum_{i=1}^{\infty} i^k R_{i,j} - K_{DP,j} \left( \frac{Np_{1,j}^M}{Na} \right) \\ & - K_{ep,j} Np_j \sum_{i=z_{crit}}^{j_{crit}} [R_i]_{aq} \left( \frac{Na \sum_{i=1}^{\infty} i^k R_{i,j}}{Np_{1,j}} \right), \end{aligned} \quad (6.2.4a)$$

- Pseudo-Bulk

$$\begin{aligned}
\frac{d\mu_{k,j}}{dt} = & K_{eg,j} \sum_{i=zcrit}^{jcrit} i^k [R_i]_{aq} Ng_j + K_{ep,j} \sum_{i=zcrit}^{jcrit} i^k [R_i]_{aq} Np_{0,j} + K_{tM} [M]_{P,j} \sum_{i=1}^{\infty} R_{i,j} - K_{tM} [M]_{P,j} \sum_{i=1}^{\infty} i^k R_{i,j} \\
& + K_P [M]_{P,j} \sum_{i=1}^{\infty} i^k R_{i-1,j} - K_P [M]_{P,j} \sum_{i=1}^{\infty} i^k R_{i,j} - K_H [H]_{P,j} \sum_{i=1}^{\infty} i^k R_{i,j} - K_{DP,j} \left( \frac{Np_{1,j}^M}{Na} \right) \\
& - \left( \frac{2\bar{n}_j - 1}{2\bar{n}_j} \right) \left( \frac{K_T}{V_{P,j}} \right) \sum_{i=1}^{\infty} i^k R_{i,j} \sum_{x=1}^{\infty} R_{x,j},
\end{aligned} \tag{6.2.4b}$$

Considerando a identidade matemática:

$$\sum_{n=1}^{\infty} i^k R_{i-1} = \sum_{i=1}^{\infty} (i+1)^k R_i, \tag{6.2.5}$$

e a definição do momento de ordem zero:

$$\mu_0 = \sum_{i=1}^{\infty} R_i \tag{6.2.5}$$

a Equação (6.2.4) fica na forma:

- Zero-Um

$$\begin{aligned}
\frac{d\mu_{k,j}}{dt} = & K_{eg,j} \sum_{i=zcrit}^{jcrit} i^k [R_i]_{aq} Ng_j + K_{ep,j} \sum_{i=zcrit}^{jcrit} i^k [R_i]_{aq} Np_{0,j} + K_{tM} [M]_{P,j} \mu_{0,j} - K_{tM} [M]_{P,j} \mu_{k,j} \\
& + K_P [M]_{P,j} \sum_{i=1}^{\infty} (i+1)^k R_i - K_P [M]_{P,j} \mu_{k,j} - K_H [H]_{P,j} \mu_{k,j} - K_{DP,j} \left( \frac{Np_{1,j}^M}{Na} \right) \\
& - K_{ep,j} Np_j \sum_{i=zcrit}^{jcrit} [R_i]_{aq} \left( \frac{\mu_{k,j} Na}{Np_{1,j}} \right)
\end{aligned} \tag{6.2.6a}$$

- Pseudo-Bulk

$$\begin{aligned}
\frac{d\mu_{k,j}}{dt} = & K_{eg,j} \sum_{i=zcrit}^{jcrit} i^k [R_i]_{aq} Ng_j + K_{ep,j} \sum_{i=zcrit}^{jcrit} i^k [R_i]_{aq} Np_{0,j} + K_{tM} [M]_{P,j} \mu_{0,j} - K_{tM} [M]_{P,j} \mu_{k,j} \\
& + K_P [M]_{P,j} \sum_{i=1}^{\infty} (i+1)^k R_i - K_P [M]_{P,j} \mu_{k,j} - K_H [H]_{P,j} \mu_{k,j} - K_{DP,j} \left( \frac{Np_{1,j}^M}{Na} \right) \\
& - \left( \frac{2\bar{n}_j - 1}{2\bar{n}_j} \right) \left( \frac{K_T}{V_{P,j}} \right) \sum_{i=1}^{\infty} i^k R_{i,j} \sum_{x=1}^{\infty} R_{x,j}
\end{aligned}$$

(6.2.6b)

- **Balço para as cadeias “mortas”**

O balanço das cadeias “mortas” ou terminadas contém apenas termos de geração, pois essas espécies não reagem mais após a reação de terminação, transferência de cadeia ou inibição. Em alguns casos, pode ocorrer transferência de cadeia para cadeias mortas, gerando radicais livres. Quando ocorre esse tipo de reação, são geradas cadeias ramificadas. Entretanto, no presente trabalho não será considerado esse tipo de reação, pois esse tipo de reação é insignificante na polimerização via radicais livres do MMA (ODIAN, 2004).

Balço para as cadeias mortas de comprimento 1:

- Zero-Um:

$$\frac{dP_{1,j}}{dt} = \underbrace{K_{tM}[M]_{P,j} R_{1,j}}_1 + \underbrace{K_H[H]_{P,j} R_{1,j}}_2 + \underbrace{K_{ep,j} Np_j \sum_{i=z_{crit}}^{j_{crit}} [R_i]_{aq} \left( \frac{R_{1,j} Na}{Np_{1,j}} \right)}_3, \quad (6.2.7a)$$

- Pseudo-Bulk:

$$\frac{dP_{1,j}}{dt} = \underbrace{K_{tM}[M]_{P,j} R_{1,j}}_1 + \underbrace{K_H[H]_{P,j} R_{1,j}}_2 + \underbrace{K_{tD} R_{1,j} \left( \frac{\sum_{i=1}^{\infty} R_{i,j}}{V_{P,j}} \right)}_4, \quad (6.2.7b)$$

onde:

1. O termo 1 representa a taxa de geração de cadeias mortas por transferência de cadeia para monômero.
2. O termo 2 representa a taxa de geração de cadeias mortas por inibição.
3. O termo 1 representa a taxa de geração de cadeias mortas por nucleação de partícula com um radical.
4. O termo 1 representa a taxa de geração de cadeias mortas por reação de terminação por desproporcionamento.

Balço para as cadeias de comprimento  $i \geq 2$ :

- Zero-Um:

$$\frac{dP_{i,j}}{dt} = \underbrace{K_{tM}[M]_{P,j} R_{i,j}}_1 + \underbrace{K_H[H]_{P,j} R_{i,j}}_2 + \underbrace{K_{ep,j} Np_j \sum_{y=z_{crit}}^{j_{crit}} [R_y]_{aq} \left( \frac{R_{i,j} Na}{Np_{1,j}} \right)}_3, \quad (6.2.8a)$$

- Pseudo-Bulk:

$$\frac{dP_i}{dt} = \underbrace{K_{tM}[M]_{P,j} R_{i,j}}_1 + \underbrace{K_H[H]_{P,j} R_{i,j}}_2 + \underbrace{K_{tD} R_{i,j} \left( \frac{\sum_{y=1}^{\infty} R_{y,j}}{V_{P,j}} \right)}_4 + \underbrace{K_{tC} \left( \frac{\sum_{y=1}^{i-y} R_{y,j} R_{i-y,j}}{2V_{P,j}} \right)}_5, \quad (6.2.8b)$$

onde:

1. O termo 1 representa a taxa de geração de cadeias mortas por transferência de cadeia para monômero.
2. O termo 2 representa a taxa de geração de cadeias mortas por inibição.
3. O termo 3 representa a taxa de geração de cadeias mortas por nucleação de partícula com um radical.
4. O termo 4 representa a taxa de geração de cadeias mortas por reação de terminação por desproporcionamento.
5. O termo 5 representa a taxa de geração de cadeias mortas por reação de terminação por combinação.

O  $k$ -ésimo momento da distribuição de comprimento de cadeias mortas pode ser definido como:

$$\lambda_K = \sum_{i=1}^{\infty} i^k P_i. \quad (6.2.9)$$

Repetindo o procedimento de obtenção das equações que acoplam todas as cadeias de tamanho  $i = 1, \dots, \infty$ , com o momento de ordem  $k$ , obtêm-se:

- Zero-Um:

$$\frac{d\lambda_{k,j}}{dt} = \left[ K_{tM}[M]_{P,j} \mu_{k,j} + K_H[H]_{P,j} \mu_{k,j} + K_{ep,j} Np_j \sum_{i=zcrit}^{jcrit} i^k [R_i]_{aq} \left( \frac{\mu_{k,j} Na}{Np_{1,j}} \right) \right] \quad (6.2.10a)$$

- Pseudo-Bulk:

$$\frac{d\lambda_{k,j}}{dt} = \left[ K_{tM}[M]_{P,j} \mu_{k,j} + K_H[H]_{P,j} \mu_{k,j} + K_{tD} \mu_{0,j} \left( \frac{\mu_{k,j}}{V_{P,j}} \right) + K_{tC} \left( \frac{\sum_{i=2}^{\infty} i^k \sum_{y=1}^{i-1} R_y R_{i-y}}{2V_{P,j}} \right) \right] \quad (6.2.10b)$$

Usando a identidade matemática:

$$\sum_{i=2}^{\infty} i^k \sum_{y=1}^{i-1} R_y R_{i-y} = \sum_{i=1}^{\infty} R_i \sum_{y=1}^{\infty} (i+y)^k R_y \quad , \quad (6.2.11)$$

a Equação (6.2.10b) ganha a seguinte forma:

- Pseudo-Bulk:

$$\frac{d\lambda_{k,j}}{dt} = \left[ K_{tM}[M]_{P,j} \mu_{k,j} + K_H[H]_{P,j} \mu_{k,j} + K_{tD} \mu_{0,j} \left( \frac{\mu_{k,j}}{V_{P,j}} \right) + K_{tC} \sum_{i=1}^{\infty} R_{i,j} \left( \frac{\sum_{y=1}^{\infty} (i+y)^k R_{y,j}}{2V_{P,j}} \right) \right] \quad (6.2.12)$$

Como foi afirmado anteriormente, é necessário conhecer os momentos de ordem 0, 1 e 2 para calcular as massas molares médias. Dessa forma, os momentos das cadeias mortas ficam:

- Zero-Um:

$$\frac{d\lambda_{0,j}}{dt} = \left[ K_{tM}[M]_{P,j} \mu_{0,j} + K_H[H]_{P,j} \mu_{0,j} + K_{ep,j} Np_j \left( \sum_{i=zcrit}^{jcrit} i^k [R_i]_{aq} \right) \left( \frac{\mu_{0,j} Na}{Np_{1,j}} \right) \right] \quad (6.2.13a)$$

$$\frac{d\lambda_{1,j}}{dt} = \left[ K_{tM}[M]_{P,j} \mu_{1,j} + K_H[H]_{P,j} \mu_{1,j} + K_{ep,j} Np_j \left( \sum_{i=zcrit}^{jcrit} i^k [R_i]_{aq} \right) \left( \frac{\mu_{1,j} Na}{Np_{1,j}} \right) \right] \quad (6.2.14a)$$

$$\frac{d\lambda_{2,j}}{dt} = \left[ K_{tM} [M]_{P,j} \mu_{2,j} + K_H [H]_{P,j} \mu_{2,j} + K_{ep,j} Np_j \left( \sum_{i=zcrit}^{jcrit} i^k [R_i]_{aq} \right) \left( \frac{\mu_{2,j} Na}{Np_{1,j}} \right) \right] \quad (6.2.15a)$$

- Pseudo-Bulk:

$$\frac{d\lambda_{0,j}}{dt} = \left[ K_{tM} [M]_{P,j} \mu_{0,j} + K_H [H]_{P,j} \mu_{0,j} + K_{tD} \left( \frac{\mu_{0,j}^2}{V_{P,j}} \right) + K_{tC} \left( \frac{\mu_{0,j}^2}{2V_{P,j}} \right) \right] \quad (6.2.13b)$$

$$\frac{d\lambda_{1,j}}{dt} = \left[ K_{tM} [M]_{P,j} \mu_{1,j} + K_H [H]_{P,j} \mu_{1,j} + K_{tD} \left( \frac{\mu_{0,j} \mu_{1,j}}{V_{P,j}} \right) + K_{tC} \left( \frac{\mu_{0,j} \mu_{1,j}}{V_{P,j}} \right) \right] \quad (6.2.14b)$$

$$\frac{d\lambda_{2,j}}{dt} = \left[ K_{tM} [M]_{P,j} \mu_{2,j} + K_H [H]_{P,j} \mu_{2,j} + K_{tD} \left( \frac{\mu_{0,j} \mu_{2,j}}{V_{P,j}} \right) + K_{tC} \left( \frac{\mu_{0,j} \mu_{2,j} + \mu_{1,j}^2}{2V_{P,j}} \right) \right] \quad (6.2.15b)$$

O cálculo da massa molar média numérica (Mn) e da massa molar média ponderal (Mw) podem ser feitos a partir das seguintes relações.

$$Mn_{jl} = \frac{\lambda_{1,j}}{\lambda_{0,j}} MM_M \quad , \quad (6.2.16)$$

$$Mw_j = \frac{\lambda_{2,j}}{\lambda_{1,j}} MM_M \quad . \quad (6.2.17)$$

### 6.2.3 Balanço de Energia

Para complementar o modelo matemático é importante acrescentar o balanço de energia, dado que a reação de polimerização do MMA é altamente exotérmica e apresenta alta taxa de reação. No presente trabalho foram empregados dois sistemas de polimerização, como visto no Capítulo 3: um sistema composto por um reator de vidro de 1 L, empregado na calibração do NIRS, e um sistema composto por um mini-reator de vidro de 150 mL, com sistema de controle de temperatura. Para os sistemas com reator de 1 L, a troca térmica não é tão rápida e eficiente quanto para o reator de 150

mL, A razão área/volume é muito menor no reator de 1 L, provocando variações significativas na temperatura do meio reacional durante a reação. Por isso, foi necessária a introdução do balanço de energia no modelo matemático. É importante salientar que o uso do balanço de energia não é comum em modelos similares.

O modelo empregado nesse sistema considerará as seguintes hipóteses adicionais:

1. A condutividade térmica da parede é elevada e a parede é fina, de maneira que a temperatura do fluido da camisa temperatura da parede.
2. O meio reacional se comporta como um sistema de mistura térmica perfeita, não havendo variação de temperatura com a posição.

Dessa forma, as equações do balanço de energia podem ser escritas da seguinte forma:

• **Temperatura do meio reacional**

$$\frac{dT_r}{dt} = \frac{\left( \underbrace{(-\Delta H_r)R_p}_1 - \underbrace{UA(T_r - T_c)}_2 + \underbrace{F_{e_i}C_{p_w} \frac{\rho_w}{MM_w}(T_{e_i} - T_r)}_3 + \underbrace{F_{e_s}C_{p_w} \frac{\rho_w}{MM_w}(T_{e_s} - T_r)}_4 \right.}{\underbrace{(M_M C_{p_M} + M_W C_{p_W} + M_C C_{p_C} + M_P C_{p_P})}_6} \left. + \underbrace{F_{e_m}C_{p_m} \frac{\rho_w}{MM_M}(T_{e_m} - T_r)}_5 \right)$$

onde:

1. O termo 1 representa a taxa de geração de calor pela reação de polimerização.
2. O termo 2 representa a taxa de troca de calor entre o meio reacional e a camisa.
3. O termo 3 representa a taxa de perda ou ganho de calor com a alimentação de iniciador.
4. O termo 4 representa a taxa de perda ou ganho de calor com a alimentação de água.
5. O termo 5 representa a taxa de perda ou ganho de calor com a alimentação de monômero.
6. O termo 6 representa a capacidade calorífica do meio reacional.

- **Temperatura da Camisa**

$$\frac{dT_r}{dt} = \frac{\underbrace{F e_{w_c} C_{p_w} \frac{\rho_w}{M M_M} (T_{e_{w_c}} - T_c)}_1}{\underbrace{M_w C_{p_w}}_2}$$

onde:

1. O termo 1 representa a taxa de troca de calor entre o meio reacional e a camisa.
2. O termo 2 representa a capacidade calorífica do fluido empregado na camisa.

$F e_\alpha$  é a vazão de alimentação em L/s ( $\alpha$  pode ser: I – solução de iniciador; M – monômero; S – solução de surfactante; W – água; Wc – água da camisa);  $\Delta H_r$  é a entalpia de reação de polimerização;  $R_p$  é a taxa reacional;  $U$  é o coeficiente de transferência de calor global e  $A$  é a área de troca térmica entre o meio reacional e a camisa;  $T_e$  é a temperatura de alimentação;  $T_r$  é a temperatura do meio reacional;  $T_c$  é a temperatura da camisa;  $C_p$  é a capacidade calorífica;



## *CAPÍTULO VII*

### **RESULTADOS E DISCUSSÃO SOBRE O MODELO MATEMÁTICO**

#### **7.1 INTRODUÇÃO**

Nesse capítulo é apresentado inicialmente um estudo de sensibilidade paramétrica dos modelos matemáticos desenvolvidos. Os parâmetros avaliados são os fatores de eficiência de captura de radicais pelas gotas e partículas ( $F_G$  e  $F_P$ ), o coeficiente global de transferência de calor e o tamanho inicial das gotas. Nesse estudo são feitas avaliações para as três diferentes abordagens cinéticas empregadas no presente trabalho: abordagem Zero-Um; abordagem Zero-Um com efeito gel e abordagem Pseudo-Bulk (ver Capítulo 6). Em seguida, os resultados obtidos experimentalmente com o emprego dos procedimentos descritos na Seções 3.7.2 e 3.7.3 são usadas para a validação dos modelos matemáticos com distribuição de tamanhos monodispersa.

#### **7.2 ESTUDO DE SENSIBILIDADE PARAMÉTRICA**

O estudo de sensibilidade paramétrica constitui uma importante ferramenta para a identificação dos parâmetros que influenciam de forma mais ou menos acentuada os resultados da simulação. Por meio desse estudo, é possível determinar quais parâmetros que apresentam efeitos mais significativos sobre os resultados das simulações e, conseqüentemente, devem ser determinados com maior acurácia.

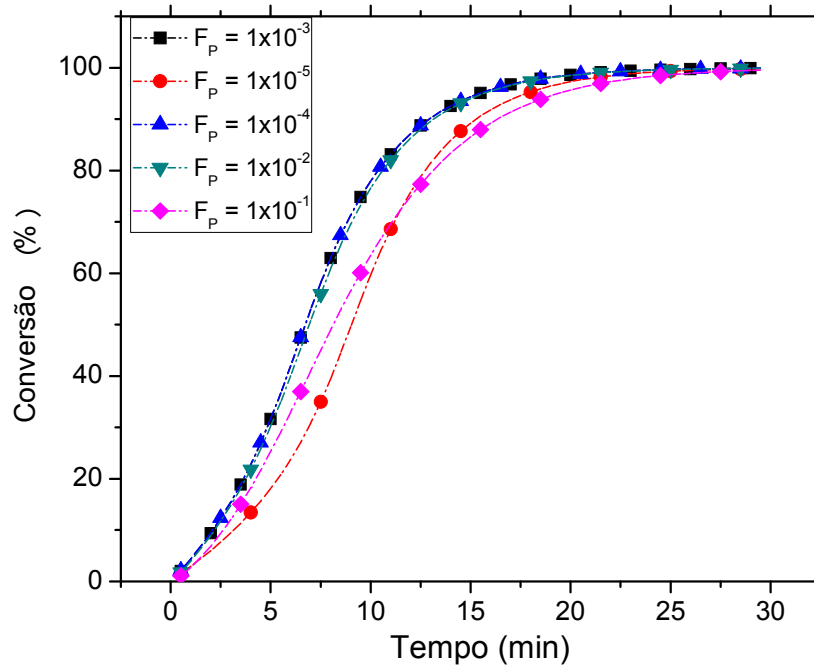
Durante o desenvolvimento de modelos matemáticos, inúmeros parâmetros são empregados. Muitos desses parâmetros, como as constantes cinéticas já, foram amplamente estudados e avaliados. Outros parâmetros apresentam valores divulgados na literatura, porém sem o mesmo nível de validação apresentado para as constantes cinéticas.

Os resultados apresentados a seguir foram gerados sem o emprego do efeito vítreo. Isto deve-se ao fato de terem sido observadas nos resultados experimentais conversões muito elevadas e próximas de 100% para a grande maioria das reações realizadas (ver Seção 7.3). Isso provavelmente decorre da presença do coestabilizante, que funciona como um plastificante, permitindo uma maior mobilidade das cadeias mesmos em conversões elevadas.

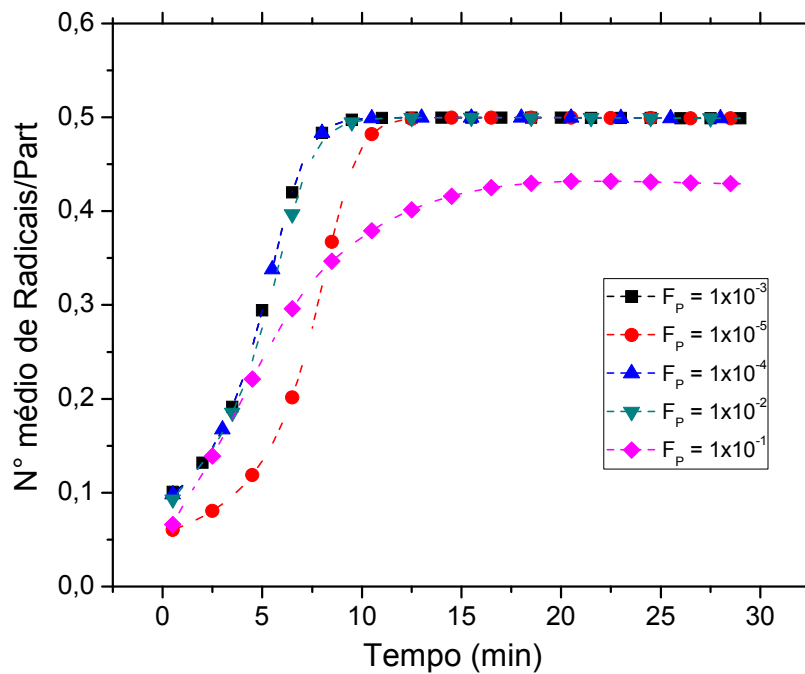
### **7.2.1 Eficiência de Captura dos Radicais pelas Partículas**

A eficiência de captura de radicais pelas partículas é um parâmetro que influencia diretamente a taxa de nucleação das partículas. Nas partículas, a taxa de captura de radicais podem causar efeitos diferentes, de acordo com a abordagem cinética considerada. Na abordagem cinética Zero-Um, a eficiência de captura de radicais pelas partículas afeta, principalmente, a massa molar média, pois a frequência de entrada de radicais nas partículas determina o tempo de crescimento dos radicais poliméricos. Como o presente modelo considera também a presença de inibidor na fase orgânica e a dessorção de radicais monoméricos, um outro importante efeito causado pela taxa de entrada de radicais na partícula é o intervalo de tempo necessário para a convergência do valor de número médio de radicais por partícula para o valor clássico de 0,5. Para os modelos que consideram a abordagem cinética Pseudo-Bulk (Pseudo-Bulk e Zero-Um com efeito gel), a maior frequência de captura de radicais pela partícula promove o aumento do número médio de radicais por partícula e, conseqüentemente, aumento da taxa reacional e redução da massa molar média, pois o aumento na concentração de radicais na partícula favorece a reação de terminação.

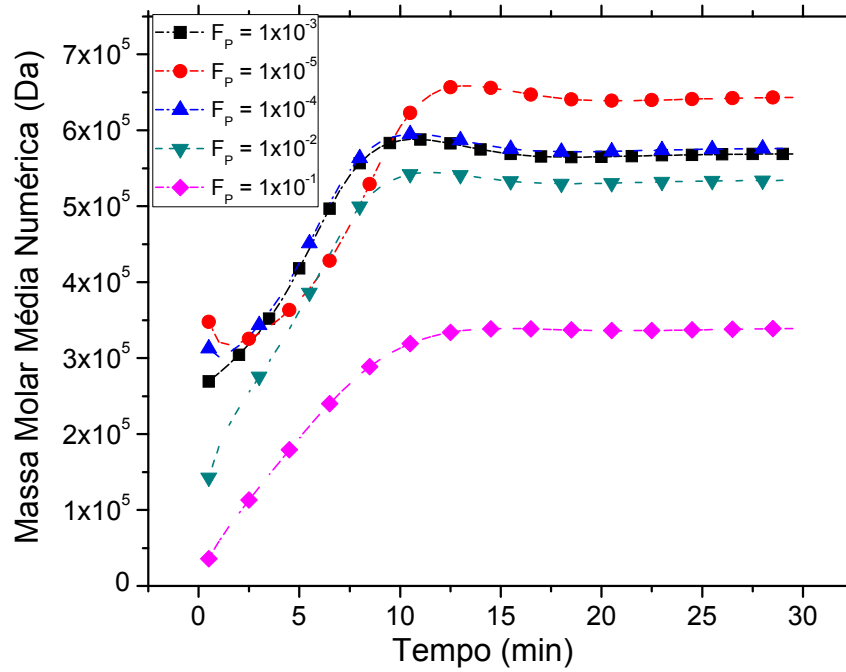
No presente trabalho, o valor empregado para os parâmetros de eficiência de captura de radicais, tanto para as gotas quanto para as partículas, foi de 0,001, valor recomendado por RODRIGUEZ *et al.* (1991). No teste de sensibilidade esse valor foi variado duas ordens de grandeza para cima e para baixo. As Figuras 7.2.1 a 7.2.12 apresentam os resultados de simulação obtidos nos testes de sensibilidade em que foram mudadas as eficiências de captura de radicais pelas partículas.



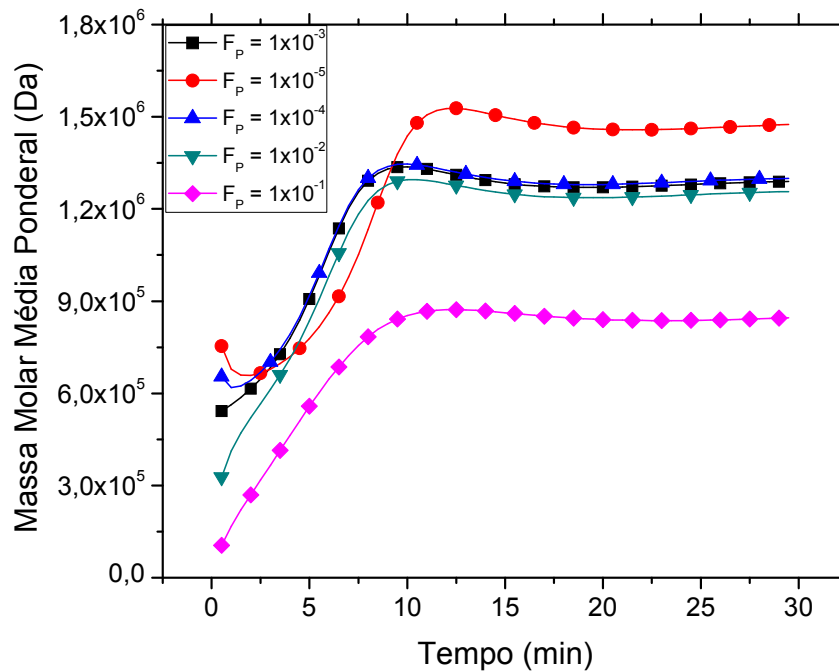
**Figura 7.2.1:** Sensibilidade da conversão à eficiência de captura de radicais ( $F_p$ ) pelas partículas para a abordagem cinética Zero-Um.



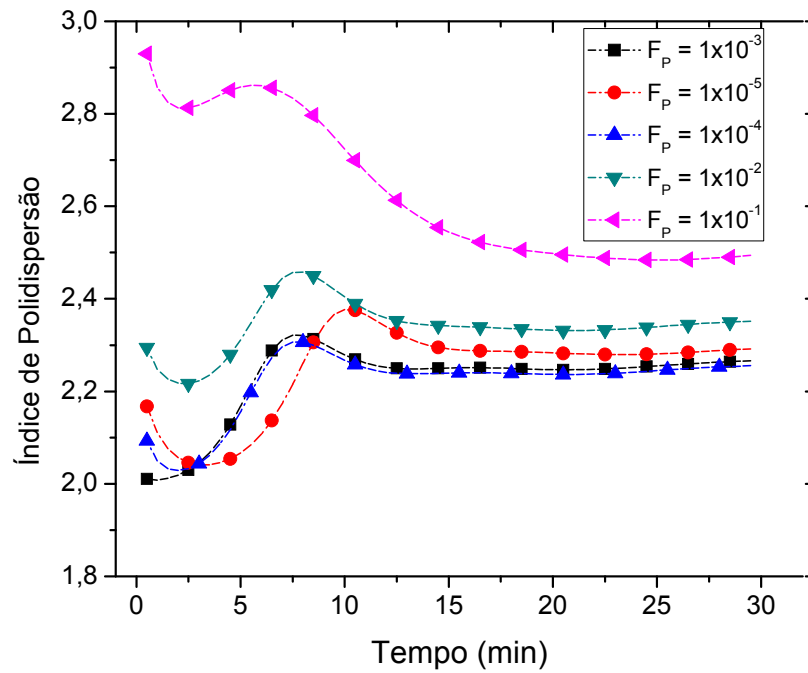
**Figura 7.2.2:** Sensibilidade do número médio de radicais por partícula à eficiência de captura de radicais ( $F_p$ ) pelas partículas para a abordagem cinética Zero-Um.



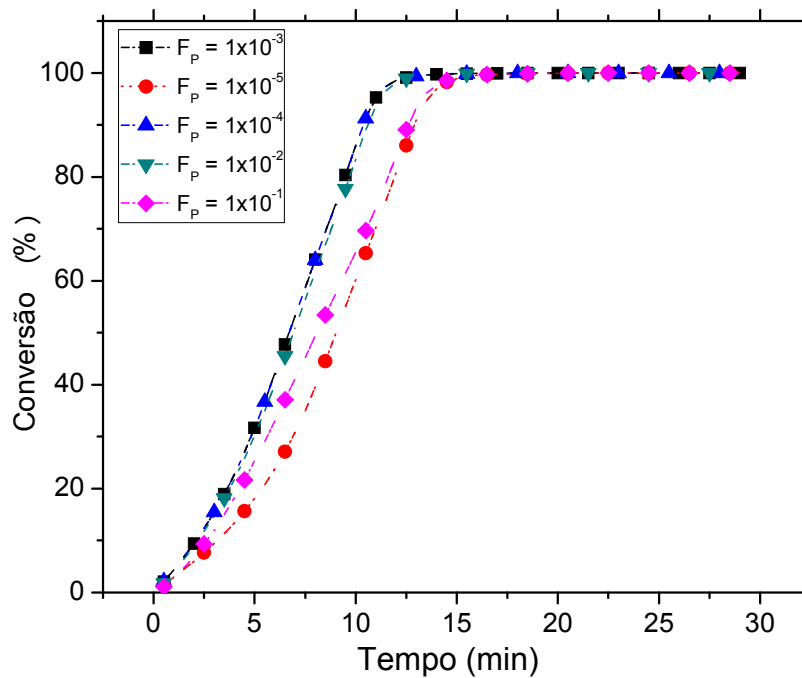
**Figura 7.2.3:** Sensibilidade da massa molar média numérica à eficiência de captura de radicais ( $F_p$ ) pelas partículas para a abordagem cinética Zero-Um.



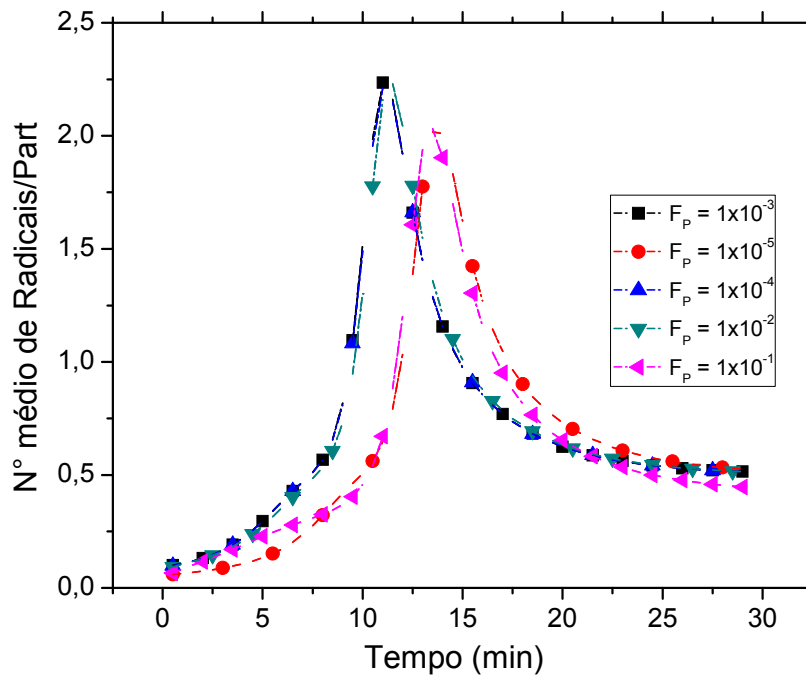
**Figura 7.2.4:** Sensibilidade da massa molar média ponderal à eficiência de captura de radicais ( $F_p$ ) pelas partículas para a abordagem cinética Zero-Um.



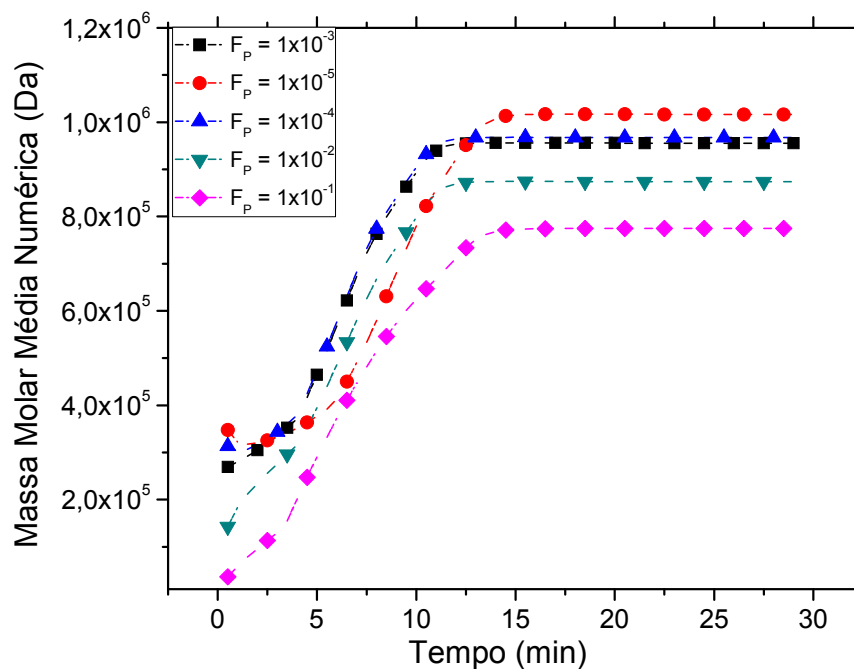
**Figura 7.2.5:** Variação do índice de polidispersão com eficiência de captura de radicais ( $F_p$ ) pelas partículas para a abordagem cinética Zero-Um.



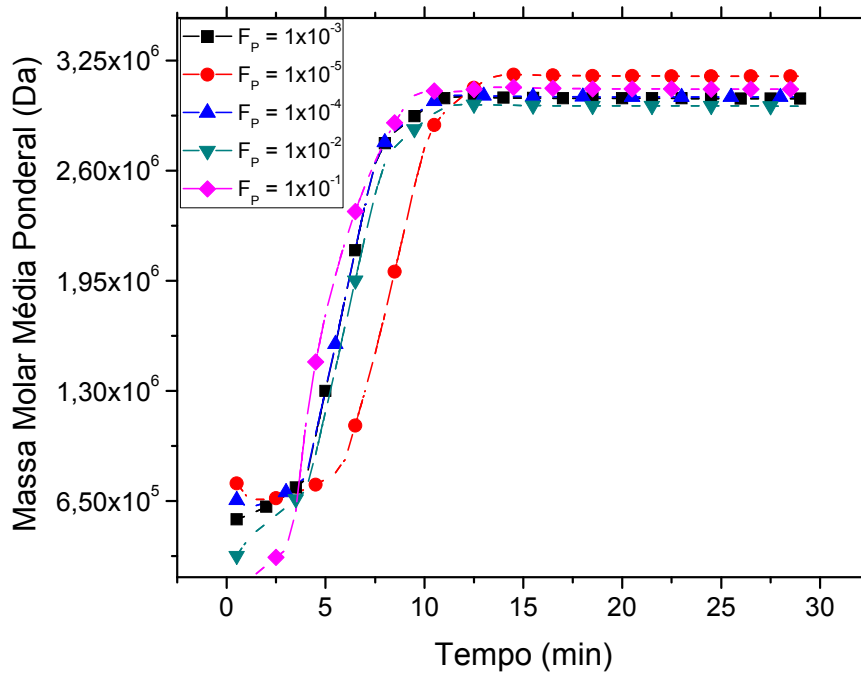
**Figura 7.2.6:** Sensibilidade da conversão à eficiência de captura de radicais ( $F_p$ ) pelas partículas para a abordagem cinética Zero-Um com efeito gel.



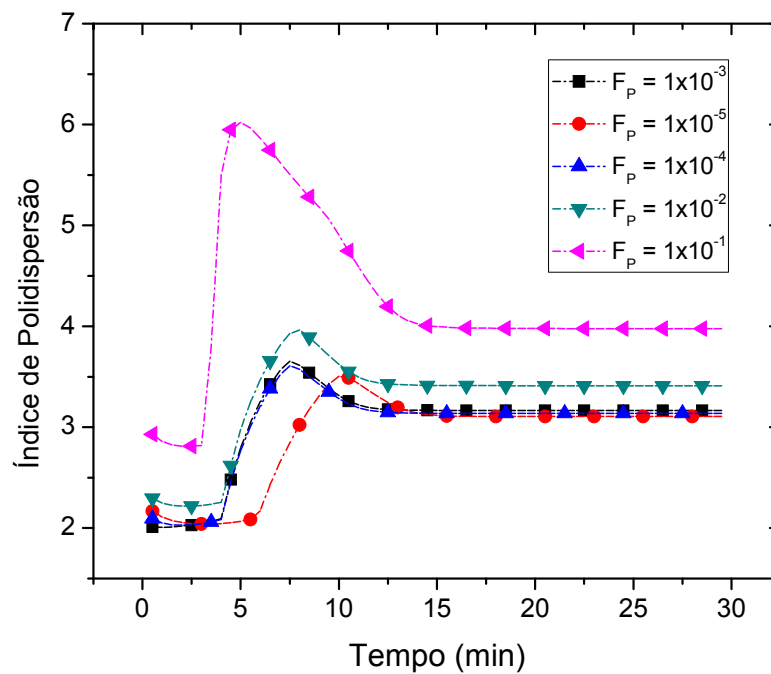
**Figura 7.2.7:** Sensibilidade do número médio de radicais por partícula à eficiência de captura de radicais ( $F_p$ ) pelas partículas para a abordagem cinética Zero-Um com efeito gel.



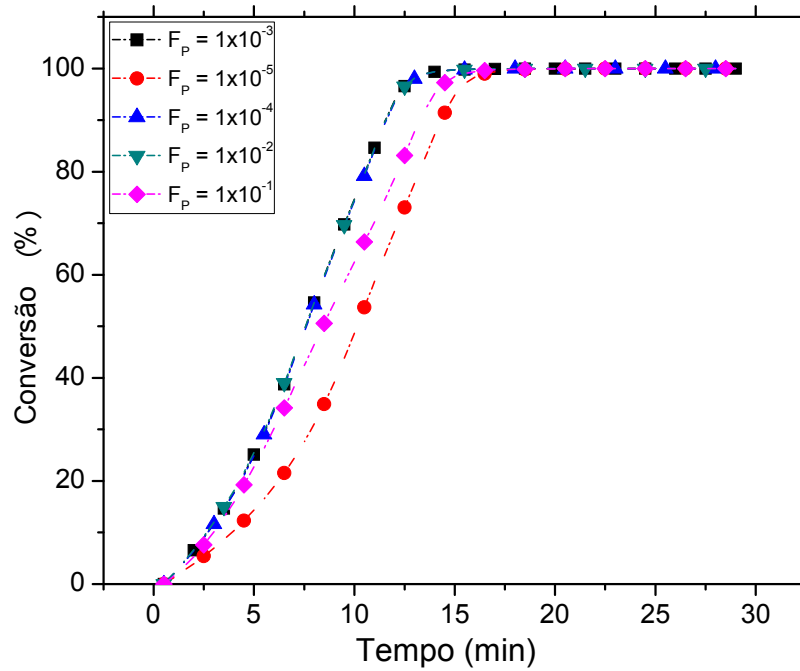
**Figura 7.2.8:** Sensibilidade da massa molar média numérica à eficiência de captura de radicais ( $F_p$ ) pelas partículas para a abordagem cinética Zero-Um com efeito gel.



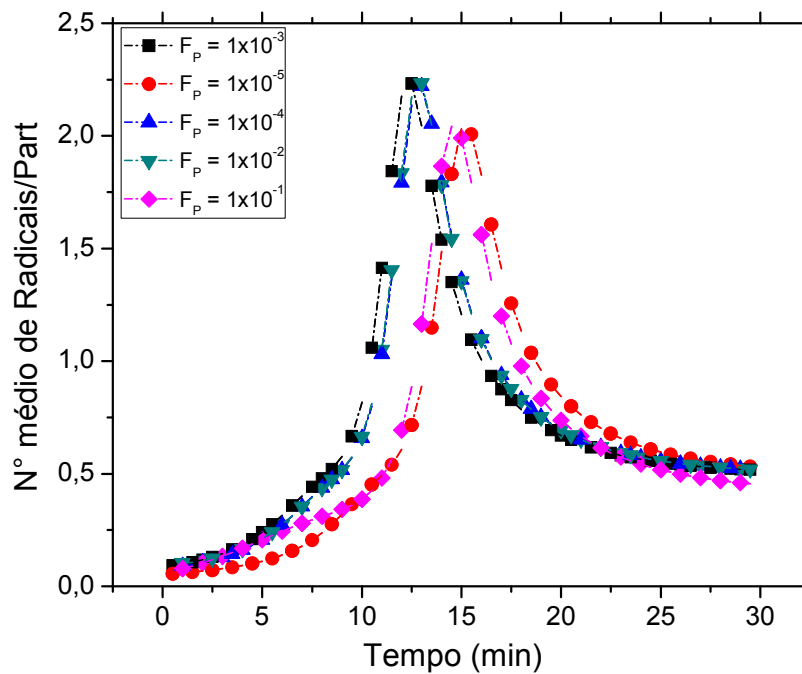
**Figura 7.2.9:** Sensibilidade da massa molar média ponderal à eficiência de captura de radicais ( $F_p$ ) pelas partículas para a abordagem cinética Zero-Um com efeito gel.



**Figura 7.2.10:** Variação do índice de polidispersão com a eficiência de captura de radicais ( $F_p$ ) pelas partículas para a abordagem cinética Zero-Um com efeito gel.

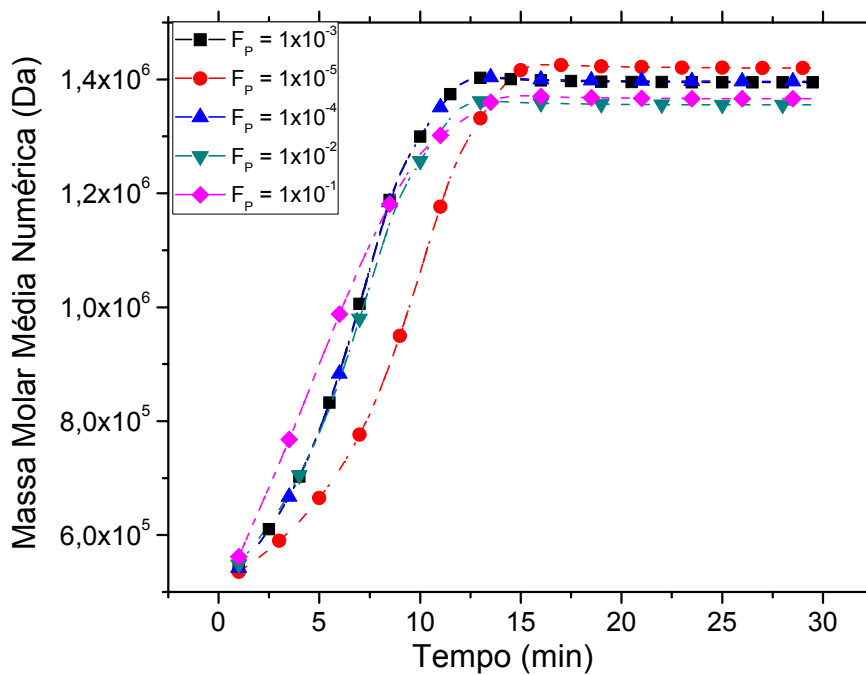


**Figura 7.2.11:** Sensibilidade da conversão à eficiência de captura de radicais ( $F_p$ ) pelas partículas para a abordagem cinética Pseudo-Bulk.

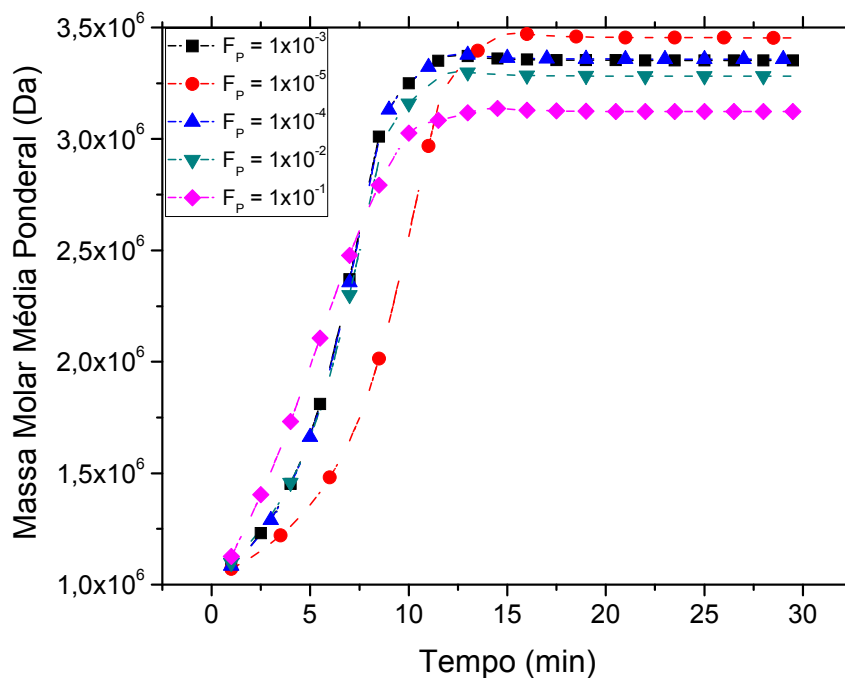


**Figura 7.2.12:** Sensibilidade do número médio de radicais por partícula à eficiência de captura de radicais ( $F_p$ ) pelas partículas para a abordagem cinética Pseudo-Bulk.

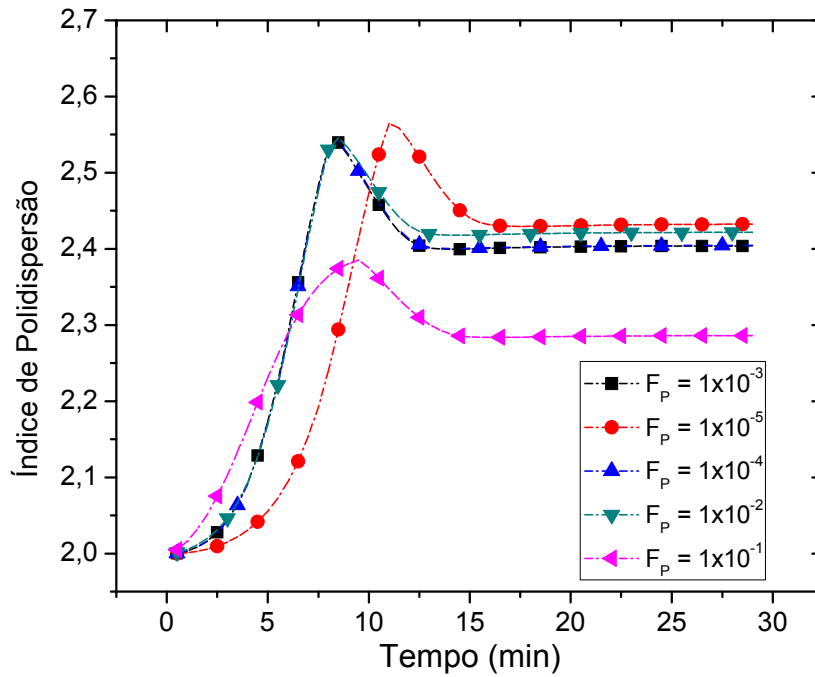




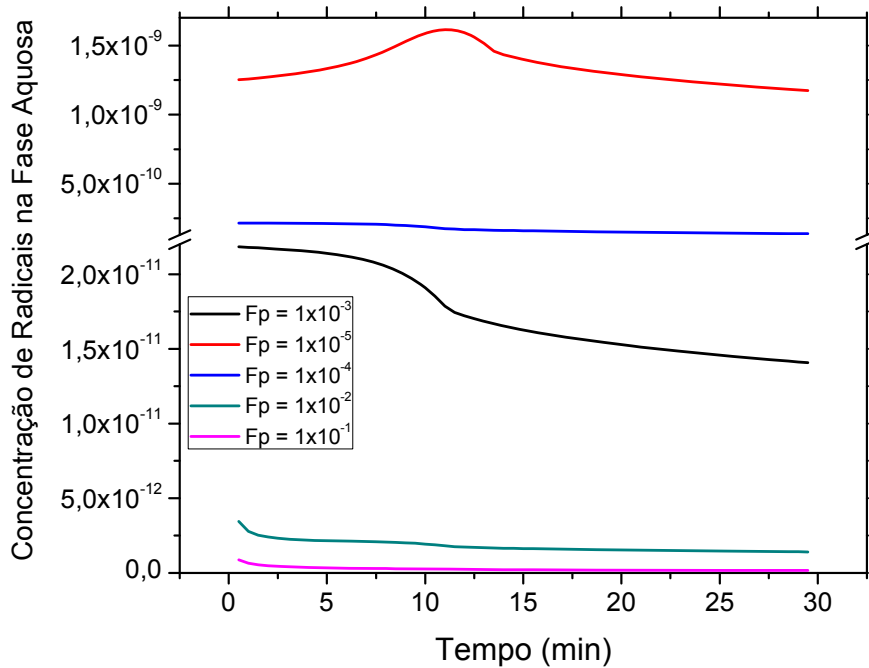
**Figura 7.2.13:** Sensibilidade da massa molar média numérica à eficiência de captura de radicais ( $F_p$ ) pelas partículas para a abordagem cinética Pseudo-Bulk.



**Figura 7.2.14:** Sensibilidade da massa molar média ponderal à eficiência de captura de radicais ( $F_p$ ) pelas partículas para a abordagem cinética Pseudo-Bulk.



**Figura 7.2.15:** Variação do índice de polidispersão com a eficiência de captura de radicais ( $F_p$ ) pelas partículas para a abordagem cinética Pseudo-Bulk.



**Figura 7.2.16:** Variação da concentração de radicais livres (disponíveis para nucleação) na fase aquosa com a eficiência de captura de radical ( $F_p$ ).

De acordo com o observado nas simulações apresentadas nas Figuras 7.2.1 a 7.2.15 é possível afirmar que os diferentes modelos apresentam baixa sensibilidade ao parâmetro de eficiência de captura de radicais pela partícula, pois apenas com a variação de duas ordens de grandeza que foi possível verificar uma variação significativa nas curvas de conversão, número médio de radicais por partícula, massa molar média ponderal e numérica, para todas as abordagens cinéticas empregadas.

Observa-se na Figura 7.2.1 que a conversão foi aumentada um pouco mais lentamente com o aumento ou a diminuição de duas ordens de grandeza na eficiência de captura de radicais pelas partículas ( $F_p$ ). Esse resultado é justificado pelos dados apresentados na Figura 7.2.2, em que se observa que o menor valor de  $F_p$  ( $1 \times 10^{-5}$ ) causa um atraso no aumento do valor de  $\bar{n}$ , efeito magnificado pela presença de inibidor na partícula e pela reação de transferência de cadeia (e, conseqüentemente, desorção de radicais). Quando o valor de  $F_p$  é muito alto ( $1 \times 10^{-1}$ ), os valores de  $\bar{n}$  tendem a estabilizar em valores um pouco mais baixos que 0,5. Esse comportamento deve-se provavelmente às mais baixas concentrações de radicais disponíveis para a nucleação na fase aquosa (ou seja, apresentando grau de polimerização maior ou igual a  $Z_{crit}$ ), provocado pela elevada taxa absorção das partículas, levando à diminuição da taxa de nucleação das gotas. Na Figura 7.2.16 são apresentadas as concentrações de radicais livres no meio aquoso e disponíveis para nucleação (resultado obtido empregando abordagem cinética Zero-Um, porém esse resultado independe da abordagem empregada). Observa-se que, quanto maior o valor de  $F_p$ , menor a concentração de radicais na fase aquosa. À medida que aumenta o tempo de reação, o valor da concentração de radicais diminui por causa do consumo do iniciador.

Da mesma forma como observado nas simulações com o modelo baseado na abordagem cinética Zero-Um, apenas com a variação de duas ordens de grandeza do fator de captura podem ser observadas variações significativas no número médio de radicais por partícula ( $\bar{n}$ ) e no comportamento da conversão para os modelos baseados nas abordagens cinéticas Pseudo-Bulk e Zero-Um com efeito gel (Figuras 7.2.7 e 7.2.12; 7.2.6 e 7.2.11). Efeitos similares aos já discutidos podem ser também observados. Outro fator que deve ser observado é que o aumento do valor de  $\bar{n}$  para os valores mais elevados de  $F_p$  não foi muito grande. Isso ocorre por causa da elevada taxa de terminação provocada pelo pequeno volume reacional da partícula e a elevada constante de terminação (valor que só diminui em estágios mais avançados do efeito

gel). Observa-se também que, para as simulações conduzidas com os modelos baseados nas abordagens cinéticas Pseudo-Bulk e Zero-Um, o valor de  $\bar{n}$  diminui após um determinado intervalo de tempo. Essa variação deve-se à redução das taxas de iniciação, em função do consumo do iniciador e do monômero, dado que as conservações se aproximam de 100%.

Na Figura 7.2.3 são apresentadas as simulações para  $M_n$  empregando o modelo matemático baseado na abordagem cinética Zero-Um. Para esse estudo de sensibilidade, observa-se que a variação de duas ordens de grandeza, para cima ou para baixo, da constante de captura causa efeitos significativos nas massas molares médias numéricas. Entretanto, ao contrário do observado para conversão e número médio de radicais por partícula, a variação de uma ordem de grandeza é suficiente para provocar uma variação significativa no valor de  $M_n$ . A justificativa para esse resultado é, a modificação do tempo de vida dos radicais vivos nas partículas, por conta de maior ou menor taxa de captura de radicais do meio. Observa-se que a massa molar média numérica ( $M_n$ ) diminui com o aumento do valor de  $F_p$  e aumenta com a diminuição do valor de  $F_p$ . Esse efeito está de acordo com o esperado, pois o aumento no valor de  $F_p$  promove o aumento na frequência de entrada de radicais na partícula e, conseqüentemente, o aumento na taxa de terminação radicalar.

Na Figura 7.2.8 são apresentadas as simulações para os valores de  $M_n$ , empregando o modelo matemático baseado na abordagem cinética Zero-Um com efeito gel. Observam-se variações significativas dos resultados de simulação para os dados de  $M_n$  quando são feitas variações de duas ordens de grandeza para cima e para baixo em  $F_p$ . Os resultados são semelhantes aos observados para o modelo baseado na abordagem Zero-Um. A diminuição da massa molar média com o aumento do valor de  $F_p$  deve-se ao fato de ocorrer aumento da frequência de entrada de radicais, aumentando a taxa de terminação. Contudo é evidente o aumento dos valores de  $M_n$  na presença do efeito gel, como já poderia ser esperado. Portanto, caso o efeito gel seja pronunciado, não parece ser possível descartar esse efeito das simulações, a despeito dos valores de  $\bar{n}$  não mudarem muito.

Na Figura 7.2.13 são apresentadas as simulações para os valores de  $M_n$  empregando o modelo matemático baseado na abordagem cinética Pseudo-Bulk. Observam-se variações pouco significativas dos resultados de simulação para as

variações de duas ordens de grandeza efetuadas em  $F_p$ , parecendo ocorrer apenas um atraso no aumento da massa molar para a simulação conduzida com valores de  $F_p$  duas ordens de grandeza inferiores ao valor base. Da mesma forma como explicado para os resultados de simulação de  $M_n$  obtidos com a abordagem Zero-Um com efeito gel, quanto maior a frequência de entrada de radicais, maior os valores de  $\bar{n}$  e, conseqüentemente, maiores as taxas de terminação e menores as massas molares médias. Observa-se no caso Pseudo-Bulk o aumento das massas molares médias, por conta das restrições existentes para as taxas de terminação. Contudo, vê-se que os valores obtidos parecem ser controlados pelo efeito gel, dado que os valores de  $M_n$  obtidos com a abordagem Pseudo-Bulk são similares aos obtidos com a abordagem Zero-Um com efeito gel.

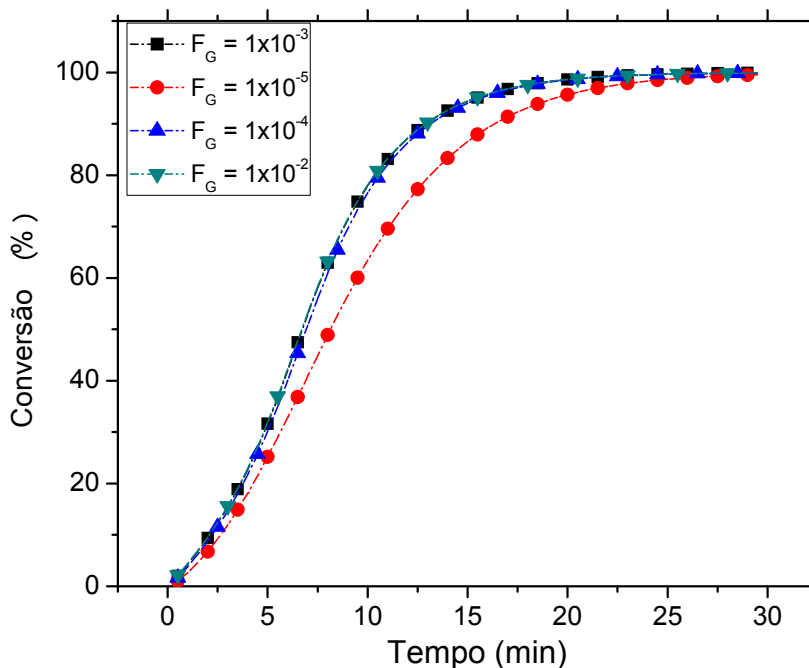
Na Figura 7.2.4 são apresentadas as simulações para os valores de  $M_w$ , empregando o modelo matemático baseado na abordagem cinética Zero-Um. Para esse estudo de sensibilidade observa-se apenas a variação de duas ordens de grandeza no parâmetro  $F_p$ , para cima ou para baixo, efeitos significativos nas massas molares médias ponderais. Da mesma forma como observado anteriormente para  $M_n$ , os valores das massas molares médias ponderais ( $M_w$ ) diminuem com o aumento do valor de  $F_p$  e aumentam com a diminuição do valor de  $F_p$ . Esse efeito está de acordo com o esperado, como já relatado, pois o aumento no valor de  $F_p$  promove o aumento na frequência de entrada de radicais na partícula e, conseqüentemente, o aumento na taxa de terminação radicalar. Na Figura 7.2.9 são apresentadas as simulações dos valores de  $M_w$ , empregando o modelo matemático baseado na abordagem cinética Zero-Um com efeito gel. Na Figura 7.2.14 são apresentadas as simulações dos valores de  $M_w$ , empregando o modelo matemático baseado na abordagem cinética Pseudo-Bulk. Observam-se variações pouco significativas dos resultados de simulação de  $M_w$ , para variações de até duas ordens de grandeza de  $F_p$ . Os resultados são similares aos observados anteriormente para  $M_n$ .

Na Figura 7.2.5, 7.2.10 e 7.2.15 são apresentadas as simulações para os valores do índice de polidispersão, empregando o modelo matemático baseado na abordagem cinética Zero-Um, Zero-Um com efeito gel e Pseudo-Bulk, respectivamente. Observa-se que o aumento no valor de  $F_p$  provoca a formação de mais cadeias de polímeros com menor grau de polimerização e, conseqüentemente, aumento no índice de polidispersão.

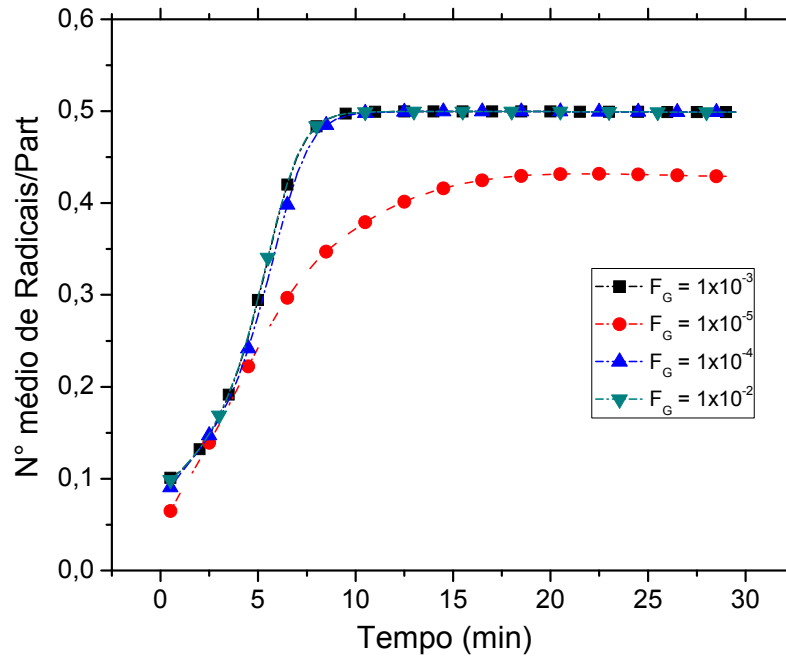
Esse efeito é mais significativo para os resultados de simulação empregando os modelos baseados nas abordagens Zero-Um e Zero-Um com efeito gel.

## 7.2.2 Eficiência de Captura dos Radicais pelas Gotas

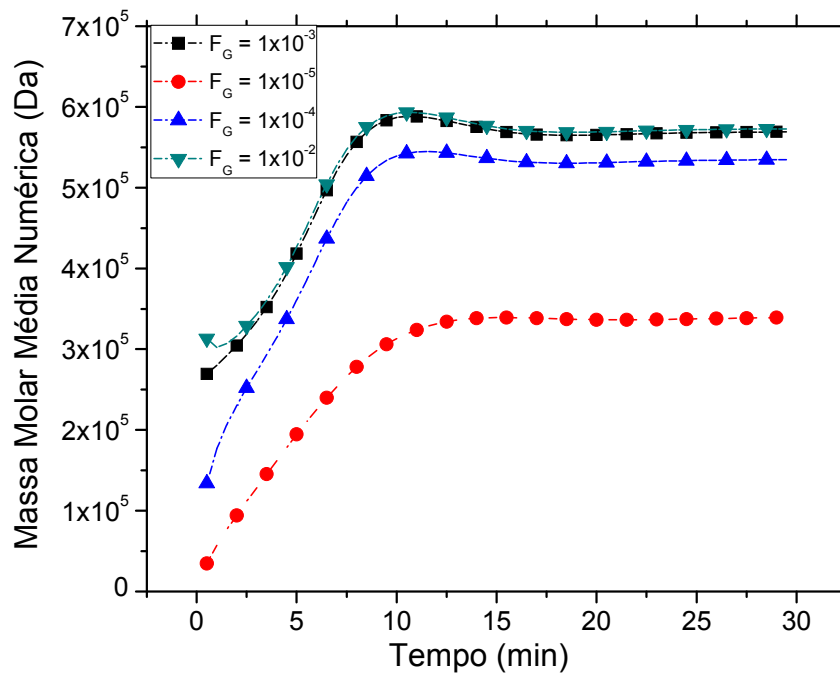
A eficiência de captura de radicais pelas gotas é um parâmetro que influencia a velocidade de nucleação das gotas. A variação na taxa de nucleação das gotas provoca aumento ou diminuição do tempo da Etapa 1, já que as gotas são nucleadas pela entrada dos radicais livres presentes na fase aquosa, tornando-se partículas. Quanto maior a taxa de nucleação, menor o intervalo de tempo da Etapa 1. No presente trabalho, o valor empregado para os parâmetros de eficiência de captura de radicais, tanto para as gotas quanto para as gotas, foi de 0,001, valor este recomendado por RODRIGUEZ *et al.* (1991). No teste de sensibilidade esse valor foi variado duas ordens de grandeza para cima e para baixo. As Figuras 7.2.17 a 7.2.31 apresentam os resultados de simulação para os testes de sensibilidade para as eficiências de captura das gotas.



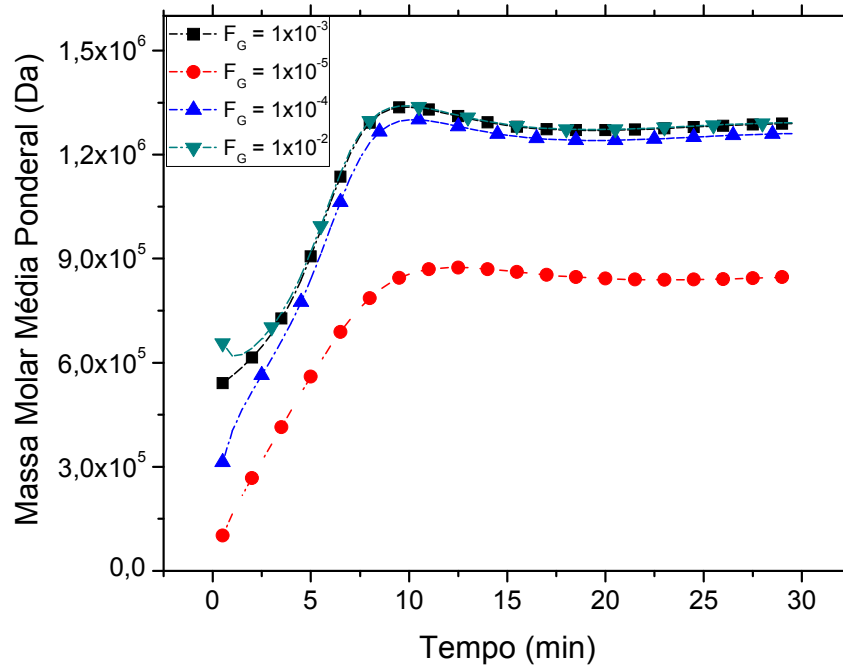
**Figura 7.2.17:** Sensibilidade da conversão à eficiência de captura de radicais ( $F_G$ ) pelas gotas para a abordagem Zero-Um.



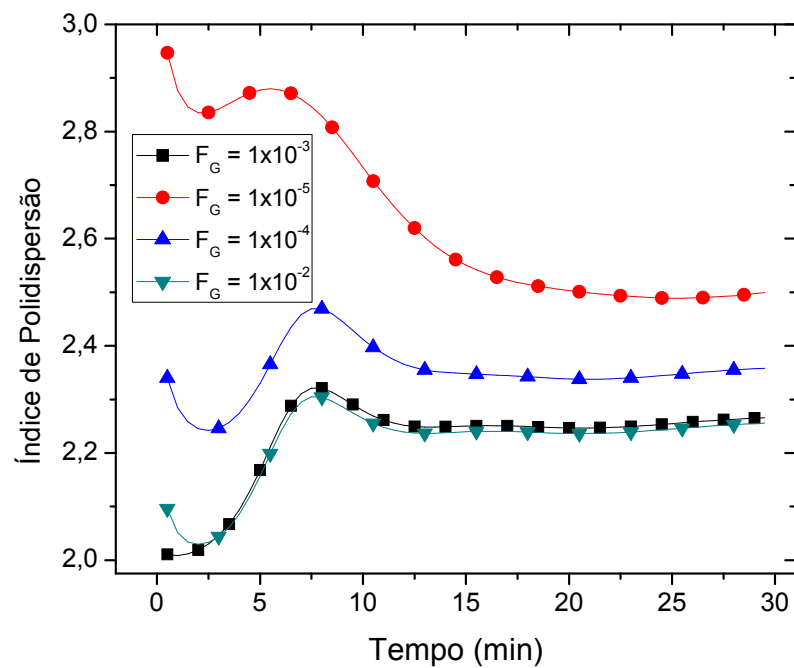
**Figura 7.2.18:** Sensibilidade do número médio de radicais por partícula à eficiência de captura de radicais ( $F_G$ ) pelas gotas para a abordagem Zero-Um.



**Figura 7.2.19:** Sensibilidade da massa molar média numérica à eficiência de captura de radicais ( $F_G$ ) pelas gotas para a abordagem Zero-Um.

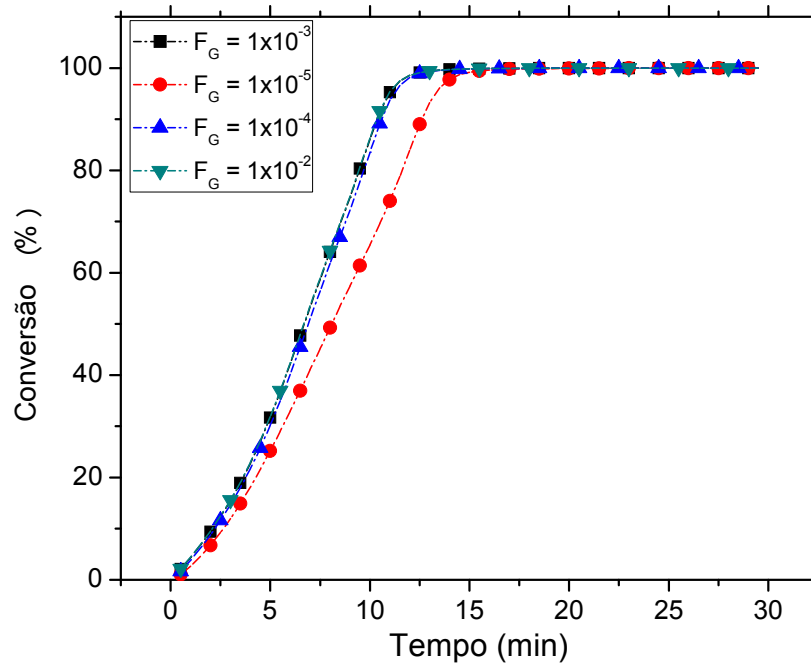


**Figura 7.2.20:** Sensibilidade da massa molar média ponderal à eficiência de captura de radicais ( $F_G$ ) pelas gotas para a abordagem Zero-Um.

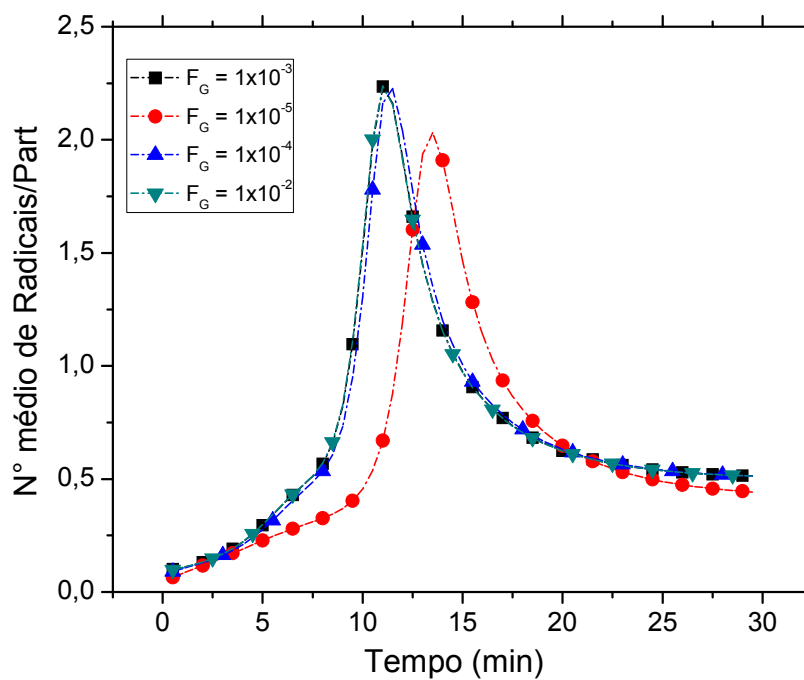


**Figura 7.2.21:** Variação do índice de polidispersão com a eficiência de captura de radicais ( $F_G$ ) pelas gotas para a abordagem Zero-Um.

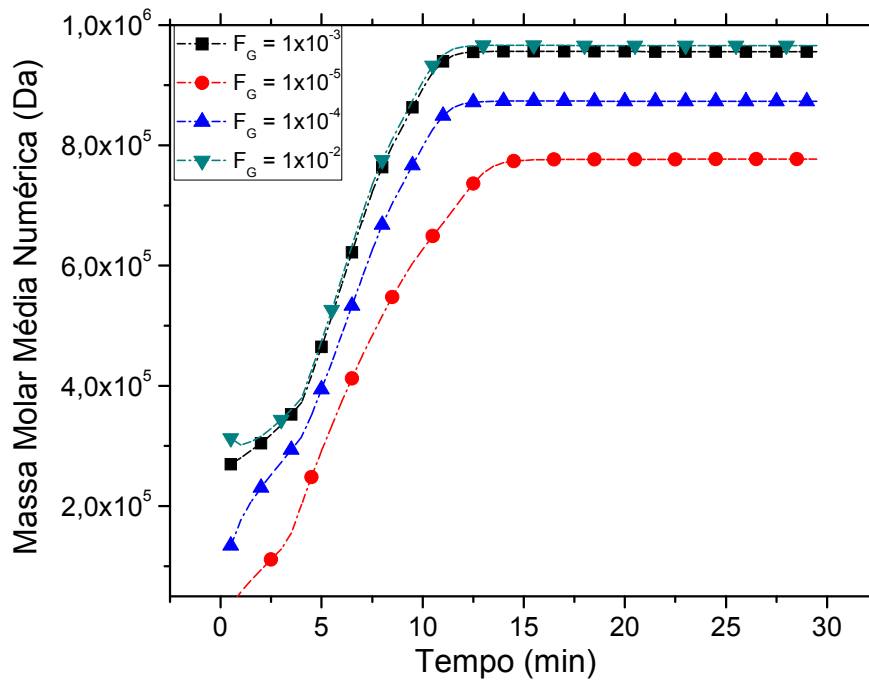




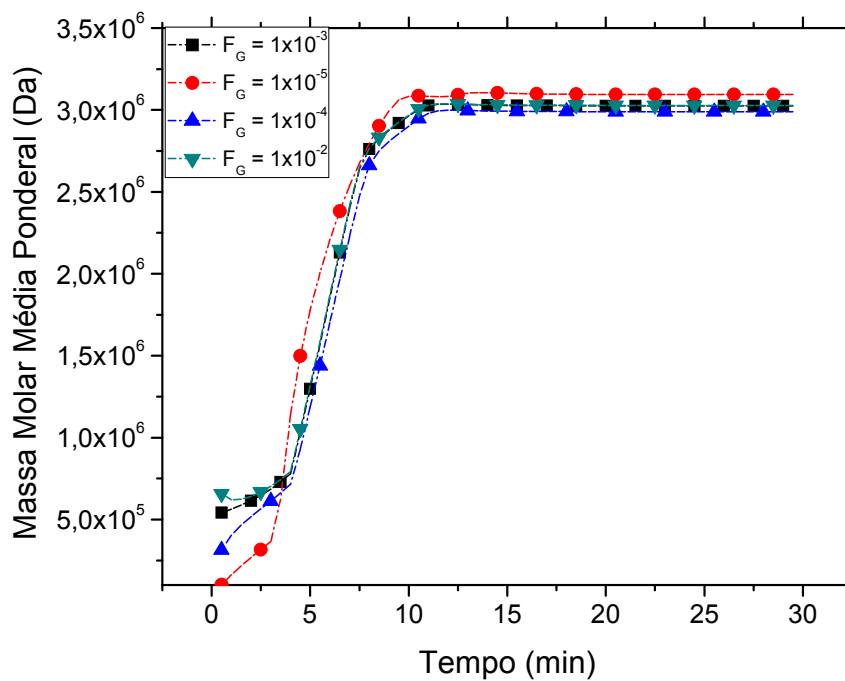
**Figura 7.2.22:** Variação do índice de polidispersão com a eficiência de captura de radicais ( $F_G$ ) pelas gotas para a abordagem Zero-Um com efeito gel.



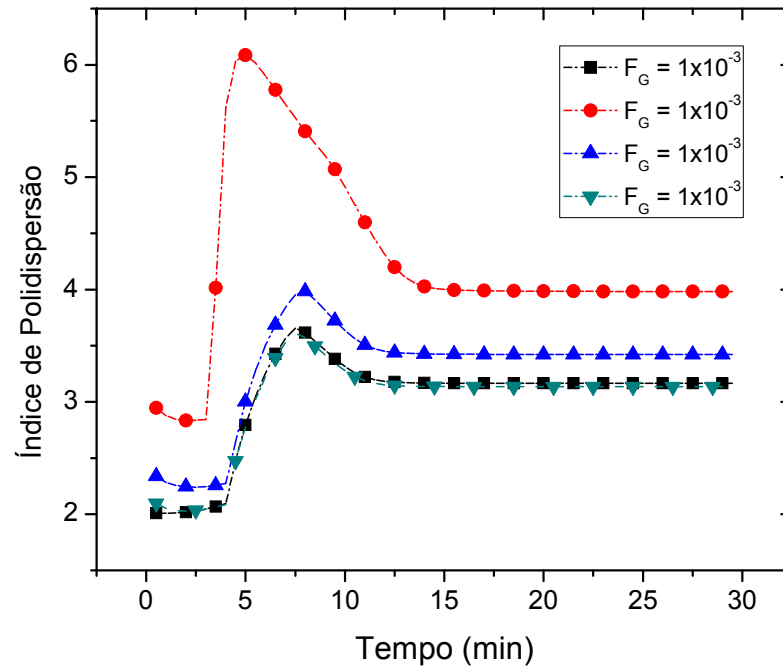
**Figura 7.2.23:** Sensibilidade do número médio de radicais por partícula à eficiência de captura de radicais ( $F_G$ ) pelas gotas para a abordagem Zero-Um com efeito gel.



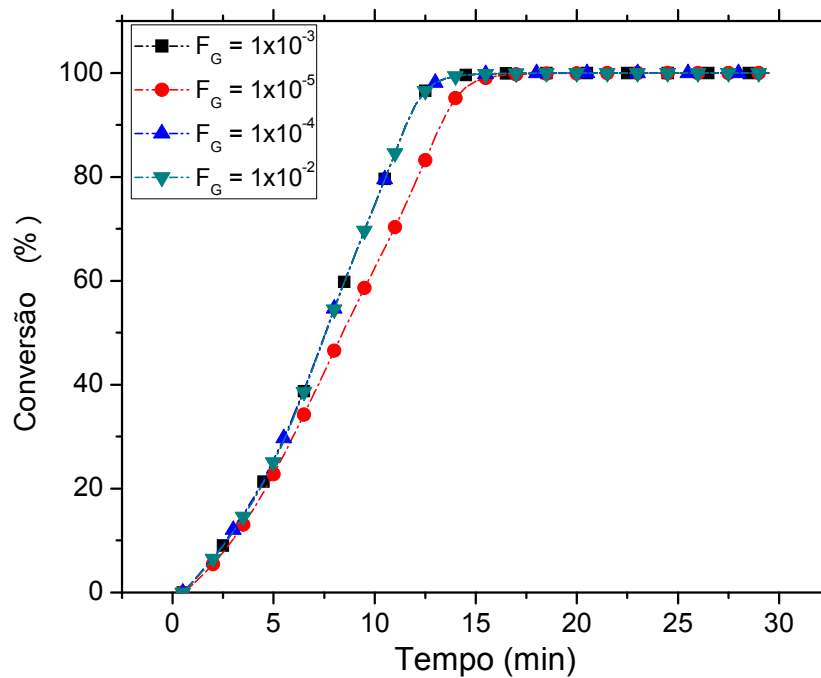
**Figura 7.2.24:** Sensibilidade da massa molar média numérica à eficiência de captura de radicais ( $F_G$ ) pelas gotas para a abordagem Zero-Um com efeito gel.



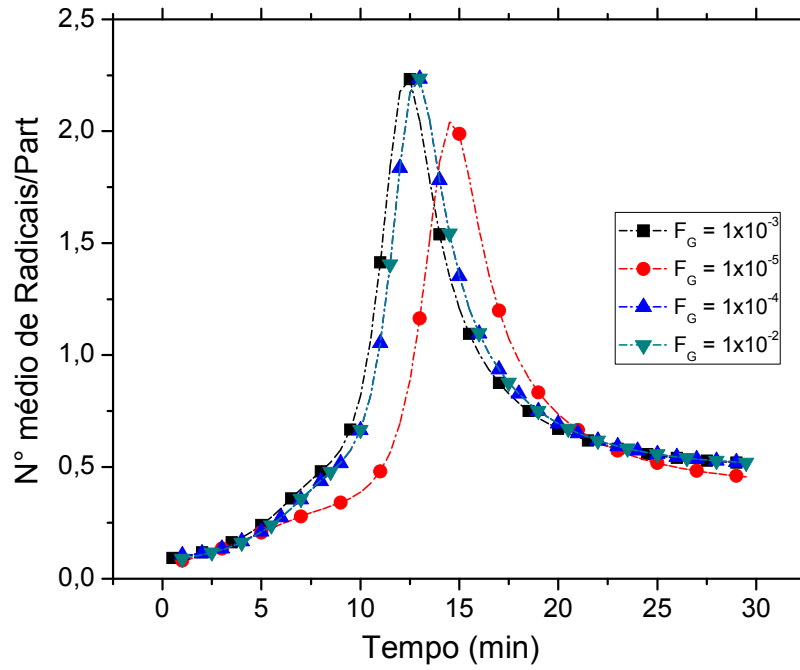
**Figura 7.2.25:** Sensibilidade da massa molar média ponderal à eficiência de captura de radicais ( $F_G$ ) pelas gotas para a abordagem Zero-Um com efeito gel.



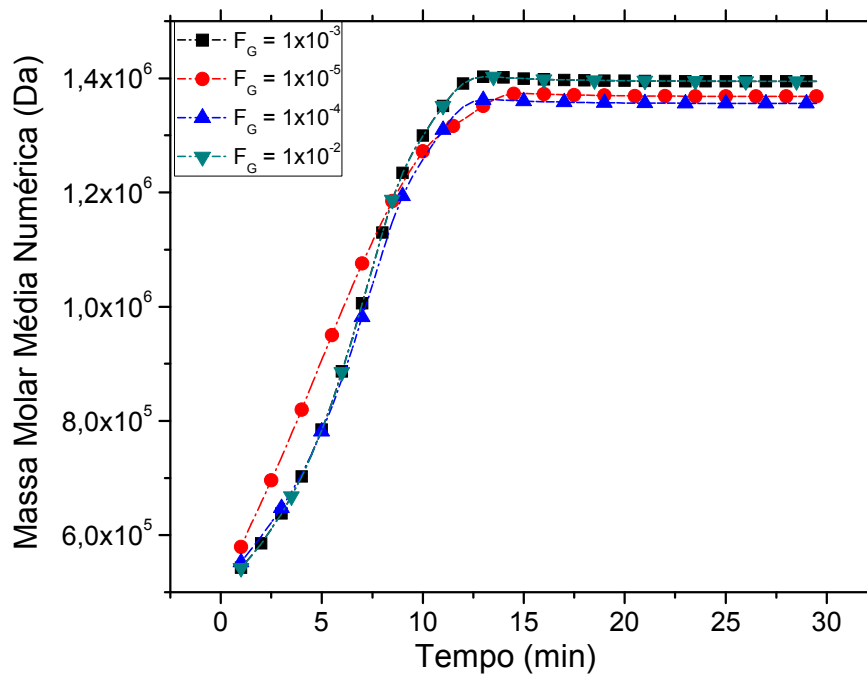
**Figura 7.2.26:** Variação do índice de polidispersão com a eficiência de captura de radicais ( $F_G$ ) pelas gotas para a abordagem Zero-Um com efeito gel.



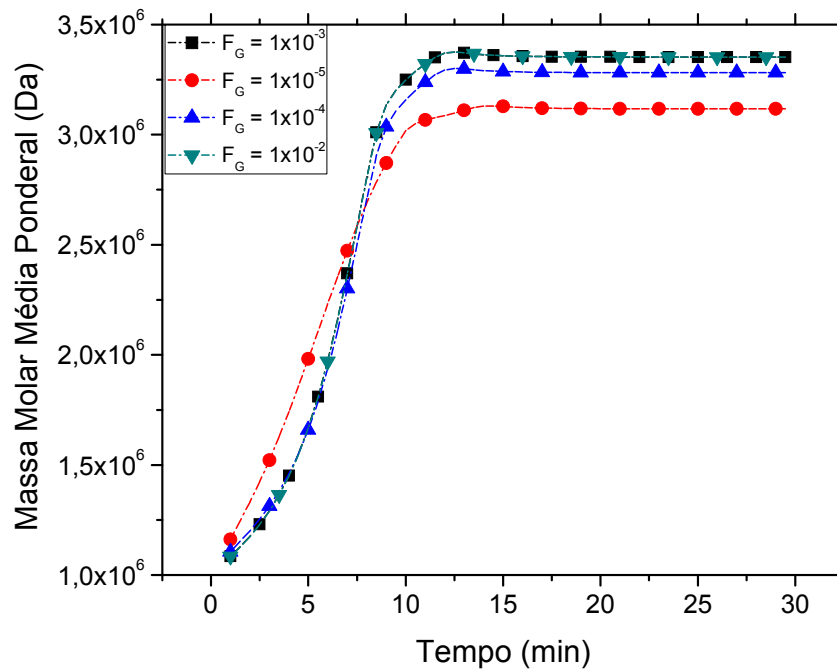
**Figura 7.2.27:** Sensibilidade da conversão à eficiência de captura de radicais ( $F_G$ ) pelas gotas para a abordagem Pseudo-Bulk.



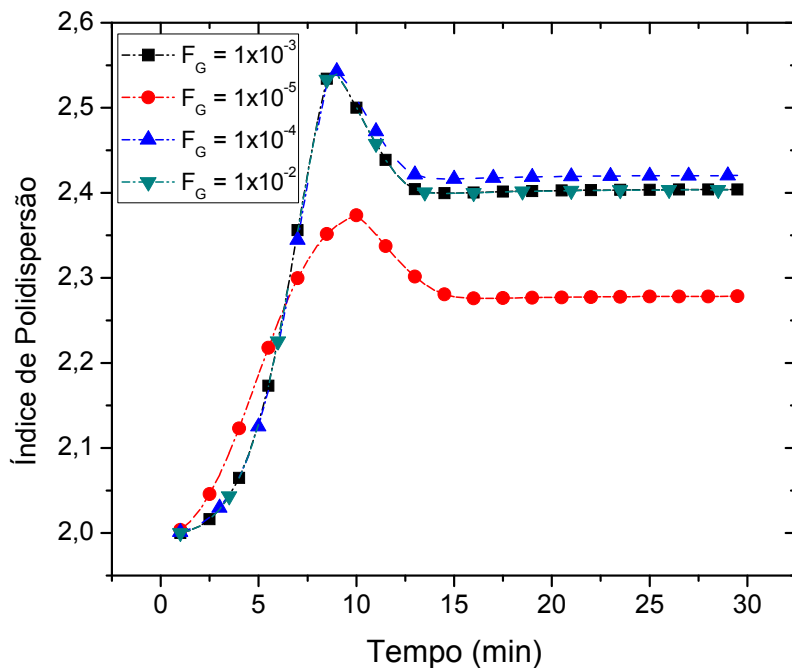
**Figura 7.2.28:** Sensibilidade do número médio de radicais por partícula à eficiência de captura de radicais ( $F_G$ ) pelas gotas para a abordagem Pseudo-Bulk.



**Figura 7.2.29:** Sensibilidade da massa molar média numérica à eficiência de captura de radicais ( $F_G$ ) pelas gotas para a abordagem Pseudo-Bulk.



**Figura 7.2.30:** Sensibilidade da massa molar média ponderal à eficiência de captura de radicais ( $F_G$ ) pelas gotas para a abordagem Pseudo-Bulk.



**Figura 7.2.31:** Variação do índice de polidispersão com a eficiência de captura de radicais ( $F_G$ ) pelas gotas para a abordagem Pseudo-Bulk.

Observando as Figuras 7.2.17, 7.2.22 e 7.2.27, é possível afirmar que apenas a variação muito expressiva de duas ordens de grandeza no valor de  $F_G$  causa efeitos significativos nos resultados de simulação de conversão para os três mecanismos

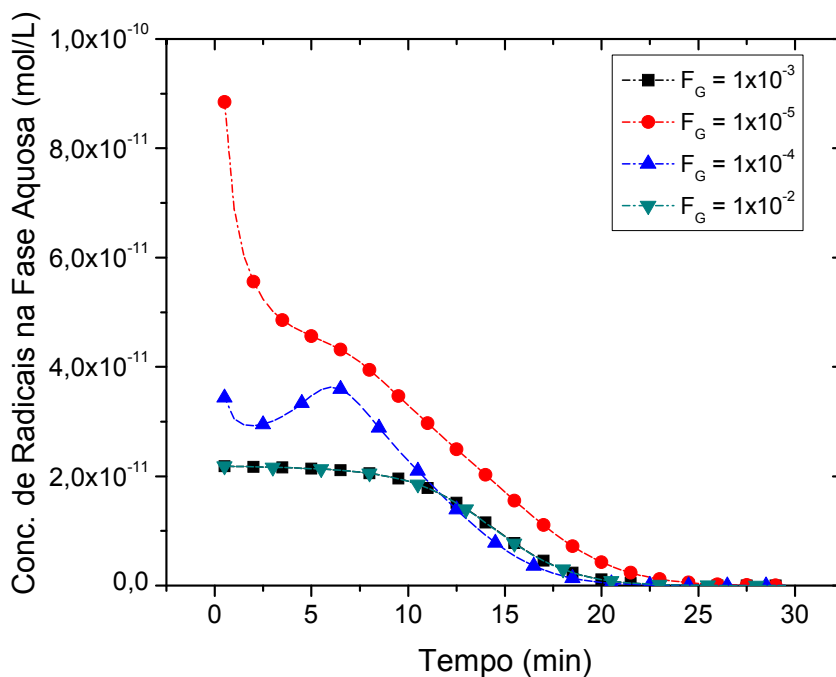
cinéticos empregados. Os resultados obtidos para simulação com valores de  $F_g$  duas ordens de grandeza superiores ao caso base requereram passos de integração muito pequenos, por conta das elevadas taxas de nucleação, provocando tempos de simulação muito longos (horas) ou simplesmente erro no integrador. Entretanto, o resultado para a simulação com valores de  $F_g$  muito elevados é igual aos obtidos para as simulações conduzidas com valores de  $F_g$  iguais a  $1 \times 10^{-3}$  e  $1 \times 10^{-2}$ , pois para esses valores, a nucleação das gotas termina nos primeiros instantes da reação e é limitada pela taxa de iniciação. Observa-se também que a diminuição na eficiência de captura de radicais pela partícula promove um atraso na curva de conversão, conforme previsto no início da seção, em que foi afirmado que essa variação modificaria o tempo da Etapa 1 da reação (nucleação das gotas). Esse resultado já era esperado, pois o número de partículas cresce com a taxa de nucleação, acelerando a conversão.

Nas Figuras 7.2.18, 7.2.23 e 7.2.28 observa-se também que a variação de duas ordens de grandeza em  $F_g$  causa efeito significativo sobre os resultados de simulação do número médio de radicais por partícula ( $\bar{n}$ ), para as três abordagens cinéticas consideradas. Da mesma forma que ocorre com a conversão, a diminuição na eficiência de captura de radicais pela gota promove um atraso no aumento do  $\bar{n}$ . Esse efeito já poderia ser esperado, visto que a diminuição na taxa de nucleação das gotas prolonga a Etapa 1 (nucleação das gotas), atrasando o avanço da reação.

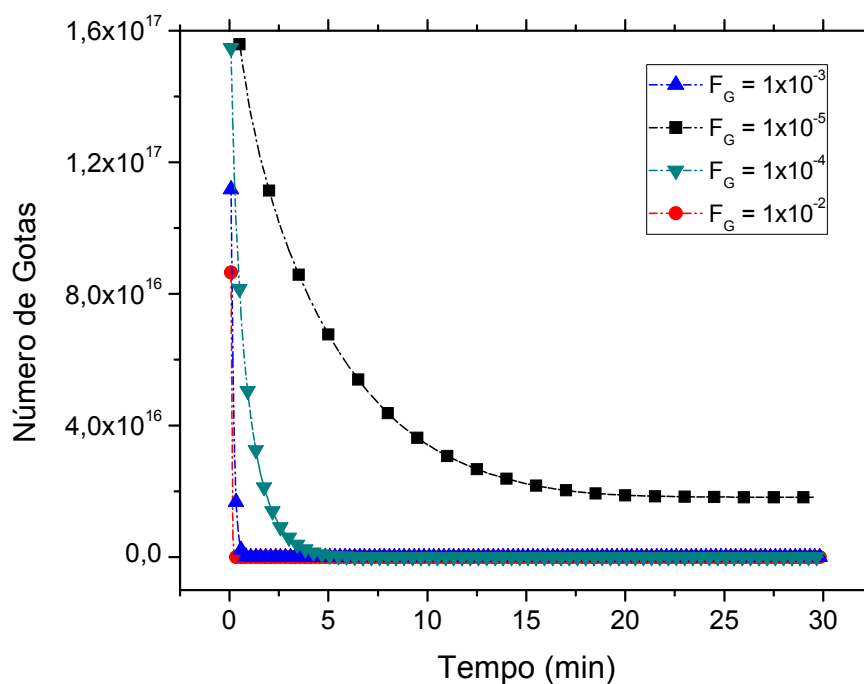
Nas Figuras 7.2.19, 7.2.24 e 7.2.29 observam-se os efeitos da variação da eficiência de nucleação das gotas sobre a massa molar média numérica ( $M_n$ ), para cada abordagem cinética empregada. A abordagem Zero-Um apresentou variação significativa apenas para variação de duas ordens de grandeza de  $F_g$ , ocorrendo a diminuição dos valores de  $M_n$  com a diminuição de  $F_g$ . A abordagem Zero-Um com efeito gel apresentou variação significativa para a variação com uma e duas ordens de grandeza para baixo de  $F_g$ , ocorrendo a diminuição da  $M_n$  com a diminuição de  $F_g$ . Para a abordagem Pseudo-Bulk, não foi observada variação significativa de  $M_n$ . A diminuição dos valores de  $M_n$  provocada pela diminuição do  $F_g$  pode ser explicada pelo aumento da concentração de radicais disponíveis na fase aquosa (ver Figura 7.2.32 - resultado obtido empregando abordagem cinética Zero-Um, porém esse resultado independe da abordagem empregada), que é ocasionada pela menor taxa de captura dos radicais pelas gotas. Dessa forma, a taxa de nucleação das partículas aumenta, provocando a diminuição dos valores de  $M_n$ .

Nas Figuras 7.2.20, 7.2.25 e 7.2.30 são apresentados os resultados de simulação para os valores de  $M_w$  para as diferentes abordagens cinéticas empregadas. Observa-se que para a abordagem Zero-Um com efeito gel, as variações de  $F_g$  causam efeitos poucos significativas em  $M_w$ . Já para as abordagens Zero-Um e Pseudo-Bulk, as variações são significativas para variações de duas ordens de grandeza nos valores de  $F_g$ , ocorrendo a diminuição da  $M_w$  com a diminuição de  $F_g$ . A justificativa para explicar a diminuição dos valores de  $M_n$  provocada pela diminuição do  $F_g$  também pode ser empregada para o efeito sobre o  $M_w$ .

Na Figura 7.2.21, 7.2.26 e 7.2.31 são apresentadas as simulações para os valores do índice de polidispersão, empregando o modelo matemático baseado na abordagem cinética Zero-Um, Zero-Um com efeito gel e Pseudo-Bulk, respectivamente. Como afirmado anteriormente, a diminuição no valor de  $F_g$  provoca um aumento na concentração de radicais livres na fase aquosa (ver Figura 7.2.32). Esse aumento provoca a elevação da taxa de nucleação das partículas, proporcionando a maior formação de cadeias de polímeros com baixa massa molar, sendo mais significativo para os resultados de simulação empregando os modelos baseados nas abordagens Zero-Um e Zero-Um com efeito gel. Assim, o índice de polidispersão é maior para os menores valores de  $F_g$ .



**Figura 7.2.32:** Concentração de radicais disponíveis na fase aquosa para diferentes valores de eficiência de captura de radicais pelas gotas ( $F_G$ ).



**Figura 7.2.33:** Variação do número de gotas para os diferentes valores de eficiência de captura de radicais pelas gotas ( $F_G$ ).

Na Figura 7.2.33, são apresentados os resultados de simulação para os números de gotas presente na fase aquosa (esse resultado independe da abordagem cinética empregada). Observa-se, como afirmado anteriormente, que para os valores de  $F_G$  iguais a  $1 \times 10^{-3}$  e  $1 \times 10^{-2}$ , a nucleação das gotas ocorre nos primeiros instantes da reação. Para os menores valores de  $F_G$ , observam-se tempos bem mais longos de nucleação. Esses resultados justificam o atraso na curva de conversão apresentado anteriormente.

### 7.2.3 Diâmetro Médio das Partículas

O diâmetro médio das partículas é um importante parâmetro a ser avaliado, pois quanto menor é o diâmetro médio das partículas, maior o número de partículas e, consequentemente, maior é o número de sítios reacionais ativos. Além desse fator, também existe a problemática da confiabilidade da medição experimental. No presente trabalho, as medidas de diâmetro médio foram realizadas empregando o equipamento Zetasizer Nano, conforme apresentado no Capítulo 3. O equipamento emprega o método de análise baseado na técnica de espalhamento de luz para inferir o diâmetro médio das partículas dispersas no meio. O resultado dado pelo equipamento é um

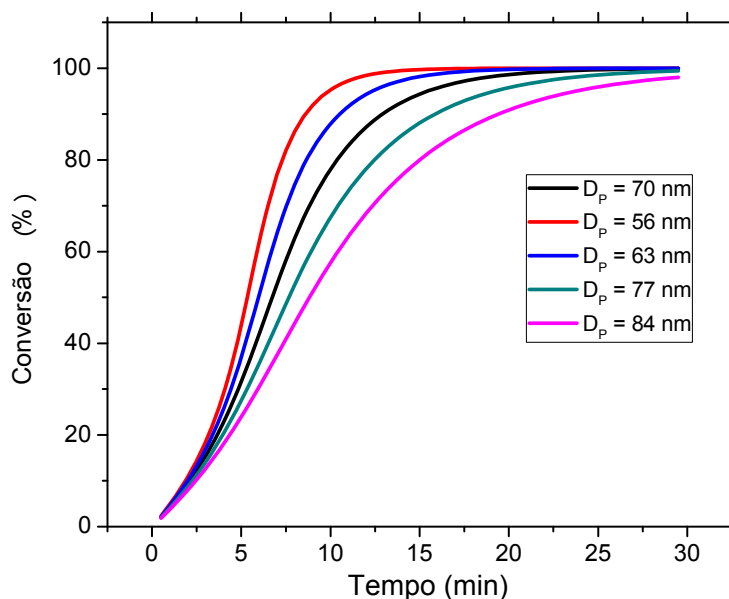


diâmetro médio por intensidade, valor mais semelhante ao diâmetro médio volumétrico; ou seja, que pondera a média pelo volume de partícula em determinado diâmetro (Zetasizer Nano Series User Manual). Entretanto, o modelo matemático desenvolvido no presente trabalho emprega o diâmetro médio numérico, que pondera a média pelo número de partículas em determinado diâmetro. Assim, o valor dado pelo equipamento (diâmetro médio por intensidade) sempre será ligeiramente superior ao desejado para ser empregado no modelo (diâmetro médio numérico).

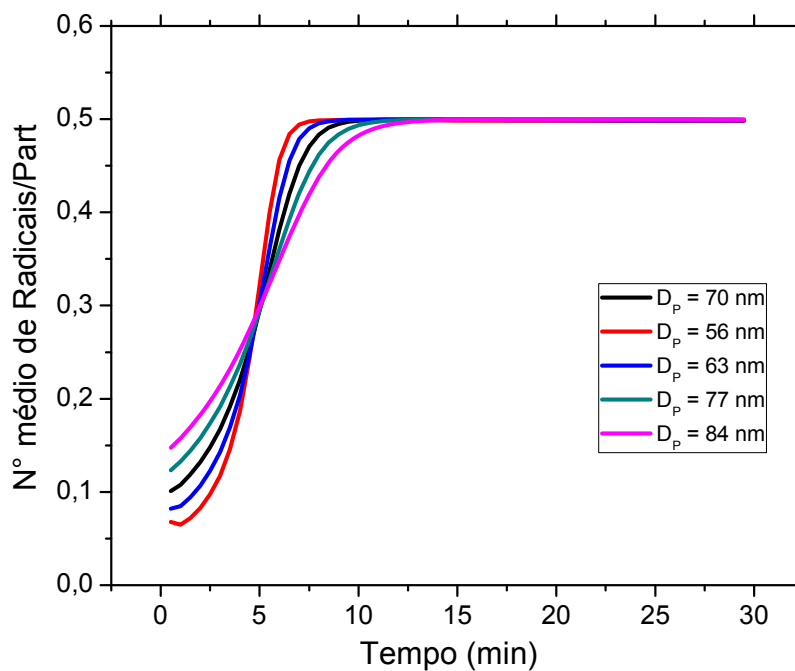
No presente trabalho, o valor empregado como referência para o diâmetro médio das partículas foi o valor de diâmetro fornecido pelo equipamento de espalhamento de luz, ao redor de 70 nm (ou  $7,0 \times 10^{-8} \text{m}$ ). No teste de sensibilidade esse valor foi variado 10 e 20% para cima e para baixo. A Tabela 7.1 apresenta o número de partículas para cada diâmetro médio estudado. As Figuras 7.2.34 a 7.2.48 apresentam os resultados de simulação para os testes de sensibilidade para a variação do diâmetro médio de partícula.

**Tabela 7.1:** Número de partículas total para cada distribuição.

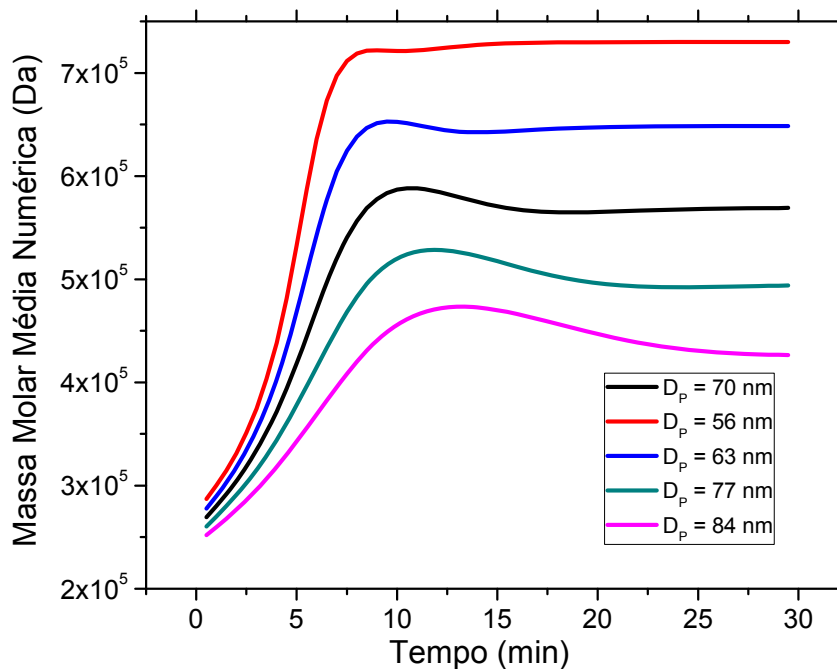
<b>Diâmetro médio de partículas</b>	56 nm	63 nm	70 nm	77 nm	84 nm
<b>Nº de Partículas</b>	$4,0 \times 10^{17}$	$2,8 \times 10^{17}$	$2,05 \times 10^{17}$	$1,5 \times 10^{17}$	$1,2 \times 10^{17}$



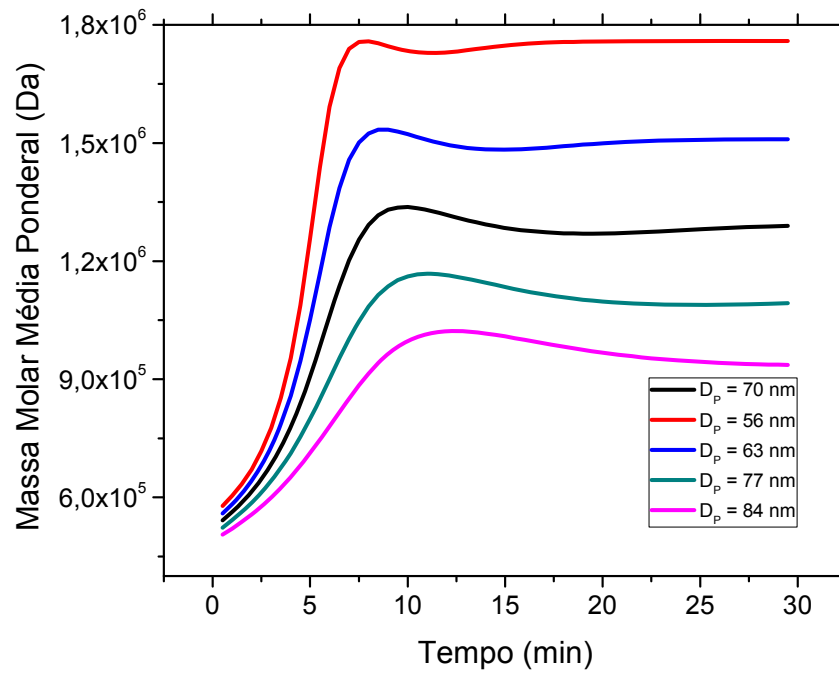
**Figura 7.2.34:** Sensibilidade da conversão ao diâmetro médio de partícula ( $D_p$ ) para a abordagem Zero-Um.



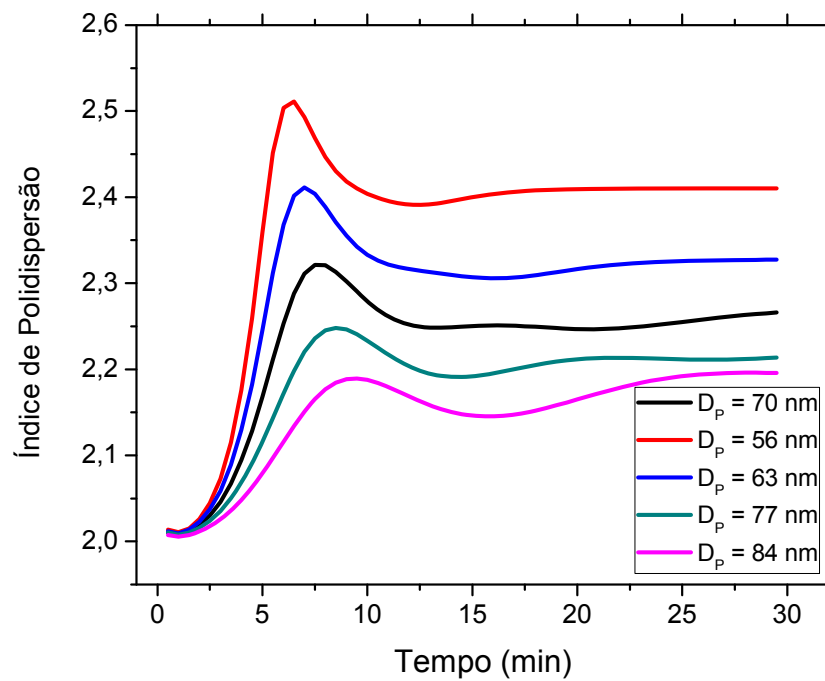
**Figura 7.2.35:** Sensibilidade do número médio de radicais por partícula ao diâmetro médio de partícula ( $D_p$ ) para a abordagem Zero-Um.



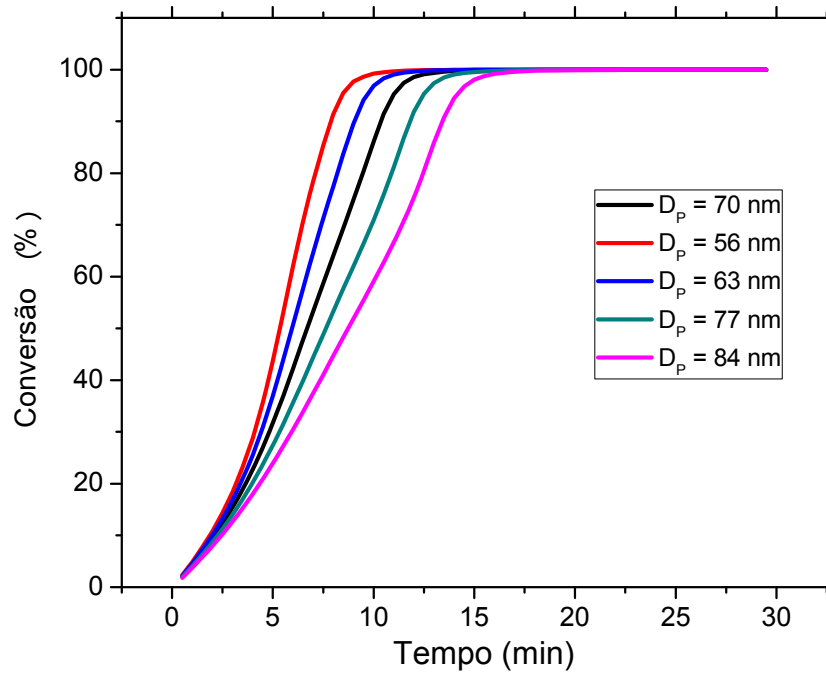
**Figura 7.2.36:** Sensibilidade da massa molar média numérica ao diâmetro médio de partícula ( $D_p$ ) para a abordagem Zero-Um.



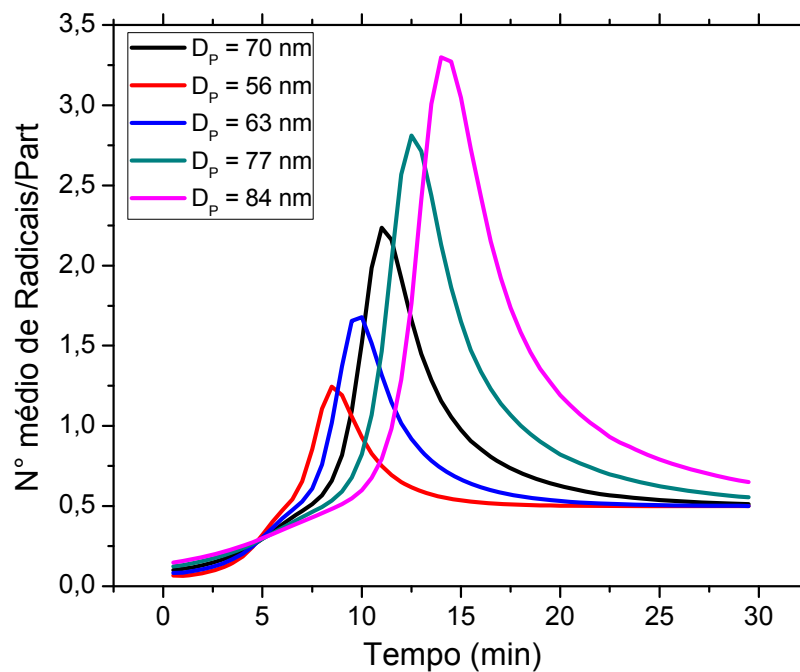
**Figura 7.2.37:** Sensibilidade da massa molar média ponderal ao diâmetro médio de partícula ( $D_p$ ) para a abordagem Zero-Um.



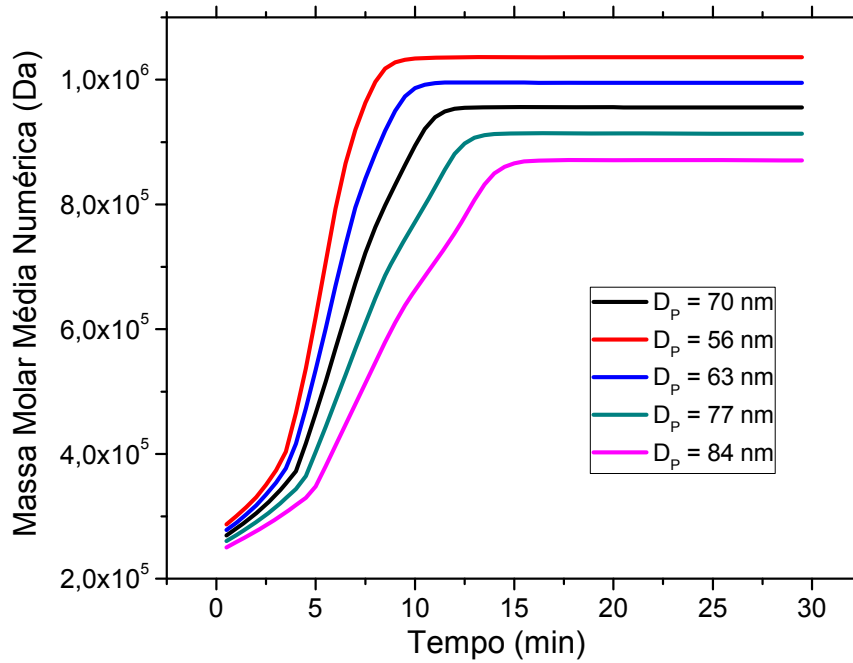
**Figura 7.2.38:** Variação do índice de polidispersão com o diâmetro médio de partícula ( $D_p$ ) para a abordagem Zero-Um.



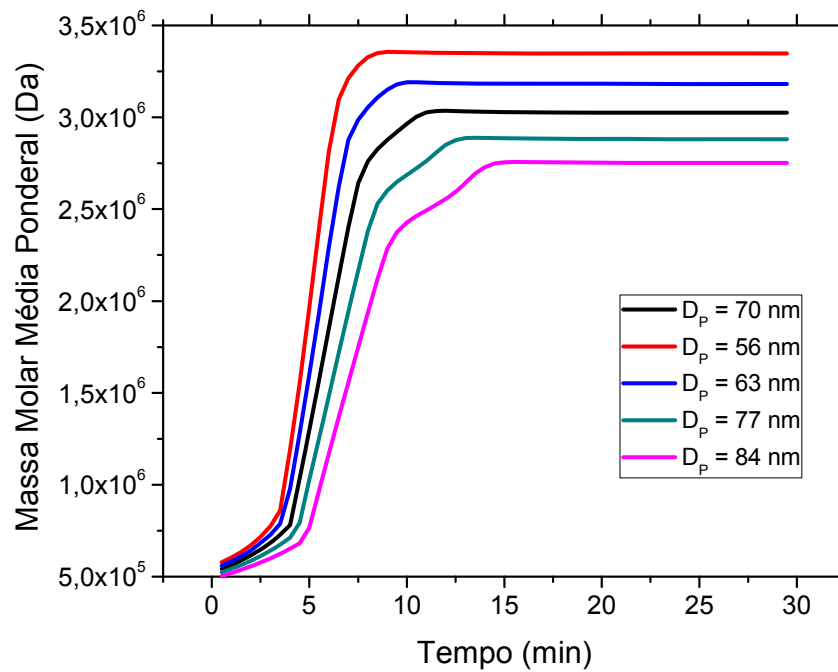
**Figura 7.2.39:** Sensibilidade da conversão ao diâmetro médio de partícula ( $D_p$ ) para a abordagem Zero-Um com efeito gel.



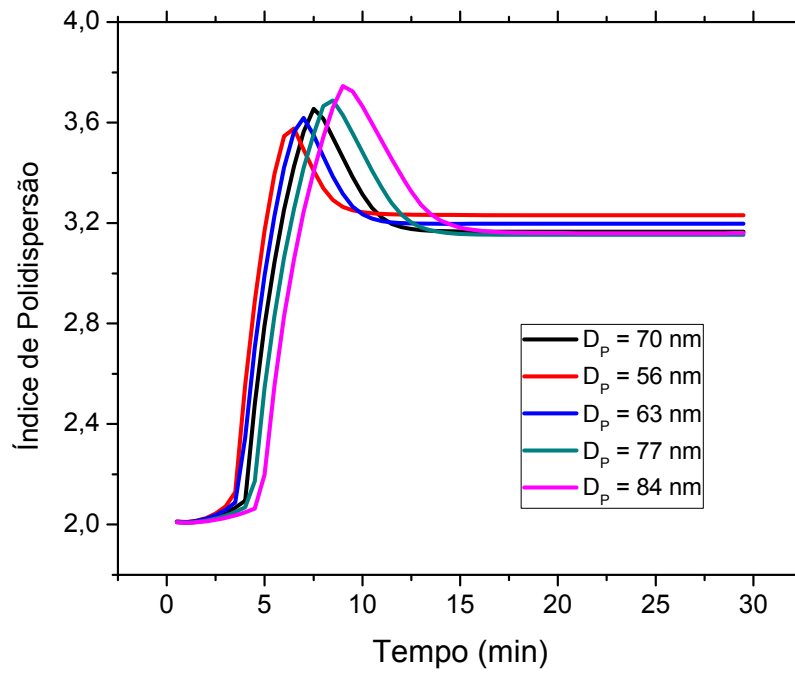
**Figura 7.2.40:** Sensibilidade do número médio de radicais por partícula ao diâmetro médio de partícula ( $D_p$ ) para a abordagem Zero-Um com efeito gel.



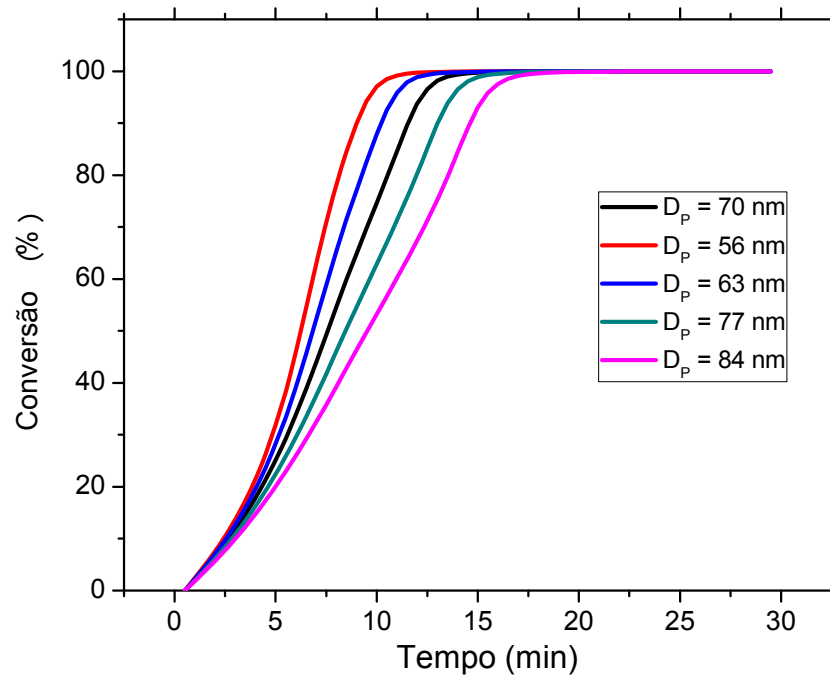
**Figura 7.2.41:** Sensibilidade da massa molar média numérica ao diâmetro médio de partícula ( $D_p$ ) para a abordagem Zero-Um com efeito gel.



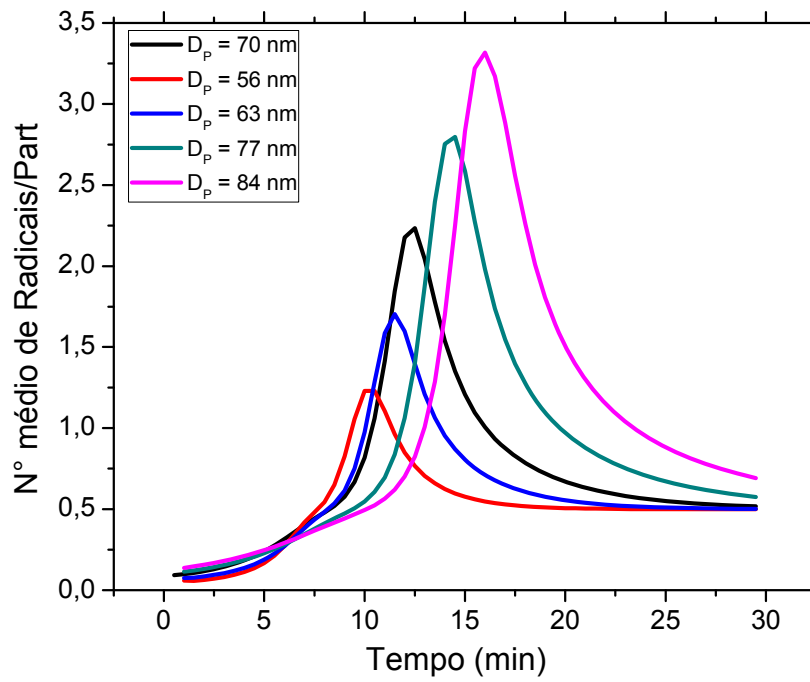
**Figura 7.2.42:** Sensibilidade da massa molar média ponderal ao diâmetro médio de partícula ( $D_p$ ) para a abordagem Zero-Um com efeito gel.



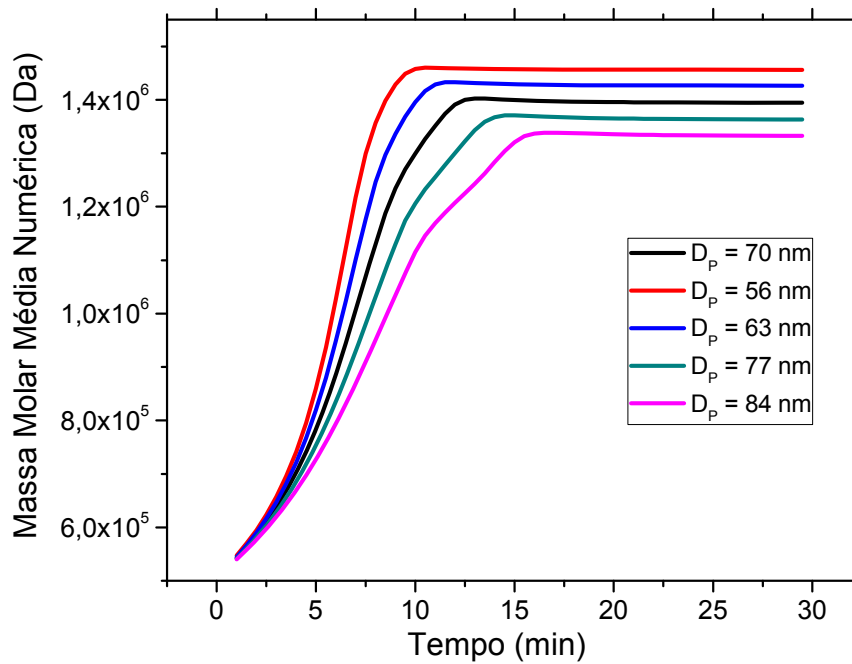
**Figura 7.2.43:** Variação do índice de polidispersão com o diâmetro médio de partícula ( $D_p$ ) para a abordagem Zero-Um om efeito gel.



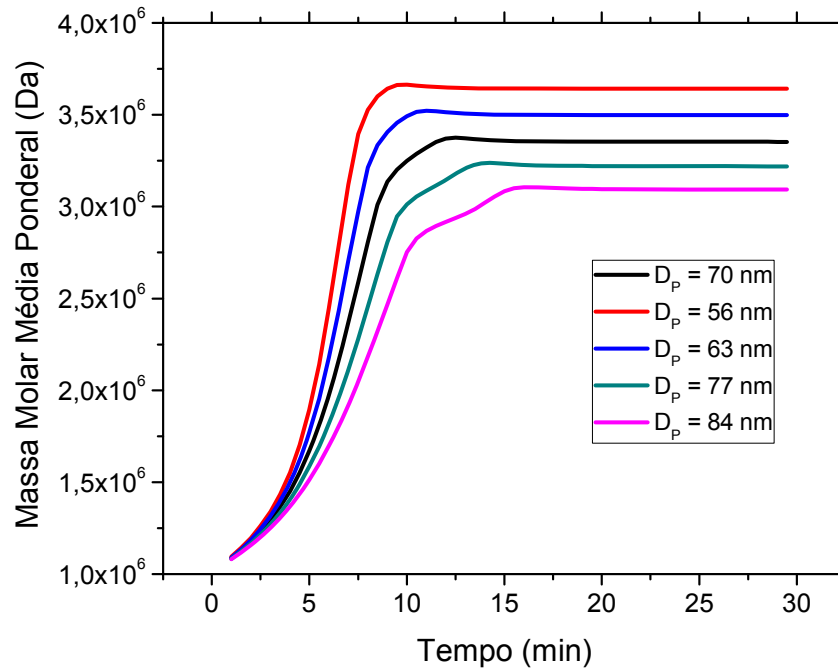
**Figura 7.2.44:** Sensibilidade da conversão ao diâmetro médio de partícula ( $D_p$ ) para a abordagem Pseudo-Bulk.



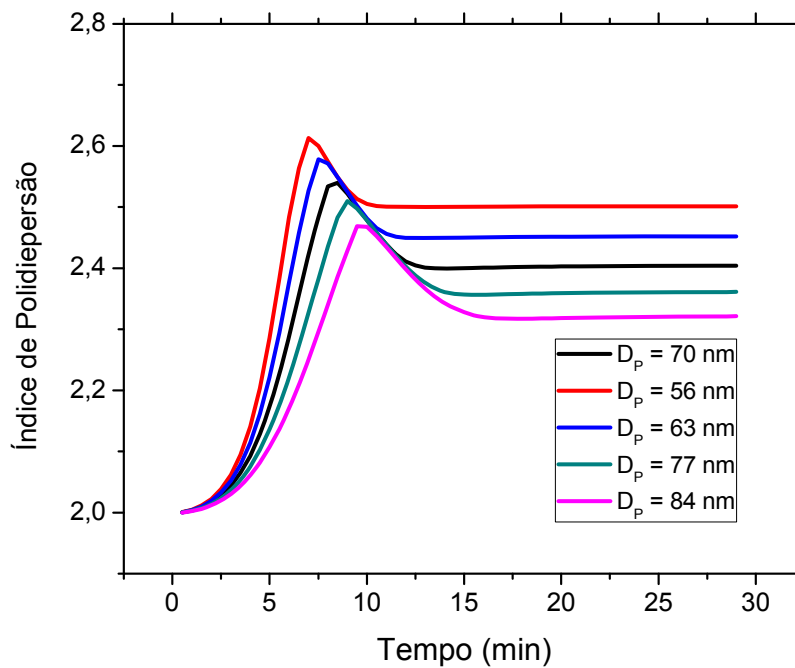
**Figura 7.2.45:** Sensibilidade do número médio de radicais por partícula ao diâmetro médio de partícula ( $D_p$ ) para a abordagem Pseudo-Bulk.



**Figura 7.2.46:** Sensibilidade da massa molar média numérica ao diâmetro médio de partícula ( $D_p$ ) para a abordagem Pseudo-Bulk.

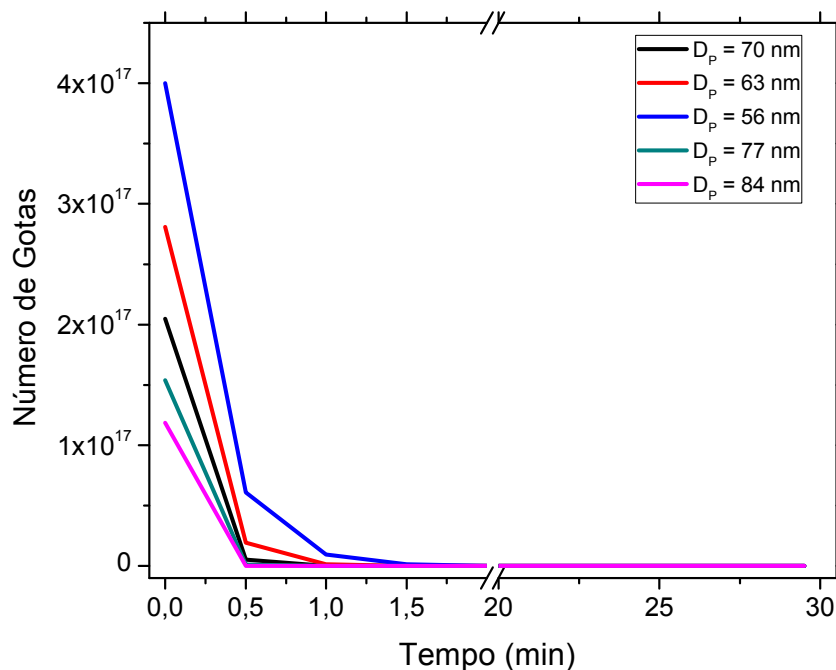


**Figura 7.2.47:** Sensibilidade da massa molar média ponderal ao diâmetro médio de partícula ( $D_p$ ) para a abordagem Pseudo-Bulk.



**Figura 7.2.48:** Variação do índice de polidispersão com o diâmetro médio de partícula ( $D_p$ ) para a abordagem Pseudo-Bulk.

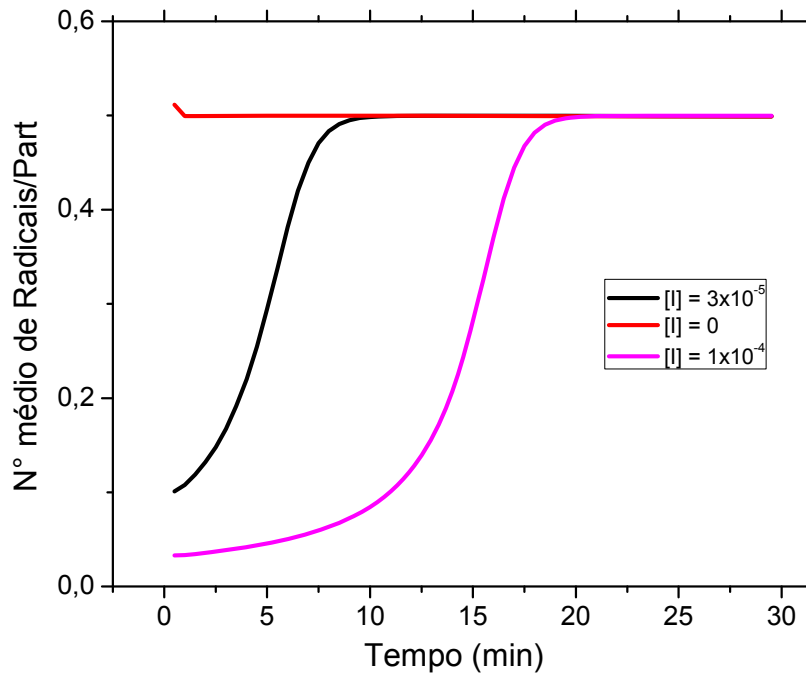




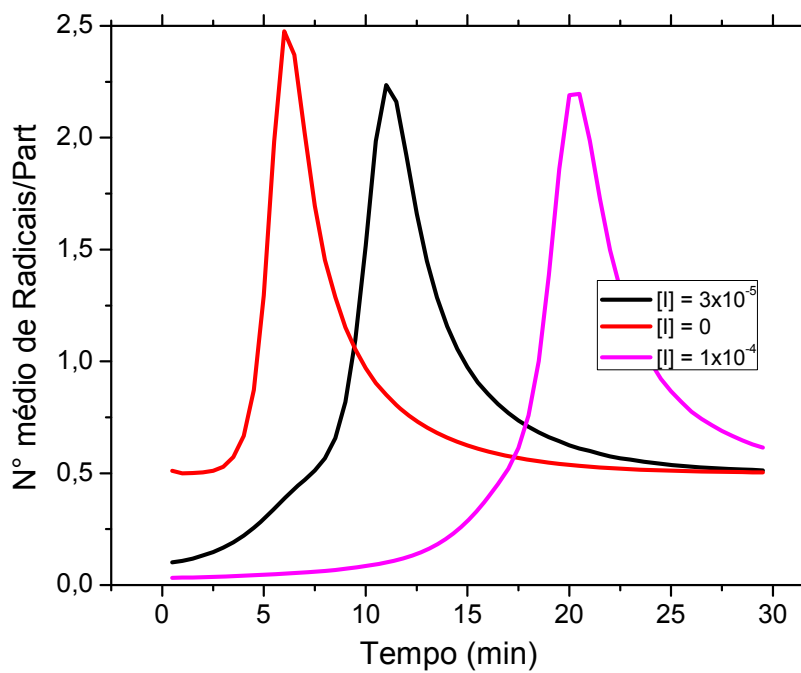
**Figura 7.2.49:** Variação do número de gotas para os diferentes valores de tamanho de gotas.

Observando as Figuras de 7.2.34, 7.2.39 e 7.2.44, é possível afirmar que as variações no diâmetro médio das partículas promovem variações muito significativas sobre os comportamentos das conversões para todas as abordagens cinéticas consideradas, tanto para variação de 10% quanto para variação de 20%. Esse efeito já era esperado, visto que, como afirmado anteriormente, o diâmetro médio é um parâmetro diretamente relacionado ao número de partículas no meio e, conseqüentemente, o número de sítios reacionais. Portanto, as distribuições de tamanho constituem parâmetros muito mais importantes para o sistema reacional que as eficiências de captura dos radicais. Como já poderia ser esperado, quanto menores os diâmetros médios, maiores os números de gotas, maiores os número de partículas, mais lenta é a etapa de nucleação e mais rápidas são as conversões. A Figura 7.2.49 apresenta os resultados de simulação da variação do número de gotas com o tempo para os tamanhos de gotas abordados (a abordagem cinética não influencia essa propriedade, sendo assim apresentado apenas os dados para as simulações onde foi aplicado a abordagem Zero-U<sub>m</sub>). Esses resultados demonstram que a nucleação é mais lenta para as gotas com menor diâmetro e que o número total de gotas é maior para o menor tamanho.

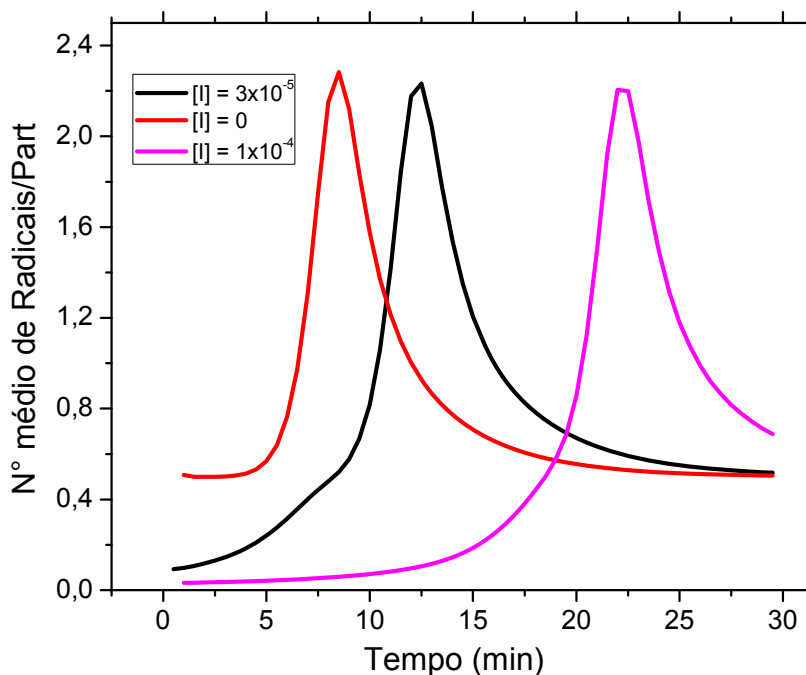
As Figuras 7.2.35, 7.2.40 e 7.2.45 apresentam os resultados para as simulações dos números médios de radicais por partículas para os diferentes diâmetros de partícula, para cada uma das abordagens cinéticas consideradas (Zero-um, Zero-um com efeito gel e Pseudo-Bulk). Para a abordagem Zero-Um, as partículas com menor tamanho apresentam um  $\bar{n}$  inicial menor; porém, alcançam o valor de 0,5 mais rapidamente. Isso se deve ao fato de se considerar a existência de inibidor no monômero; nas partículas menores, a concentração de radicais é maior para o mesmo valor de  $\bar{n}$ ; conseqüentemente, maior é a taxa de reação específica do radical com o inibidor ou na etapa de transferência de cadeia. Caso não fosse considerada a presença de inibidor no monômero, as curvas de simulação não apresentariam variação significativas, ficando em torno de 0,5 desde os momentos iniciais da reação. Para as abordagens Zero-um com efeito gel e Pseudo-Bulk, a tendência é aumentar o  $\bar{n}$  com o aumento do diâmetro médio de partícula. Por causa do aumento do volume da partícula e, conseqüentemente, redução da concentração de radicais na partícula para o mesmo valor de  $\bar{n}$ , diminuindo a taxa de terminação. O atraso no aumento valor de  $\bar{n}$  (para todas as três abordagens cinéticas consideradas) deve-se à reação mais lenta para as partículas maiores (menor número de sítios reacionais), como pode ser observado nas Figuras 7.2.34, 7.2.39 e 7.2.44. O efeito da concentração de inibidor sobre o número médio de radicais por partícula pode ser observado nas Figuras 7.2.50 a 7.2.52, para as abordagens cinéticas empregadas no presente trabalho. Nessas figuras são apresentados dados de simulação para três concentrações diferentes de inibidor: (i) sem inibidor; (ii) o valor central é a concentração de inibidor empregado no presente trabalho, que equivale a 100 ppm, concentração semelhante a empregada comercialmente; e (iii) um valor bem superior ao empregado nas demais simulações.



**Figura 7.2.50:** Variação do número médio de radicais por partícula para diferentes valores de concentração de inibidor para a abordagem cinética Zero-Um.



**Figura 7.2.51:** Variação do número médio de radicais por partícula para diferentes valores de concentração de inibidor para a abordagem cinética Zero-Um com efeito gel.



**Figura 7.2.52:** Variação do número médio de radicais por partícula para diferentes valores de concentração de inibidor para a abordagem cinética Pseudo-Bulk.

As Figuras 7.2.36, 7.2.41, 7.2.46, 7.2.37, 7.2.42 e 7.2.47 apresentam os resultados para as simulações dos valores de  $M_n$  e  $M_w$  para as abordagens cinéticas Zero-um, Zero-um com efeito gel e Pseudo-Bulk, respectivamente. Para as três abordagens empregadas, as massas molares médias (numérica e ponderal) aumentaram com a diminuição do diâmetro médio de partícula. Para a abordagem Zero-Um, esse efeito se deve ao fato de o menor diâmetro reduzir a taxa de entrada de radicais, visto que a constante de captura de radicais ser diretamente proporcional ao diâmetro da partícula e ao fato do número de partículas aumentar, resultando em aumento do tempo médio de captura. Para as abordagens Zero-um com efeito gel e Pseudo-Bulk, o aumento no diâmetro médio de partícula aumenta também o número médio de radicais por partículas ( $\bar{n}$ ), causando um efeito secundário de redução de massas molares por aumento de taxa de terminação.

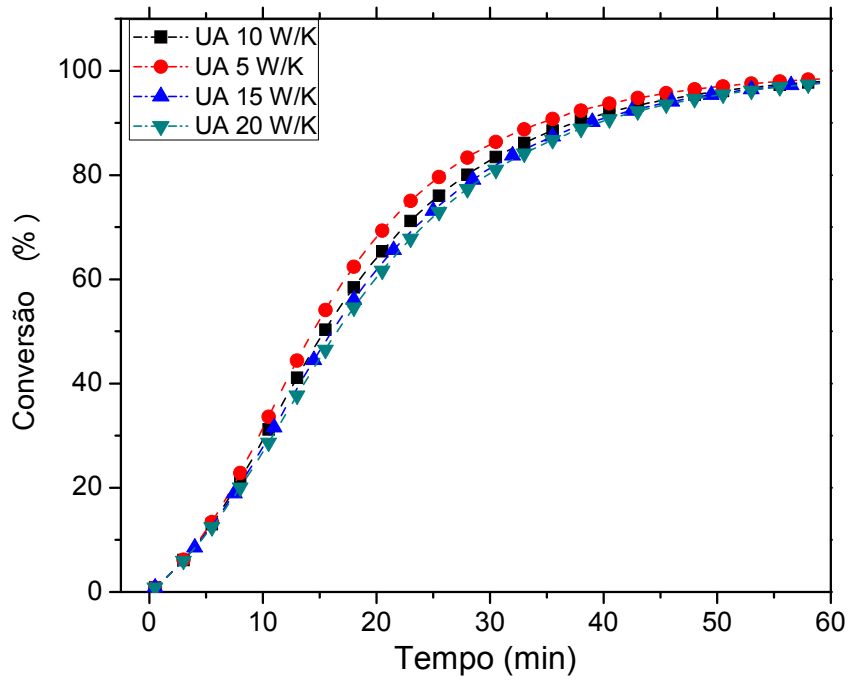
Na Figura 7.2.38, 7.2.43 e 7.2.48 são apresentadas as simulações para os valores do índice de polidispersão, empregando o modelo matemático baseado na abordagem cinética Zero-Um, Zero-Um com efeito gel e Pseudo-Bulk, respectivamente. Como afirmado anteriormente, para os modelos que usam abordagem Zero-Um o

aumento no tamanho da partícula provoca o aumento da taxa de nucleação e, conseqüentemente, a maior taxa de terminação e menor massa molar. A maior taxa de terminação também promove a formação de mais cadeias de polímeros com baixa massa molar, provocando o aumento no índice de polidispersão.

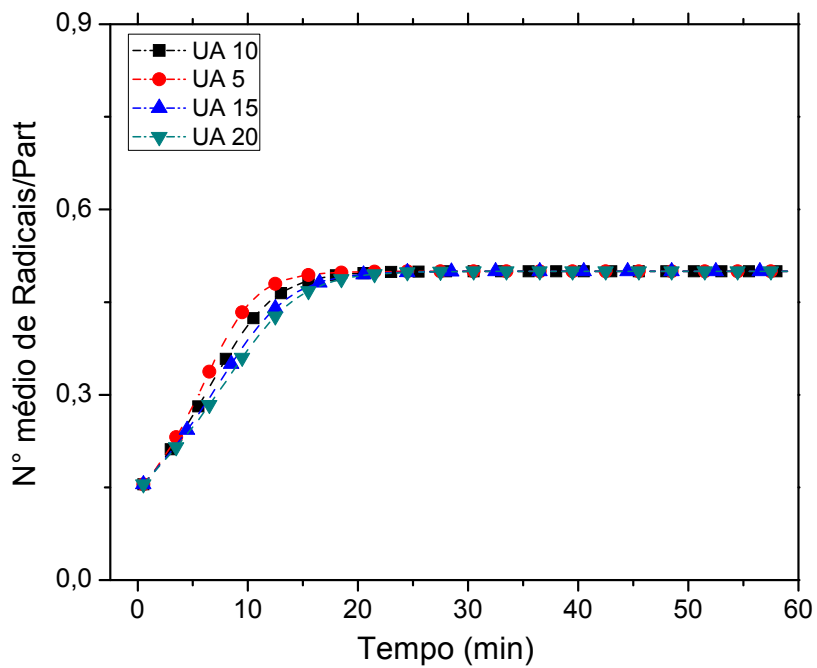
Como nos casos anteriores, as massas molares médias são maiores na presença do efeito gel, que parece controlar a evolução das massas molares. Além disso, o aumento muito apreciável do valor de  $\bar{n}$  com um pequeno aumento dos valores dos diâmetros indica que os valores de  $\bar{n}$  podem mudar muito num sistema polidisperso, em que de diferentes diâmetros estão presentes. Segundo JUNG *et al.* (2011), a abordagem Pseudo-Bulk torna-se mais apropriada em partículas grandes, com diâmetros superiores a 100 nm, como as simulações aqui realizadas parecem confirmar. De qualquer forma os resultados obtidos mostram a extrema relevância de medida precisa dos diâmetros médios no problema analisado.

#### **7.2.4 Coeficiente Global de Transferência de Calor**

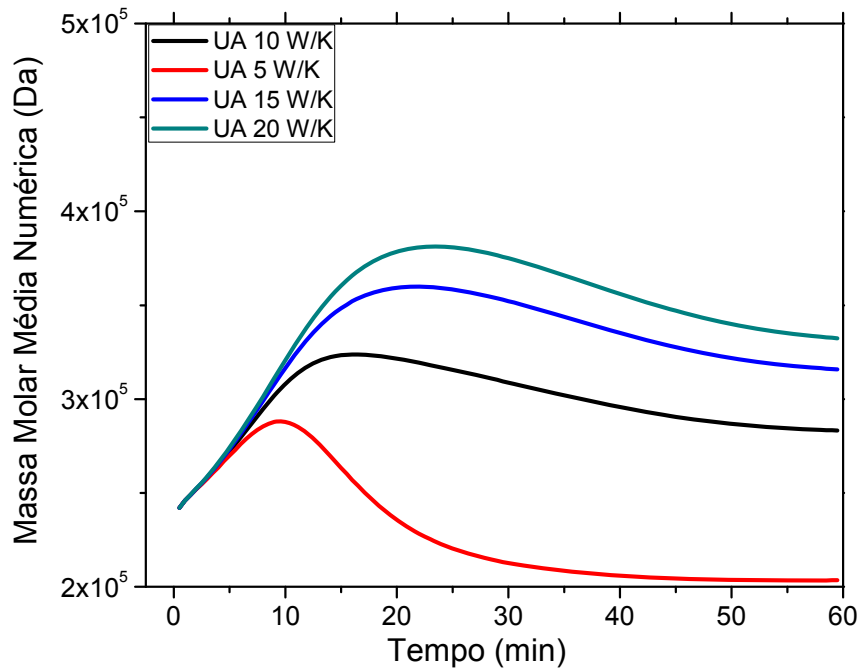
Para o modelo não isotérmico, o coeficiente global de transferência de calor constitui um importante parâmetro para ajustar a temperatura do reator. Para a transferência de calor por condução, coeficiente global de transferência de calor pode ser obtido pela divisão do coeficiente de condutividade térmica pela espessura do sólido que separa os dois fluidos. No presente trabalho não foi considerado o coeficiente de película, considerando válida a hipótese de que o meio reacional e o fluido da camisa são uma mistura térmica perfeita. Nos experimentos realizados no presente trabalho, foi empregado o reator de 1 L encamisado de borossilicato. De acordo com LIENHARD VI & LIENHARD V (2001) o valor do coeficiente de condutividade térmica para o borossilicato (material do reator) é 1,3 W/m.K. A espessura da parede do reator empregado é de aproximadamente  $4 \times 10^{-3}$  m. Assim, o valor do coeficiente global é de aproximadamente  $3,25 \times 10^2$  W/m<sup>2</sup>K. Considerando que a área de troca de calor entre o conteúdo do reator e o fluido da camisa para o reator empregado é igual a aproximadamente 0,05 m<sup>2</sup>, o valor de UA é igual 16,25 W/K. As condições do Teste 6 não isotérmico foram empregadas nas simulações apresentadas nessa seção.



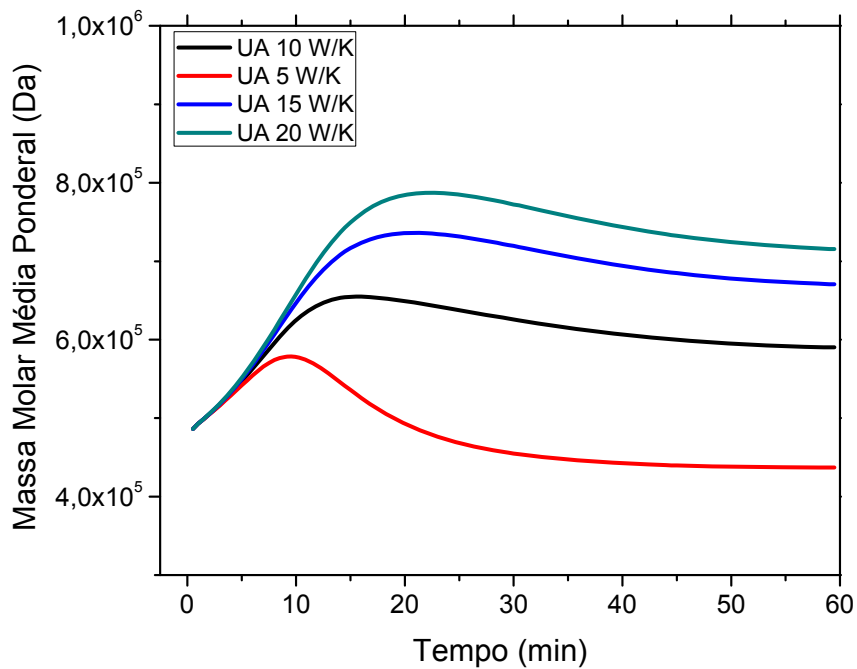
**Figura 7.2.53:** Sensibilidade da conversão ao coeficiente global de transferência de calor para a abordagem Zero-Um.



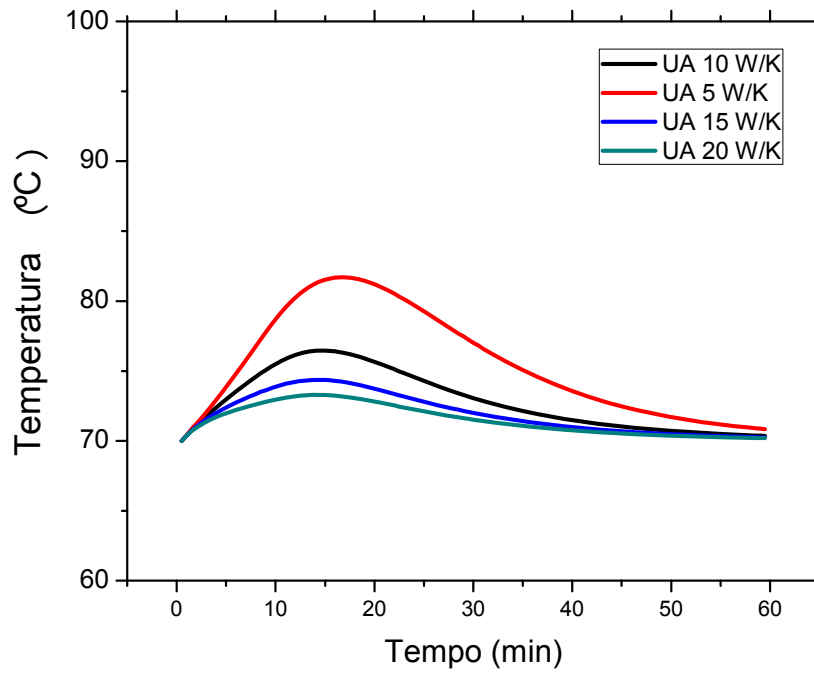
**Figura 7.2.54:** Sensibilidade do número médio de radicais por partícula ao coeficiente global de transferência de calor para a abordagem Zero-Um.



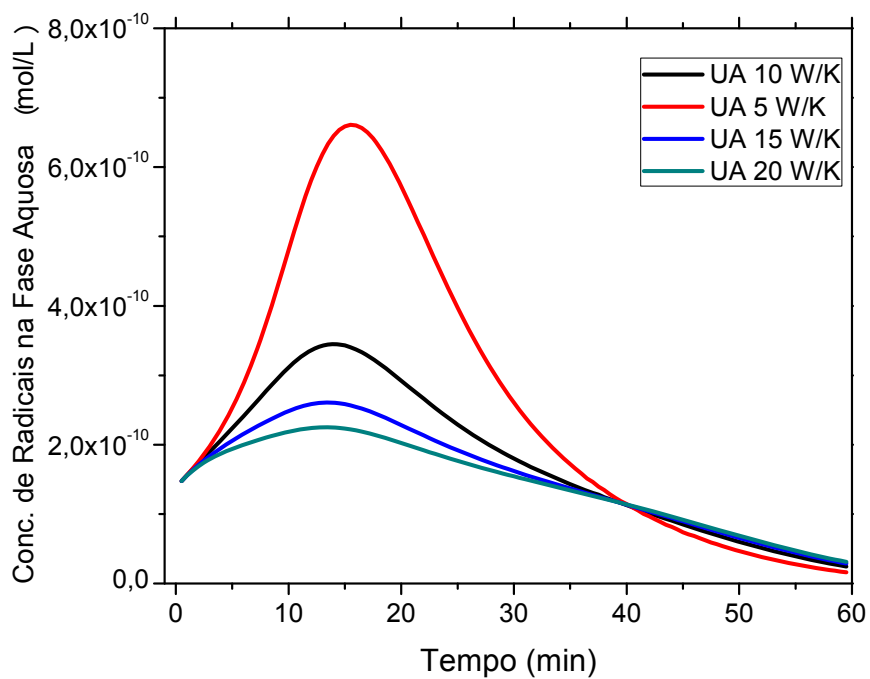
**Figura 7.2.55:** Sensibilidade da massa molar média numérica ao coeficiente global de transferência de calor para a abordagem Zero-Um.



**Figura 7.2.56:** Sensibilidade da massa molar média ponderal ao coeficiente global de transferência de calor para a abordagem Zero-Um.

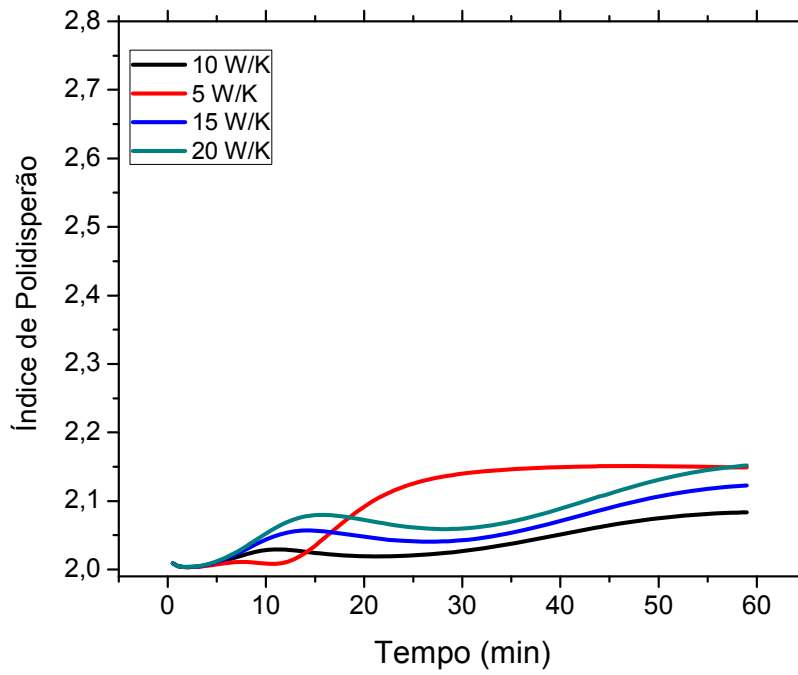


**Figura 7.2.57:** Sensibilidade da Temperatura ao coeficiente global de transferência de calor para a abordagem Zero-Um.

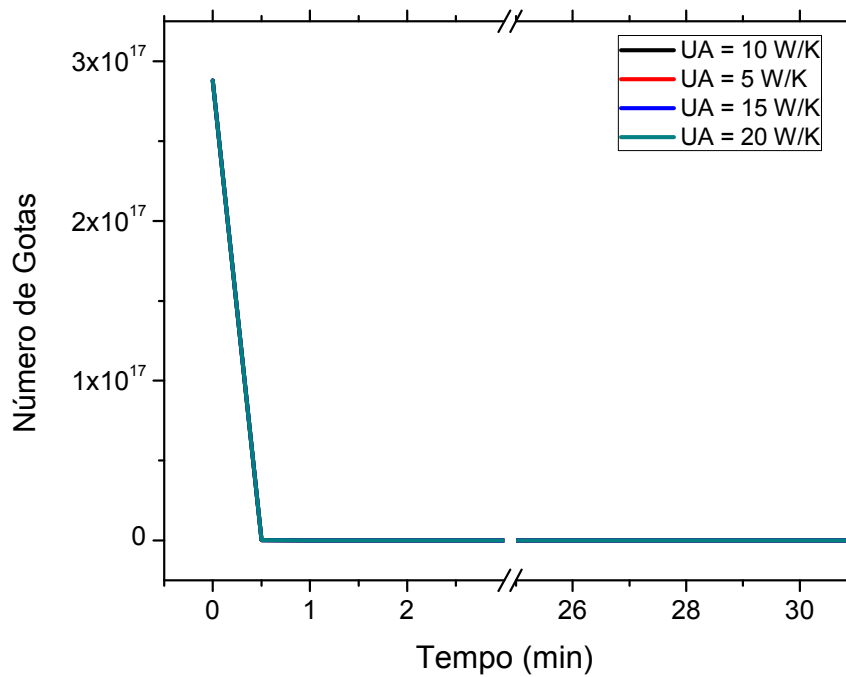


**Figura 7.2.58:** Variação da concentração de radicais na fase aquosa com a variação do coeficiente global de transferência de calor para a abordagem Zero-Um.



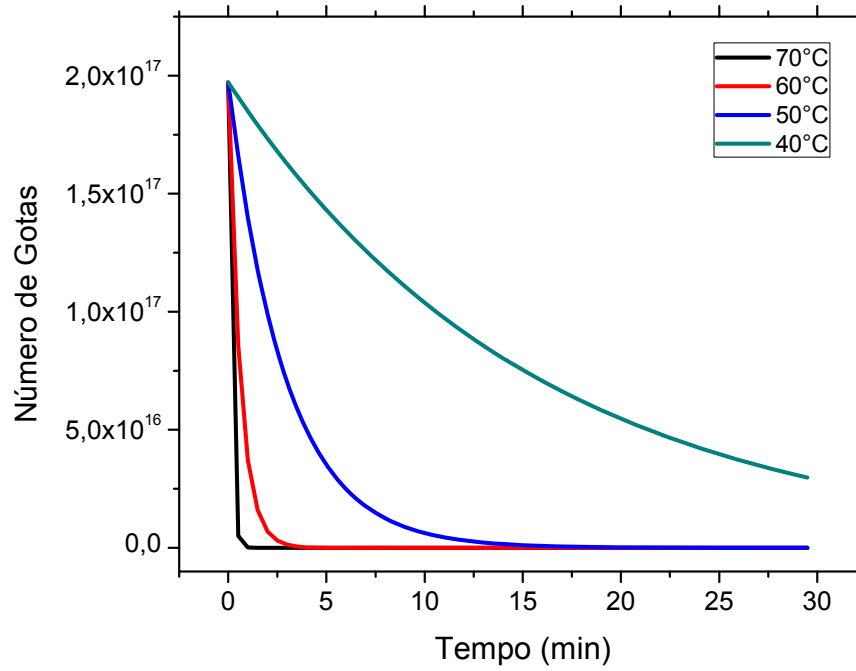


**Figura 7.2.59:** Variação do índice de polidispersão com a variação do coeficiente global de transferência de calor para a abordagem Zero-Um.

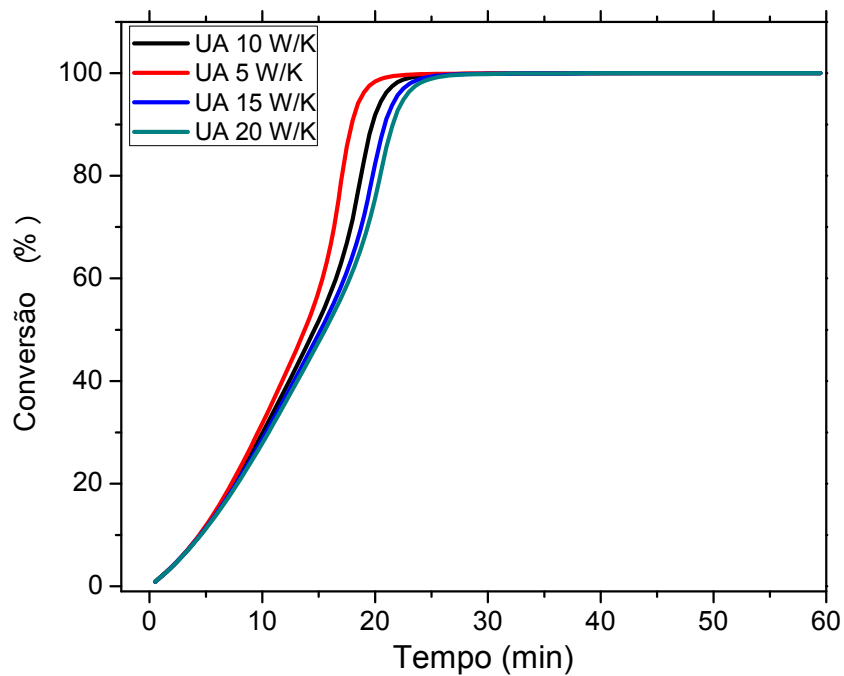


**Figura 7.2.60:** Variação da concentração de gotas na fase aquosa com a variação do coeficiente global de transferência de calor para a abordagem Zero-Um.

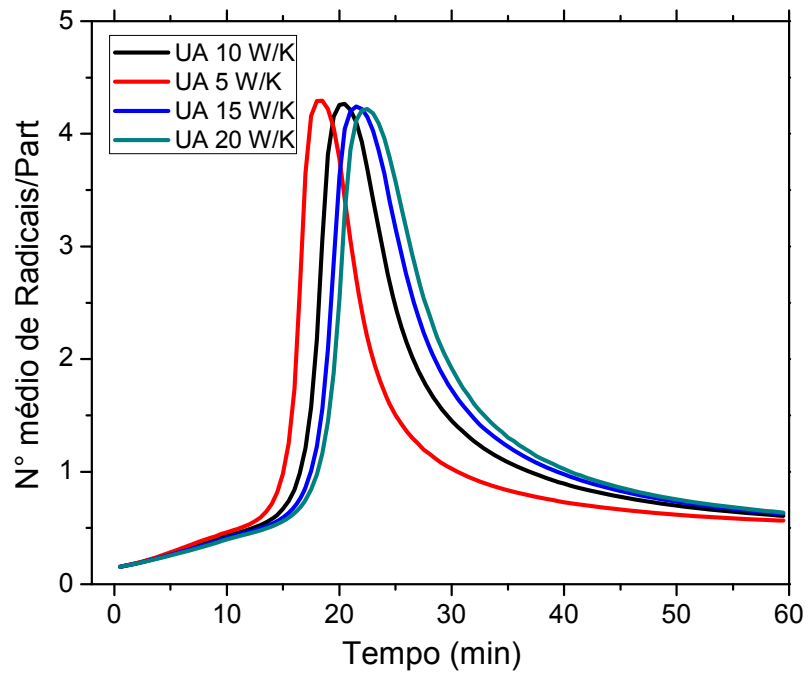
As Figuras 7.2.53 a 7.2.60 apresentam efeitos da variação do valor de UA de 5 a 20 W/K sobre a conversão, massas molares médias, número médio de radicais por partícula, índice de polidispersão, concentração de radicais na fase aquosa e temperatura para o modelo empregando a abordagem cinética Zero-Um. Observa-se efeito muito pouco significativo sobre a conversão e o número médio de radicais por partícula, mesmo com o aumento significativo da temperatura e da concentração de radicais na fase aquosa com a diminuição do valor de UA (Figuras 7.2.53 e 7.2.54). O aumento na concentração de radicais livres na fase aquosa observado na Figura 7.2.58 ocorre devido ao aumento na taxa de decomposição do iniciador, provocado pelo aumento de temperatura. As massas molares médias apresentam variações significativas para todos os valores de UA. Os índices de polidispersão apresentam variações pouco significativas para todos os valores de UA. A temperatura também apresenta variação significativa para todos os valores de UA. Todas as variações estão direta ou indiretamente correlacionada com a variação de temperatura provocada pela variação de UA. O menor valor de UA diminui a troca térmica com a camisa, aprisionando o calor dentro do reator e provocando o aumento na temperatura. Esse aumento não foi alto o suficiente para modificar significativamente a conversão e o número médio de radicais por partícula, visto que a cinética Zero-Um está limitada ao valor de 0,5 radicais por partícula. Entretanto, o aumento na concentração de radicais na fase aquosa (Figura 7.2.58) promove um aumento na taxa de nucleação das partículas, provocando a diminuição das massas molares médias. Contudo, o efeito principalmente é devido à variação das constantes cinéticas, em particular da taxa de iniciação, que aumenta apreciavelmente com a temperatura, resultando em redução do tempo médio de nucleação das partículas e conseqüentemente, redução da massa molar. O intervalo de tempo em que ocorre a nucleação das gotas apresenta variação pouco significativa, como pode-se observar na Figura 7.2.60. Isso ocorre porque a nucleação das gotas acontece nos primeiros instantes da reação, onde ainda não há variação significativa da temperatura. As variações de temperatura ocorrem significativamente apenas em momentos da reação em que há alta taxa de reação, pois é a maior resistência em dissipar essa energia para a camisa que promove o aumento de temperatura. Entretanto, caso a simulação da reação fosse realizada em diferentes temperaturas, o modelo proposto é capaz de simular o efeito da diferença de temperatura sobre a taxa de nucleação das gotas, como se pode observar na Figura 6.2.61 (as condições do Teste 4 isotérmico foram empregadas em diferentes temperaturas).



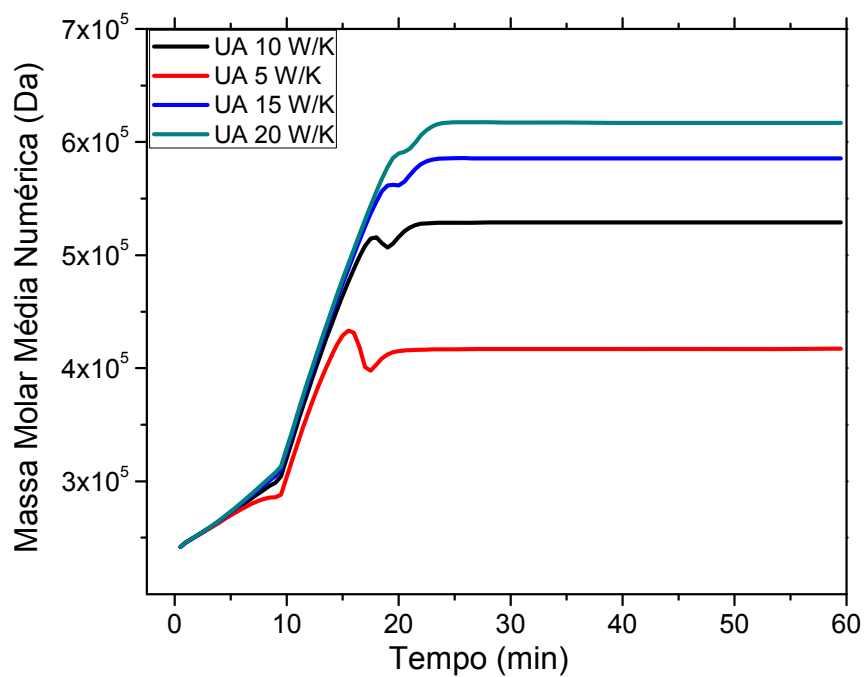
**Figura 7.2.61:** Variação da concentração de gotas na fase aquosa com a variação da temperatura de reação para a abordagem Zero-Um.



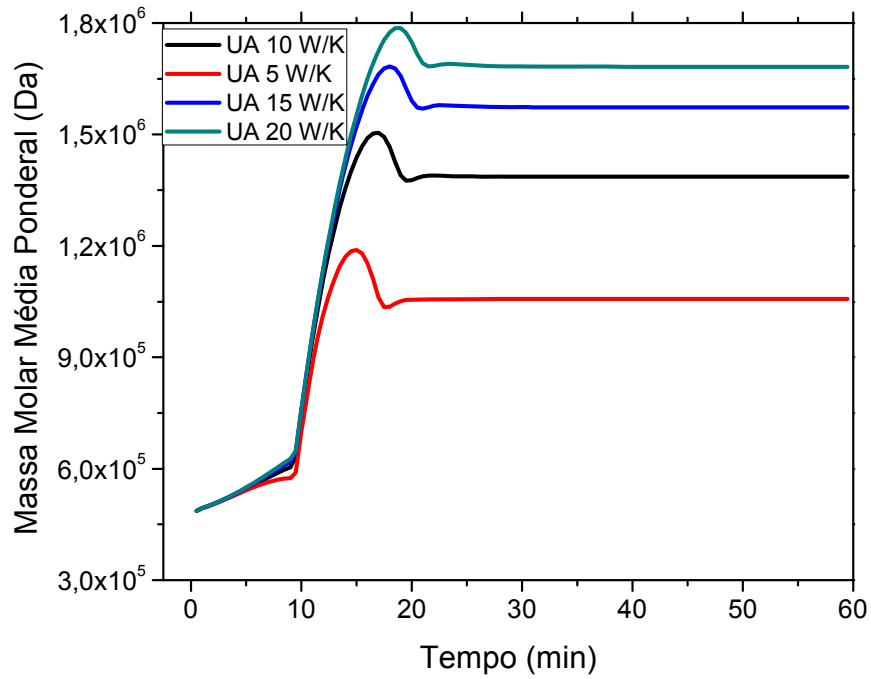
**Figura 7.2.62:** Sensibilidade da conversão ao coeficiente global de transferência de calor para a abordagem Zero-Um com efeito gel.



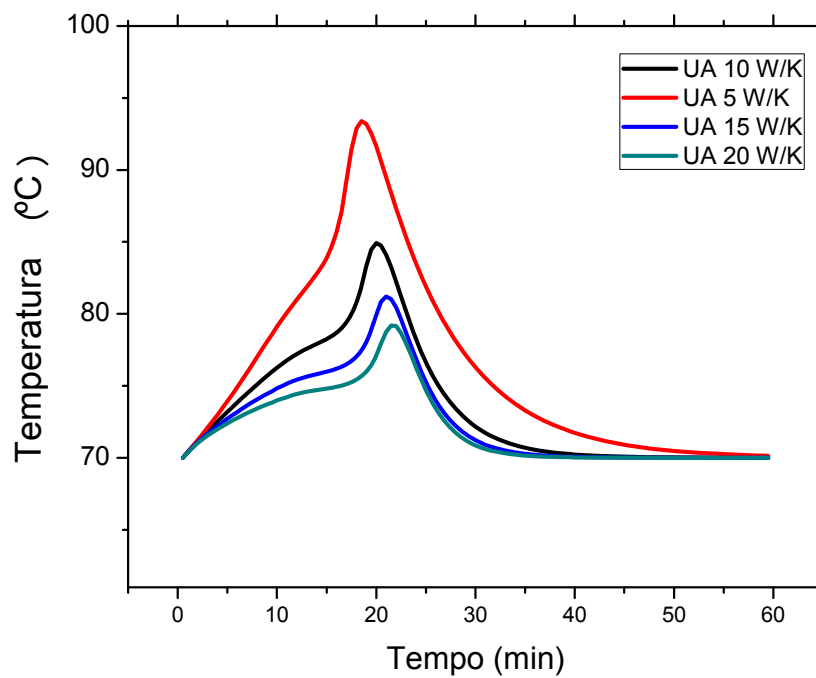
**Figura 7.2.63:** Sensibilidade do número médio de radicais por partícula ao coeficiente global de transferência de calor para a abordagem Zero-Um com efeito gel.



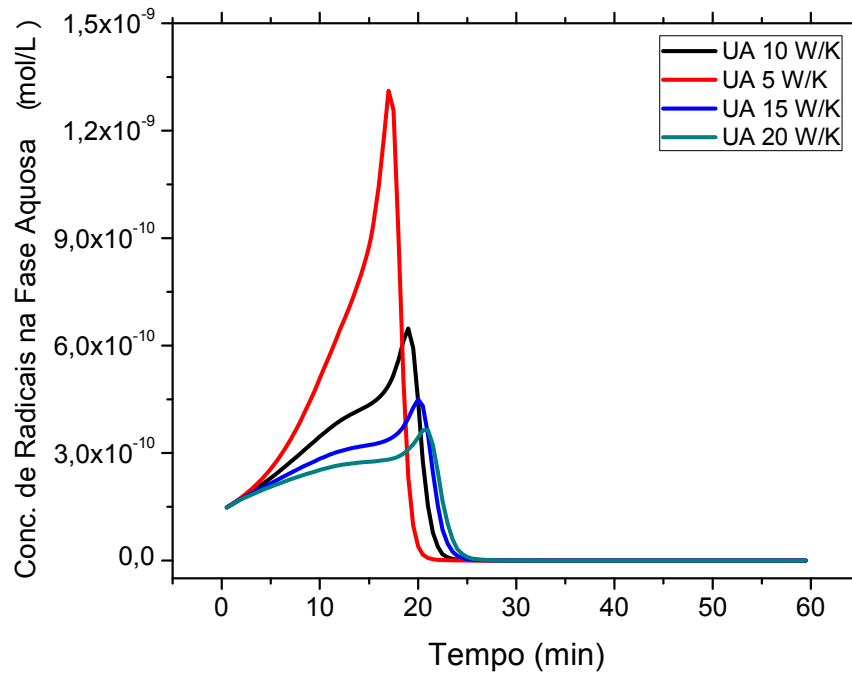
**Figura 7.2.64:** Sensibilidade da massa molar média numérica ao coeficiente global de transferência de calor para a abordagem Zero-Um com efeito gel.



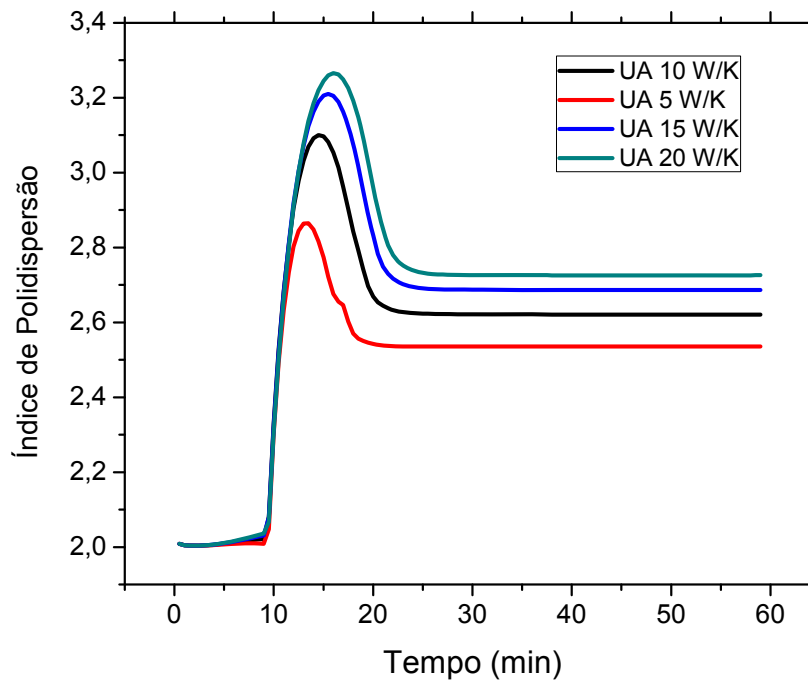
**Figura 7.2.65:** Sensibilidade da massa molar média ponderal ao coeficiente global de transferência de calor para a abordagem Zero-Um com efeito gel.



**Figura 7.2.66:** Sensibilidade da Temperatura ao coeficiente global de transferência de calor para a abordagem Zero-Um com efeito gel.



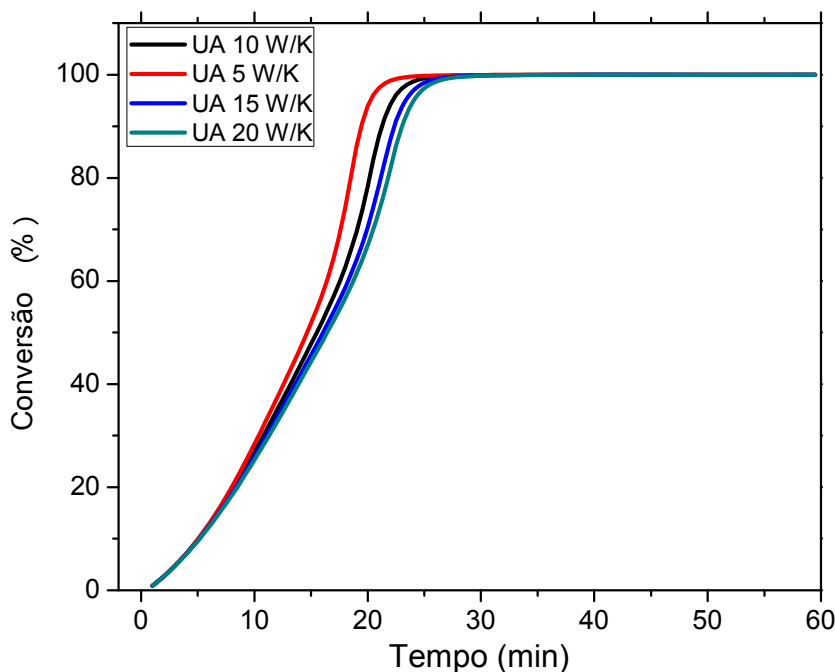
**Figura 7.2.67:** Variação da concentração de radicais na fase aquosa com a variação do coeficiente global de transferência de calor para a abordagem Zero-Um com efeito gel.



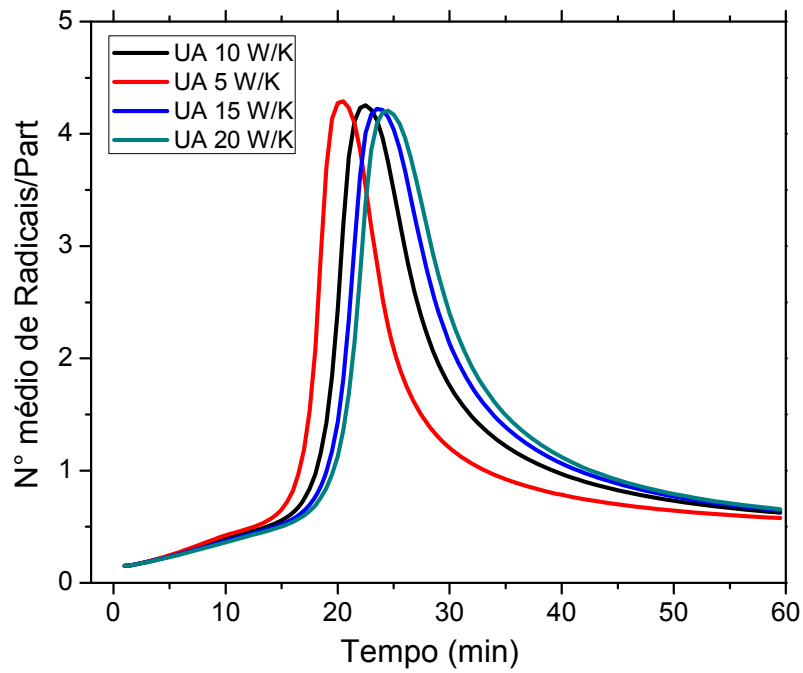
**Figura 7.2.68:** Variação do índice de polidispersão com a variação do coeficiente global de transferência de calor para a abordagem Zero-Um com efeito gel

As Figuras 7.2.62 a 7.2.68 apresentam os efeitos da variação do valor de UA de 5 a 20 W/K sobre a conversão, massas molares médias, número médio de radicais por

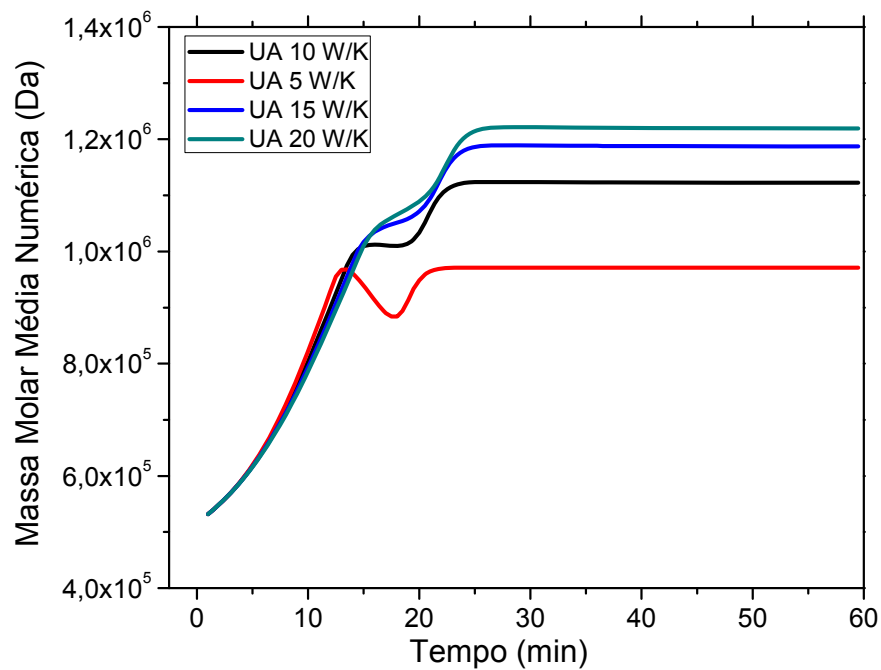
partícula, índice de polidispersão, concentração de radicais na fase aquosa e temperatura para o modelo empregando a abordagem cinética Zero-Um com efeito gel. Observam-se efeitos muito semelhantes aos já relatados anteriormente. A Figura 7.2.67 apresenta a variação da concentração de radicais na fase aquosa. Esse resultado mostra o aumento da concentração de radicais provocado pelo aumento da temperatura e, conseqüentemente, aumento da taxa de degradação do iniciador. A Figura 7.2.67 apresenta a variação do índice de polidispersão. Ao contrário do modelo com abordagem Zero-Um os modelos que apresentam características pseudo-bulk apresentam variação significativa do índice de polidispersão com a diminuição de UA (ou aumento da temperatura). Como pode-se observar, o aumento da temperatura promoveu o aumento na concentração de radicais na fase aquosa. Esse aumento promove uma maior taxa de nucleação. Assim, a concentração de radicais nas partículas aumenta, da mesma forma que a taxa de terminação, provocando a formação de cadeias de polímeros com baixa massa molar e, conseqüentemente, maior índice de polidispersão.



**Figura 7.2.69:** Sensibilidade da conversão ao coeficiente global de transferência de calor para a abordagem Pseudo-bulk.

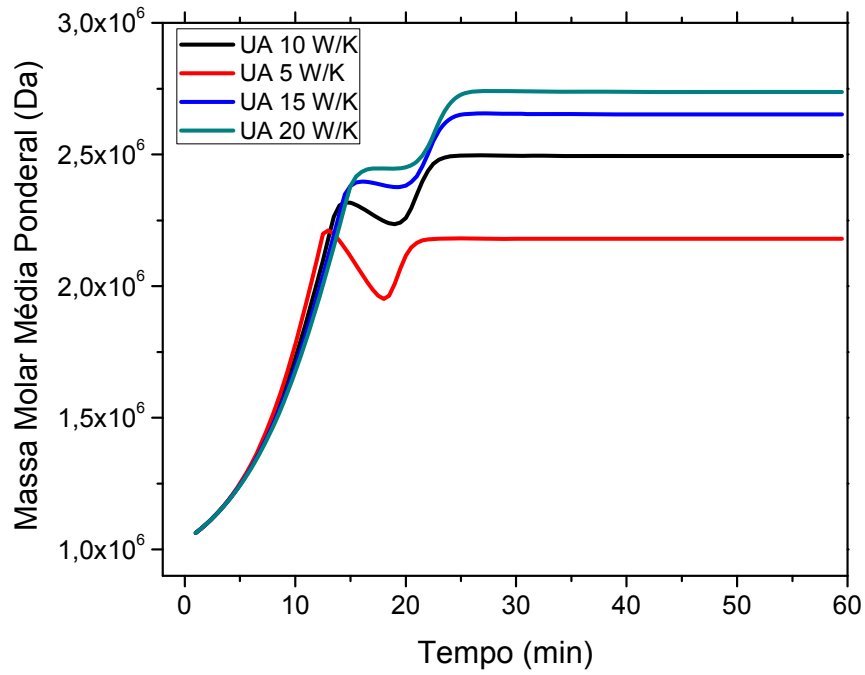


**Figura 7.2.70:** Sensibilidade do número médio de radicais por partícula ao coeficiente global de transferência de calor para a abordagem Pseudo-bulk.

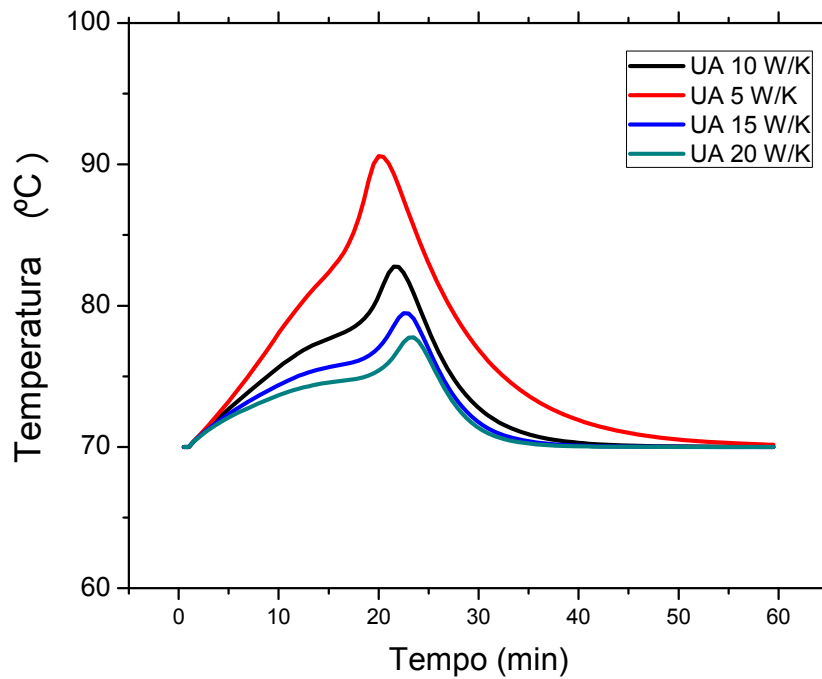


**Figura 7.2.71:** Sensibilidade da massa molar média numérica ao coeficiente global de transferência de calor para a abordagem Pseudo-bulk.

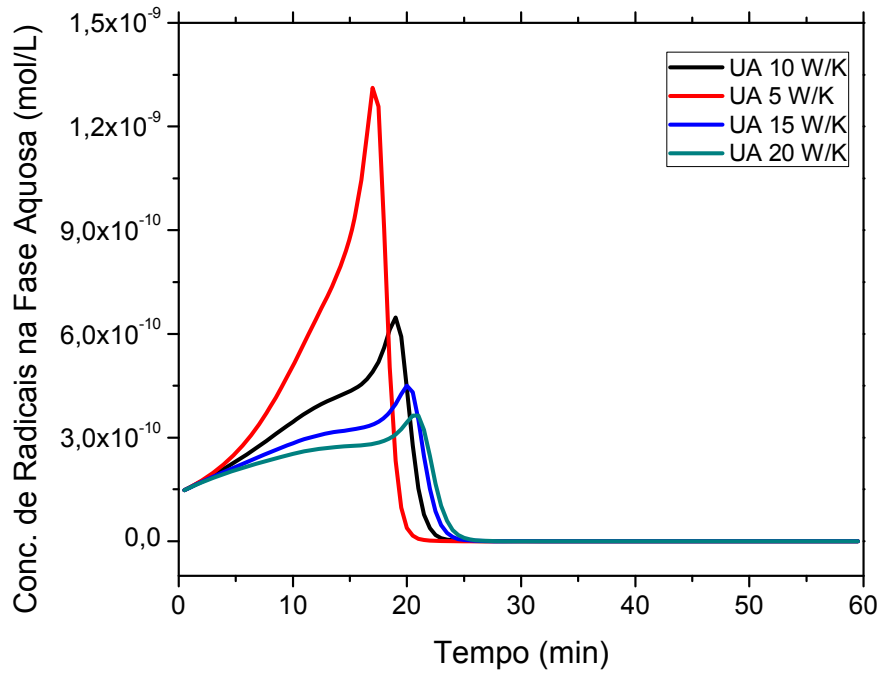




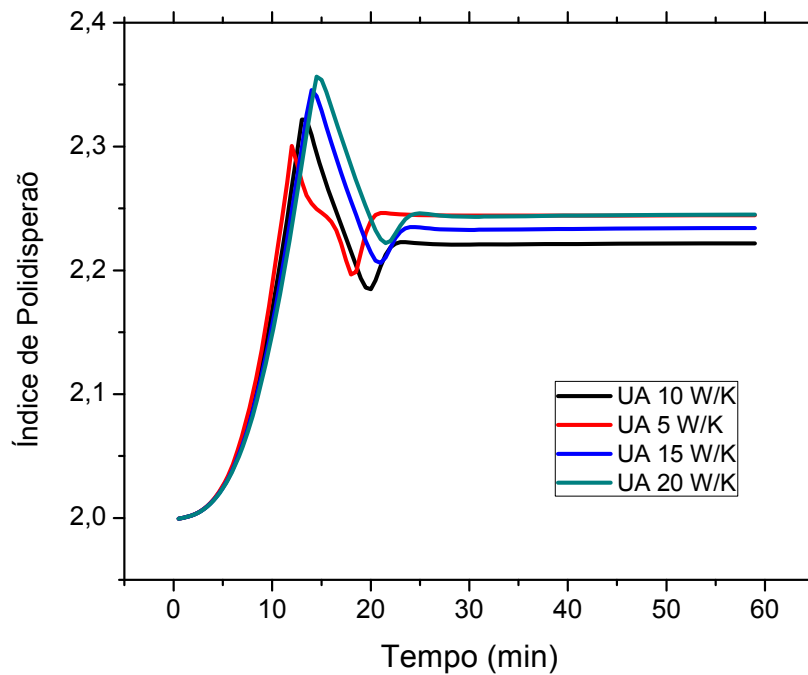
**Figura 7.2.72:** Sensibilidade da massa molar média ponderal ao coeficiente global de transferência de calor para a abordagem Pseudo-bulk.



**Figura 7.2.73:** Sensibilidade da Temperatura ao coeficiente global de transferência de calor para a abordagem Pseudo-bulk.



**Figura 7.2.74:** Variação da concentração de radicais na fase aquosa com a variação do coeficiente global de transferência de calor para a abordagem Pseudo-bulk.



**Figura 7.2.75:** Variação do índice de polidispersão com a variação do coeficiente global de transferência de calor para a abordagem Pseudo-bulk.

As Figuras 7.2.69 a 7.75 apresentam os efeitos da variação do valor de UA de 5 a 20 W/K sobre a conversão, massas molares médias, número médio de radicais por

partícula, índice de polidispersão, temperatura e concentração de radicais na fase aquosa para o modelo empregando a abordagem cinética Pseudo-Bulk. Os resultados são muito similares aos já relatados anteriormente.

Os resultados obtidos mostram que é muito importante parametrizar de maneira apropriada os valores de UA, dado que o efeito térmico pode afetar muito a evolução dos perfis de temperatura e as propriedades do produto final. Além disso, como os perfis térmicos respondem as mudanças das taxas de reação, os perfis de temperatura dependem muito do efeito gel, como já poderia ser esperado. Portanto, a descrição apropriada dos perfis de temperatura depende de parametrização de troca de calor e do efeito gel.

### **7.3 VALIDAÇÃO DOS MODELOS MONODISPERSOS**

Os modelos matemáticos desenvolvidos no presente trabalho foram apresentados no Capítulo 6. A análise de sensibilidade paramétrica foi realizada na Seção 7.2, para os modelos monodispersos empregando as três abordagens cinéticas propostas: Zero-Um, Pseudo-Bulk e Zero-Um com efeito gel. O estudo mostrou que a parametrização apropriada das trocas de calor, dos diâmetros de partícula e o efeito gel é fundamental para a correta descrição do sistema. Nesta seção serão comparados os resultados de simulação com os dados obtidos experimentalmente, de acordo com a metodologia apresentada no Capítulo 3. Os resultados utilizados para fins de comparação no presente trabalho são as conversões, as massas molares médias (ponderal e numérica) e a temperatura no meio reacional (para as reações não isotérmicas). Os demais parâmetros são medidos ou calculados na forma já descrita, sendo usados como dados de entrada do modelo.

#### **7.3.1 Validação do Modelo Isotérmico**

As condições reacionais empregadas são apresentadas na Tabela 7.2.

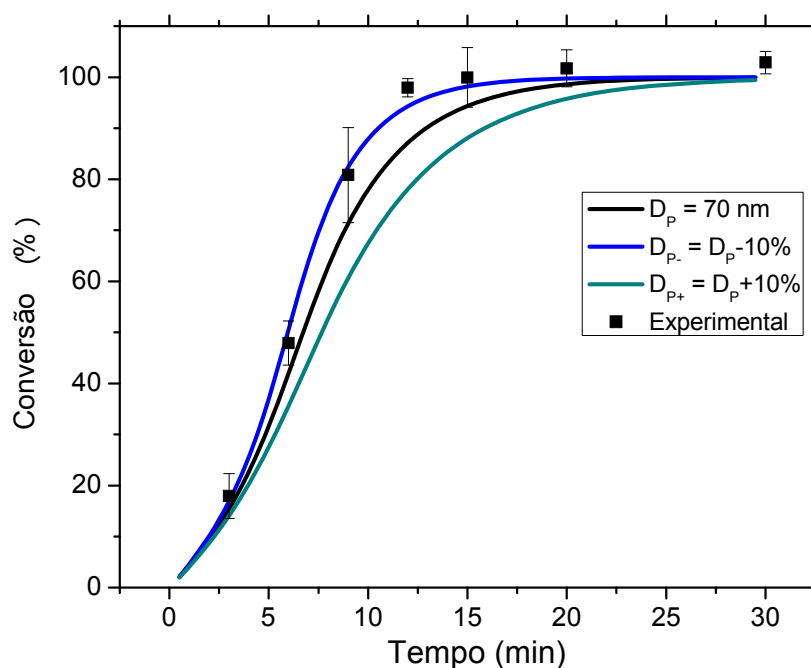
Para os resultados de conversão será empregada a faixa de erro para 95% de confiança, empregando os valores de réplicas e da dupla análise que é realizada para cada ponto de amostragem. Para os resultados de massa molar média será empregada a

faixa de erro de 10% para cima e para baixo, valor aplicável para as análises de GPC, como definido a partir de análise de réplicas para padrões.

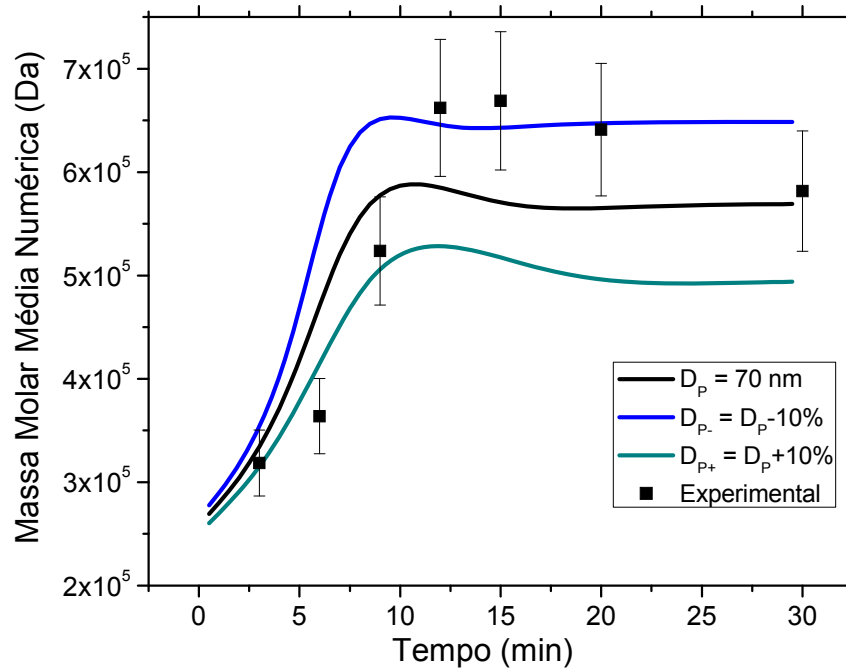
**Tabela 7.2:** Condições reacionais empregadas nas reações isotérmicas.

	<i>Fração da Fase Orgânica (%)***</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Concentração de Surfactante na fase aquosa (%)****</i>	<i>Iniciador na fase aquosa (%)****</i>
<b>Teste 1*</b>	30	70	5	0,5
<b>Teste 2</b>	20	70	5	1
<b>Teste 3</b>	40	70	1	0,5
<b>Teste 4*</b>	30	70	2	1
<b>Teste 5</b>	40	70	2	0,5
<b>Teste 6</b>	20	70	2	0,5

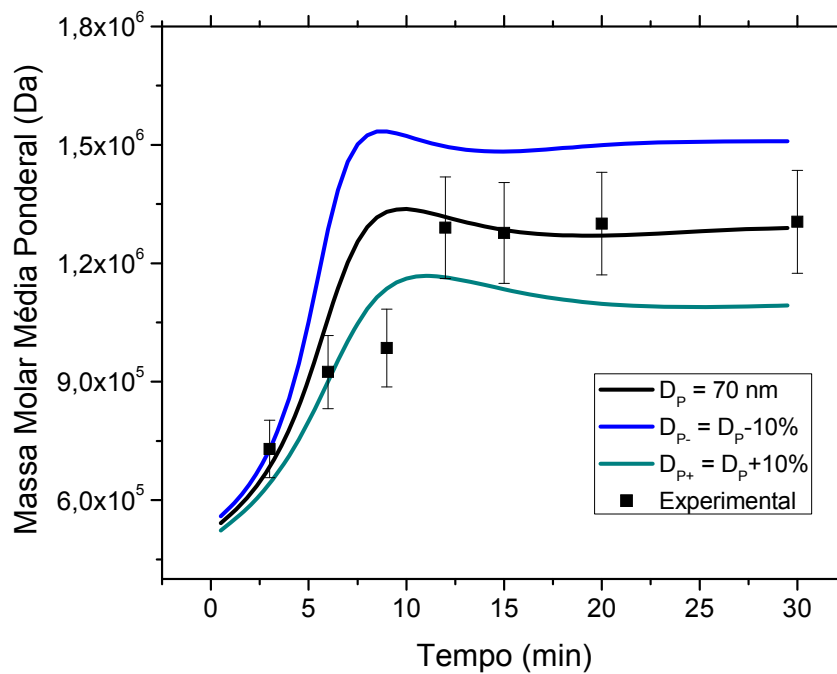
\*Ponto realizado em duplicata. \*\*Todas as reações apresentaram 3% de HD (m/m) em relação à massa da fase orgânica. \*\*\*Porcentagem da fração mássica em relação à massa total do meio reacional. \*\*\*\* Porcentagem da fração mássica em relação à massa da fase orgânica.



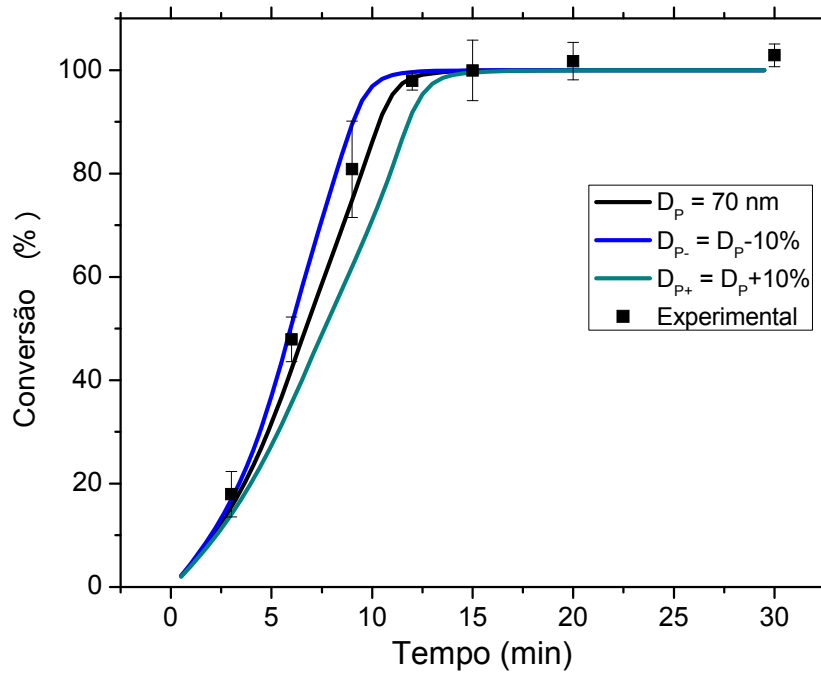
**Figura 7.3.1:** Validação do modelo baseado na abordagem Zero-Um para os resultados de conversão. (Receita – Teste 4)



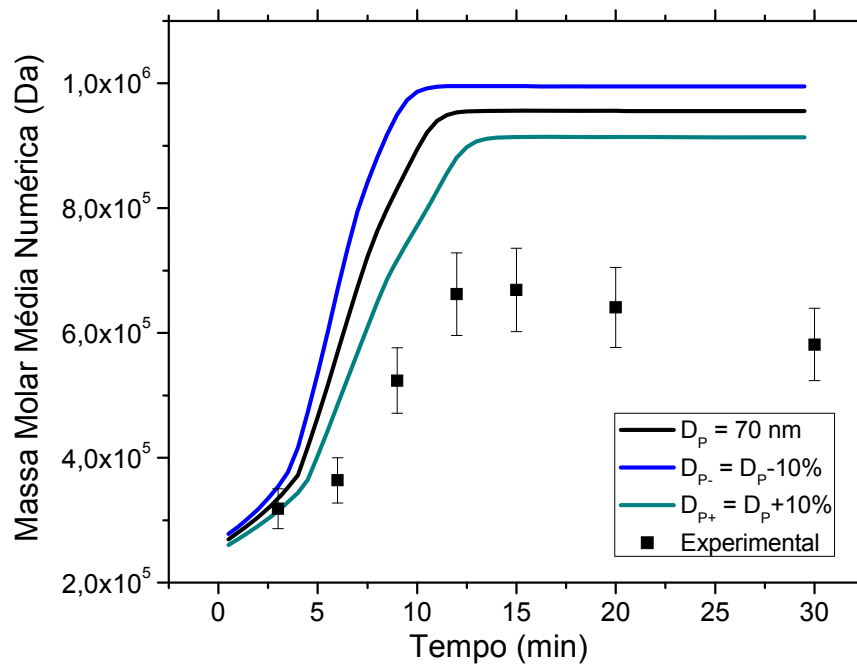
**Figura 7.3.2:** Validação do modelo baseado na abordagem Zero-Um para os resultados de massa molar média numérica. (Receita – Teste 4)



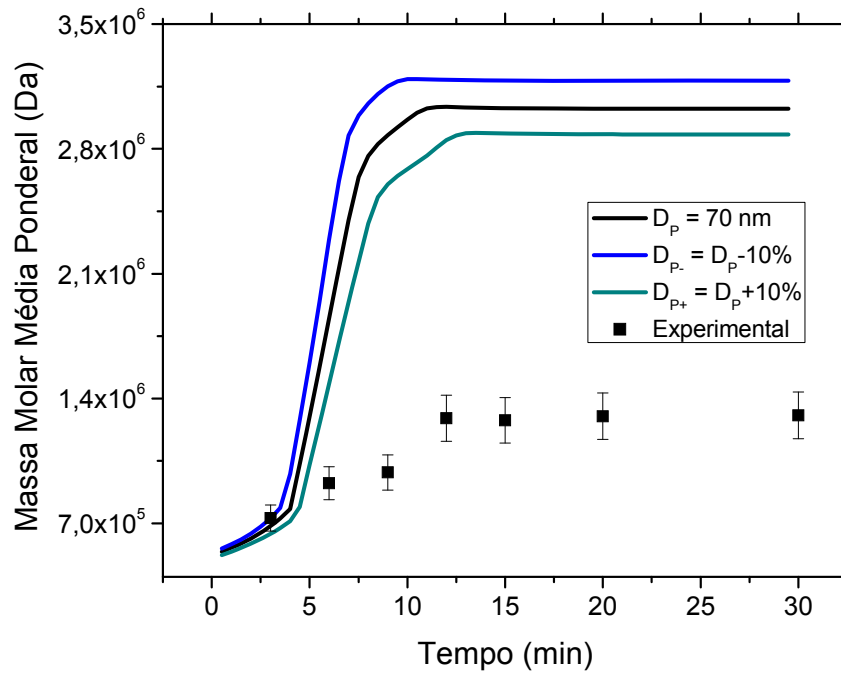
**Figura 7.3.3:** Validação do modelo baseado na abordagem Zero-Um para os resultados de massa molar média ponderal. (Receita – Teste 4)



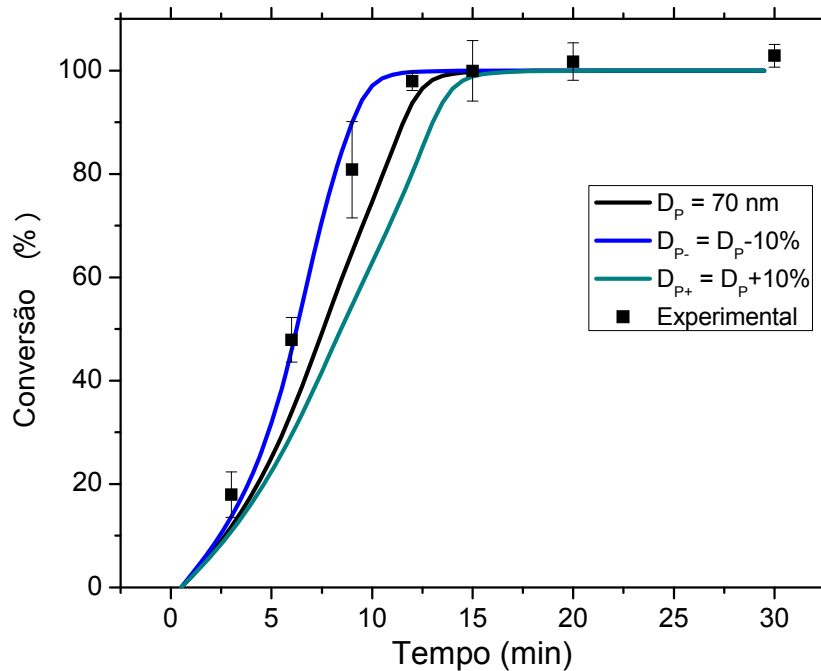
**Figura 7.3.4:** Validação do modelo baseado na abordagem Zero-Um com efeito gel para os resultados de conversão. (Receita – Teste 4)



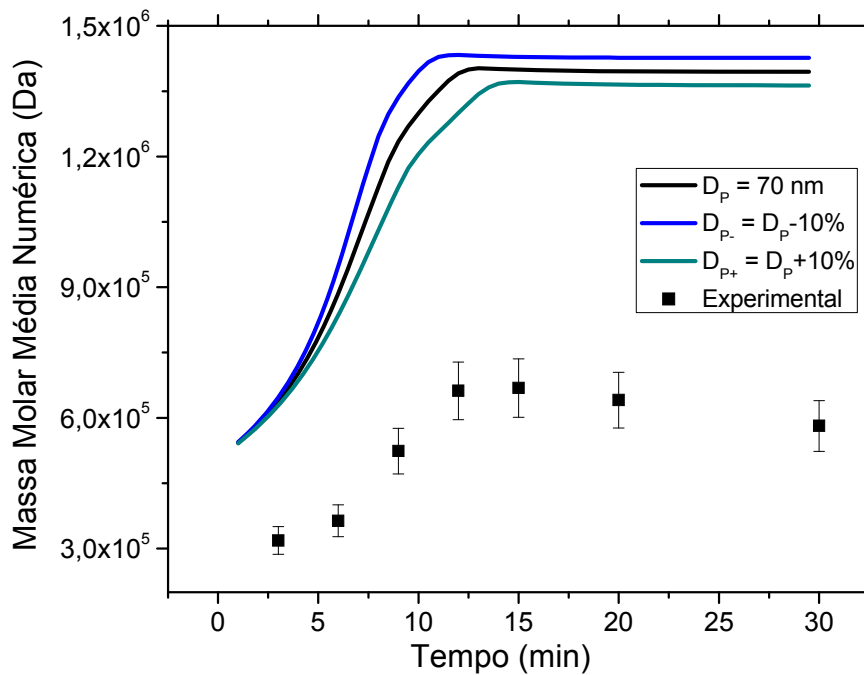
**Figura 7.3.5:** Validação do modelo baseado na abordagem Zero-Um com efeito gel para os resultados de massa molar média numérica. (Receita – Teste 4)



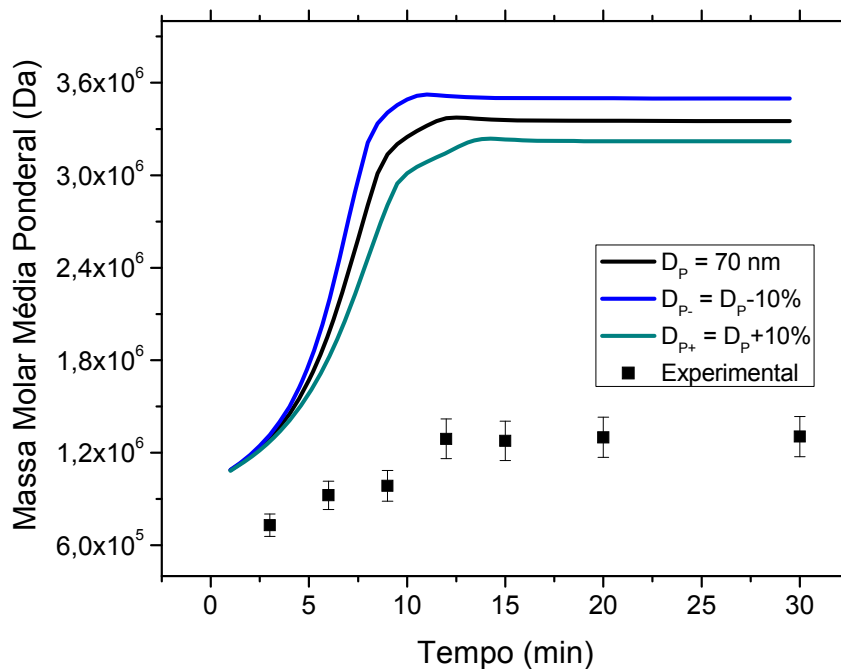
**Figura 7.3.6:** Validação do modelo baseado na abordagem Zero-Um com efeito gel para os resultados de massa molar média ponderal. (Receita – Teste 4)



**Figura 7.3.7:** Validação do modelo baseado na abordagem Pseudo-Bulk para os resultados de conversão. (Receita – Teste 4)



**Figura 7.3.8:** Validação do modelo baseado na abordagem Pseudo-Bulk para os resultados de massa molar média numérica. (Receita – Teste 4)



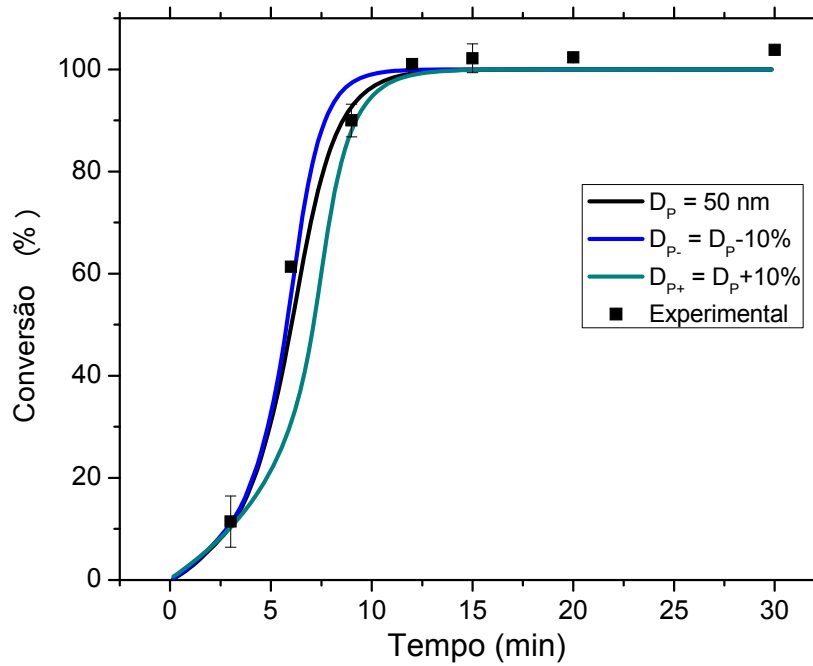
**Figura 7.3.9:** Validação do modelo baseado na abordagem Pseudo-Bulk para os resultados de massa molar média ponderal. (Receita – Teste 4)



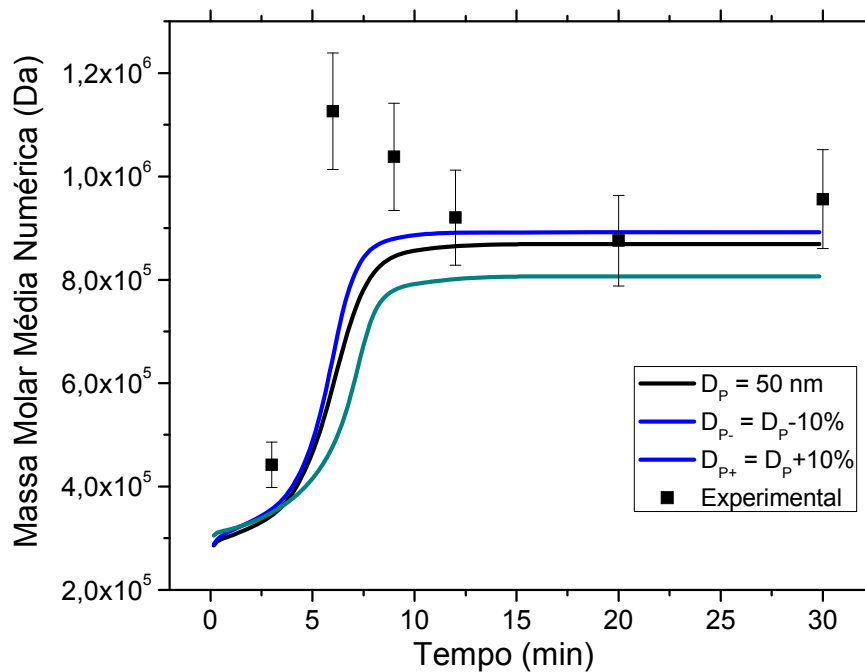
Os resultados de simulação apresentados nas Figuras 7.3.1 a 7.3.9 apresentam os resultados de simulação de conversão e massa molar média numérica e ponderal para os três modelos cinéticos propostos, juntamente com os resultados experimentais do Teste 4. Nos resultados de simulação foram acrescentadas as simulações para diâmetros de partículas 10% menores. Isso se deve ao fato de os resultados experimentais de tamanho de partículas estarem sujeitos a alguma variabilidade e afetarem muito os resultados finais, como analisado na seção anterior.

Observa-se que os resultados de simulação para conversão concordaram com os resultados experimentais para todos os modelos empregados. Entretanto, para os resultados de massa molar média, apenas o modelo baseado na abordagem Zero-Um apresentou resultados de simulação semelhantes aos resultados experimentais. Os demais modelos apresentaram valores completamente diferentes dos obtidos experimentalmente. Os modelos cinéticos baseados nas abordagens Pseudo-Bulk e Zero-Um com efeito gel apresentaram valores muito elevados para as massas molares médias. Esses resultados sugerem a influência pouco expressiva do efeito gel, o que é surpreendente. Sabe-se que o efeito gel nas reações de MMA é muito relevante para a correta descrição de reações de polimerização em massa e em suspensão. (CHIU *et al.*, 1983). Esse aspecto de polimerização em miniemulsão ainda não foi explorado com profundidade. É possível que os pequenos diâmetros e a presença do co-estabilizante exerçam influência importante sobre a etapa de terminação e o efeito gel. Por exemplo, o radical capturado pela partícula é sempre curto, de maneira que a mobilidade dessa cadeia curta seja subestimada pelas correlações desenvolvidas para sistemas homogêneos e em suspensão.

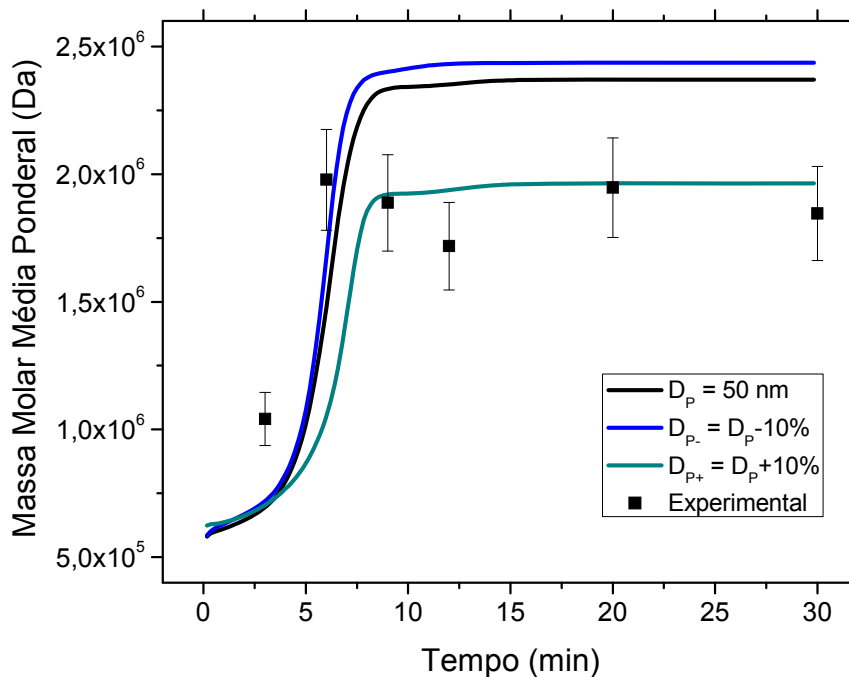
Com base nos resultados apresentados acima, a abordagem Zero-Um será utilizada como modelo padrão para validação. Caso sejam observadas discordâncias entre os resultados de simulação e os dados experimentais, as demais abordagens serão também avaliadas.



**Figura 7.3.10:** Validação do modelo baseado na abordagem Zero-Um para os resultados de conversão. (Receita – Teste 1)

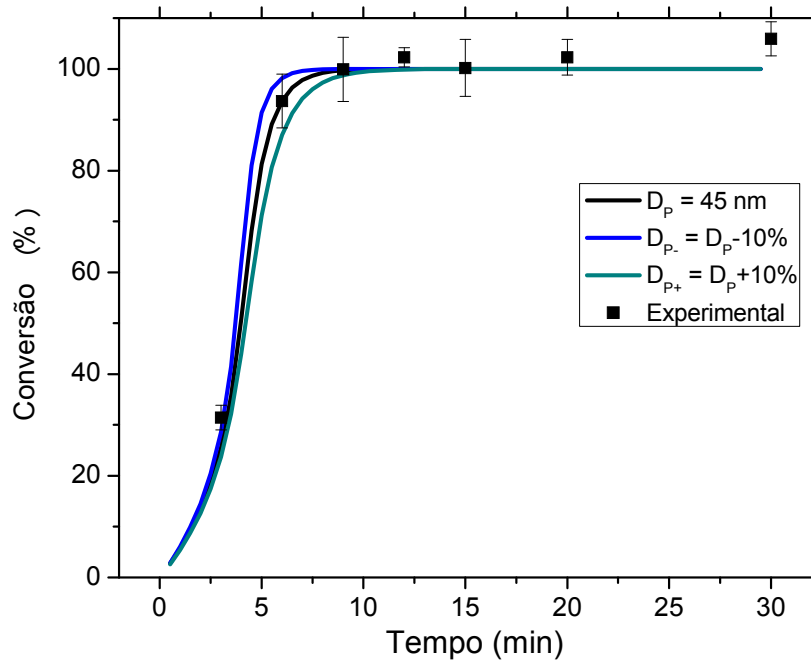


**Figura 7.3.11:** Validação do modelo baseado na abordagem Zero-Um para os resultados de massa molar média numérica. (Receita – Teste 1)

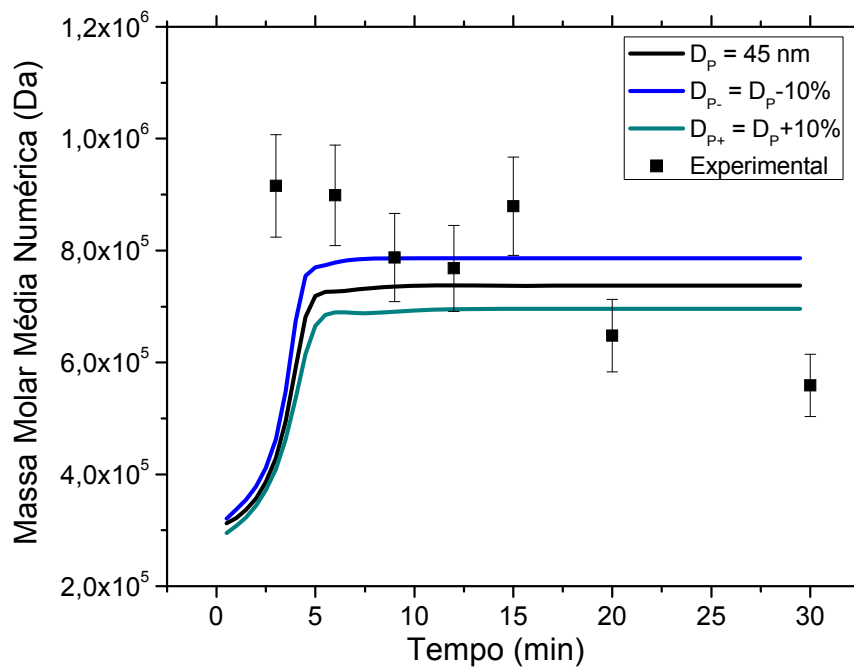


**Figura 7.3.12:** Validação do modelo baseado na abordagem Zero-Um para os resultados de massa molar média ponderal. (Receita – Teste 1)

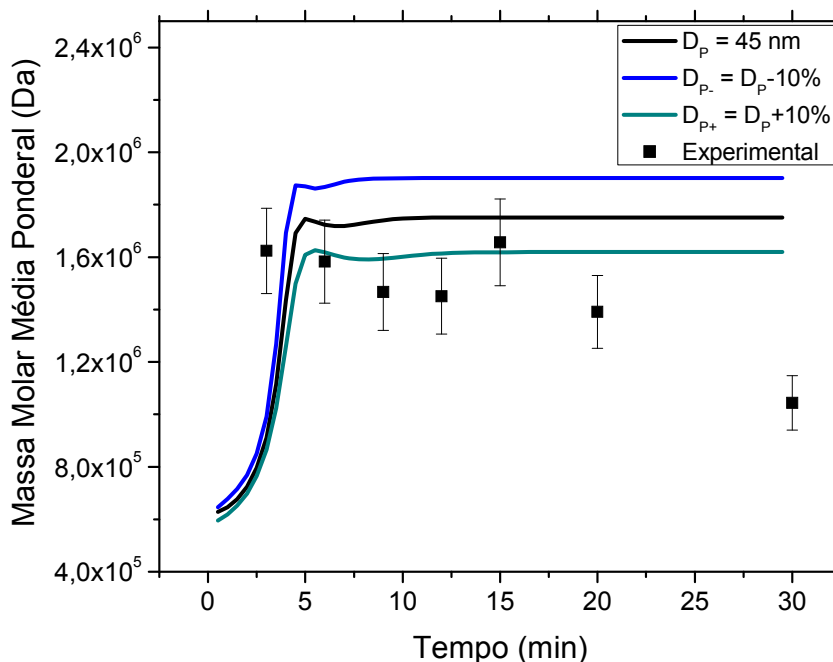
O Teste 1, apesar de apresentar fração orgânica igual à do Teste 4 (30% m/m), apresentou menor porcentagem de iniciador (0,5% m/m em relação à massa da fase orgânica) e menor diâmetro médio (50 nm) (devido ao emprego de maior concentração de surfactante). Dessa forma, os Testes 1 e 4 apresentam características muito distintas um do outro, importante fator para essa validação de modelo. Os resultados de simulação obtidos com o emprego do modelo baseado na abordagem Zero-Um para conversão e massa molar média numérica apresentaram boa concordância com os resultados experimentais. Entretanto, os resultados de simulação obtidos para a massa molar média ponderal foram um pouco superiores aos valores obtidos experimentalmente, inclusive superiores ao erro de 10% embutido para as análises de massa molar. Contudo, o comportamento do sistema pode ser considerado apropriado e as previsões do modelo podem ser consideradas boas.



**Figura 7.3.13:** Validação do modelo baseado na abordagem Zero-Um para os resultados de conversão. (Receita – Teste 2)

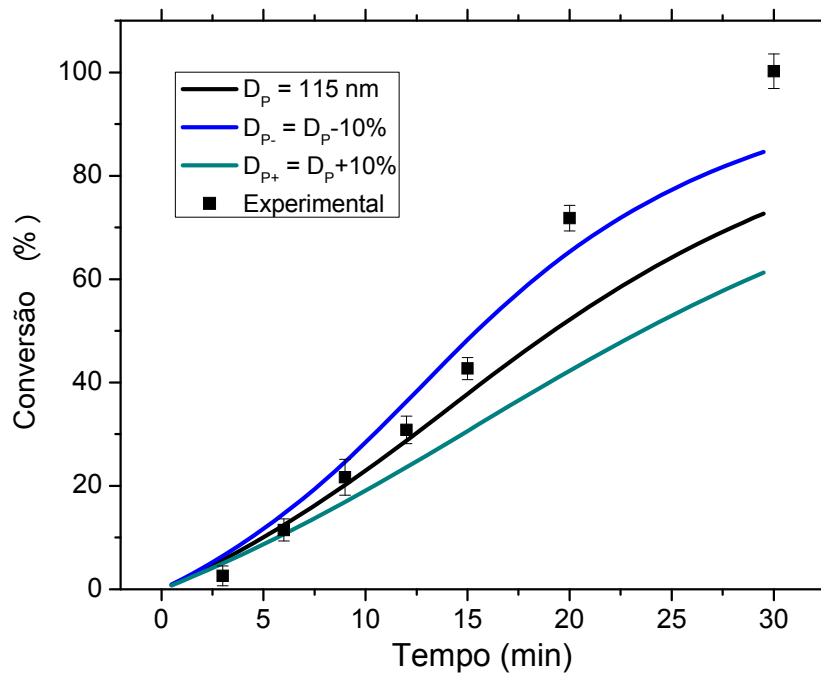


**Figura 7.3.14:** Validação do modelo baseado na abordagem Zero-Um para os resultados de massa molar média numérica. (Receita – Teste 2)

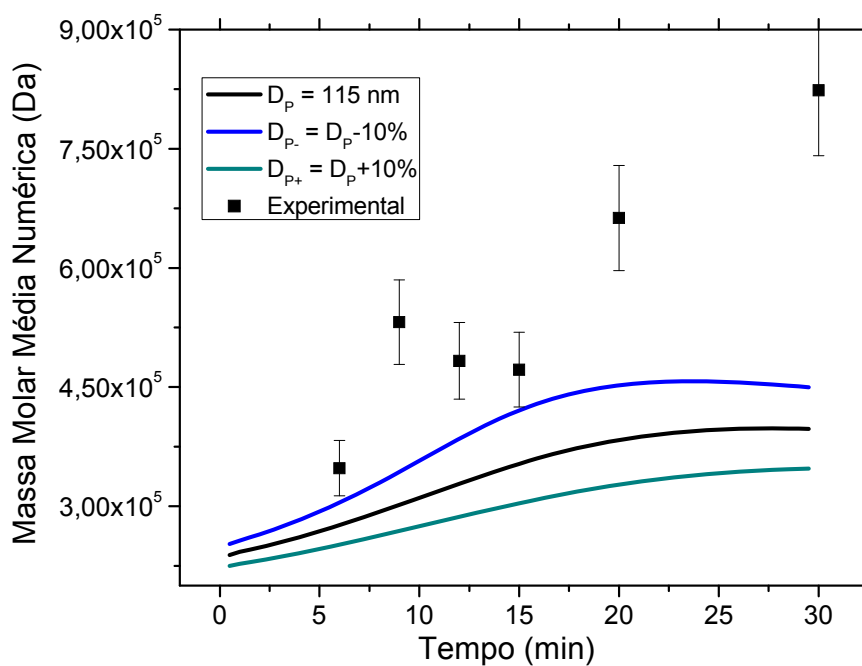


**Figura 7.3.15:** Validação do modelo baseado na abordagem Zero-Um para os resultados de massa molar média ponderal. (Receita – Teste 2)

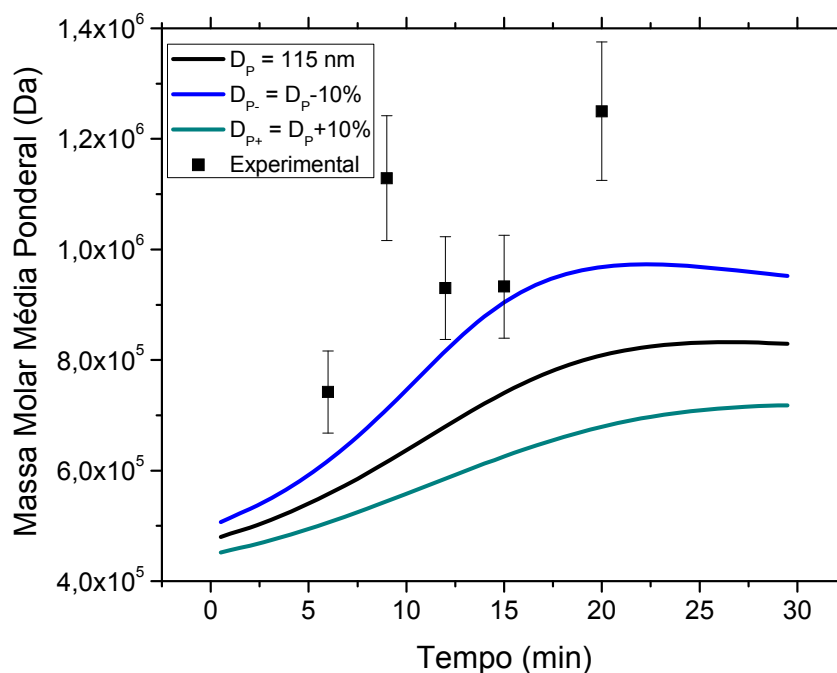
No Teste 2 a fração orgânica foi diminuída para 20% da massa total e a concentração de iniciador foi aumentada para 1% (m/m) em relação à massa orgânica. Nesse experimento foi obtido diâmetro médio de 50 nm, tamanho semelhante ao obtido no Teste 1. Os resultados de simulação uma vez mais concordaram com os resultados experimentais para a conversão e massa molar média numérica, embora a massa molar média ponderal calculada tenha apresentado resultados ligeiramente superiores aos experimentais, de forma similar à obtida para o Teste 1. No entanto, como no caso anterior, o desempenho do modelo pode ser considerado adequado.



**Figura 7.3.16:** Validação do modelo baseado na abordagem Zero-Um para os resultados de conversão. (Receita – Teste 3)



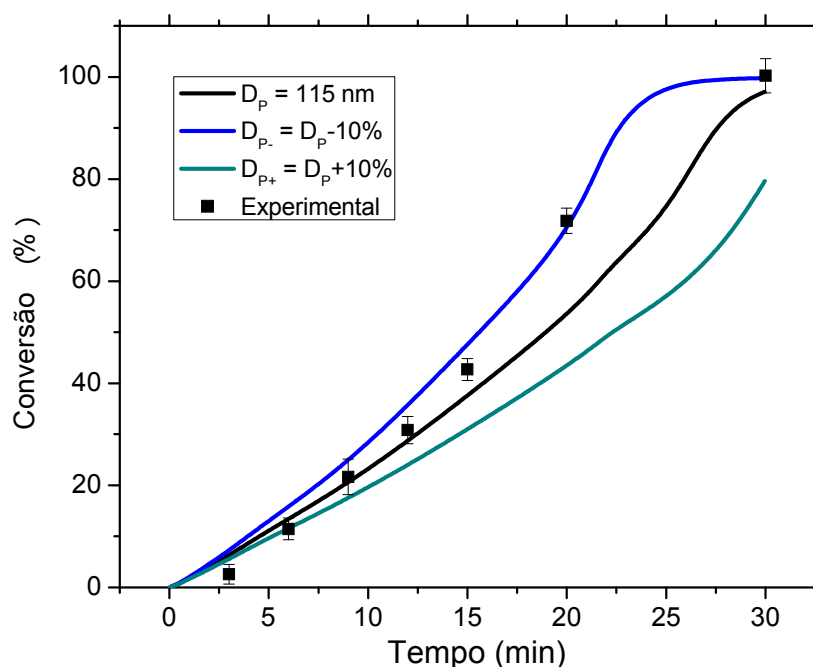
**Figura 7.3.17:** Validação do modelo baseado na abordagem Zero-Um para os resultados de massa molar média numérica. (Receita – Teste 3)



**Figura 7.3.18:** Validação do modelo baseado na abordagem Zero-Um para os resultados de massa molar média ponderal. (Receita – Teste 3)

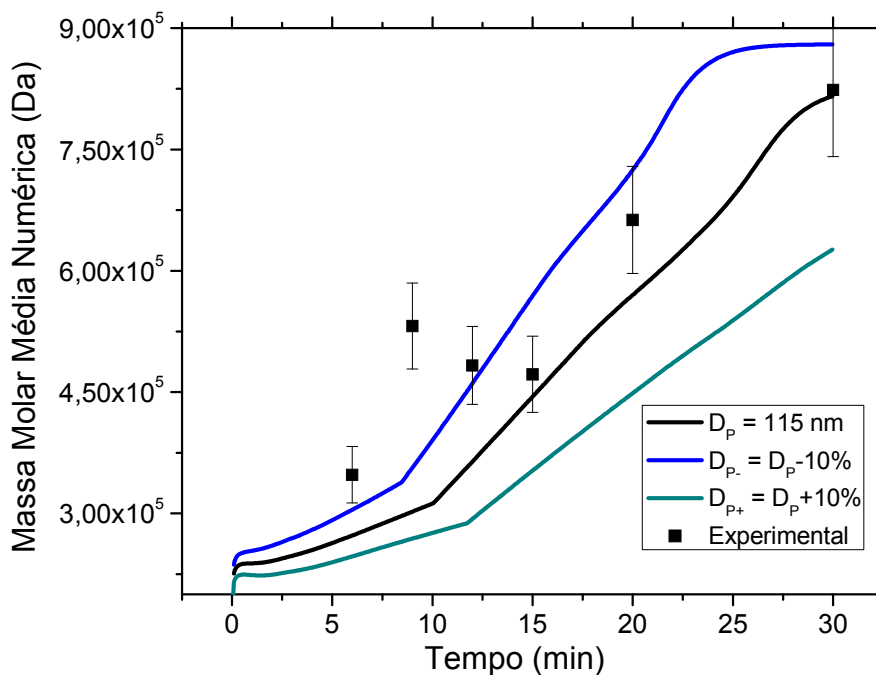
No Teste 3 foi empregada uma fração orgânica maior (40% m/m) e uma menor concentração de surfactante (1%), quando comparada aos testes anteriores; conseqüentemente, o diâmetro médio das partículas obtidas no experimento foi maior. É muito importante relatar que os resultados de simulação obtidos com o modelo baseado na abordagem cinética Zero-Um ficaram sempre abaixo dos observados experimentalmente. Esse teste foi interessante, pois mostra que, para diâmetros de partículas maiores, o comportamento cinético tende a se aproximar mais do mecanismo Pseudo-Bulk, como discutido na seção anterior (JUNG *et. al.*, 2011; COSTA *et al.*, 2013). Por isso, as Figuras 7.3.19 a 7.3.21 apresentam resultados de simulação obtidos com o modelo matemático baseado na abordagem cinética Zero-Um com efeito gel. Observa-se que os dados de simulação apresentam correlação muito melhor com os resultados experimentais, com exceção da massa molar média ponderal. Estudos sobre a transição entre as abordagens cinéticas Zero-Um e Pseudo-Bulk foram realizados para polimerização em macroemulsão por COEN *et. al.* (2004) e JUNG *et. al.* (2011). Nesses trabalhos COEN *et. al.* (2004) e JUNG *et. al.* (2011) estudaram diâmetros de partícula limites que marcariam a transição entre esses dois mecanismos. JUNG *et. al.* (2011) afirmam que o diâmetro limite (“*cross-over*”, segundo a nomenclatura proposta no artigo) estava na faixa de 100 a 120 nm e 30 a 50 nm para o estireno e acrilato de butila,

respectivamente. Aparentemente, a faixa reportada para o estireno é similar a observada nesse trabalho para o metacrilato de metila. Entretanto, os autores deixam bem claro que, à medida que a partícula aumenta, o mecanismo Pseudo-Bulk torna-se preponderante, como também observado no presente trabalho. Outros fatores, como a limitação difusional, foram considerados nos estudos de COEN *et. al.* (2004) e JUNG *et. al.* (2011a,b), que reforçam o uso da abordagem Zero-Um com efeito gel, em que o comportamento cinético passa a ser similar ao do modelo baseado na abordagem Pseudo-Bulk com o aumento da restrição de movimentos dos radicais. COSTA *et al.* (2013) estudaram o efeito da compartimentalização para o sistema de polimerização em miniemulsão empregando iniciador solúvel na fase orgânica. Os autores observaram que para elevados valores de diâmetro médio de partículas, cada partícula funcionava como um nanoreator e a cinética dentro da partícula é semelhante à polimerização em massa. Para a polimerização do MMA, os autores relataram que o diâmetro médio de partículas limite, no qual a cinética não apresenta mais compartimentalização, apresentando apenas características de polimerização em massa, foi de 400 nm.

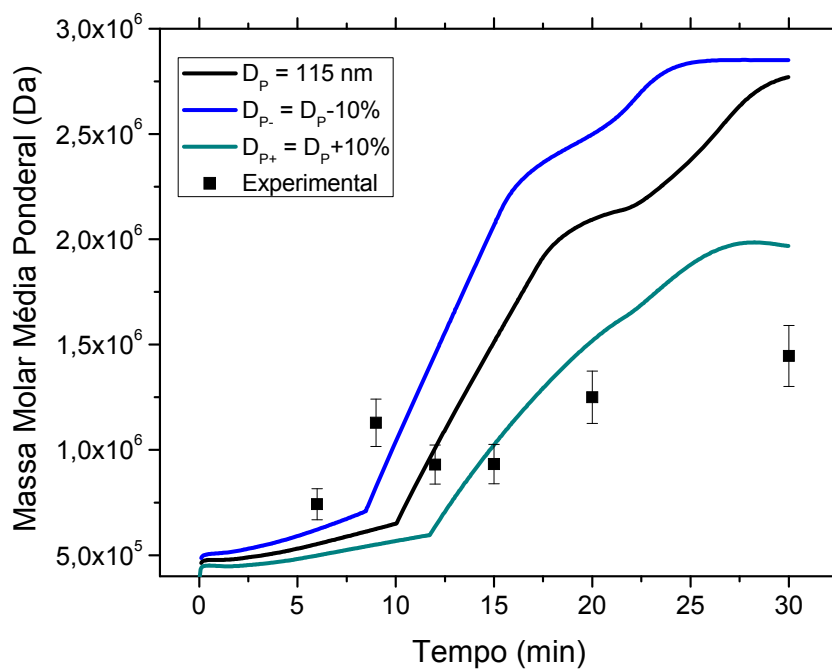


**Figura 7.3.19:** Validação do modelo baseado na abordagem Zero-Um com efeito gel para os resultados de conversão. (Receita – Teste 3)

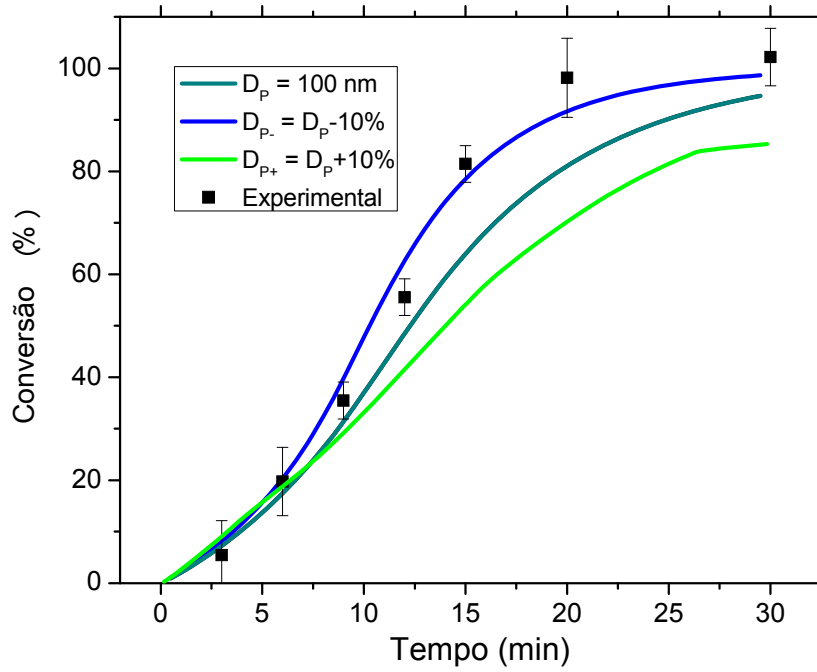




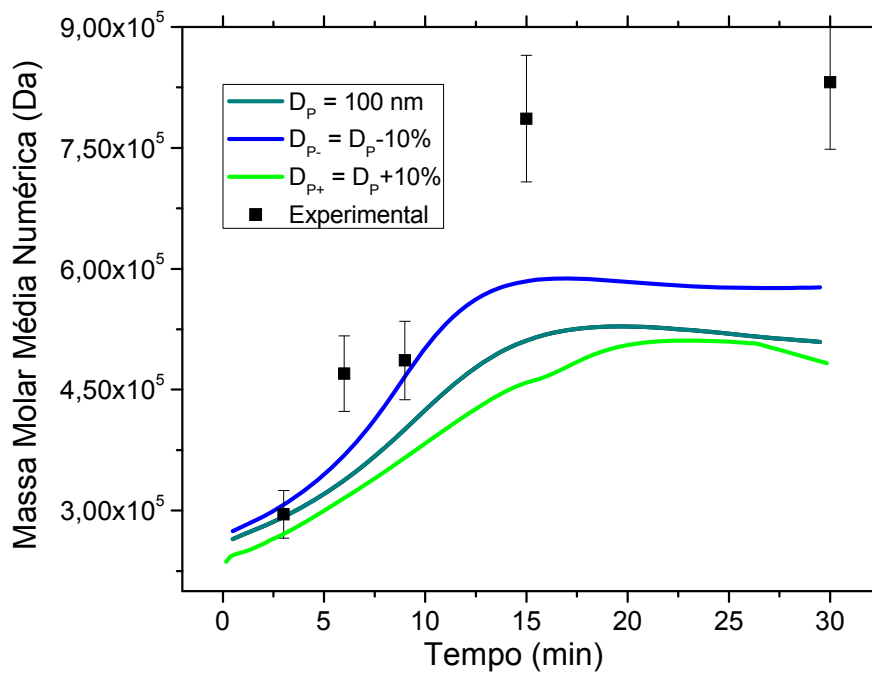
**Figura 7.3.20:** Validação do modelo baseado na abordagem Zero-Um com efeito gel para os resultados de massa molar média numérica. (Receita – Teste 3)



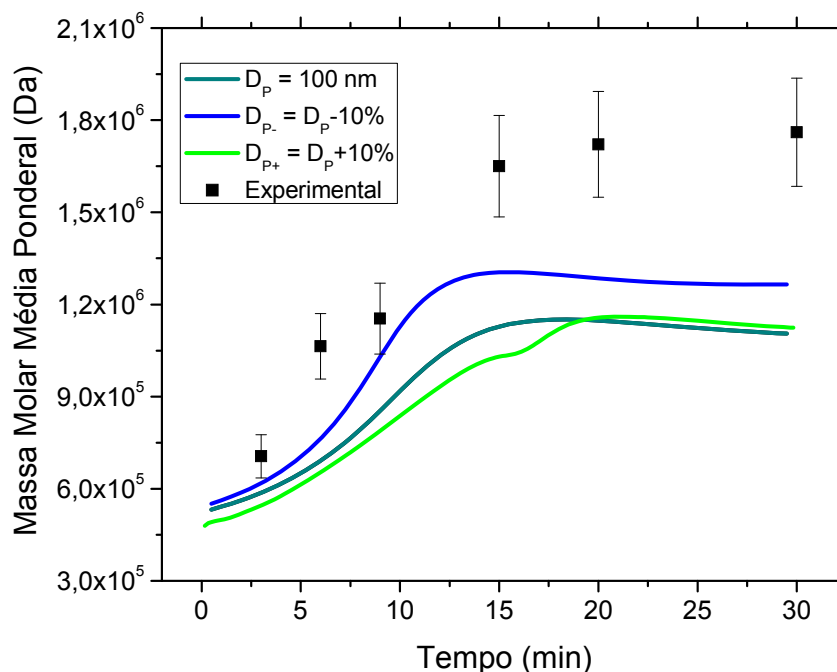
**Figura 7.3.21:** Validação do modelo baseado na abordagem Zero-Um com efeito gel para os resultados de massa molar média ponderal. (Receita – Teste 3)



**Figura 7.3.22:** Validação do modelo baseado na abordagem Zero-Um para os resultados de conversão. (Receita – Teste 5)

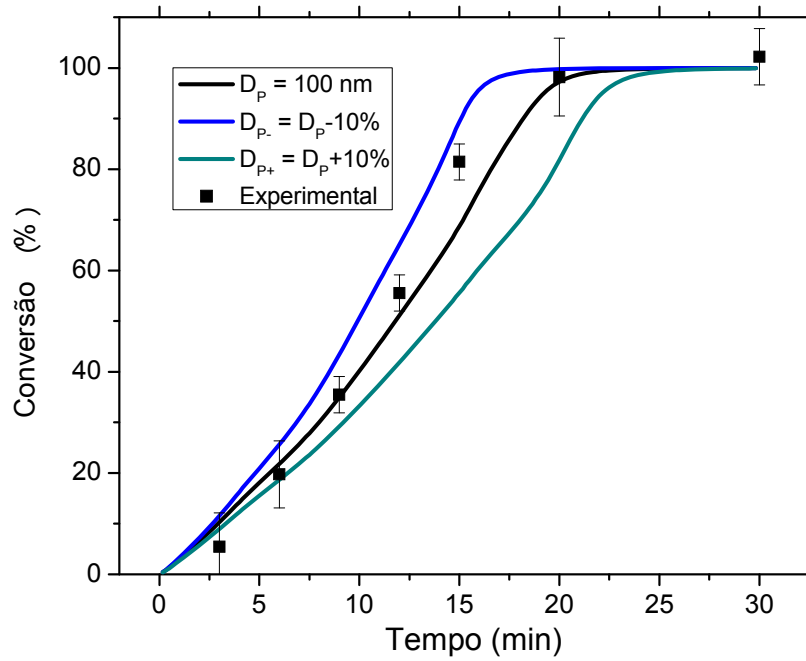


**Figura 7.3.23:** Validação do modelo baseado na abordagem Zero-Um para os resultados de massa molar média numérica. (Receita – Teste 5)

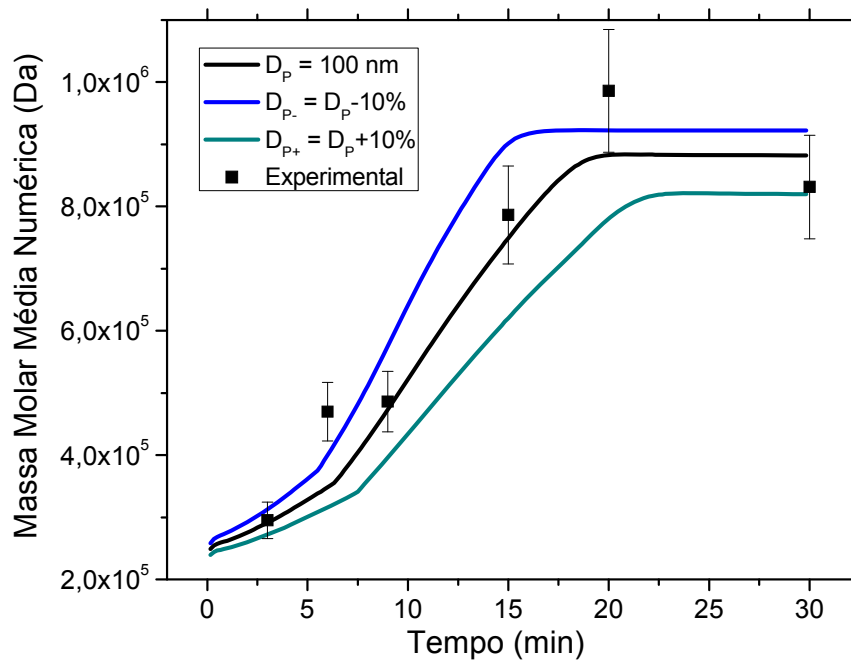


**Figura 7.3.24:** Validação do modelo baseado na abordagem Zero-Um para os resultados de massa molar média ponderal. (Receita – Teste 5)

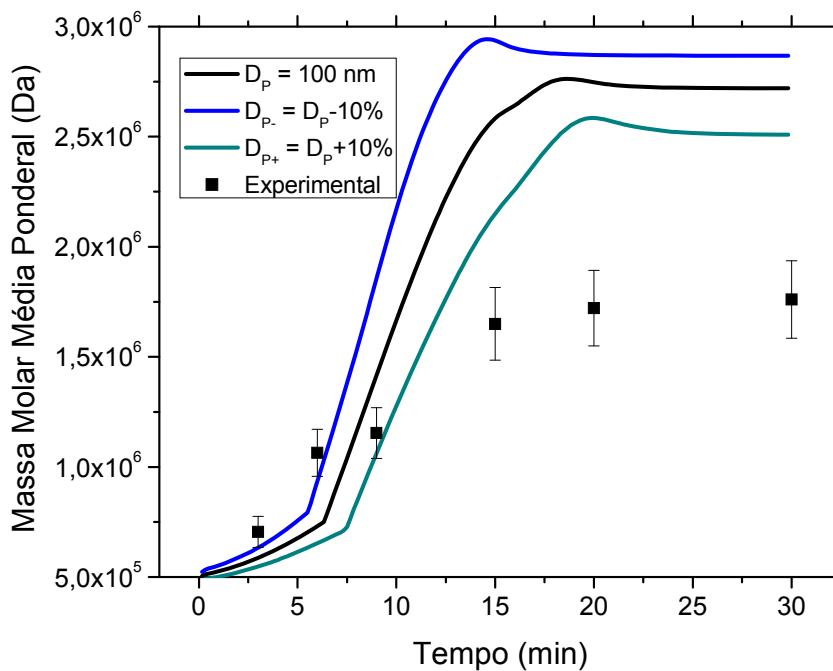
No Teste 5 foram empregadas condições de preparo similares as empregadas no Teste 3, com mudança da concentração de surfactante de 1 para 2%. Essa diferença de formulação promoveu uma diminuição no tamanho de partícula para 100 nm, como já poderia ser esperado. A comparação dos resultados de simulação com os dados experimentais apresentam comportamento semelhante ao observado no Teste 3, em que as massas molares médias calculadas foram inferiores aos valores experimentais. Esse resultado indica uma vez mais que o tamanho de 100 nm encontra-se acima do valor de diâmetro limite proposto por COEN et. al. (2004) e JUNG et. al. (2011), apresentando dessa forma comportamento predominante do mecanismo cinético Pseudo-Bulk. Dessa forma, também foi empregado o modelo matemático baseado na abordagem cinética Zero-Um com efeito gel (Figuras 7.3.25-7.3.27). Observa-se nesse caso que os resultados de simulação apresentaram ajuste muito melhor com os dados experimentais, com exceção da massa molar média ponderal, da mesma forma como observado com o Teste 3.



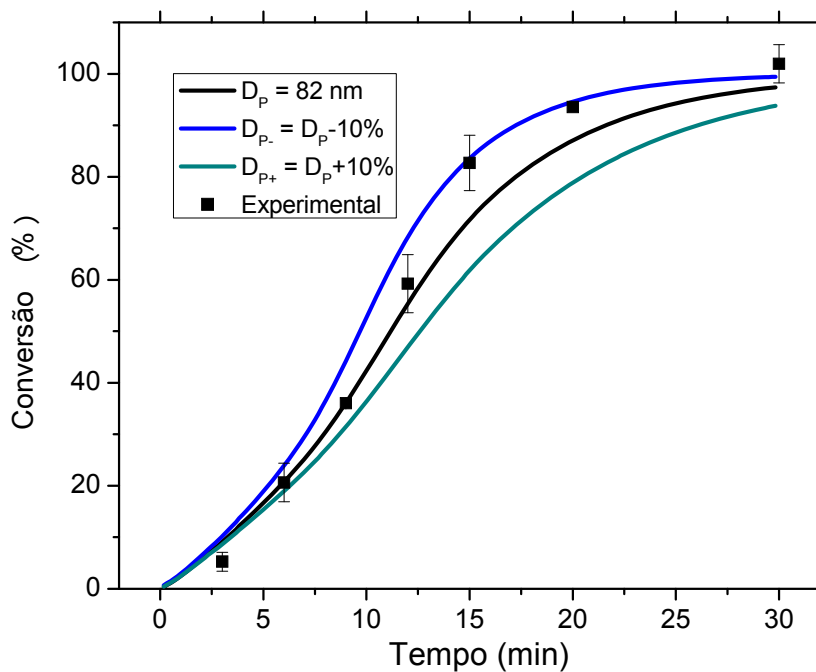
**Figura 7.3.25:** Validação do modelo baseado na abordagem Zero-Um com efeito gel para os resultados de conversão. (Receita – Teste 5)



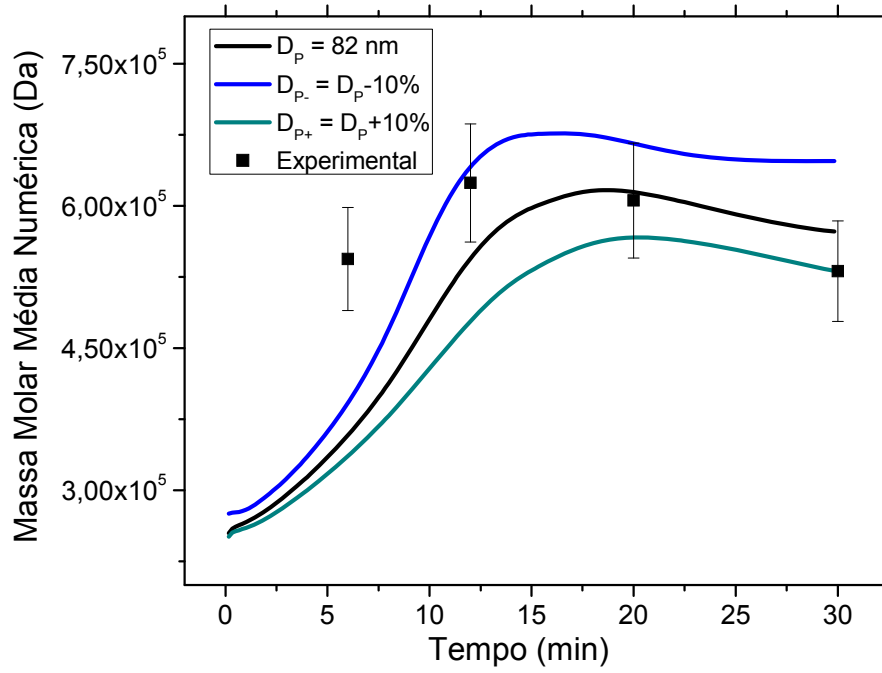
**Figura 7.3.26:** Validação do modelo baseado na abordagem Zero-Um com efeito gel para os resultados de massa molar média numérica. (Receita – Teste 5)



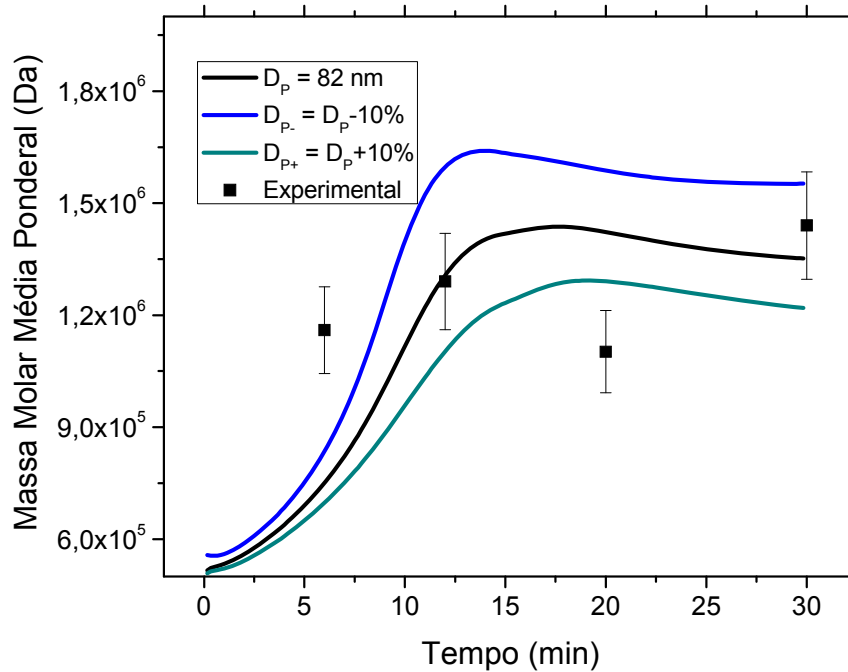
**Figura 7.3.27:** Validação do modelo baseado na abordagem Zero-Um com efeito gel para os resultados de massa molar média ponderal. (Receita – Teste 5)



**Figura 7.3.28:** Validação do modelo baseado na abordagem Zero-Um para os resultados de conversão. (Receita – Teste 6)



**Figura 7.3.29:** Validação do modelo baseado na abordagem Zero-Um para os resultados de massa molar média numérica. (Receita – Teste 6)



**Figura 7.3.30:** Validação do modelo baseado na abordagem Zero-Um para os resultados de massa molar média ponderal. (Receita – Teste 6)

No Teste 6 foram empregados 20% de fração orgânica e 2% (m/m em relação a massa da fração orgânica) de surfactante. Esse teste foi semelhante ao Teste 2, porém com menor quantidade de surfactante, resultando conseqüentemente em partículas com maior diâmetro médio. O diâmetro médio encontrado para as partículas foi de 82 nm. Os resultados de simulação obtidos com o modelo baseado na abordagem Zero-Um apresentou boa concordância para a conversão e para as massas molares médias. É importante observar que o comportamento obtido é característico da cinética Zero-Um, apesar do tamanho ser próximo de 100 nm. Isso indica que o diâmetro de cross-over para o sistema estudado está na faixa de 80 a 100 nm, intermediário aos valores observados para o acrilato de butila e o estireno.

### 7.3.2 Validação do Modelo Não-Isotérmico

As condições reacionais empregadas nos testes reportados nessa seção são apresentadas na Tabela 7.3.

**Tabela 7.3:** Condições reacionais empregadas nas reações não isotérmicas.

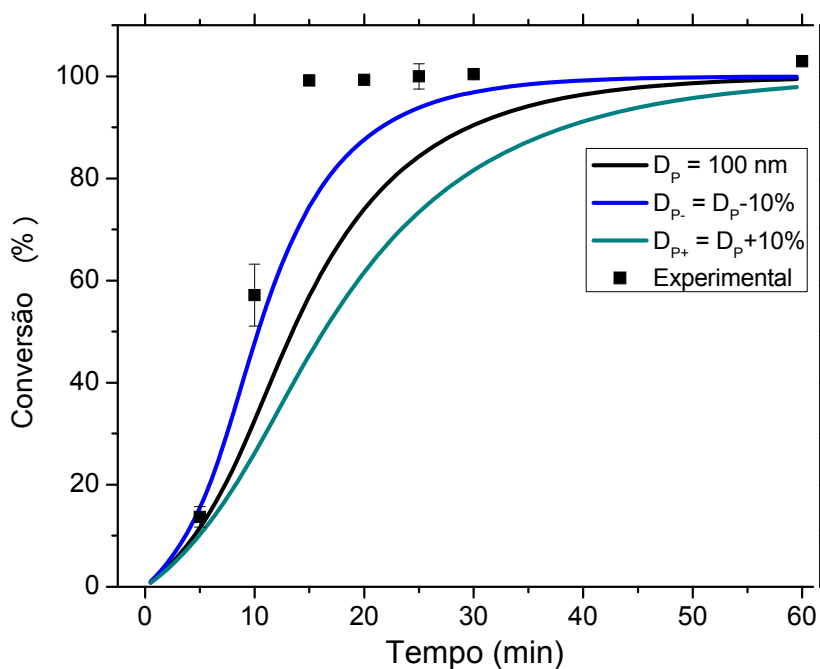
	<i>Fração da Fase Orgânica (%)***</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Concentração de Surfactante na fase aquosa (%)****</i>
<b>Teste 1</b>	30	70	1
<b>Teste 3</b>	40	70	1
<b>Teste 4</b>	40	70	5
<b>Teste 5</b>	20	70	5
<b>Teste 6</b>	20	70	1
<b>Teste 7</b>	30	70	5
<b>Ponto Central*</b>	30	70	2,5

\*Ponto Central em duplicata. \*\*Todas as reações apresentaram 0,5% de iniciador e 3% de HD (m/m) em relação a massa da fase orgânica. \*\*\*Porcentagem da fração mássica em relação à massa total do meio reacional. \*\*\*\* Porcentagem da fração mássica em relação à massa da fase orgânica.

De forma similar à efetuada para a análise dos resultados das reações isotérmicas, foi empregada a faixa de erro para 95% de confiança para os resultados de conversão, empregando os valores de réplicas e da dupla análise conduzida para cada ponto de amostragem. Para os resultados de massa molar média foi empregada a faixa de erro de  $\pm 10\%$ , em conformidade com o estudo independente das análises de GPC. Também serão apresentados resultados de simulação para o diâmetro médio 10% menor

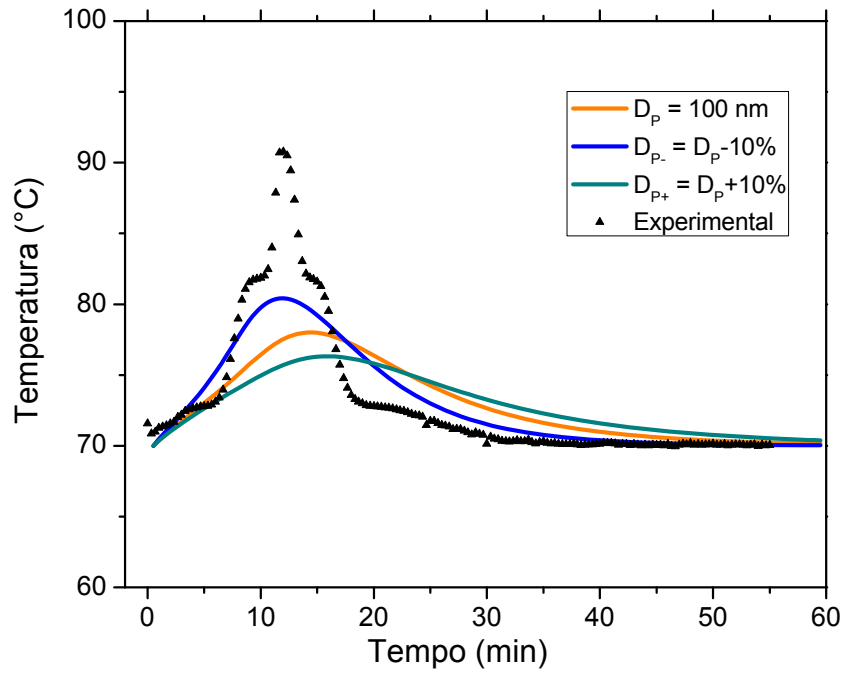
que o obtido experimentalmente por análise de dispersão de luz, para permitir a análise gráfica de sensibilidade ao tamanho de partícula.

O teste que representa o Ponto Central, apresentado na Tabela 3, resultou em diâmetro médio de partículas igual a 100 nm. Analisando as Figuras 7.3.31 e 7.3.32, é possível afirmar que, de forma similar à que foi observada nos testes isotérmicos, também ficou claro que a cinética para a reação com essa faixa de tamanho de partículas apresenta mais influência do mecanismo cinético Pseudo Bulk do que o Zero-Um. Os dados experimentais demonstram que a conversão cresce mais rapidamente que o previsto pelo modelo matemático baseada na abordagem Zero-Um e que a temperatura alcançada experimentalmente é mais elevada que a calculada com esse modelo. Ambos os efeitos podem ser associados ao efeito gel, como comprovam as Figuras 7.3.33 e 7.3.34.

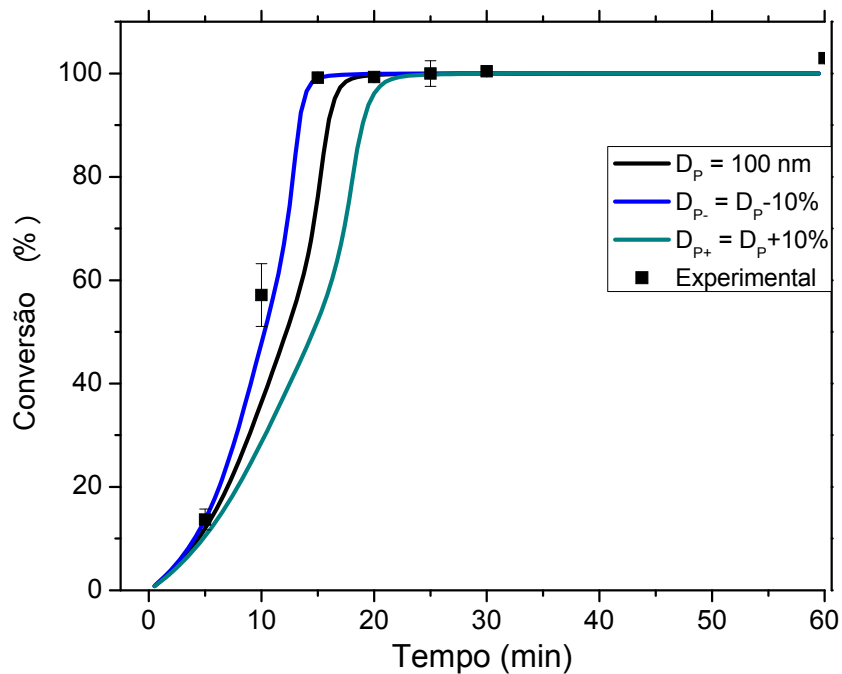


**Figura 7.3.31:** Validação do modelo baseado na abordagem Zero-Um para os resultados de conversão. (Receita – Teste NI Ponto Central)

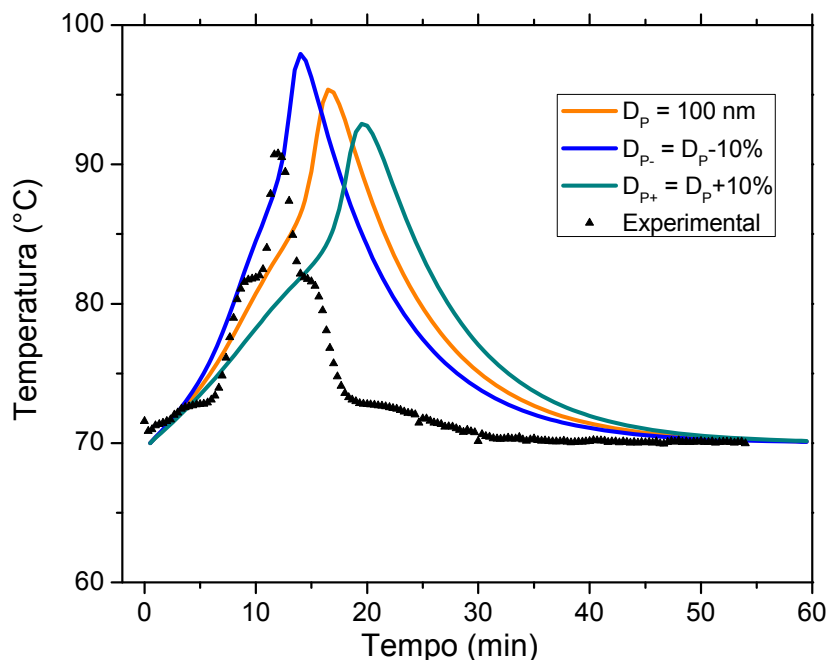




**Figura 7.3.32:** Validação do modelo baseado na abordagem Zero-Um para os resultados de temperatura. (Receita – Teste NI Ponto Central)



**Figura 7.3.33:** Validação do modelo baseado na abordagem Zero-Um com efeito gel para os resultados de conversão. (Receita – Teste NI Ponto Central)

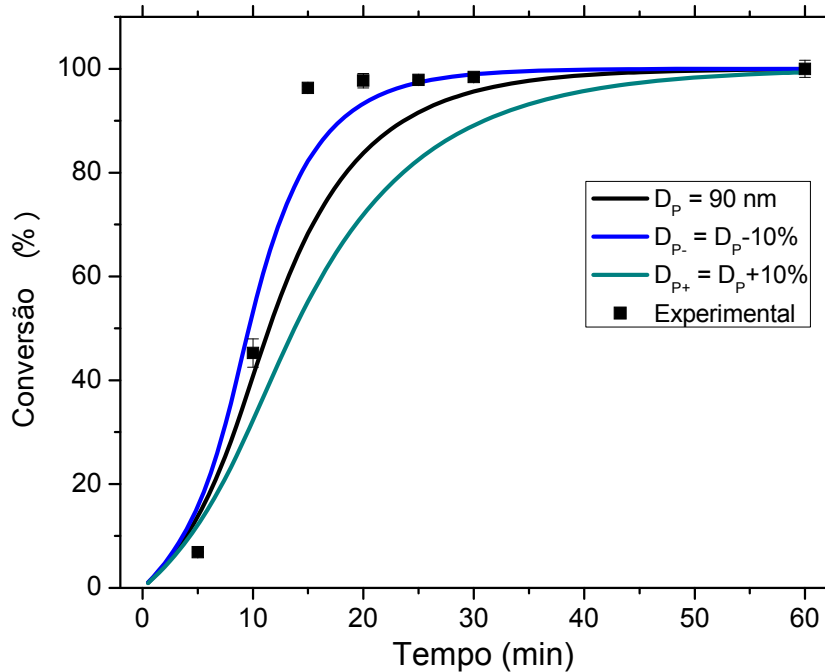


**Figura 7.3.34:** Validação do modelo baseado na abordagem Zero-Um com efeito gel para os resultados de temperatura. (Receita – Teste NI Ponto Central)

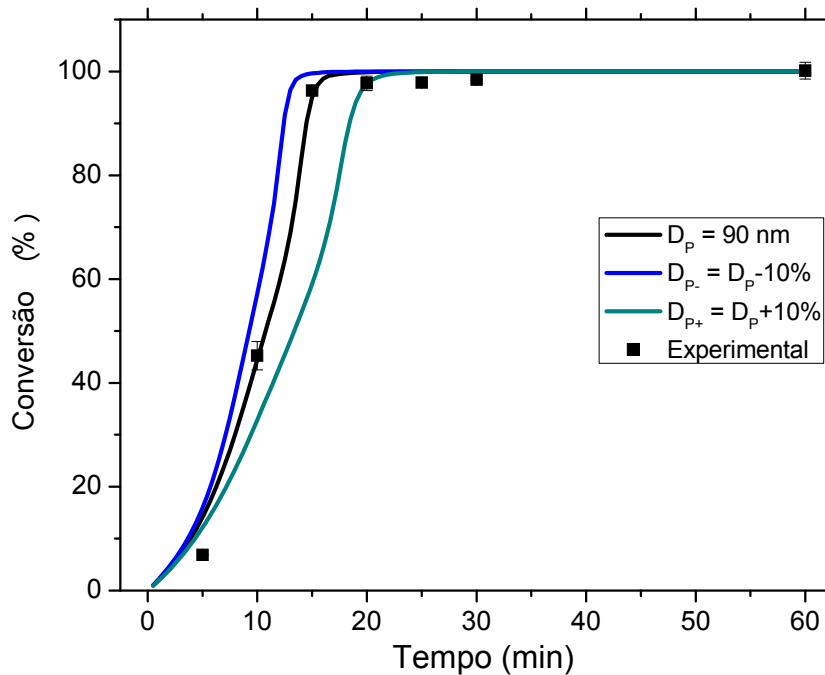
As Figuras 7.3.33 e 7.3.34 apresentam as comparações dos resultados de simulação obtidos com o modelo baseado na abordagem cinética Zero-Um com efeito gel com os resultados experimentais. É possível observar uma concordância muito melhor entre os resultados calculados e experimentais, comprovando que o tamanho de partícula afeta o nível de influência do mecanismo Pseudo Bulk, na forma discutida na seção anterior. Para as reações não isotérmicas, essa diferença pode ser observada com maior intensidade, pois ocorre o fenômeno de auto-aceleração, em que a maior velocidade de reação provoca o aumento da temperatura do meio reacional que, conseqüentemente, acelera a velocidade da reação.

A Figura 7.3.35 apresenta a comparação entre os resultados experimentais e de simulação obtidos com o modelo baseado na abordagem cinética Zero-Um, para o Teste NI 1. Para esse teste não foi possível obter dados de temperatura. Também não foram recolhidas amostras para análise de massa molar média. É possível observar que, para o diâmetro médio de 90 nm, a abordagem Zero-Um não apresenta resultados satisfatórios para conversão, sendo novamente necessário avaliar os resultados experimentais com simulações empregando o modelo baseado na abordagem Zero-Um com efeito gel. Na Figura 7.3.36 é possível observar que os dados experimentais do Teste NI 1 apresentam melhor concordância com os resultados de simulação obtidos com o modelo baseado na

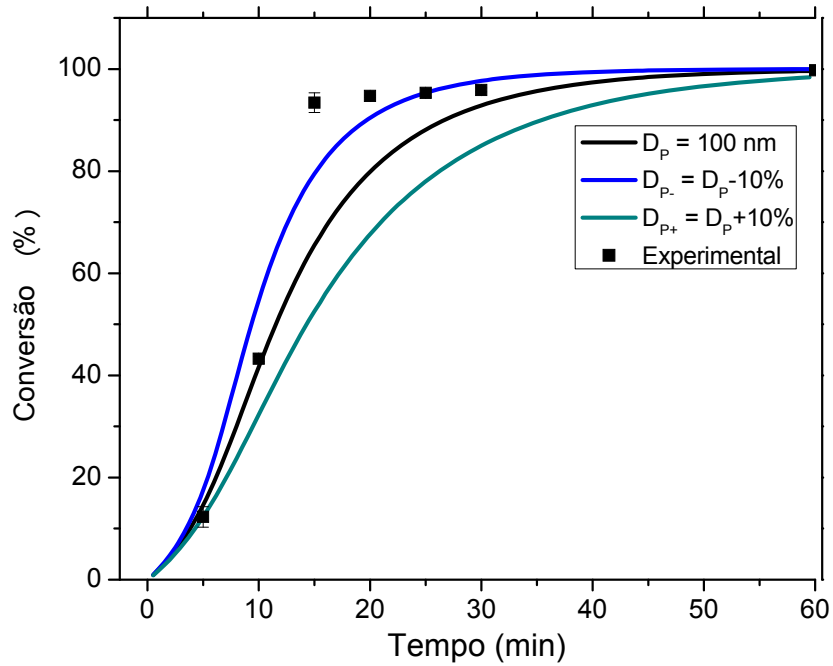
abordagem Zero-Um com efeito gel. Como afirmado anteriormente, não foi empregado o efeito vítreo nos modelos matemáticos analisados, pois a presença do coestabilizante minimiza esse fenômeno.



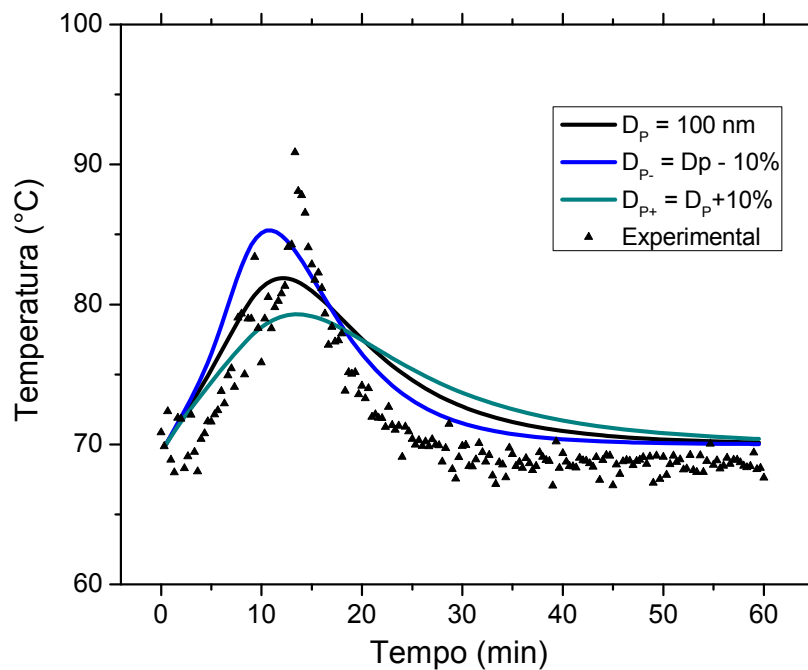
**Figura 7.3.35:** Validação do modelo baseado na abordagem Zero-Um para os resultados de conversão. (Receita – Teste NI 1)



**Figura 7.3.36:** Validação do modelo baseado na abordagem Zero-Um com efeito gel para os resultados de conversão. (Receita – Teste NI 1)

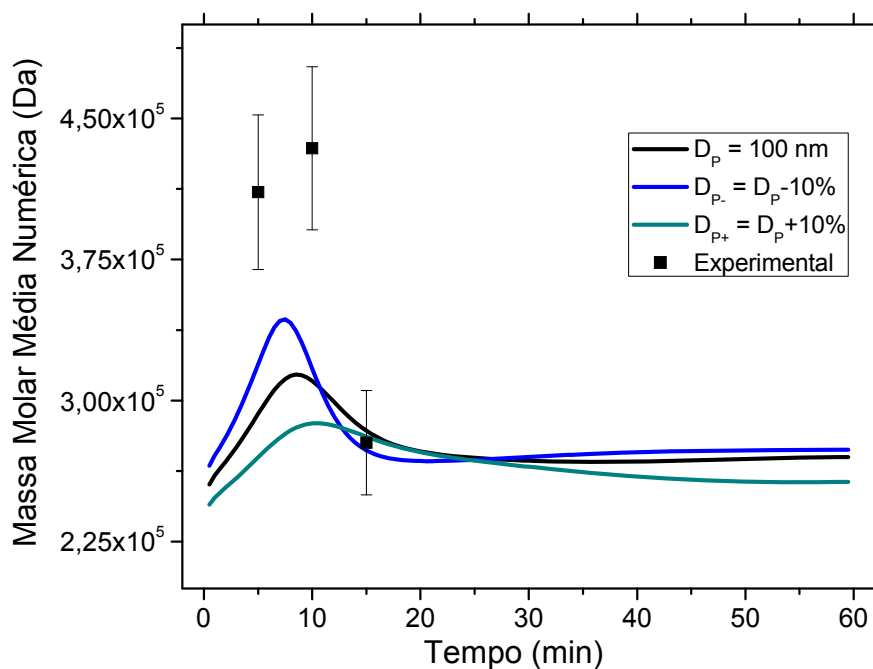


**Figura 7.3.37:** Validação do modelo baseado na abordagem Zero-Um para os resultados de conversão. (Receita – Teste NI 3)

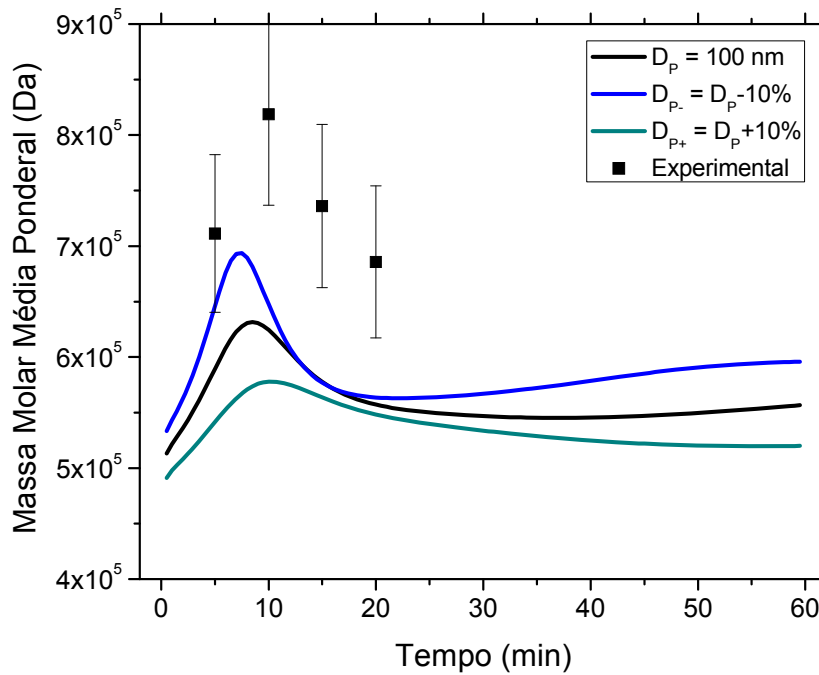


**Figura 7.3.38:** Validação do modelo baseado na abordagem Zero-Um para os resultados de Temperatura. (Receita – Teste NI 3)

As Figuras 7.3.37 a 7.3.40 apresentam as comparações entre os resultados experimentais e de simulação para conversão, temperatura e massas molares médias (ponderal e numérica), como obtidos com o modelo matemático baseado na abordagem Zero-Um para o Teste NI 3. O diâmetro médio para essa reação foi de 100 nm, semelhante ao do Teste NI 1 e ao do Ponto Central. O mesmo comportamento da evolução da conversão foi observado, apresentando mais influência do mecanismo Pseudo Bulk. A temperatura experimental observada foi superior à calculada, resultado justificado pela reação mais lenta prevista pelo modelo Zero-Um. Os resultados de massas molares médias também apresentaram valores superiores aos obtidos por simulação pela mesma razão.



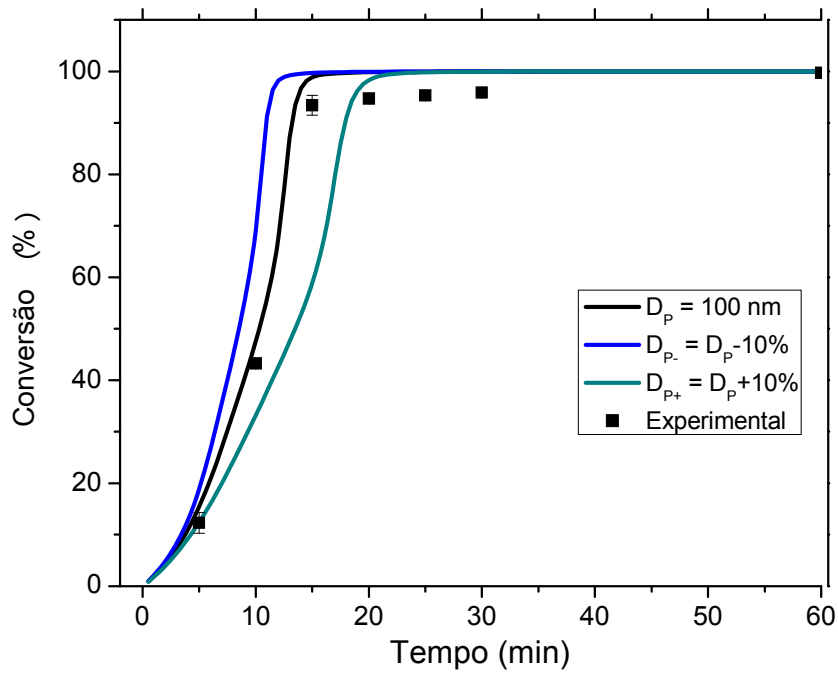
**Figura 7.3.39:** Validação do modelo baseado na abordagem Zero-Um para os resultados de massa molar média numérica. (Receita – Teste NI 3)



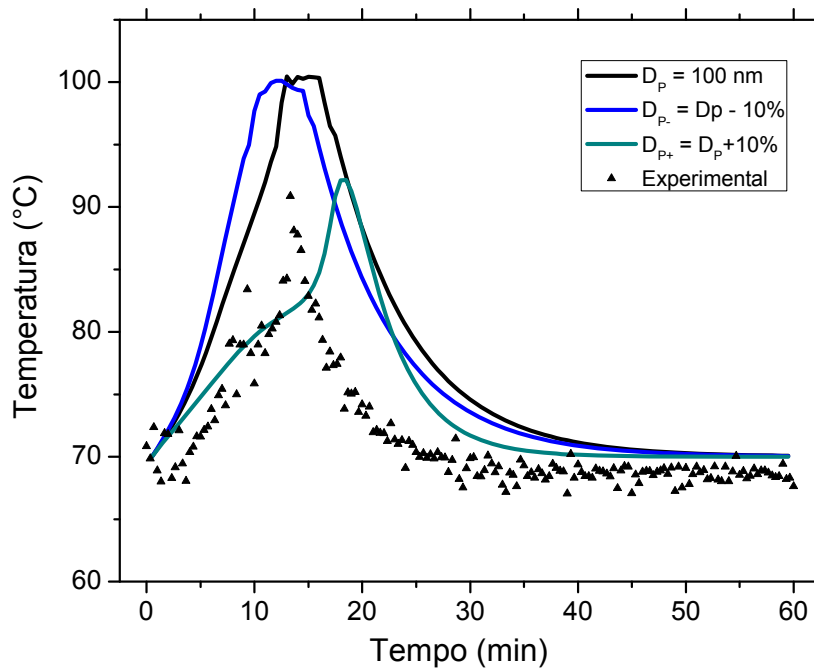
**Figura 7.3.40:** Validação do modelo baseado na abordagem Zero-Um para os resultados de massa molar média ponderal. (Receita – Teste NI 3)

As Figuras 7.3.41 a 7.3.44 apresentam as comparações entre os resultados experimentais e de simulação para conversão, temperatura e massas molares médias (ponderal e numérica), obtidos com o modelo matemático baseado na abordagem Zero-Um com efeito gel para o Teste NI 3. Os resultados experimentais apresentaram concordância muito melhor com as simulações obtidas com o modelo baseado na abordagem Zero-Um com efeito gel, incluindo as massas molares médias. Apenas a temperatura apresentou valores experimentais um pouco inferiores aos de simulação.

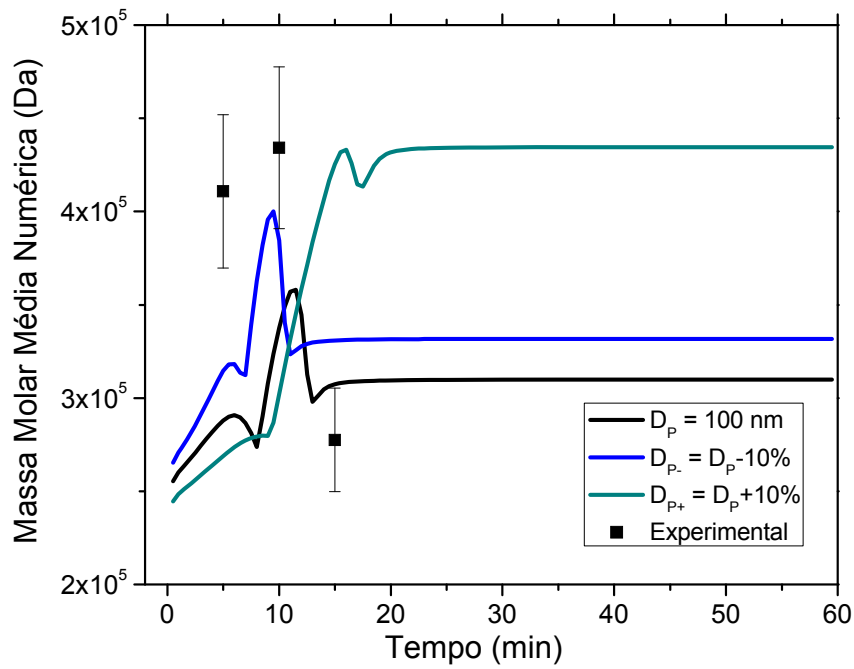
É importante observar que o modelo é capaz de capturar inclusive a dinâmica complexa de massa molar, com a existência de um ponto de máximo ao redor de 10 minutos.



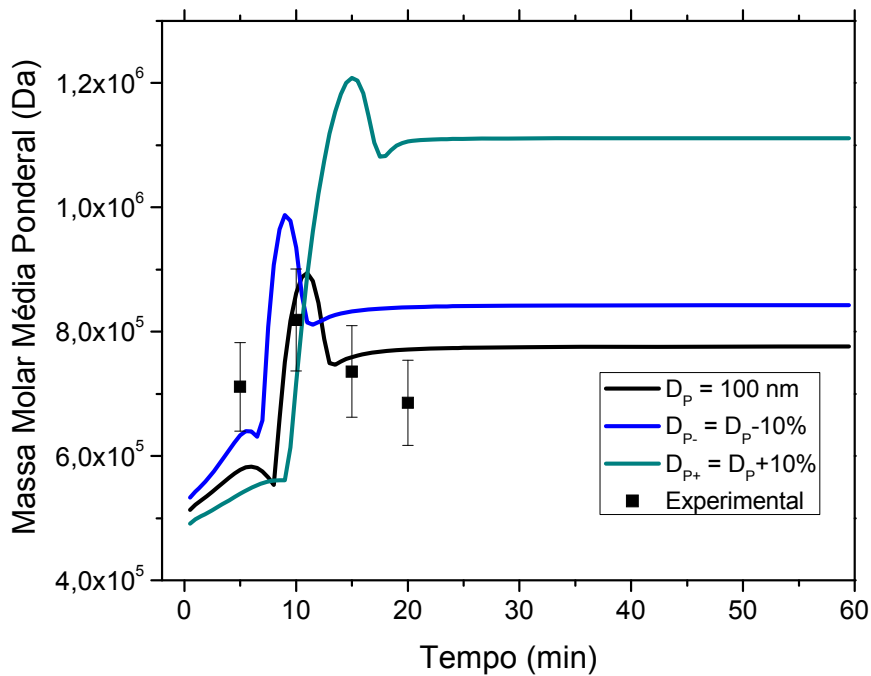
**Figura 7.3.41:** Validação do modelo baseado na abordagem Zero-Um com efeito gel para os resultados de conversão. (Receita – Teste NI 3)



**Figura 7.3.42:** Validação do modelo baseado na abordagem Zero-Um com efeito gel para os resultados de Temperatura. (Receita – Teste NI 3)

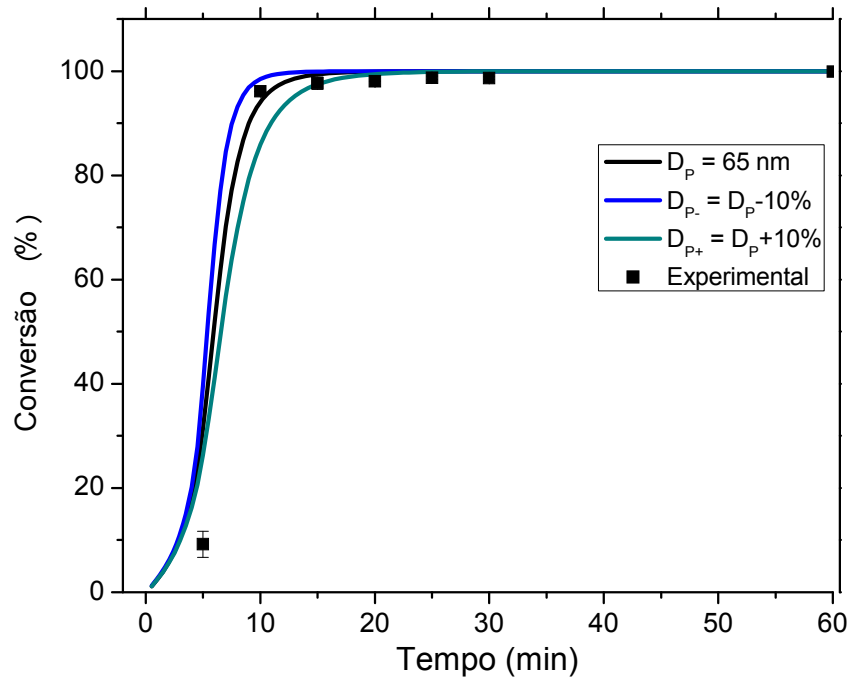


**Figura 7.3.43:** Validação do modelo baseado na abordagem Zero-Um com efeito gel para os resultados de massa molar média numérica. (Receita – Teste NI 3)

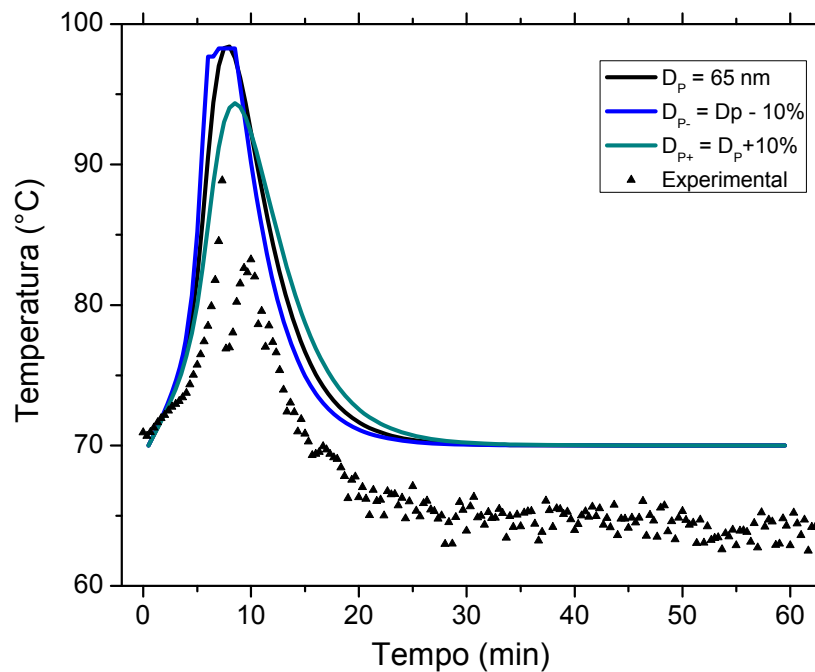


**Figura 7.3.44:** Validação do modelo baseado na abordagem Zero-Um com efeito gel para os resultados de massa molar média ponderal. (Receita – Teste NI 3)





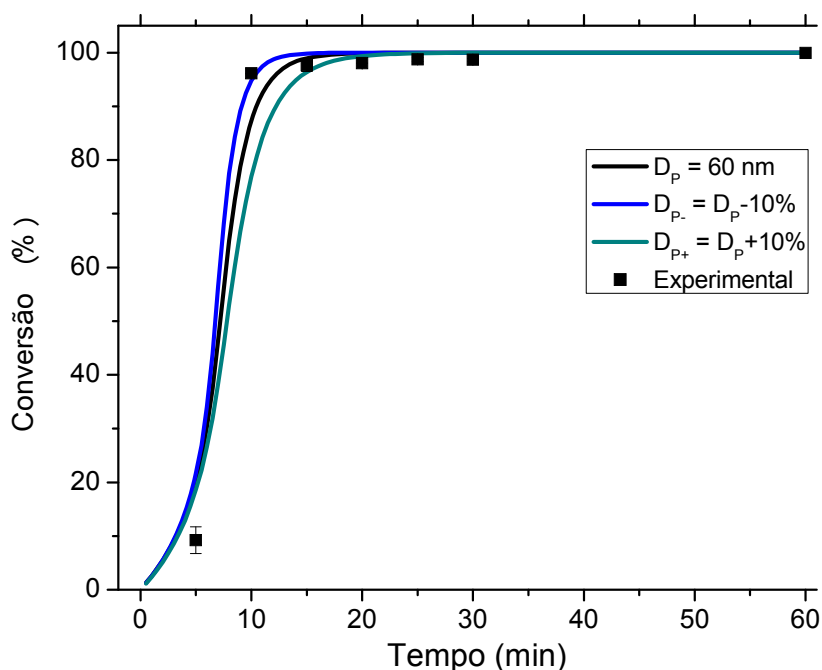
**Figura 7.3.45:** Validação do modelo baseado na abordagem Zero-Um para os resultados de conversão. (Receita – Teste NI 4)



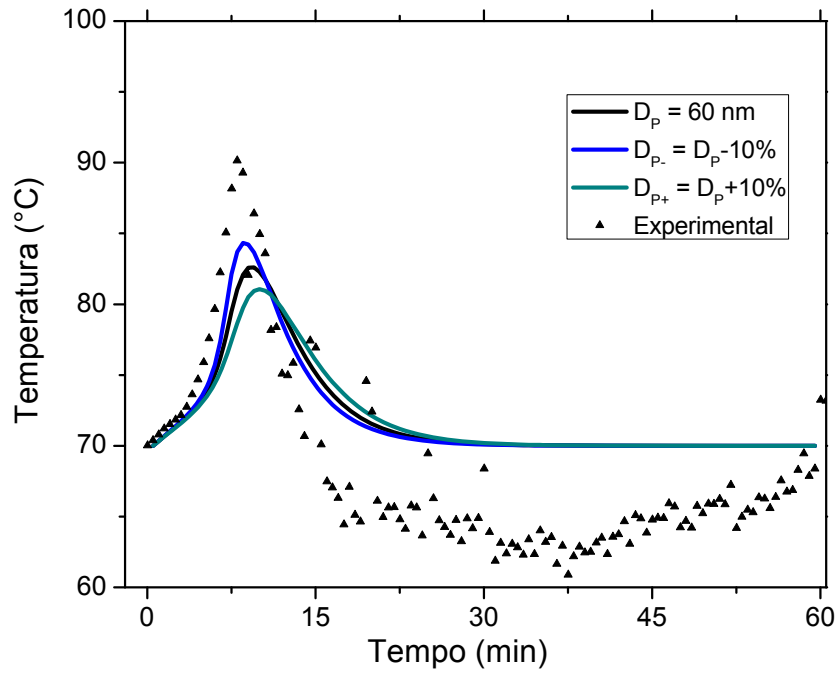
**Figura 7.3.46:** Validação do modelo baseado na abordagem Zero-Um para os resultados de temperatura. (Receita – Teste NI 4)

As Figuras 7.3.45 e 7.3.46 apresentam as comparações entre os resultados experimentais e de simulação para conversão e temperatura, obtidos com o modelo matemático baseado na abordagem Zero-Um. O diâmetro médio para essa reação foi de 65 nm. Observa-se uma vez melhor concordância entre os resultados experimentais e de simulação, demonstrando que para essa faixa de tamanho de partícula o modelo baseado na abordagem cinética Zero-Um apresenta maior influência.

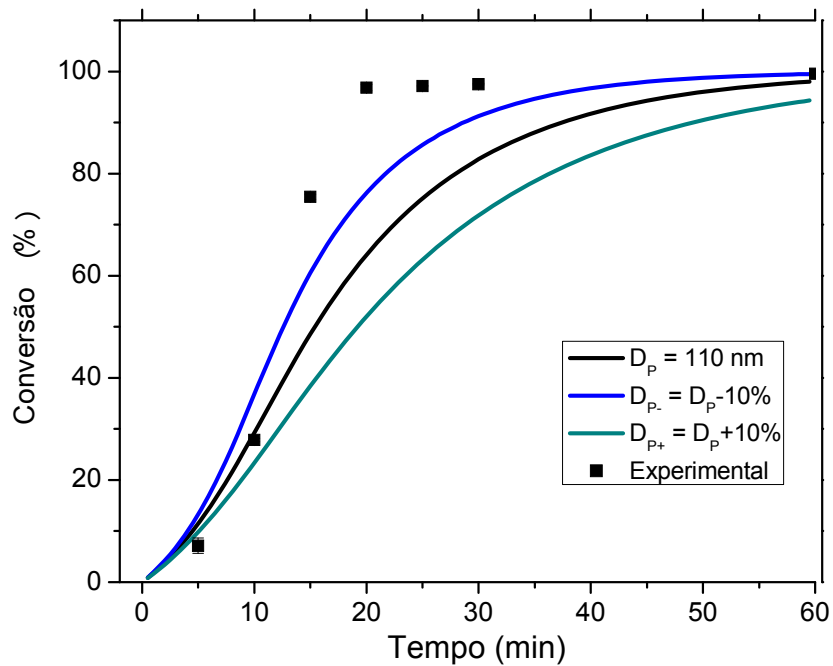
As Figuras 7.3.47 e 7.3.48 apresentam as comparações entre os resultados experimentais e de simulação para conversão e temperatura, obtidos com o modelo matemático baseado na abordagem Zero-Um. O diâmetro médio para essa reação foi de 60 nm, tamanho semelhante ao do Teste NI 4, apresentado anteriormente. Também foi observada boa concordância entre os resultados experimentais e de simulação. Portanto, as reações não isotérmicas parecem respeitar os mesmos limites de cross-over já reportados anteriormente para o MMA, na faixa de 80 a 100 nm.



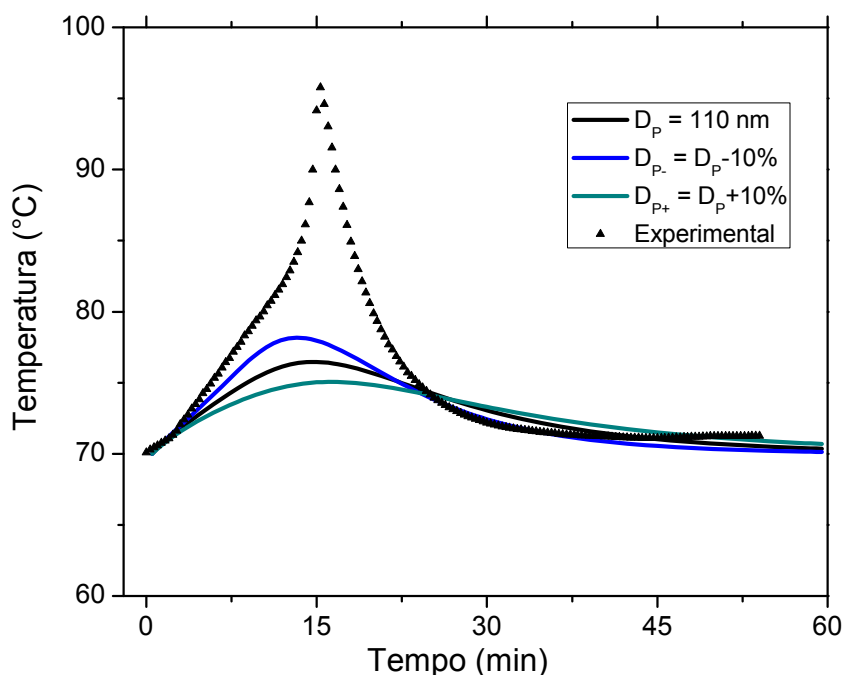
**Figura 7.3.47:** Validação do modelo baseado na abordagem Zero-Um para os resultados de conversão. (Receita – Teste NI 5)



**Figura 7.3.48:** Validação do modelo baseado na abordagem Zero-Um para os resultados de Temperatura. (Receita – Teste NI 5)



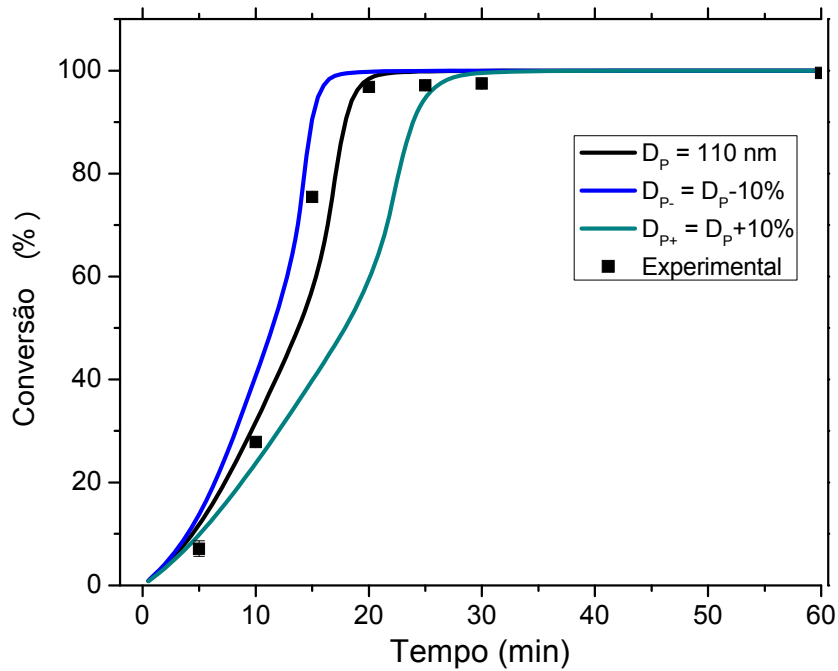
**Figura 7.3.49:** Validação do modelo baseado na abordagem Zero-Um para os resultados de conversão. (Receita – Teste NI 6)



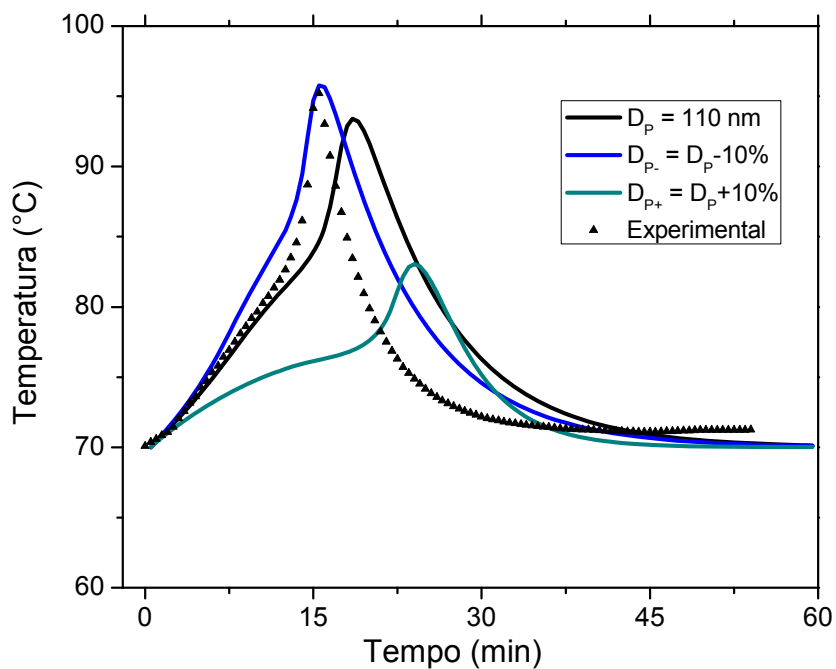
**Figura 7.3.50:** Validação do modelo baseado na abordagem Zero-Um para os resultados de Temperatura. (Receita – Teste NI 6)

As Figuras 7.3.49 e 7.3.50 apresentam as comparações entre os resultados experimentais e de simulação para conversão e temperatura, obtidos com o modelo matemático baseado na abordagem Zero-Um para o Teste NI 6. O diâmetro médio para essa reação foi de 110 nm, semelhante ao do Teste NI 3 e ao do Ponto Central. Os resultados experimentais para conversão e temperatura apresentaram comportamentos similares aos já reportados para os demais testes na mesma faixa de tamanhos de partículas, em que a evolução da conversão experimental é mais rápida que a simulada e a temperatura calculada é inferior à experimental, mostrando maior influência do mecanismo Pseudo Bulk para essa faixa de tamanho.

As Figuras 7.3.51 e 7.3.52 apresentam as comparações entre os resultados experimentais e de simulação para conversão e temperatura, obtidos com o modelo matemático baseado na abordagem Zero-Um com efeito gel para o Teste NI 5. Os resultados experimentais apresentaram melhor concordância com as simulações obtidas com o modelo Zero-Um com efeito gel sendo possível destacar o excelente resultado de simulação para a temperatura.



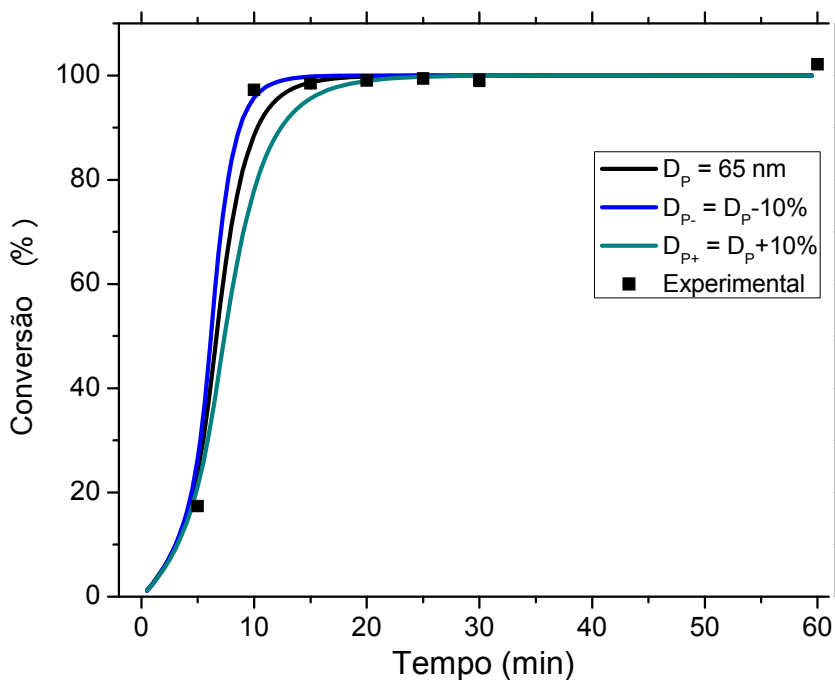
**Figura 7.3.51:** Validação do modelo baseado na abordagem Zero-Um com efeito gel para os resultados de conversão. (Receita – Teste NI 6)



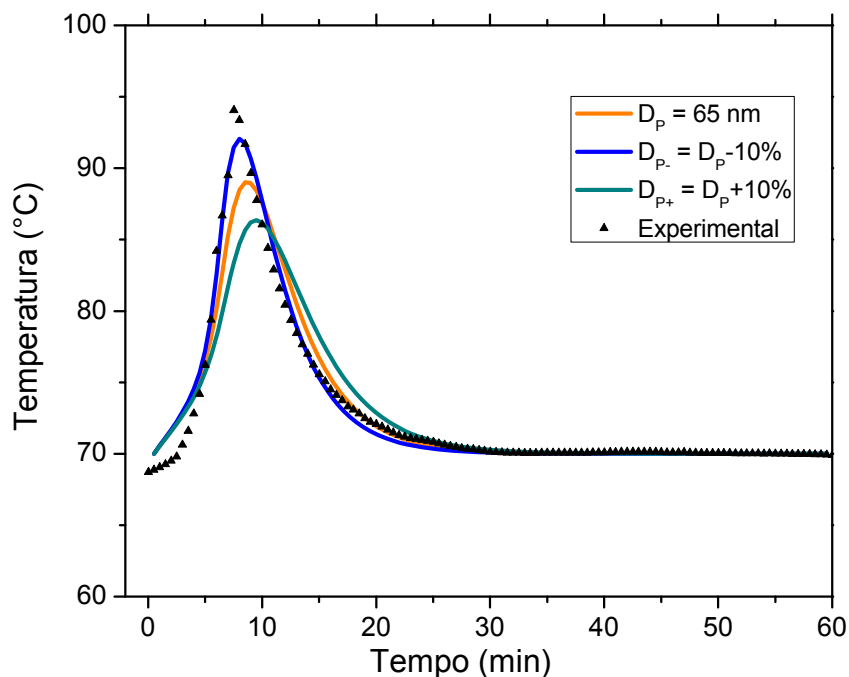
**Figura 7.3.52:** Validação do modelo baseado na abordagem Zero-Um com efeito gel para os resultados de Temperatura. (Receita – Teste NI 6)

As Figuras 7.3.53 e 7.3.54 apresentam as comparações entre os resultados experimentais e de simulação para conversão e temperatura, obtidos com o modelo matemático baseado na abordagem Zero-Um. O diâmetro médio de partículas para essa reação foi de 65 nm, semelhante ao obtido no Teste NI 4 e no Teste NI 5, apresentados anteriormente. Também foi observada excelente concordância entre os resultados experimentais e de simulação, tanto para conversão quanto para temperatura.

Por tudo que foi exposto, parece claro que o modelo baseado na abordagem Zero-Um é capaz de descrever satisfatoriamente as reações em miniemulsão de MMA, tanto no modo isotérmico como no não isotérmico. Contudo, há um limite de cross-over na faixa de 80 nm a 100 nm em que os efeitos de Pseudo-Bulk passam a ser preponderantes.



**Figura 7.3.53:** Validação do modelo baseado na abordagem Zero-Um para os resultados de conversão. (Receita – Teste NI 7)



**Figura 7.3.54:** Validação do modelo baseado na abordagem Zero-Um para os resultados de Temperatura. (Receita – Teste NI 7)

## 7.4 MODELO POLIDISPERSO

Para aplicação do modelo polidisperso, inicialmente é necessário identificar os valores de diâmetro médio e de desvio padrão adequados para implementar de forma fidedigna a distribuição de tamanhos de partículas obtido experimentalmente. Para isso, os resultados experimentais de distribuição de tamanho de partículas apresentados na forma de frequência acumulada foram ajustados a uma distribuição log-normal discretizada em número finito de classes. É importante observar que mesmo quando se encontra um bom ajuste entre as distribuições de tamanho de partículas experimental e calculada, podem existir diferenças entre os valores de diâmetro médio e desvio padrão calculado e experimental, tendo em vista que o dado experimental não usa a distribuição log-normal como referência. Os resultados para os testes isotérmicos são apresentados nas Tabelas 7.4 a 7.6 e nas Figuras 7.4.1 a 7.4.6.

**Tabela 7.4:** Parâmetros para a curva de frequência acumulada com 3 classes.

	<i>Diâmetro Médio (nm)</i>	<i>Desvio Padrão (nm)</i>	<i>Dmin (nm)</i>	<i>Dmax (nm)</i>
<b>Teste 1</b>	70	40	30	150
<b>Teste 2</b>	70	30	20	160
<b>Teste 3</b>	125	70	30	350
<b>Teste 4</b>	80	20	60	110
<b>Teste 5</b>	110	40	30	230
<b>Teste 6</b>	110	40	30	230

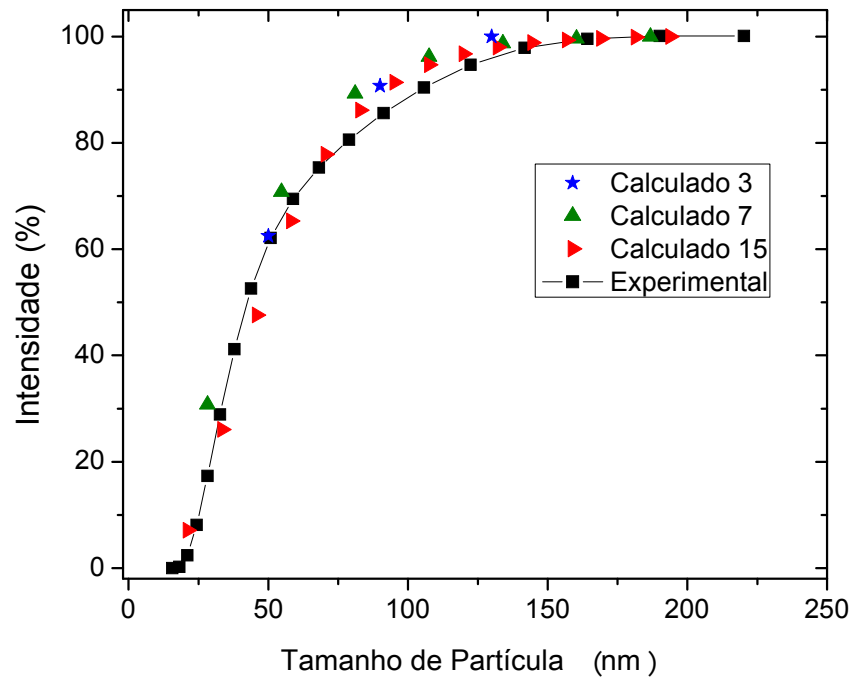
**Tabela 7.5:** Parâmetros para a curva de frequência acumulada com 7 classes.

	<i>Diâmetro Médio (nm)</i>	<i>Desvio Padrão (nm)</i>	<i>Dmin (nm)</i>	<i>Dmax (nm)</i>
<b>Teste 1</b>	60	30	15	200
<b>Teste 2</b>	60	30	15	200
<b>Teste 3</b>	125	70	30	350
<b>Teste 4</b>	75	150	40	120
<b>Teste 5</b>	110	40	30	230
<b>Teste 6</b>	110	40	30	230

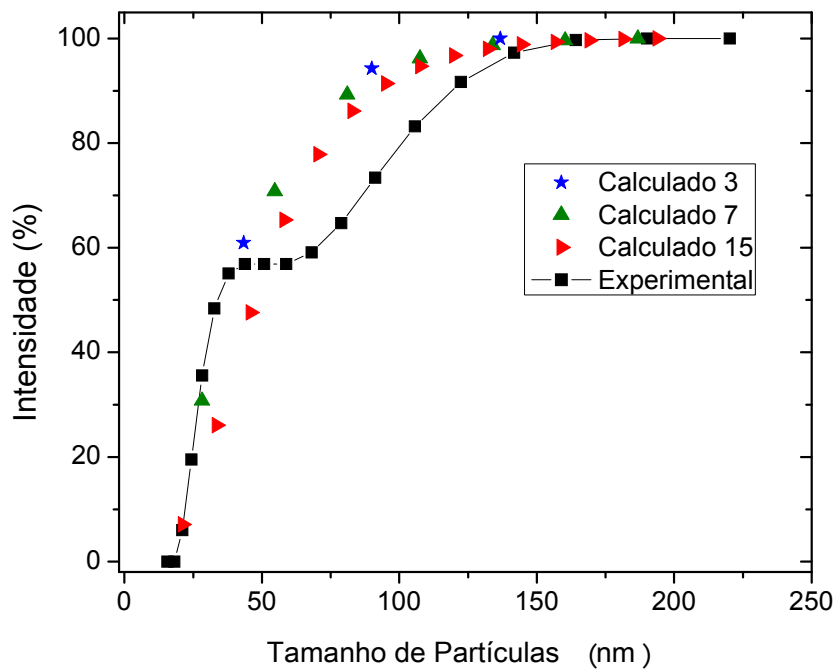
**Tabela 7.6:** Parâmetros para a curva de frequência acumulada com 15 classes.

	<i>Diâmetro Médio (nm)</i>	<i>Desvio Padrão (nm)</i>	<i>Dmin (nm)</i>	<i>Dmax (nm)</i>
<b>Teste 1</b>	60	30	15	200
<b>Teste 2</b>	60	30	15	200
<b>Teste 3</b>	125	70	40	350
<b>Teste 4</b>	75	15	45	130
<b>Teste 5</b>	110	50	20	230
<b>Teste 6</b>	100	40	20	230

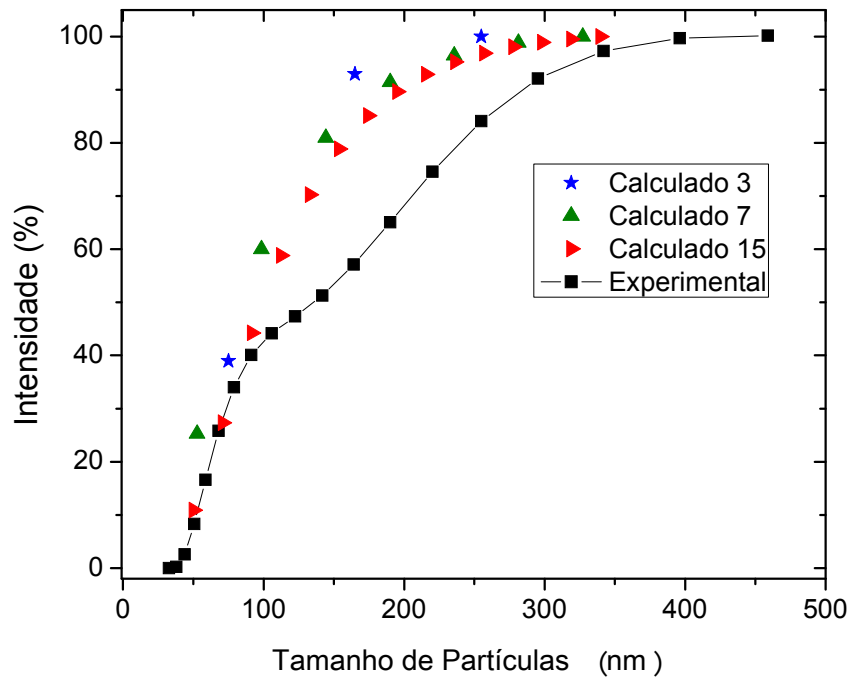




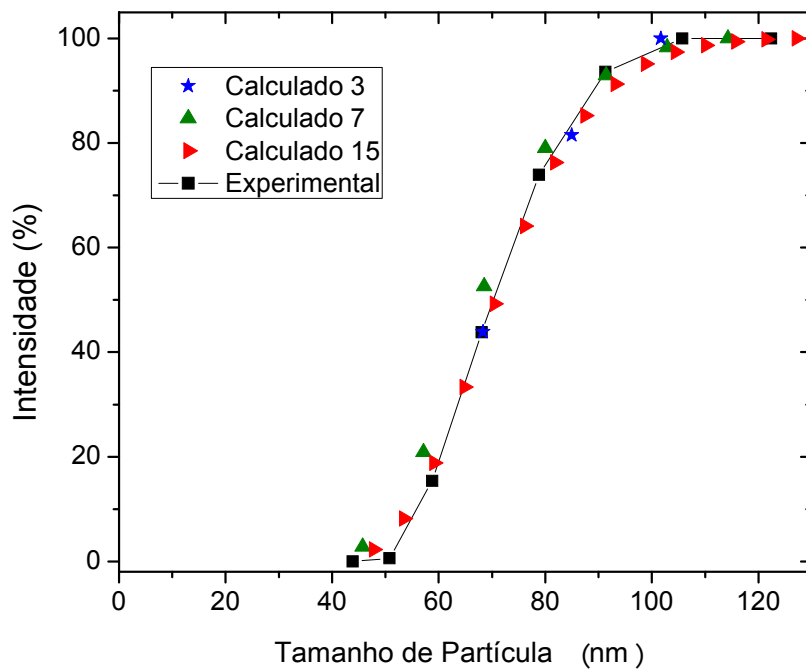
**Figura 7.4.1:** Comparação das curvas de frequência acumuladas de tamanhos para distribuições com diferentes classes. (Teste 1)



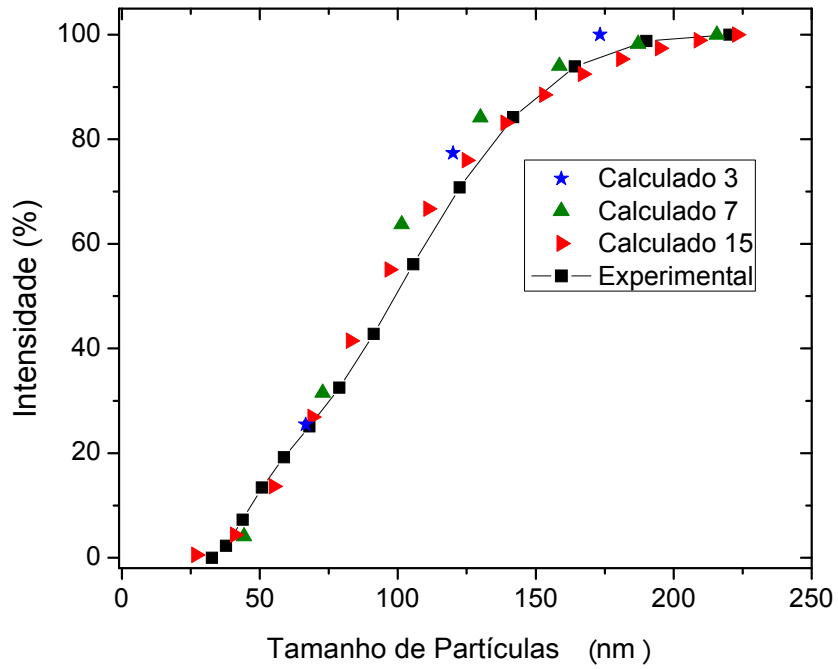
**Figura 7.4.2:** Comparação das curvas de frequência acumuladas de tamanhos para distribuições com diferentes classes. (Teste 2)



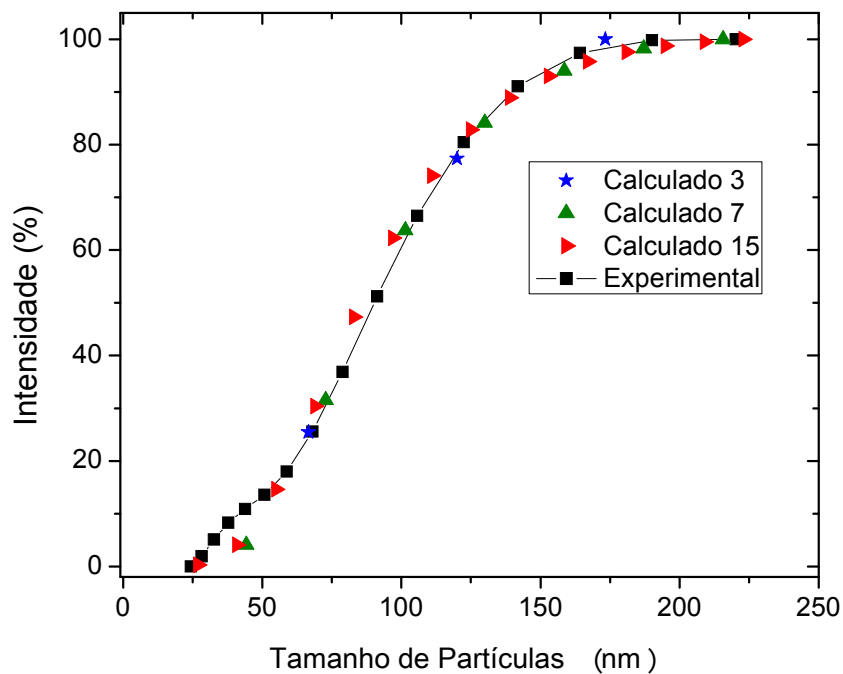
**Figura 7.4.3:** Comparação das curvas de frequência acumuladas de tamanhos para distribuições com diferentes classes. (Teste 3)



**Figura 7.4.4:** Comparação das curvas de frequência acumuladas de tamanhos para distribuições com diferentes classes. (Teste 4)



**Figura 7.4.5:** Comparação das curvas de frequência acumuladas de tamanhos para distribuições com diferentes classes. (Teste 5)

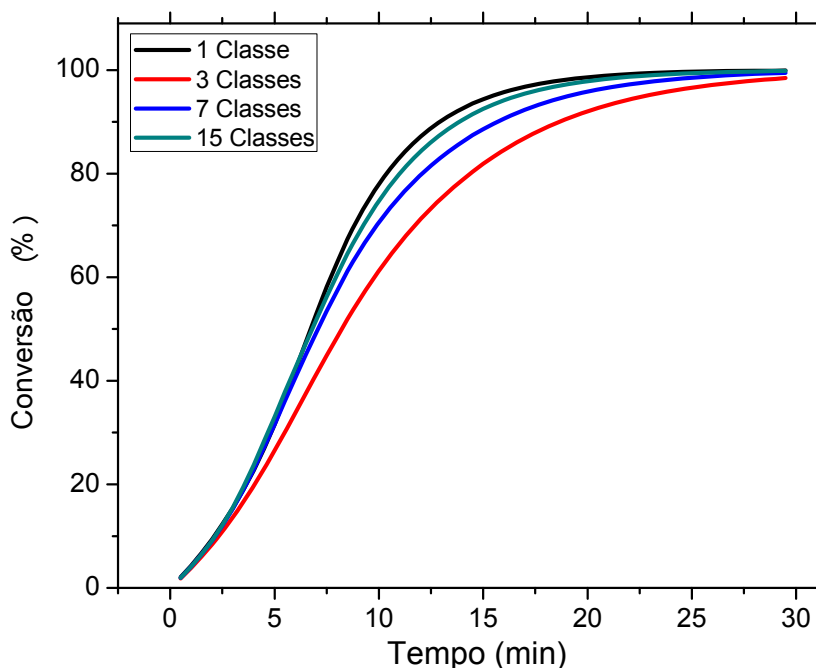


**Figura 7.4.6:** Comparação das curvas de frequência acumuladas de tamanhos para distribuições com diferentes classes. (Teste 6)

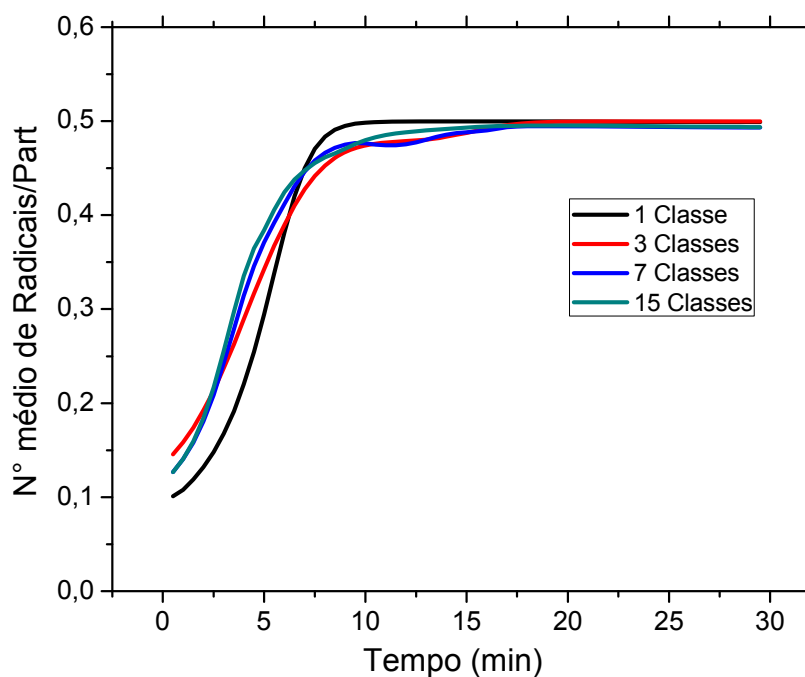
Nas Figuras 7.4.2 e 7.4.3, que representa a curva de frequências acumuladas de tamanhos para os Testes 2 e 3, observa-se que as distribuições são bimodais, dificultando um melhor ajuste com a distribuição log-normal adotada como referência no presente trabalho. Nas demais distribuições foi possível realizar um bom ajuste com os valores calculados para as distribuições com 3, 7 e 15 classes, mostrando que a referência proposta é adequada para representar os dados.

#### 7.4.1 Estudo de Sensibilidade – Variação do Número de Classes

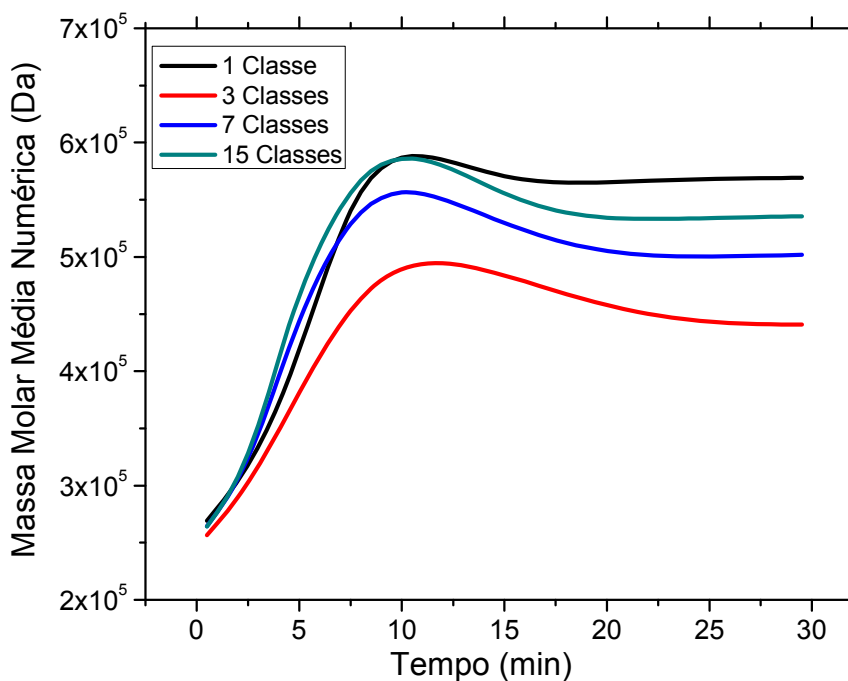
Uma das propostas do presente trabalho foi avaliar a necessidade de uso de um modelo matemático polidisperso para abordar o sistema de polimerização em miniemulsão do MMA nas condições de interesse, visto que na literatura esse sistema é abordado de forma usual como monodisperso, considerando apenas o efeito do diâmetro médio das partículas. Na seção anterior foram apresentados resultados em que foi possível observar excelente concordância dos modelos monodispersos propostos com os resultados experimentais. Na presente seção, será apresentada uma avaliação da sensibilidade dos dados de simulação com a variação do número de classes usadas no modelo polidisperso. As condições empregadas nesse estudo foram as condições do Teste 4 (isotérmico).



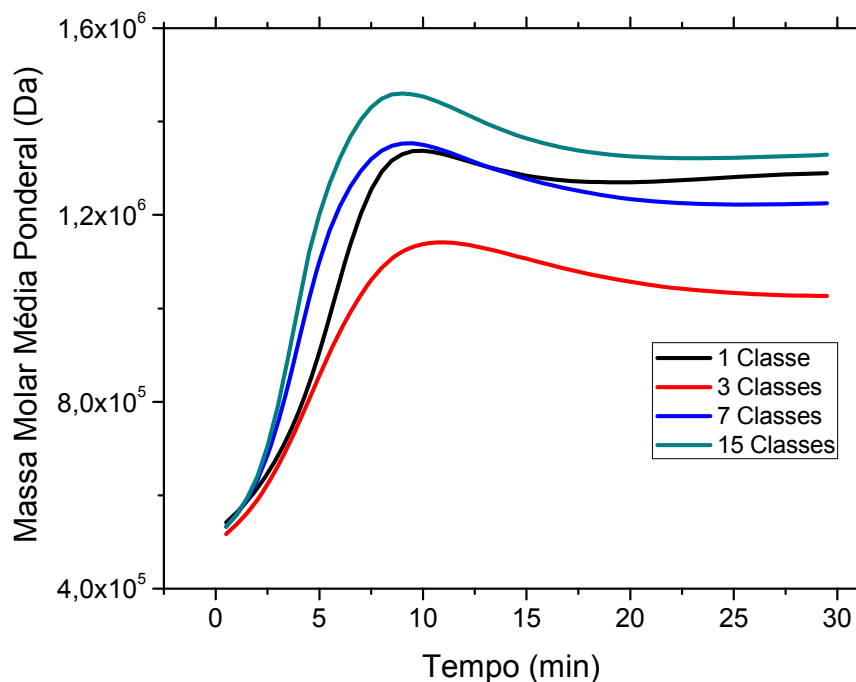
**Figura 7.4.7:** Variação da conversão com o número de classes de tamanho usado no modelo baseado na abordagem Zero-Um.



**Figura 7.4.8:** Variação do número médio de radicais por partícula com o número de classes de tamanho usado no modelo baseado na abordagem Zero-Um.



**Figura 7.4.9:** Variação da massa molar média numérica com o número de classes de tamanho usado no modelo baseado na abordagem Zero-Um.



**Figura 7.4.10:** Variação da massa molar média ponderal com o número de classes de tamanho usado no modelo baseado na abordagem Zero-Um.

As Figuras 7.4.7 a 7.4.10 apresentam os resultados para a variação do número de classes de tamanho de partícula sobre a conversão, massas molares médias e número médio de radicais por partícula para o modelo baseado na abordagem cinética Zero-Um. Observa-se uma pequena diferença no comportamento da conversão. Para os modelos polidispersos, à medida que o número de classes aumenta, aumenta ligeiramente a taxa de conversão em função do maior número de partículas resultantes das partículas pequenas. Por isso, para o modelo polidisperso, o aumento no número de classes também promove o aumento no valor das massas molares médias numéricas e ponderais. O comportamento dos resultados de simulação para massa molar média do modelo monodisperso é mais semelhante aos resultados do modelo com 15 classes, para massa molar média numérica, e aos resultados do modelo com 7 classes, para massa molar média ponderal. O comportamento da curva de simulação para o número médio de radicais por partícula é muito semelhante para os resultados dos modelos polidisperso, apresentando também pequena diferença do modelo monodisperso.

As justificativas para observar as diferenças de resultados das simulações com diferentes números de classes é a diferença do número total de partículas no meio reacional e o fato de existirem constantes que dependem do diâmetro da partícula, como

as constantes de nucleação, as constantes de transferência de massa (dependem da área da partícula) e a constante de dessorção de radicais da partícula. No modelo baseado na abordagem cinética Zero-Um, as variações na taxa de nucleação provocadas pela diferença de diâmetro da partícula pode provocar mudanças na massa molar média (devido à terminação instantânea nas partículas com um radical) e no número médio de radicais por partícula (devido à presença de inibidor nas partículas e à reação de transferência de cadeia para monômero). A Tabela 7.7 apresenta o número de partículas para cada caso avaliado.

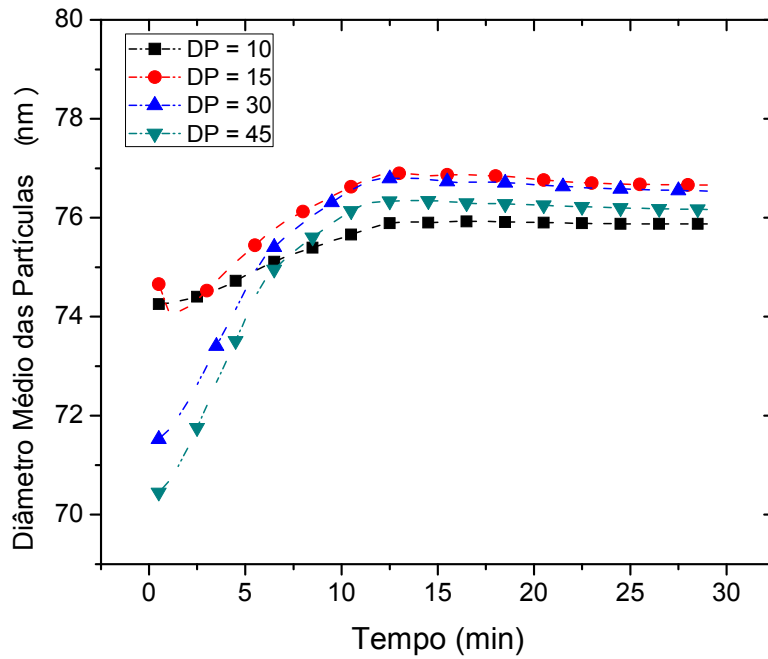
**Tabela 7.7:** Número de partículas total para cada distribuição.

<b>Nº de Classes</b>	1 Classe	3 Classes	7 Classes	15 Classes
<b>Nº de Partículas</b>	2,05x10 <sup>17</sup>	1,24 x10 <sup>17</sup>	1,51 x10 <sup>17</sup>	1,49 x10 <sup>17</sup>

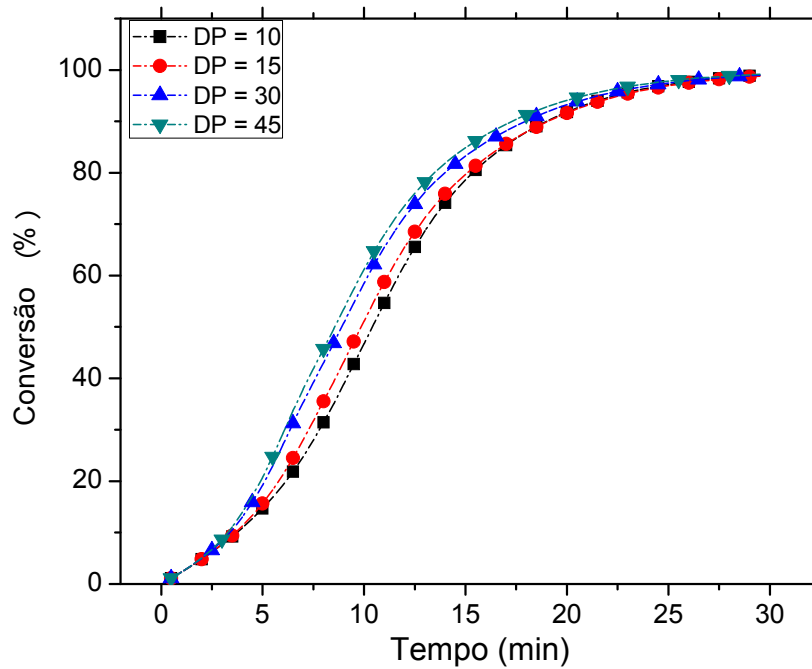
Os resultados apresentados mostram que, para distribuições suficientemente largas, o modelo polidisperso pode apresentar diferenças significativas quando comparado ao modelo monodisperso, quando são simulados os efeitos de tamanho.

#### **7.4.2 Estudo de Sensibilidade – Desvio Padrão (DP)**

Nessa seção será avaliado o efeito da variação do valor empregado como desvio padrão na obtenção da distribuição inicial de tamanhos de gotas sobre o diâmetro médio das partículas no decorrer da reação, da conversão e massas molares. Da mesma forma que foi realizada na seção anterior, as condições empregadas nesse estudo foram as condições do Teste 4 (isotérmico).

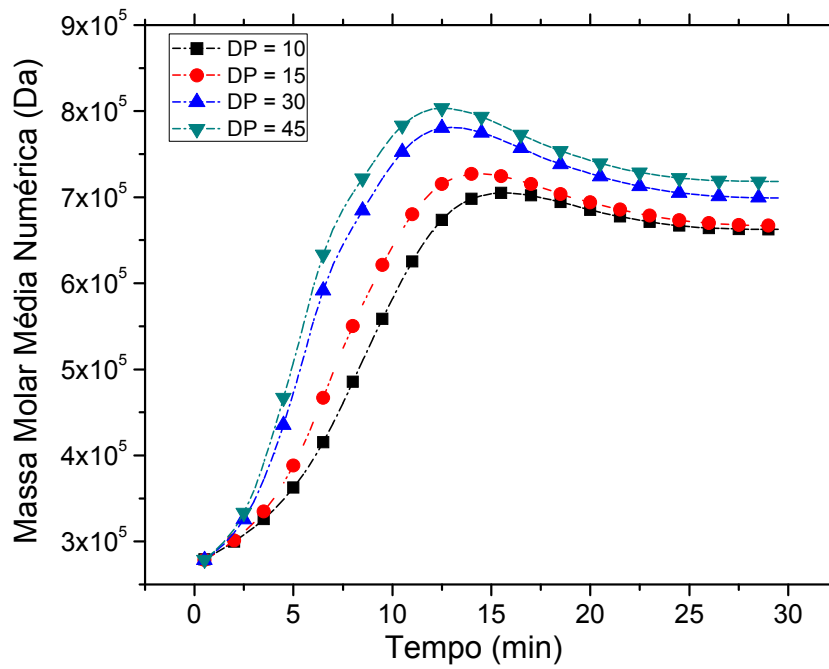


**Figura 7.4.11:** Variação do diâmetro médio de partículas com o valor de desvio padrão usado na distribuição inicial de tamanhos de gotas (abordagem Zero-Um).

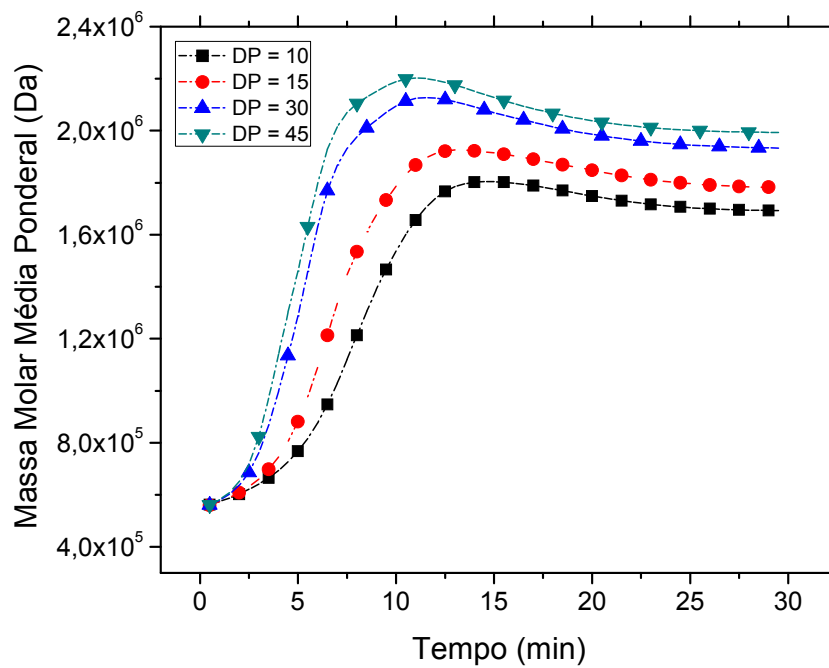


**Figura 7.4.12:** Variação da conversão com o valor de desvio padrão usado na distribuição inicial de tamanhos de gotas (abordagem Zero-Um).





**Figura 7.4.13:** Variação da massa molar média numérica com o valor de desvio padrão usado na distribuição inicial de tamanhos de gotas (abordagem Zero-Um).



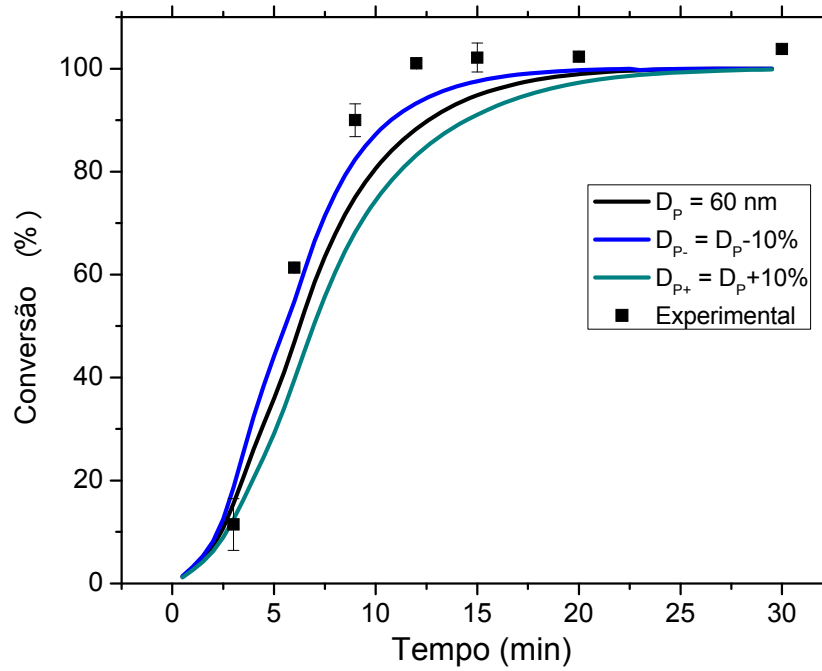
**Figura 7.4.14:** Variação da massa molar média ponderal com o valor de desvio padrão usado na distribuição inicial de tamanhos de gotas (abordagem Zero-Um).

A Figura 7.4.11 apresenta os resultados de simulação para evolução dos diâmetros médios de partícula no decorrer da reação. Observa-se que ocorre um pequeno aumento do diâmetro médio com o tempo. Isso ocorre devido à concentração das partículas nas classes mais centralizadas da distribuição. Essa concentração é explicada pelo crescimento das partículas pequenas, que por apresentarem menor volume por partícula apresentavam maior concentração de radicais, e pela diminuição das partículas grandes. As partículas grandes apresentam maiores volumes por partícula e, conseqüentemente, menor concentração de radicais. Assim, a taxa reacional era mais lenta, fazendo com que apresentassem maiores concentrações de monômero, que eram perdidas por transferência de massa com a fase aquosa. A variação no valor de DP apresentou efeito significativo apenas nos minutos iniciais, promovendo a diminuição do diâmetro médio de partícula para os dois maiores valores de DP avaliados.

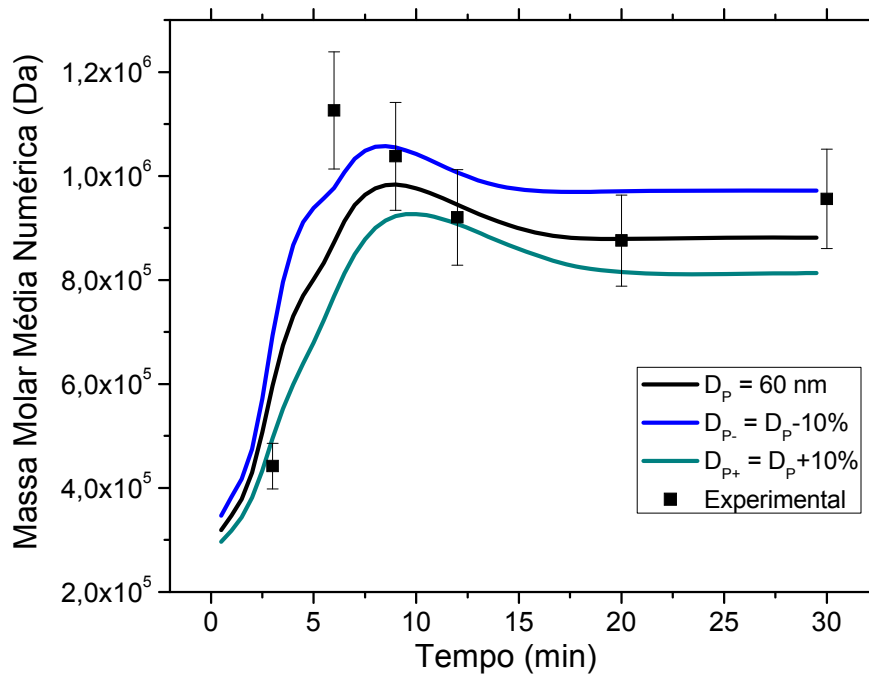
As Figuras 7.4.12 a 7.4.14 apresentam os resultados de simulação para conversão e massas molares médias. As variações observadas para essas propriedades podem ser explicadas da mesma forma que as variações provocadas pela variação no diâmetro médio.

### **7.4.3 Validação do Modelo Polidisperso**

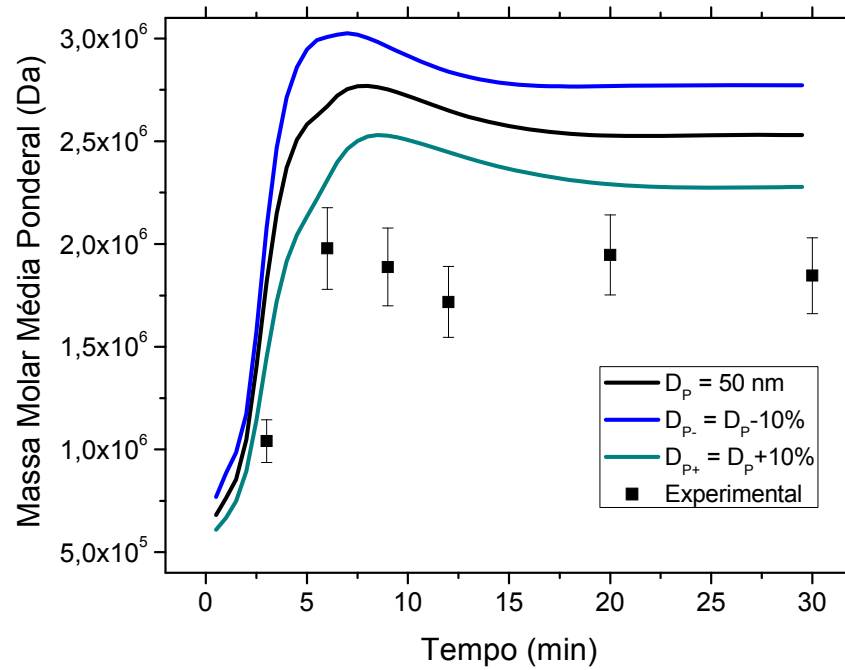
Nesta seção serão comparados os resultados de simulação com os dados obtidos experimentalmente, de acordo com a metodologia apresentada no Capítulo 3. Os experimentos empregados para a validação são os Testes 1 e 4 isotérmicos. Os resultados utilizados para fins de comparação na presente seção são as conversões, as massas molares médias (ponderal e numérica), o tamanho médio de partículas/gotas e as distribuições iniciais (gotas) e finais (partículas) de tamanhos. O modelo empregado para a validação será o modelo com 7 classes. As distribuições iniciais empregadas nas simulações são as apresentadas na Tabela 7.5.



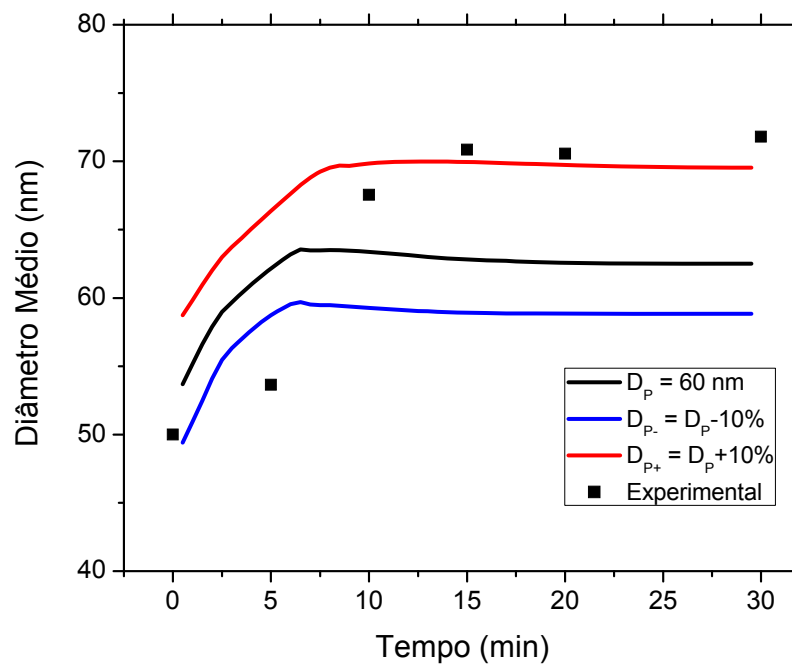
**Figura 7.4.15:** Validação do modelo baseado na abordagem Zero-Um para os resultados de conversão. (Receita – Teste 1 isotérmico)



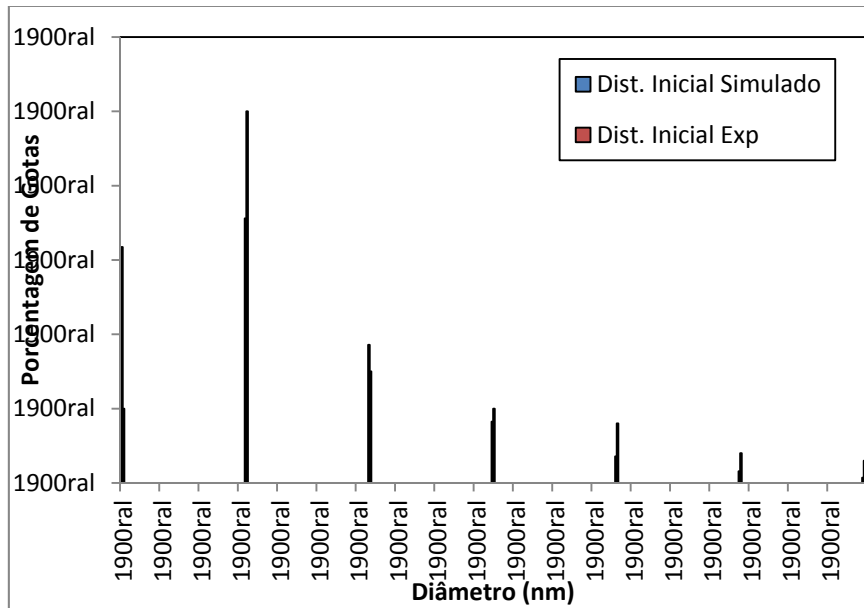
**Figura 7.4.16:** Validação do modelo baseado na abordagem Zero-Um para os resultados de massa molar média numérica. (Receita – Teste 1 isotérmico)



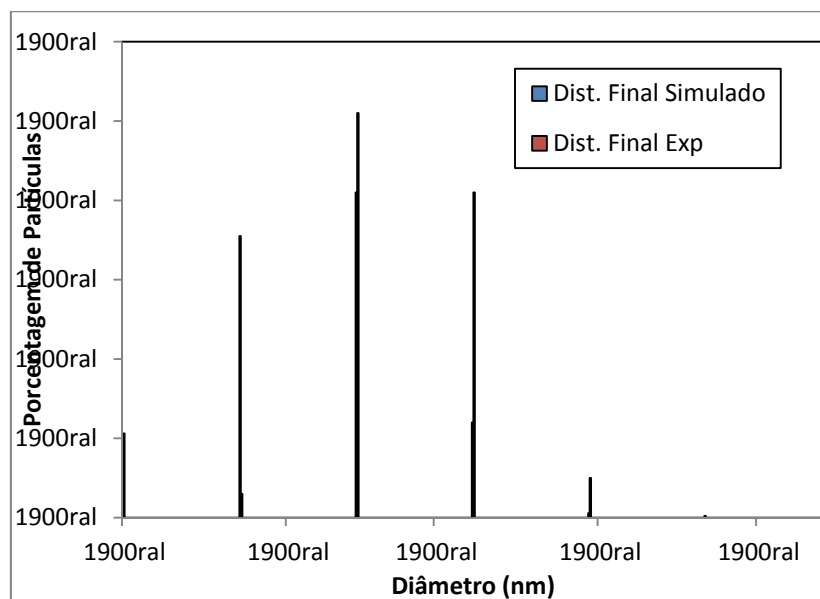
**Figura 7.4.17:** Validação do modelo baseado na abordagem Zero-Um para os resultados de massa molar média ponderal. (Receita – Teste 1 isotérmico)



**Figura 7.4.18:** Validação do modelo baseado na abordagem Zero-Um para os resultados de diâmetro médio de partícula/gota. (Receita – Teste 1 isotérmico)



**Figura 7.4.19:** Comparação das distribuições de tamanhos de gotas inicial experimental e simulada. (Receita – Teste 1 isotérmico)



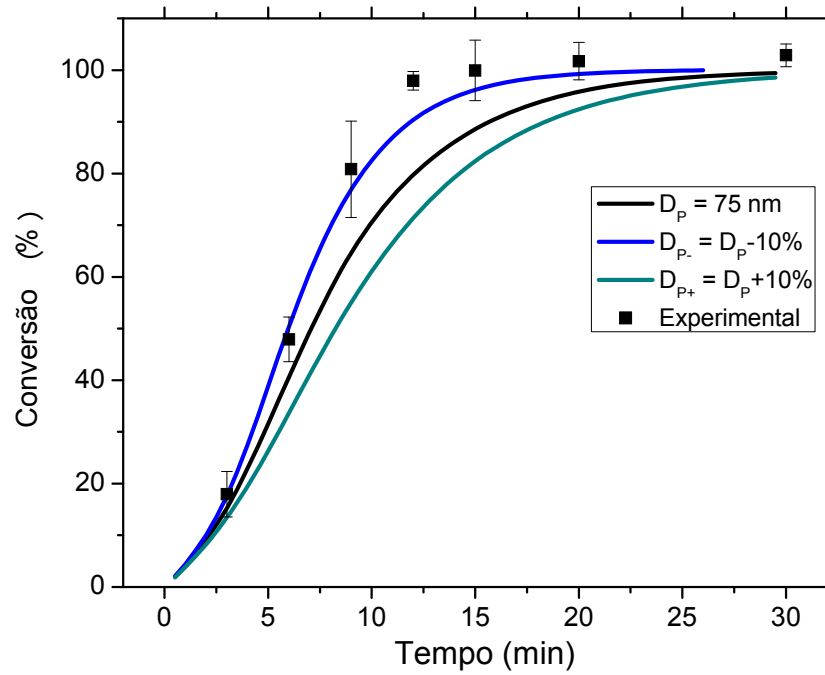
**Figura 7.4.20:** Comparação das distribuições de tamanhos de gotas final experimental e simulada. (Receita – Teste 1 isotérmico)

As Figuras 7.4.15 a 7.4.20 apresentam os resultados de validação para o Teste 1 isotérmico. A Figura 7.4.15 apresenta os resultados de conversão. Observa-se que os

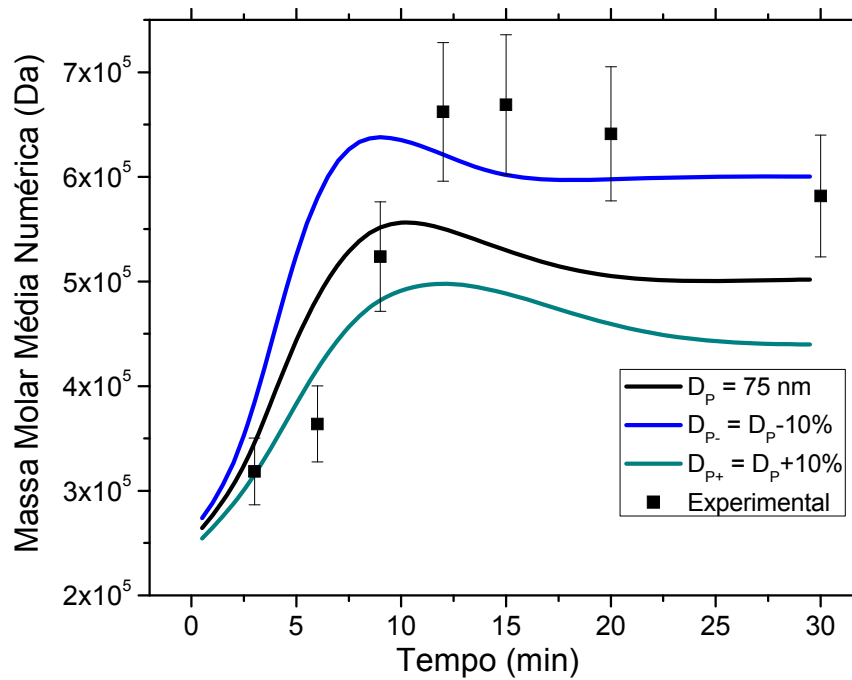
resultados de simulação apresentaram menor taxa reacional que o resultado experimental, inclusive para a simulação empregando diâmetro de partícula 10% inferior. Comparando com o resultado da simulação que empregou o modelo monodisperso, observa-se que o modelo monodisperso apresentou melhor ajuste com os resultados experimentais. Esse resultado pode ser justificado pelo uso do diâmetro de partícula igual a 50 nm para a simulação com o modelo monodisperso, enquanto o polidisperso empregou diâmetro médio de partícula igual a 60 nm (valor que apresentou melhor ajuste a frequência acumulada experimental – Seção 7.4). Conseqüentemente, o número de gotas inicial foram diferentes, totalizando  $5,6 \times 10^{17}$  para o modelo monodisperso e  $2,4 \times 10^{17}$  para o modelo polidisperso. Como explicado anteriormente, quanto maior o número de gotas maior o número de sítios reacionais.

As Figuras 7.4.16 e 7.4.17 apresentam os resultados de massas molares médias numéricas e ponderais, respectivamente. Observa-se um bom ajuste com os dados experimentais, principalmente para os resultados de massa molar média numérica. É importante observar que quando comparado com os resultados de validação para o modelo monodisperso, o modelo polidisperso conseguiu representar melhor os fenômenos experimentais, pois como pode-se observar na Figura 7.4.16, o resultado de simulação acompanha todas as variações presentes nos dados experimentais, o que não é observado na Figura 7.3.11 (monodisperso). A provável justificativa para esse resultado é que as variações na distribuição de tamanhos e no diâmetro médio de partículas promovem variações nas massas molares médias que não podem ser representados pelo modelo monodisperso.

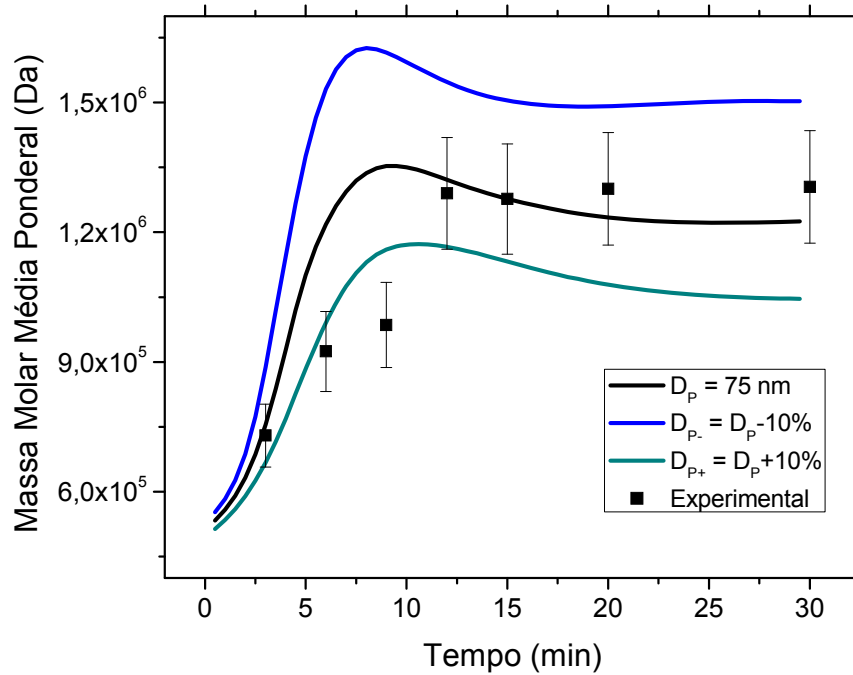
As Figuras 7.4.18 a 7.4.20 apresentam os resultados de variação do diâmetro médio de partícula e as distribuições iniciais e finais de tamanho. A Figura 7.4.18 mostra que o aumento no diâmetro médio de partículas experimental é maior que os simulados. Esse resultado pode indicar a ocorrência de coalescência de partículas no decorrer da reação, fenômeno que não foi considerado no presente trabalho. As distribuições de tamanhos iniciais, experimental e simulada, são muito semelhantes, o que indica que a distribuição log-normal representa bem esse sistema (Figura 7.4.19). Os resultados das distribuições de tamanhos finais refletiram a diferença de diâmetro médio apresentada na Figura 7.4.18. Entretanto, é importante observar que as distribuições de tamanhos experimental e simulada apresentaram a mesma tendência de estreitamento da distribuição ao redor de valores de diâmetros mais elevados.



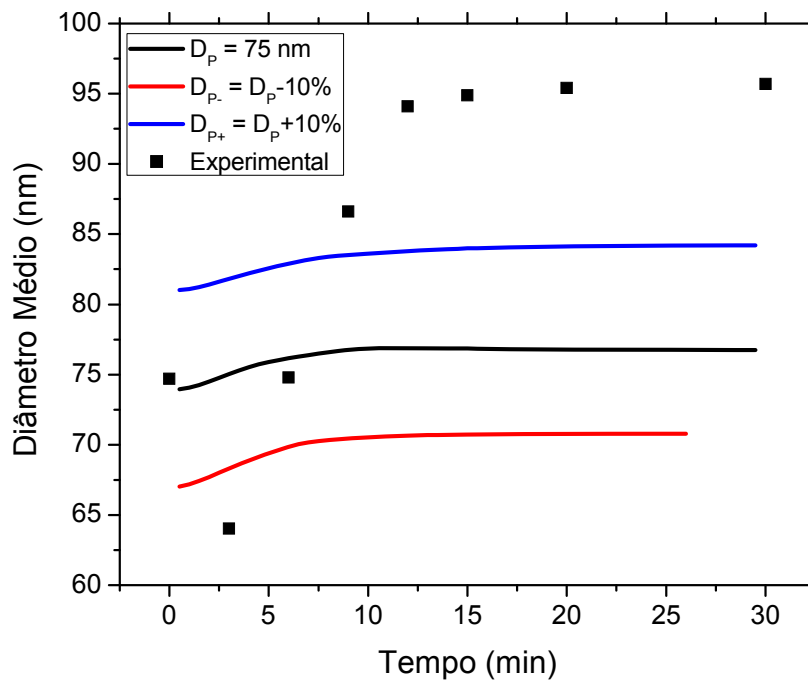
**Figura 7.4.21:** Validação do modelo baseado na abordagem Zero-Um para os resultados de conversão. (Receita – Teste 4 isotérmico)



**Figura 7.4.22:** Validação do modelo baseado na abordagem Zero-Um para os resultados de massa molar média numérica. (Receita – Teste 4 isotérmico)

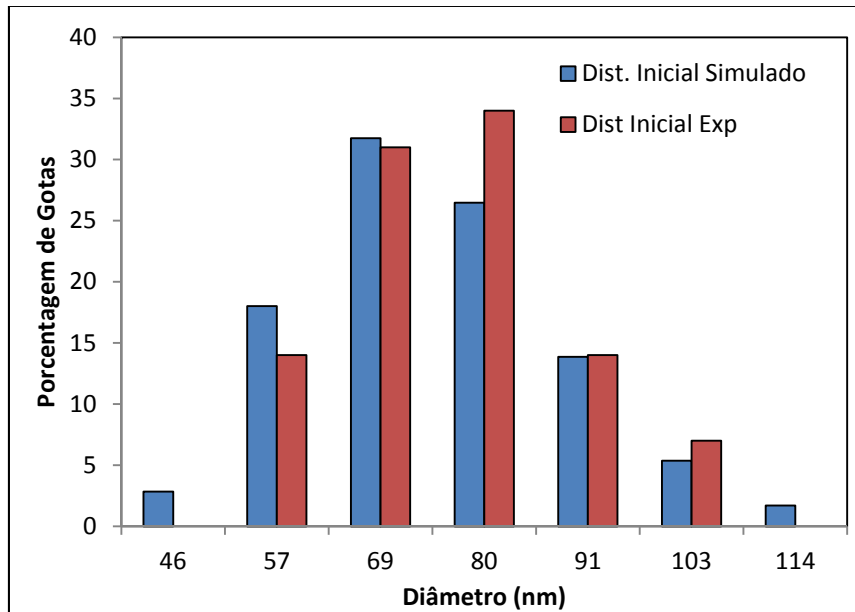


**Figura 7.4.23:** Validação do modelo baseado na abordagem Zero-Um para os resultados de massa molar média ponderal. (Receita – Teste 4 isotérmico)

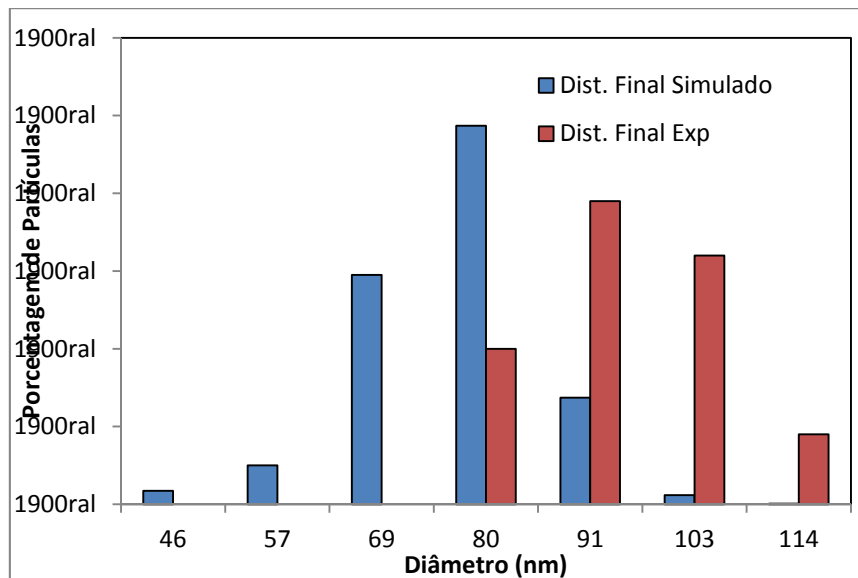


**Figura 7.4.24:** Validação do modelo baseado na abordagem Zero-Um para os resultados de diâmetro médio de partícula/gota. (Receita – Teste 4 isotérmico)





**Figura 7.4.25:** Comparação das distribuições de tamanhos de gotas inicial experimental e simulada. (Receita – Teste 4 isotérmico)



**Figura 7.4.26:** Comparação das distribuições de tamanhos de gotas final experimental e simulada. (Receita – Teste 4 isotérmico)

As Figuras 7.4.21 a 7.4.26 apresentam os resultados de validação para o Teste 4 isotérmico. Na Figura 7.4.21, que apresenta os resultados de conversão, observa-se que os resultados de simulação apresentaram taxa reacional ligeiramente menor que o

resultado experimental. Comparando com o resultado apresentado pelo modelo monodisperso, é possível observar que os resultados são muito semelhantes, onde o modelo polidisperso apresenta taxa reacional ligeiramente mais lenta. Esses resultado pode ser justificado pelo maior diâmetro médio empregado pelo modelo polidisperso. As Figuras 7.4.22 e 7.4.23 apresentam os resultados de massas molares médias numéricas e ponderais, respectivamente. Observa-se um bom ajuste com os dados experimentais. Comparando com os resultados do modelo monodisperso, observa-se resultados muito semelhantes. As semelhanças nos resultados dos modelos polidisperso e monodisperso podem ser justificadas pela distribuição de tamanhos mais estreita. Quanto mais estreita a distribuição de tamanhos, mais o sistema polidisperso se assemelha ao sistema monodisperso. Para a validação com o Teste 1 isotérmico, não foi possível fazer essa observação, pois a distribuição de tamanhos era mais larga (26 à 160 nm).

As Figuras 7.4.24 a 7.4.26 apresentam os resultados de variação do diâmetro médio de partícula e as distribuições iniciais e finais de tamanho. A Figura 7.4.24 mostra que o aumento no diâmetro médio de partículas experimental é maior que os simulados, resultado semelhante ao apresentado na validação com o Teste 1 isotérmico. Entretanto, nesse caso a diferença no crescimento do diâmetro médio de partícula experimental é muito superior ao simulado. Uma provável justificativa para essa diferença na velocidade de crescimento é a concentração de surfactante empregada. O Teste 1 apresenta concentração de 5% de surfactante e o Teste 4 apresenta a concentração de 2%. A menor proteção promovida pelo surfactante pode ser a justificativa para uma maior taxa de coalescência (fenômeno não considerado no modelo). As distribuições iniciais, experimental e simulada, são muito semelhantes, demonstrando novamente a boa representatividade da distribuição log-normal para esse sistema (Figura 7.4.25). Os resultados das distribuições de tamanhos finais refletiram a diferença de diâmetro médio apresentada na Figura 7.4.24. Entretanto, é importante observar que as distribuições de tamanhos experimental e simulada apresentaram a mesma tendência de estreitamento da distribuição ao redor de valores de diâmetros mais elevados (resultado semelhante ao da validação do Teste 1).

## *CAPÍTULO VIII*

### **CONCLUSÕES E SUGESTÕES**

#### **8.1 ESTABILIDADE DA MINIEMULSÃO**

Quanto à estabilidade da miniemulsão, é possível concluir que a fração orgânica é o principal fator que provoca alterações no tempo de estabilidade, onde o aumento na fração orgânica leva a diminuição no tempo em que a emulsão se mantém estável, independente da concentração de surfactante.

Os resultados obtidos nesse trabalho mostram que a variável de preparo mais importante para modificar o tamanho médio da gota na miniemulsão é a concentração de surfactante, pois este é o ingrediente responsável pela estabilização da área interfacial. Dessa forma, para aumentar a área interfacial é necessária uma maior concentração de surfactante. A pressão de homogeneização também é um fator importante; contudo, à medida que se aumenta o número de ciclos, o tamanho médio de gotas tende a igualar-se, para as diferentes pressões.

#### **8.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO**

Avaliando a aplicação de diferentes caminhos óticos, pode-se concluir que para miniemulsão um caminho ótico menor é mais adequado, visto que esse tipo de polimerização não apresenta a característica de incrustar nas superfícies. Dessa forma, foi escolhida o caminho ótico de 1 mm.

Demonstrou-se que os espectros de NIR contêm informações sobre a concentração de monômero e o tamanho das partículas de monômero/polímero no meio de reacional. Essas informações podem ser obtidas por diferentes fenômenos espectroscópicos, como absorção, refração e reflexão. A utilização desses dados no desenvolvimento de um modelo de calibração demonstrou ser possível monitorar o

tamanho das partículas e da concentração de monômero durante a polimerização miniemulsão. Entretanto, os erros de medição dos tamanhos de partícula prejudica a aplicação da espectroscopia NIR no monitoramento dessa propriedade durante o processo de polimerização.

Observou-se que os modelos de calibração que usam uma faixa estreita de comprimentos de onda perdem parte das variações imprevisíveis e incontroláveis do sistema (vibrações, variações de temperatura, etc.). Estes modelos podem apresentar boa concordância na validação cruzada, porém quando empregada em dados obtidos em um teste independente, onde seus resultados não foram empregados no desenvolvimento do modelo de calibração, algumas inconstâncias ocorrem. Dessa forma, foi observado que os modelos de calibração que empregaram a faixas mais amplas de espectros apresentaram resultados mais consistentes, tanto para o tamanho médio de partículas quanto para a concentração de monômero.

## **8.3 MODELAGEM MATEMÁTICA DA POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO**

### **8.3.1 Sensibilidade Paramétrica**

Foi avaliada a sensibilidade paramétrica dos modelos Zero-Um, Zero-Um com efeito gel e Pseudo-Bulk para os parâmetros eficiência de captura dos radicais pelas gotas e pelas partículas ( $F_g$  e  $F_p$ ), tamanho médio das partículas e o coeficiente global de transferência de calor sobre a conversão, massa molar média e número de radicais por partícula. Pode-se concluir que todos os modelos apresentaram sensibilidade significativa para a variação do valor do diâmetro médio das partículas para todos os resultados. Já os parâmetros de eficiência de captura de radicais apresentaram efeitos significativos para alguns resultados em determinados modelos, mostrando que existem características específicas em cada modelo, como por exemplo a diminuição da massa molar média numérica com o aumento de uma ordem de grandeza da eficiência de captura de radicais pelas partículas. O coeficiente global de transferência de calor apresentou efeito significativo sob a temperatura em todos os modelos. A variação de temperatura provocada pela variação do coeficiente global de transferência de calor

apresenta efeito sobre os demais resultados, principalmente sobre a massa molar média, em todos os modelos.

### **8.3.2 Validação dos Modelos Monodispersos**

A validação dos modelos monodispersos apresentou resultados satisfatórios para todos os testes, isotérmicos e não isotérmicos. Inicialmente o modelo baseado na cinética Zero-Um foi considerado como o modelo padrão para a validação. Entretanto, a medida que foram empregados dados experimentais obtidos em testes com condições experimentais distintas, observou-se que o modelo baseado na cinética Zero-Um não era adequado para todos os dados experimentais obtidos. Um importante fato observado foi que a medida que o diâmetro médio das partículas aumentava, o mecanismo cinético passava a ter mais características do Pseudo-Bulk, necessitando mudar o modelo empregado para conseguir o melhor ajuste com os dados experimentais.

O modelo não isotérmico apresentou boa concordância, tanto para as propriedades do polímero (conversão, massas molares médias) como para as temperaturas apresentadas no meio reacional. Esses resultados validaram o valor do coeficiente global de transferência de calor empregado, valor este obtido a partir de propriedades do sistema reacional empregado.

É importante enfatizar que os valores das constantes cinéticas e demais parâmetros foram empregados de acordo com a literatura, sem modificações. Apenas o valor de UA foi ajustado; entretanto, é importante observar que o valor de UA é muito semelhante ao valor de UA obtido a partir de características do sistema reacional.

### **8.3.3 Modelo Polidisperso**

Para utilização do modelo polidisperso foi necessário ajustar a curva de distribuição do tamanho de partícula inicial com a distribuição experimental. Para isso foi empregada a curva de frequência acumulada para possibilitar a comparação dos dados experimentais com os de simulação, visto que o resultado experimental é organizado sempre sobre os mesmos tamanhos de partícula (pontos fixos utilizados pelo

software do analisador), enquanto os dados do modelo são distribuídos em tamanhos variados sempre que o número de classes, tamanho mínimo e máximo, tamanho médio e desvio padrão são alterados.

Nos casos em que a curva experimental apresentava distribuição bimodal, o ajuste de distribuição pelo modelo era ruim, pois foi considerado apenas distribuições monomodais.

Os modelos polidispersos apresentaram diferenças significativas em relação ao modelo monodisperso para os resultados de conversão, número médio de radicais por partícula e massa molar média. O principal motivo foi a diferença no número total de partículas e a variação de valor de alguns parâmetros com o diâmetro da partícula, como o coeficiente de nucleação. À medida que o número de classes era aumentado e a distribuição calculada se aproximava mais da distribuição experimental, os resultados de simulação tornavam-se mais semelhantes aos experimentais.

Para a validação experimental do modelo polidisperso pode-se concluir que os resultados para conversão e massas molares médias apresentaram boa concordância. Os resultados da dinâmica do diâmetro médio das partículas no decorrer da reação demonstraram a necessidade de acrescentar e ajustar um termo de coalescência de partículas, onde a cobertura de surfactante deve ser considerada. A validação da distribuição de tamanhos finais demonstraram que há uma tendência da distribuição tornar-se estreita no decorrer da reação.

## 8.4 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Uma das dificuldades encontradas no presente trabalho foi o erro experimental nas análises de diâmetro médio de partículas quando a fração orgânica é aumentada. O aumento da fração orgânica aumentava a turbidez do meio analisado, provocando a necessidade de maior diluição da amostra. Dessa forma, uma sugestão para trabalhos futuros é o estudo de um método mais adequado de análise de tamanho de partícula, de forma a obter resultados mais consistentes.

Outras técnicas matemáticas, como a aplicação de filtros e a detecção de *out layers*, podem ser testadas na calibração do espectrômetro NIR. Assim, é possível que

uma forma mais adequada de calibração para determinação dos diâmetros médios de partículas empregando a espectroscopia NIR possa ser desenvolvida.

O modelo matemático desenvolvido no presente trabalho, para simulação do processo de polimerização em miniemulsão de MMA, pode ser expandido e aplicado para a polimerização num sistema de batelada alimentada, onde podem ser estudados os efeitos da alimentação dos diferentes componentes nas propriedades do sistema. A coalescência de partículas deve ser acrescentada ao modelo, permitindo melhor ajuste aos dados experimentais de tamanho médio e distribuição de tamanhos de partículas.

Outra sugestão para trabalhos futuros é o estudo de métodos de controle empregando o modelo matemático desenvolvido no presente trabalho, juntamente com a aplicação da espectroscopia NIR no monitoramento do sistema.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA

- ABEDINI, H., SHAHROKHI, M., “Inferential closed-loop control of particle size distribution for styrene emulsion polymerization”, *Chemical Engineering Science*, v. 63, pp. 2378-2390, 2008.
- ABISMAIL, B., CANSÉLIER, J.P., WILHELM, A.M., et al., “Emulsification by ultrasound: drop size distribution and stability”, *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 6, pp. 75–83, 1999.
- ADAMS, M. J., *Chemometrics in Analytical Spectroscopy*, 2 ed., Cambridge, The Royal Society of Chemistry, 2004.
- do AMARAL, M., AREVALILLO, A., SANTOS, J. L., ASUA, J. M., “Novel insight into the miniemulsification process: CFD applied to ultrasonication”, *Prog. Colloid Polym. Sci.*, v. 124, pp. 103-106, 2004a.
- do AMARAL, M., ASUA, J. M., “Synthesis of large, high-solid-content latexes by miniemulsion polymerization”, *Journal of Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, v. 42, pp. 4222-4227, 2004b.
- ANTONIETTI, M., LANDFESTER, K., “Polyreactions in Miniemulsion”, *Progress in Polymer Science*, v. 27, pp. 689-757, 2002.
- ARBINA, L. L., ASUA, J. M., “High-solids content batch miniemulsion polymerization”, *Polymer*, v. 33, pp. 4832-4837, 1992.
- ASUA, J. M., RODRIGUEZ, V. S., SILEBI, C. A. et al., “Miniemulsion copolymerization of styrene-methyl methacrylate: effect of transport phenomena”, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, v. 35–36, pp. 59-85, 1990.
- ASUA, J. M., “Miniemulsion polymerization”, *Progress in Polymer Science*, v. 27, pp. 1283-1346, 2002.
- BADGWEEL, T. A., QIN, S. J., “Review of nonlinear model predictive control applications”, In: Kouvaritakis, B., (ed.), *Nonlinear Predictive Control: Theory and Practice*, 1 ed., chapter 1, London, The Institution of Engineering and Technology, 2001.



- BALLARD, M. J., NAPPER, D. H., GILBERT, R. G., “Kinetics of emulsion polymerization of methyl-methacrylate”, *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*, v. 22, pp. 3225-3253, 1984.
- BECHTHOLD, N., LANDFESTER, K., “Kinetics of miniemulsion polymerization as revealed by calorimetry”, *Macromolecules*, v. 33, pp. 4682-4689, 2000.
- BEEBE, K., KOWALSKI, B., “An introduction to multivariate calibration and analysis”, *Analytical Chemistry*, v. 59, pp. 1007-1017, 1987.
- BLYTHE, P. J., 1998, *Enhanced droplet nucleation in miniemulsion polymerization: a kinetic and mechanistic study*, Ph.D. Thesis, Lehigh University, Bethlehem, Pennsylvania, United States, 1998.
- BLYTHE, P. J., MORRISON, B. R., MATHAUER, K. A., “Enhanced droplet nucleation in styrene miniemulsion polymerization. 1. Effect of polymer type in sodium lauryl sulfate/cetyl alcohol miniemulsions”, *Macromolecules*, v. 32, pp. 6944-6951, 1999.
- BRÖSEL, S., SCHUBERT, H., “Investigation on the role of surfactant in mechanical emulsification using a high-pressure homogenizer with an orifice valve”, *Chemical Engineering and Processing*, v. 38, pp. 533-50, 1999.
- de BURUAGA, I. S., ECHEVARRÍA, A., ARMITAGE, P. D. et al., On-line control of a semi-batch emulsion polymerization reactor based on calorimetry, *Aiche Journal*, v. 43, pp. 1069-1081, 1997.
- BURNS, D. A., CIURCZAK, E.W., *Handbook of Near-Infrared Analysis*, 2 ed.,:New York, Marcel Dekker, 2001.
- CANEVAROLO, S. V., *Técnicas de caracterização de polímeros*, 1 ed. São Paulo, Artliber, 2003.
- CAVALCANTI, M. J. R., PINTO, J. C., “Modeling and Optimization of Suspension SAN Polymerization Reactors”, *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 65, pp. 1683–1701, 1997.
- CHAMBERLAIN, B. J., NAPPER, D. H., GILBERT, R. G., “Polymerization within styrene droplets”, *J. Chem. Soc. Farad. Trans.*, v. 1, pp. 78-591, 1982.
- CHEN, C. M., GOTHJELPSEN, L., SCHORK, F. J., “Computer simulation of continuous miniemulsion polymerization”, *Polym. Process Engineering*, v. 4, pp. 1-30, 1986.

- CHERFI, A., FEVOTTE, G., NOVAT, C., Robust on-line measurement of conversion and molecular weight using NIR spectroscopy during solution polymerisation. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 85, pp. 2510–2520, 2002.
- CHERN, C. S., CHEN, T. J., “Miniemulsion polymerization of styrene using alkyl methacrylates as the reactive cosurfactant”, *Colloid Polymer Science*, v. 275, pp. 546-554, 1997.
- CHERN, C. S., LIOU, Y. C., CHEN, T. J., “Particle nucleation loci in styrene miniemulsion polymerization using alkyl methacrylates as the reactive cosurfactant”, *Macromolecular Chemistry Physics*, v. 199, pp. 1315–1322, 1998.
- CHERN, C. S., LIOU, Y. C., “Styrene miniemulsion polymerization initiated by 2,2'-azobisisobutyronitrile”, *Journal of Polymer Science A: Polymer Chemistry*, v. 37, pp. 2537–2550, 1999.
- CHERN, C. S., “Emulsion polymerization mechanisms and kinetics”, *Progress in Polymer Science*, v. 31, pp. 443-486, 2006.
- CHIU, W. Y., GREGORY, M. C., SOONG, D. S., “A computer model for the gel effect in free-radical”. *Macromolecules*, v. 16, pp. 348-357, 1983.
- CHOI, Y. T., EL-AASSER, M. S., SUDOL, E. D. et al., “Polymerization of styrene miniemulsion”, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, v. 23, pp. 2973-2987, 1985.
- CLAY, P. A., GILBERT, R. G., “Molecular Weight Distributions in Free-Radical Polymerizations. 1. Model Development and Implications for Data Interpretation”, *Macromolecules*, v. 28, pp 552–569, 1995.
- COEN, E. M., PEACH, S., MORRISON, B. R. et al., “First-principles calculation of particle formation in emulsion polymerization: pseudo-bulk systems”, *Polymer*, v. 45, pp. 3595–3608, 2004.
- COLMÁN, M. M. E., CHICOMA, D. L., GIUDICI, R., et al., Acrylamide Inverse Miniemulsion Polymerization: In Situ, Real-Time Monitoring Using NIR Spectroscopy, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 31, pp. 925-933, 2014.
- COSTA, C., TIMMERMANN, S. A. S., PINTO, J. C., et al., Compartmentalization Effects on Miniemulsion Polymerization with Oil-Soluble Initiator, *Macromol. React. Eng.*, v. 7, pp. 221–231, 2013.

- DAVIS, S. S., ROUND, H. P., PUREWAL, T. S., “Ostwald ripening and the stability of emulsion systems: an explanation for the effect of an added third component”, *Colloid Interface Science*, v. 80, pp. 508-511, 1981.
- DAVIES, S. S., SMITH, A. *Theory and practice of emulsion technology*, 1 ed., New York: Academic Press, 1976.
- DDBST, Dortmund Data Bank Software & Separation Technology. Disponível em: < <http://ddbonline.ddbst.de/EE/516%20DEN%20%28Density%29.shtml> >. Acesso em 20 de ago. 2010.
- 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”, *Journal of Polymer Science A: Polymer Chemistry*, v. 24, pp. 861-874, 1986.
- DELGADO, J., 1986, *Miniemulsion copolymerization of vinyl acetate and n-butyl acrylate*. Ph.D. Thesis, Lehigh University, Bethlehem, Pennsylvania, USA.
- DELGADO, J., EL-AASSER, M. S., SILEBI, C. A. et al., “Miniemulsion copolymerization of vinyl acetate and butyl acrylate. 2. Mathematical model for the monomer transport”, *J. Polym. Sci. Part B: Polymer Phys.*, v. 26, pp. 1495-1517, 1988.
- DELGADO, J., EL-AASSER, M. S., SILEBI, C. A., “Miniemulsion copolymerization of vinyl-acetate and butyl acrylate .4. Kinetics of the copolymerization”, *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*, v. 28, pp. 777-794, 1990.
- FARIA Jr., J. M., 2008, *Monitoramento In-Situ e em Tempo Real de Variáveis Morfológicas Do PVC com o Uso de uma Sonda NIR*, Tese\* de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- FARIA Jr., J. M., MACHADO, F., LIMA, E. L.; et al., In-Line Monitoring of Vinyl Chloride Suspension Polymerization with Near-Infrared Spectroscopy, 1-Analysis of Morphological Properties, *Macromolecular Reaction Engineering*, v: 4, pp: 11-24, 2010.
- FONTENOT, K., 1991, *Nucleation and growth in min/macroemulsion polymerization systems*. Ph.D. Thesis, Lehigh University, Bethlehem, Pennsylvania, USA.

- FONTENOT, K., SCHORK, F. J., “Sensitivities of droplet size and stability in monomeric emulsions”, *Industrial Engineering Chemistry Research*, v. 32, pp. 373-385, 1993a.
- FONTENOT, K., SCHORK, F. J., “Batch polymerization of methyl methacrylate in min/macroemulsion”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 49, pp. 633-655, 1993b.
- FONTOURA, J.M.R.; SANTOS, A.F.; SILVA, F.M., et al., Monitoring and control of styrene solution polymerization using NIR spectroscopy, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 90, pp. 1273–1289, 2003.
- GAO, J., PENDILIS, A., “Mathematical modeling and computer simulator/database for emulsion polymerization”, *Progress in Polymer Science*, v. 27, pp. 403-535, 2002.
- GELADI, P., KOWLASKI B., “Partial least square regression: A tutorial”, *Analytica Chimica Acta*, v. 35, pp. 1–17, 1986.
- GENTRIC, C., PLA, F., LATI, M.A., et al., “Optimization and non-linear control of a batch emulsion polymerization reactor, *Chemical Engineering Journal*, v. 75, pp. 31-46, 1999.
- GARDON, J. L., “Emulsion polymerization. I. Recalculation and extension of the Smith–Ewart theory”, *J. Polym. Sci. A 1*, v. 6, pp. 623–641, 1968.
- GARDON, J. L., “Emulsion polymerization. II. Review of experimental data in the context of the revised Smith–Ewart theory”, *J. Polym. Sci. A 1*, v. 6, pp. 643–664, 1968.
- GOSSEN, P. D., MACGREGOR, J. F., PELTON, R. H., Composition and particle diameter for styrene methyl methacrylate copolymer latex using UV and NIR spectroscopy, *Appl. Spectrosc.*, v. 47, pp. 1852–1870, 1993.
- GUYOT, A. F., CHU, F., SCHNEIDER, M. et al., “High solid content latexes”, *Progress in Polymer Science*, v. 27, pp. 1573-1615, 2002.
- HAMZEHLOU, S., REYES, Y., LEIZA, J. R., Modeling the Mini-Emulsion Copolymerization of n-Butyl Acrylate with a Water-Soluble Monomer: A Monte Carlo Approach, *Ind.Eng.Chem.Res.*, v. 53, pp. 8996–9003, 2014.

- HARKINS, W. D., “A general theory of the reaction loci in emulsion polymerization”, *J. Chem. Phys.*, v. 13, pp. 381–382, 1945.
- HARKINS, W. D., “A general theory of the reaction loci in emulsion polymerization. II”, *J. Chem. Phys.*, v. 14, pp. 47-48, 1946.
- HARKINS, W. D., “A general theory of the mechanism of emulsion polymerization”, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 69, pp. 1428–1444, 1947.
- HERRERA-ORDOÑEZ, J., OLAYO, R., “On the kinetics of styrene polymerization above CMC. I. A mathematical model”, *Journal of Polymer Science*, v. 38, pp. 2201-2218, 2000.
- HUANG, H., “Miniemulsion copolymerization of styrene and butyl acrylate initiated by redox system at lower temperature-preparation and polymerization of miniemulsion”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 68, pp. 2029-2039, 1998.
- IMMANUEL, C. D., DOYLE III, F. J., “Evolution of Multimodal Particle Size Distribution in Vinyl Acetate/Butyl Acrylate Emulsion Copolymerizations”, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, v. 41, pp. 2232–2249, 2003a.
- IMMANUEL, C. D., DOYLE III, F. J., “Hierarchical Multiobjective Strategy for Particle-Size Distribution Control”, *AIChE Journal*, v. 49, pp. 2383-2399, 2003b.
- IMMANUEL, C. D., DOYLE III, F. J., “Open-loop control of particle size distribution in semi-batch emulsion copolymerization using a genetic algorithm”, *Chemical Engineering Science*, v. 57, pp. 4415 – 4427, 2002.
- JANSSEN, R.Q.F., *Polymer encapsulation of titanium dioxide: efficiency, stability and compatibility*. Ph.D. Dissertation, Eindhoven University of Technology, Netherland, 1995.
- JUNG, S.M., GOMES, V.G., “Miniemulsion polymerization in pseudo-bulk regime: Mathematical modelling, prediction and optimal strategy of operation”, *Chemical Engineering Science*, v. 66, pp. 220–226, 2011a.
- JUNG, S.M., GOMES, V.G., “Transitional emulsion polymerization: Zero-one to pseudo-bulk”, *Chemical Engineering Science*, v. 66, pp. 4251–4260, 2011b.

- KALFAS, G., YUAN, H., RAY, W. H., "Modeling and Experimental Studies of Aqueous Suspension Polymerization Processes. 2. Experiments in Batch Reactors". *Industrial Engineering Chemistry Research*, v. 32, pp.1831-1838, 1993.
- KAMMEL, U., SCHLUTER, S., STEIFF, A. et al., "Control of runaway polymerization reactions by injection of inhibiting agents - A contribution to the safety of chemical reactors", *Chemical Engineering Science*, v. 51, n. 10, pp. 2253-2259, 1996.
- KERMABON-AVON, G, BRESSY, C, MARGAILLAN, A, "Statistical design strategies to optimize properties in miniemulsion polymerization of methyl methacrylate", *European Polymer Journal*, v. 45, pp. 1208-1216, 2009.
- KITZMILLER, E. L., MILLER, C. M., SUDOL, E. D. et al., "Miniemulsion polymerization - an approach to control copolymer composition", *Macromolecular Symposia*, v. 92, pp. 157-168, 1995.
- KLINK, I. M., PHILLIPS, R. J., DUNGAN, S. R., "Effect of emulsion drop-size distribution upon coalescence in simple shear flow: A population balance study", *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 353, pp. 467-475, 2011.
- KULENKO, V. G., FIALKOVA, E. A., BARONOV, V. I., "Hydro- and thermodynamics of the subcavitation breakup of emulsions in the valve gap of a homogenizer", *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, v. 43, pp. 430-436, 2009.
- LANDFESTER, K., BECHTHOLD, N., TIARKS, F. et al., "Formulation and stability mechanisms of polymerizable miniemulsion", *Macromolecules*, v. 32, pp. 5222-3228, 1999.
- LATADO, A., EMBIRUCU, M., NETO, A. G. M., "Modeling of end-use properties of poly(propylene/ethylene) resins", *Polymer Testing*, v. 20, pp. 419-439, 2001.
- LAURENCE, R. L., GALVAN, R., TIRREL, M. V., "Mathematical Modeling of Polymerization Kinetics". In: McGreavy, C. (eds), *Polymer Reactor Engineering*, 1 ed.; chapter 3, New York; Springer, 1994.
- LEIZA, J. R., PINTO, J. C., "Control of Polymerization Reactors", In ASUA, J. M. (eds), *Polymer Reaction Engineering*, 1 ed., chapter 8, Oxford, Blackewll, 2007.

- LEIZA, J. R., SUDOL, E. D. , EL-AASSER, M. S., “Preparation of High Solids Content Poly (n-butyl acrylate) Latexes Through Miniemulsion Polymerization”, *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 64, pp. 1797–1809, 1997.
- LENZI, M. K., *Modelagem da Polimerização Simultânea de Estireno em Suspensão e Emulsão*. Dissertação\* de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2002.
- LIENHARD VI, J. H., LIENHARD V, J. H., *A Heat Transport Textbook*, 3 ed. Cambridge, Phlogiston Press, 2001.
- LIMA, R. M., FRANÇOIS, G., SRINIVASAN, B. et al., “Dynamic Optimization of Batch Emulsion Polymerization Using MSIMPASA, a Simulated-Annealing-Based Algorithm”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 43, pp. 7796-7806, 2004.
- LONG, T.E., LIU, H.Y., SCHELL, B.A., et al., Determination of solution polymerization kinetics by near-infrared spectroscopy. 1. Living anionic polymerization process. *Macromolecules*, v. 26, pp. 6237–6242, 1993.
- LOPEZ, A., CHEMTOB, A., MILTON, J. L *et al.*, Miniemulsification of Monomer-Resin Hybrid Systems, *Ind. Eng. Res.*, v. 47, pp. 6289-6297, 2008.
- LORCA, B. S. S., BESSA, E. S., NELE, M. *et al.*, Preparation of PMMA Nanoparticles Loaded with Benzophenone-3 through Miniemulsion Polymerization, *Macromolecular Symposia*, v. 319, pp 246-250, 2012.
- MA, J. W., SMITH, J. A., MCAULEY, K. B., “Nitroxide-mediated radical polymerization of styrene in miniemulsion: model studies of alkoxyamine-initiated systems”, *Chemical Engineering Science*, v. 58, pp. 1163-1176, 2003a.
- MA, J. W., SMITH, J. A., MCAULEY, K. B., “Nitroxide mediated living radical polymerization of styrene in miniemulsion - modelling persulfate-initiated systems”, *Chemical Engineering Science*, v. 58, pp. 1177-1190, 2003b.
- MA, J. W., SMITH, J. A., MCAULEY, K. B., “Model studies of nitroxide-mediated styrene miniemulsion polymerization - Opportunities for process improvement”, *Macromolecular Theory and Simulations*, v. 12, pp. 72-85, 2003c.
- MANEA, M, CHEMTOB, A., PAULIS, M., “Miniemulsification in high-pressure homogenizers”, *Aiche Journal*, v. 54, pp. 289-297, 2008.
- MANO, E. B., MENDES, L. C., *Introdução a polímeros*, 2 ed., Rio de Janeiro, Edgar Blücher, 1999.

- MAXWELL, I. A., MORRISON, B. R., NAPPER, D. H. et al., “Entry of free radicals into latex particles in emulsion polymerization”, *Macromolecules*, v. 24, pp. 1629-1640, 1991.
- MILLER, C. M., VENKATESAN, J., SILEBI, C. A. et al., “Characterization of miniemulsion droplet size and stability using capillary hydrodynamic fractionation”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 162, pp. 11-18, 1994.
- MILLER, C. M., SUDOL, E. D., SILEBI, C. A. et al.,” Polymerization of Miniemulsions Prepared from Polystyrene in Styrene Solutions. 1. Benchmarks and Limits”, *Macromolecules*, v. 28, pp 2754–2764, 1995.
- NIST, National Institute of Standards and Technology. Disponível em: < <http://webbook.nist.gov/chemistry/name-ser.html> >. Acesso em 15 de ago. 2010.
- NOMURA, M., “Desorption and Reabsorption of Free Radicals in Emulsion Polymerization” In PIIRMA, I. (eds), *Emulsion Polymerization*,, 1 ed., Chapter 5. , London, Academic Press, 1982.
- ODIAN, G., *Principles of Polymerization*, 4 ed. New Jersey, John Wiley and Sons Inc., 2004.
- O’NEIL, G. A., WISNUDEL, M. B., TORKELSON, J. M., “An Evaluation of Free Volume Approaches to Describe the Gel Effect in Free Radical Polymerization”. *Macromolecules*, v. 31, pp. 4537-4545, 1998
- PAPAVASILIOU, G., BIROL, I., TEYMOUR, F., “Calculation of Molecular Weight Distributions in Non-Linear Free-Radical Polymerization Using the Numerical Fractionation Technique”, *Macromol. Theory Simul.*, v. 11, pp. 533–548, 2002.
- PIIRMA, I., *Emulsion Polymerization*, 1 ed. London, Academic Press, 1982.
- RAY, W. H., “On the Mathematical Modeling of Polymerization Reactor”. *Journal of Macromolecular Science - Review in Macromolecular Chemistry*, C08(1), pp. 1-56, 1972.
- REFAEILZADEH, P., TANG, L., LIU, H., Cross Validation, In: Liu, M. L., Özsu, T. (eds), *Encyclopedia of Database Systems*, 1ed, pp. 532-538, New York, Springer, 2009.



- REIS, M. M., ARAUJO, P. H. H., SAYER C. et al., "Correlation between Polymer Particle Size and in-situ NIR Spectra", *Macromol. Rapid Commun.*, v. 24, pp. 620–624, 2003.
- REIS, M. M., ARAUJO, P. H. H., SAYER C. et al., "Comparing near infrared and RAMAN spectroscopy for on-line monitoring of emulsion copolymerization reactions", *Macromol. Symp.*, v. 206, pp. 165–178, 2004.
- RICHARDS, J. R., CONGALIDIS, J. P., Measurement and control of polymerization reactors *Computers and Chemical Engineering*, v. 30, pp. 1447-1463, 2006.
- RODRIGUEZ, V. S., ASUA J. M., EL-AASSER, M. S. et al., "Mathematical modeling of seeded miniemulsion copolymerization for oil-soluble initiator", *Journal of Polymer Science A: Polymer Physics*, v. 29, pp. 483-500, 1991.
- SAMER, C. J., SCHORK, F. J., "Dynamic modeling of continuous miniemulsion polymerization reactors, *Polymer Reaction Engineering*", v. 5, pp. 85-124, 1997.
- SANTOS, A. F., LIMA, E. L., PINTO, J. C., Control and design of average particle size in styrene suspension polymerization using NIRS, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 77, pp. 453–462, 2000.
- SANTOS, A. F., SILVA, F. M., LENZI, M. K. et al., "Monitoring and Control of Polymerization Reactors Using NIR Spectroscopy", *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, v. 44, pp. 1–61, 2005.
- SAYER, C., ARZAMENDI, G., ASUA, J. M. et al., "Dynamic optimization of semicontinuous emulsion copolymerization reactions: composition and molecular weight distribution", *Computers and Chemical Engineering*, v. 25, pp. 839–849, 2001a.
- SAYER, C., ARAUJO, P. H. H., ARZAMENDI, G. et al., "Modeling Molecular Weight Distribution in Emulsion Polymerization Reactions with Transfer to Polymer", *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, v. 39, pp. 3513–3528, 2001b.
- SCHMIDT, A. D., RAY, W. H., "The Dynamic Behavior of Continuous Polymerization Reactors-I - Isothermal Solution Polymerization in a CSTR", *Chemical Engineering Science*, v. 36. pp. 1401-1410, 1981.

- SCHORK, F. J., POEHLEIN, G. W., WANG, S. et al., “Miniemulsion Polymeization”, *Colloids and Surfaces A: Physiochemical and Engineering Aspects*, v. 153, pp. 39-45, 1999.
- SCHORK, F. J., LUO, Y., SMULDERS, W. et al., “Miniemulsion Polymerization”, *Advances in Polymer Science*, v. 175, pp. 129–255, 2005.
- SCORAH, M. J., DHIB, R., PENLIDIS, A., “Modelling of free radical polymerization of styrene and methyl methacrylate by a tetrafunctional initiator”, *Chemical Engineering Science*, v. 61, pp. 4827 – 4859, 2006.
- SIESLER, H. W., OSAKI, Y., HEISE, H. M., *Near-infrared spectroscopy: principles, instruments, applications*, 1 ed., Weinheim, Wiley, 2002.
- SILVA, W. K., CHICOMA, D. L., GIUDICI, R., In-Situ Real-Time Monitoring of Particle Size, Polymer, and Monomer Contents in Emulsion Polymerization of Methyl Methacrylate by Near Infrared Spectroscopy, *Polymer Engineering and Science*, v. 51, pp. 2024–2034, 2011.
- SMITH, W. V., EWART, R. H., “Kinetics of emulsion polymerization”, *J. Chem. Phys.*, v. 16, pp. 592–599, 1948.
- SMITH, W. V., “The kinetics of styrene emulsion polymerization”, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 70, pp. 3695–3702, 1948.
- SMITH, W. V., “Chain initiation in styrene emulsion polymerization”, *J. Am. Chem. Soc.* v. 71, pp. 4077–4082, 1949.
- SOOD, A., SHAIENDRA, K. A., “Population balance model for miniemulsion polymerization. 1 Model development”, *Macromolecular Theory and Simulations*, v. 13, pp. 603-614, 2004a.
- SOOD, A., SHAIENDRA, K. A., “Population balance model for miniemulsion polymerization. 2 Model resolution and validation”, *Macromolecular Theory and Simulations*, v. 13, pp. 615-628, 2004b.
- TANG, P. L., SUDOL, E. D., SILEBI, C. A. et al., “Miniemulsion polymerization: a comparative study of preparative variables”, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, v. 43, pp. 1059-1066, 1991.
- TAYLER, P., “Ostwald ripening in emulsion”, *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 75, pp. 107-163, 1998.

- THICKETT, S. C., GILBERT, R. G., “Emulsion polymerization: State of the art in kinetics and mechanisms”, *Polymer*, v. 48, pp. 6965-6991, 2007.
- THOMAS, E. V., “A primer on multivariate calibration”, *Analytical Chemistry*, v. 66, pp. 795-804, 1994.
- UGELSTAD, J., EL-AASSER, M. S., VANDERHOFF, J. W., “Emulsion polymerization: initiation of polymerization in monomer droplets”, *Journal of Polymer Science Letter*, v. 11, pp 503-513, 1973.
- VICENTE, M., BENAMOR, S., GUGLIOTTA, L. M. et al., “Control of Molecular Weight Distribution in Emulsion Polymerization Using On-Line Reaction Calorimetry”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 40, pp. 218-227, 2001.
- VIEIRA, R. A. M., SAYER, C., LIMA, E. L. et al., “Detection of monomer droplets in a polymer látex by near-infrared spectroscopy”, *Polymer*, v. 42, pp. 8901-8906, 2001.
- VIEIRA, R. A. M., SAYER, C., LIMA, E. L., PINTO, J. C., In-line and in-situ monitoring of semi-batch emulsion copolymerizations using near-infrared spectroscopy, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 84, pp. 2670–2682, 2002a.
- VIEIRA, R. A. M., SAYER, C., LIMA, E. L. et al., “Closed-Loop Composition and Molecular Weight Control of a Copolymer Latex Using Near-Infrared Spectroscopy”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 41, pp. 2915-2930, 2002b.
- VIEIRA, R. A. M., *Monitoramento e controle em linha de reação de polimerização em emulsão*. Tese\* de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2000.
- WANG, Y., HUTCHINSON, R. A., CUNNINGHAM, M. F., “A Semi-Batch Process for Nitroxide Mediated Radical Polymerization”, *Macromol. Mater. Eng.*, v. 290, pp. 230–241, 2005.
- WORKMAN, J., WEYER, L., *Practical guide to interpretive near-infrared spectroscopy*, 1 ed., Florida, Taylor & Francis Group, 2008.
- WU, C. C., DANIELSEN, J. D. S., CALLIS, J. B. et al., “Remote in-line monitoring of emulsion polymerization of styrene by shortwavelength near-infrared spectroscopy. 1. Performance during normal runs”, *Process Contr. Qual.*, v. 8, pp. 1–23, 1996a.
- WU, C. C., DANIELSEN, J. D. S., CALLIS, J. B. et al., Remote in-line monitoring of emulsion polymerization of styrene by shortwavelength near-infrared spectroscopy.

2. Performance in the face of process upsets, *Process Contr. Qual.*, v. 8, pp. 25–40, 1996b.
- YENIAY, Ö., GÖKTAS, A., “A comparison of partial least squares regression with other prediction methods”, *Hacettepe Journal of Mathematics and Statistics*, v. 31, pp. 99-111, 2002.
- YELISEYEVA, V. I., “Polymerization of Polar Monomers”, in: I. Piirma (eds), *Emulsion Polymerization*, 1 ed., chapter 7, New York, Academic Press, 1982.
- ZAVALA, V. M., FLORES-TLACUAHUAC, A., VIVALDO-LIMA, E., “Dynamic optimization of a semi-batch reactor for polyurethane production”, *Chemical Engineering Science*, v. 60, pp. 3061 – 3079, 2005.
- ZEAITER, J., GOMES, V. G., ROMAGNOLI, J. A. et al., “Inferential conversion monitoring and control in emulsion polymerisation through calorimetric measurements”, *Chemical Engineering Journal*, v. 89, pp. 37–45, 2002.
- ZEAITER, J., ROMAGNOLI, J. A., GOMES, V. G., “Online control of molar mass and particle-size distributions in emulsion polymerization”, *AIChE Journal*, v. 52, pp. 1770–1779, 2006.