Vinícius Nobre dos Santos

**Estudo da formação de redes poliméricas através da técnica de
polimerização em miniemulsão: Estudo Experimental e Modelagem
Matemática**

São Paulo

2022

Vinícius Nobre dos Santos

**Estudo da formação de redes poliméricas através da técnica de
polimerização em miniemulsão: Estudo Experimental e Modelagem
Matemática**

Versão Corrigida

Tese apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de
São Paulo para obtenção do
título de Doutor em Ciências

Área de concentração:
Engenharia Química

Orientador: Prof. Reinaldo
Giudici

Coorientador: Prof. Leandro
Gonçalves de Aguiar

**São Paulo
2022**

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 20 de Janeiro de 2022

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Nobre dos Santos, Vinícius

Estudo da formação de redes poliméricas através da técnica de polimerização em miniemulsão: Estudo Experimental e Modelagem Matemática / V. Nobre dos Santos -- versão corr. -- São Paulo, 2022.

187 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.polimerização em miniemulsão 2.estireno 3.divinilbenzeno
4.modelagem matemática 5.microgéis. I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica.
Departamento de Engenharia Química II.t.

SANTOS, V. N. **Estudo da formação de redes poliméricas através da técnica de polimerização em miniemulsão: Estudo Experimental e Modelagem Matemática**. Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Aprovado em: 03/12/2021

Banca Examinadora

Prof Dr. Leandro Gonçalves de Aguiar
Instituição: EEL/USP

Prof Dr. Claudia Sayer
Instituição: UFSC

Prof Dr. José Carlos Costa da Silva Pinto
Instituição: UFRJ

Prof Dr. Liliane Maria Ferrareso Lona
Instituição: UNICAMP

Prof Dr. Wilson Hideki Hirota
Instituição: UNIFESP

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Valter e Elineuza que mesmo em meio a todas as dificuldades sempre me apoiaram e me incentivaram para que esse sonho se tornasse realidade

AGRADECIMENTOS

À minha família: Valter (Valtinho), Elineuza (Zita) e Tauane, sem vocês nada disso teria se realizado, muito obrigado pelo apoio, compreensão e companheirismo.

Ao professor Reinaldo Giudici por ser um exemplo de profissional com todo o seu conhecimento, apoio, direcionamento e compreensão que tanto contribuiu para a minha formação acadêmica

Ao meu coorientador e amigo Dr. Leandro Aguiar pela excelente orientação, paciência, dedicação, apoio, compreensão e contribuição nesse trabalho e em minha formação acadêmica.

Aos companheiros e amigos do grupo de polímeros do professor Reinaldo: Giuliana, Esmar, Paula, Nathália, Magda e Narjara por sempre ajudarem e por tornar agradáveis os momentos de trabalho.

Aos amigos, professores e funcionários do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da USP pela amizade.

Aos meus familiares pelo apoio e incentivo durante esta etapa.

Ao programa de Pós Graduação em Engenharia Química e à CNPQ pelo auxílio financeiro durante grande parte do desenvolvimento desse trabalho

EPÍGRAFE

“A luta pela verdade deve ter precedência sobre todas as outras”
(Albert Einstein)

RESUMO

SANTOS, V. N. **Estudo da formação de redes poliméricas através da técnica de polimerização em miniemulsão: Estudo Experimental e Modelagem Matemática**. Tese (Doutorado em Engenharia Química - Escola Politécnica—Universidade de São Paulo, São Paulo, 2021).

Foram realizadas reações de homopolimerização de estireno e copolimerização de estireno com divinilbenzeno em miniemulsão com o objetivo de contribuir para o aumento do entendimento sobre esses sistemas em miniemulsão. Para auxiliar no entendimento dos sistemas estudados foi utilizado um modelo matemático para homopolimerização do estireno e outro modelo para a copolimerização estireno-divinilbenzeno. A homogeneização foi realizada em dispersor do tipo rotor estator (Ultra-Turrax) e as reações foram conduzidas em reator batelada isotérmico. As principais variáveis independentes analisadas no presente trabalho foram o tipo de surfactante (aniônico e não iônico), a concentração de surfactante e a concentração do divinilbenzeno. O modelo utilizado para homopolimerização do estireno utiliza o método dos momentos para determinação da massa molar média. O modelo utilizado para a copolimerização estireno-divinilbenzeno utiliza o fracionamento numérico para descrição das massas molares da fração solúvel e da fração gel. A conversão de monômeros para as reações de homopolimerização e copolimerização foram ajustadas através do parâmetro de eficiência de captura das gotas e diâmetro de partículas. Foi verificada uma correlação e ajustado através de uma expressão quadrática o parâmetro de eficiência de captura das gotas e o tamanho de partículas dos experimentos ajustados. O parâmetro de ligações cruzadas apresentou diferentes valores de ajuste para diferentes diâmetros de partículas: 0,0005 para experimentos com diâmetros de partículas de 123 nm e 152 nm; 0,001 para experimento com diâmetro de partículas de 82 nm. Os resultados mostraram que o tipo e concentração de surfactante têm grande influência sobre o tamanho das partículas e através do efeito de compartimentalização de radicais, o tamanho de partículas é a propriedade que tem maior influência sobre a conversão de monômeros, massa molar média, concentração de duplas ligações pendentes e fração gel. A mistura de surfactantes pode produzir distribuição de tamanho de partículas com maiores polidispersidades

o que pode não ser a situação ideal quando se deseja ter um maior controle sobre as estruturas. A reação de formação de microgéis através da copolimerização em miniemulsão apresenta, desde os instantes iniciais, fração gel em torno de 1, não apresentando o pico característico de ponto gel observado nas reações de formação de redes poliméricas em meios homogêneos. O diâmetro de partículas tem influência sobre o parâmetro de ligações cruzadas e nesse contexto a polimerização em miniemulsão é uma técnica promissora para sínteses de microgéis com um controle adicional sobre sua microestrutura.

Palavras-chave: polimerização em miniemulsão, estireno, divinilbenzeno, modelagem matemática, microgéis.

ABSTRACT

SANTOS, V. N. **Study of the formation of polymeric networks through the miniemulsion polymerization technique: Experimental Study and Mathematical Modeling.** thesis (PhD)- Escola Politécnica (Departamento de Engenharia Química), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2021.

Reactions of homopolymerization of styrene and copolymerization of styrene with divinylbenzene in miniemulsion were carried out to contribute to improve the understanding of these systems in miniemulsion. A mathematical model for styrene homopolymerization and another model for a styrene-divinylbenzene copolymerization were used to interpret the results. The homogenization step was carried out in a rotor-stator equipment (Ultra-Turrax) and the reactions were carried out in an isothermal batch reactor. The main independent variables analyzed in the present work were the type of surfactant (anionic and non-ionic), surfactant concentration and divinylbenzene concentration. The mathematical model used for homopolymerization of styrene uses the method of moments to determine the average molar mass of polymer synthesized. The model used for the styrene-divinylbenzene copolymerization uses numerical fractionation to describe the average molar mass of the soluble fraction of the polymer synthesized and gel fraction. The monomer conversion in the homopolymerization and copolymerization reactions were adjusted through the drop capture efficiency parameter and particle diameter. A correlation between the drop capture efficiency and the particle size of the experiments was verified and fitted through a quadratic expression. The crosslink parameter presented different fitted values for different particle diameters: 0.0005 for experiments with particle diameters of 123 nm and 152 nm; 0.001 for an 82 nm particle diameter experiment. The results showed that the type and concentration of surfactant have a great influence on the particle size and through the effect of compartmentalization of radicals, the particle size is the property that has the greatest influence on the conversion of monomers, average molecular weight, concentration of pendant double bonds and gel fraction. Mixing surfactants can produce particle size distributions with greater values of polydispersity, which may not be the ideal situation when finer control over structures is desired. The microgel formation through

copolymerization in miniemulsion presents a gel fraction around 1, at very short times not presenting the characteristic gel point peak observed in the reactions of formation of polymeric networks in homogeneous media. The particle diameter influences the crosslink parameter and in this context miniemulsion polymerization is a promising technique for microgel synthesis with additional control over its microstructure.

Keywords: miniemulsion polymerization, styrene, divinylbenzene, mathematical modeling, microgels

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Representação do sistema no Intervalo I da polimerização em emulsão (Adaptado de Schork, 2005).....	29
Figura 2 - Representação esquemática do intervalo II da polimerização em emulsão (Adaptado de Schork 2005).	30
Figura 3 - Esquema representativo do Intervalo III da polimerização em emulsão (Adaptado de Schork 2005).....	31
Figura 4 - Variação da taxa de polimerização em função da conversão nos intervalos de uma polimerização em emulsão (Adaptado de Chern, 2006).	32
Figura 5 - Representação de uma polimerização em miniemulsão ideal (Oliveira 2010, adaptado de Landfester 2003).	34
Figura 6 - Diâmetro de partícula de poliestireno em função da quantidade de emulsificante (SDS) (Adaptado, Antonietti e Landfester 2002)	35
Figura 7 - Esquema de um aparelho sonificador utilizado para formação de miniemulsões (Adaptado de SCHORK, LUO <i>et al.</i> , 2005).	38
Figura 8- Esquema de um equipamento de homogeneização de alta pressão (Adaptado de ASUA, 2002).....	39
Figura 9 - Representação de um homogeneizador do tipo rotor-estator (Adaptado de SCHORK, LUO <i>et al.</i> , 2005).....	39
Figura 10 - Variação da taxa de polimerização para cada intervalo da polimerização em miniemulsão. O termo “n” na figura representa o número médio de radicais por partícula em cada intervalo (Adaptado de BECHTHOLD e LANDFESTER, 2000)	42
Figura 11 -Cadeias poliméricas (a) Lineares, (b) Ramificadas e (c) reticuladas (redes poliméricas) (SANTOS, 2015).....	46
Figura 12 - Reações de <i>crosslink</i> intermolecular e intramolecular (AGUIAR, 2013)	47
Figura 13- Representação do reator e aparato experimental utilizado nas reações	59
Figura 14- Forma de escaneamento realizado pelo Turbiscan e resultado gráfico obtido (fonte: site empresa formulaction:.formulaction.com)	61
Figura 15- Anel de Du Noüy (Fonte: Collazos adaptado de Biolin Scientific, 2014)	62

Figura 16- Variação da correlação entre sinais em função do tempo para partículas maiores e menores (Adaptado de Zetasizer Nano User Manual)	65
Figura 17 - Esquemático do procedimento utilizado para determinação da concentração de PDBs por titulação (Adaptado de Aguiar, 2013)	67
Figura 18 - Esquema da metodologia utilizada para análise de fração gel através da metodologia Goldfish. Foto retirada do site da tecnal: https://tecnal.com.br/pt-BR/produtos/detalhes/2552_sistema_para_determinacao_de_gordura em 15/01/2022	69
Figura 19- Representação e notação dos monômeros, duplas ligações pendentes e radicais considerados na modelagem (Aguiar 2013).....	70
Figura 20- Região Experimental utilizada com o auxílio do design de Doehlert.	96
Figura 21- Diagrama de Pareto dos efeitos RPM (A) e tempo de homogeneização (B) sobre o diâmetro inicial das gotas. Considerando-se 95% de confiança e 1 grau de liberdade ($t=12,706$).....	97
Figura 22-Comparação entre valores estimados através do modelo e valores experimentais de diâmetro de gotas e distribuição dos resíduos em função dos valores de resposta estimados.....	98
Figura 23- Tamanho de gotas para os Ensaios sem reação.....	99
Figura 24 - Resultados de retroespalhamento de luz em função da altura da amostra no decorrer do tempo (tempo varia da cor azul para a cor vermelha)	101
Figura 25 - Tensão superficial em função da porcentagem de surfactante sobre a fase orgânica (50% não iônico) após processo de homogeneização.....	102
Figura 26 - Variação do diâmetro das gotas em função da concentração de surfactante durante a etapa de homogeneização	103
Figura 27 - Resultados Experimentais de Conversão de monômeros das homopolimerizações de estireno em miniemulsão.....	105
Figura 28 - Resultados Experimentais de diâmetros de partículas das homopolimerizações de estireno em miniemulsão.....	107
Figura 29 - Resultados Experimentais de taxa de polimerização de estireno em miniemulsão.	109

Figura 30-Imagens da morfologia das partículas do látex obtido no Exp. ST2 obtidas através de microscopia eletrônica de varredura, aumentada em 250.000 vezes (esquerda) e 30.000 vezes (direita)	110
Figura 31- Imagens da morfologia das partículas do látex obtido no Exp. ST3 obtidas através de microscopia eletrônica de varredura, aumentada em 130.000 vezes (esquerda) e 30.000 vezes (direita).	110
Figura 32 - Resultados de Massa molar Média Mássica (Mw) dos experimentos ST1, ST2, ST4 e ST5	112
Figura 33 - Resultados de conversão de monômeros para os experimentos DV1, DV2 e DV5	114
Figura 34 - Resultados de conversão de monômeros para os experimentos DV3 e DV4.	114
Figura 35 - Taxa de polimerização das reações de copolimerização.....	115
Figura 36 - Resultados de diâmetros de partículas para os experimentos DV1, DV2 e DV5.	116
Figura 37 - Resultados de diâmetros de partículas para os experimentos DV3 e DV4.	117
Figura 38 - Imagens morfológicas do látex do DV2 obtidas através de microscopia eletrônica de varredura, aumentada em 125.000 vezes (esquerda) e 30.000 vezes (direita).....	118
Figura 39 - Imagens morfológicas do látex do DV5 obtidas através de microscopia eletrônica de varredura, aumentada em 250.000 vezes (esquerda) e 30.000 vezes (direita).....	119
Figura 40 - Resultados de concentração de PDBs para os experimentos de copolimerização	120
Figura 41 - Resultados de fração gel para os experimentos de copolimerização	122
Figura 42 – Número de gotas de monômero em função do parâmetro de eficiência de captura dos radicais pelas gotas (Fg).....	125
Figura 43 - Número de partículas de polímero para diferentes valores do parâmetro de eficiência de captura dos radicais pelas gotas (Fg)	126
Figura 44- Conversão de monômeros para diferentes valores do parâmetro de eficiência de captura dos radicais pelas gotas (Fg).....	126

Figura 45 – Taxa de polimerização para diferentes valores do parâmetro de eficiência de captura dos radicais pelas gotas (F_g).....	127
Figura 46 – Massa molar Média Mássica para diferentes valores do parâmetro de eficiência de captura dos radicais pelas gotas (F_g).....	128
Figura 47 - Número de Partículas por litro para diferentes valores de F_p	129
Figura 48 - Número de gotas por litro para diferentes valores de F_p	129
Figura 49 - Conversão de monômeros para diferentes valores de F_p	130
Figura 50 - Taxa de polimerização para diferentes valores de F_p	130
Figura 51 - Massa molar Média Mássica para diferentes valores de F_p	131
Figura 52- Conversão de monômeros em função do tempo para diferentes valores de diâmetro das gotas e partículas.....	132
Figura 53- Número de partículas por litro em função do tempo para diferentes valores de diâmetro das gotas e partículas.....	133
Figura 54 - Número médio de radicais por partículas em função do tempo para diferentes valores de diâmetro das gotas e partículas.	134
Figura 55- Massa molar média mássica em função do tempo para diferentes valores de diâmetro das gotas e partículas.....	134
Figura 56 - Comparação entre simulação e dados experimentais para conversão de monômeros para o experimento ST1	136
Figura 57 - Comparação entre simulação e dados experimentais para taxa de polimerização para o experimento ST1	137
Figura 58 - Comparação entre simulação e dados experimentais para massa molar média mássica para o experimento ST1	137
Figura 59 - Comparação entre simulação e dados experimentais para conversão de monômeros para o experimento ST2	138
Figura 60 - Comparação entre simulação e dados experimentais para taxa de polimerização para o experimento ST2.....	138
Figura 61 - Comparação entre simulação e dados experimentais para massa molar média mássica para o experimento ST2	139
Figura 62 - Comparação entre simulação e dados experimentais para conversão de monômeros para o experimento ST3.....	139
Figura 63 - Comparação entre simulação e dados experimentais para taxa de polimerização para o experimento ST3.....	140

Figura 64 - Comparação entre simulação e dados experimentais para massa molar média mássica para o experimento ST3	140
Figura 65 - Comparação entre simulação e dados experimentais para conversão de monômeros para o experimento ST4	141
Figura 66 - Comparação entre simulação e dados experimentais para taxa de polimerização para o experimento ST4.....	141
Figura 67 - Comparação entre simulação e dados experimentais para massa molar média mássica para o experimento ST4	142
Figura 68 - Comparação entre simulação e dados experimentais para conversão de monômeros para o experimento ST5	143
Figura 69 - Comparação entre simulação e dados experimentais para taxa de polimerização para o experimento ST5.....	143
Figura 70 - Comparação entre simulação e dados experimentais para massa molar média mássica para o experimento ST5	144
Figura 71 - Correlação entre os valores ajustados para o parâmetro dp e os valores ajustados para o parâmetro Fg	146
Figura 72 – Variação da concentração de PDBs para diferentes valores do parâmetro Fg	150
Figura 73 - Taxa de diminuição de consumo de PDBs nos polímeros formados em função do tempo para diferentes parâmetros de Fg	150
Figura 74 – Variação da concentração de PDBs dos polímeros para diferentes valores de diâmetro de gotas/partículas dp	151
Figura 75 - Taxa de consumo de PDBs nos polímeros formados em função do tempo para diferentes diâmetros de partícula	151
Figura 76 - Simulações de fração gel para diferentes valores de Fg	152
Figura 77 - Simulações de fração gel para diferentes valores de dp	152
Figura 78 – Exemplo de mecanismo da reação de ligações cruzadas responsáveis pela formação de gel.....	153
Figura 79 - Simulações de conversão de monômeros em função do tempo para diferentes valores de Cp	156
Figura 80 - Simulações de Massa molar Média Mássica (M_w) de polímeros solúveis em função do tempo para diferentes valores de Cp	157
Figura 81 – Simulações de M_w apresentando perfis característicos de ponto gel para diferentes valores de dp e Fg	157

Figura 82 – Simulações fração gel em função do tempo para diferentes valores de C_p	158
Figura 83 - Simulações de duplas ligações pendentes (PDBs) nos polímeros sintetizados em função do tempo para diferentes valores de C_p	159
Figura 84 - Simulações de Massa molar Média mássica (M_w) para diferentes valores de número de gerações de cadeias solúveis dos polímeros formados.	160
Figura 85 - Comparação entre simulações de dados experimentais para o experimento DV1.....	164
Figura 86 - Comparação entre simulações de dados experimentais para o experimento DV2.....	165
Figura 87 - Comparação entre simulações de dados experimentais para o experimento DV3.....	165
Figura 88 - Comparação entre simulações de dados experimentais para o experimento DV4.....	166
Figura 89 - Comparação entre simulações de dados experimentais para o experimento DV5.....	166
Figura 90 - Correlação entre os valores ajustados para o parâmetro dp e os valores ajustados para o parâmetro F_g para os experimentos de copolimerização.	167
Figura 91- Comparação entre resultados experimentais e simulações utilizando diferentes valores de C_p para o experimento DV1.....	168
Figura 92 - Comparação entre resultados experimentais e simulações utilizando diferentes valores de C_p para o experimento DV2.....	169
Figura 93 - Comparação entre resultados experimentais e simulações utilizando diferentes valores de C_p para o experimento DV3.....	169
Figura 94 - Comparação entre resultados experimentais e simulações utilizando diferentes valores de C_p para o experimento DV5.....	170
Figura 95 – Valores do parâmetro C_p obtidos para os diferentes meios	171

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Reagentes e compostos químicos utilizados nas reações e caracterizações	57
Tabela 2 - Mecanismo cinético considerado para a modelagem matemática do processo.....	71
Tabela 3 - Mecanismo cinético utilizando constantes pseudo-cinéticas (continua)	82
Tabela 4- Matriz de Doehlert com os valores reais dos fatores RPM (A) e tempo de homogeneização (B) e os valores codificados em parênteses, com os resultados de diâmetro das gotas para cada condição (Dg).	96
Tabela 5- Análise de Variância (ANOVA) para o diâmetro das gotas. Considerando-se 95% de confiança e 1 grau de liberdade ($t=12,706$) (continua)	96
Tabela 6 - Concentrações nas quais foram realizados os ensaios sem reação	99
Tabela 7- Condições nas quais foram realizadas as reações, porcentagem em massa. Em todos os experimento foi utilizado 6% (m/m) de Hexadecano em relação à fase orgânica e 0% DVB (homopolimerização).	104
Tabela 8 - Condições nas quais foram realizadas as reações, porcentagens em massa. Em todos os experimentos foi utilizado 6% (m/m) de Hexadecano em relação à fase orgânica	113
Tabela 9 - Parâmetros cinéticos utilizados nas simulações do modelo (continua)	123
Tabela 10 - Valores de dp e Fg utilizados para nas simulações para cada condição experimental.	145
Tabela 11 - Valores dos parâmetros utilizados para o modelo de copolimerização em miniemulsão (continua)	148
Tabela 12 - Parâmetros utilizados para análise de sensibilidade das ligações cruzadas Cp (continua).....	154
Tabela 13 - Parâmetros utilizados nas simulações para comparação com os resultados experimentais de copolimerização do estireno com divinilbenzeno em miniemulsão.	162

Tabela 14 - Parâmetros δp e F_g ajustados para os experimentos de copolimerização nas simulações de realizadas.....	167
---	-----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AIBN	Azobisobutironitrila
APS	“Ammonium Persulfate” (persulfato de amônio)
c.m.c	Concentração micelar crítica
CA	Álcool Cetílico
DLS	“ <i>Dynamic Light Scattering</i> ” (espalhamento dinâmico de luz)
DVB	Divinilbenzeno
Fsni	Fração de surfactante não iônico na mistura de surfactantes
GPC	“ <i>Gel Permeation Chromatography</i> ” (cromatografia de permeação em gel)
HD	Hexadecano
HQ	Hidroquinona
ICI	Monocloreto de Iodo
KBr	Brometo de Potássio
KCl	Cloreto de Potássio
KI	Iodeto de Potássio
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MMA	Metilmetacrilato
Mw	Massa molar Média Mássica
PDB	“ <i>Pendant Double Bonds</i> ” (duplas ligações pendentes)
RENEX 95	Nome comercial de surfactante a base de nonil fenol etoxilado
RPM	Rotações por minuto
S	“ <i>Styrene</i> ” (estireno)
S.F.O	Porcentagem em massa de surfactante não iônico em relação a fase orgânica
SDS	Dodecil sulfato de sódio
SEC	“ <i>Size-exclusion chromatography</i> ” (cromatografia por exclusão de tamanhos)
SLS	Lauriléter sulfato de sódio
TEMPO	2,2,6,6 – tetramethyl piperidiny-1-oxy (2,2,6,6 – tetrametil-piperidinil-1-oxy)
THF	Tetrahidrofurano

LISTA DE SIMBOLOS

ϕ_M	Fração volumétrica de monômero na partícula
μ_{ie}	Momento de ordem “i” para homopolimerização do estireno
μ_{ij}	Momento de ordem “i” para a geração “j” para os polímeros mortos
C^g	Coestabilizante presente nas gotas
C_{tit}	Concentração do titulante (mol/l)
D_p	Coeficiente de difusão do radical monomérico dentro da partícula
F_g	Eficiência de captura dos radicais pelas gotas
F_p	Eficiência de captura dos radicais pelas partículas
H^g	Inibidor presente nas gotas
M_j^{aq}	Monômero do tipo “j” presente na fase aquosa (j=1: estireno, j=2 m-divinilbenzeno e j=3:p-divinilbenzeno)
M_j^g	Monômero presente nas gotas
M_j^p	Monômero do tipo “j” presente nas partículas (j=1: estireno, j=2 m-divinilbenzeno e j=3:p-divinilbenzeno)
M^p	Concentração total de monômeros nas partículas para copolimerização
$P_{j,s}^p$	Polímero com duplas ligação pendente do tipo ‘j’ de tamanho ‘r’ (j=4:m-divinilbenzeno e j=5: p-divinilbenzeno)
P_{re}	Polímeros mortos nas partículas para homopolimerização do estireno
P_{ri}	Polímeros de tamanho “r” de pertencente a geração “i” presente nas partículas utilizando hipótese de pseudo-homopolimerização
Q_i	Momento global de ordem “i” para os polímeros mortos
R_0	Radical Primário
$R_1^{p'}$	Concentração de radicais do tipo “i” presente nas partículas para copolimerização
$R_{i,r}^{aq}$	Radical do tipo “i” de tamanho “r” presente na fase aquosa
$R_{i,r}^p$	Radical do tipo “i” de tamanho “r” presente nas partículas (i=1: estireno, i=2 m-divinilbenzeno; i=3:p-divinilbenzeno; i=4 m-divinilbenzeno e i=5 p-divinilbenzeno)

$R_i^{aq'}$	Concentração de radicais do tipo “i” presente na fase aquosa para copolimerização
R_p	Taxa de polimerização
R_r^p	Radicais de tamanho “r” presente nas partículas utilizando hipótese de pseudo-homopolimerização
R_{re}^p	Radicais de tamanho “r” nas partículas para homopolimerização do estireno
R_{ri}^p	Radicais de tamanho “r” dpercente a geração “i” presente nas partículas utilizando hipótese de pseudo-homopolimerização
R_{tot}^{aq}	Número total de radicais na fase aquosa
$V_{amostra}$	Volume de solução titulante gasto na titulação da amostra (mL)
V_{branco}	Volume de solução titulante gasto na titulação do branco (mL)
Y_i	Momento global de ordem “i” para os radicais
d_h	diâmetro hidrodinâmico da partícula
f_i^p	Fração de espécies do tipo “i” para copolimerização
f_{m0}	Fração mássica de monômeros na mistura inicial
f_{ri}^{aq}	Fração de radicais do tipo “i” presente na fase aquosa para copolimerização
f_{ri}^p	Fração de radicais do tipo “i” para copolimerização
f_s	Fração mássica de hidroquinona na solução
kp_{ij}	Constante de propagação do radical do tipo ‘i’ e espécie do tipo ‘j’
m_0	Massa do frasco
m_1	Massa do frasco + amostra
m_2	Massa do frasco + amostra + solução de hidroquinona
m_3	Massa do frasco + polímero seco com hidroquinona sólida
m_a	Massa da amostra (g)
m_c	Massa do cartucho seco
m_{pf}	Massa do polímero final
m_{pi}	Massa do polímero inicial
$\bar{n}$	Número médio de radicais por partícula
γ_{lido}	Valor da tensão superficial da água destilada lido no aparelho na temperatura na qual a experiência foi realizada.

Y_{tabela}	Valor tabelado da tensão superficial para a água destilada à temperatura na qual a experiência foi realizada
λ_{ie}	Momento de ordem “i” para homopolimerização do estireno
λ_{ij}	Momento de ordem “i” para a geração “j” para os radicais
Cd	Concentração de duplas ligações pendentes (mmol/g de polímero)
D	coeficiente de difusão da partícula
Dg	Diâmetro de gotas experimental
Dw	Coeficiente de difusão do radical na fase aquosa
Fg	Fração gel
I	Iniciador hidrossolúvel
K	Fator de correção
Np_{0e}	Número de partículas com 0 radicais para homopolimerização do estireno
Np_1^M	Número de partículas contendo radical monomérico
Np_{1e}	Número de partículas com 1 radical para a homopolimerização do estireno
Np_{1e}^M	Número de partículas com 1 radical monomérico para a homopolimerização do estireno
Na	Número de Avogadro
Ng	Número de gotas
Np	Número de partículas de polímero
Np	Número total de partículas
PDB^p	Concentração total de PDBs nas partículas para copolimerização
T	Temperatura
TH	Tempo de homogeneização
X	Conversão de monômeros
f	Fator de eficiência de decomposição do iniciador
fm_j^p	Fração de monômeros do tipo j dentro das partículas
j_{crit}	Tamanho máximo no qual um radical possa existir na fase aquosa
kn_g	Constante de absorção (nucleação) dos radicais pelas gotas
kn_p	Constante de absorção (nucleação) dos radicais pelas partículas

k_d	Constante de decomposição do iniciador
k_{dp}	Constante de desorção dos radicais das partículas
k_{fm_j}	Constante de transferência de cadeia para o monômero do tipo "j"
k_{ij}	Constante de iniciação do monômero do tipo "j"
k_p	Constante de propagação de monômeros
k_{pmj_p}	Coeficiente de partição do radical monomérico do tipo j entre a partícula e a fase aquosa
k_{pp}	Constante de propagação de dupla ligação pendente em polímero morto
k_{tc}	Constante de terminação por combinação
$mPDB$	Dupla ligação pendente do tipo meta
$pPDB$	Dupla ligação pendente do tipo para
r_g	Raio das gotas
r_p	Raio das partículas
z_{crit}	Tamanho mínimo para que um radical possa entrar numa gota ou partícula
η	Viscosidade
σ	constante de Boltzmann

SUMÁRIO

1	Introdução e justificativas	25
2	Objetivos	27
3	Revisão bibliográfica	28
3.1	Polimerização em Emulsão	28
3.2	Polimerização em miniemulsão	33
3.2.1	Principais componentes da formulação de uma polimerização em miniemulsão	34
3.2.2	Cinética da polimerização em miniemulsão	41
3.3	Modelagem Matemática polimerização em miniemulsão	43
3.4	Redes poliméricas	46
3.4.1	Formação de microgéis através da polimerização em emulsão tradicional	50
3.4.2	Modelagem Matemática da formação de redes poliméricas (microgéis) através da polimerização em emulsão tradicional	53
3.4.3	Microgéis produzidos através da técnica de polimerização em miniemulsão	54
4	Metodologia	57
4.1	Metodologia Experimental	57
4.1.1	Preparo da pré-emulsão	57
4.1.2	Reações de polimerização/copolimerização em miniemulsão	58
4.1.3	Ensaio sem reação – Estabilidade das formulações	59
4.1.4	Determinação da tensão Superficial: Tensiômetro de anel de Du Noüy	61
4.1.5	Ensaio de caracterização das amostras	63
4.2	Modelagem Matemática	69
4.2.1	Modelo Zero-UM para homopolimerização	72
	Momento de ordem 0 para os radicais nas partículas	77
	Momento de ordem 0 para os polímeros mortos	78
	Momento de ordem 1 para os polímeros mortos	78
4.2.2	Modelo Zero-UM para Copolimerização	79

5	Resultados e Discussão.....	95
5.1	Resultados para determinação das condições de reação	95
5.1.1	Determinação do tempo e frequência de homogeneização	95
5.1.2	Resultados dos ensaios sem reação para avaliação da estabilidade	99
5.1.3	Determinação da tensão superficial nas condições de homogeneização utilizadas	101
5.2	Resultados Experimentais das reações	104
5.2.1	Resultados Experimentais dos ensaios de homopolimerização do estireno em miniemulsão	104
5.2.2	Resultados das reações de copolimerização (microgéis)..	113
5.3	Resultados de Modelagem Matemática	123
5.3.1	Resultados de simulações do Modelo Zero-UM para homopolimerização	123
5.3.2	Resultados de simulações do Modelo Zero-UM para copolimerização	147
6	Considerações finais.....	172
7	Conclusões	174
8	Recomendações	176
	REFERÊNCIAS	177

1 Introdução e justificativas

Redes poliméricas são amplamente utilizadas em diversas áreas às quais incluem ramos da química, física, medicina, farmácia e ciência dos materiais. Por essa razão redes poliméricas em nanoescala/microescala, os chamados microgéis, têm se tornado um importante tópico de estudo em diversas áreas.

Além da melhoria da resistência mecânica que também oferece uma alta resistência de degradação, seu reduzido tamanho e alta permeabilidade conferem aos microgéis a capacidade de um eficiente carregamento e liberação de substâncias em lugares estratégicos, podendo ser utilizado em terapêutica, diagnóstico e aplicações teranósticas. (SUN *et al.*, 2020)

Devido às suas características especiais, essa classe de materiais têm sido objeto de diversos estudos, os quais abrangem novos métodos de produção e novas áreas de aplicação (HAMZAH, HASHIM e RAHMAN, 2017)

Na literatura existem diversos estudos teóricos sobre as redes poliméricas em meios homogêneos (massa, solução), os quais abordaram diferentes aspectos da formação dessas estruturas. Porém poucas informações são encontradas sobre a formação dessas estruturas através da técnica de polimerização em miniemulsão.

ASUA (2004) define que polímeros produzidos através da técnica de polimerização em emulsão são “produtos por processo”, ou seja, suas principais propriedades são determinadas durante a polimerização. Por isso é de extrema importância saber como as variáveis deste processo podem afetar as propriedades finais do produto.

A técnica de polimerização em miniemulsão pode contornar os problemas intrínsecos da polimerização por emulsão convencional. Nesta técnica pode ser idealizado um conceito de polimerização para geração de gotas de monômeros que sejam pequenas, homogêneas e estáveis, às quais podem ser então transformadas em partículas de polímeros através de reações de polimerização (nano reatores) na dispersão final (ANTONIETTI e LANDFESTER, 2002)

Essa característica possibilita a formação de nanopartículas nas quais materiais podem ser incorporados *in situ*. Essa propriedade permite a aplicação desse método em diversas áreas, como por exemplo, sistemas de liberação controlada de fármacos; incorporação de materiais magnéticos ou isótopos

radioativos, o que permitem a realização de diagnósticos médicos; encapsulamento de fragrâncias etc (MELO, 2015)

A técnica de polimerização em miniemulsão ainda é pouco utilizada para a formação de microgéis e pode ser um meio promissor para a formação de estruturas complexas envolvendo microgéis de uma forma mais controlada.

A modelagem matemática é uma ferramenta na qual podem ser obtidas informações adicionais e tem grande importância no entendimento geral dos processos. Neste trabalho esta ferramenta foi utilizada para estudo da formação de redes poliméricas através da técnica de miniemulsão.

O sistema estireno-divinilbenzeno foi utilizado para a realização desse estudo, pois é um sistema classicamente utilizado para o estudo teórico da formação de polímeros reticulados, a grande quantidade de dados disponíveis na literatura torna mais conveniente a identificação de características diretamente ligadas ao processo em estudo.

O presente trabalho traz uma contribuição para um maior entendimento sobre a influência da técnica de polimerização em miniemulsão na formação dos microgéis. Os resultados experimentais e modelagem do processo de homopolimerização do estireno contribuíram para a avaliação de aspectos diretamente relacionados ao processo de polimerização em miniemulsão, os resultados experimentais e o modelo matemático de formação de copolimerização estireno-divinilbenzeno contribuíram para a análise da influência do processo em miniemulsão sobre a formação das redes poliméricas.

2 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo principal realizar um estudo cinético da homopolimerização do estireno e da copolimerização estireno-divinilbenzeno, a fim de obter uma descrição mecanicista da formação de redes poliméricas através da técnica de polimerização em miniemulsão. Desse modo, os objetivos específicos são:

- Realizar ensaios experimentais de homopolimerização do estireno em miniemulsão utilizando iniciadores hidrossolúveis, surfactantes não iônicos e iônicos a fim de obter diferentes condições de reação para avaliar aspectos diretamente ligados à polimerização em miniemulsão;
- Realizar ensaios experimentais de copolimerização estireno-DVB em miniemulsão utilizando iniciadores hidrossolúveis, surfactantes não iônicos e iônicos a fim de gerar diferentes condições de reação para avaliar a influência de aspectos ligados à formação de microgéis;
- Realizar análises de caracterização dos homopolímeros e microgéis sintetizados: conversão de monômeros, diâmetro de partículas, microscopia eletrônica de varredura, fração gel, massa molar média e concentração das duplas ligações pendentes;
- Desenvolver um modelo matemático que descreva a formação de microgéis através da técnica de polimerização em miniemulsão, analisar as previsões do modelo, avaliar as características particulares da formação de gel através da técnica de copolimerização em miniemulsão e estimar parâmetros ligados à formação de gel para copolimerização em miniemulsão.

3 Revisão bibliográfica

3.1 Polimerização em Emulsão

O termo “polimerização em emulsão” engloba os seguintes processos relacionados: polimerização em emulsão convencional (macroemulsão), polimerização em emulsão inversa, polimerização em miniemulsão, polimerização em dispersão e polimerização em microemulsão (ASUA, 2004).

A técnica de polimerização em emulsão convencional (macroemulsão) atualmente é uma das técnicas mais utilizadas para a produção de dispersões poliméricas. Polímeros produzidos por polimerização em emulsão podem ser encontrados em diversas áreas como: materiais para revestimento, tintas, borrachas, resinas para papel, adesivos, construção civil, etc.

O mecanismo da polimerização em emulsão convencional tem grande relação com a natureza heterogênea do meio. Nestes sistemas, inicialmente coexistem gotas de monômero (diâmetro entre 1-10 μm) dispersas na fase aquosa e micelas com monômeros solubilizados (diâmetros entre 5-10 nm). As micelas são formadas por surfactante acima da concentração micelar crítica (c.m.c.) e a polimerização se inicia pela adição do iniciador, geralmente hidrossolúvel.

HARKINS (1945, 1946) e SMITH e EWART (1948, 1949) propuseram as bases do mecanismo atualmente mais aceito para a polimerização em emulsão, o qual abrange nucleação e crescimento das partículas. Nesse mecanismo, o processo de polimerização em emulsão pode ser dividido em três intervalos ou estágios:

Intervalo I: *Nucleação ou formação das partículas*

Esse é o estágio inicial, quando o iniciador hidrossolúvel é adicionado ao meio, radicais livres são formados na fase aquosa. Os radicais propagam com monômeros contidos na fase aquosa até atingirem um tamanho crítico (j_{crit}) tendo, dessa forma, uma alta hidrofobicidade e uma forte tendência a entrar preferencialmente nas micelas intumescidas por monômeros.

Essa maior tendência de entrada nas micelas ocorre, pois as gotas de monômero têm um tamanho muito grande (1-10 μm) quando comparado ao tamanho das micelas intumescidas (5-10 nm). Assim a área interfacial das micelas tem ordens de magnitude maior do que a área das gotas de monômero.

Consequentemente a probabilidade de entrada de um radical em uma micela é muito maior do que a entrada desse radical em uma gota de monômero, por essa razão a forma de nucleação predominante é nucleação micelar. Esta fase é rápida, transitória e a taxa de polimerização aumenta até que o número de partículas obtidas por nucleação das micelas seja definido (ASUA, 2002), (LANDFESTER, 2003).

A Figura 1 mostra um esquema representativo do intervalo I de uma polimerização em emulsão, no qual coexistem gotas de monômero, micelas e partículas já nucleadas.

Figura 1- Representação do sistema no Intervalo I da polimerização em emulsão (Adaptado de Schork, 2005).

A teoria de Smith-Ewart prevê que o número de partículas nucleadas (N_p) é proporcional à concentração de surfactante e iniciador elevados às 0,6 e 0,4 potências, respectivamente. Sendo assim, os parâmetros mais importantes que controlam a nucleação das partículas são a concentração de surfactante e a concentração de iniciador (CHERN, 2006).

Intervalo II: *Crescimento das partículas*

Após a nucleação das micelas, a polimerização continua dentro das partículas. Nesta fase as gotas de monômero atuam como “reservatórios” de monômeros, mantendo constante concentração de monômeros nas partículas através da difusão de monômero das gotas para as partículas, esse transporte ocorre através da fase aquosa.

As gotas de monômero diminuem de tamanho enquanto as partículas crescem até o fim do estágio II, a taxa de polimerização neste estágio é mantida aproximadamente constante assim como o número de partículas.

A Figura 2 mostra uma representação esquemática do intervalo II da polimerização em emulsão.

Figura 2 - Representação esquemática do intervalo II da polimerização em emulsão (Adaptado de Schork 2005).

Segundo Smith-Ewart a cinética de polimerização no Intervalo II pode ser calculada de acordo com a Equação (1):

$$R_p = k_p \cdot [M]_p \cdot \left(\frac{\bar{n} \cdot N_p}{N_a} \right) \quad (1)$$

k_p é a constante de propagação, $[M]_p$ é a concentração de monômero nas partículas, $\bar{n}$ é o número médio de radicais por partícula, N_a é o número de Avogadro.

Esse modelo cinético foi elaborado adotando-se como principais hipóteses: (i) Não ocorrência de formação de novas partículas e nem sua coagulação; (ii) Distribuição de tamanho de partícula monodispersa; (iii) A dessorção de radicais desprezível; (iv) Terminação bimolecular instantânea quando ocorre entrada de um radical oligomérico dentro de uma partícula contendo um radical.

Essas hipóteses levam a um cenário no qual as partículas possuem somente 1 (um) radical ativo ou 0 (zero) radicais, sob essas circunstâncias o valor de $\bar{n} = 0,5$ (número médio de radicais por partícula) é alcançado em sistemas que seguem a cinética do Caso 2 de Smith-Ewart (CHERN, 2006; MELO, 2015).

Intervalo III: *Conclusão da polimerização*

Neste estágio a polimerização continua ocorrendo dentro das partículas de polímero que foram nucleadas no Intervalo I e cresceram no Intervalo II. Numa situação ideal o número de partículas no Intervalo III continua o mesmo que no final do Intervalo I.

A concentração de monômero e, conseqüentemente, a taxa de polimerização diminuem nessa fase, porém, o fenômeno denominado efeito gel pode ocorrer e causar um aumento na taxa de polimerização.

O efeito gel promove uma diminuição na taxa de terminação bimolecular entre os radicais devido a dificuldade de difusão no meio altamente viscoso, aumentando, dessa forma, a taxa de polimerização.

Finalmente a polimerização se completa e uma conversão próxima de 100% pode ser atingida, o produto final é basicamente composto por pequenas partículas de polímeros estabilizadas com o surfactante. A Figura 3 representa o intervalo 3 da polimerização em emulsão (HARKINS, 1945 e 1946; ASUA, 2002 e 2004; OLIVEIRA, 2010; YAMAK, 2013).

Figura 3 - Esquema representativo do Intervalo III da polimerização em emulsão (Adaptado de Schork 2005).

O caso 3 de Smith-Ewart estabelece que em sistemas nos quais as partículas são muito grandes e/ou o efeito gel é muito expressivo o número médio de radicais por partícula assume valores maiores do que 1,0.

A Figura 4 apresenta a taxa de polimerização dos estágios descritos acima em função da conversão de monômeros. É possível notar que o perfil da taxa de polimerização em função da conversão para polimerizações em emulsão é algo bem

característico: um aumento da taxa de polimerização na fase de nucleação das gotas (intervalo I), uma taxa constante na fase de crescimento das partículas (intervalo II) e uma diminuição na fase de conclusão da polimerização nos casos em que não ocorre efeito gel (intervalo III).

Figura 4 - Variação da taxa de polimerização em função da conversão nos intervalos de uma polimerização em emulsão (Adaptado de Chern, 2006).

Além do mecanismo geral apresentado, durante uma polimerização em emulsão pode ocorrer outro mecanismo de nucleação das partículas: a nucleação homogênea.

FITCH e TSAI (1971) foram os pioneiros desse tipo de estudo e propuseram o mecanismo para a nucleação homogênea, esse mecanismo diz que quando os radicais na fase aquosa são gerados, estes propagam com monômeros dissolvidos na fase aquosa. Quando o oligoradical alcança um tamanho crítico (j_{crit}) pode precipitar formando uma nova partícula. Os surfactantes presentes na fase aquosa adsorvem na superfície dessa nova partícula, estabilizando-a.

Apesar de sua vasta aplicabilidade, devido às características intrínsecas do processo, a técnica de polimerização em emulsão convencional tem suas limitações e não pode ser estendida para algumas aplicações por algumas de suas desvantagens, dentre elas, a grande quantidade de processos difusionais que dificultam o controle e formação de estruturas complexas (as partículas são produto de um crescimento controlado cineticamente onde todos os monômeros do sistema devem ser transportados das gotas para as partículas através da fase aquosa) (ANTONIETTI e LANDFESTER, 2002; LANDFESTER e WEISS, 2010)

A técnica de polimerização em miniemulsão pode ser uma forma de contornar as desvantagens da polimerização em emulsão convencional, sem perder as propriedades desejadas de uma dispersão polimérica.

3.2 Polimerização em miniemulsão

Em 1973 UGELSTAD *et. al* mostraram que, à medida que se diminui o tamanho das gotas de monômero, aumenta-se a área interfacial total das gotas, sobrando assim, menos surfactante disponível para formar micelas.

Desse modo, para cada concentração de surfactante, existe um limite de tamanho de gotas no qual não se tem a formação de micelas no sistema e a nucleação das partículas pode ocorrer preferencialmente nas gotas de monômero.

Esse estudo realizado por Ugelstad em 1973 foi o embrião para o desenvolvimento da técnica de polimerização em miniemulsão. Nos últimos anos esta técnica tem sido amplamente estudada (DELGADO, EL-AASSER e VANDERHOFF, 1986; DAVIS, O'DRISCOLL *et al.*, 1991; ASUA, 2002 e 2014 LANDFESTER, 2003; JANSEN, MEULDIJK *et al.*, 2015; LÓPEZ, CAL; ASUA, 2017; Zetterlund *et al.*, 2019).

Na primeira fase da técnica de miniemulsão, são formadas gotas geralmente com tamanho entre 30-500 nm através da aplicação de uma alta taxa de cisalhamento num sistema que contém fase orgânica, água, surfactante (emulsificante) e um agente de pressão osmótica (coestabilizante) (KERMABON, BRESSY e MARGAILLAN, 2009; LANDFESTER e WEISS, 2010).

Numa segunda fase, essas gotas são polimerizadas aproximadamente sem mudança em sua identidade.

Através dessa técnica pode ser idealizado um conceito de reação em fase heterogênea para geração de gotas de monômeros ou precursores de polímeros que sejam pequenas, homogêneas e estáveis, às quais podem ser então transformadas em partículas através de reações de polimerização (nano reatores) e transformadas na dispersão final (ANTONIETTI e LANDFESTER, 2002).

A Figura 5 apresenta uma ilustração de um processo ideal de polimerização em miniemulsão.

Figura 5 - Representação de uma polimerização em miniemulsão ideal (Oliveira 2010, adaptado de Landfester 2003).

A polimerização em miniemulsão também possibilita a formação de nanopartículas nas quais materiais podem ser incorporados *in situ*, essa propriedade permite a aplicação desse método em diversas áreas, como por exemplo, sistemas de liberação controlada de fármacos; incorporação de materiais magnéticos ou isótopos radioativos, o que permite a realização de diagnósticos médicos; encapsulamento de fragrâncias etc (LANDFESTER, 2003; MELO, 2015).

A seguir serão apresentadas as principais espécies componentes das formulações utilizadas nas reações de polimerização em miniemulsão.

3.2.1 Principais componentes da formulação de uma polimerização em miniemulsão

3.2.1.1 Surfactantes

Na polimerização em miniemulsão assim como na polimerização em emulsão a estabilidade coloidal é controlada através do tipo e quantidade de surfactantes empregados (ANTONIETTI e LANDFESTER, 2002).

A desestabilização das gotas durante a polimerização em miniemulsão pode ocorrer devido à coalescência ou à degradação difusional (degradação ou efeito Ostwald).

Os surfactantes são utilizados para prevenir a coalescência entre as gotas e partículas de monômeros. Sua adsorção na superfície das gotas/partículas conferem uma carga superficial ou camada estérica, evitando a coalescência entre as gotas e/ou partículas.

Na técnica de polimerização em miniemulsão especificamente, moléculas de surfactante devem cobrir parte da área superficial das gotas, sem que exista surfactante livre o suficiente para formação de micelas. Dessa forma, numa

polimerização em miniemulsão, durante a fase de homogeneização, o tamanho das gotas é afetado diretamente pela quantidade de surfactante adicionado.

ASUA (2002) destaca que os surfactantes mais apropriados para utilização em miniemulsão devem ter as seguintes características e propriedades: (i) estrutura específica com grupos polares e apolares; ii) devem ter uma solubilidade apropriada na fase aquosa para se adsorverem na superfície das gotas de monômero; iii) devem adsorver de forma que quando duas gotas colidirem continuem sobre as respectivas superfícies e devem reduzir a tensão superficial para 5×10^{-3} N/m ou menos.

A grande maioria dos trabalhos da literatura utiliza sistemas de surfactantes aniônicos e, dentre eles, o SLS é o mais utilizado. Provavelmente sua vasta aplicação seja devido à compatibilidade com monômeros neutros, iônicos e também com iniciadores aniônicos.

A Figura 6 apresenta a variação do diâmetro de látices de poliestireno obtidos através da polimerização em miniemulsão em função da quantidade de emulsificante (% SDS em relação ao estireno) adicionada ao meio (ANTONIETTI e LANDFESTER, 2002).

Figura 6 - Diâmetro de partícula de poliestireno em função da quantidade de emulsificante (SDS) (Adaptado, Antonietti e Landfester 2002)

Enquanto os surfactantes iônicos têm a capacidade de conferir estabilidade eletrostática às gotas e partículas, os surfactantes não iônicos, quando presentes no sistema, têm a capacidade de conferir estabilidade estérica às gotas.

Surfactantes não iônicos também têm sido utilizados em estudos de polimerização em miniemulsão, emulsões estáveis podem ser obtidas utilizando-se surfactantes não iônicos.

WANG e SCHORK (1994) obtiveram miniemulsões estáveis de acetato de vinila utilizando álcool polivinílico como surfactante. CHERN e LIOU (1999) utilizaram nonil fenol etoxilado (40 óxidos de etileno por molécula) e dodecil metacrilato como coestabilizante para formarem miniemulsões estáveis de estireno, porém evidenciaram que o efeito de estabilização estérica do nonil fenol etoxilado reduz bastante quando em temperaturas por volta de 80°C.

Ainda estão sendo realizados diversos estudos sobre aplicação e mecanismos de atuação de diferentes tipos de surfactantes para diferentes aplicações: surfactantes a base de lignina (V.K.J.SCHMIDT, MOLINARI *et al.*, 2017), utilização de surfactantes não iônicos para síntese de nanopartículas magnéticas (PUENTES-VARA, GREGORIO-JAUREGUI *et al.*, 2016), estudos computacionais e experimentais para explicar as propriedades de adsorção de surfactantes iônicos e não iônicos em superfícies de polímeros hidrofóbicos (MECONI, BALLARD *et al.*, 2016).

No presente trabalho foi utilizado surfactantes iônicos e aniônicos para composição de miniemulsões com diferentes tamanho de partículas e avaliação de suas propriedades e comparação com o modelo matemático desenvolvido.

3.2.1.2 Coestabilizantes

Durante o processo de miniemulsão também pode ocorrer degradação difusional (“Ostwald ripening”) das gotas de monômero, devido à energia de sua superfície, o monômero contido nas gotas de menor tamanho tem um potencial químico maior do que o monômero contido nas gotas de maiores tamanhos.

Consequentemente ocorre uma pressão gerada por essa diferença de potencial químico (pressão de Laplace) e o monômero contido nas gotas pequenas se difunde para as gotas maiores, aumentando o diâmetro médio das gotas e desestabilizando a miniemulsão (ASUA, 2002; OLIVEIRA, 2010).

Essa degradação por difusão pode ser minimizada, ou até mesmo prevenida dentro do intervalo de tempo da reação, através da inclusão de pequenas

quantidades de um agente hidrofóbico na fase dispersa, um coestabilizante no processo de miniemulsão.

O agente hidrofóbico precisa ser um composto o qual dificilmente se difunde entre diferentes gotas. Ele deve ficar preso dentro de cada gota, logo, a efetividade do agente hidrofóbico aumenta à medida que sua solubilidade na fase contínua diminui (LANDFESTER, 2003).

A adição do agente hidrofóbico não torna a pressão resultante dentro das gotas igual à pressão osmótica criada pela introdução do agente hidrofóbico, o que representaria um real equilíbrio termodinâmico. A pressão dentro das gotas ainda é maior do que a pressão osmótica, porém caracteriza um equilíbrio no qual todas as gotas tem a mesma pressão, chamado de equilíbrio termodinamicamente metaestável.

Dessa forma, a pressão é igual dentro de cada gota do sistema, desfavorecendo o transporte de monômeros entre gotas e tornando-as estáveis quanto à degradação difusional (ANTONIETTI e LANDFESTER, 2002).

Os agentes hidrofóbicos mais utilizados são hexadecano (HD) e álcool cetílico (CA). Estes são conhecidos por serem eficientes na estabilização de gotas submicrométricas, porém diversos tipos de coestabilizantes podem ser utilizados: corantes hidrofóbicos, comonômeros, plastificantes, aditivos, silanos, siloxanos, isocianatos, polímeros e compostos hidrofóbicos estratégicos em geral.

No presente trabalho foi utilizado o hexadecano como agente hidrofóbico, devido a sua disponibilidade e eficiência observada em trabalhos da literatura.

3.2.1.3 Homogeneização da emulsão

No preparo da miniemulsão inicialmente é realizada a pré-emulsificação, através da adição da fase orgânica (monômero e coestabilizante) à fase aquosa contendo o surfactante sob agitação mecânica.

A agitação mecânica simples não tem energia suficiente para dispersar as gotas de monômeros em tamanhos submicrométricos, por essa razão, a emulsão é então submetida à um processo de dispersão (ou homogeneização) em equipamentos capazes de conferir alta taxa de cisalhamento à emulsão.

Os equipamentos mais empregados para a homogeneização são sonificadores, homogeneizadores de alta pressão e rotor-estator. A escolha do tipo de equipamento e dos parâmetros de operação na etapa de homogeneização afeta fortemente a formação das nanogotas e, conseqüentemente, a cinética da reação na etapa de polimerização.

Os sonificadores (Figura 7) produzem ondas de ultra-som que oscilam as moléculas. Essa oscilação é capaz de formar “bolhas de cavitação” e os choques provocados pelo colapso dessas bolhas fornecem energia para o sistema e causam a diminuição do tamanho das gotas de monômero (ASUA, 2002; ANTONIETTI e LANDFESTER, 2002 e 2003).

Figura 7 - Esquema de um aparelho sonificador utilizado para formação de miniemulsões (Adaptado de SCHORK, LUO *et al.*, 2005).

Nos homogeneizadores de alta pressão (Figura 8) a dispersão é pressionada com o auxílio de uma bomba de deslocamento positivo, através de um caminho estreito em alta velocidade, com isso a emulsão é submetida à uma força de cisalhamento que fornece energia suficiente para as gotas serem diminuídas (ASUA, 2002).

Figura 8- Esquema de um equipamento de homogeneização de alta pressão (Adaptado de ASUA, 2002)

Os equipamentos do tipo rotor-estator (Figura 9) formam gotas de tamanho submicrométrico forçando a passagem da emulsão através das aberturas contidas num estator que se mantêm estático enquanto que o rotor atinge altas rotações (5000 a 32000 rpm) causando um fluxo turbulento no sistema (SCHORK, LUO *et al.*, 2005).

Nos equipamentos do tipo rotor-estator, o tamanho das gotas que se obtém depende da geometria do sistema, da velocidade empregada e do tempo de homogeneização (ASUA, 2002).

Figura 9 - Representação de um homogeneizador do tipo rotor-estator (Adaptado de SCHORK, LUO *et al.*, 2005)

Os sonificadores têm se mostrado mais eficientes em realizarem a homogeneização de pequenas quantidades (ordem de dezenas de mililitros), enquanto que os equipamentos do tipo rotor-estatores e homogeneizadores de alta pressão são mais favoráveis para o processamento de maiores quantidades de emulsão (LANDFESTER, 2003; OUZINEB, LORD *et al.*, 2006).

No presente trabalho foi utilizado homogeneizador do tipo rotor-estator para homogeneização das miniemulsões, devido a sua disponibilidade e eficiência para processamento de quantidade de emulsão com ordens de grandeza na faixa de centenas de mililitros.

3.2.1.4 Iniciadores

Nos processos de polimerização em miniemulsão, os iniciadores podem ser tanto hidrossolúveis quanto organossolúveis. A escolha do tipo de iniciador influi fortemente no mecanismo reacional, na taxa de reação e consequentemente nas propriedades do produto final.

Quando utilizados iniciadores hidrossolúveis, a formação dos radicais primários ocorre na fase aquosa. Similarmente ao que ocorre na polimerização em emulsão convencional, os radicais crescem na fase aquosa até atingir uma hidrofobicidade suficiente para nuclear as gotas e/ou partículas (ASUA, 2002; ANTONIETTI e LANDFESTER, 2002).

Na polimerização em miniemulsão, quando utilizados monômeros de baixa solubilidade em água como é o caso do estireno (estabilizado com Hexadecano), a concentração de iniciador hidrossolúvel não afeta significativamente o número de partículas.

Para este tipo de sistema, a nucleação nas gotas é o mecanismo principal de nucleação. Neste caso, a concentração de iniciador hidrossolúvel influencia no tempo de nucleação das gotas, adianta e intensifica o efeito gel (BECHTHOLD e LANDFESTER, 2000; ANTONIETTI e LANDFESTER, 2002; MELO, 2015).

No caso de monômeros com maior solubilidade em água (metacrilato de metila e cloreto de vinila) um aumento na concentração de iniciador é capaz de provocar uma segunda nucleação e a quantidade de partículas pode ser função da concentração de iniciador hidrossolúvel. Isto ocorre, devido a maior probabilidade de

nucleação homogênea ocasionada pelo aumento da concentração de radicais na fase aquosa (ANTONIETTI e LANDFESTER, 2002; ASUA, 2002).

Quando iniciadores organossolúveis são utilizados, os radicais primários são formados dentro das gotas de monômero. A existência de mais de um radical dentro da mesma gota aumenta a probabilidade de terminação bimolecular. Para que se inicie a reação, é necessário que se tenha inicialmente apenas “um radical” dentro das gotas, isso pode ocorrer através da dessorção de um dos radicais ou entrada de um radical vindo da fase aquosa. Sendo assim, o iniciador organossolúvel só é eficiente se seus radicais têm uma hidrofiliidade suficiente para que ocorra sua dessorção (ANTONIETTI e LANDFESTER, 2002; BRESOLIN, 2013).

Devido ao seu mecanismo de atuação, iniciadores organossolúveis são muito eficientes para a polimerização em miniemulsão de monômeros com alta solubilidade em água, pois previne a nucleação homogênea, ou para monômeros extremamente insolúveis em água, os quais não tem uma concentração em água suficientemente grande para formar oligorradicais (ANTONIETTI e LANDFESTER, 2002; BRESOLIN, 2013).

Neste trabalho é utilizado iniciadores hidrossolúveis, pois os monômeros estireno e divinilbenzeno apresentam baixa solubilidade em água favorecendo a nucleação das gotas e não influenciando de forma significativa o número de partículas.

3.2.2 Cinética da polimerização em miniemulsão

Como apresentado no início da seção 3.2, a polimerização em miniemulsão se distingue da polimerização em macroemulsão ou polimerização em emulsão convencional principalmente pela nucleação das gotas de monômero.

Essa diferença, além de ser capaz de contornar algumas desvantagens da polimerização em emulsão tradicional (macroemulsão) também traz diferenças no mecanismo cinético e nas taxas de reação.

Para iniciadores hidrofílicos, geralmente é estabelecido que a nucleação das gotas é o principal mecanismo do processo quando a concentração de iniciador não afeta significativamente o número de partículas. Neste caso a taxa de polimerização também é independente da concentração de iniciador e só é influenciada pelo

número e tamanho das gotas/partículas (ANTONIETTI e LANDFESTER, 2002; SCHORK, LUO *et al.*, 2005; LOVELL e SCHORK, 2020)

O processo de polimerização em macroemulsão pode ser distinguido em 3 intervalos distintos de acordo com a teoria de Harkins-Smith-Ewart, apresentada na seção 3.1 e mostrado na Figura 4.

A curva da taxa de polimerização em miniemulsão apresenta 3 regiões, as quais podem ser distinguidas em 3 intervalos (a última região é continuação do intervalo III) que são numerados conforme as etapas semelhantes da polimerização em emulsão tradicional. A Figura 10 mostra a variação da taxa de reação em função do tempo de reação e a divisão de cada intervalo.

Figura 10 - Variação da taxa de polimerização para cada intervalo da polimerização em miniemulsão. O termo “n” na figura representa o número médio de radicais por partícula em cada intervalo (Adaptado de BECHTHOLD e LANDFESTER, 2000)

No intervalo I ocorre a nucleação das gotas e formação de partículas, a taxa de polimerização aumenta devido a formação de sítios ativos de reação. Esse intervalo é rápido (em torno de 20% de conversão) e a taxa de polimerização aumenta até que o número médio de radicais por partículas seja próximo a 0,5.

Durante o intervalo III as partículas já estão nucleadas e ocorre a diminuição da concentração de monômeros das partículas diminuindo assim a taxa de polimerização de forma exponencial. Neste intervalo o número de radicais por partículas continua próximo de 0,5.

O aumento da taxa de polimerização observado no intervalo IV ocorre devido ao efeito gel. Neste intervalo a viscosidade dentro das partículas é alta e as taxas de terminação bimolecular são reduzidas, aumentando a concentração de radicais

dentro das partículas. Nesta etapa geralmente o número de radicais por partícula é superior a 0,5 (BECHTHOLD e LANDFESTER, 2000; ASUA, 2002; ANTONIETTI e LANDFESTER, 2002; SCHORK, LUO *et al.*, 2005; AMBROGI, 2015).

É importante observar que durante a polimerização em miniemulsão não existe um intervalo semelhante ao intervalo II da polimerização em macroemulsão. Esse intervalo é caracterizado por uma taxa de polimerização constante no qual as gotas de monômeros servem como reservatório de monômero, mantendo constante a concentração de monômeros dentro das partículas não alterando a taxa de polimerização. O mesmo não ocorre na polimerização miniemulsão, pois as gotas são nucleadas e, após a nucleação, existe o decréscimo da concentração de monômeros dentro das partículas. Dessa forma, a curva de taxa de reação para a polimerização em miniemulsão também tem um perfil característico.

3.3 Modelagem Matemática polimerização em miniemulsão

Diversos trabalhos da literatura abordaram diferentes aspectos experimentais da técnica de polimerização em miniemulsão, porém uma quantidade reduzida de trabalhos discutiu sobre a modelagem matemática deste processo.

A modelagem matemática pode ser algo importante para ter um melhor entendimento, controle, otimização do processo e das propriedades dos materiais sintetizados.

O trabalho de CHAMBERLAIN, NAPPER e GILBERT (1982) é reconhecido na literatura como o primeiro trabalho que aborda a modelagem matemática da polimerização em miniemulsão. Neste trabalho foram desenvolvidos balanços do número de gotas, número de partículas e foi considerado que a nucleação ocorre apenas nas gotas de monômero.

Através desse trabalho foi evidenciado que o coeficiente de entrada de radicais nas gotas e partículas em uma polimerização em miniemulsão é menor do que o coeficiente de uma polimerização em emulsão convencional, justificando, dessa forma, as menores taxas de reação da polimerização em miniemulsão.

Após isso, alguns outros trabalhos utilizaram a modelagem matemática da polimerização em miniemulsão para discutir diversos aspectos desse processo.

Delgado, El-Asser e VanderHoff (1988) desenvolveram um modelo para a polimerização em miniemulsão que teve como foco principal descrever o transporte de monômeros entre as gotas de monômeros, a fase aquosa e as partículas. Neste trabalho o transporte de monômeros foi descrito através do coeficiente de transferência de massa, considerando como força motriz a diferença entre a concentração de monômeros num dado instante e a concentração de equilíbrio para a temperatura em questão.

Com essa abordagem, o modelo foi capaz de mostrar que a concentração do coestabilizante e também o tamanho das gotas de monômero afetam a taxa de difusão do monômero entre as fases.

Algumas informações importantes foram obtidas através do trabalho de Rodrigues *et al.*, (1991), neste trabalho foi realizada a modelagem matemática da polimerização em miniemulsão semeada utilizando iniciador organossolúvel. Neste trabalho foi evidenciado que para o sistema de monômeros utilizado (estireno e metacrilato de metila) a reação não é controlada pelo transporte de monômeros entre gotas e partículas, nesse caso a transferência de massa por colisão pode ser um importante fator.

Fontenot e Schork (1993) desenvolveram um modelo de polimerização em miniemulsão e macroemulsão levando em consideração os mecanismos de nucleação das gotas de monômeros e nucleação micelar. Através deste trabalho foram esclarecidos alguns pontos importantes a respeito dos mecanismos de nucleação dos diferentes processos.

Apesar de conhecida a grande influência da distribuição de tamanhos de partícula na polimerização em miniemulsão, nenhum desses trabalhos levaram isso em consideração. Sood e Awasthi (2004a, b) desenvolveram um modelo baseado em balanço populacional que incluiu tanto a distribuição de tamanho das gotas quanto a distribuição de tamanho das partículas.

Dentre os trabalhos mais recentes nos quais foi abordada a modelagem matemática de processos de miniemulsão, pode-se destacar o trabalho de Melo (2015), que realizou um estudo sobre a modelagem matemática da polimerização do metacrilato de metila em miniemulsão.

Neste trabalho, Melo (2015) utilizou os mecanismos cinéticos Zero-Um e Pseudo-Bulk. O autor ainda utilizou duas abordagens diferentes para a modelagem

de distribuição de tamanhos de gotas e partículas: a abordagem monodispersa e a abordagem polidispersa.

Melo (2015) pôde concluir em suas simulações que, à medida que se aumentava o diâmetro médio das partículas, o mecanismo cinético passava a ter características do pseudo-bulk, e o modelo Zero-Um não era adequado para representar essas condições.

Shang, Shan e Pan (2015) fizeram um estudo abordando a modelagem cinética e na massa molar dos polímeros sintetizados por miniemulsão utilizando iniciadores organossolúveis, o autor realizou polimerizações de poliestireno para validação do seu modelo.

O modelo apresentado por Shang, Shan e Pan (2015) incluiu uma variedade de fatores que influenciam no processo de polimerização em miniemulsão. Houve uma boa concordância entre os dados experimentais e as simulações, não somente para as taxas de polimerização, mas também para as previsões de massa molar média dos polímeros sintetizados.

Até o momento, a grande maioria dos trabalhos sobre a modelagem matemática do processo em miniemulsão, salvo algumas exceções, aborda somente a homopolimerização de monômeros classicamente utilizados em processos industriais por outras técnicas de polimerização.

Apesar de a copolimerização ser utilizada na maioria dos processos industriais devido à possibilidade de adaptação dos materiais sintetizados, o processo de copolimerização em miniemulsão ainda é algo que tem um grande campo a ser explorado, e a modelagem matemática pode trazer informações complementares, as quais não podem e/ou podem levar grande tempo para serem obtidas através de ensaios experimentais.

Os avanços tecnológicos mais recentes a respeito da modelagem matemática de processos de copolimerização em miniemulsão foram desenvolvidos por Hamzehlou, Reyes e Leiza, (2013), os quais utilizaram uma abordagem através de simulações de Monte Carlo para modelar a copolimerização de Acrilato de Butila com o monômero hidrossolúvel HEMA.

Através dessa abordagem, Hamzehlou, Reyes e Leiza (2013) conseguiram englobar, além das propriedades microestruturais, as quais também podem ser obtidas por outras abordagens, também a distribuição completa de massas

moleculares na fase orgânica, na fase aquosa bem como a composição do copolímero.

Foi evidenciado através das simulações que, quando é ignorada a formação de novas partículas por nucleação homogênea, a presença do monômero hidrossolúvel retarda a reação sem afetar fortemente a taxa de polimerização, ocorre apenas uma pequena diminuição causada pela diminuição do número de radicais por partícula.

Sendo assim, a modelagem matemática da polimerização em miniemulsão pode trazer importantes informações sobre o que ocorre durante o processo e sua influência na microestrutura dos materiais sintetizados.

3.4 Redes poliméricas

Os polímeros podem ser classificados quanto à sua estrutura conformacional em polímeros lineares (unidades de repetição ligadas à cadeia principal), polímeros ramificados (grupos laterais ligados à cadeia principal) e polímeros reticulados, também conhecidos como redes poliméricas (polímeros lineares e/ou ramificados ligados quimicamente uns aos outros). A Figura 11 mostra uma representação dessas estruturas (CAROTHERS, 1936; SANTOS, 2015).

Figura 11 -Cadeias poliméricas (a) Lineares, (b) Ramificadas e (c) reticuladas (redes poliméricas) (SANTOS, 2015)

As redes poliméricas estão entre os materiais sintéticos mais antigos e conhecidos. Devido às características especiais desses materiais e a possibilidade de mudança em sua estrutura, os polímeros reticulados têm sido profundamente analisados desde o início dos estudos de ciência dos polímeros. (FLORY, 1953; HAMZEHLU, REYES e LEIZA, 2013).

As redes poliméricas são obtidas através da inclusão de um monômero multifuncional no sistema, isso pode ser conseguido através da homopolimerização

de monômeros multifuncionais ou através da copolimerização com um agente de “*crosslink*” que também atua como um comonômero

Devido a sua estrutura, a incorporação do monômero multifuncional na cadeia polimérica traz para a cadeia duplas ligações não reagidas, chamadas de duplas ligações pendentes (*Pendant double bonds* - PDBs).

Numa polimerização por radicais livres, essas PDBs são os pontos nos quais ocorre ligação química entre diferentes cadeias e são utilizadas para interconectá-las através das reações de “*crosslink intermolecular*” formando a rede polimérica (SOPER, HAWARD e WHITE, 1972).

Em alguns casos, dependendo das condições de reação, um radical pode reagir com uma PDB contida em sua própria cadeia formando um ciclo, essas reações são denominadas “*crosslink intramolecular*” ou reações de ciclização. (MRKVICKOVÁ e KRATOCHVIL, 1981).

A Figura 12 representa os dois tipos de reações de crosslink e a estrutura resultante de cada uma dessas reações.

Figura 12 - Reações de *crosslink* intermolecular e intramolecular (AGUIAR, 2013)

Em muitos sistemas, as reações de ciclização são as grandes responsáveis por causar heterogeneidade às redes poliméricas e consumir PDBs que deveriam ser utilizadas para *crosslink* intermolecular (SANTOS, AGUIAR e GIUDICI, 2017).

Numa polimerização na qual existem monômeros multifuncionais é comum que em algum momento se obtenha uma fração polimérica que não pode ser solubilizada e nem fundida, denominada gel.

Os “géis” formados principalmente através de técnicas de polimerização homogênea são redes poliméricas que podem adquirir tamanho macroscópico. Essa rede polimérica é obtida através de diversas reações de *crosslink* intermolecular entre cadeias solúveis.

Em comparação às demais moléculas presentes no sistema, a molécula de gel possui altíssima massa molar. Por essa razão é assumido que os géis são redes poliméricas tridimensionais de massa molar infinita.

A altíssima massa molar e as ligações cruzadas conferem características e propriedades únicas às redes poliméricas. Aumento da resistência química e mecânica e capacidade de “inchar” no solvente adequado aumentando seu volume são algumas dessas características.

Devido à essas características, as redes poliméricas podem ser encontradas em diversas áreas e aplicações, como processos de separação, biomedicina, farmácia, biotecnologia, meio ambiente, eletrônica, microeletrônica, agricultura, indústrias sanitárias (polímeros superabsorventes) entre outras (GONÇALVES, *et al.* 2013).

Além das diversas aplicações classicamente utilizadas como por exemplo empacotamento de colunas de cromatografia por exclusão de tamanhos, recentemente tem sido realizado estudos para aplicação de redes poliméricas estireno-divinilbenzeno em espumas para aplicação em absorção de óleos, para detecção e quantificação de compostos na água dentre outras. (KOROLEVA, *et al.* 2019; Yin, *et al.* 2019).

As principais propriedades das redes poliméricas podem ser fortemente afetadas por reações paralelas que podem ocorrer durante seu processo de síntese e também devido à grande possibilidade de estruturas moleculares possíveis de serem obtidas durante sua formação. Por essa razão, o controle da formação desse tipo de estrutura ainda é algo desafiador e a engenharia de processos tem diversos desafios nesta área, (GONÇALVES, *et al.* 2013).

Apesar da grande variedade de aplicação e avanço da tecnologia, a caracterização de redes poliméricas é relativamente limitada. Sua característica mais importante, o grau de reticulação, na maioria dos casos só pode ser determinado por métodos indiretos e ser expressado pela quantidade relativa de monômeros multifuncionais adicionado no sistema. Por isso a modelagem matemática pode trazer informações complementares acerca dessas estruturas.

Existem basicamente três principais abordagens matemáticas utilizadas na modelagem de redes poliméricas: (1) geração estatística das unidades em diferentes estados de reação; (2) geração de estruturas através de abordagem cinética com equações diferenciais; (3) formação da rede polimérica em espaço n-dimensional utilizando simulações computacionais. Dentre essas, as teorias cinéticas são as mais utilizadas (HAMZEHLLOU, REYES e LEIZA, 2013).

Técnicas matemáticas com diferentes níveis de complexidade têm sido implementadas para estudar polímeros reticulados. Na maioria dos casos os modelos são capazes de reproduzir algumas medidas experimentais como conversão, e massa molar da fração solúvel, entretanto, a previsão do desenvolvimento das características das redes poliméricas ainda permanece como um problema de caixa-preta (KRYVEN, BERKENBOS, *et al.* 2013).

O método dos momentos é uma ferramenta muito utilizada na modelagem matemática para determinação da média da distribuição de massas moleculares de polímeros. Entretanto, ao utilizar essa abordagem para sistemas nos quais ocorrem formação de gel, existe uma divergência do momento de segunda ordem próximo ao ponto gel.

Para contornar esse problema TEYMOUR e CAMBELL (1994) desenvolveram uma abordagem denominada fracionamento numérico, a qual tem como princípio a divisão das cadeias de polímeros solúveis em diferentes gerações, que são distinguidas pelo grau de ramificação.

As cadeias lineares pertencem à geração zero, as cadeias que sofreram as primeiras ramificações pertencem a geração um e quando duas cadeias de mesma geração reagem por ligação cruzada ou terminação por combinação resulta numa cadeia pertencente a geração superior. O mesmo não ocorre com as cadeias lineares (geração 0) pois, quando duas cadeias lineares terminam por combinação a cadeia formada ainda é uma cadeia linear.

Alguns trabalhos recentes sobre a formação de redes poliméricas incluem algumas possíveis heterogeneidades causadas por reações paralelas como, por exemplo, as reações de ciclização.

Nikitin, Wulkow e Sch€utte (2013) utilizaram o fracionamento numérico para descrever o sistema nos períodos pré e pós gel e a expressão de Stockmayer-Jacobson foi utilizada para levar em consideração as reações de ciclização.

Aguiar *et al.* (2014) também utilizaram o fracionamento numérico para descrição do processo de formação de redes poliméricas estireno-DVB mediada por nitróxido. As reações de ciclização foram incluídas através de um balanço de sequências denominado Método dos Caminhos.

Hamzehlou, Reyes e Leiza (2013) desenvolveram uma abordagem estatística baseada no método de Monte Carlo para descrever os períodos pré e pós formação de gel. As simulações levaram em conta a presença de multiradicais, sendo capaz de descrever a ocorrência de ciclizações primárias e secundárias.

Esses trabalhos foram úteis para entender o comportamento da formação das redes poliméricas em geral, porém a maioria desses trabalhos utilizaram técnicas de polimerização homogênea. Sabe-se que o meio no qual essas redes poliméricas são sintetizadas pode trazer profundas mudanças em sua estrutura, característica e formação.

3.4.1 Formação de microgéis através da polimerização em emulsão tradicional

Um dos primeiros estudos sobre a formação de microgéis através da técnica de polimerização em emulsão tradicional foi realizado por Shashoua e Beaman (1958). Neste estudo foi percebido que os microgéis têm uma tendência em coagular no decorrer da reação, e essa tendência é diretamente proporcional à quantidade de agente reticulante empregada.

Passadas algumas décadas, um grupo de pesquisadores liderados por W. Funke perceberam que a formação de ligações cruzadas e consequentemente de microgéis muda drasticamente as características de uma polimerização em emulsão.

Primeiramente foi percebido que as partículas obtidas através da polimerização do 1,4 divinilbenzeno eram microgéis muito menores e com distribuições mais estreitas do que as partículas de poliestireno produzidas sob as mesmas condições experimentais. Essa diferença foi atribuída aos “*crosslinking*”

intrapartículas que restringem fortemente seu “inchamento” pelo monômero (KAST e FUNKE, 1981).

Uma característica dos microgéis de DVB preparados por emulsão utilizando persulfato como iniciador é sua solubilidade. Se o tempo de reação for suficientemente longo e/ou uma grande quantidade de iniciador é utilizada, os microgéis tornam-se solúveis em metanol. Isso ocorre, pois radicais sulfato aniônicos reagem com PDBs contidas na superfície do microgel, tornando-os suficientemente hidrofílicos para serem solubilizados em metanol (OBRECHT, SEITZ e W, 1976).

Dependendo das condições reacionais, foi percebido que na polimerização em emulsão do 1,4 DVB, certa quantidade de partículas com grandes tamanhos pode ser formada como subproduto, essas partículas são gotas de monômeros que foram nucleadas e/ou agregados de microgéis.

Os agregados ocorrem, pois os microgéis colidem uns com os outros e PDBs contidas nas superfícies de uma partícula podem reagir com centros radicalares de partículas vizinhas formando ligações covalentes, essas reações são chamadas ligações cruzadas interparticulares ou do inglês “*interparticle crosslinking*”, confirmando as primeiras observações realizadas por Shashoua e Beaman (1958).

A nucleação das gotas de monômero é mais provável de ocorrer numa polimerização em emulsão na qual existe a formação de microgéis quando comparada a polimerização em emulsão de polímeros lineares, na qual as gotas são utilizadas principalmente como reservatório de monômeros.

Numa polimerização em emulsão com formação de microgéis, quando um radical entra numa gota de monômero tem maior probabilidade de polimerizar completamente a gota, pois a terminação por combinação é suprimida devido ao efeito gel ser mais acentuado.

Dessa forma, quantidade de gotas de monômeros polimerizadas depende da quantidade de surfactante no meio. Um aumento na concentração de surfactante aumenta a quantidade de monômero solubilizado nas micelas e diminui a quantidade de gotas presentes

Uma outra consequência desse efeito é a diminuição da taxa de polimerização com o aumento da concentração de surfactante, contrariamente a todos resultados conhecidos em polimerizações lineares em emulsão.

Essa variação na taxa de polimerização ocorre devido a uma concorrência entre duas reações: uma alta taxa de polimerização nas gotas de monômero e uma

taxa de polimerização mais baixa nas micelas nucleadas. Um aumento na concentração de surfactante favorece a reação mais lenta (FUNKE, OKAY e JOOS-MÜLLE, 1998).

Sendo assim, as principais características que diferem a polimerização de polímeros lineares e ramificados em emulsão da polimerização de monômeros que formam microgéis são:

- Formação de partículas menores e mais monodispersas;
- Polimerização das gotas de monômero além das partículas;
- Diminuição da taxa de polimerização com aumento da concentração de surfactante;

Por essas razões Kast e Funke (1981) propuseram uma explicação para os efeitos que ocorrem exclusivamente na formação de microgéis através da polimerização em emulsão:

Os radicais gerados na fase aquosa atingem determinado tamanho e entram nas micelas inchadas de monômeros. Assim inicia-se a polimerização e a formação de ligações cruzadas para formar os microgéis. A formação de redes poliméricas nas partículas limita a quantidade de monômero vindo das gotas e que pode ser absorvida pelas partículas, limitando dessa forma o crescimento das partículas.

As moléculas primárias são grandes e as reações de ligação cruzada entre elas são suficientes para que ocorra a formação de gel dentro das partículas nos estágios iniciais do processo. Sendo assim, a densidade de “*crosslink*” é muito alta desde o início da reação e a absorção de monômeros pelas partículas é restrita desde o intervalo I.

Passado o ponto gel, a diminuição da concentração de monômeros nas partículas aumenta a possibilidade de múltiplas ligações cruzadas, a densidade de crosslink aumentará rapidamente e uma rede polimérica mais reticulada é formada. Este efeito é responsável por diminuir o tamanho e a taxa de crescimento das partículas.

Numa polimerização de monômero vinílico normalmente as micelas não nucleadas doam seu monômero e emulsificante para as partículas em crescimento. No caso de polimerizações com formação de microgéis a diminuição na taxa de crescimento das partículas faz com que o monômero contido nas micelas permaneça por um maior intervalo de tempo, aumentando probabilidade de capturar um radical da fase aquosa. Como resultado, mais partículas são produzidas.

A redução da absorção dos monômeros pelas partículas diminui a difusão do monômero das gotas para as partículas, aumentando seu tempo de existência e a chance de nucleação dessas gotas. Nestes sistemas a taxa de reação é inversamente proporcional à concentração de surfactante, pois a nucleação ocorre tanto nas micelas quanto nas gotas de monômero.

Nas gotas de monômeros, a cinética assemelha-se à cinética de uma polimerização em massa e a taxa de reação é maior do que a taxa nas partículas. Um aumento na concentração de surfactante diminui a quantidade de monômeros nas gotas e, como consequência, a taxa de polimerização também diminui.

3.4.2 Modelagem Matemática da formação de redes poliméricas (microgéis) através da polimerização em emulsão tradicional

Alguns poucos modelos matemáticos foram desenvolvidos para descrever o comportamento da formação de redes poliméricas em emulsão. Um dos primeiros mais notáveis dentro desse tópico foi desenvolvido por Tobita e Yamamoto (1994). Eles desenvolveram um modelo de Monte Carlo para simular a cinética da copolimerização de monômeros vinílicos e divinílicos em emulsão.

Com este modelo, foi percebido que nestes sistemas não ocorre uma mudança acentuada na massa molar média mássica (M_w) mesmo quando os microgéis são formados. Eles atribuíram esse comportamento à alta taxa de ciclização que ocorre dentro das partículas devido à conformação das cadeias dentro da partícula que é um espaço confinado.

Por essa razão eles definiram novamente o conceito de microgel como sendo macromoléculas com alta taxa de ligações intramoleculares e alta massa molar.

Tobita, Kumagai e Aoyagi (2000) utilizaram o modelo de Monte Carlo desenvolvido previamente e o compararam com dados experimentais de microgéis de estireno e DVB obtidos por emulsão. Nesse trabalho conseguiram identificar as diferentes características entre o processo de formação de redes poliméricas em emulsão e em meios homogêneos.

Butté, Storti e Morbidelli (2007) desenvolveram um modelo determinístico no qual foi possível segregar a molécula de microgel. Neste modelo, a molécula de

microgel é distinguida das demais dentro de uma mesma partícula. O balanço de massa é realizado para o microgel e demais cadeias dentro da mesma partícula.

Com essa abordagem, Butté, Storti e Morbidelli (2007) conseguiram resultados bem próximos aos obtidos pelo Método de Monte Carlo, através de um modelo mais aplicável e que demanda menos esforço computacional quando comparado aos modelos que utilizam métodos estatísticos.

Calvo *et al.*, (2014) desenvolveram um modelo para a polimerização por emulsão de estireno, butadieno e monômeros ácidos. Nesse modelo também foi adotado o conceito de segregação de cadeias dentro das partículas. Esse modelo foi capaz de prever resultados de conversão de monômeros, composição do copolímero, diâmetro médio de partícula, distribuição de massa molar, conteúdo de gel e distância entre pontos de ligação cruzada.

Esses modelos auxiliaram a demonstrar que o processo de formação de microgéis em emulsão traz diferenças significativas em relação a processos homogêneos e são diferentes no mecanismo dessa técnica. A formação de microgéis em miniemulsão é uma rota alternativa para a produção de microgéis e pode aliar as vantagens da polimerização em miniemulsão a formação dessas estruturas, sendo necessário saber a influência da formação dos microgéis no mecanismo geral dessa técnica.

3.4.3 Microgéis produzidos através da técnica de polimerização em miniemulsão

Landfester, Pawelzik e Antonietti (2005) utilizaram diferentes formulações e rotas da técnica em miniemulsão para síntese de microgéis de polisiloxano-acrilato e polisiloxano-uretano. Neste trabalho foi percebido que os monômeros são limitados a copolimerizar dentro da escala de comprimento das gotas e a separação de fase é limitada ao tamanho das partículas.

Medeiros *et al.* (2010) produziram nanogéis de Poli(N-vinilcaprolactama) através da técnica de miniemulsão inversa, utilizando n-hexadecano como fase contínua. NaCl foi utilizado como coestabilizante e foi verificado que um aumento na concentração do surfactante (Span 80) acima da c.m.c aumenta o diâmetro dos nanogéis sintetizados e ao mesmo tempo diminuía a taxa de polimerização.

Os autores associaram o aumento do tamanho das partículas à formação de micelas e à difusão das gotas para as micelas, semelhante ao que ocorre na polimerização em emulsão convencional. Esse efeito causaria um aumento no número de partículas, não alterando o número de radicais no meio, diminuindo dessa forma o número de radicais por partícula e consequentemente a taxa de polimerização.

Pham *et al.*, (2016) realizaram exclusivamente um estudo cinético da formação de microgéis de etileno glicol dimetacrilato e metil metacrilato através da técnica de polimerização em miniemulsão utilizando AIBN como iniciador e hexadecano como coestabilizante numa porcentagem de 2% sobre a fase orgânica.

Os autores perceberam um aumento no diâmetro das gotas/partículas nos instantes iniciais e uma diminuição no decorrer da reação. Esse comportamento foi associado à possibilidade de efeito Ostwald nos instantes iniciais e a formação de partículas através da nucleação homogênea, além da nucleação das gotas de monômero.

Pham *et al.*, (2016) perceberam que um aumento na temperatura aumenta consideravelmente a taxa de nucleação homogênea, enquanto que diminui a taxa de degradação por efeito Ostwald. Uma variação na composição dos copolímeros também foi observada neste trabalho. Os autores relacionaram essa variação à formação de diferentes estruturas das redes poliméricas em diferentes temperaturas.

Os estudos mais recentes sobre os mecanismos de formação de redes poliméricas estireno-DVB em miniemulsão foram realizados através de sistemas controlados. Alguns trabalhos abordaram diferentes aspectos da copolimerização estireno-DVB mediada por nitróxido em miniemulsão.

Zetterlund, Alam e Okubo, (2005) abordaram a copolimerização estireno-DVB mediada por nitróxido, utilizando o macroiniciador poliestireno-TEMPO em miniemulsão, comparando os resultados com a técnica em massa.

Os resultados mostraram que a reatividade aparente das duplas ligações pendentes e a densidade de “*crosslinking*” foram significativamente menores em miniemulsão do que quando utilizada a técnica em massa. A taxa de polimerização foi significativamente maior em miniemulsão do que em solução.

O mesmo grupo realizou outros estudos nos quais chegaram às mesmas conclusões em relação à diminuição da reatividade aparente das duplas ligações pendentes para polimerização em miniemulsão.

Uma relação direta entre o grau de *crosslinking* e a concentração do macroiniciador poliestireno-TEMPO foi atribuída ao efeito da interface orgânica-aquosa da reação de desativação de radicais com TEMPO (NUR-ALAM, ZETTERLUND e OKUBO, 2006).

Também foi observada uma diminuição da taxa de consumo do DVB em miniemulsão quando comparada à técnica de massa/solução. Assim foi proposto que a interface entre as partículas e a fase aquosa pode desempenhar um papel importante durante o processo de formação de ligações cruzadas

Sendo assim, o processo de formação de redes poliméricas em miniemulsão tem diferenças significativas do que ocorre em polimerizações em massa/solução (NUR-ALAM, ZETTERLUND e OKUBO, 2006).

Através de uma variedade de estratégias de síntese, um grande número de estruturas nanométricas tem sido construído podendo ter uma ampla gama de características e composições químicas, morfologias moldáveis, diversas funcionalidades superficiais e características de resposta dependendo do estímulo externo.

As redes poliméricas de estireno-DVB sintetizadas especificamente através da técnica de polimerização em miniemulsão têm sido utilizadas em algumas aplicações. Dentre estas aplicações, podem ser destacadas as nanoestruturas metálicas especialmente aquelas compostas por metais nobres como Au, Ag, Pt e Pd, as quais têm emergido como ferramentas fundamentais para aplicações que estão em rápida ascensão nos campos da optoeletrônica, biomedicina e catálise em razão de suas propriedades ópticas, eletrônicas e catalíticas consideradas únicas, associadas com composições particulares, tamanhos, morfologias, estruturas cristalinas e características superficiais (LI, JOHN *et al.*, 2014).

Apesar de poderem ser utilizadas em diversas aplicações, existe uma escassez de estudos mecanicistas sobre a formação de redes poliméricas em miniemulsão na literatura. Este estudo é importante para entendimento da formação das redes poliméricas especificamente em miniemulsão, a possibilidade da extensão de suas aplicações e controle da formação dessas estruturas

O sistema estireno-DVB é um sistema classicamente utilizado para estudo teórico de redes poliméricas, por essa razão esse sistema foi escolhido para a realização deste trabalho.

4 Metodologia

Esse trabalho é dividido em duas partes: Parte Experimental e Modelagem Matemática. A Parte Experimental tem como foco o estudo experimental da formação das redes poliméricas em miniemulsão explorando os efeitos das variáveis no processo e as condições nas quais se obtém maior estabilidade para o processo. A Modelagem Matemática tem como foco o estudo cinético e mecanicista da formação de polímeros lineares e redes poliméricas em miniemulsão.

4.1 Metodologia Experimental

Os reagentes e substâncias utilizadas nas reações estão apresentados na Tabela 1:

Tabela 1 - Reagentes e compostos químicos utilizados nas reações e caracterizações

Reagente	Pureza (%)	Marca	Função
Água Destilada	100	-	Fase contínua
Dodecil Sulfato de Sódio (Lauril Sulfato de Sódio)	90	Synth	Surfactante aniônico
RENEX 95- Nonil Fenol Etoxilado	95	Emfal	Surfactante não iônico
Bicarbonato de Sódio	<99,7	Sigma Aldrich	Agente Tamponante
Estireno	99,9	Sigma Aldrich	Monômero
Divinilbenzeno*	80	Sigma Aldrich	Agente reticulante
Hexadecano	99	Sigma Aldrich	Co-estabilizante
Persulfato de Sódio	>98	Sigma Aldrich	Iniciador Hidrossolúvel

*Divinilbenzeno technical grade: 56,2%meta-divinilbenzeno, 24,2% para-divinilbenzeno e 19,6% de etilvinilbenzeno

4.1.1 Preparo da pré-emulsão

Como discutido na seção 3.2, antes da etapa reacional propriamente dita é necessário preparar uma pré-emulsão monomérica, homogeneizar a emulsão (“miniemulsificação”) e após isso, adiciona-se o iniciador para o início da etapa reacional.

Na etapa de pré-emulsificação, inicialmente preparou-se separadamente as duas fases: fase orgânica e fase aquosa.

A fase orgânica foi obtida misturando-se com agitador magnético os monômeros e coestabilizante por aproximadamente 10 minutos.

A fase aquosa foi obtida dissolvendo-se os surfactantes, agente tamponante na fase contínua e misturando-as com agitador magnético por aproximadamente 20 minutos.

Após o preparo de cada fase separadamente as fases foram misturadas e agitadas com rotação de 350 rotações por minuto com agitador magnético por cerca de 30 minutos obtendo-se a pré-emulsão. A pré-emulsão foi então levada para a etapa de homogeneização, na qual se obtém a miniemulsão monomérica. A determinação do tempo e frequência de homogeneização estão descritos na seção 5.1.1

4.1.2 Reações de polimerização/copolimerização em miniemulsão

As reações foram realizadas em reator de vidro de 500 mL com camisa externa, a temperatura foi mantida em $70 \pm 2^\circ\text{C}$ e controlada através de um banho termostático que utiliza água como fluido de aquecimento. Foi utilizada agitação de 350 rpm em todas as reações, a Figura 13 mostra um esquema representativo do reator utilizado.

Após o processo de homogeneização, a miniemulsão monomérica é adicionada ao reator, nitrogênio gasoso é borbulhado e o conteúdo é aquecido até a temperatura de 70°C . O iniciador previamente dissolvido na fase aquosa foi adicionado ao meio quando a mistura reacional atingiu a temperatura de 70°C e então o cronômetro foi acionado, as reações tiveram tempo de 300 minutos.

Em todos os ensaios foram utilizados 20% de fase orgânica e na fase de homogeneização foi utilizado 17500 RPM durante 10 minutos.

Figura 13- Representação do reator e aparato experimental utilizado nas reações

No decorrer das reações de homopolimerização foram retiradas amostras as quais foram submetidas às análises de diâmetros de partículas através da técnica de espalhamento de luz ou DLS (do inglês “*dynamic light scattering*”) e conversão de monômeros.

Para os ensaios com formação de gel (copolimerização) foram realizadas também análises de fração gel e concentração de duplas ligações pendentes, para os ensaios de homopolimerização sem formação de gel, a massa molar média foi determinada através de cromatografia de permeação em gel e os resultados estão descritos na seção 5.2.

4.1.3 Ensaios sem reação – Estabilidade das formulações

Para avaliar a estabilidade das gotas foram realizados ensaios sem reação, o procedimento utilizado foi análogo ao procedimento utilizado na seção 4.1.2, porém sem a adição do iniciador. Foi retirada uma amostra no início de cada ensaio e submetida à análise de turbidez por retroespalhamento de luz. Também foram retiradas amostras a cada 20 minutos e realizadas análise de tamanho de partículas por espalhamento de luz.

Esses ensaios tiveram duração de 120 minutos, tempo de reação no qual espera-se que já tenha ocorrido nucleação das gotas de monômeros (conversão de aproximadamente 20%), segundo a teoria cinética clássica de polimerização em

miniemulsão (BECHTHOLD e LANDFESTER, 2000). A descrição dos resultados dos ensaios de miniemulsão sem reação está na seção 5.1.2

4.1.3.1 Estabilidade das miniemulsões: Turbiscan

Para análise da estabilidade das miniemulsões monoméricas foi utilizado o equipamento Turbiscan Lab Expert da marca Formulaction. O equipamento tem como princípio a utilização do retroespalhamento de luz e transmitância para avaliar a estabilidade da amostra.

Nesta técnica, um cabeçote contendo uma fonte que emite luz na região do infravermelho próximo acoplado a um detector de transmitância e outro detector de retroespalhamento.

Esse cabeçote faz o escaneamento de todo o comprimento da amostra coletando dados de transmitância e retroespalhamento de luz em função do comprimento da amostra.

Assim, tem-se resultados de transmitância e retroespalhamento de luz em função da posição na amostra. Coletando esses resultados periodicamente dentro de um intervalo de tempo pode-se concluir se houve variações no espalhamento e através da posição pode-se inferir o tipo de desestabilização: “creaming”, efeito Ostwald, coalescência etc.

A Figura 14 apresenta uma ilustração da forma que ocorre a varredura e o gráfico obtido para uma desestabilização que no caso pode ser interpretado como sendo uma floculação.

Figura 14- Forma de escaneamento realizado pelo Turbiscan e resultado gráfico obtido (fonte: site empresa formulaction:..formulaction.com)

Alguns resultados de análise de turbiscan dos experimentos sem reação estão apresentados na seção 5.1.2.

4.1.4 Determinação da tensão Superficial: Tensiômetro de anel de Du Noüy

A análise de tensão superficial utilizando o tensiômetro de anel tem como princípio a medição quantitativa da força necessária para retirar um anel feito de platina da superfície da solução que se deseja medir.

Foi utilizado um tensiômetro de anel de Du Noüy, modelo K6 da marca KRÜSS o qual é dotado de um disco graduado ligado a uma haste que é ligada a um anel de platina.

O anel entra em contato com a superfície do líquido o qual se deseja medir a tensão de superfície. O líquido é colocado numa cubeta sobre uma mesa móvel.

Para realizar a medição da tensão superficial, aproxima-se a cubeta do anel subindo a mesa móvel até que o anel toque levemente a superfície do líquido. Ao tocar a superfície do líquido o ponteiro do disco deve ser zerado.

Em seguida, gira-se o disco lentamente em ritmo constante. À medida que o disco é girado, a haste provoca o empuxo do anel ao aparelho provoca o empuxo do anel. Nessa etapa o anel é mantido preso à superfície graças as forças de coesão entre as moléculas presentes no líquido, conforme mostrado na Figura 15 .

Figura 15- Anel de Du Noüy (Fonte: Collazos adaptado de Biolin Scientific, 2014)

O valor aparente da tensão superficial é aquele lido na escala do disco no instante no qual o anel se desprende na superfície do líquido. A tensão superficial varia com a temperatura, por essa razão faz-se uma correção em função da variação da tensão superficial da água destilada.

O valor real da tensão superficial é obtido multiplicando-se o valor lido no disco por um fator de correção (K) apresentado na Equação (2) (MATAI, 2014):

$$K = \frac{\gamma_{tabelado}}{\gamma_{lido}} \quad (2)$$

Onde:

$\gamma_{tabelado}$: Valor tabelado da tensão superficial para a água destilada à temperatura na qual a experiência foi realizada;

γ_{lido} : Valor da tensão superficial da água destilada lido no aparelho na temperatura na qual a experiência foi realizada.

Foram realizados ensaios de tensão superficial nas condições de reação para avaliação da melhor região experimental a ser estudada, os resultados dessa análise estão apresentados na seção 5.1.3.

4.1.5 Ensaios de caracterização das amostras

4.1.5.1 Conversão de monômeros: gravimetria

A conversão pode ser definida como a fração de monômeros incorporados aos polímeros, neste trabalho a conversão foi calculada através do método gravimétrico cujo princípio é a evaporação dos compostos voláteis e pesagem dos sólidos.

Nesse contexto primeiramente foi pesado o frasco de vidro no qual a amostra seria acondicionada. Em seguida pesou-se cerca de 15 mL de amostra, adicionou-se cerca de 15 mL de solução aquosa de hidroquinona 1%(m/m) que atuou como inibidor de reação.

A amostra com hidroquinona é encaminhada para a estufa a 60°C para evaporação dos compostos voláteis. Após a secagem, a massa sólida é pesada e a conversão é calculada conforme a Equação (3).

$$X = \frac{(m_3 - m_0) - (m_2 - m_1) \cdot f_s}{(m_1 - m_0) \cdot f_{m0}} \quad (3)$$

Onde,

m_0 : massa do frasco

m_1 : massa do frasco + amostra

m_2 : massa do frasco + amostra + solução de hidroquinona

m_3 : massa do frasco + polímero seco com hidroquinona sólida

f_{m0} : fração mássica de monômeros na mistura inicial

f_s : fração mássica de hidroquinona na solução

4.1.5.2 Diâmetro de gotas e partículas: Espalhamento de luz

O Tamanho médio das gotas e partículas foi determinado através da técnica de espalhamento dinâmico de luz (*Dinamic Light Scattering-DLS*), utilizando o equipamento Zetasizer Nano ZS da marca Malvern Instruments.

O equipamento se baseia no conceito de que quando uma partícula é iluminada por um feixe de luz ela causa um espalhamento, esse espalhamento possui um padrão chamado de “padrão de espalhamento” que pode ser relacionado com o tamanho da partícula.

As partículas em solução estão em movimento constante, devido ao movimento browniano. As partículas menores se movem com maiores velocidades, enquanto as partículas maiores se movem com menores velocidades.

A relação entre o diâmetro das partículas e seu coeficiente de difusão devido ao movimento browniano pode ser definida através da Equação de Stokes-Einstein (Equação (4)).

$$D = \frac{\sigma \cdot T}{3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot d_h} \quad (4)$$

Onde,

D : coeficiente de difusão da partícula

d_h : diâmetro hidrodinâmico da partícula

σ : constante de Boltzmann

T : temperatura

η : viscosidade

O movimento browniano promove uma flutuação da intensidade do espalhamento de luz ocasionado pelas partículas ao longo do tempo. A flutuação dessa intensidade também é indiretamente proporcional ao tamanho das partículas, partículas menores passarão pelo detector mais vezes no mesmo intervalo de tempo quando comparadas às partículas maiores.

Existe um grau de similaridade (correlação) entre os sinais recebidos dentro de um intervalo de tempo, a correlação entre um sinal num instante t e um no instante $t + dt$ é maior quando comparada à correlação de um instante t e um instante $t + n \cdot dt$ (n sendo intervalos equidistantes de tempo)

A correlação entre os espectros é reduzida em função do tempo e, devido ao movimento das partículas, existe um tempo no qual não existe correlação entre dois sinais.

A correlação perfeita tem o valor de 1 e quando não existe correlação é atribuído o valor 0. A Figura 16 mostra um gráfico que mostra o comportamento típico da correlação em função do tempo para partículas maiores e menores.

Figura 16- Variação da correlação entre sinais em função do tempo para partículas maiores e menores (Adaptado de Zetasizer Nano User Manual)

A Figura 16 mostra que partículas menores apresentam uma taxa de decaimento no grau de correlação maior do que a taxa de decaimento para as partículas maiores.

Os softwares dos equipamentos de medição de tamanho de partículas (nesse caso o Zetasizer Nano) possuem um algoritmo capaz de traduzir essa variação no grau de correlação em um número de classes e reproduzir a distribuição de tamanho de partículas.

As amostras foram diluídas em aproximadamente 1/1000 para a realização das análises de espalhamento dinâmico de luz. Para evitar o fenômeno da degradação difusional das gotas, foi utilizada água saturada com monômero (estireno) para a diluição das amostras.

4.1.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para visualização da morfologia das partículas foi utilizada análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV). O microscópio eletrônico de varredura utiliza um feixe de elétrons para visualizar a superfície da amostra e transmitir o sinal

do detector. A imagem é o resultado da interação do feixe incidente com a superfície da amostra.

A maioria dos equipamentos utiliza como fonte de elétrons um feixe de tungstênio aquecido. O feixe é acelerado pela alta tensão criada entre o filamento e o ânodo e é então focalizado sobre a amostra por uma série de 3 lentes eletromagnéticas. O feixe interagindo com a amostra produz os elétrons e fótons que podem ser coletados por detectores e convertidos em sinal de vídeo (DEDAVID, GOMES e MACHADO, 2007).

Pela necessidade da interação do feixe eletrônico com a amostra, é preciso torná-la condutora. Por essa razão, para análise de MEV é necessário recobrir as amostras poliméricas com íons metálicos de ouro (Au).

Para análise de MEV realizada neste trabalho foi utilizado o equipamento o MEV de alta resolução da marca Nova NanoSEM400 da FEI Company. As amostras foram previamente secas a temperatura ambiente (sem diluição) antes do recobrimento com íons de ouro.

4.1.5.4 Concentração de duplas ligações pendentes

A concentração de duplas ligações pendentes (do inglês: Pendant Double Bonds – PDBs) foi determinada através titulometria como metodologia padrão. A metodologia para determinação de PDBs por titulação foi reportada na literatura por Aguiar (2013); Hecker (2000); Cheyney e Kelley (1942); Lee et al. (1948), entre outros trabalhos e está a seguir.

Cerca de 0,5 g de polímero seco foi colocado em contato com 20 mL de tetracloreto de carbono durante 15 h. Após este período, 25 mL de solução de Wijs (Iodo-Cloro) foram adicionados à mistura e o conteúdo foi mantido em ambiente escuro durante 75 h. Assim, promoveu-se a reação entre monocloreto de iodo (ICI) e as duplas ligações pendentes carbono-carbono, presentes na estrutura de polímero. Ao fim dessa etapa, 25 mL de iodeto de potássio com concentração de 0,9035 M e 150 mL de água deionizada foram adicionados à mistura. Nesta nova etapa, KCl e I₂ são formados devido à reação de ICI livre e KI presente em excesso. A solução resultante foi titulada com uma solução 0,1N de tiosulfato de sódio, inicialmente, até o desaparecimento parcial da cor amarelo escuro. Após isto, 2 mL

de solução de amido a 1% foi adicionada à mistura e a titulação continuou até a nova mudança de cor: de azul para branco. A comparação entre os volumes de titulação observados para o branco (sem polímero) e para as amostras, permite determinar a concentração de PDBs presentes no material. A Figura 17 mostra o esquema do procedimento utilizado.

Figura 17 - Esquemático do procedimento utilizado para determinação da concentração de PDBs por titulação (Adaptado de Aguiar, 2013)

A concentração de duplas ligações pendentes dos polímeros foi calculada através da Equação (5) ;

$$Cd = \frac{(V_{branco} - V_{amostra}) * 0.5 * C_{tit}}{m_a} \quad (5)$$

Onde:

Cd : Concentração de duplas ligações pendentes (mmol/g de polímero);

V_{branco} : Volume de solução titulante gasto na titulação do branco (mL);

$V_{amostra}$: Volume de solução titulante gasto na titulação da amostra (mL);

C_{tit} : Concentração do titulante (mol/l);

m_a : massa da amostra (g);

4.1.5.5 Determinação de Massa molar Média por Cromatografia por exclusão de tamanhos

As massas moleculares foram determinadas através da técnica de cromatografia por exclusão de tamanhos (SEC), normalmente conhecido como cromatografia de permeação em gel (GPC), em um cromatógrafo da marca Waters equipado com: Sistema de Eliminação de bolhas de ar modelo VE 7510GPC Degasser o qual utiliza uma bomba modelo 1515 e injetor modelo 717.

Foi utilizado o detector por índice de refração modelo 2414 e um forno da marca CE contendo um set de colunas da marca Phenomenex com limites de exclusão dentro da faixa de 500-106Å.

Para caracterização das massas moleculares dos copolímeros sintetizados por polimerização em solução foram preparadas soluções poliméricas em tetrahidrofurano THF a uma concentração de aproximadamente 10 mg/mL. Estas soluções foram previamente filtradas em filtros para solventes orgânicos (0,45 µm) antes de serem injetadas no aparelho. Como eluente foi utilizado THF grau HPLC num fluxo de 1mL/min com o compartimento das colunas operando a 30°C. A calibração foi feita com soluções de polímeros padrão de poliestireno com diferentes massas molares.

Essas análises foram realizadas no laboratório de polímeros da Escola de Engenharia de Lorena – EEL-USP.

4.1.5.6 Fração Gel por extração com solvente a quente – Goldfish

Para a determinação da fração gel dos polímeros foi utilizado um sistema de refluxo contínuo com solvente a quente da empresa Tecnal juntamente com gravimetria. Esse equipamento é utilizado para realização do método de Goldfish para extração de óleos e gorduras.

Inicialmente foi colocado um filtro em estufa e foi pesado periodicamente (a cada 10 minutos) até que se obtivesse um peso constante, a fim de garantir que estava seco. A massa do cartucho foi anotada e pesado cerca de 1g de polímero.

O filtro cartucho contendo o polímero é mergulhado no reboiler de vidro contendo aproximadamente 100 mL de tolueno. A temperatura do banho foi ajustada

em torno em 60°C e as amostras ficaram sendo extraídas dentro do reboiler por 3 horas.

Após isso os cestos foram elevados e a uma altura na qual o cartucho não tivesse mais contato direto com o solvente presente no reboiler e pudessem receber o gotejamento de solvente condensado. A temperatura foi aumentada para em torno de 100 °C e a amostra ficou recebendo gotejamento por volta de 1 hora.

A Figura 18 apresenta um esquema da metodologia utilizada para análise de fração gel através da metodologia Goldfish

Figura 18 - Esquema da metodologia utilizada para análise de fração gel através da metodologia Goldfish. Foto retirada do site da tecnal: https://tecnal.com.br/pt-BR/produtos/detalhes/2552_sistema_para_determinacao_de_gordura em 15/01/2022

Após o procedimento de extração, o cartucho foi colocado em béquer e submetido a secagem em estufa por 24 horas e pesado até que se obtivesse um valor constante de massa.

A fração gel foi então calculada através da Equação (6)

$$Fg = 1 - \frac{(m_{pi} - m_{pf} - m_c)}{(m_{pi} - m_c)} \quad (6)$$

Onde:

m_c : massa do cartucho seco

m_{pi} : massa do polímero inicial

m_{pf} : massa do polímero final

4.2 Modelagem Matemática

. O mecanismo geral considerado para desenvolvimento dos modelos está apresentado na Tabela 2, no presente modelo também é utilizada a abordagem Zero-Um. Para isso faz-se o uso da hipótese de terminação instantânea quando uma partícula contendo um radical é nucleada por outro radical, por essa razão a taxa de terminação bimolecular é desconsiderada

Tabela 2 - Mecanismo cinético considerado para a modelagem matemática do processo

Etapa reacional	Descrição cinética
<u>Fase Aquosa</u>	
Iniciação	$I \xrightarrow{f, kd} 2R_0$ $R_0 + M_j^{aq} \xrightarrow{kij} R_{j,1}^{aq} \quad j = 1, 2 \text{ e } 3$
Propagação na fase aquosa	$R_{i,r}^{aq} + M_j^{aq} \xrightarrow{kpij} R_{j,r+1}^{aq} \quad i = 1 - 5 \quad j = 1 - 3$ $r = 1, 2, 3 \dots zcrit$
Terminação na fase aquosa	$R_{i,r}^{aq} + R_{j,s}^{aq} \xrightarrow{ktc} P_{r+s} \quad i = 1 - 5 \quad j = 1 - 3$ $r = 1, 2, 3 \dots zcrit$
<u>Fase Orgânica:</u>	
Propagação de monômero nas partículas	$R_{i,r}^p + M_j^p \xrightarrow{kpij} R_{j,r+1}^p \quad i = 1 - 5 \quad j = 1 - 3$ $r = 1, 2, 3 \dots$
Propagação de PDB nas partículas	$R_{i,r}^p + P_{j,s}^p \xrightarrow{kppij} R_{j,r+s}^p \quad i = 1 - 5 \quad j =$ $4 \text{ e } 5$ $r = 1, 2, 3 \dots \quad s = 1, 2, 3 \dots$
Transferência de cadeia para o monômero	$R_{i,r}^p + M_j^p \xrightarrow{kfmj} P_r^p + R_{j,1}^p \quad i = 1 - 5 \quad j = 4 \text{ e } 5$ $r = 1, 2, 3 \dots$

Onde:

I é a concentração de iniciador organossolúvel; R_0 concentração de radicais primários; M_j^{aq} e M_j^p concentração de monômeros do tipo j na fase aquosa e nas partículas respectivamente; $R_{j,r}^{aq}$ e $R_{j,r}^p$ são as concentrações dos radicais do tipo j

com r unidades monoméricas nas fases aquosa e orgânica respectivamente; P_r^p concentração de polímeros de tamanho r nas partículas e $P_{j,r}$ é a concentração de polímeros de tamanho r carregando PDB do tipo j . Todas as concentrações são em mol/L.

f : fator de eficiência do iniciador; kd : constante de decomposição do iniciador; ki_j : constante de iniciação do monômero do tipo j (M_j); kpi_j : constante de propagação do radical do tipo i com monômero ou PDB do tipo j ; k_{tc} : constante de terminação por combinação; k_{pp} : constante de propagação de polímero contendo PDB's; k_{fm_j} : constante de transferência de cadeia para monômero do tipo j .

4.2.1 Modelo Zero-UM para homopolimerização

Para o desenvolvimento do modelo Zero-UM para homopolimerização foram adotadas algumas hipóteses tradicionalmente utilizadas na literatura:

- Constantes cinéticas independentes do tamanho das cadeias;
- Hipótese do estado pseudo-estacionário para espécies radicalares presentes nas partículas
- Nucleação ocorre tanto nas gotas de monômeros quanto nas partículas;
- A absorção de radicais advindos da fase aquosa ocorre de acordo com a teoria difusional e utiliza os termos de eficiência "Fg e Fp".
- O radical oligomérico só é capaz de entrar na gota ou partícula após atingir um tamanho mínimo denominado z crítico e só pode existir na fase aquosa radicais com um tamanho máximo denominado j crítico;
- A concentração de monômeros nas fases é descrita por coeficientes de partição;
- Somente radicais monoméricos podem ser desorvidos das partículas e irem para a fase aquosa;
- Abordagem cinética Zero-Um

4.2.1.1 Balanço de massa para espécies presentes na fase aquosa

Iniciador

$$\frac{dI}{dt} = -kd.I \quad (7)$$

Monômero estireno na fase aquosa:

$$\frac{dM_1^{aq}}{dt} = -ki_1.R_0.M_1^{aq} - R_{tot}^{aq}(kp_{11}).M_1^{aq} \quad (8)$$

Radicias oligoméricos na fase aquosa:

Radicais de tamanho 1:

$$\frac{dR_1^{aq}}{dt} = 2.f.kd.I + kdp.\left(\frac{Np_1^M}{Na}\right) - kp^{aq}.R_1^{aq}.M^{aq} - ktc.R_1^{aq}.R_{tot}^{aq} \quad (9)$$

Radicais tamanho $r < z_{crit}$:

$$\frac{dR_r^{aq}}{dt} = +kp^{aq}.M^{aq}.R_{r-1}^{aq} - kp^{aq}.R_r^{aq}.M^{aq} - ktc.R_r^{aq}.R_{tot}^{aq} \quad (10)$$

Radicais tamanho $r > z_{crit}$:

$$\begin{aligned} \frac{dR_r^{aq}}{dt} = & +kp^{aq}.M^{aq}.R_{r-1}^{aq} - kp^{aq}.R_r^{aq}.M^{aq} - ktc.R_r^{aq}.R_{tot}^{aq} - kn_g.R_r^{aq}.Ng \\ & - kn_p.R_r^{aq}.Np \end{aligned} \quad (11)$$

4.2.1.2 Balanço de massa nas gotas

A variação no número de gotas pode ser representada por:

$$\frac{dNg}{dt} = -kn_g \cdot \sum_{r=z_{crit}}^{j_{crit}} R_r^{aq} \cdot Ng \cdot Na \quad (12)$$

Sendo assim, para um componente X a variação do número de mols causada pela diminuição do número de gotas da classe j será:

$$\frac{dX^g}{dt} = \frac{dN_g}{dt} \cdot V_g \cdot [X]^g = -kn_g \cdot \sum_{r=z_{crit}}^{j_{crit}} R_r^{aq} \cdot N_g \cdot Na \cdot X^g \quad (13)$$

Monômero estireno nas gotas:

$$\frac{dM_1^g}{dt} = -kn_g \cdot \sum_{r=z_{crit}}^{j_{crit}} R_r^{aq} \cdot Na \cdot M_1^g \quad (14)$$

4.2.1.3 Balanços populacional das partículas para Abordagem Cinética Zero-UM

Foi utilizada a abordagem clássica para a modelagem de polimerização em emulsão para determinação das constantes de absorção (nucleação) dos radicais pelas gotas (kn_g) e partículas (kn_p) (GAO e PENLIDIS, 2002; MELO, 2015):

$$kn_g = 4 \cdot \pi \cdot r_g \cdot Dw \cdot F_g \quad (15)$$

$$kn_p = 4 \cdot \pi \cdot r_p \cdot Dw \cdot F_p \quad (16)$$

Onde:

r_g : raio das gotas

r_p : raio das partículas

F_g : Eficiência de captura dos radicais pelas gotas

F_p : Eficiência de captura dos radicais pelas partículas

A constante de dessorção de radicais (kdp) foi baseada no modelo desenvolvido por NOMURA (1982) e aperfeiçoada por ASUA et al, (1989) e está expressa na Equação (19)

$$K_0 = \frac{12 \cdot Dw / (kpmj_p \cdot fm_j^p) \cdot d_p^2}{1 + (2 \cdot \frac{Dw}{(kpmj_p \cdot fm_j^p)} \cdot D_p)} \quad (17)$$

$$D_p = D_p^0 \cdot \frac{\phi_M}{0.6} \quad (18)$$

$$kdp = kfm \cdot [M_1]_p \frac{K_0}{K_0 \cdot \bar{n} + kp[M_1]_p} \quad (19)$$

Onde:

Dw : Coeficiente de difusão do radical na fase aquosa

D_p : Coeficiente de difusão do radical monomérico dentro da partícula

$kpmj_p$: Coeficiente de partição do radical monomérico do tipo j entre a partícula e a fase aquosa

fm_j^p : Fração de monômeros do tipo j dentro das partículas

d_p : Diâmetro da partícula

ϕ_M : fração volumétrica de monômero na partícula

M_1 : Concentração do monômero estireno

A abordagem Zero-Um é classicamente utilizada para descrição do intervalo II da teoria de Smith-Ewart como apresentado na seção 3.1. e considera que ocorre terminação instantânea quando uma partícula contendo um radical captura um radical da fase aquosa. Dessa forma, o sistema apresenta partículas com 0 ou 1 radical permanecendo com o número médio de radicais por partícula em torno de 0,5.

Devido às dimensões reduzidas das partículas obtidas através da polimerização em miniemulsão, foi utilizada a abordagem cinética Zero-Um para a construção do modelo.

A abordagem monodispersa foi utilizada para o balanço populacional. As expressões do balanço populacional para as partículas com zero radicais (Np_{0e}), um radical polimérico (Np_{1e}) e um radical monomérico (Np_{1e}^M) estão apresentadas nas Equações (20), (21) e (22), respectivamente:

$$\begin{aligned} \frac{dNp_{0e}}{dt} = & +kn_p \cdot \sum_{r=z_{crit}}^{j_{crit}} R_r^{aq} \cdot (Np_{1e} + Np_{1e}^M) \cdot Na - \\ & kn_p \cdot \sum_{r=z_{crit}}^{j_{crit}} R_r^{aq} \cdot Np_{0e} \cdot Na + kdp_j \cdot Np_{1e}^M \end{aligned} \quad (20)$$

$$\begin{aligned} \frac{dNp_{1e}}{dt} = & +kn_g \cdot \sum_{r=z_{crit}}^{j_{crit}} R_r^{aq} \cdot Ng \cdot Na + kn_p \cdot \sum_{r=z_{crit}}^{j_{crit}} R_r^{aq} \cdot Np_{0e} \cdot Na - \\ & kn_p \cdot \sum_{r=z_{crit}}^{j_{crit}} R_r^{aq} \cdot Np_{1e} \cdot Na - k_{fm} \cdot M^p \cdot Np_{1e} + kp^p \cdot M^p \cdot Np_{1e}^M \end{aligned} \quad (21)$$

$$\begin{aligned} \frac{dNp_{1e}^M}{dt} = & -kn_p \cdot \sum_{r=z_{crit}}^{j_{crit}} R_r^{aq} \cdot Np_{1e}^M \cdot Na - kdp \cdot Np_{1e}^M + k_{fm} \cdot M^p \cdot Np_{1e} - \\ & kp^p \cdot M^p \cdot Np_{1e}^M \end{aligned} \quad (22)$$

Número total de partículas

$$Np = Np_{0e} + Np_{1e} + Np_{1e}^M \quad (23)$$

4.2.1.4 Balanço de massa para espécies presentes nas partículas

Radicais de tamanho 1 nas partículas:

$$\begin{aligned} \frac{dR_{1e}^p}{dt} = & +k_{fm} \cdot M^p \cdot Y_0 - kp^p \cdot M^p \cdot R_{1e}^p - k_{fm} \cdot M_1^p \cdot R_{1e}^p - kdp \cdot \left(\frac{Np_1^M}{Na} \right) \\ & - kn_p \cdot \sum_{r=z_{crit}}^{j_{crit}} [R_r]^{aq} \cdot \left(Np_{1e} \cdot \frac{R_{1e}^p}{Y_0} + Np_1^M \right) \end{aligned} \quad (24)$$

Radicaís de tamanho r ($z_{crit} < r < j_{crit}$) nas partículas

$$\begin{aligned} \frac{dR_{re}^p}{dt} = & kn_g \cdot R_r^{aq} \cdot Ng + kn_p \cdot R_r^{aq} \cdot Np_0 + kp^p \cdot M_1^p \cdot R_{r-1e}^p - kp^p \cdot M_1^p \cdot R_{re}^p - \\ & k_{fm} \cdot M_1^p \cdot R_{re}^p - kn_p \cdot \sum_{r=z_{crit}}^{j_{crit}} [R_r]^{aq} \cdot Np_1 \cdot \frac{R_{re}^p}{Y_0} \end{aligned} \quad (25)$$

Radicaís de tamanho r ($r > j_{crit}$):

$$\begin{aligned} \frac{dR_{re}^p}{dt} = & +kp^p \cdot M_1^p \cdot R_{r-1e}^p - kp^p \cdot M_1^p \cdot R_{re}^p - k_{fm} \cdot M_1^p \cdot R_{re}^p - \\ & kn_p \cdot \sum_{r=z_{crit}}^{j_{crit}} R_r^{aq} \cdot Np_{1e} \cdot \frac{R_{re}^p}{Y_0} \end{aligned} \quad (26)$$

4.2.1.5 Método dos Momentos de uma distribuição de massa molar

O Método dos Momentos é capaz de dar informações a respeito de uma distribuição sem a necessidade de se conhecer todos os constituintes individuais dessa população. Esse conceito aplicado à distribuição de massas moleculares de polímeros dispensa a necessidade de realizar o balanço de massa para cada tamanho de cadeia e ainda assim dar informações a respeito da distribuição de massas moleculares. Os momentos globais de ordem “i” para os radicais poliméricos e para os polímeros estão representados nas Equações (27) e (28), respectivamente:

$$Y_i = \sum_{r=1}^{\infty} r^i * R_r \quad (27)$$

$$Q_i = \sum_{r=1}^{\infty} r^i * P_r \quad (28)$$

Alguns momentos globais tem significado físico e auxiliam no desenvolvimento das expressões de balanço de massa, como é o caso o momento de ordem 0 para os radicais, o qual representa a concentração total de radicais Equação (29) .

$$Y_0 = \frac{Np_{1e} + Np_{1e}^M}{Na} \quad (29)$$

Para os radicais dentro das partículas foi utilizada a hipótese do estado pseudo-estacionário.

Momento de ordem 0 para os radicais nas partículas

$$\lambda_{0e} = Y_0 \quad (30)$$

Momento de ordem 1 para os radicais nas partículas

$$\lambda_{1e} = \frac{k n_g \cdot \sum_{r=z_{crit}}^{j_{crit}} r \cdot [R_r]^{aq} \cdot N g + k n_p \cdot \sum_{r=z_{crit}}^{j_{crit}} r \cdot [R_r]^{aq} \cdot (N p_{0e} - N p_{1e}^M) + k p^p \cdot M_1^p \cdot \lambda_{0e} - k d p \left(\frac{N p_{1e}^M}{N a} \right) + k_{fm} \cdot M_1^p \cdot Y_0}{k n_p \cdot \sum_{r=z_{crit}}^{j_{crit}} R_r^{aq} \cdot \frac{N p_{1e}}{Y_0} + k_{fm} \cdot [M]^p} \quad (31)$$

Momento de ordem 2 para os radicais nas partículas

$$\lambda_{2e} = \frac{k n_g \cdot \sum_{r=z_{crit}}^{j_{crit}} r^2 \cdot [R_r]^{aq} \cdot N g + k n_p \cdot \sum_{r=z_{crit}}^{j_{crit}} r^2 \cdot [R_r]^{aq} \cdot (N p_{0e} - N p_{1e}^M) + k p^p \cdot M^p \cdot (2 \lambda_{1e} + \lambda_{0e}) - k d p \left(\frac{N p_{1e}^M}{N a} \right) + k_{fm} \cdot M^p \cdot \lambda_{0e}}{k n_p \cdot \sum_{r=z_{crit}}^{j_{crit}} [R_r]^{aq} \cdot \frac{N p_{1e}}{Y_0} + k_{fm} \cdot [M]^p} \quad (32)$$

Balanco de massa para polímeros mortos de tamanho r nas partículas

$$\frac{d P_{re}}{dt} = k_{fm} \cdot M_1^p \cdot R_{re} + k n_p \cdot \sum_{r=z_{crit}}^{j_{crit}} R_r^{aq} \cdot N p_1 \cdot \frac{R_{r0}^p}{Y_0} \quad (33)$$

Momento de ordem 0 para os polímeros mortos

$$\frac{d \mu_{0e}}{dt} = k_{fm} \cdot M_1^p \cdot \lambda_{0e} + k n_p \cdot \sum_{r=z_{crit}}^{j_{crit}} R_r^{aq} \cdot \left(N p_{1e} \cdot \frac{\lambda_{0e}}{Y_0} + N p_{1e}^M \right) \quad (34)$$

Momento de ordem 1 para os polímeros mortos

$$\frac{d \mu_{1e}}{dt} = k_{fm} \cdot M_1^p \cdot \lambda_{1e} + k n_p \cdot \sum_{r=z_{crit}}^{j_{crit}} R_r^{aq} \cdot \left(N p_{1e} \cdot \frac{\lambda_{1e}}{Y_0} + N p_{1e}^M \right) \quad (35)$$

Momento de ordem 2 para os polímeros mortos

$$\frac{d\mu_{2e}}{dt} = k_{fm} \cdot M_1^p \cdot \lambda_{2e} + knp \cdot \sum_{r=zcrit}^{jcrit} R_r^{aq} \cdot \left(Np_{1e} \cdot \frac{\lambda_{2e}}{Y_0} + Np_{1e}^M \right) \quad (36)$$

4.2.2 Modelo Zero-UM para Copolimerização

Além das hipóteses adotadas para o modelo Zero-UM para a homopolimerização, algumas hipóteses específicas para a copolimerização foram adotadas:

- Utilização de estado pseudo-estacionário para determinação das frações de radicais nas partículas
- Pseudo-homopolimerização

4.2.2.1 Determinação das frações de radicais na fase aquosa e nas partículas

A determinação das frações de radicais na fase aquosa foi realizada através de balanço de massa dos radicais presentes na fase aquosa, sem levar em consideração o tamanho dos radicais, dessa forma considerando apenas o seu tipo.

Foram considerados apenas a existência dos radicais do tipo 1 (estireno), 2 (m-divinilbenzeno) e 3 (p-divinilbenzeno) na fase aquosa. O radical $R_i^{aq'}$ representa a concentração de radicais do tipo i presente na fase aquosa, como exemplo, a Equação (37) representa a taxa de variação para o radical estireno na fase aquosa.

$$\begin{aligned} \frac{dR_1^{aq'}}{dt} = & R_0 \cdot M_1^{aq} + M_1^{aq} (kp_{21}R_2^{aq'} + kp_{31}R_3^{aq'}) - R_1^{aq'} (kp_{12}M_2^{aq} + \\ & kp_{13}M_3^{aq}) - ktc \cdot R_1^{aq'} R_{tot}^{aq} \end{aligned} \quad (37)$$

Pode-se determinar a concentração total de radicais, monômeros, fração de radicais para cada tipo presente na fase aquosa, através das Equações (38), (39), (40), respectivamente

$$R_{tot}^{aq} = \sum_{i=1}^3 R_i^{aq} \quad (38)$$

$$M^{aq} = M_1^{aq} + M_2^{aq} + M_3^{aq} \quad (39)$$

$$f_{ri}^{aq} = \frac{R_i^{aq'}}{R_{tot}^{aq}} \text{ para } i = 1, 2 \text{ e } 3 \quad (40)$$

Adotando-se a hipótese de estado pseudo-estacionário para os radicais e dividindo as equações $(\frac{dR_1^{aq'}}{dt}, \frac{dR_2^{aq'}}{dt}, \frac{dR_3^{aq'}}{dt})$ por $R_{tot}^{aq} * M^{aq}$, obtêm-se o sistema algébrico para determinação das frações de radicais de cada tipo na fase aquosa em função das constantes cinéticas de propagação, como mostrado nas Equações (41), (42) e (43)

$$-f_{r1}^{aq}(kp_{12} \cdot f_2^{aq} + kp_{13} \cdot f_3^{aq}) + f_1^{aq}(kp_{21} \cdot f_{r2}^{aq} + kp_{31} \cdot f_{r3}^{aq}) = 0 \quad (41)$$

$$-f_{r2}^{aq}(kp_{21} \cdot f_1^{aq} + kp_{23} \cdot f_3^{aq}) + f_2^{aq}(kp_{12} \cdot f_{r1}^{aq} + kp_{32} \cdot f_{r3}^{aq}) = 0 \quad (42)$$

$$f_{r1}^{aq} + f_{r2}^{aq} + f_{r3}^{aq} = 1 \quad (43)$$

Para a determinação da fração de radicais de cada tipo nas partículas foi utilizada uma abordagem semelhante à utilizada para a fase aquosa, porém foram considerados os 5 tipos de radicais apresentados na Figura 19. O radical $R_i^{p'}$ ($i = 1, 2, 3, 4 \text{ e } 5$) representa a concentração de radicais do tipo i presente nas partículas, como exemplo, a Equação (44) representa a taxa de variação para o radical estireno nas partículas.

$$\begin{aligned} \frac{dR_1^{p'}}{dt} = & M_1^p (kp_{21}R_2^{p'} + kp_{31}R_3^{p'} + kp_{41}R_4^{p'} + kp_{51}R_5^{p'}) - R_1^{p'} (kp_{12}M_2^p + \\ & kp_{13}M_3^p + kp_{14}mPDB^p + kp_{15}pPDB^p) \end{aligned} \quad (44)$$

Pode-se determinar a concentração total de radicais, monômeros e PDBs nas partículas através das Equações (45), (46) e (47), respectivamente.

$$Y_0 = \sum_{i=1}^{\infty} R_i^p \quad (45)$$

$$M^p = M_1^p + M_2^p + M_3^p \quad (46)$$

$$PDB^p = mPDB^p + pPDB^p \quad (47)$$

As frações de espécies (f_i^p) para os monômeros são representados através da Equação (48).

$$f_i^p = \frac{M_i^p}{M^p + PDB^p} \quad (i = 1, 2 \text{ e } 3) \quad (48)$$

As frações das espécies mPDBs e pPDBs nas partículas são representadas através das Equações (49) e (50), respectivamente:

$$f_4^p = \frac{mPDB^p}{M^p + PDB^p} \quad (49)$$

$$f_5^p = \frac{pPDB^p}{M^p + PDB^p} \quad (50)$$

A fração de radicais de cada tipo (f_{ri}^p) nas partículas pode ser determinada através da Equação (51):

$$f_{ri}^p = \frac{R_i^{p'}}{Y_0} \quad (51)$$

Adotando a hipótese de estado pseudo-estacionário, a aproximação da cadeia longa e dividindo as equações $(\frac{dR_1^{p'}}{dt}, \frac{dR_2^{p'}}{dt}, \frac{dR_3^{p'}}{dt}, \frac{dR_4^{p'}}{dt}, \frac{dR_5^{p'}}{dt})$ por $Y_0 \cdot (M^p + PDB^p)$ obtêm-se um sistema algébrico para determinação das frações de radicais de cada tipo nas partículas de monômero em função das constantes cinéticas de propagação, diminuindo os esforços computacionais necessários para resolução do modelo como mostrado da Equação (52) à Equação (56).

$$-f_{r1}^p(kp_{12} \cdot f_2^p + kp_{13} \cdot f_3^p + kp_{14} \cdot f_4^p + kp_{15} \cdot f_5^p) + f_1^p(kp_{21} \cdot f_{r2}^p + kp_{31} \cdot f_{r3}^p + kp_{41} \cdot f_{r4}^p + kp_{51} \cdot f_{r5}^p) = 0 \quad (52)$$

$$-f_{r2}^p(kp_{21} \cdot f_1^p + kp_{23} \cdot f_3^p + kp_{24} \cdot f_4^p + kp_{25} \cdot f_5^p) + f_2^p(kp_{12} \cdot f_{r1}^p + kp_{32} \cdot f_{r3}^p + kp_{42} \cdot f_{r4}^p + kp_{52} \cdot f_{r5}^p) = 0 \quad (53)$$

$$-f_{r3}^p(kp_{31} \cdot f_1^p + kp_{32} \cdot f_2^p + kp_{34} \cdot f_4^p + kp_{35} \cdot f_5^p) + f_3^p(kp_{13} \cdot f_{r1}^p + kp_{23} \cdot f_{r2}^p + kp_{43} \cdot f_{r4}^p + kp_{53} \cdot f_{r5}^p) = 0 \quad (54)$$

$$-f_{r4}^p(kp_{41} \cdot f_1^p + kp_{42} \cdot f_2^p + kp_{43} \cdot f_3^p + kp_{45} \cdot f_5^p) + f_4^p(kp_{14} \cdot f_{r1}^p + kp_{24} \cdot f_{r2}^p + kp_{34} \cdot f_{r3}^p + kp_{54} \cdot f_{r5}^p) = 0 \quad (55)$$

$$f_{r1}^p + f_{r2}^p + f_{r3}^p + f_{r4}^p + f_{r5}^p = 1 \quad (56)$$

4.2.2.2 Determinação das constantes pseudo-cinéticas (pseudo-homopolimerização)

Utilizando-se a hipótese de pseudo-homopolimerização é possível simplificar o mecanismo representado na Tabela 2 no mecanismo representado na Tabela 3 através do uso das constantes pseudo-cinéticas.

Tabela 3 - Mecanismo cinético utilizando constantes pseudo-cinéticas (continua)

Etapa reacional	Descrição cinética
<u>Fase Aquosa</u>	
Iniciação	$I \xrightarrow{f, kd} 2R_0$ $R_0 + M^{aq} \xrightarrow{ki^{aq}} R_1^{aq}$
Propagação na fase aquosa	$R_r^{aq} + M^{aq} \xrightarrow{kp^{aq}} R_{r+1}^{aq}$

Tabela 3 – Mecanismo cinético utilizando constantes pseudo-cinéticas (conclusão)

Etapa reacional	Descrição cinética
Terminação na fase aquosa	$R_r^{aq} + R_s^{aq} \xrightarrow{ktc} P_{r+s}$
<u>Fase Orgânica:</u>	
Propagação de monômero nas partículas	$R_r^p + M^p \xrightarrow{kp} R_{r+1}^p$
Propagação de PDB nas partículas	$R_r^p + P_s^p \xrightarrow{kpp} R_{r+s}^p$

Para a determinação da constante pseudo-cinética de propagação de monômeros na fase aquosa iguala-se a taxa de reação de propagação de monômeros do mecanismo da Tabela 3 com a taxa de propagação de monômeros do mecanismo proposto na Tabela 2, como mostrado na Equação (57).

$$\begin{aligned}
 kp^{aq} \cdot R_{tot}^{aq} \cdot M^{aq} = & R_1^{aq} (kp_{11} \cdot M_1^{aq} + kp_{12} \cdot M_2^{aq} + kp_{13} \cdot M_3^{aq}) + \\
 & R_2^{aq} (kp_{21} \cdot M_1^{aq} + kp_{22} \cdot M_2^{aq} + kp_{23} \cdot M_3^{aq}) + R_3^{aq} (kp_{31} \cdot M_1^{aq} + \\
 & kp_{32} \cdot M_2^{aq} + kp_{33} \cdot M_3^{aq})
 \end{aligned} \quad (57)$$

A fração de monômero na fase aquosa (f_{mj}^{aq}) está apresentada na Equação (58)

$$f_{mj}^{aq} = \frac{M_j^{aq}}{M^{aq}} \quad (1, 2 \text{ e } 3) \quad (58)$$

E, por fim, a Equação (59) representa a expressão para determinação da constante pseudo-cinética para a propagação de monômeros na fase aquosa.

$$\begin{aligned}
kp^{aq} = & f_{r1}^{aq} \cdot (kp_{11} \cdot f_{m1}^{aq} + kp_{12} \cdot f_{m2}^{aq} + kp_{13} \cdot f_{m3}^{aq}) + \\
& f_{r2}^{aq} \cdot (kp_{21} \cdot f_{m1}^{aq} + kp_{22} \cdot f_{m2}^{aq} + kp_{23} \cdot f_{m3}^{aq}) + f_{r3}^{aq} \cdot (kp_{31} \cdot f_{m1}^{aq} + \\
& kp_{32} \cdot f_{m2}^{aq} + kp_{33} \cdot f_{m3}^{aq})
\end{aligned} \tag{59}$$

É importante notar que a utilização das constantes pseudo-cinéticas da forma aqui apresentada, considera que as constantes cinéticas independem do tamanho das cadeias das espécies envolvidas.

Similarmente ao realizado para a determinação da constante pseudo-cinética da propagação de monômeros, as expressões matemáticas para a determinação das constantes pseudo-cinéticas das outras reações do mecanismo da Tabela 3 também foram realizadas igualando-se as taxas de reação das etapas reacionais do mecanismo apresentado na Tabela 2 com as taxas de reação das etapas apresentadas no mecanismo da Tabela 3.

A expressão para determinação da constante pseudo-cinética para iniciação de monômeros na fase aquosa está apresentada na Equação (60).

$$ki^{aq} = ki_1 \cdot f_{m1}^{aq} + ki_2 \cdot f_{m2}^{aq} + ki_3 \cdot f_{m3}^{aq} \tag{60}$$

As Equações (61), (62) e (63) representam as expressões para as constantes pseudo-cinéticas de propagação de monômeros, propagação de PDBs e transferência de cadeia para monômero dentro das partículas de polímero, respectivamente.

$$\begin{aligned}
kp^p = & f_{r1}^p \cdot (kp_{11} \cdot f_{m1}^p + kp_{12} \cdot f_{m2}^p + kp_{13} \cdot f_{m3}^p) + f_{r2}^p \cdot (kp_{21} \cdot f_{m1}^p + kp_{22} \cdot f_{m2}^p + \\
& kp_{23} \cdot f_{m3}^p) + f_{r3}^p \cdot (kp_{31} \cdot f_{m1}^p + kp_{32} \cdot f_{m2}^p + kp_{33} \cdot f_{m3}^p) + f_{r4}^p \cdot (kp_{41} \cdot f_{m1}^p + \\
& kp_{42} \cdot f_{m2}^p + kp_{43} \cdot f_{m3}^p) + f_{r5}^p \cdot (kp_{51} \cdot f_{m1}^p + kp_{52} \cdot f_{m2}^p + kp_{53} \cdot f_{m3}^p)
\end{aligned} \tag{61}$$

$$\begin{aligned}
kpp^p = & [f_{r1}^p (kp_{14} \cdot f_{mPDB}^p + kp_{15} \cdot f_{pPDB}^p) + f_{r2}^p (kp_{24} \cdot f_{mPDB}^p + kp_{25} \cdot f_{pPDB}^p) + \\
& f_{r3}^p (kp_{34} \cdot f_{mPDB}^p + kp_{35} \cdot f_{pPDB}^p) + f_{r4}^p (kp_{44} \cdot f_{mPDB}^p + kp_{45} \cdot f_{pPDB}^p) + \\
& f_{r5}^p (kp_{54} \cdot f_{mPDB}^p + kp_{55} \cdot f_{pPDB}^p)] \cdot \frac{PDB^p}{Q_1}
\end{aligned} \tag{62}$$

$$k_{fm} = k_{fm1} \cdot f_{m1}^p + k_{fm2} \cdot f_{m2}^p + k_{fm3} \cdot f_{m3}^p \tag{63}$$

4.2.2.3 Balanços de massa para espécies presentes na fase aquosa

O balanço para o iniciador na fase aquosa, radicais de tamanho 1, tamanho r ($r < z_{crit}$) e tamanho r ($r > z_{crit}$) estão representados nas equações (7), (9), (10) e (11), respectivamente.

Monômero estireno na fase aquosa

$$\frac{dM_1^{aq}}{dt} = -ki_1 \cdot R_0 \cdot M_1^{aq} - R_{tot}^{aq} (kp_{11} \cdot f_{r1}^{aq} + kp_{21} \cdot f_{r2}^{aq} + kp_{31} \cdot f_{r3}^{aq}) \cdot M_1^{aq} \quad (64)$$

Monômero m-divinilbenzeno na fase aquosa

$$\frac{dM_2^{aq}}{dt} = -ki_2 \cdot R_0 \cdot M_2^{aq} - R_{tot}^{aq} (kp_{12} \cdot f_{r1}^{aq} + kp_{22} \cdot f_{r2}^{aq} + kp_{32} \cdot f_{r3}^{aq}) \cdot M_2^{aq} \quad (65)$$

Monômero p-divinilbenzeno na fase aquosa

$$\frac{dM_3^{aq}}{dt} = -ki_3 \cdot R_0 \cdot M_3^{aq} - R_{tot}^{aq} (kp_{13} \cdot f_{r1}^{aq} + kp_{23} \cdot f_{r2}^{aq} + kp_{33} \cdot f_{r3}^{aq}) \cdot M_3^{aq} \quad (66)$$

4.2.2.4 Balanço de massa para espécies presentes nas gotas de monômero:

O Balanço para o número de gotas e para o monômero estireno estão representados nas Equações (12) e (14), e os balanços para a concentração de monômeros do tipo 2 e tipo 3 estão representados nas equações (67) e (68), respectivamente.

Monômero m-divinilbenzeno presente nas gotas

$$\frac{dM_2^g}{dt} = -kn_g \cdot \sum_{r=z_{crit}}^{j_{crit}} R_r^{aq} \cdot Na \cdot M_2^g \quad (67)$$

Monômero p-divinilbenzeno presente nas gotas

$$\frac{dM_3^g}{dt} = -kn_g \cdot \sum_{r=z_{crit}}^{j_{crit}} R_r^{aq} \cdot Na \cdot M_3^g \quad (68)$$

4.2.2.5 Balanço de massa para as espécies presentes nas partículas

Monômero estireno presente nas partículas

$$\begin{aligned} \frac{dM_1^p}{dt} = & -(kp_{11} \cdot fr_1^p + kp_{21} \cdot fr_2^p + kp_{31} \cdot fr_3^p + kp_{41} \cdot fr_4^p + \\ & kp_{51} \cdot fr_5^p) \cdot M_1^p \cdot Y_0 - kfm_1 \cdot M_1^p \cdot Y_0 + kn_g \cdot \sum_{r=z_{crit}}^{j_{crit}} R_r^{aq} \cdot Na \cdot M_1^g \end{aligned} \quad (69)$$

Monômero m-divinilbenzeno presente nas partículas

$$\begin{aligned} \frac{dM_2^p}{dt} = & -(kp_{12} \cdot fr_1^p + kp_{22} \cdot fr_2^p + kp_{32} \cdot fr_3^p + kp_{42} \cdot fr_4^p + \\ & kp_{52} \cdot fr_5^p) \cdot M_2^p \cdot Y_0 - kfm_2 \cdot M_2^p \cdot Y_0 + kn_g \cdot \sum_{r=z_{crit}}^{j_{crit}} R_r^{aq} \cdot Na \cdot M_2^g \end{aligned} \quad (70)$$

Monômero p-divinilbenzeno presente nas partículas

$$\begin{aligned} \frac{dM_3^p}{dt} = & -(kp_{13} \cdot fr_1^p + kp_{23} \cdot fr_2^p + kp_{33} \cdot fr_3^p + kp_{43} \cdot fr_4^p + \\ & kp_{53} \cdot fr_5^p) \cdot M_3^p \cdot Y_0 - kfm_3 \cdot M_3^p \cdot Y_0 + kn_g \cdot \sum_{r=z_{crit}}^{j_{crit}} R_r^{aq} \cdot Na \cdot M_3^g \end{aligned} \quad (71)$$

Duplas ligações pendentes geradas pela inclusão de m-divinilbenzeno presentes nas partículas

$$\begin{aligned} \frac{d(mPDB^p)}{dt} = & M_2^p \cdot Y_0 \cdot [kp_{12} \cdot fr_1^p + kp_{22} \cdot fr_2^p + kp_{32} \cdot fr_3^p + kp_{42} \cdot fr_4^p + \\ & kp_{52} \cdot fr_5^p] - mPDB \cdot Y_0 \cdot [kp_{14} \cdot fr_{14}^p + kp_{24} \cdot fr_2^p + kp_{34} \cdot fr_3^p + kp_{44} \cdot fr_4^p + \\ & kp_{54} \cdot fr_5^p] \end{aligned} \quad (72)$$

Duplas ligações pendentes geradas pela inclusão de p-divinilbenzeno presentes nas partículas

$$\begin{aligned} \frac{d(pPDB^p)}{dt} = & M_3^p \cdot Y_0 \cdot [kp_{13} \cdot fr_1^p + kp_{23} \cdot fr_2^p + kp_{33} \cdot fr_3^p + kp_{43} \cdot fr_4^p + \\ & kp_{53} \cdot fr_5^p] - pPDB \cdot Y_0 \cdot [kp_{15} \cdot fr_{14}^p + kp_{25} \cdot fr_2^p + kp_{35} \cdot fr_3^p + kp_{45} \cdot fr_4^p + \\ & kp_{55} \cdot fr_5^p] \end{aligned} \quad (73)$$

O balanço para as espécies poliméricas presentes nas partículas foi realizado utilizando-se as constantes pseudo-cinéticas, de captura de radicais pelas gotas e partículas apresentadas nas seções 4.2.2.2 e como exemplo, as equações (74) e (75) apresenta as equações para os radicais dentro das partículas de polímeros.

Radicais de tamanho r ($z_{crit} < r < j_{crit}$) presente nas partículas

$$\begin{aligned} \frac{dR_r^p}{dt} = & kn_g \cdot R_r^{aq} \cdot Ng + kn_p \cdot R_r^{aq} \cdot Np_0 + kp^p \cdot M^{pj} \cdot R_{r-1}^p - kp^p \cdot M^p \cdot R_r^p - \\ & kn_p \cdot \sum_{r=z_{crit}}^{j_{crit}} R_r^{aq} \cdot Np_1 \cdot \frac{R_r^p}{Y_0} + kpp^p \cdot \sum_{s=1}^{r-1} R_{r-s}^p \cdot s \cdot P_s - kpp^p \cdot R_r^p \cdot \sum_{s=1}^{\infty} s \cdot P_s \end{aligned} \quad (74)$$

Radicais de tamanho r ($r > j_{crit}$) presente nas partículas

$$\begin{aligned} \frac{dR_r^p}{dt} = & +kp^p \cdot M^p \cdot R_{r-1}^p - kp^p \cdot M^p \cdot R_r^p - kn_p \cdot \sum_{r=z_{crit}}^{j_{crit}} R_r^{aq} \cdot Np_1 \cdot \frac{R_r^p}{Y_0} + \\ & kpp^p \cdot \sum_{s=1}^{r-1} R_{r-s}^p \cdot s \cdot P_s - kpp^p \cdot R_r^p \cdot \sum_{s=1}^{\infty} s \cdot P_s \end{aligned} \quad (75)$$

No presente modelo também é utilizada a abordagem Zero-Um. Para isso faz-se o uso da hipótese de terminação instantânea quando uma partícula contendo um radical é nucleada por outro radical, por essa razão a taxa de terminação bimolecular é desconsiderada.

O momento global de primeira ordem para os polímeros mortos (Q_1) representa o número total de unidades monoméricas incorporadas às cadeias poliméricas foi obtido através da Equação (76):

$$\frac{dQ_1}{dt} = kp^p \cdot M^p \cdot Y_0 \quad (76)$$

4.2.2.6 Fracionamento Numérico

Como discutido na seção 3.4, a técnica do Fracionamento Numérico desenvolvida por TEYMOUR e CAMPBELL (1994) é capaz de contornar divergência que ocorre próximo ao ponto gel para o momento de segunda ordem através da divisão das cadeias de polímeros em diferentes gerações, as quais são diferenciadas pelo grau de ramificação,

A geração zero abrange cadeias de radicais e polímeros lineares, a geração um abrange as cadeias que sofreram ramificações primárias, a geração dois é formada por cadeias da geração um que reagiram entre si através de ligações cruzadas e assim por diante. Em resumo, quando duas cadeias pertencentes à mesma geração reagem por ligação cruzada forma-se uma molécula pertencente a geração seguinte e quando duas moléculas de diferentes gerações reagem através de ligação cruzada a molécula formada pertence a maior geração entre as duas (AGUIAR, GONÇALVES *et al.*, 2014; SANTOS, AGUIAR e GIUDICI, 2017)

No Fracionamento Numérico tradicional, além das reações de ligação cruzada, as reações de terminação por combinação bimolecular também são responsáveis pela formação das diferentes gerações de cadeias, porém devido a abordagem Zero-Um utilizada, nesse modelo não é considerado essa forma de formação de polímeros ramificados.

As Equações (77) a (85) apresentam as expressões do balanço de massa para radicais e polímeros mortos para as diferentes gerações consideradas.

Radicais de tamanho r para a geração 0 ($1 < r < z_{crit}$)

$$\begin{aligned} \frac{dR_{r0}^p}{dt} = & +kp^p \cdot M^p \cdot R_{(r-1)0}^p - kp^p \cdot M^p \cdot R_{r0}^p - kn_p \cdot \sum_{r=z_{crit}}^{j_{crit}} R_r^{aq} \cdot Np_1 \cdot \frac{R_{r0}^p}{Y_0} - \\ & kpp^p \cdot R_{r0} \cdot Q_1 + kpp^p \cdot \sum_{s=1}^{r-1} R_{(r-s)0}^p \cdot s \cdot P_{s0} \end{aligned} \quad (77)$$

Radicais de tamanho r para a geração 0 ($z_{crit} < r < j_{crit}$)

$$\begin{aligned} \frac{dR_{r0}^p}{dt} = & kn_g \cdot R_r^{aq} \cdot Ng + kn_p \cdot R_r^{aq} \cdot Np_0 + kp^p \cdot M^{pj} \cdot R_{(r-1)0}^p - kp^p \cdot M^p \cdot R_{r0}^p - \\ & kn_p \cdot \sum_{r=z_{crit}}^{j_{crit}} R_r^{aq} \cdot Np_1 \cdot \frac{R_{r0}^p}{Y_0} + kpp^p \cdot \sum_{s=1}^{r-1} R_{(r-s)0}^p \cdot s \cdot P_{s0} - kpp^p \cdot R_{r0}^p \cdot Q_1 \end{aligned} \quad (78)$$

Radicaís de tamanho r geração 0 ($r > j_{crit}$)

$$\begin{aligned} \frac{dR_{r0}^p}{dt} = & +kp^p \cdot M^p \cdot R_{(r-1)0}^p - kp^p \cdot M^p \cdot R_{r0}^p - kn_p \cdot \sum_{r=z_{crit}}^{j_{crit}} R_r^{aq} \cdot Np_1 \cdot \frac{R_{r0}^p}{Y_0} + \\ & kpp^p \cdot \sum_{s=1}^{r-1} R_{(r-s)0}^p \cdot s \cdot P_{s0} - kpp^p \cdot R_{r0}^p \cdot Q_1 \end{aligned} \quad (79)$$

Radicaís de tamanho r geração 1

$$\begin{aligned} \frac{dR_{r1}^p}{dt} = & +kp^p \cdot M^p \cdot R_{(r-1)1}^p - kp^p \cdot M^p \cdot R_{r1}^p - kn_p \cdot \sum_{r=z_{crit}}^{j_{crit}} R_r^{aq} \cdot Np_1 \cdot \frac{R_{r1}^p}{Y_0} + \\ & kpp^p \cdot \sum_{s=1}^{r-1} R_{(r-s)0}^p \cdot s \cdot P_{s1} + kpp^p \cdot \sum_{s=1}^{r-1} R_{(r-s)1}^p \cdot s \cdot P_{s0} - kpp^p \cdot R_{r1}^p \cdot Q_1 \end{aligned} \quad (80)$$

Radicaís de tamanho r geração i

$$\begin{aligned} \frac{dR_{ri}^p}{dt} = & +kp^p \cdot M^p \cdot R_{(r-1)i}^p - kp^p \cdot M^p \cdot R_{ri}^p - kn_p \cdot \sum_{r=z_{crit}}^{j_{crit}} R_r^{aq} \cdot Np_1 \cdot \frac{R_{ri}^p}{Y_0} + \\ & kpp^p \cdot \sum_{j=0}^{i-1} \sum_{s=1}^{r-1} R_{(r-s)j}^p \cdot s \cdot P_{si} + kpp^p \cdot \sum_{j=0}^{i-1} \sum_{s=1}^{r-1} R_{(r-s)i}^p \cdot s \cdot P_{sj} - kpp^p \cdot R_{ri}^p \cdot Q_1 \end{aligned} \quad (81)$$

Polímeros mortos de tamanho 1 da geração 0

$$\frac{dP_{10}}{dt} = +kn_p \cdot \sum_{r=z_{crit}}^{j_{crit}} R_r^{aq} \cdot \left(Np_1 \cdot \frac{R_{10}^p}{Y_0} + Np_1^M \right) - kpp \cdot Y_0 \cdot P_{10} \quad (82)$$

Polímeros mortos de tamanho r da geração 0

$$\frac{dP_{r0}}{dt} = +kn_p \cdot \sum_{r=z_{crit}}^{j_{crit}} R_r^{aq} \cdot Np_1 \cdot \frac{R_{r0}^P}{Y_0} - kpp \cdot Y_0 \cdot r \cdot P_{r0} \quad (83)$$

Polímeros mortos de tamanho r da geração 1

$$\frac{dP_{r1}}{dt} = +kn_p \cdot \sum_{r=z_{crit}}^{j_{crit}} R_r^{aq} \cdot Np_1 \cdot \frac{R_{r1}^P}{Y_0} - kpp \cdot Y_0 \cdot r \cdot P_{r1} \quad (84)$$

Polímeros mortos de tamanho r da geração i

$$\frac{dP_{ri}}{dt} = +kn_p \cdot \sum_{r=z_{crit}}^{j_{crit}} R_r^{aq} \cdot Np_1 \cdot \frac{R_{ri}^P}{Y_0} - kpp \cdot Y_0 \cdot r \cdot P_{ri} \quad (85)$$

Os momentos de ordem 0, 1 e 2 para os radicais das gerações 0, 1 e i (i>1) estão apresentados nas Equações (86) a (94)

Momento de ordem 0 para a geração 0 de radicais

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_{00}}{dt} = & kn_g \cdot \sum_{r=z_{crit}}^{j_{crit}} R_r^{aq} \cdot Ng + kn_p \cdot \sum_{r=z_{crit}}^{j_{crit}} R_r^{aq} \cdot (Np_0 - Np_1^M) + \\ & k_{fm} \cdot M^p \cdot Y_0 - kdp \left(\frac{Np_1^M}{Na} \right) - (kpp^p \cdot Q_1 + knp \cdot \sum_{r=z_{crit}}^{j_{crit}} R_r^{aq} \cdot \frac{Np_1}{Y_0} + \\ & k_{fm} \cdot M^p) \cdot \lambda_{00} \end{aligned} \quad (86)$$

Momentos de ordem 1 para a geração 0 de radicais

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_{10}}{dt} = & kn_g \cdot \sum_{r=z_{crit}}^{j_{crit}} r \cdot R_r^{aq} \cdot Ng + kn_p \cdot \sum_{r=z_{crit}}^{j_{crit}} r \cdot R_r^{aq} \cdot (Np_0 - Np_1^M) + \\ & kpp^p \cdot M^p \cdot \lambda_{00} - kdp \left(\frac{Np_1^M}{Na} \right) + k_{fm} \cdot M^p \cdot Y_0 - \left(kpp^p \cdot Q_1 + \right. \\ & \left. knp \cdot \sum_{r=z_{crit}}^{j_{crit}} R_r^{aq} \cdot \frac{Np_1}{Y_0} + k_{fm} \cdot M^p \right) \cdot \lambda_{10} \end{aligned} \quad (87)$$

Momento de ordem 2 para a geração 0 de radicais

$$\begin{aligned}
\frac{d\lambda_{20}}{dt} = & kn_g \cdot \sum_{r=zcrit}^{jcrit} r^2 \cdot R_r^{aq} \cdot Ng + kn_p \cdot \sum_{r=zcrit}^{jcrit} r^2 \cdot R_r^{aq} \cdot (Np_0 - Np_1^M) + \\
& kp^p \cdot M^p \cdot (2\lambda_{10} + \lambda_{00}) - kdp \left(\frac{Np_1^M}{Na} \right) + k_{fm} \cdot [M]^p \cdot \lambda_{00} - \left(kpp^p \cdot Q_1 + \right. \\
& \left. knp \cdot \sum_{r=zcrit}^{jcrit} R_r^{aq} \cdot \frac{Np_1}{Y_0} + k_{fm} \cdot M^p \right) \cdot \lambda_{20}
\end{aligned} \tag{88}$$

Momento de ordem 0 para a geração 1 de radicais

$$\begin{aligned}
\frac{d\lambda_{01}}{dt} = & kpp \cdot \lambda_{00} \cdot (\mu_{10} + \mu_{11}) - kpp \cdot Q_1 - \left(kpp \cdot \mu_{10} + \right. \\
& \left. knp \cdot \sum_{r=zcrit}^{jcrit} R_r^{aq} \cdot \frac{Np_1}{Y_0} \right) \cdot \lambda_{01}
\end{aligned} \tag{89}$$

Momentos de ordem 1 para a geração 1 de radicais

$$\begin{aligned}
\frac{d\lambda_{11}}{dt} = & kp^p \cdot M \cdot \lambda_{01} + kpp \cdot (\lambda_{10} \cdot \mu_{10} + \lambda_{00} \cdot \mu_{20} + \lambda_{10} \cdot \mu_{11} + \lambda_{00} \cdot \mu_{21} + \\
& \lambda_{01} \cdot \mu_{20}) - \left(kpp \cdot Q_1 - kpp \cdot \mu_{10} + knp \cdot \sum_{r=zcrit}^{jcrit} [R_r]^{aq} \cdot \frac{Np_1}{Y_0} \right) \cdot \lambda_{11}
\end{aligned} \tag{90}$$

Momento de ordem 2 para a geração 1 de radicais

$$\begin{aligned}
\frac{d\lambda_{21}}{dt} = & \frac{kp^p \cdot M \cdot (2 \cdot \lambda_{11} + \lambda_{01}) + kpp \cdot [\lambda_{00} \cdot (\mu_{30} + \mu_{31}) + \\
& 2 \cdot \lambda_{10} \cdot (\mu_{20} + \mu_{21}) + \lambda_{20} \cdot (\mu_{10} + \mu_{11}) + \lambda_{01} \cdot \mu_{30} + 2 \cdot \lambda_{11} \cdot \mu_{20}] -}{\left(kpp \cdot Q_1 - kpp \cdot \mu_{10} + knp \cdot \sum_{r=zcrit}^{jcrit} [R_r]^{aq} \cdot \frac{Np_1}{Y_0} \right) \cdot \lambda_{21}}
\end{aligned} \tag{91}$$

Momento de ordem 0 para a geração i (i>1) de radicais

$$\begin{aligned}
\frac{d\lambda_{0i}}{dt} = & kpp \cdot \mu_{1i} \cdot \sum_{j=0}^{i-1} \lambda_{0j} + kpp \cdot \lambda_{0(i-1)} \cdot \mu_{1(i-1)} - \left(kpp \cdot Q_1 - kpp \cdot \sum_{j=0}^{i-1} \mu_{1j} + \right. \\
& \left. knp \cdot \sum_{r=zcrit}^{jcrit} [R_r]^{aq} \cdot \frac{Np_1}{Y_0} \right) \cdot \lambda_{0i}
\end{aligned} \tag{92}$$

Momentos de ordem 1 para a geração i (i>1) de radicais

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_{1i}}{dt} = & \frac{kp^p \cdot M \cdot \lambda_{0i} + kpp \cdot (\lambda_{0(i-1)} \cdot \mu_{2(i-1)} + \lambda_{1(i-1)} \cdot \mu_{1(i-1)} + \lambda_{0i} \cdot \sum_{j=0}^{i-1} \mu_{2j} + \mu_{2i} \cdot \sum_{j=0}^{i-1} \lambda_{0j} + \mu_{1i} \cdot \sum_{j=0}^{i-1} \lambda_{1j})}{\lambda_{1(i-1)} \cdot \mu_{1(i-1)} + \lambda_{0i} \cdot \sum_{j=0}^{i-1} \mu_{2j} + \mu_{2i} \cdot \sum_{j=0}^{i-1} \lambda_{0j} + \mu_{1i} \cdot \sum_{j=0}^{i-1} \lambda_{1j}} - \\ & \left(kpp \cdot Q_1 - kpp \cdot \sum_{j=0}^{i-1} \mu_{1j} + knp \cdot \sum_{r=zcrit}^{jcrit} [R_r]^{aq} \cdot \frac{Np_1}{Y_0} \right) \cdot \lambda_{1i} \end{aligned} \quad (93)$$

Momento de ordem 2 para a geração i (i>1) de radicais

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_{2i}}{dt} = & \frac{kp^p \cdot M \cdot (2\lambda_{1i} + \lambda_{0i}) + kpp \cdot (\lambda_{0(i-1)} \cdot \mu_{3(i-1)} + 2 \cdot \lambda_{1(i-1)} \cdot \mu_{2(i-1)} + \lambda_{2(i-1)} \cdot \mu_{1(i-1)})}{kpp \cdot (\lambda_{0i} \cdot \sum_{j=0}^{i-1} \mu_{3j} + 2 \cdot \lambda_{1i} \cdot \sum_{j=0}^{i-1} \mu_{2j} + \mu_{3i} \cdot \sum_{j=0}^{i-1} \lambda_{0i} + 2 \cdot \mu_{2i} \cdot \sum_{j=0}^{i-1} \lambda_{1j} + \mu_{1i} \cdot \sum_{j=0}^{i-1} \lambda_{2j})} - \\ & \left(kpp \cdot Q_1 - kpp \cdot \sum_{j=0}^{i-1} \mu_{1j} + knp \cdot \sum_{r=zcrit}^{jcrit} [R_r]^{aq} \cdot \frac{Np_1}{Y_0} \right) \cdot \lambda_{2i} \end{aligned} \quad (94)$$

Os momentos de ordem 0, 1 e 2 para os polímeros mortos das gerações 0, 1 e i (i>1) estão apresentados nas Equações (95) a (103).

Momento de ordem 0 para a geração 0 de polímeros mortos

$$\frac{d\mu_{00}}{dt} = +knp \cdot \sum_{r=zcrit}^{jcrit} R_r^{aq} \cdot \left(Np1 \cdot \frac{\lambda_{00}}{Y_0} + Np_1^M \right) - kpp \cdot Y_0 \cdot \mu_{10} \quad (95)$$

Momentos de ordem 1 para a geração 0 de polímeros mortos

$$\frac{d\mu_{10}}{dt} = +knp \cdot \sum_{r=zcrit}^{jcrit} R_r^{aq} \cdot \left(Np1 \cdot \frac{\lambda_{10}}{Y_0} + Np_1^M \right) - kpp \cdot Y_0 \cdot \mu_{20} \quad (96)$$

Momento de ordem 2 para a geração 0 de polímeros mortos

$$\frac{d\mu_{20}}{dt} = +knp \cdot \sum_{r=zcrit}^{jcrit} R_r^{aq} \cdot \left(Np1 \cdot \frac{\lambda_{20}}{Y_0} + Np_1^M \right) - kpp \cdot Y_0 \cdot \mu_{30} \quad (97)$$

Momento de ordem 0 para a geração 1 de polímeros mortos

$$\frac{d\mu_{01}}{dt} = +knp \cdot \sum_{r=zcrit}^{jcrit} R_r^{aq} \cdot Np1 \cdot \frac{\lambda_{01}}{Y_0} - kpp \cdot Y_0 \cdot \mu_{11} \quad (98)$$

Momento de ordem 1 para a geração 1 de polímeros mortos

$$\frac{d\mu_{11}}{dt} = +knp \cdot \sum_{r=zcrit}^{jcrit} R_r^{aq} \cdot Np1 \cdot \frac{\lambda_{11}}{Y_0} - kpp \cdot Y_0 \cdot \mu_{21} \quad (99)$$

Momento de ordem 2 para a geração 1 de polímeros mortos

$$\frac{d\mu_{21}}{dt} = +knp \cdot \sum_{r=zcrit}^{jcrit} R_r^{aq} \cdot Np1 \cdot \frac{\lambda_{21}}{Y_0} - kpp \cdot Y_0 \cdot \mu_{31} \quad (100)$$

Momento de ordem 0 para a geração i (i>1) de polímeros mortos

$$\frac{d\mu_{0i}}{dt} = +knp \cdot \sum_{r=zcrit}^{jcrit} R_r^{aq} \cdot Np1 \cdot \frac{\lambda_{0i}}{Y_0} - kpp \cdot Y_0 \cdot \mu_{1i} \quad (101)$$

Momento de ordem 1 para a geração i (i>1) de polímeros mortos

$$\frac{d\mu_{1i}}{dt} = +knp \cdot \sum_{r=zcrit}^{jcrit} R_r^{aq} \cdot Np1 \cdot \frac{\lambda_{1i}}{Y_0} - kpp \cdot Y_0 \cdot \mu_{2i} \quad (102)$$

Momento de ordem 2 para a geração i (i>1) de polímeros mortos

$$\frac{d\mu_{2i}}{dt} = knp \cdot \sum_{r=zcrit}^{jcrit} R_r^{aq} Np1 \cdot \frac{\lambda_{2i}}{Y_0} - kpp \cdot Y_0 \cdot \mu_{3i} \quad (103)$$

É possível notar as expressões de ordem 2 para os polímeros mortos dependem do momento de ordem 3 para os polímeros mortos, para solução desse problema de fechamento foi utilizada a expressão proposta por Saidel e Katz (1969).

$$\mu_{3i} = \frac{2 \cdot \mu_{2i}}{\mu_{1i}} - \frac{\mu_{2i} \cdot \mu_{1i}}{\mu_{0i}} \quad (104)$$

As equações apresentadas formam um sistema de equações diferenciais, esse sistema pode ser rígido principalmente para os modelos de copolimerização na qual é utilizado o fracionamento numérico. Nestes sistemas existem condições nas quais tem-se baixas concentrações de cadeias de alta massa molar, isso dificulta o ajuste do passo de integração, principalmente quando utilizado métodos numéricos

com passo de integração fixo. Por essa razão, as simulações foram realizadas utilizando a função `ode15s` do MATLAB a qual utiliza NDFs (do inglês, *Numerical Differentiation Formulas*) para a resolução numérica do sistema, a qual utiliza passo de integração variável.

5 Resultados e Discussão

Como apresentado na seção 4, o presente trabalho está dividido em 2 grandes partes: Parte Experimental e Modelagem Matemática. Os resultados e discussões pertinentes estão apresentados em três partes: Resultados para determinação das condições de reação, Resultados Experimentais das reações e Resultados de Modelagem Matemática.

5.1 Resultados para determinação das condições de reação

Nesta seção serão apresentados alguns resultados que auxiliaram na determinação da região experimental nas quais foram realizadas as reações.

5.1.1 Determinação do tempo e frequência de homogeneização

O tamanho das gotas de monômeros é a principal característica que diferencia a técnica de polimerização em miniemulsão da técnica de emulsão tradicional. De forma geral, quanto menor o tamanho inicial das gotas de monômero, menor a probabilidade de formação de micelas e maior a possibilidade de nucleação dessas gotas durante o processo.

Numa polimerização em miniemulsão, durante o processo de homogeneização utilizando homogeneizadores do tipo rotor-estator, o tamanho das gotas e estabilidade da miniemulsão monomérica depende fortemente da frequência de agitação e do tempo de homogeneização.

A homogeneização foi realizada utilizando-se o equipamento T25 Ultra-Turrax com dispersor S25N-25G. Foi utilizado um planejamento de Doehlert (CAMPAÑA, RODRIGUEZ *et al.*, 1997; FERREIRA, SANTOS *et al.*, 2004) de 2 variáveis para análise do comportamento do tamanho das gotas em função da frequência e do tempo de homogeneização para, dessa forma, determinar as condições eficientes e praticáveis para realização das reações.

Uma representação da região experimental do planejamento de Doehlert está apresentada na Figura 20, cada vértice do hexágono representa a condição na qual é realizado o respectivo experimento.

Figura 20- Região Experimental utilizada com o auxílio do design de Doehlert.

A matriz de Doehlert utilizada com as condições e resultados de tamanho de gotas para cada ensaio está apresentada na Tabela 4.

A Tabela 4 apresenta as condições e resultados de tamanho de gotas, obtido através da técnica de espalhamento dinâmico de luz, em cada ensaio do planejamento de Doehlert e na Tabela 5 está apresentada a Análise de Variância (ANOVA) do diâmetro das gotas.

O diâmetro das gotas foi determinado experimentalmente através de espalhamento dinâmico de luz, como mostrado na seção 4.1.5.2.

Tabela 4- Matriz de Doehlert com os valores reais dos fatores RPM (A) e tempo de homogeneização (B) e os valores codificados em parênteses, com os resultados de diâmetro das gotas para cada condição (Dg).

Ensaio	velocidade de homogeneização- (RPM) - A	tempo de homogeneização (minutos) - B	Dg (nm)
1	17500 (0)	15 (0)	20
2	20000 (1)	15 (0)	16,7
3	18750 (0.5)	20 (0,866)	17,04
4	15000 (-1)	15 (0)	24,85
5	16250 (-0.5)	10 (-0,866)	37,65
6	18750 (0.5)	10 (-0,866)	28,55
7	16250 (-0.5)	20 (0,866)	38,29

Tabela 5- Análise de Variância (ANOVA) para o diâmetro das gotas. Considerando-se 95% de confiança e 1 grau de liberdade (t=12,706) (continua)

Fonte	Soma de Quadrados	Graus de liberdade	Quadrado Médio	F-Ratio	P-Value
A: velocidade de homogeneização	181,352	1	181,352	2,21	0,3771
B: tempo de homogeneização	29,5392	1	29,5392	0,36	0,6561

Tabela 5- Análise de Variância (ANOVA) para o diâmetro das gotas. Considerando-se 95% de confiança e 1 grau de liberdade ($t=12,706$) (conclusão)

Fonte	Soma de Quadrados	Graus de liberdade	Quadrado Médio	F-Ratio	P-Value
AA	0,400417	1	0,400417	0	0,9556
AB	36,9056	1	36,9056	0,45	0,6241
BB	123,035	1	123,035	1,5	0,4361
Erro total	82,14	1	82,14		
Total	497,197	6			

A análise de variância calcula a contribuição de cada efeito (e suas interações) sobre a variável resposta. Apesar do efeito A (RPM) ter o maior valor de F e menor valor de P dentre os efeitos analisados, dentro da região experimental estudada nenhum efeito ou interações tiveram uma contribuição estatisticamente significativa com nível de confiança de 95% (valor de P menor do que 0,05). Isso também pode ser identificado no diagrama de Pareto apresentado na Figura 21.

Figura 21- Diagrama de Pareto dos efeitos RPM (A) e tempo de homogeneização (B) sobre o diâmetro inicial das gotas. Considerando-se 95% de confiança e 1 grau de liberdade ($t=12,706$).

A Equação (105) apresenta a expressão do modelo ajustado para prever e a Figura 22 apresenta o gráfico de paridade entre as respostas estimadas e os valores reais (Tabela 4) e os resíduos, que são a diferença entre os valores de D_g experimentais e os valores estimados através da Equação (105).

$$D_g = 84,6763 - 0,00016 * RPM - 4,265 * TH + 1,24 \cdot 10^{-7} * RPM^2 - 0,000486 * RPM * TH + 0,40755 * TH^2 \quad (105)$$

O coeficiente de correlação para a curva $R^2 = 0,876$ mostra uma capacidade de previsão do modelo quadrático ajustado relativamente baixa, a diferença entre os resultados experimentais e os valores estimados também evidencia esse fato.

Apesar de a velocidade e o tempo de homogeneização terem alguma influência no diâmetro de gotas como mostrado na Tabela 4, a análise de variância apresentou baixa significância estatística dos efeitos provavelmente devido ao baixo poder de previsibilidade do modelo.

Os diâmetros de gotas apresentados na Tabela 4 mostram que provavelmente utilizando RPM acima de 15000 e tempo de homogeneização maior do que 10 minutos, o tamanho de gotas já seja adequado para dispersar as gotas em tamanhos suficientes para realização de uma polimerização em miniemulsão

Provavelmente, a energia introduzida na homogeneização mesmo nas condições nas quais são utilizados os níveis mais baixos de tempo de homogeneização (10 minutos) e RPM (15000), seja suficiente para dispersar as gotas no menor tamanho no qual a concentração de surfactante seja capaz de estabilizá-las.

Figura 22-Comparação entre valores estimados através do modelo e valores experimentais de diâmetro de gotas e distribuição dos resíduos em função dos valores de resposta estimados

Nesses ensaios foi notado que quanto maior o tempo de homogeneização e a frequência de rotação maior a formação espuma. Essa espuma não é desejada na etapa de reação, pois dificulta a inertização e homogeneização do meio.

Sendo assim, para a realização das reações foi utilizada RPM 17500 para garantir energia suficiente para dispersão das gotas e tempo de homogeneização de 10 minutos (menor tempo utilizado no planejamento) para evitar a formação de espuma.

5.1.2 Resultados dos ensaios sem reação para avaliação da estabilidade

Como discutido na seção 4.1.3, ensaios foram utilizados para avaliar a estabilidade das miniemulsões monoméricas durante o período de nucleação.

Nos ensaios foi utilizado somente o monômero estireno e 20%(m/m) de fase orgânica. A Tabela 6 mostra as condições nas quais foram realizados esses ensaios e a Figura 23 apresenta os resultados de tamanho de gotas em função do tempo para cada ensaio realizado.

Tabela 6 - Concentrações nas quais foram realizados os ensaios sem reação

Variável	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3
%SLS(m/m) em relação à fase orgânica	1	2.50	2.50
% (m/m) Hexadecano em relação à monômeros	4	4	6

Figura 23- Tamanho de gotas para os Ensaios sem reação.

Observando-se o gráfico apresentado na Figura 23 é possível notar que a concentração de surfactante bem como a concentração de hexadecano tem influência sobre a variação no tamanho das gotas.

O Ensaio 1, realizado com menor concentração de hexadecano e surfactante apresenta tamanho de gotas maiores e maior oscilação de tamanho de gotas.

O Ensaio 2 e o Ensaio 3 se diferem somente em relação a concentração de coestabilizante, pode-se notar a variação do tamanho de gotas obtidos no Ensaio 2 são menores que as obtidas no Ensaio 3.

A variação no tamanho das gotas é um indicativo de estabilidade, porém essa hipótese pode ser melhor verificada com a análise de retroespalhamento de luz das amostras retiradas no início das reações.

A Figura 24 apresenta os resultados de retroespalhamento de luz do Ensaio 1 e do Ensaio 3.

O Ensaio 1 obteve uma considerável variação no decorrer da análise no Turbscan. A base da amostra teve uma diminuição do retroespalhamento em função do tempo enquanto que o topo teve um ligeiro aumento, podendo ser interpretada como uma possível precipitação.

A amostra do Ensaio 3 permaneceu aproximadamente com os mesmos valores de retroespalhamento durante todo o tempo de análise, indicando uma alta estabilidade das gotas durante o período estudado.

Figura 24 - Resultados de retroespalhamento de luz em função da altura da amostra no decorrer do tempo (tempo varia da cor azul para a cor vermelha)

Ao se comparar os perfis de tamanho de gotas em função do tempo obtidos nos Ensaios 1 e 3 com os perfis de absorbância obtidos no escaneamento das amostras dos Ensaios 1 e 3 é possível inferir que existe uma tendência de que os ensaios nos quais são utilizadas maiores concentrações de surfactante apresentam maior estabilidade das gotas monoméricas.

5.1.3 Determinação da tensão superficial nas condições de homogeneização utilizadas

Trabalhar abaixo da concentração micelar crítica é um fator importante para a realização de uma polimerização em miniemulsão, evitando, com a ausência de micelas, a possibilidade de nucleação micelar. Essa concentração varia de acordo com a quantidade de agentes dispersos no meio. Por essa razão é importante

determinar a tensão superficial do sistema nas condições de homogeneização adotadas para as reações.

A Figura 25 mostra o gráfico da variação da tensão superficial em função da concentração de surfactante utilizada. Em todos os ensaios foram utilizados 50% de surfactante não iônico, 6% de hexadecano e rotação de 17500 RPM por 10 minutos durante a fase de homogeneização.

Observando-se o gráfico apresentado na Figura 25 é possível notar um decaimento exponencial da tensão superficial com o aumento da concentração de surfactante. A diminuição da tensão superficial é menos acentuada do que numa típica curva de tensão superficial (sem agentes dispersos), pois nesse caso parte do surfactante adicionado é adsorvido na superfície das gotas de monômero dispersas no meio.

A curva de tensão superficial vai diminuindo sua taxa de decaimento até chegar próximo a 4% de surfactante sobre a fase orgânica, a qual assume um perfil aproximadamente constante.

Dessa forma foi assumido que a c.m.c para essas condições específicas está em torno de 4% de surfactante sobre a fase orgânica nas condições de homogeneização utilizadas.

Figura 25 - Tensão superficial em função da porcentagem de surfactante sobre a fase orgânica (50% não iônico) após processo de homogeneização.

Para que se tenha um processo em miniemulsão é necessário que a concentração de surfactante seja suficiente para garantir a estabilidade das gotas de

monômero, porém não deve ultrapassar a c.m.c para evitar a formação de micelas, as quais são indesejadas neste tipo de processo.

As concentrações de surfactantes escolhidas para serem utilizadas nas reações variaram entre 1- 2,5% sobre a fase orgânica, região da curva na qual se tem uma mudança no comportamento da curva e anterior ao período no qual a c.m.c torna-se aproximadamente constante

A Figura 26 apresenta os resultados de tamanho de gotas em função da concentração de surfactante utilizada.

Figura 26 - Variação do diâmetro das gotas em função da concentração de surfactante durante a etapa de homogeneização

O perfil do diâmetro das gotas apresentado na Figura 26 até 3% de surfactante apresenta o perfil esperado segundo a literatura: quanto maior a concentração de surfactante menor o diâmetro das gotas.

Entretanto, quando utilizado 4% de surfactante sobre a fase orgânica ocorreu um aumento no diâmetro das gotas, isso pode estar ligado a erros experimentais. Devido à alta concentração de surfactante, na fase de homogeneização ocorreu formação de grande quantidade de espuma, a qual interfere fortemente na homogeneização das gotas de monômeros e neste caso esta foi capaz aumentar a ponto de sair do recipiente utilizado.

Na próxima seção estão apresentados as condições e resultados experimentais das reações realizadas.

5.2 Resultados Experimentais das reações

Os resultados experimentais serão divididos em duas partes: resultados de homopolimerização do estireno em miniemulsão (sem formação de gel) e resultados de copolimerização de estireno e divinilbenzeno (microgéis).

Foram realizadas reações de homopolimerização de estireno em miniemulsão para avaliar aspectos diretamente ligados à polimerização em miniemulsão.

As reações de copolimerização foram realizadas para contribuir no entendimento da formação de microgéis e sua influência no processo de polimerização em miniemulsão quando comparados com as reações de homopolimerização do estireno.

5.2.1 Resultados Experimentais dos ensaios de homopolimerização do estireno em miniemulsão

As condições nas quais as reações de homopolimerização do estireno foram realizadas estão apresentadas na Tabela 7, utilizando a metodologia apresentada na seção 4.1.2.

Na Tabela 7, P_{DVB} representa a porcentagem em massa de DVB na mistura monomérica (zero para todos nesse caso), P_s a porcentagem em massa de surfactante sobre a fase orgânica, P_{HD} é porcentagem em massa de hexadecano em relação aos monômeros, f_{sni} representa a fração mássica de surfactante não iônico (RENEX 95) na mistura de surfactantes.

Em todos os experimentos foi utilizado 0,1% em mol de APS (iniciador hidrossolúvel) em relação às duplas ligações iniciais dos monômeros.

Tabela 7- Condições nas quais foram realizadas as reações, porcentagem em massa. Em todos os experimento foi utilizado 6% (m/m) de Hexadecano em relação à fase orgânica e 0% DVB (homopolimerização).

Reagente	ST1	ST2	ST3	ST4	ST5
P_s (%)	2,5	2,5	1	1	2,5
f_{sni}	0,5	0	1	0	1

Nas figuras que se seguem o termo “S.F.O” representa a porcentagem total de surfactante sobre a fase orgânica e *fsni* a fração de surfactante não iônico na mistura de surfactantes.

A Figura 27, apresenta os resultados de conversão de monômeros dos experimentos apresentados na Tabela 7.

Figura 27 - Resultados Experimentais de Conversão de monômeros das homopolimerizações de estireno em miniemulsão.

Analisando a Figura 27 é possível notar que tanto o tipo quanto a concentração de surfactante empregado têm grande influência na conversão dos monômeros.

É possível notar que a concentração de surfactante influi diretamente nas conversões de monômeros e quanto maior a concentração de surfactante, maior será a conversão de monômeros comparado a um experimento com menor concentração e surfactante do mesmo tipo. Esse efeito ocorre principalmente para surfactantes aniônicos (experimentos ST2 e ST4). Para os surfactantes não iônicos ocorre um ligeiro aumento da conversão, porém esse efeito é bem menos pronunciado.

A Figura 28 apresenta os valores de diâmetros de partículas dos experimentos realizados e evidencia também que a concentração de surfactante segue um comportamento inverso ao de diâmetro de partículas.

Maiores concentrações de surfactantes são capazes de estabilizar uma quantidade maior de gotas em tamanhos menores, evitando sua coalescência e aumentando a área superficial da fase orgânica. Dessa forma, o efeito de compartimentalização de radicais aumenta em concentrações maiores de surfactantes o que está diretamente ligado à estabilização de gotas e partículas em menores tamanhos.

Comparando-se os experimentos ST3 e ST4, ambos com 1% de surfactante total, é possível notar que na presença do surfactante não iônico (ST3) os diâmetros são maiores. O mesmo comportamento pode ser verificado nos experimentos ST2 e ST5, ambos com 2,5% de surfactante total: quando se usa surfactante não iônico (ST5), os diâmetros maiores.

Esse comportamento possivelmente está ligado à forma de estabilização de cada surfactante e sua distribuição entre as gotas e partículas, essa questão pode ser observada na Figura 28 será novamente abordada na análise de morfologia das partículas através de MEV.

A conversão de monômeros também é influenciada pelo tipo de surfactante utilizado, na Figura 27 é possível notar que o uso de surfactante não iônico confere aos experimentos uma taxa de aumento da conversão de monômeros quase constante e bem menor do que as taxas dos experimentos realizados somente com surfactantes aniônicos.

Esse comportamento pode ser observado em todos os experimentos nos quais foram utilizados surfactante não iônico em sua formulação (ST1, ST3 e ST5). Isso pode estar relacionado à estabilização estérica conferida por esse tipo de surfactante, aumentando a barreira entre a interface óleo-água, dificultando a entrada dos radicais dentro das gotas/partículas, diminuindo a eficiência de captura de radicais e consequentemente a conversão de monômeros.

Figura 28 - Resultados Experimentais de diâmetros de partículas das homopolimerizações de estireno em miniemulsão.

Nos experimentos ST3 e ST5 existe uma queda nos diâmetros de partículas, essa queda pode estar relacionada à uma segunda nucleação.

Essa segunda nucleação ocorre possivelmente devido à diminuição na eficiência da captura de radicais conferida pela estabilização estérica, prolongando o tempo dos radicais oligoméricos na fase aquosa aumentando a probabilidade de nucleação homogênea, mesmo em monômeros hidrofóbicos como o estireno.

Após o período de queda, os experimentos ST3 e ST5 apresentam um aumento no diâmetro médio de partículas. Esse aumento do diâmetro das partículas ocorre nos experimentos realizados apenas com surfactantes não iônicos.

Esse fenômeno provavelmente está relacionado ao crescimento das partículas nucleadas causado pela desestabilização das gotas maiores e difusão dos monômeros para as partículas em crescimento, semelhante ao que ocorre no intervalo II de uma polimerização em emulsão.

Os diâmetros de partículas dos experimentos nos quais foi utilizado surfactante aniônico em sua formulação (ST1, ST2 e ST4) se aproximaram mais do comportamento de uma polimerização em miniemulsão ideal, a qual idealiza um sistema sem alteração no número de gotas/partículas e consequentemente do seu diâmetro médio.

Os experimentos apresentaram no início das reações um período de oscilação no diâmetro médio de partículas. Isso provavelmente ocorre por ainda existirem

gotas no meio e as partículas formadas ainda estarem pouco viscosas possibilitando a coagulação das partículas e gotas.

Um aspecto que pode ser notado é a diferença entre a amplitude e o período de oscilação que ocorrem entre os diâmetros de partículas dos experimentos. Isso pode estar ligado à capacidade de estabilização dos surfactantes.

Foram observadas oscilações consideráveis de diâmetro de partícula nos experimentos nos quais foi utilizado somente surfactante não iônico (ST3 e ST5) quando comparado aos experimentos nos quais foi utilizado somente surfactante aniônico (ST2 e ST4).

Os surfactantes não iônicos conferem estabilidade estérica às gotas e partículas, enquanto que os surfactantes aniônicos conferem estabilidade por cargas. Provavelmente a estabilidade estérica não seja suficiente para estabilizar as gotas de monômeros durante o período de nucleação das gotas para as condições de homogeneização das reações estudadas. Ao criar uma barreira entre a interface óleo-água dificultando a captura de radicais, os surfactantes não iônicos também contribuem para um aumento do período de nucleação das gotas de monômero, o qual normalmente ocorre até por volta de 20% de conversão (ASUA, 2002).

Na Figura 29 apresentam-se as taxas de polimerização para os experimentos realizados; as curvas de taxa de polimerização para os experimentos ST3 e ST5, nos quais foram utilizados apenas surfactantes não iônicos, não apresentaram o perfil esperado para uma polimerização em miniemulsão. Esse comportamento não é desejável quando se deseja ter um melhor controle das estruturas formadas.

É possível notar a instabilidade e aumento do intervalo de nucleação das gotas (intervalo I) para os experimentos ST3 e ST5. Esses resultados possivelmente estão relacionados à diminuição da eficiência de captura de radicais pelas gotas de monômeros conferida pelo RENEX 95.

Sistemas com partículas maiores tem maior probabilidade de nucleação de múltiplos radicais e após determinada conversão, ocorre um aumento da viscosidade das partículas dificultando a mobilidade dos radicais dentro dessas partículas diminuindo as taxas de reações de terminação entre os radicais dessas partículas, caracterizando o efeito gel.

Figura 29 - Resultados Experimentais de taxa de polimerização de estireno em miniemulsão.

As curvas de taxa de reação dos experimentos nos quais só foram utilizados surfactantes aniônicos (ST2 e ST4) apresentam perfis característicos de uma polimerização em miniemulsão. Nestas curvas, o intervalo IV, característico do efeito gel (Figura 10), tem um período muito curto ou quase inexistente. Possivelmente devido ao tamanho reduzido das partículas, o efeito gel também é reduzido.

O experimento ST1 apresenta tamanhos de partículas um pouco maiores quando comparados aos experimentos ST2 e ST4. Provavelmente esse seja o motivo de o perfil de sua curva de taxa de polimerização apresentar um perfil característico de um processo em miniemulsão com efeito gel.

A Figura 30 e Figura 31 apresentam os resultados de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para os látexes obtidos através dos experimentos ST2 e ST3.

Figura 30-Imagens da morfologia das partículas do látex obtido no **Exp. ST2** obtidas através de microscopia eletrônica de varredura, aumentada em 250.000 vezes (esquerda) e 30.000 vezes (direita)

A Figura 30 mostra que as partículas do látex obtido através do experimento ST2 têm uma baixa polidispersidade, são bem definidas e os diâmetros das partículas tem a mesma ordem de grandeza dos valores de diâmetros médio de partículas obtidos através da técnica de espalhamento de luz, aproximadamente 50 nm.

Visualmente não existe diferença de tamanhos considerável, essa baixa polidispersidade e definição da forma podem estar associadas à alta estabilidade das gotas conferida pela relativa alta concentração de surfactante (2,5 % m/m).

Figura 31- Imagens da morfologia das partículas do látex obtido no **Exp. ST3** obtidas através de microscopia eletrônica de varredura, aumentada em 130.000 vezes (esquerda) e 30.000 vezes (direita).

A Figura 31 apresenta os perfis morfológicos das partículas obtidas no experimento ST3. É possível observar que em geral as partículas também têm formato esférico bem definido.

Os resultados de diâmetros de partículas observados pelas micrografias do MEV apresentam diferenças em relação aos resultados apresentados por espalhamento de luz.

A conversão de monômeros do experimento ST3 foi baixa, em torno de 23% no ponto final, portanto a amostra final é uma mistura de partículas e espaços vazios. Os espaços vazios da Figura 31 são gotas de monômeros que foram vaporizadas durante a preparação da amostra.

A presença de monômeros dentro das partículas antes da vaporização da amostra e as cavidades deixadas pela evaporação dos monômeros, fazem com que seja observada uma diferença entre os diâmetros obtidos por espalhamento de luz e MEV.

A técnica de espalhamento de luz (Figura 28) não faz distinção entre diâmetros de partículas e gotas. Por essa razão o diâmetro médio é maior do que o observado através de MEV.

Além das partículas maiores, as quais tem ordem de grandeza em torno de 200 nm, também é possível notar a existência de partículas pequenas. Essas partículas provavelmente são resultado de uma nucleação secundária e responsáveis pela queda do diâmetro de partículas médio de partículas (Figura 28), como discutido anteriormente.

As partículas do experimento ST3 são maiores do que as partículas obtidas no experimento ST2, essas diferenças estão relacionadas a todas as questões discutidas anteriormente, quantidade, tipo de surfactante e todas implicações decorrentes disso.

A Figura 32 apresenta resultados de massa molar Média Mássica (M_w) para os experimentos ST1, ST2, ST4 e ST5.

Figura 32 - Resultados de Massa molar Média Mássica (M_w) dos experimentos ST1, ST2, ST4 e ST5

Quando comparado com a mesma quantidade de fase orgânica, um sistema com partículas menores tem maior número de partículas e consequentemente maior número de sítios ativos.

Os sítios ativos ficam segregados em diferentes partículas e crescem até que ocorra sua nucleação por um sítio ativo diferente. Como comentado na seção 3.1 esse fenômeno é chamado de compartimentalização de radicais, o grande responsável pela produção de moléculas de alta massa molar desde os momentos iniciais de uma polimerização miniemulsão.

Sendo assim, é possível perceber que existe uma relação muito forte entre a conversão (taxa de polimerização), diâmetro de partículas e massa molar média dos polímeros produzidos.

Experimentos com maiores conversões de monômeros (Figura 27), apresentaram menores tamanhos de partículas (Figura 28) e maiores valores de massas moleculares (Figura 32).

Como citado no início deste trabalho, os polímeros produzidos através da técnica de polimerização em miniemulsão também são “produtos por processo” (ASUA, 2004).

A Seção 5.2.2 apresenta como o processo de polimerização em miniemulsão pode influir na formação de microgéis obtidos através desta técnica.

5.2.2 Resultados das reações de copolimerização (microgéis)

A Tabela 8 apresenta as condições nas quais foram realizados os experimentos de copolimerização de estireno e divinilbenzeno para a formação dos microgéis. Esses experimentos foram realizados utilizando a metodologia apresentada na seção 4.1.2

Assim como nos experimentos de homopolimerização (ST's), em todos os experimentos de copolimerização foi utilizado 0,1% molar de APS (iniciador hidrossolúvel) em relação às duplas ligações iniciais.

Tabela 8 - Condições nas quais foram realizadas as reações, porcentagens em massa. Em todos os experimentos foi utilizado 6% (m/m) de Hexadecano em relação à fase orgânica

Reagente	DV1	DV2	DV3	DV4	DV5
P_{DVB} (%)	1	10	1	10	10
P_S (%)	2,5	2,5	1	1	2,5
f_{SNI}	0,5	0,5	0	0	0

A Figura 33 e Figura 34 apresentam resultados de conversão de monômeros para os experimentos de copolimerização. Comparando com a Figura 27 é possível notar que as curvas de conversão das reações de copolimerização apresentam perfis semelhantes para frações de surfactante semelhantes.

Os monômeros comerciais contêm inibidor por segurança e facilitação de manuseio, o estireno comercial utilizado possui em torno de 10-15 ppm de 4 terc-butil catecol, enquanto o divinilbenzeno possui 1000 ppm de p-terc-butilcatecol.

É possível notar que os experimentos realizados com maior concentração de divinilbenzeno apresentaram inicialmente um maior período de inibição. Esse maior período de inibição provavelmente está ligado à maior concentração de inibidor (p-terc-butilcatecol) no monômero divinilbenzeno quando comparada à concentração de inibidor presente no monômero estireno.

Figura 33 - Resultados de conversão de monômeros para os experimentos DV1, DV2 e DV5

Figura 34 - Resultados de conversão de monômeros para os experimentos DV3 e DV4.

Os experimentos DV2, DV4 e DV5 apresentam um maior período de inibição inicial, característica dos experimentos com maior concentração de DVB. Após o consumo do inibidor as reações se processam em uma taxa maior do que as reações com menores concentração de DVB e alcançam o valor final de conversão em um tempo semelhante ao apresentado pelos experimentos com menores concentração de DVB (DV1 e DV3).

Essa maior taxa de conversão dos experimentos com maiores concentrações de DVB provavelmente está ligado à formação de estruturas com maior grau de emaranhamento intensificando o efeito gel.

A Figura 35 apresenta os perfis de taxa de polimerização para as reações de copolimerização. Os resultados de taxa de polimerização apresentaram perfis

semelhantes aos típicos de polimerização em miniemulsão com características particulares para as condições experimentais adotadas.

Os experimentos DV1 e DV2 apresentam perfis semelhantes ao do experimento ST1 e como discutido na seção 5.2.1, apresentam um perfil característico de miniemulsão com efeito gel.

Figura 35 - Taxa de polimerização das reações de copolimerização

É possível notar que o experimento DV2 apresenta perfil de efeito gel mais intenso do que o apresentado pelo experimento DV1, isso provavelmente tem relação sua maior concentração de DVB (10 vezes maior do que a concentração do experimento DV1).

Uma maior concentração de DVB pode influenciar na taxa de polimerização através de 2 principais efeitos: a maior reatividade do DVB e efeito gel mais acentuado devido à maior presença de partículas precursoras dos microgeis.

Essas moléculas reticuladas precursoras dos microgeis são capazes de aumentar significativamente a viscosidade e consequentemente o efeito gel dentro das partículas.

Os experimentos DV3, DV4 e DV5 apresentam perfis semelhantes ao perfil do experimento ST4, característico de miniemulsão sem efeito gel significativo.

Apesar de, nos instantes iniciais, o experimento DV4 apresentar taxa de polimerização menor do que o experimento DV3, provavelmente promovida pelo inibidor p-terc-butilcatecol presente no monômero.

O experimento DV4 apresenta um maior período de crescimento da taxa de polimerização de forma que termina aproximadamente no mesmo instante de tempo do que o experimento DV3. Esse efeito ocorre provavelmente devido ao maior efeito de compartimentalização dos radicais no experimento DV4, pois este apresenta menor tamanho médio de partículas conforme mostrado na Figura 37.

Como vimos na seção 5.2.1, o diâmetro das partículas tem grande influência na taxa de polimerização, sendo importante diferenciar a contribuição devido à concentração de DVB e o diâmetro de partículas.

A Figura 36 e a Figura 37 apresentam os resultados de partículas dos tamanhos de partículas em função do tempo para as reações de copolimerização realizadas.

Figura 36 - Resultados de diâmetros de partículas para os experimentos DV1, DV2 e DV5.

Figura 37 - Resultados de diâmetros de partículas para os experimentos DV3 e DV4.

Dentre os experimentos analisados, os perfis de crescimento das partículas são semelhantes e têm a mesma ordem de grandeza para as mesmas concentrações e tipos de surfactantes.

Analisando-se os tamanhos de partículas, pode-se perceber que para esse conjunto de experimentos não é possível concluir que o DVB tenha influenciado diretamente no diâmetro de partículas.

Se por um lado o experimento DV2, o qual tem uma concentração de DVB dez vezes maior do que o experimento DV1, apresenta tamanho de partículas maior do que o experimento DV1, por outro lado, o experimento DV4 o qual tem uma concentração de DVB maior do que o experimento DV3, apresenta tamanho de partículas menor do que o experimento DV3.

Sendo assim, fica evidente que os principais fatores que influenciam no tamanho de partículas são a concentração e tipo de surfactante.

É possível notar que assim como ocorreu nos experimentos da seção 5.2.1, os experimentos que foram observados alguma influência de efeito gel no perfil da curva de taxa de polimerização (DV2 e DV1), são os experimentos que apresentaram maiores tamanhos de partículas.

Dessa forma, não é possível concluir que para esses experimentos o tamanho de partículas ou a concentração de DVB tem maior influência na taxa de polimerização. A modelagem matemática é uma ferramenta que pode auxiliar neste tipo de entendimento.

Para os experimentos DV3, DV4 e DV5 o diâmetro de partículas é inversamente proporcional à taxa de polimerização alcançada pelos experimentos, isso ocorre provavelmente devido à compartimentalização de radicais, através do mecanismo comentado na seção anterior.

A Figura 38 e Figura 39 apresenta a morfologia das partículas sintetizadas através dos experimentos DV2 e DV5.

Figura 38 - Imagens morfológicas do látex do **DV2** obtidas através de microscopia eletrônica de varredura, aumentada em 125.000 vezes (esquerda) e 30.000 vezes (direita).

Na Figura 38 estão apresentadas as morfologias das partículas obtidas no experimento DV2 e é possível observar que a distribuição possui uma maior polidispersidade, quando comparadas à distribuição do experimento DV5.

A ordem de grandeza das partículas maiores é semelhante à ordem de grandeza das partículas do experimento ST3, apresentadas na Figura 31. As partículas de menor tamanho apresentam ordem de grandeza semelhante aos da Figura 30.

Também existem partículas com tamanho intermediário a esses. Isso evidencia que a mistura de surfactantes provavelmente não esteja atuando de forma sinérgica em todas as gotas. Provavelmente, existem gotas estabilizadas principalmente por RENEX 95, gotas estabilizadas principalmente por SLS e gotas estabilizadas por ambos surfactantes.

Figura 39 - Imagens morfológicas do látex do **DV5** obtidas através de microscopia eletrônica de varredura, aumentada em 250.000 vezes (esquerda) e 30.000 vezes (direita).

As partículas obtidas no experimento DV5 têm uma baixa polidispersidade e são bem definidas. Visualmente não existe diferença de tamanhos considerável. Essa baixa polidispersidade e definição da forma podem estar associadas à alta estabilidade das gotas conferida pela relativa alta concentração de surfactante (2,5 % m/m).

FUNKE et. al (1998) destacaram que existe uma tendência de coagulação da emulsão quando altas concentrações de agente reticulante são utilizadas em polimerizações de monômeros vinílicos e divinílicos. Isso foi atribuído à formação de ligações interparticulares.

Essa tendência pode ser observada na imagem direita da Figura 39, porém nesse caso não é possível atribuir à formação de ligações interparticulares, pois durante a reação as análises de tamanho de partículas se manteve na ordem de grandeza das partículas individuais e não dos agregados mostrados na figura Figura 39.

Apesar desse aumento na tendência de coagulação, a concentração de DVB não apresentou diferença na morfologia das partículas individuais.

As ligações intramoleculares e as intermoleculares são formadas através da reação de um sítio ativo com uma dupla ligação pendente, as chamadas reações de crosslink.

Com esse conceito fica evidente que quanto maior a concentração de duplas ligações pendentes maior será a taxa de reações de crosslink e por consequência mais reticulado será o polímero.

As concentrações de duplas ligações pendentes dos experimentos estão apresentadas na Figura 40, esses valores foram obtidos através da técnica de titulação apresentada na seção 4.1.5.4.

Figura 40 - Resultados de concentração de PDBs para os experimentos de copolimerização

Segundo a teoria clássica da formação de redes poliméricas é esperado um aumento da concentração de PDBs nos instantes iniciais e uma posterior diminuição no decorrer da reação associado ao seu consumo devido as reações de “crosslink” intermoleculares e intramoleculares.

Apesar de esperado que ocorra, na Figura 40 não é possível notar grandes diferenças na concentração das duplas ligações pendentes mesmo quando comparados experimentos com 1% e 10% de DVB em sua formulação.

Isto provavelmente ocorre, devido à limitação experimental na metodologia utilizada para a determinação das duplas ligações pendentes. Na metodologia

utilizada, antes da adição da solução de lodo-Cloro que reagirá com as PDBs, é necessário um período de solvatação das cadeias com solução de tetracloreto de carbono para facilitar o acesso às PDBs.

Os microgéis obtidos através de polimerização em miniemulsão podem se apresentar como estruturas com alto grau de ligações cruzadas (*“crosslinks”*) intermoleculares e intramoleculares (GUO, HAMIELEC e ZHU, 1997; ZETTERLUND e D’HOOGE, 2019). Essa característica dificulta a solvatação das cadeias e a reação entre a solução de lodo-Cloro e PDBs que estejam no interior desses microgéis.

Devido ao exposto acima, provavelmente os resultados apresentados na Figura 40 representam a concentração das PDBs que estejam principalmente na superfície dos microgéis, dessa forma não apresentando grande diferença entre os experimentos realizados e não representando a concentração real de PDBs dos polímeros.

A fração de gel de um polímero pode ser interpretada como a fração de polímero formado que pode ser considerado gel, e nesse contexto, obteve grau de reticulação ou *“crosslink”* suficiente para que não seja solubilizado, logo existe uma relação direta entre o grau de *“crosslink”* e a fração gel.

A Figura 41 apresenta os resultados de fração gel para os experimentos realizados. É possível observar que, para os experimentos apresentados, desde o início da polimerização a fração gel apresenta oscilações em valores altos e próximos ao valor de 1.

Esse comportamento pode ser interpretado como algo que reflete o sistema de polimerização utilizado: sabe-se que pequenas concentrações de agente reticulante já são suficientes para a formação de gel e no contexto desse trabalho temos limitação de espaço dentro das gotas e concentrações de DVB relativas altas (1% e 10%). O gel formado nos instantes iniciais da reação já se torna a maior molécula do meio e, devido ao espaço confinado dentro da gota, é muito alta a probabilidade de que os radicais capturados da fase aquosa se incorporem ao gel.

Figura 41 - Resultados de fração gel para os experimentos de copolimerização

Os resultados experimentais nos mostraram que o diâmetro das partículas, influenciado pelo tipo e concentração de surfactante tem grande influência no processo de polimerização em miniemulsão, tanto para polimerizações lineares e copolimerização com ligações cruzadas. A modelagem matemática é uma ferramenta capaz de auxiliar no entendimento complementar aos resultados experimentais.

5.3 Resultados de Modelagem Matemática

A Modelagem Matemática, assim como a parte experimental está dividida em duas seções: Modelagem Matemática das reações de homopolimerização e modelagem matemática das reações de copolimerização em miniemulsão (microgéis)

5.3.1 Resultados de simulações do Modelo Zero-UM para homopolimerização

5.3.1.1 Análise de Sensibilidade do Modelo Zero-Um para homopolimerização

Nesta seção está apresentada a sensibilidade do modelo Zero-Um em relação a parâmetros diretamente ligados à polimerização em miniemulsão: parâmetro de eficiência de captura de radicais pelas gotas e partículas (F_p e F_g) e tamanho das gotas e partículas (dp e dg).

Os parâmetros cinéticos para a homopolimerização do estireno são amplamente estudados e validados na literatura, por essa razão, para avaliação e estudo dos parâmetros diretamente ligados à polimerização em miniemulsão foi utilizada a homopolimerização do estireno (M_1).

Para esse estudo foi considerado 20% em massa de monômeros sobre a fase aquosa, 0,1% molar do iniciador APS sobre as duplas ligações dos monômeros e 6% de hexadecano sobre a fase orgânica.

A Tabela 9 apresenta os valores dos parâmetros utilizados no modelo:

Tabela 9 - Parâmetros cinéticos utilizados nas simulações do modelo (continua)

Etapa da polimerização	Constante Cinética	Referência
Nucleação de gotas e partículas	$z_{crit} = 3$	
Nucleação de gotas e partículas	$j_{crit} = 5$	

Tabela 9 - Parâmetros cinéticos utilizados nas simulações do modelo (conclusão)

Etapa da polimerização	Constante Cinética	Referência
Decomposição do iniciador (KPS)	$k_d = 1,8 \cdot 10^{-7} e^{-\frac{17160}{T}} [s^{-1}]$ $f = 0,55$	Melo (2015)
Propagação do estireno	$k_p^p = k_p^{aq} = 4,27 \cdot 10^7 e^{-\frac{32500}{RT}}$	Gonçalves et al (2010)
Iniciação	$k_{i_1} = k_p^{aq}$	Gonçalves et al. (2010)
Transferência de cadeia para monômero	$k_{fm} = k_{p_{11}} * 10^{-5}$	Bresolin (2013)
Terminação por combinação na fase aquosa	$\frac{k_p^p}{\sqrt{k_t c}} = 426,4 \cdot e^{\left(\frac{26000}{R \cdot T}\right)}$	Gonçalves et. al (2010)
Difusão do radical monomérico na fase aquosa	$D_w = 1,5 * 10^{-7} \left[\frac{dm^2}{s}\right]$	Bresolin (2013)
Difusão do radical monomérico nas partículas	$D_p^0 = 10^{-7} \left[\frac{dm^2}{s}\right]$	Bresolin (2013)
Partição do estireno entre a gota/partícula e a fase aquosa	$k_{pm1_p} = 1348$	Costa (2013)

Parâmetros cinéticos em L/(mol.s), R=8,314 J/(mol.K);

A expressão utilizada para taxa de captura dos radicais pelas gotas está apresentada na Equação (15) e nela o fator F_g é utilizado para representar a eficiência de captura dos radicais pelas gotas de monômero, essa expressão é baseada na expressão apresentada por Gao e Penlidis (2002) e Melo (2015).

Para a realização da análise de sensibilidade do modelo em relação a eficiência de captura dos radicais pelas gotas (F_g), foi fixado o valor de $1 * 10^{-3}$ para o parâmetro de eficiência de captura dos radicais pelas partículas (F_p).

A Figura 42 apresenta o gráfico do número de gotas em função do parâmetro de eficiência de captura dos radicais pelas gotas (F_g) e nela é possível observar que

uma diminuição no valor do parâmetro F_g implica numa diminuição da taxa de nucleação das gotas de monômeros.

Figura 42 – Número de gotas de monômero em função do parâmetro de eficiência de captura dos radicais pelas gotas (F_g)

A diminuição da taxa de nucleação das gotas dentro do intervalo de tempo estudado leva consequentemente à diminuição do número de partículas formadas, como é possível observar na Figura 43.

Não é possível notar diferenças significativas na variação do número de gotas e partículas para valores de F_g entre 10^{-1} e 10^{-4} , para o valor de 10^{-5} todas as gotas são nucleadas em torno de 200 minutos e para 10^{-6} em torno de 30% das gotas permanecem sem serem nucleadas dentro do intervalo de tempo estudado.

Na Figura 44 estão apresentados os valores de conversão de monômero e é possível observar que semelhante ao número de partículas, a conversão de monômeros é diretamente afetada pela eficiência de captura de radicais pelas gotas de monômero.

Figura 43 - Número de partículas de polímero para diferentes valores do parâmetro de eficiência de captura dos radicais pelas gotas (F_g)

Figura 44- Conversão de monômeros para diferentes valores do parâmetro de eficiência de captura dos radicais pelas gotas (F_g)

A Figura 45 apresenta os perfis da taxa de polimerização para os diferentes valores de F_g , a taxa de nucleação das gotas de monômero influencia tanto no tempo de duração do intervalo I da polimerização em miniemulsão como no máximo valor de taxa de polimerização.

Maiores valores de F_g implicam numa maior taxa de nucleação das gotas, aumentando a taxa de formação de partículas e dessa forma, aumentando o número de centros ativos e a consequente taxa de polimerização.

Figura 45 – Taxa de polimerização para diferentes valores do parâmetro de eficiência de captura dos radicais pelas gotas (F_g)

A Figura 46 apresenta que uma diminuição da taxa eficiência de captura dos radicais pelas gotas, proporcionada pela diminuição do F_g , diminui a massa molar dos polímeros sintetizados.

Provavelmente isso ocorre de forma indireta: uma diminuição na taxa de nucleação das gotas aumenta a disponibilidade dos radicais na fase aquosa aumentando a taxa de nucleação das partículas, diminuindo o tempo de crescimento dos radicais antes que a partícula seja nucleada por outro radical vindo da fase aquosa.

Figura 46 – Massa molar Média Mássica para diferentes valores do parâmetro de eficiência de captura dos radicais pelas gotas (F_g)

A expressão utilizada para taxa de captura dos radicais pelas partículas está apresentada na Equação (16) e nela o fator F_p é utilizado para representar a eficiência de captura dos radicais pelas partículas. Assim como para a taxa de captura dos radicais pelas gotas, essa expressão é baseada na expressão apresentada por Gao e Penlidis (2002) e Melo (2015).

O fator F_p afeta a taxa de nucleação das partículas de polímeros e consequentemente o tempo de vida dos radicais dentro das partículas, isso afeta diretamente a conversão de monômeros/taxa de polimerização, massa molar média e polidispersidade dos polímeros sintetizados.

Para a realização da análise de sensibilidade do parâmetro F_p o valor do parâmetro F_g foi fixado em $1 * 10^{-3}$. A Figura 47 e a Figura 48 apresentam, respectivamente, o número de partículas e gotas por litro em função de diferentes valores de F_p .

Figura 47 - Número de Partículas por litro para diferentes valores de F_p Figura 48 - Número de gotas por litro para diferentes valores de F_p

É possível notar que o fator F_p não influencia de forma significativa o número de partículas e gotas para valores entre $1 * 10^{-6}$ e $1 * 10^{-3}$, afetando o número de partículas principalmente para valores entre $1 * 10^{-2}$ e $1 * 10^{-1}$.

O termo F_p afeta o número de partículas e gotas, de forma inversa do que ocorre com o termo F_g . Dentro da região na qual o parâmetro é sensível, maiores valores de F_p aumentam a taxa de nucleação das partículas diminuindo os radicais disponíveis para nucleação das gotas afetando de forma indireta a taxa de nucleação das gotas de monômero.

Figura 49 - Conversão de monômeros para diferentes valores de F_p Figura 50 - Taxa de polimerização para diferentes valores de F_p .

A Figura 49 e Figura 50 apresenta os perfis de conversão de monômero e taxa de polimerização para diferentes valores de F_p , respectivamente. O aumento na eficiência de captura dos radicais pelas partículas proporcionado por maiores valores de F_p diminuem o tempo de vida do radical dentro das partículas antes da entrada de outro radical vindo da fase aquosa, diminuindo a taxa de polimerização e consequentemente a conversão de monômeros.

Além das variáveis reacionais, o tempo de vida do radical influencia nas propriedades dos polímeros sintetizados, como é o caso da massa molar média mássica (Figura 51). Maiores tempos de vida dos radicais, proporcionados por

menores valores de F_p , produzem polímeros com maiores massas moleculares médias mássicas, quando comparado aos polímeros produzidos em cenários nos quais tem-se menores tempos de vida dos radicais.

Figura 51 - Massa molar Média Mássica para diferentes valores de F_p .

Para análise e estudo da sensibilidade do modelo em relação aos diâmetros de gotas e partículas, serão utilizados valores de F_g e F_p iguais a $1 * 10^{-3}$, valores utilizados por RODRIGUEZ, et al. (1991) e Melo (2015).

Como mostrado nas figuras anteriores, é possível notar que ambos os valores estão numa região na qual não se tem variações significativas na taxa de variação número de gotas e partículas, esses valores serão revisitados nas seções de ajuste do modelo com os dados experimentais obtidos nesse trabalho.

Como discutido anteriormente, o diâmetro das gotas e partículas tem grande influência sobre a cinética e as propriedades finais dos polímeros sintetizados através da polimerização em miniemulsão.

O presente modelo utiliza a abordagem monodispersa, ou seja, o diâmetro das gotas e partículas (d_g e d_p) é parâmetro e não é considerado crescimento ou diminuição do tamanho das gotas e partículas no decorrer da reação.

Para avaliação da sensibilidade do modelo ao tamanho de partículas foi utilizado o valor de eficiência de captura de radicais pelas gotas e partículas de $F_g = F_p = 1 * 10^{-3}$, valor utilizado no trabalho de MELO (2015), o qual utilizou iniciador

hidrossolúvel e MMA como monômero, e por RODRIGUEZ, M., *et al.*, (1991) para iniciadores organossolúveis e estireno e MMA como monômeros.

As Figura 52-Figura 55 apresentam a sensibilidade dos tamanhos de gotas e partículas sobre a conversão, número de partículas e massa molar média mássica (Mw) em função do tempo.

Nos gráficos a seguir, dp representa o tamanho das gotas e partículas para cada reação, esse modelo simula as condições de miniemulsão ideal, a qual o número de gotas no início da reação é igual ao número de partículas no final da reação.

A Figura 52 apresenta que quanto menor o diâmetro das gotas e partículas maiores são as conversões para um mesmo tempo decorrido de reação. Isso é um resultado direto das características heterogêneas do meio reacional.

Figura 52- Conversão de monômeros em função do tempo para diferentes valores de diâmetro das gotas e partículas.

Para uma mesma quantidade de fase orgânica, o diâmetro das gotas e partículas tem forte influência no número de partículas (Figura 53) afetando diretamente o tempo de vida dos radicais dentro das partículas.

É possível notar esse comportamento através da comparação entre a Figura 52 e Figura 53, para o modelo Zero-Um, um maior número de partículas indica um maior número de sítios ativos compartimentalizados.

Figura 53- Número de partículas por litro em função do tempo para diferentes valores de diâmetro das gotas e partículas.

À medida que diminui o diâmetro das partículas têm-se maiores valores de taxa de polimerização, isso é refletido através do aumento da conversão. Essa tendência também está relacionada ao aumento da quantidade de sítios ativos refletida no aumento do número de partículas e ao maior tempo de vida dos radicais.

A Figura 54 apresenta os valores de número médio de radicais por partícula para diferentes valores de diâmetro de partícula.

Na abordagem Zero e Um a principal hipótese é a terminação instantânea entre dois radicais dentro de uma mesma partícula, impossibilitando a existência de mais do que um radical dentro da partícula. Por essa razão, neste modelo o efeito gel não é considerado e um aumento no tamanho de gotas/partículas só leva em consideração o aumento na captura de radicais da fase aquosa.

No presente modelo, é considerado que uma gota se transforma em partícula no momento em que é nucleada por um radical proveniente da fase aquosa. Por essa razão o número de radicais por partícula inicia em torno de 1 e tende a se estabilizar em 0,5.

Quanto maior o diâmetro das gotas, mais rapidamente o valor de $\bar{n}$ se estabiliza em torno de 0,5, efeito diretamente relacionado ao aumento na taxa de nucleação das gotas maiores, conforme equações (15) e (16).

Figura 54 - Número médio de radicais por partículas em função do tempo para diferentes valores de diâmetro das gotas e partículas.

A massa molar dos polímeros sintetizados também é uma variável que tem grande influência nas propriedades e aplicações finais dos materiais poliméricos e também é fortemente afetada pelo diâmetro das gotas e partículas.

Simulações realizadas com menores diâmetros de partículas apresentam maiores valores de Mw, pois devido à menor taxa de nucleação das partículas, os radicais têm tempo de vida maior antes que a partícula seja nucleada por um radical proveniente da fase aquosa, aumentando dessa forma o número de unidades monoméricas incorporadas à cadeia polimérica.

Figura 55- Massa molar média mássica em função do tempo para diferentes valores de diâmetro das gotas e partículas

5.3.1.2 Comparação entre resultados experimentais e simulações para reações de homopolimerização do estireno em miniemulsão

O ajuste do modelo aos dados experimentais foi realizado através de análise de sensibilidade e inspeção visual entre os dados e o modelo.

Nessa seção serão apresentadas comparações entre os dados experimentais das reações de homopolimerização do estireno em miniemulsão. As constantes cinéticas relacionadas à homopolimerização do estireno já foram abordadas em diversos estudos e por essa razão muito utilizado para estudo de diferentes técnicas de polimerização.

A Tabela 9 apresenta os valores das constantes cinéticas utilizadas nas simulações para comparação com resultados experimentais. Para o parâmetro dp (diâmetro de partícula) foi utilizado a média dos valores de diâmetro de partículas do experimento em questão, apresentado na seção 5.2, e o parâmetro Fg (eficiência de captura dos radicais pelas gotas) foi o principal parâmetro de ajuste do modelo.

Da Figura 56 à Figura 70 apresentam a comparação entre resultados experimentais e simulação para conversão de monômeros, taxa de polimerização e massa molar média mássica, respectivamente.

As Figura 56, Figura 57 e Figura 58 comparam os resultados simulados e resultados experimentais para a conversão, taxa de polimerização e massa molar média mássica do experimento ST1. Nas simulações foi utilizado valor de $dp = 127 \text{ nm}$ e $Fg = 3 * 10^{-6}$.

É possível notar que no início a simulação se ajusta relativamente bem aos dados experimentais e após aproximadamente 50 minutos tem-se uma ligeira diferença entre o modelo e os dados experimentais.

Essa diferença ocorre provavelmente devido à variação no tamanho de partículas que ocorre nesse momento da reação. Como demonstrado na Figura 28 o diâmetro de partículas do experimento ST1 tem um ligeiro aumento após aproximadamente 50 minutos e como mostrado anteriormente, o diâmetro de partículas tem grande influência sobre as variáveis analisadas.

Esse aumento é capaz de diminuir a taxa de polimerização devido à menor compartimentalização dos radicais e o modelo não considera esse tipo de variação.

A taxa de polimerização do experimento ST1 apresentada na Figura 57 mostra que logo após 50 minutos a taxa de polimerização se mantém aproximadamente constante até aproximadamente 90 minutos.

Esse perfil é característico do intervalo IV de uma miniemulsão ideal (Figura 10), o modelo desenvolvido nesse trabalho não contempla o intervalo IV devido a utilização de abordagem zero-um.

O modelo foi capaz de representar a Mw do experimento principalmente nos instantes finais. É possível perceber que o modelo apresenta um período crescimento da massa molar nos instantes iniciais como mostrado na Figura 58.

Esse período de menor massa molar simulada pelo modelo e diferença entre os dados experimentais é uma limitação do modelo apresentado, pois este é capaz de simular a Mw com maior exatidão somente após nucleação total das gotas e sua transformação em partículas de polímero.

Figura 56 - Comparação entre simulação e dados experimentais para conversão de monômeros para o experimento ST1

Figura 57 - Comparação entre simulação e dados experimentais para taxa de polimerização para o experimento ST1

Figura 58 - Comparação entre simulação e dados experimentais para massa molar média mássica para o experimento ST1

A Figura 59, Figura 60 e Figura 61 apresentam a comparação entre simulações e resultados experimentais para a conversão, taxa de polimerização e massa molar média mássica do experimento ST2, nas simulações foi utilizado valor de $dp = 55 \text{ nm}$ e $Fg = 1 * 10^{-3}$.

Devido ao reduzido tamanho de partículas do experimento ST2, esse tem uma maior compartimentalização de radicais, a reação se processa rapidamente e provavelmente não existe a ocorrência do intervalo IV como ocorrido no experimento ST1. O modelo foi capaz de ajustar bem aos resultados experimentais de conversão, taxa de polimerização e massa molar média mássica.

Figura 59 - Comparação entre simulação e dados experimentais para conversão de monômeros para o experimento ST2

Figura 60 - Comparação entre simulação e dados experimentais para taxa de polimerização para o experimento ST2

Figura 61 - Comparação entre simulação e dados experimentais para massa molar média mássica para o experimento ST2

O Experimento ST3 apresentou altos valores de tamanho de partículas e muito provavelmente não segue a cinética da polimerização em miniemulsão, quando utilizado o valor médio de tamanho de partículas do experimento ($dp = 553 \text{ nm}$) o parâmetro Fg não apresenta sensibilidade e não é capaz de se ajustar aos dados experimentais. A Figura 62, Figura 63 e Figura 64 apresentam a simulação do modelo utilizando $dp = 553 \text{ nm}$ e $Fg = 1 * 10^{-3}$.

Figura 62 - Comparação entre simulação e dados experimentais para conversão de monômeros para o experimento ST3

Figura 63 - Comparação entre simulação e dados experimentais para taxa de polimerização para o experimento ST3

Figura 64 - Comparação entre simulação e dados experimentais para massa molar média mássica para o experimento ST3

A Figura 65, Figura 66 e Figura 67 apresentam a comparação entre simulações e resultados experimentais para a conversão, taxa de polimerização e massa molar média mássica do experimento ST4, nas simulações foi utilizado valor de $dp = 79 \text{ nm}$ e $Fg = 3 * 10^{-5}$.

É possível notar que o modelo foi capaz de ajustar os dados experimentais de conversão, taxa de polimerização e massa molar média mássica.

Figura 65 - Comparação entre simulação e dados experimentais para conversão de monômeros para o experimento ST4

Figura 66 - Comparação entre simulação e dados experimentais para taxa de polimerização para o experimento ST4

Figura 67 - Comparação entre simulação e dados experimentais para massa molar média mássica para o experimento ST4

A Figura 68, Figura 69 e Figura 70, apresentam a comparação entre simulações e resultados experimentais para a conversão, taxa de polimerização e massa molar média mássica do experimento ST5, nas simulações foi utilizado valor de $dp = 201 \text{ nm}$ e $Fg = 5 * 10^{-7}$.

Apesar de ter chegado mais próximo aos dados experimentais quando comparado ao experimento ST3, não foi obtido ajuste satisfatório do experimento ST5 com a diminuição parâmetro Fg .

Para essa condição experimental, valores de Fg abaixo de $5 * 10^{-7}$ não causam alterações nas simulações, sendo considerado o valor limite para esse parâmetro.

A simulação de conversão apresentou valores maiores do que os resultados experimentais, isso ocorre muito provavelmente devido à possibilidade da existência de mais de um radical nas partículas, aumentando as taxas de terminação, enquanto o modelo considera a existência de no máximo 1 radical por partícula.

Figura 68 - Comparação entre simulação e dados experimentais para conversão de monômeros para o experimento ST5

Figura 69 - Comparação entre simulação e dados experimentais para taxa de polimerização para o experimento ST5

Figura 70 - Comparação entre simulação e dados experimentais para massa molar média mássica para o experimento ST5

Como pôde ser observado nos resultados experimentais apresentados na seção 5.2.1, existe uma variação no diâmetro das partículas em função do tempo para cada condição experimental.

O modelo desenvolvido trata de uma polimerização em miniemulsão ideal, ou seja, não é considerada variação de tamanho de gotas e partículas em função do tempo. O diâmetro de partículas foi um parâmetro e após confirmação nas simulações foi utilizado o resultado de diâmetro médio de partículas para cada experimento.

É importante ressaltar que a média apenas representa um valor de referência no qual os valores experimentais de diâmetros de gotas e partículas flutuaram e a utilização desse valor para as simulações implicam em um erro, o qual pode estar relacionado as diferenças entre simulação e dados experimentais observados.

Como discutido anteriormente, o diâmetro de partículas é função do tipo de surfactante empregado, sua concentração e magnitude das variáveis empregadas na fase de homogeneização (tempo e frequência de homogeneização).

É possível notar que foram obtidos melhores ajustes para os experimentos ST1, ST2 e ST4, esses foram os que apresentaram menores tamanhos de partículas e nos quais foram empregados surfactantes aniônicos na mistura de surfactante. Isso indica que quanto menor o tamanho de partículas mais o experimento se aproxima de uma polimerização em miniemulsão ideal.

A Tabela 10 apresenta os valores dos parâmetros dp e Fg ajustados para as condições dos experimentos nas simulações realizadas

Tabela 10 - Valores de dp e Fg utilizados para nas simulações para cada condição experimental.

Experimento	dp (nm)	Fg
ST1	127	$3 * 10^{-6}$
ST2	55	$1 * 10^{-3}$
ST4	79	$3 * 10^{-5}$
ST5	201	$5 * 10^{-7}$

Os experimentos que tiveram diâmetro de gotas maiores necessitaram de menores valores de Fg para se ajustar aos dados experimentais, ou seja, tem uma menor eficiência de captura dos radicais pelas gotas (nucleação das gotas) e consequentemente menor formação de partículas.

O parâmetro Fg pode ser interpretado como um parâmetro associado à eficiência de compartimentalização de radicais: sabe-se que quanto menor o diâmetro de partículas maior é a taxa de compartimentalização de radicais e o parâmetro Fg está associado à eficiência dessas gotas de diferentes diâmetros em tornar-se centros radicalares.

A taxa de captura de radicais pelas gotas de monômeros apresentada na Equação (15) não leva em consideração aspectos ligados ao tipo e quantidade de surfactante utilizado, essas variáveis também influenciam na taxa de captura de radicais e muito provavelmente o parâmetro de ajuste Fg esteja levando em consideração essas características.

A função do surfactante é a estabilização das gotas e partículas de polímeros, sua concentração deve ser adequada para isso e como mostrado nas seções anteriores, dentro da região experimental analisada nesse trabalho, uma maior concentração de surfactante é capaz de estabilizar as gotas em menores tamanhos.

Por outro lado, os surfactantes também são responsáveis por criar uma camada na interface água/óleo, esse dentre outros fatores, pode diminuir a eficiência de captura dos radicais pelas gotas, para uma mesma concentração de surfactante essa camada interfacial tende a ser menor quanto menor o diâmetro das gotas e partículas (maior área superficial de gotas e partículas).

Dessa forma, é esperado que exista uma correlação entre a área superficial das gotas e o parâmetro de eficiência de captura de radicais e/ou eficiência de compartimentalização de radicais.

A Figura 71 apresenta o gráfico correlacionando os parâmetros ajustados para F_g com dp^2 (área superficial das gotas de monômero) e a Equação (106) apresenta uma expressão quadrática para essa correlação.

É importante destacar que para obtenção desses resultados foram feitas algumas simplificações no modelo que podem influenciar na qualidade do ajuste, a utilização do $\ln$ para correlação do dp não implica em diferença matemática entre a correlação com dp^2 .

Figura 71 - Correlação entre os valores ajustados para o parâmetro dp e os valores ajustados para o parâmetro F_g

$$\ln(F_g) = 0,76 * \ln^2(dp^2) - 17,02 * \ln(dp^2) + 80,53 \quad (106)$$

O experimento ST3 não foi utilizado para essa análise por estar fora das condições nas quais pode-se ser considerado uma polimerização em miniemulsão, como mostrado anteriormente.

O modelo Zero-UM desenvolvido para homopolimerização apresentou bons ajustes de conversão de monômeros e massa molar média, com exceção do

experimento ST3, o qual não apresentou características de taxa de polimerização compatível com os de uma polimerização em miniemulsão devido ao seu tamanho de partículas estar fora da faixa na qual é admitida como sendo um processo em miniemulsão (30 nm a 500 nm) como citado na seção 3.2.

O modelo foi capaz de determinar valores de eficiência de captura de radicais pelas gotas utilizando parâmetros intrínsecos de uma polimerização em miniemulsão e parâmetros cinéticos da homopolimerização do estireno amplamente utilizados na literatura.

Na próxima seção será discutido o modelo desenvolvido para copolimerização do estireno com divinilbenzeno e ajuste de parâmetros intrínsecos à característica do meio e à cinética de ligações cruzadas.

5.3.2 Resultados de simulações do Modelo Zero-UM para copolimerização

5.3.2.1 Análise de Sensibilidade do Modelo Zero-Um para copolimerização

Nesta seção será apresentada a análise de sensibilidade do modelo Zero-Um para copolimerização em relação às variáveis intrinsecamente relacionadas ao sistema de copolimerização.

A sensibilidade dos parâmetros dp , Fg do modelo para copolimerização em relação as variáveis conversão de monômeros, taxa de polimerização e massa molar é semelhante ao que foi apresentado para o modelo de homopolimerização, apresentado na seção 5.3.1.1.

Por essa razão, nessa seção será apresentada a sensibilidade de parâmetros para variáveis diretamente ligadas à copolimerização: concentração de PDBs e fração gel. A Tabela 11 apresenta as expressões e valores dos parâmetros utilizados na análise de sensibilidade.

Tabela 11 - Valores dos parâmetros utilizados para o modelo de copolimerização em miniemulsão (continua)

Etapa da polimerização	Constante Cinética	Referência
Nucleação de gotas e partículas	$z_{crit} = 3$	
Nucleação de gotas e partículas	$j_{crit} = 5$	
Número de gerações	$n = 5$	
Decomposição do iniciador (KPS)	$kd = 1,8 \cdot 10^{-7} e^{-\frac{17160}{T}} [s^{-1}]$ $f = 0,55$	Melo (2015)
Terminação por combinação na fase aquosa	$\frac{kp^p}{\sqrt{k}tc} = 426,4 \cdot e^{\left(\frac{26000}{R \cdot T}\right)}$	Gonçalves et. al (2010)
Difusão do radical monomérico na fase aquosa	$D_w = 1,5 \cdot 10^{-7} \left[\frac{dm^2}{s}\right]$	Bresolin (2013)
Difusão do radical monomérico nas partículas	$D_p^0 = 10^{-7} \left[\frac{dm^2}{s}\right]$	Bresolin (2013)
Partição do estireno entre a gota/partícula e a fase aquosa	$k_{pm1_p} = 1348$	Costa (2013)
Propagação do estireno	$kp_{11} = 4,27 \cdot 10^7 e^{\left(-\frac{32500}{RT}\right)}$	Gonçalves et al (2010)
Iniciação	$ki_j = kp_{1j} \quad (1 \leq j \leq 5)$	Gonçalves et al. (2010)

Tabela 11 - Valores dos parâmetros utilizados para o modelo de copolimerização em miniemulsão (conclusão).

Etapa da polimerização	Constante Cinética	Referência
Propagações reatividades	e $r_{12} = \frac{kp_{11}}{kp_{12}} = 0,43$ $r_{13} = \frac{kp_{11}}{kp_{13}} = 0,24$ $r_{14} = \frac{kp_{11}}{kp_{14}} = 2 * \frac{r_{12}}{Cp}$ $r_{15} = \frac{kp_{11}}{kp_{15}} = 2 * \frac{r_{13}}{Cp}$ $r_{2i} = \frac{kp_{2i}}{kp_{1i}} = 0,77$ $r_{3i} = \frac{kp_{3i}}{kp_{1i}} = 0,29$ $r_{4i} = \frac{kp_{4i}}{kp_{1i}} = 0,77^2$ $r_{5i} = \frac{kp_{5i}}{kp_{1i}} = 0,29^2 \quad (1 \leq i \leq 5)$	Gonçalves et al. (2010)
Terminação combinação	por $\frac{kp_{11}}{\sqrt{k_{tc}}} = 426,4 \cdot e^{\left(-\frac{26000}{RT}\right)} [s^{-1}]$	Gonçalves et al. (2010)
Ligações Cruzadas	$Cp = 0,05$	Santos (2017)

Parâmetros cinéticos em L/(mol.s), R=8,314 J/(mol.K);

Para análise de sensibilidade do modelo de copolimerização em relação ao parâmetro Fg foi considerado 20% (m/m) de monômeros sobre a fase aquosa, 1% (m/m) de DVB em relação a mistura monomérica e $dp = 100 \text{ nm}$.

A Figura 72 apresenta a sensibilidade do parâmetro Fg para a concentração de PDBs, e nela é possível notar que quanto menor o valor para eficiência de captura dos radicais pelas gotas de monômero, maior é a concentração de PDBs dos polímeros formados, ou seja, menor é a taxa de consumo das PDBs presentes nos polímeros formados, como explicitado através da Figura 73.

Esse comportamento está diretamente ligado à característica Zero-Um do modelo, como mostrado na seção anterior, esse parâmetro está diretamente ligado à compartimentalização dos radicais, quanto maior o tempo de vida dos radicais nas partículas, maiores as taxas de consumo das PDBs.

Como discutidos nas seções anteriores, outra variável que influencia diretamente a compartimentalização de radicais é o diâmetro de gotas e partículas. A Figura 74 e a Figura 75 apresentam a concentração de PDBs e a taxa de consumo das PDBs em função do tempo para diferentes valores de dp , respectivamente.

Figura 72 – Variação da concentração de PDBs para diferentes valores do parâmetro Fg

Figura 73 - Taxa de diminuição de consumo de PDBs nos polímeros formados em função do tempo para diferentes parâmetros de Fg

Para análise de sensibilidade do modelo de copolimerização em relação ao diâmetro de partículas (dp) foi considerado 20% (m/m) de monômeros sobre a fase aquosa e 1% (m/m) de DVB em relação a mistura monomérica. O parâmetro Fg foi fixado em 1×10^{-3} .

Figura 74 – Variação da concentração de PDBs dos polímeros para diferentes valores de diâmetro de gotas/partículas dp

Figura 75 - Taxa de consumo de PDBs nos polímeros formados em função do tempo para diferentes diâmetros de partícula

É possível notar nas Figura 74 e Figura 75 o mesmo comportamento que correlaciona a compartimentalização dos radicais com a concentração e taxa de diminuição das PDBs. Maiores diâmetros de partículas, ou seja, sistemas com menor compartimentalização de radicais, apresentaram menores taxa de consumo das PDBs, quando comparados as condições com menores diâmetros de partículas.

Esse comportamento provavelmente está associado à “concentração de radicais” presente em cada condição experimental. No modelo é considerado zero ou um radical, de modo que partículas maiores tem uma menor concentração de radicais quando comparadas às partículas menores.

Sistema com maior concentração de radicais tem maior probabilidade de reagir com as duplas ligações pendentes apresentando maiores taxas de consumo das PDBs presentes nos polímeros.

A Figura 76 apresenta simulações de fração gel para diferentes valores do parâmetro F_g e a Figura 77 apresenta simulações de fração gel para diferentes valores de diâmetro de partículas.

Figura 76 - Simulações de fração gel para diferentes valores de F_g

Figura 77 - Simulações de fração gel para diferentes valores de dp

O consumo das PDBs está diretamente ligado à formação de gel nos polímeros sintetizados e a fração de gel está diretamente ligada à cinética de

formação de polímeros reticulados, é possível notar que as condições nas quais tem-se maior taxa de consumo de PDBs apresentam maiores taxas de aumento da fração gel.

A determinação do parâmetro responsável pelas ligações cruzadas é um dos desafios presentes na modelagem matemática de sistemas capazes de formar gel. Uma quantidade considerável de trabalhos abordou esse tema e se dedicou a determinar o valor desse parâmetro em sistemas homogêneos (Aguiar, 2013; Aguiar, et al., 2014; Santos, et al., 2017).

A Figura 78 apresenta uma ilustração com exemplo de mecanismo das reações de ligação cruzadas

Figura 78 – Exemplo de mecanismo da reação de ligações cruzadas responsáveis pela formação de gel

Na literatura tem-se pouca referência de trabalhos nos quais foram determinados valores do parâmetro de ligações cruzadas através de polimerização em miniemulsão.

Este trabalho utiliza a mesma notação do trabalho de Santos, et al., 2017 para o parâmetro de ligações cruzadas, denominado C_p .

Para análise de sensibilidade do modelo de copolimerização em relação ao parâmetro C_p foi considerado 20% (m/m) de monômeros sobre a fase aquosa e 1%

(m/m) de DVB em relação a mistura monomérica. A Tabela 12 apresenta os valores dos parâmetros utilizados para análise de sensibilidade do parâmetro C_p .

Tabela 12 - Parâmetros utilizados para análise de sensibilidade das ligações cruzadas (C_p) (continua)

Etapa/parâmetro	Constante	Referência
Nucleação de gotas e partículas	$z_{crit} = 3$	
Nucleação de gotas e partículas	$j_{crit} = 5$	
Número de gerações	$n = 5$	
Diâmetro de partículas	$dp = 150 \text{ nm}$	
Eficiência de captura de radicais pelas gotas de monômero	$Fg = 1 * 10^{-3}$	
Decomposição do iniciador (KPS)	$kd = 1,8 \cdot 10^{-7} e^{-\frac{17160}{T}} [s^{-1}]$ $f = 0,55$	Melo (2015)
Terminação por combinação na fase aquosa	$\frac{kp^p}{\sqrt{k_t c}} = 426,4 \cdot e^{\left(\frac{26000}{R \cdot T}\right)}$	Gonçalves et. al (2010)
Difusão do radical monomérico na fase aquosa	$D_w = 1,5 * 10^{-7} \left[\frac{dm^2}{s}\right]$	Bresolin (2013)
Difusão do radical monomérico nas partículas	$D_p^0 = 10^{-7} \left[\frac{dm^2}{s}\right]$	Bresolin (2013)
Partição do estireno entre a gota/partícula e a fase aquosa	$k_{pm1_p} = 1348$	Costa (2013)
Propagação do estireno	$kp_{11} = 4,27 \cdot 10^7 e^{\left(-\frac{32500}{RT}\right)}$	Gonçalves et al (2010)
Iniciação	$ki_j = kp_{1j} \quad (1 \leq j \leq 5)$	Gonçalves et al. (2010)

Tabela 12 - Parâmetros utilizados para análise de sensibilidade das ligações cruzadas (Cp) (conclusão)

Etapa/parâmetro		Constante	Referência
Propagações reatividades	e	$r_{12} = \frac{kp_{11}}{kp_{12}} = 0,43$ $r_{13} = \frac{kp_{11}}{kp_{13}} = 0,24$ $r_{14} = \frac{kp_{11}}{kp_{14}} = 2 * \frac{r_{12}}{Cp}$ $r_{15} = \frac{kp_{11}}{kp_{15}} = 2 * \frac{r_{13}}{Cp}$ $r_{2i} = \frac{kp_{2i}}{kp_{1i}} = 0,77$ $r_{3i} = \frac{kp_{3i}}{kp_{1i}} = 0,29$ $r_{4i} = \frac{kp_{4i}}{kp_{1i}} = 0,77^2$ $r_{5i} = \frac{kp_{5i}}{kp_{1i}} = 0,29^2 \quad (1 \leq i \leq 5)$	Gonçalves et al. (2010)
Terminação combinação	por	$\frac{kp_{11}}{\sqrt{k}tc} = 426,4 \cdot e^{\left(-\frac{26000}{RT}\right)} [s^{-1}]$	Gonçalves et al. (2010)
Ligações Cruzadas		$Cp = \text{variável}$	

Parâmetros cinéticos em L/(mol.s), R=8,314 J/(mol.K);

A Figura 79 mostra que a conversão de monômeros não apresenta sensibilidade ao parâmetro Cp , isso ocorre, pois esse parâmetro controla a taxa de reação entre um sítio ativo e uma PDB, tendo influência apenas nas variáveis diretamente ligadas às ligações cruzadas como é possível observar na Figura 80, Figura 82 e Figura 83.

Um aumento no parâmetro Cp implica na produção de polímeros solúveis com menores massas moleculares quando comparados a simulações com menores valores de Cp . No presente modelo é considerado que a concentração de duplas ligações pendentes é proporcional ao número de unidades monoméricas, ou seja, moléculas maiores tem maior número de duplas ligações pendentes. Dessa forma, aumentando-se a taxa de ligações cruzadas, aumenta-se a tendência de que as maiores moléculas pertencentes a fase sol reaja e se incorpore à fase gel, restando

polímeros de menor tamanho na fase sol e diminuindo a massa molar média da fase sol, isso pode ser observado na Figura 80.

Figura 79 - Simulações de conversão de monômeros em função do tempo para diferentes valores de C_p .

Para as condições estudadas, a gelificação ocorre nos instantes iniciais de nucleação das gotas de monômeros e a Figura 80 mostra que quanto maior o valor de C_p mais cedo é a gelificação. É importante salientar que os dados apresentados na Figura 80 refere-se aos valores de M_w da fase solúvel nas condições de $dp = 150 \text{ nm}$, $Fg = 10^{-3}$ e dados apresentados na Tabela 12.

O instante no qual ocorre o ponto gel é bastante influenciado pelos valores de dp e Fg , a Figura 81 apresenta alguns exemplos de simulações de M_w para diferentes valores de dp e Fg que mostra a influência desses parâmetros sobre o ponto gel.

Dessa forma, para a mesma concentração de monômeros e agente reticulante existe uma infinidade de valores de dp e Fg que influenciam o instante no qual ocorrerá o ponto gel, em outras palavras, o modelo evidencia que parâmetros intrinsecamente ligados à técnica de polimerização em miniemulsão têm grande influência sobre a cinética de formação de microgéis.

Figura 80 - Simulações de Massa molar Média Mássica (Mw) de polímeros solúveis em função do tempo para diferentes valores de C_p

Figura 81 – Simulações de Mw apresentando perfis característicos de ponto gel para diferentes valores de dp e F_g

Com o efeito da incorporação dos polímeros de maior massa na fase gel, somada ao aumento da taxa de ligações cruzadas e a característica compartimentalizada do meio heterogêneo, espera-se que a fração de polímeros na fração gel seja bastante significativa e isso pode ser evidenciado na Figura 82.

A Figura 82 apresenta simulações de fração gel dos experimentos sintetizados para diferentes valores do parâmetro C_p . É possível notar que para simulações com valores de C_p acima de 0,05 tem-se fração gel muito próxima de 1, ou seja, na prática todos os polímeros formados estão na fração gel e a fração solúvel seria apenas um valor residual da solução numérica do modelo.

Isso pôde ser evidenciado em laboratório, não foi possível fazer a solubilização dos polímeros para realização da análise de massa molar média por cromatografia de permeação em gel para os experimentos DV1, DV2, DV3, DV4 e DV5.

Como descrito por Zetterlund et al (2019), a formação de redes poliméricas pode ser fortemente impactada em meios compartimentalizados, pois nesses meios todas as cadeias, incluindo as de menores massas moleculares, reagirão por ligação cruzada.

Figura 82 – Simulações fração gel em função do tempo para diferentes valores de C_p

A Figura 83 apresenta simulações de concentração de PDBs em função do tempo para diferentes valores de C_p e mostra que um aumento no parâmetro C_p aumenta a taxa de consumo das PDBs dos polímeros sintetizados.

Figura 83 - Simulações de duplas ligações pendentes (PDBs) nos polímeros sintetizados em função do tempo para diferentes valores de C_p

Em resumo, é possível ver uma relação entre os efeitos observados na Figura 80, Figura 82 e Figura 83, um aumento na taxa de reação de ligações cruzadas causa um maior consumo das PDBs, aumentando a fração de gel dos polímeros formados e diminuindo a massa molar da fração solúvel remanescente.

Outro parâmetro de entrada no modelo desenvolvido é o número de gerações da fração solúvel dos polímeros sintetizados. Como mostrado na seção 3.4 esse parâmetro indica o grau de reticulação da fração solúvel dos polímeros formados.

A principal variável influenciada pelo número de gerações (n) é a massa molar média da fração solúvel e a Figura 84 apresenta simulações de Massa molar Média mássica (M_w) para diferentes valores de número de gerações de cadeias solúveis dos polímeros formados.

Para essas simulações foram utilizadas as mesmas condições da análise de sensibilidade do parâmetro C_p , os parâmetros cinéticos são os mesmos utilizados na Tabela 12 e $C_p = 0,05$.

Na Figura 84 é possível perceber que não existem diferenças significativas entre as simulações para diferentes números de gerações acima de $n=2$, isso ocorre muito provavelmente porque para as condições utilizadas nessas simulações, a fração gel fica próxima a 100% e como dito anteriormente apenas uma fração residual dos polímeros sintetizados permanecem na fração solúvel.

Sendo assim, os polímeros solúveis têm uma concentração muito baixa e em sua maioria com baixo grau de ramificação, e um aumento do número de gerações não implica que ocorrerá um aumento da M_w próximo ao ponto gel.

Por essa razão, para as simulações de copolimerização em miniemulsão foi utilizado o $n=5$, pois nas regiões estudadas foi verificado que não existem diferenças significativas entre as simulações com maior número de gerações. Para gerações mais altas as simulações demandam alto esforço computacional dificultando o ajuste de passo de integração e consequentemente a convergência devido as baixas concentrações de moléculas de altas massas molares.

Tobita et al., (1994) desenvolveram um modelo estatístico de Monte Carlo para simular a cinética de uma polimerização de monômeros vinílicos e divinílicos em emulsão convencional e perceberam que em algumas condições experimentais não poderia ser percebido uma mudança drástica nos valores de M_w para a formação de microgéis em meios compartimentalizados.

Figura 84 - Simulações de Massa molar Média mássica (M_w) para diferentes valores de número de gerações de cadeias solúveis dos polímeros formados.

O pico caracterizado como ponto gel, após determinado valor de conversão, observado em polimerizações homogêneas não pôde ser observado nas simulações de M_w apresentadas no presente trabalho. Nos instantes iniciais tem-se um aumento da M_w dos polímeros, acredita-se que esse seja o “ponto gel” para esse sistema, ou seja, desde os instantes iniciais as moléculas sintetizadas pertencem a fase gel. Esse efeito é algo previsto na literatura como sendo uma das características que

diferenciam a polimerização em meios homogêneos dos meios compartimentalizados (heterogêneos) (Tobita et al. 1996; Zetterlund et al. 2019).

Nesta seção foi apresentada a sensibilidade do modelo para variáveis diretamente ligadas a formação de redes poliméricas, na próxima seção serão apresentadas comparações entre as simulações e os resultados experimentais de copolimerização de estireno-divinilbenzeno em miniemulsão.

5.3.2.2 Comparação entre resultados experimentais e simulações para reações de copolimerização do estireno-divinilbenzeno em miniemulsão

Como informado na seção 4.2.2.6, especialmente no modelo de copolimerização, existem diversas regiões de divergência principalmente quando se tem condições nas quais favorecem a formação de polímeros com maior grau de reticulação: regiões de altas concentrações de DVB, altos valores dos parâmetros C_p , F_g e baixos valores de dp .

Essas condições dificultam o ajuste de parâmetros por métodos numéricos tradicionalmente utilizados, principalmente porque cada condição pode exigir diferentes ajustes de tolerâncias relativas e absolutas. Sendo assim, o modelo foi ajustado aos dados experimentais através de análise de sensibilidade e inspeção visual.

A Tabela 13 apresenta os valores dos parâmetros utilizados nas simulações para comparação com os resultados experimentais de copolimerização do estireno com divinilbenzeno em miniemulsão.

Nas simulações de copolimerização estireno-divinilbenzeno em miniemulsão, assim como nas simulações de homopolimerização de estireno, foi utilizado o valor médio do diâmetro de partículas do experimento em questão para o parâmetro dp e o parâmetro F_g foi ajustado individualmente para a simulação de conversão de monômeros em cada experimento.

Tabela 13 - Parâmetros utilizados nas simulações para comparação com os resultados experimentais de copolimerização do estireno com divinilbenzeno em miniemulsão (continua)

Etapa/parâmetro	Constante	Referência
Nucleação de gotas e partículas	$z_{crit} = 3$	
Nucleação de gotas e partículas	$j_{crit} = 5$	
Número de gerações	$n = 5$	
Diâmetro de partículas	$dp = \text{variável}$	
Eficiência de captura de radicais pelas gotas de monômero	$Fg = \text{variável}$	
Decomposição do iniciador (KPS)	$kd = 1,8 \cdot 10^{-7} e^{-\frac{17160}{T}} [s^{-1}]$ $f = 0,55$	Melo (2015)
Terminação por combinação na fase aquosa	$\frac{kp^p}{\sqrt{k_t c}} = 426,4 \cdot e^{\left(\frac{26000}{R \cdot T}\right)}$	Gonçalves et. al (2010)
Difusão do radical monomérico na fase aquosa	$Dw = 1,5 \cdot 10^{-7} \left[\frac{dm^2}{s}\right]$	Bresolin (2013)
Difusão do radical monomérico nas partículas	$Dp^0 = 10^{-7} \left[\frac{dm^2}{s}\right]$	Bresolin (2013)
Partição do estireno entre a gota/partícula e a fase aquosa	$kpm1_p = 1348$	Costa (2013)
Propagação do estireno	$kp_{11} = 4,27 \cdot 10^7 e^{\left(-\frac{32500}{RT}\right)}$	Gonçalves et al (2010)
Iniciação	$ki_j = kp_{1j} \quad (1 \leq j \leq 5)$	Gonçalves et al. (2010)

Tabela 13 - Parâmetros utilizados nas simulações para comparação com os resultados experimentais de copolimerização do estireno com divinilbenzeno em miniemulsão (conclusão).

Etapa/parâmetro		Constante	Referência
Propagações	e	$r_{12} = \frac{kp_{11}}{kp_{12}} = 0,43$	Gonçalves et al. (2010)
reatividades		$r_{13} = \frac{kp_{11}}{kp_{13}} = 0,24$	
		$r_{14} = \frac{kp_{11}}{kp_{14}} = 2 * \frac{r_{12}}{Cp}$	
		$r_{15} = \frac{kp_{11}}{kp_{15}} = 2 * \frac{r_{13}}{Cp}$	
		$r_{2i} = \frac{kp_{2i}}{kp_{1i}} = 0,77$	
		$r_{3i} = \frac{kp_{3i}}{kp_{1i}} = 0,29$	
		$r_{4i} = \frac{kp_{4i}}{kp_{1i}} = 0,77^2$	
		$r_{5i} = \frac{kp_{5i}}{kp_{1i}} = 0,29^2 \quad (1 \leq i \leq 5)$	
Terminação	por	$\frac{kp_{11}}{\sqrt{k}tc} = 426,4 \cdot e^{\left(-\frac{26000}{RT}\right)} [s^{-1}]$	Gonçalves et al. (2010)
combinação			
Ligações Cruzadas		$Cp = \text{variável}$	

Parâmetros cinéticos em L/(mol.s), R=8,314 J/(mol.K);

A Figura 85, Figura 86, Figura 87, Figura 88 e Figura 89 apresentam a comparação entre os resultados experimentais e simulação de conversão de monômeros para o experimento DV1, DV2, DV3, DV4 e DV5, respectivamente.

Na Figura 85 é possível observar que por volta de 90 minutos de reação tem-se um aumento na conversão para o experimento DV1 que o modelo não é capaz de descrever, o mesmo ocorre com o experimento DV2, como pode ser observado na Figura 86.

Na Figura 87 e Figura 88 também é possível notar o aumento na conversão dos resultados experimentais de conversão dos experimentos DV3 e DV4 após aproximadamente 60 minutos de conversão, porém esse aumento tem menor intensidade do que o apresentado para os experimentos DV1 e DV2.

Esse efeito muito provavelmente está associado ao efeito gel (autoaceleração), os experimentos nos quais se obtiveram maiores valores de

diâmetros de gotas/partículas apresentaram aumento com maior intensidade quando comparados aos experimentos com menores tamanhos de partículas.

Como discutido anteriormente, isso também foi observado nas comparações entre simulações e resultados experimentais de homopolimerização do estireno.

Não foi observado efeito gel significativo para o experimento DV5 (Figura 89), o qual tem o menor tamanho de partículas médio dentre os experimentos realizados.

Também é possível notar que a Figura 86, Figura 88 e Figura 89 que o experimento DV2, DV4 e DV5 apresentam um período de inibição nos instantes iniciais das reações. Esse período quase não é percebido no experimento DV1 (Figura 85) e DV3 (Figura 87), como apresentado na seção 5.2.2, isso está relacionado à concentração de inibidor presente no monômero divinilbenzeno.

Os resultados experimentais apresentam períodos de inibição nos quais a reação se inicia com inibição total e vai aumentando de forma gradativa.

Nas simulações não é considerado inibição parcial da reação. O período de inibição é representado por um período com inibição total (*offset*) no início da reação e após esse período a reação se processa normalmente sem efeitos de inibição, essa simplificação também pode ser fonte de desvios entre os dados experimentais e simulação.

Figura 85 - Comparação entre simulações de dados experimentais para o experimento DV1.

Figura 86 - Comparação entre simulações de dados experimentais para o experimento DV2

Figura 87 - Comparação entre simulações de dados experimentais para o experimento DV3.

Figura 88 - Comparação entre simulações de dados experimentais para o experimento DV4.

Figura 89 - Comparação entre simulações de dados experimentais para o experimento DV5.

A Tabela 14 apresenta os valores dos parâmetros dp e Fg ajustados para as simulações de copolimerização realizadas. A Equação (107) apresenta a expressão quadrática ajustada e a Figura 90 apresenta o gráfico com a correlação entre os valores ajustados para o parâmetro dp e os valores ajustados para o parâmetro Fg .

Tabela 14 - Parâmetros dp e Fg ajustados para os experimentos de copolimerização nas simulações de realizadas

Experimento	dp (nm)	Fg
DV1	123	$4,5 * 10^{-6}$
DV2	152	$5 * 10^{-6}$
DV3	82	$1 * 10^{-5}$
DV4	64	$3 * 10^{-5}$
DV5	46	$2 * 10^{-4}$

Figura 90 - Correlação entre os valores ajustados para o parâmetro dp e os valores ajustados para o parâmetro Fg para os experimentos de copolimerização.

$$\ln(Fg) = 0,831 * \ln^2(dp^2) - 16,279 * \ln(dp^2) + 67,439 \quad (107)$$

Apesar de amplamente estudadas, ainda existem divergências quanto à cinética do parâmetro responsável pelas ligações cruzadas (Gonçalves et al., 2013; Aguiar, 2013; Santos et al., 2017).

As principais variáveis que são afetadas pela cinética de ligações cruzadas são a M_w , concentração de PDBs e fração gel dos polímeros formados.

Como mencionado anteriormente, devido à baixa concentração de cadeias solúveis dos polímeros sintetizados não foi possível solubilizar amostra suficiente para realização da análise de M_w por GPC.

Os resultados experimentais de concentração de duplas ligações pendentes (PDBs) não foram utilizados para análise e ajuste do parâmetro C_p , pois como

mostrado na seção 5.2.2 não foi possível perceber diferenças significativas entre os resultados de PDBs para os diferentes ensaios, muito provavelmente devido à limitações experimentais inerentes à técnica utilizada.

No presente trabalho, o parâmetro responsável pelas ligações cruzadas (C_p) foi analisado e ajustado principalmente comparando as simulações com os resultados de fração gel.

É importante ressaltar que o sistema estudado é relativamente complexo. Para cada condição experimental é necessário ajustar parâmetros relativos à estratégia numérica utilizada (método numérico, passo de integração, tolerância relativa, tolerância absoluta etc) e o parâmetro em questão (C_p).

Esse tipo de desafio dificulta a utilização de metodologias tradicionais de ajuste de parâmetros apresentando diversas regiões de divergência. A Figura 91 e a Figura 92 apresentam uma comparação entre resultados experimentais e simulações utilizando diferentes valores de C_p para o experimento DV1 e DV2.

Dentre o conjunto de experimentos de copolimerização realizados, os experimentos DV1 e DV2 foram os que apresentaram maiores tamanhos de gotas/partículas (123nm e 152 nm) nesses experimentos o parâmetro de ligações cruzadas que melhor se ajustaram aos dados experimentais é o valor de $C_p = 0,0005$.

Figura 91- Comparação entre resultados experimentais e simulações utilizando diferentes valores de C_p para o experimento DV1.

Figura 92 - Comparação entre resultados experimentais e simulações utilizando diferentes valores de C_p para o experimento DV2.

O Experimento DV3 apresenta tamanho de partícula médio de 82 *nm* (Tabela 14) e o valor de $C_p = 0,001$ melhor ajustou-se aos dados experimentais.

O experimento DV5, o qual apresenta tamanho de partícula médio de 46 *nm* apresenta muito pouca sensibilidade em relação ao parâmetro C_p de forma que não existe diferença significativa entre as simulações mesmo com quatro ordens de grandeza de diferença ($C_p = 0,0005$ a $C_p = 0,05$).

Figura 93 - Comparação entre resultados experimentais e simulações utilizando diferentes valores de C_p para o experimento DV3

Figura 94 - Comparação entre resultados experimentais e simulações utilizando diferentes valores de C_p para o experimento DV5

É possível notar que o ajuste do parâmetro C_p apresenta diferentes valores e existe uma relação entre o diâmetro de partícula e o parâmetro de ligações cruzadas.

Aguiar et al. (2014) realizaram a modelagem matemática da copolimerização estireno-divinilbenzeno mediada por nitróxido utilizando experimentos em suspensão para validação do modelo e obtiveram o valor de $C_p = 0,2$.

Santos et al. (2017) utilizaram a abordagem proposta por Aguiar et al. (2014) para descrever a copolimerização estireno-divinilbenzeno em solução de tolueno diluída e foi percebido que devido as características desse meio, formam-se estruturas poliméricas emaranhadas segregados e microgéis. Essas estruturas emaranhadas possuem semelhança às estruturas formadas em meios compartimentalizados, para o sistema estudo no citado trabalho foi ajustado o valor de $C_p = 0,05$.

No presente trabalho foram obtidos valores de C_p ainda menores do que os observados na literatura indicando que a formação de microgéis através da técnica de polimerização em miniemulsão forma estruturas com maior grau de emaranhamento diminuindo ainda mais a acessibilidade às PDBs.

Os dados do presente trabalho, aliado aos dados da literatura mencionados indicam que provavelmente existe uma relação entre a taxa de ligações cruzadas e as características do meio, essa relação pôde ser percebida pelos diferentes valores do parâmetro C_p para os diferentes meios.

A Figura 95 apresenta uma ilustração com as características do meio e valor do parâmetro C_p obtidos para cada meio.

Figura 95 – Valores do parâmetro C_p obtidos para os diferentes meios

Como mencionado na seção 3.4, o grau de reticulação do polímero é uma das principais características para a aplicação de polímeros reticulados. Uma forma indireta que pode contribuir para o controle da formação dessas estruturas pode ser através da técnica de polimerização selecionada e especialmente para as técnicas de polimerização que utilizam sistemas heterogêneos o controle dos tamanhos de partículas é algo essencial.

Nesse sentido, a polimerização em miniemulsão tem grande potencial para esse tipo de controle, pois devido as suas vantagens características é possível ter um maior controle do diâmetro de partícula, influenciando de forma indireta o grau de reticulação do polímero.

6 Considerações finais

No presente trabalho foram realizados estudos experimentais de homopolimerização do estireno e copolimerização do estireno com divinilbenzeno. Os experimentos de homopolimerização tiveram a finalidade de avaliar aspectos diretamente ligados à polimerização em miniemulsão, enquanto os experimentos de copolimerização tiveram a finalidade de avaliar aspectos ligados à formação de gel em miniemulsão. Com base nos resultados experimentais é possível concluir que o tipo e concentração de surfactante tem influência direta sobre o tamanho de partículas. Quanto maior a concentração de surfactante, menores os tamanhos nos quais as gotas se estabilizam, as quais tornam-se partículas ao final da reação. Os tamanhos de partículas por sua vez têm influência sobre a conversão de monômeros, massa molar média, PDBs e fração gel. A mistura de surfactantes pode produzir distribuição de tamanho de partículas com maiores polidispersidades o que pode não ser a situação ideal quando se deseja ter um maior controle sobre as estruturas. Para os experimentos com maiores diâmetros foi percebida uma região característica do intervalo IV de uma polimerização em emulsão indicando um aumento da taxa de polimerização devido ao efeito gel. Dentro do conjunto de experimentos analisados não foi possível perceber a influência do DVB no tamanho de partículas, porém através das análises de MEV foi percebido uma maior tendência de coagulação. Os valores de fração gel ficam bem próximos de 1 desde os instantes iniciais das reações de copolimerização e isso ocorre de forma mais acentuada quanto menores os tamanhos de partículas do experimento em questão.

Foi utilizado um modelo matemático para homopolimerização do estireno a fim de se avaliar a influência dos parâmetros ligados ao processo de polimerização em miniemulsão sobre as variáveis analisadas, assim como sua comparação com dados experimentais, pôde ser percebido através do modelo que os parâmetros Fg e dp , diretamente ligados ao efeito de compartimentalização de radicais tem maior influência sobre as principais variáveis dependentes analisadas: conversão (taxa de polimerização) e massa molar média.

O modelo foi ajustado aos dados experimentais através ajuste do parâmetro de eficiência de nucleação das gotas (Fg) e do diâmetro de partículas (dp). Foi percebida uma correlação não linear entre o diâmetro de partículas e a taxa de captura de radicais. O modelo pôde descrever de forma satisfatória as condições

experimentais nas quais se obtiveram menores tamanhos de partículas e apresenta desvios em relação as condições experimentais para maiores tamanhos de partículas.

Foi desenvolvido um modelo para a copolimerização do estireno e divinilbenzeno, a fim de se avaliar o efeito dos parâmetros diretamente ligados à miniemulsão sobre as variáveis relacionadas à formação de gel. Com esse modelo foi possível perceber que a compartimentalização dos radicais tem influência sobre o processo de formação dos microgéis, menores tamanhos de partículas implicam em maiores taxas de consumo de duplas ligações pendentes, maiores taxas de aumento da fração gel e menores massas moleculares dos polímeros presentes na fração solúvel.

Nas condições estudadas nesse trabalho para formação de gel em miniemulsão, não é percebido o ponto gel, caracterizado por um aumento brusco da massa molar após determinado valor de conversão. Devido à característica restrita do meio as moléculas solúveis tem pouca probabilidade de reagir por ligações cruzadas com outras moléculas solúveis antes de se incorporarem ao gel e a fração de microgéis formados torna-se 1 desde os instantes iniciais das reações. Esse efeito também contribui para a falta de sensibilidade do modelo em relação ao número de gerações das cadeias solúveis do fracionamento numérico. O parâmetro de ligações cruzadas (C_p) está diretamente ligado à característica restrita do meio, são necessários diferentes valores do parâmetro C_p para obter bons ajustes do modelo aos resultados experimentais de fração gel quando comparadas condições com parâmetros de partículas com uma ordem de grandeza.

O estudo realizado no presente trabalho possibilitou analisar como as variáveis diretamente ligadas ao tipo de polimerização pode influenciar tanto na cinética das reações como na formação e configuração das estruturas formadas.

7 Conclusões

Através dos resultados obtidos nesse trabalho é possível concluir que:

- É importante selecionar de forma criteriosa a concentração e tipo de surfactante para a realização de uma polimerização em miniemulsão, isso poderá ser determinante para que a reação siga a cinética de polimerização em miniemulsão;
- O modelo Zero-Um foi capaz de descrever satisfatoriamente sistemas de polimerização em miniemulsão que apresentam tamanho de partículas até em torno de 150 nm;
- A formação de redes poliméricas em miniemulsão em sistemas com diâmetro de partículas até 150 nm apresenta desde os instantes iniciais fração gel em torno de 1, não apresenta pico característico de ponto gel, evidenciando, dessa forma, uma diferença em relação ao mecanismo de formação em redes poliméricas em sistemas homogêneos;
- A Modelagem Matemática da copolimerização estireno-divinilbenzeno em miniemulsão apresenta elevado grau de complexidade, apresentando diversos pontos de divergência principalmente quando em regiões de altas concentrações de DVB, altos valores dos parâmetros C_p e F_g , baixos valores de dp dificultando o ajuste de parâmetros;
- Devido às características restritas do meio, o diâmetro de partículas tem influência sob o valor do parâmetro de ligações cruzadas calculada nesse trabalho como sendo $C_p = 0,0005$ para sistemas com tamanho de partículas médio de 123nm e 152 nm e o $C_p = 0,001$ para sistemas com tamanho de partículas médio de 82 nm. Comparado a valores obtidos na literatura para outros sistemas esses indicam que a

formação de microgéis através da técnica de polimerização em miniemulsão gera estruturas com maior grau de emaranhamento dificultando ainda mais o acesso das PDBs pelos radicais.

8 Recomendações

Com base no trabalho apresentado, são sugeridas as seguintes recomendações para trabalhos futuros:

- Planejar executar utilizando diferentes técnicas de homogeneização, diferentes concentrações de surfactantes afim de obter sistemas com diferentes tamanhos de partículas e realizar experimentos ampliando a faixa de concentração de divinilbenzeno afim de se obter microgéis com diferentes graus de reticulação e realizar caracterização dos polímeros sintetizados;
- Realizar experimentos com diferentes valores de temperaturas para avaliar a cinética da formação afim de avaliar o efeito da temperatura sobre a formação dos microgéis;
- Realizar ajuste do parâmetro C_p para experimentos com uma maior faixa de diâmetros de partículas, afim de se obter uma expressão que correlacione C_p com diâmetros de partículas;
- Utilizar método alternativo para quantificação de duplas ligações pendentes e incluir no modelo reações de ciclização afim de avaliar a quantidade de PDBs consumidas por reações de ciclização e compará-las com a cinética de reação de ligações cruzadas;
- Desenvolver modelo “pseudobulk” afim de avaliar qual a fronteira de tamanho de partículas no qual o sistema seja melhor descrito através uma abordagem “pseudobulk” ao invés de abordagem zero-um para o sistema de copolimerização estireno-divinilbenzeno em miniemulsão;

REFERÊNCIAS

AGUIAR, L. G. D. Síntese de Copolímeros de Estireno-Divinilbenzeno por Polímerização Radicalar Convencional e Mediada por Nitróxido: Experimentos e Modelagem Matemática. Universidade de São Paulo. São Paulo. 2013.

AGUIAR, L.G; GONÇALVES, M. A. D; PINTO, V. D.; DIAS, R. C. S.; COSTA, M. R. F. N; GIUDICI, R. Mathematical Modeling of NMRP of Styrene–Divinylbenzene over the Pré and Post-Gelation Periods Including Cyclization. *Macromolecular Reaction Engineering*, v.8, 2014. 295–313.

ALAM, M. N.; ZETTERLUND, P. B.; OKUBO, M. Gelation and Hollow Particle Formation in Nitroxide-Mediated Radical Copolymerization of Styrene and Divinylbenzene in Miniemulsio. *Macromolecular Chemistry and Physics*, v.210, 2009. 140-149.

AMBROGI, M. P. N. Polimerização de estireno em miniemulsão: Monitoramento em linha usando Espectroscopia de Infravermelho Próximo e Raman e Modelagem Matemática do processo. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2015.

ANTONIETTI, M.; LANDFESTER, K. Polyreactions in miniemulsions. *Progress in Polymer Science*, v.27 n.4, 2002. 689-757.

ARZAMENDI, G.; ASUA, J. M. Modeling Gelation and Sol Molecular Weight Distribution in Emulsion Polymerization *Macromolecules*, 28, 1995.

ASUA, J. M. Miniemulsion Polymerization. *Progress in Polymer Science*, v. 27, 2002. 1283-1346.

ASUA, J. M. Emulsion Polymerization: From Fundamental Mechanisms to Process Developments. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, v. 42, 2004. 1025–1041.

ASUA, J. M. Challenges for industrialization of miniemulsion polymerization. *Progress in Polymer Science*, v. 39, 2014. 1797–1826.

ASUA, J. M.; SUDOL, E. D.; EL-ASSER, M. S. Radical desorption in emulsion polymerization. *Journal of Polymer Science Chemie*, v.27, 1989. 3903-3913.

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

BRESOLIN, C. D. C. Modelagem Matemática e Validação Experimental de Reações de Polimerização em Miniemulsão com Iniciador Organossolúvel. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. 2013.

BUTTÉ, A.; STORTI, G.; MORBIDELLI, M. Microgel Formation in Emulsion polymerization. *Macromolecular Theory and Simulations*, v.16, 2007. 441-457.

CALVO, I.; HESTER, K.; LEIZA, J. R.; ASUA, J. M. Mathematical Modeling of Carboxylated SB Latexes. *Macromolecular Reaction Engineering*, v.8, 2014. 329-346.

CAMPAÑA, A. M. G.; RODRÍGUEZ, L. C.; GONZÁLEZ, A. L.; BARRERO, F. A.; CEBA, M. R. Sequential response surface methodology for multioptimization in analytical chemistry with three-variable Doehlert designs. *Analytica Chimica Acta*, v.348, 1997. 237-246.

CAROTHERS, W. H. Polymers and polyfunctionality. *Transactions Faraday Society*, v.32, 1936. 39-49.

CHAMBERLAIN, B. J.; NAPPER, D. H.; GILBERT, R. G. Polymerization within Styrene Emulsion Droplets. *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions*, v.78, 1982. 591-606.

CHERN, C. S. Emulsion Polymerization Mechanisms and kinetics. *Progress in Polymer Science*, v. 31, 2006. 443-486.

CHERN, C. S.; CHEN, T. J.; LIOU, Y. C. Miniemulsion polymerization of styrene in the presence of a water-insoluble blue dye. *Polymer*, v.39, 1998. 3767-3777.

CHERN, C. S.; LIOU, Y.C. Kinetics of styrene miniemulsion polymerization stabilized by nonionic surfactant/alkyl methacrylate. *Polymer*, v.40, 1999. 3763–3772.

CHERN, C.S.; LIN, S. Y.; CHEN, L. J.; WU, S. C. Emulsion polymerization of styrene stabilized by mixed anionic and nonionic surfactants. *Polymer*, 38, 1996. 1977-1984.

CHRISTOPHER D. ANDERSON, E. D. S. M. S. E.-A. Elucidation of the Miniemulsion Stabilization Mechanism and Polymerization Kinetics. *Journal of applied Polymer Science*, vol.90, 2003. 3987-3993.

COLLAZOS, S. O. Filmes de Langmuir de Ésteres de Polietilenoglicol derivados de ácidos graxos. Rio de Janeiro. 2015.

DAVIS, T. P.; O'DRISCOLL, K. F.; PITON, M. C.; WINNIK, M. A. Copolymerization Propagation Kinetics of Styrene with Alkyl Acrylates. *Polymer International*, v.2, 1991.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. Microscopia Eletrônica de Varredura Aplicações e preparação de amostras. Porto Alegre: ediPUCRS, 2007.

DELGADO, J.; EL-AASSER, M. S.; SILEBI, C. A.; VANDERHOFF, J. W.; GUILLOT, J. Miniemulsion copolymerization of vinyl acetate and butyl acrylate. II. Mathematical model for the monomer transport. *Journal of Polymer Science part B*, v.26, 1988. 1495-1517.

DELGADO, J.; EL-AASSER, M. S.; VANDERHOFF, J. W. Miniemulsion Copolymerization of Vinyl Acetate and Butyl Acrylate. I. Differences between Miniemulsion Copolymerization and the Emulsion Copolymerization. *Journal of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry*, v.24, 1986. 861-874.

FERREIRA, S. L. C. et al. Doehlert matrix: a chemometric tool for analytical chemistry—review. *Talanta*, v.63, 2004. 1061–1067.

FITCH, R. M.; TSAI, C. H. *Polymer Colloids*. New York: Plenum Press, 1971.

FLORY, P. J. Molecular Size Distribution in Three Dimensional Polymers. I. Gelation. *Journal of American Chemical Society*, v.63, 1941. 3083.

FLORY, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*. New York: Cornell University Press, 1953.

FONTENOT, K.; F.J, S. Sensitivities of droplet size and stability in. *Industrial Engineering Chemistry Research*, v.32, 1993. 373-385.

FONTENOT, K.; SCHORK, F. J. Batch polymerization of methyl methacrylate in min/macroemulsion. *Journal of Applied Polymer Science*, v.49, 1993. 633-655.

FUNKE, W.; OKAY, O.; JOOS-MÜLLE, B. Microgels – Intramolecularly Crosslinked Macromolecules with a Globular Structure. *Advances in Polymer Science*, v. 136, 1998. 140-234.

GAO, J.; PENLIDIS, A. Mathematical Modeling and computer simulator/database for emulsion polymerizations. *Progress in Polymer Science*, v.27, 2002. 403-535.

GONÇALVES, M. A. D.; PINTO, V. D.; DIAS, R. C. S.; COSTA, M. R. P. F. N.; AGUIAR, L. G.; GIUDICI, R. Gel Formation in Aqueous Suspension Nitroxide-Mediated Radical Co-Polymerization of Styrene/Divinylbenzene. *Macromolecular Reaction Engineering*, v.7, 2013. 155-175.

HAMZAH, Y. B.; HASHIM, S.; RAHMAN, W. A. W. A. Synthesis of polymeric nano/microgels: a review. *Journal of Polymer Research*, v.24:134, 2017.

HAMZEHLLOU, S.; REYES, Y.; LEIZA, J. J. R. Modeling the Mini-emulsion Copolymerization of N- Butyl- Acrylate with a Water-Soluble Monomer: A Monte Carlo Approach. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v.53, 2013. 8996-9003.

HARKINS, W. D. A General Theory of the Reaction Loci in Emulsion Polymerization. *Journal of Chemical Physics*, 13, 1945. 381.

HARKINS, W. D. A General Theory of the Reaction Loci in Emulsion Polymerization. II. *Journal of Chemical Physics*, v. 47, 1946. 47.

JANSEN, T. G. T.; MEULDIJK, J.; LOVELL, P. A.; HERK, A. M. V. On the Reaction Characteristics of Miniemulsion Polymerization with Aqueous Phase Initiation – Experiments and Modeling. *Macromolecular Reaction Engineering*, v. 9, 2015. 19–31.

KAST, H.; FUNKE, W. Thermally initiated emulsion polymerization of 1,4 divinylbenzene. *Macromolecular Chemistry and Physics*, v.182, 1981. 1567-1578.

KERMABON, G.; BRESSY, C.; MARGAILLAN, A. A Statistical Design Strategies to Optimize Properties in miniemulsion polymerization of methyl methacrylate. *European Polymer Journal*, v.45 n.45, 2009. 1208-1216.

KOROLEVA, M. Y.; SHIROKIKH, S. A.; ZAGOSKIN, P. S.; YURTOV, E. V. Controlling pore sizes in highly porous Poly(Styrene-Divinylbenzene) sponges for preferable oil sorption. *Polymer Testing*, v.77, 2019, 105931

KRYVEN, I.; BERKENBOS, A.; MELO, P.; KIM, D. M.; IEDEMA, P. D. Modeling Crosslinking Polymerization in Batch and Continuous Reactors. *Macromolecular Reaction Engineering*, v.7, 2013. 2005-2020.

LANDFESTER, K. Miniemulsions for Nanoparticles Synthesis. *Anion Sensing*, 2003. 75-123.

LANDFESTER, K.; NINA BECHTHOLD, N. Miniemulsion Polymerization with Cationic and Nonionic Surfactants: A Very Efficient Use of Surfactants for Heterophase Polymerization. *Macromolecules*, v.32, 1999. 2679-2683.

LANDFESTER, K.; PAWELZIK, U.; ANTONIETTI, M. Polydimethylsiloxane latexes and copolymers by polymerization and polyaddition in miniemulsion. *Polymer*, v.46, 2005. 9892-9898.

LANDFESTER, K.; WEISS, C. K. Encapsulation by Miniemulsion Polymerization. *Advances in Polymer Science*, v.229, 2010. 1-49.

LI, H.; JOHN, J. V.; BYEON, S. J.; HEO, M. S.; SUNG, J. H.; KIM, K. H.; KIMB, I. Controlled accommodation of metal nanostructures within the matrices of polymer architectures through solution-based synthetic strategies. *Progress in Polymer Science*, v.11, 2014. 1878-1907.

LÓPEZ, A. B.; CAL, J. C. D. L.; ASUA, J. M. Direct Synthesis of Fractal Polymer Dispersions by Miniemulsion Polymerization. *Macromolecular Rapid Communications*, 2017.

LOVELL, P. A.; SCHORK, F. J. Fundamentals of Emulsion Polymerization. *Biomacromolecules*, 21, 2020.

MATAI, P. H. L. S. TENSOATIVOS - Medida da tensão superficial e determinação da concentração micelar crítica (CMC) de tensoativos industriais. Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 49-56. 2014.

MECONI, G. M.; BALLARD, N.; ASUA, J. M.; ZANGI, R. Adsorption and Desorption Behavior of Ionic and Nonionic Surfactants on Polymer Surfaces. *Soft Matter*, v.48, 2016.

MEDEIROS, S. F.; SANTOS, A. M.; FESSI, H.; ELAISSARI, A. Synthesis of Biocompatible and Thermally Sensitive Poly(N-vinylcaprolactam) Nanogels via Inverse Miniemulsion Polymerization: Effect of the Surfactant Concentration. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, v.48, 2010. 3932-3941.

MELO, C. Modelagem e Monitoramento da polimerização em miniemulsão do Metacrilato de Metila. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), 2015.

MRKVICKOVÁ, L.; KRATOCHVIL, P. Analysis of the products of copolymerization with chain branching in the pregelation stage. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v.19, 1981. 1675.

NIKITIN, A. N.; WULKOW, M.; SCH€UTTE, C. Modeling of Free Radical Styrene/Divinylbenzene Copolymerization with the Numerical Fractionation Technique. *Macromolecular Theory and Simulations*, v.22, 2013. 475-489.

NOMURA, M. Desorption and Reabsorption of Free Radicals in Emulsion Polymerization. In: NOMURA, M. *Emulsion Polymerization*. London: Academic Press, 1982. Cap. Chapter 5.

NUR-ALAM, M.; ZETTERLUND, P. B.; OKUBO, M. Network Formation in Nitroxide-Mediated Radical Copolymerization of Styrene and Divinylbenzene in Miniemulsion. *Macromolecular Chemistry and Physics*, v.207 n.19, 2006. 1732-1741.

OBRECHT, W.; SEITZ, U.; W, F. Emulsion Polymerization of Multifunctional Monomers—Preparation of Reactive Microgels. *Makromolekulare Chemie*, v. 177, 1976. 2235.

OLIVEIRA, M. P. D. Síntese de novos estabilizantes poliméricos do tipo poli(álcool vinílico-co-neo decanoato devinila) para utilização na copolimerização em miniemulsão do acetato de vinila (VAc) com o neo-nonato de vinila (VEOVA – 9). Universidade de São Paulo. Lorena. 2010.

OUZINEB, K.; LORD, C.; LESAUZE, N.; GRAILLAT, C.; TANGUY, P. A.; MCKENNA, T. Homogenisation devices for the production of miniemulsions. *Chemical Engineering Science*, v.61, 2006. 2994 – 3000.

PHAM, Q. T.; LIN, C. T.; CHEN, C. H.; CHERN, C. S. Kinetics of miniemulsion polymerizations of ethylene glycol dimethacrylate and/or methyl methacrylate. *Polymer International*, v.65, 2016. 290-298.

PUENTES-VARA, L. A.; GREGORIO-JAUREGUI, K. M.; BOLARÍN, A. M.; NAVARRO-CLEMENTE, M.; HÉCTOR J. DORANTES, H. J.; COREA, M. Effects of surfactant and polymerization method on the synthesis of magnetic colloidal polymeric nanoparticles. *Journal of Nanoparticle research*, v.18:212, 2016.

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

SAIDEL, G. M.; KATZ, S. Dynamic analysis of branching in radical polymerization. *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics*, 1969. 1149.

SANTOS, V. N. Estudo Cinético da Copolimerização estireno-divinilbenzeno. Universidade de São Paulo. São Paulo. 2015.

SANTOS, V. N.; AGUIAR, L. G.; GIUDICI, R. Autoacceleration and Cyclization Effects on Styrene/Divinylbenzene Copolymerization. *Macromolecular Reaction Engineering*, v.11, 2017. 1600021.

SCHMIDT, B. V. J.; MOLINARI, V.; ESPOSITO, D.; TAUER, K.; ANTONIETTI, M. Lignin-based polymeric surfactants for emulsion polymerization. *Polymer*, v.112, 2017, 418-426.

SCHORK, F. J.; LUO, Y.; SMULDERS, W.; RUSSUM, J. P.; BUTTÉ, A.; FONTENOT, K. Miniemulsion Polymerization. *Advances in Polymer Science*, v.175, 2005. 129–255.

SHANG, Y.; SHAN, G.; PAN, P. Kinetic and Molecular Weight Modeling of Miniemulsion Polymerization Initiated by Oil-Soluble Initiators. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2015. 884-893.

SHASHOUA, V. A.; BEAMAN, R. G. Microgel: An Idealized Polymer Molecule. *Journal of Polymer Science*, v.33, 1958.

SMITH, W. V.; EWART, R. H. Kinetics of emulsion polymerization. *Journal of Chemical Physics*, v.16, 1948. 592-609.

SMITH, W. V.; EWART, R. H. The kinetics of styrene emulsion polymerization. *Journal of Chemical Physics*, v. 71, 1948. 3695-3702.

SMITH, W. V.; EWART, R. H. Chain initiation in styrene emulsion polymerization. *Journal of Chemical Physics*, v. 71, 1949. 4077-4082.

SOOD, A.; AWASTHI, S. K. Population Balance Model for Miniemulsion 1. *Macromolecular Theory and Simulations*, v.13, 2004. 603-614.

SOOD, A.; AWASTHI, S. K. Population Balance Model for Miniemulsion Polymerization 2. *Macromolecular Theory and Simulations*, v.13, 2004b. 615-628.

SOPER, B.; HAWARD, R. N.; WHITE, E. F. T. Intramolecular cyclization of styrene–pdivinylbenzene copolymers. *Journal of Polymer Science*, v.10, 1972. 2545.

STOCKMAYER, W. H. Theory of molecular size distribution and gel formation in branched-chain polymers. *Journal of Chemical Physics*, v.11, 1943. 45.

SUN, H.; ERDMAN III, W.; YUAN, Y.; MOHAMED, M. A.; XIE, R.; WANG, Y.; GONG, S.; CHENG, C.; Crosslinked polymer nanocapsules for therapeutic, diagnostic, and theranostic applications. *WIREs Nanomedicine e nanobiotechnology*, 12, 2020.

TEYMOUR, F.; CAMBELL, J. D. Analysis of the Dynamics of Gelation in Polymerization Reactors Using the “Numerical Fractionation” Technique. *Macromolecules*, v.27, 1994. 2460-2469.

TOBITA, H.; KUMAGAI, M.; AOYAGI, N. Microgel formation in emulsion polymerization. *Polymer*, v.41, 2000. 481-487.

TOBITA, H.; UEMURA, Y. Microgel Formation in Emulsion Copolymerization. I. Polymerization without seed latex. *Journal of polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 34, 1996.

TOBITA, H.; YAMAMOTO, Y. Network Formation in Emulsion Cross-Linking Copolymerization. *Macromolecules*, v.27, 1994, 3389-3396.

UGELSTAD, J.; EL-AASSER, M. S.; VANDERHOFF, J. W. EMULSION POLYMERIZATION: INITIATION OF POLYMERIZATION IN MONOMER DROPLETS. *POLYMER LETTERS EDITION*, v. 11, 1973. 503-513.

WANG, S.; SCHORK, F. J. Miniemulsion Polymerization of Vinyl Acetate with Nonionic Surfactant. *Journal of Applied Polymer Science*, v.54, 1994, 2157-2164.

YAMAK, H. B. Emulsion Polymerization: Effects of Polymerization Variables on the Properties of Vinyl Acetate Based Emulsion Polymers. Polymer Science. [S.I.]: INTECH, 2013. Cap. 2.

YIN, Y.; ZHAO, C.; ZHENG, G.; LI, L.; LIU, S.; SHAN, Q.; MA, L.; ZHU, X. Development of styrene-divinylbenzene copolymer beads using QuEChERS for simultaneous detection and quantification of 13 perfluorinated compounds in aquatic samples. Microchemical Journal, v.144, 2019, 166-171.

ZETTERLUND, P. B.; ALAM, N.; OKUBO, M. Nitroxide-Mediated Controlled/Living Free Radical Copolymerization of Styrene and Divinylbenzene in Aqueous Miniemulsion. Macromolecular Rapid Communications, v. 26 n. 12, 2005, 955-960.

ZETTERLUND, P. B.; ALAM, N.; OKUBO, M. Effects of the oil-water interface on network formation in nanogel synthesis using nitroxide-mediated radical copolymerization of styrene/divinylbenzene in miniemulsion. Polymer, v.50 n.24, 2009. 5661-5667.

ZETTERLUND, P. B.; D'HOOGE, D. R. The Nanoreactor Concept: Kinetic Features of Compartmentalization in Dispersed Phase Polymerization. Macromolecules, 21, 2019.