MARÍA VERÓNICA CARRANZA OROPEZA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS NÚCLEO-CASCA DE POLIESTIRENO E POLIMETACRILATO DE METILA OBTIDAS POR POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO SEM EMULSIFICANTE E FOTOINICIADA

Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para a obtenção do titulo de Doutor em Engenharia Química

MARÍA VERÓNICA CARRANZA OROPEZA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS NÚCLEO-CASCA DE POLIESTIRENO E POLIMETACRILATO DE METILA OBTIDAS POR POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO SEM EMULSIFICANTE E FOTOINICIADA

Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para a obtenção do titulo de Doutor em Engenharia

Área de Concentração: Engenharia Química

Orientador:

Prof. Dr. Reinaldo Giudici

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.	
São Paulo,	de novembro de 2011.
Assinatura do	autor
Assinatura do	orientador

FICHA CATALOGRÁFICA

Oropeza Carranza, María Verónica

Síntese e caracterização de nanopartículas núcleo-casca de poliestireno e polimetacrilato de metila obtidas por polimerização em emulsão sem emulsificante e fotoiniciada / M.V. Oropeza Carranza. -- ed.rev. -- São Paulo, 2011.

277 p.

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

1. Polimerização 2. Nanotecnologia 3. Materiais 4. Polímeros sintéticos 5. Fotoquímica I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II. t.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a meu pai Pedro e a minha mãe Felipa, a meus irmãos Elena, Marco e Alfredo, e a minha avó Valentina pelo carinho, apoio, paciência e confiança inefáveis.

AGRADECIMENTOS

Finalizada uma etapa particularmente importante da minha vida, não poderia deixar de expressar o mais profundo agradecimento a todos aqueles que me apoiaram nesta longa caminhada e contribuíram para a realização deste trabalho

Ao Prof. Dr. Reinaldo Giudici, pela oportunidade e orientação no desenvolvimento deste trabalho, pelo apoio e amizade.

Ao meu amigo e colega Dr. Dennis Chicoma pelas valiosas e construtivas discussões realizadas sobre o desenvolvimento da parte experimental do presente trabalho.

Às Profas. Dra. Claudia Sayer (UFSCar), Dra. Marina Silveira (Instituto de Física, USP), Dra. Sylvia Mendes (Instituto Butantan), Dra. Tania Bijovski (Instituto de Ciencias Biomédicas, USP), pela orientação no desenvolvimento da parte experimental do presente trabalho e por sua amizade.

À Dra. Ana Helena Bressiane (IPEN) e aos técnicos Nildemar (IPEN), Simone (Instituto de Física), Simone (Instituto Butantan), Marcelo (USP, sede São Carlos) pelo apoio prestado enquanto a preparação de amostras e análise por MET e AFM.

A todos os professores da USP que de alguma forma contribuirão para o meu crescimento científico e intelectual.

Ao CNPq pela concessão da bolsa doutorado e a FAPESP pelo auxílio financeiro na compra de materiais e equipamentos.

Aos meus amigos do CESQ-LSCP (DEQ/EPUSP), pela amizade, companherismo, pelo apoio emocional inestimável, pelo convívio agradável em nosso ambiente de trabalho e a outros colegas que vem e vão deixando sempre sua contribuição.

Aos funcionários, Carminha, Terezinha, Alexandre, Elizete, Graça, Tadeu entre outros, pela ajuda prestada.

Aos meus parentes e amigos pessoais que acompanharam meu percurso e me ofereceram seu apoio.

E sobre tudo "Graças a Deus, que sempre nos faz triunfar em Cristo, e por meio de nós manifesta em todo lugar a fragancia do seu conhecimento" (2 Corintios 2:14)

[&]quot;SENHOR, tu me sondaste, e me conheces. Tu sabes o meu assentar e o meu levantar; de longe entendes o meu pensamento. Cercas o meu andar, e o meu deitar; e conheces todos os meus caminhos". (Salmos 139, 1-3)

[&]quot;Eu te louvarei, porque de um modo assombroso, e tão maravilhoso fui feito; maravilhosas são as tuas obras, e a minha alma o sabe muito bem". (Salmos. 139, 14)

[&]quot;E quão preciosos me são, ó Deus, os teus pensamentos! Quão grandes são as somas deles!" (Salmos 139, 17)

"Bem-aventurado o homem que acha sabedoria, e o homem que adquire conhecimento; porque é melhor a sua mercadoria do que artigos de prata, e maior o seu lucro que o ouro mais fino"

RESUMO

O objetivo do trabalho foi sintetizar e caracterizar nanoparticulas de poliestireno e polimetacrilato de metila com morfologia núcleo-casca obtidas através da polimerização em emulsão sem emulsificante em dois estágios e através da fotopolimerização. Nos experimentos avaliou-se a influência de diferentes condições operacionais baseadas em fatores cinéticos sobre os dois polimerização. As condições avaliadas para o primeiro estágio de preparação de núcleos foram: a temperatura do processo, a concentração de iniciador e de monômero, e o efeito de agentes modificadores de superficie (sal, co-monômero e reticulante). Para o segundo estágio de formação da casca as condições avaliadas foram: a concentração e o regime de alimentação de monômero. Os resultados experimentais mostraram que uma relação de co-monômero e reticulante é a melhor alternativa para preparar núcleos estáveis e de diâmetros pequenos. Assim, o revestimento uniforme dos núcleos é obtido no segundo estágio e com isso a morfologia núcleo-casca em equilíbrio é alcançada. Dois sistemas experimentais (reator convencional e reator fotoquímico) foram propostos e avaliados na sua eficiência para obter partículas com este tipo de morfologia no segundo estágio (formação do revestimento). As diversas técnicas de caracterização indicaram a formação de morfologia núcleo-casca na maioria dos casos estudados para os dois sistemas propostos. Por sua vez, as técnicas espectroscópicas (NIR e Raman) permitiram o monitoramento do processo em tempo real e a elaboração de modelos de calibração que correlacionaram o crescimento do tamanho da partícula núcleo. Da mesma forma, os fatores termodinâmicos foram estudados para predizer a morfologia final esperada nos sistemas. Os resultados, experimental e predito são comparados e discutidos em termos de aspectos chave envolvidos no controle da morfologia da partícula.

Palavras-chave: Nanoparticulas Núcleo-Casca. Síntese e Caracterização. Polimerização em emulsão sem emulsificante. Fotopolimerização. Poliestireno e Polimetacrilato de metila.

ABSTRACT

This work aimed at studying the synthesis and characterization of core-shell nanoparticles of polystyrene and polymethylmethacrylate obtained in a two-stage emulsifier-free emulsion polymerization and photopolymerization. The influence of different operational conditions based on kinetic factors was experimentally evaluated. In the first stage (seed preparation) the process temperature, initiator and monomer concentrations and the effect of surface-modifier agents (acids, salts, comonomers and crosslinker) were investigated; similarly in the second stage, the concentration and feeding regime of monomer were evaluated with respect to the shell formation. Experimental results showed that both, crosslinker and co-monomer are the best alternative to achieve a stable seed with small diameter; hence, with this core, uniform coating is obtained in the second stage and core-shell morphology is reached. In order to evaluate the efficiency of the preparation of core-shell particles, two experimental systems (conventional and photochemical reactor) were studied. Different characterization techniques indicated that in most of the cases studied particles with the desired core-shell morphology were formed. The use of spectroscopic techniques NIR and Raman were tested for the real-time monitoring of the process using adequate calibration models developed to correlate the average size of the growing core particle with the spectra. In the same way, thermodynamic factors were used to predict the expected final morphology of the particles. Experimental and predicted results were compared and discussed in terms of the key aspects involved in the control of the particle morphology.

Keywords: Core-shell nanoparticles. Synthesis and characterization. Emulsifier-free emulsion polymerization. Photopolymerization. Polystyrene. Poly(methyl metacrylate)

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 -	Esquema de superfícies e interfases poliméricas. (a) Superfícies de homo polímeros amorfos. (b) Blendas poliméricas com segregação de superfícies. (c) Interfase entre polímeros. (STAMM, 2008)	42
Figura 2.2 -	Estado inicial e final no desenvolvimento de morfologias (SUMDBERG et al. 1990)	43
Figura 2.3 -	Morfologia de equilíbrio para polímero 1 (semente de PS) e polímero 2 (produzido por polimerização de um segundo monômero em um segundo estagio, MMA). (HERRERA, 2006)	48
Figura 2.4 -	Estreitamento da distribuição de partículas final com o fluxo de radicais mais intenso (Np: número de partículas)	53
Figura 2.5 -	Foto-fragmentação da benzoína	68
Figura 3.1-	Representação esquemática dos reatores utilizados nos dois sistemas experimentais. Esquerda: Reator de tanque agitado. Direita: Reator fotoquímico	87
Figura 3.2 -	Representação esquemática do primeiro sistema experimental. Uso de reator de tanque agitado para primeiro e segundo estágio	89
Figura 3.3 -	Representação esquemática do segundo sistema experimental. Uso de reator agitado para primeiro estágio e reator fotoquímico para segundo estágio	91
Figura 3.4 -	Espectrômetro Raman (Superior esquerda), Cromatógrafo gasoso (Superior direita), Calorímetro diferencial de varredura, DSC (médio esquerdo), Analisador de partículas (médio direita). MET (inferior esquerda) Microscópio eletrônico de transmissão. HPLC (inferior direito) Cromatógrafo líquido de alta resolução	92
Figura 3.5 -	Ajuste da curva de calibração para GPC (Poliestireno)	94
Figura 3.6 -	Esquema da metodologia para preparação de amostra polimérica embebido em resina tipo epóxi para medidas por MET	100
Figura 3.7 -	Identificação dos tempos de retenção de uma mistura de vários monômeros, Sty, MMA e BuA através da GC	102

Figura 3.8 -	Ajuste das curvas de calibração GC para a concentração residual de Sty e MMA	103
Figura 3.9 -	Diagrama de Fluxo para elaboração do modelo de calibração.	106
Figura 3.10 -	Espectroradiômetro UV-visível (Luzchem Research, modelo SPR-02)	107
Figura 3.11 -	Espectro de emissão (TQ 150W), de transmissão (Duran®) e de absorção de MMA e Benzoina. (SILVARES, 2006b)	108
Figura 3.12 -	Rendimento quântico para formação de íons Fe(II) a partir de ferrioxalato (BRAUN <i>et al.</i> 1991)	109
Figura 3.13	Sistema de reação fotoquímico montado para realizaçãode actinometria	110
Figura 4.1 -	Esquema de apresentação de resultados do capitulo 4	114
Figura 4.2 -	Influência da temperatura nas reações de homo polimerização de Sty (esquerda) e de MMA (direita) sob o tamanho da partícula	117
Figura 4.3 -	Influência do iniciador nas reações de homo polimerização de Sty e de MMA sob o tamanho da partícula	118
Figura 4.4 -	Influência do Sty e do MMA nas reações de homo polimerização sob o tamanho da partícula	119
Figura 4.5 -	Influência do Acido Acrílico (esquerda) e NaCl (direita)	121
Figura 4.6 -	Influência do EGDM (esquerda) e do SSA, Sal de sódio acida de estireno sulfônico (direita)	122
Figura 4.7 -	Influência do CH ₃ OH nas reações de homo polimerização sob o tamanho da partícula	124
Figura 4.8 -	Influência da relação SSA/EGDM	125
Figura 4.9 -	Comparação de tamanho de partículas. Esquerda: Sementes de PS. Direita: Sementes de PMMA	126
Figura 4.10 -	Comparação da massa molar de sementes de PS e PMMA	127
Figura 4.11 -	Temperatura de transição vítrea (Tg) de dois padrões de PS	128
Figura 4.12 -	Comparação de temperaturas de transição vítrea. Esquerda: Sementes de PS. Direita: Sementes de PMMA	129
Figura 4.13 -	Resultado qualitativo de medidas de potencial Zeta de sementes de poliestireno	130

Figura 4.14 -	Fotomicrografias MEV (superior) e MET (inferior) de vários tipos de sementes: Esquerdo: Sementes de PS, reações CS2 (Dp=281nm) e CS15 (Dp=253nm). Direito: Sementes de PMMA, reação CS12 (Dp=142)	131
Figura 4.15 -	Fotomicrografias MEV (esquerdo) e MET (direito), reação CS3 (semente copolímero de PS-PMMA, Dp=250nm)	132
Figura 4.16 -	Fotomicrografias AFM, sementes de PS. Esquerdo: Reação CS26 (Dp=176nm) com adição de CH₃OH. Direita: Reação CS27 (Dp=237nm) com adição de EGDM	132
Figura 4.17 -	Conversão global do monômero, amostras CS12, CS14 e CS16, receitas livre de emulsificante	134
Figura 4.18 -	Conversão global do monômero, formulações usando diversos agentes modificadores de superfície. NaCl (lado esquerdo superior), EGDM (lado esquerdo inferior), AA e CH ₃ OH (lado direito superior) e SSA (lado direito superior)	135
Figura 4.19 -	Conversão global do monômero em formulações com a relação R= [SSA/EGDM]	136
Figura 4.20 -	Espectros NIR. Monitoramento de sementes Homopolimerização de PS (EGDM na preparação). Superior: CS21. Inferior: CS27	137
Figura 4.21 -	Espectros NIR. Monitoramento de sementes Copolimerização de PS-PMMA, CS57 (R=[SSA/EGDM])	138
Figura 4.22 -	Representação espectral do Sty (esquerda) e MMA (direita). Resolução: 4 cm ⁻¹ , Varreduras: 512 scans	139
Figura 4.23 -	(Esquerda) Evolução Raman de uma reação de polimerização em emulsão de PS (Reação CS14, regime batelada). Primeira coleta Raman aos 20 minutos da reação, tempo total de reação igual a 600 minutos. (Direita) Evolução Raman de uma reação de polimerização em emulsão de pMMA (Reação CS12, regime batelada). Primeira coleta Raman aos 5 minutos da reação, tempo total de reação igual a 360 minutos. Modo off-line com trajetória óptica de 2mm, 4cm ⁻¹ de resolução e 512 scans	139
Figura 4.24 -	Evolução Raman de uma reação de polimerização em emulsão de PS (Reação CS4, regime batelada). As coletas Raman aos 30, 260 e 600 minutos da reação, tempo total de reação igual a 600 minutos. Modo <i>off-line</i> com trajetória óptica de 2mm, 4cm ⁻¹ de resolução e 512 <i>scans</i>	140

Figura 4.25 -	Evolução Raman da reação de polimerização em emulsão de PS, regime batelada: Reação CS21. As coletas Raman aos 30, 260 e 600 minutos da reação, tempo total de reação igual a 600 minutos. Modo <i>off-line</i> com trajetória óptica de 2mm, 4cm ⁻¹ de resolução e 512 <i>scans</i>	141
Figura 4.26 -	Evolução Raman da reação de polimerização em emulsão de PS, regime batelada. As coletas Raman aos 30, 260 e 600 minutos da reação, tempo de reação: 600 minutos. Modo <i>offline</i> com trajetória óptica de 2mm, 4cm ⁻¹ de resolução e 512 <i>scans</i> . Superior: Reação CS37. Inferior: CS38	141
Figura 4.27 -	Evolução espectral da polimerização do estireno. a) Acompanhamento do tamanho de partícula ao longo da conversão global. b) Evolução das regiões de absorbância das ligações duplas e simples. c) Evolução da intensidade devido ao incremento do diâmetro de partícula e teor de polímero	143
Figura 4.28 -	a) Gráfico de paridade entre os dados experimentais e os dados preditos pelo modelo via validação cruzada. b) Validação externa dos dados preditos pelo modelo de calibração NIR e os dados experimentais (VALI1) coletados pela técnica de referencia (DLS) ao longo da reação de polimerização em emulsão convencional em regime semicontinuo.	144
Figura 4.29 -	Validação externa dos dados preditos pelo modelo de calibração NIR e os dados experimentais coletados pela técnica de referencia (DLS) ao longo das reações (a) VALI 2 e (b) VALI 3 de polimerização em emulsão convencional em regime batelada	145
Figura 4.30 -	Comparação entre os dados estimados pelo modelo de calibração e os dados experimentais por validação interna. a) Reação CALI 7 e b) Reação CALI 8	146
Figura 4.31 -	Comparação entre os dados estimados pelo modelo de calibração e os dados experimentais por validação externa. a) Reação VALI 4 e b) Reação VALI 5	147
Figura 4.32 -	Comparação entre os dados estimados pelo modelo de calibração e os dados experimentais por validação externa (VALI 6)	147
Figura 4.33 -	Validação do modelo de calibração NIR frente aos dados experimentais da reação CS58 e CS58B para a formação de partículas tipo núcleo-casca (PS/PMMA)	148

Figura 4.34 -	Acompanhamento Raman (3D) ao longo das reações de polimerização em emulsão de poliestireno (esquerda) e polimetacrilato de metila (direita)	150
Figura 4.35 -	Comparação espectral Raman de água, água + monômero e o látex ao longo de processo de polimerização em emulsão	150
Figura 4.36 -	Validação interna do modelo de calibração. a) RMSECV vs PC´s, b) Gráfico de paridade entre os dados preditos Raman e os dados experimentais medidos pelo analisador de partículas	151
Figura 4.37 -	Validação externa do modelo de calibração Raman (●) com dados experimentais (□) retirados no modo "at-line" ao longo de reações de polimerização em emulsão de PS, PMMA e PS-PMMA	153
Figura 4.38 -	Medidas realizadas com DLS. Esquerda: Comparação do tamanho da partícula revestida e sua semente (CS3B e CS3 respectivamente). Direita: Evolução da distribuição do tamanho da partícula revestida CS3B	158
Figura 4.39 -	Medidas realizadas com DLS. Esquerda: Comparação do tamanho da partícula revestida e sua semente (CS12B e CS12 respectivamente). Direita: Evolução da distribuição do tamanho da partícula recoberta CS12B	158
Figura 4.40 -	Medidas realizadas com DLS. Esquerda: Comparação do tamanho da partícula revestidas e sua semente (CS14B e CS14 respectivamente). Direita: Evolução da distribuição do tamanho da partícula revestida CS14B	159
Figura 4.41 -	Medidas realizadas com DLS. Esquerda: Comparação do tamanho da partícula revestida e sua semente (CS15B e CS15 respectivamente). Direita: Evolução da distribuição do tamanho da partícula revestida CS15B	160
Figura 4.42 -	Medidas realizadas com DLS. Esquerda: Comparação do tamanho da partícula revestida e sua semente (CS16B e CS16 respectivamente). Direita: Evolução da distribuição do tamanho da partícula revestida CS16B	160
Figura 4.43 -	Medidas realizadas com DLS. Esquerda: Comparação do tamanho da partícula revestida e sua semente (CS21B e CS21, CS25B e CS25, CS37B e CS37, CS38B e CS38 respectivamente). Direita: Evolução da distribuição do tamanho da partícula revestida CS21B, CS25B, CS37B, CS38B	162
Figura 4.44 -	Temperatura de transição vítrea de sementes de PS e sementes revestidas com PMMA	163

Figura 4.45 -	Temperatura de transição vítrea (Tg) de sementes lado esquerdo e revestidas lado direito. Superior: CS12(PMMA) e CS12B(PMMA/PS). Médio: CS14 (PS) e CS14B (PS/MMA). Inferior: CS21 (PS preparado com reticulante) e CS21B (PS/PMMA)	164
Figura 4.46 -	Comparação da temperatura de transição vítrea (Tg) da amostra CS21 (semente de PS), CS21B (revestida com 25% de saturação de monômero MMA) e CS21B2 (revestida com 75% de saturação de monômero MMA)	165
Figura 4.47 -	Potencial Zeta de varias sementes de PS comparado com o potencial Zeta de sementes revestidas resultantes do segundo estagio de polimerização	167
Figura 4.48 -	Amostra CS3 (esquerda) e CS3b (direita): Núcleo: Copolímero Sty-MMA (80-20). Casca: PMMA. T= 80°C. Diâmetro final médio (DLS) = 629 nm	168
Figura 4.49 -	Amostra CS14 (esquerda). Núcleo: PS. T= 80°C. Diâmetro final médio = 237.5 nm. Amostra CS14b (direita). Casca: pMMA. T= 80°C. Diâmetro final médio (DLS) = 163 nm	168
Figura 4.50 -	Amostra CS15 (esquerda). Núcleo: PS. T=80°C. Diâmetro final médio (DLS) = 252,7 nm. Amostra CS15b (direita). Casca: PMMA. T=70°C. Diâmetro final médio (DLS) = 1361nm.	169
Figura 4.51 -	Amostra CS16 (esquerda). Núcleo: PS. T=80°C. Diâmetro final médio (DLS) = 263 nm. Amostra CS16b (direita). Casca: PMMA. T=70°C. Diâmetro final médio (DLS) = 713nm	169
Figura 4.52 -	Micrografias das partículas por MET: Superior: CS2 (esquerda) e CS2B (direita) Inferior: CS3 (esquerda) e CS3B (direita)	171
Figura 4.53 -	Micrografias das partículas CS12 (esquerda) e CS12b (direita) através da MET	172
Figura 4.54 -	Morfologia das partículas CS14 (esquerda) e CS14b (direita) através da MET	173
Figura 4.55 -	Morfologia das partículas CS15 (esquerda) e CS15b (direita) através da MET	174
Figura 4.56 -	Morfologia das partículas CS16 (esquerda) e CS16b (direita) através da MET	175
Figura 4.57 -	Morfologia das partículas por MET: Superior: CS21(esquerda) e CS21b2 (direita). Inferior: CS24 (esquerda) e CS24b (direita)	176

Figura 4.58 -	Morfologia das partículas CS25 (esquerda) e CS25b2 (direita) através da MET	177
Figura 4.59 -	Morfologia das partículas por MET: Superior: CS37(esquerda) e CS37B (direita). Inferior: CS38 (esquerda) e CS38B (direita)	177
Figura 4.60 -	Morfologia do látex CS16b após mistura com resina e corte no ultramicrotomo, espessura do filme de 50-100nm	178
Figura 4.61 -	Morfologia das partículas por AFM: Superior : CS16 (esquerda) e CS16B (direita). Inferior: CS24 (esquerda) e CS24b (direita)	180
Figura 4.62 -	Morfologia das partículas através da AFM. Esquerda: CS21B. Direita: CS25B	181
Figura 4.63 -	Primeiro sistema experimental, livre de emulsificante. Esquerda: Tamanho médio das partículas da polimerização do primeiro e segundo estagio. Direita: Distribuição de tamanho das partículas do segundo estagio. Superior: Semente de PS e revestimento com PMMA (R1 e RR1). Inferior: Semente copolimérica de PS-PMMA com revestimento de PMMA (R2-2 e RR2-2)	184
Figura 4.64 -	Primeiro sistema experimental, com emulsificante para o primeiro estágio. Esquerda: Tamanho médio das partículas da polimerização do primeiro e segundo estágio. Direita: Distribuição de tamanho das partículas do segundo estagio. Superior: Semente de PS e revestimento com PMMA (R3 e RR3). Inferior: Semente copolimérica de PS-PMMA com revestimento de PMMA (R4-3 e RR4-3)	185
Figura 4.65 -	Comparação da distribuição de tamanho de partícula obtidas através das micrografias MET e do Coulter. Primeiro sistema experimental. Reações RR1 (superior) e RR3 (inferior)	187
Figura 4.66 -	Micrografias do MEV, primeiro sistema experimental: Esquerda : Sementes preparadas em emulsão sem emulsificante com R=[SSA/EGDM]. Superior: R1 (homopolímero de PS). Inferior: R2-2 (copolímero de PS-PMMA) Direita : Sementes revestidas por emulsão livre de emulsificante com PMMA. Superior: RR1. Inferior: RR2-2	188
Figura 4.67 -	Micrografias do MEV, primeiro sistema experimental: Esquerda : Sementes preparadas em emulsão com emulsificante. Superior: R3 (homopolímero de PS). Inferior: R4-3 (copolímero de PS-PMMA) Direita : Sementes revestidas por emulsão livre de emulsificante com PMMA. Superior: RR3. Inferior: RR4-3	189

Figura 4.68 -	Micrografias do MET de sementes revestidas com PMMA. Primeiro sistema experimental: Superior : RR1 (semente homopolimérica de PS). Inferior: RR2-2 (semente copolimérica de PS-PMMA)	190
Figura 4.69 -	Micrografias do MET de sementes revestidas com PMMA. Primeiro sistema experimental: Superior : RR3 (semente homopolimérica de PS). Inferior: RR4-3 (semente copolimérica de PS-PMMA)	192
Figura 4.70 -	Segundo sistema experimental, livre de emulsificante. Semente de PS e revestimento com PMMA (R5 e RR5). Esquerda: Tamanho médio das partículas da polimerização do primeiro e segundo estágio. Direita: Distribuição de tamanho das partículas do segundo estágio	194
Figura 4.71 -	Segundo sistema experimental, livre de emulsificante. Semente copolimérica de PS-PMMA (R6) e revestimento com duas formulações (RR6-A e RR6-B). Superior: Tamanho médio das partículas do primeiro e segundo estágio. Inferior: Distribuição de tamanho das partículas do segundo estagio. Inferior esquerdo: RR6-A (FP10). Inferior direito: RR6-B (FP19)	195
Figura 4.72 -	Segundo sistema experimental, livre de emulsificante. Semente de PS (R7) e revestimento com duas formulações (RR7-A e RR7-B). Superior: Tamanho médio das partículas do primeiro e segundo estágio. Inferior: Distribuição de tamanho das partículas do segundo estágio. Inferior esquerdo: RR7-A (FP12). Inferior direito: RR7-B (FP20)	196
Figura 4.73 -	Segundo sistema experimental, livre de emulsificante. Semente copolimérica de PS-PMMA (R8) e revestimento com duas formulações (RR8-A e RR8-B). Superior: Tamanho médio das partículas do primeiro e segundo estágio. Inferior: Distribuição de tamanho das partículas do segundo estágio. Inferior esquerdo: RR8-A (FP13). Inferior direito: RR8-B (FP21)	198
Figura 4.74 -	Comparação da distribuição de tamanho de partícula obtidas através das micrografias MET e do Coulter. Segundo sistema experimental. Reações RR5 (superior), RR6-A (médio) e RR8-A (inferior)	199

Figura 4.75 -	Micrografias do MEV. Segundo sistema experimental. Sementes revestidas com PMMA em emulsão livre de emulsificante: Superior : RR5 e RR6-A (Sementes R5 e R6-A preparadas em emulsão sem emulsificante com R=[SSA/EGDM]). Inferior: RR7-A e RR8-A (Sementes R7-A e R8-A preparadas em emulsão só com emulsificante)	201
Figura 4.76 -	Micrografias do MEV. Segundo sistema experimental. Sementes revestidas com PMMA em emulsão livre de emulsificante: Superior : R6-B e RR6-B Médio : R7-B e RR7-B Inferior : R8-B e RR8-B.	202
Figura 4.77 -	Micrografias do MET de sementes revestidas com PMMA. Segundo sistema experimental: Reação RR5	203
Figura 4.78 -	Micrografias do MET de sementes revestidas com PMMA. Segundo sistema experimental: Superior : RR6-A (~20% sólidos). Inferior : RR6-B (~10% sólidos)	204
Figura 4.79 -	Micrografias do MET de sementes revestidas com PMMA. Segundo sistema experimental: Superior : RR7-A (~20% sólidos, alta concentração de monômero e iniciador). Inferior : RR7-B (~10% sólidos)	205
Figura 4.80 -	Micrografias do MET de sementes revestidas com PMMA. Segundo sistema experimental: Superior : RR8-A (~20% sólidos, baixa concentração do iniciador). Inferior : RR8-B (~10% sólidos).	206
Figura 4.81 -	Micrografias do MET. Sementes revestidas com PMMA (10% sólidos). Segundo sistema experimental: Superior : RR5 e RR6-B. Inferior : RR7-B e RR8-B	207
Figura 4.82 -	Comparação de Temperaturas de transição vítrea das sementes revestidas do primeiro e segundo sistemas experimentais	209
Figura 4.83 -	Comparação do Potencial Zeta das sementes revestidas do primeiro e segundo sistemas experimentais	211
Figura 4.84 -	Comparação da conversão do monômero em emulsão sem emulsificante e com a relação R=[SSA/EGDM], e com emulsificante. Esquerda: homopolimerização de Sty. Direita: copolimerização de Sty-MMA	212
Figura 4.85 -	Comparação da conversão do monômero MMA para revestimento de sementes, primeiro e segundo sistemas experimentais. Esquerda: Sementes de homopolímero de PS. Direita: Semente de copolímero de PS-PMMA	213

Figura 4.86 -	Distribuição espectral das fontes radiante & Potencia radiante. Lâmpadas utilizadas para a fotopolimerização (Segundo estágio, segundo sistema experimental). Superior: Lâmpada Philips de 125W. Inferior: Lâmpada Heraus TQ 150W	215
Figura 4.87 -	Espectro de absorção de Benzoína e MMA dissolvido em água	216
Figura 4.88 -	Variação do número de moles de íons ferrosos em função do tempo de irradiação para o experimento de actinometria. Esquerda: lâmpada Philips 125W. Direita: lâmpada Heraus TQ 150W	217
Figura 4.89 -	Sementes utilizadas para avaliação termodinâmica, predição de morfologia da partícula final para os dois sistemas experimentais.	220
Figura 4.90 -	Comparação dos valores de tensão interfacial de sete sementes. Primeiro sistema experimental	221
Figura 4.91 -	Morfologia da partícula para análise hemisférica	223
Figura 4.92 -	Micrografias das partículas finais de quatro dos sistemas estudados. Reações RR1, RR2-2, RR3 e RR4-3. Primeiro sistema experimental	223
Figura 4.93 -	Comparação das diferentes tensões interfaciais segundo a relação Y ₁₂ /Y _{2w} &(Y _{2w} -Y ₁₂)/Y _{2w} . Sete sementes avaliadas. R1, R2-1, R2-2, R3, R4-1, R4-2 e R4-3. Primeiro sistema experimental.	225
Figura 4.94 -	Comparação da fração polar da superfície do látex e as tensões interfaciais das sementes preparadas com relação R e com E. Primeiro sistema experimental	226
Figura 4.95 -	Comparação dos valores de tensão interfacial de sete sementes. Segundo sistema experimental	229
Figura 4.96 -	Micrografias das partículas finais das sete receitas estudadas. Reações RR5, RR6-A, RR6-B, RR7-A, RR7-B, RR8-A, RR8-B. Segundo sistema experimental	231
Figura 4.97 -	Comparação das diferentes tensões interfaciais segundo a relação Y ₁₂ /Y _{2w} &(Y _{2w} -Y ₁₂)/Y _{2w} . Sete sementes avaliadas. R5, R6-A, R6-B, R7-A, R7-B, R8-A e R8-B. Segundo sistema experimental	233
Figura 4.98 -	Comparação da fração polar da superfície do látex e as tensões interfaciais das sementes preparadas com relação R e com E. segundo sistema experimental	234

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 -	Linhas de emissão de mercúrio e domínios de espectro útil das lâmpadas de arco de mercúrio (Hg)	71
Tabela 3.1 -	Parâmetros e condições operacionais gerais para o primeiro sistema experimental	89
Tabela 3.2 -	Parâmetros e condições operacionais gerais para o segundo sistema experimental	91
Tabela 3.3 -	Dados da Curva de Calibração para GPC (padrões de Poliestireno)	94
Tabela 3.4 -	Faixas de estabilidade de potencial Zeta	97
Tabela 3.5 -	Condições de Análise Cromatográfica*	103
Tabela 3.6 -	Propriedades de superfície	111
Tabela 3.7 -	Mudança de energia livre por área de todos os tipos de partículas	111
Tabela 3.8 -	Critérios para predição de morfologia de partículas. Segunda abordagem	111
Tabela 4.1 -	Homopolimerização de Estireno (Sty)	115
Tabela 4.2 -	Homopolimerização de Metacrilato de metila (MMA)	116
Tabela 4.3 -	Influência da temperatura nas reações de homopolimerização de Sty e de MMA	117
Tabela 4.4 -	Influência do iniciador nas reações de homopolimerização de Sty e de MMA	118
Tabela 4.5 -	Influência da concentração de monômero nas reações de homopolimerização	119
Tabela 4.6 -	Influência do AA e NaCl nas reações de homopolimerização de Sty	121
Tabela 4.7 -	Influência do EDGM e SSA nas reações de homopolimerização	122
Tabela 4.8 -	Influência do CH ₃ OH nas reações de homopolimerização sob o tamanho da partícula	123
Tabela 4.9 -	Influência da relação SSA/EGDM nas reações de homopolimerização	125
Tabela 4.10 -	Temperatura de transição vítrea de dois padrões de PS	128

Tabela 4.11 -	Temperatura de transição vítrea de sementes de PS e PMMA	128
Tabela 4.12 -	Potencial Zeta de sementes de poliestireno	130
Tabela 4.13 -	Reações utilizadas para elaborar o modelo de calibração	144
Tabela 4.14 -	Receitas utilizadas para polimerização em emulsão de MMA	146
Tabela 4.15 -	Receita das reações utilizadas para elaborar o modelo de calibração (porcentagem em massa)	149
Tabela 4.16 -	Diâmetro final via DLS para as reações	149
Tabela 4.17 -	Revestimento de sementes, segundo estagio da polimerização.	154
Tabela 4.18 -	Temperatura de transição vítrea de sementes de PS e sementes revestidas com PMMA	163
Tabela 4.19 -	Potencial Zeta de sete látex provenientes do revestimento de sementes de PS com PMMA	166
Tabela 4.20 -	Látex observados por MET	170
Tabela 4.21 -	Látex observados por microscopia de força atômica (AFM)	179
Tabela 4.22 -	Receitas para preparação de sementes para o primeiro e o segundo sistema experimental. (Primeiro estágio)	182
Tabela 4.23 -	Receita para a polimerização do segundo estágio – revestimento das sementes (primeiro sistema experimental)	183
Tabela 4.24 -	Receita para a polimerização do segundo estágio – revestimento das sementes (segundo sistema experimental)	193
Tabela 4.25 -	Comparação da temperatura de transição vítrea das sementes revestidas. Primeiro e segundo sistemas experimentais	208
Tabela 4.26 -	Comparação do potencial Zeta dos látex do segundo estagio de revestimento. Primeiro e segundo sistemas experimentais	210
Tabela 4.27 -	Parâmetros e condições experimentais para a avaliação actinométrica de duas lâmpadas de Hg	217
Tabela 4.28 -	Comparação entre os valores da fração polar de superfície, da tensão interfacial dos polímeros em relação à água e entre ambos polimeros. Sete sementes (primeiro sistema experimental)	221
Tabela 4.29 -	Energia livre de superfície para diferentes morfologias de 4 reações avaliadas do primeiro sistema experimental	223

Tabela 4.30 -	Critérios comparativos de tensões interfaciais para determinar morfologias, primeiro sistema experimental	224
Tabela 4.31 -	Relações comparativas de tensões interfaciais para determinar morfologias, primeiro sistema experimental	225
Tabela 4.32 -	Comparação entre os valores da fração polar de superfície e a tensão interfacial dos polímeros em relação à água. Sete sementes (segundo sistema experimental)	228
Tabela 4.33 -	Energia livre de superfície para diferentes morfologias de 4 reações avaliadas do segundo sistema experimental	230
Tabela 4.34 -	Critérios comparativos de tensões interfaciais para determinar morfologias, segundo sistema experimental	232
Tabela 4.35 -	Relações comparativas de tensões interfaciais para determinar morfologias, segundo sistema experimental	232

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA Acido Acrílico

AFM Microscopia de força atômica

ASTM American Society for Testing Materials

CH₃OH Alcool metílico

CLS Minimo quadrado clássico

CMC Concentração Micelar Crítica

CRP Polimerização por radical controlado

Cryo-TEM Microscopia eletrônica de transmissão criogênica

DLS Espalhamento dinâmico de luz

Dp Diâmetro médio de partícula

DSC Calorimetria diferencial de varredura

DVB Divinil benzeno

EA Acrilato de etila

EDD Imersão, Deformação, Difussão

EGDM Dimetacrilato etilenglicol

ESR Ressonância paramagnética eletrónica

FT Transformada de Fourier

FTIR Transformada de Fourier com Infravermelho

GC Cromatografia a gás

GFC Cromatografia de Filtração Gel

GPC Cromatografia de Permeação Gel

He-Ne Helium e Neon

Hg Mercúrio

HMEM Composto sintetizado por iniciador Irgacure 2959 e hidrocloreto

de ácido metacrílico

HPLC Cromatografia líquida de alto desempenho

ILS Mínimos quadrados inverso

IPEN Instituto de Pesquisas Nucleares

IR Infravermelho

KPS Persulfato de potássio

LS Escaneamento de luz

MALDI TOF Matrix-assisted laser desorption/ionization and time-of-flight

mass spectrometer

MAA Ácido Metacrílico

MET Microscopio Eletrônico de Transmissão

MFE Microscopia de Força Elétrica

MFM Microscopia de Força Magnética

MMA Metacrilato de Metila

[N]/[C] (Núcleo/Casca)

NIR Infravermelho Próximo

NMR Ressonancia Magnetica Nuclear

OS Osmometria

PBA Poliacrilato de butila

PCR Regressão por Componentes Principais

PCS Espectroscopia por correlação de Fotons

PI Poli-isopreno

PLS Regressão por Mínimos Quadrados Parciais

PMMA Polimetacrilato de Metila

OS Poliestireno

PSD Distribuição de tamanho de partícula

PVAc-PS Acetato de polivinila e poliestireno

RAFT Reversible Addition—Fragmentation chain Transfer

Rh Rádio hidrodinâmico

RI Indice de Refração

Rpm, rpm Revoluções por minuto

SANS Espalhamento de nêutrons de curto ângulo

SDS Dodecil sulfato de sódio

SEC Cromatografia por exclusão de tamanho

SEM Microscopia eletrônica de varredura

SEM – FEG Scan Electronic Microscope - Field Emission Gun

SLS Lauril Sulfato de Sodio

SSA Sal de estireno ácido sulfónico

Sty Estireno

(Sty-B) Estireno-butadieno

S/B/MAA Copolímero de estireno, butadieno e ácido metacrílico

TEM Microscopia eletrônica de transmissão

THF Tetrahidrofurano

USP Universidade de São Paulo

UV Ultravioleta

Vh Volume hidrodinâmico

XPS Espectroscopia de Fotoelétron por Raios X

LISTA DE SIMBOLOS

Símbolo	Comentário
A_{i}	Área interfacial correspondente a γ_i [cm ²]
$A_0^{'}$	Área interfacial correspondente a $\gamma_{_p}l_{_w}$ [cm ²]
$A_{ m l}^{'}$	Área interfacial correspondente ao polímero 1 [cm²]
AC	Actinômetro
$A_{_{AC,\lambda}}$	Absorbância (densidade ótica interna) da solução actinométrica de comprimento de onda λ
$oldsymbol{A}_{\lambda}$	Absorbância em um número de onda específico
A_A^{GC}	Área correspondente ao monômero A obtido no cromatograma [cm²]
a	Constante na equação 2.16
b	Caminho óptico
C	Concentração da amostra
c	Velocidade da luz (2,9979·10 ⁸ m·s ⁻¹)
C	Concentração do constituinte de interesse (mol·L ⁻¹)
CSn	Reação de emulsão número "n" para preparação de sementes (n = 1, 2, 3)
CSnB	Reação de emulsão número "n" para revestimento de sementes (n = 1, 2, 3)
$D_{\scriptscriptstyle m}$	Polímero morto de tamanho "n"
D_n	Polímero morto de tamanho "m"
D_{n+m}	Polímero morto de tamanho "n+m"
E^{ullet}	Radical do iniciador
E	Energia radiante (equação 2.20) [J.fótons ⁻¹]
FPn	Reação de fotopolimerização numero "n" (n= 1, 2, 3)

 F_{M} Fração mássica do monômero

F Falso

H Distância de penetração aparente

Ho Distância de penetração aparente da fase polimérica original dentro

da fase polimérica secundaria

Hp Distância de penetração aparente da fase polimérica secundária

dentro da fase polimérica original

h Constante de Planck (6,6256x10⁻³⁴ J·s·fóton)

hv Energia radiante [J.fótons⁻¹]

I Iniciador

Constantes de taxa de reação. (i=td, tc, trfm, trfp, p, j) [cm³ mol⁻¹ s⁻¹]

l Caminho ótico de irradiação [cm]

M, M Monômero

mW Massa molar [Amstrong]

 $_{m_{H2O}}^{GC}$ Massa da água na amostra [g]

 $m_{amostra}^{GC}$ Massa do látex [g]

n Tamanho da cadeia

 n^* Comprimento crítico de cadeia

 P_n^{\bullet} Radical polimérico de tamanho "n"

 P_m^{\bullet} Radical polimérico de tamanho "m"

Primeiro radical polimérico

 P_{λ}^{o} Energia radiante espectral transmitida (incidente) [einstein·s·1]

 $P_{0,\lambda}$ Taxa de fótons incidentes no comprimento de onda λ [fóton·s⁻¹]

 $P_{AC,\lambda}$ Taxa de absorção de fótons pelo actinômetro no comprimento de

onda λ [fóton·s⁻¹]

pH Potencial de hidrogênio

Р* Probabilidade de achar um tipo de morfologia Raio original da partícula polimérica 1 R_0 Raio do núcleo do arranjo da partícula núcleo-casca R_0 Raio do polímero "i" (i=1,2) R_{i} Raio externo da partícula núcleo-casca (equação) R_{2} Relação porcentual de [SSA/EGDM] R Ri Receita "i" para preparação de semente "i" (i=1, 2 3, ...) Receita "i" para preparação de semente "i com repetição j" (i=1, 23, Ri-i ...; j=1,2,3...) Receita "i" para revestimento da semente "i" (i=1, 2 3, ...) RRi RRi-j Receita "i" para revestimento de semente "i" e com variação na formulação "j" (i = 1, 2, 3; j = A, B) R^2 Desvio quadrático Temperatura de transição vítrea [°C] T_{q} ٧ Verdadeiro Volume do polímero "i" (i=1,2) V_{i} Polaridade fracional X_i^p Conversão global medido por GC $Xglob_{GC}$ w_A^{GC} Fração mássica do monômero A w_B^{GC} Fração mássica do monômero B

Soma das frações mássicas dos monômeros A e B

Potencial Zeta (tabelas 4.12, 4.19, 4.26) [mV]

Fração mássica do monômero A medido pelo GC no frasco

 w_{AB}^{GC}

 ω^{GC}

Ζ

Símbolos gregos

$lpha_{\scriptscriptstyle \lambda}$	Coeficiente de atenuação do meio [m ⁻¹]
${\gamma}_{p1w}$	Tensão interfacial da partícula polimérica original 1 suspendida na água (contendo surfactante, se presente)
γ_{12} ; Y12	Tensões interfaciais entre os dois polímeros [dinas/cm]
γ_{2w} ; Y2w	Tensão interfacial entre polímero 2 e água [dinas/cm]
γ_{1w} ; Y1w	Tensão interfacial entre polímero 1 e água [dinas/cm]
γ_t	Tensão de superfície do liquido teste [dinas/cm]
γ^d	Componente dispersivo do líquido e sólido [dinas/cm]
γ^p	Componente polar do líquido e sólido [dinas/cm]
$oldsymbol{\mathcal{E}}_{\lambda}$	Coeficiente de absorção molar no comprimento de onda λ [M-1·cm-1]
θ	Ângulo de contato [radiam]
$ar{ heta}$	Ângulo de contato médio para o líquido teste sobre o espécime teste. [radiam]
$(\Delta G)_{CS12}$	Variação de energia livre para morfologia núcleo-casca [mN/m]
$(\Delta \gamma)_{CS12}$	Variação da energia livre reduzida por unidade de área de superfície da partícula original do polímero 1. Energia livre reduzida da morfologia núcleo-casca [mN/m]
$\left(\Delta\gamma ight)_{CS21}$	Variação da energia livre reduzida para morfologia núcleo-casca invertido [mN/m]
$\left(\Delta\gamma ight)_{IP}$	Variação da energia livre reduzida para morfologia de partículas individuais [mN/m]
$(\Delta\gamma)_{HS}$	Variação da energia livre reduzida para morfologia de partículas hemisféricas [mN/m]
(Δn_{AC})	Variação do número de moléculas de actinômetro
(Δt)	Período de irradiação [s]
$(\Delta n_{AC,\lambda})$	Variação do número de fótons

λ	Comprimento de onda (tabela 2.1)
λ	Comprimento de onda da radiação [m]
υ	Freqüência da radiação [s ⁻¹]
$ar{ u}$	Número de onda correspondente [m ⁻¹]
$\sigma_{_i}$	Tensão superficial do polímero "i" (i=1,2) [mN/m]
$\sigma_{_{\scriptscriptstyle w}}$	Tensão superficial da água (pura ou com surfactante) [mN/m]
σ_i^d	Componente dispersivo da tensão da superfície do polímero "i" (i=1,2) [mN/m]
σ_i^{p}	Componente polar da tensão de superfície do polímero "i" (i=1,2) [mN/m]
$\Phi = f(\lambda)$	Rendimento quântico do produto [Mol einstein ⁻¹]
Φ	Rendimento quântico primário [Mol einstein ⁻¹]
$\phi_{_{1_W}}$	Fração de volume do polímero 1 na água (equação 2.5)
ϕ_2	Fração de volume do polímero 2 na partícula final (equação 2.4)
$arphi_A$	Coeficiente angular da reta de calibração do monômero A
Z	Zeta

SUMÁRIO

Resumo
Abstract
Lista de Figuras
Lista de Tabelas
Lista de Abreviaturas e Siglas

Lista de Símbolos

CAPITULO 1: Introdução	36
1.1 Motivação e Justificativa	36
1.2 Objetivos e estrutura da Tese	37
CAPITULO 2: Revisão bibliográfica	39
2.1 Introdução	39
2.2 Formação de nano partículas: Morfologia Núcleo-Casca	40
2.2.1 Fatores termodinâmicos	41
2.2.1.1 Propriedades de superficie	41
A) Primeira Abordagem	43
B) Segunda Abordagem	47
C) Terceira Abordagem	48
2.2.1.2 Agentes modificadores de propriedades de superficie	50
2.2.2 Fatores cinéticos	51
2.2.2.1 Preparação da semente	52
a) Estabilidade coloidal do látex semente	54
b) Massa Molar	55
c) Hidrofobicidade da semente	55
d) Agentes modificadores de superfície	56
2.2.2.2 Revestimento das partículas sementes	57
a) Nucleação secundaria	58
2.3 Síntese de nano partículas núcleo-casca	59
2.3.1 Polimerização em emulsão em dois estágios e livre de emulsificante	62
2.3.1.1 Mecanismo de polimerização	64

2.3.2	Polimerização fotoiniciada	66
2.3.2.	1 Mecanismo de fotopolimerização	67
2.3.2.	2 Fotoiniciadores	68
2.3.2.	3 Reatores fotoquímicos, fontes de luz e processo fotoquímicos	68
a)	Reatores fotoquímicos	69
b)	Fontes de Radiação UV	70
c)	Processo fotoquímicos	72
2.3.2.	4 Vantagens da técnica na obtenção de partículas núcleo-casca	77
2.4 C	caracterização de nano partículas núcleo-casca	79
2.5 I	Monitoramento do processo de polimerização	82
CADI	Will O D. Matadalania Franchiscontal	0.5
		85
	ntrodução	85
	•	86
	Primeiro Sistema Experimental	
	Segundo Sistema Experimental	
	Caracterização das partículas núcleo-casca	
	Tamanho da partícula e distribuição de tamanho	93
	Massa molar do polímero	93
	Temperatura de Transição vítrea	
3.3.4	Estabilidade coloidal	96
3.3.5	Morfologia das partículas	97
3.3.5.	1 Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução(MEV)	97
	2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	98
3.3.5.	3 Microscopia de força atômica (MFA)	100
3.4 N	Monitoramento do processo de Polimerização	101
3.4.1	Cromatografia a gás	101
3.4.2	Espectroscopia NIR e Raman	104
3.4.3	Modelos de calibração	105
3.5	Avaliação fotoquímica do segundo sistema de polimerização	106
3.5.1	Radiometria	107
	Actinometria	108
3.6 A	Avaliação Termodinâmica	110

<u>C</u> A	<u>PI</u>	TULO 4: Resultados e Discussão	113
4. 1	1 1	ntrodução	113
4.2	<u> </u>	Discussão da avaliação cinética	114
4.2	2.1	Avaliação preliminar das condições de preparação de sementes	115
4.2	2.1.′	1 Influência de parametros e condições do processo	116
	a)	Temperatura do processo	116
	b)	Concentração do iniciador	117
	c)	Concentração do monômero	119
	d)	Agentes modificadores de superfície	119
4.2	2.1.2	2 Caracterização da partícula semente	126
	a)	Tamanho da partícula	126
	b)	Massa molar da semente	127
	c)	Temperatura de transição vitrea	128
	d)	Estabilidade coloidal	130
	e)	Morfologia da partícula	131
4.2	2.1.3	3 Monitoramento do processo de polimerização das partículas semente:	s 133
	a)	Conversão do monômero	133
4.2	2.1.4	4 Elaboração de modelos de calibração NIR para partículas semente	142
	a)	Sementes de Poliestireno (PS)	142
	b)	Sementes de poli(metacrilato de metila) (PMMA)	145
4.2	2.1.5	5 Elaboração de modelos de calibração Raman para partículas semente	e.148
4.2	2.2	Avaliação preliminar das condições de revestimento das sementes	154
4.2	2.2.	1 Influência de parâmetros e condições do processo	155
	a)	Temperatura do processo e condições de alimentação do monômero	155
	b)	Grau de saturação do monômero formador da casca	155
	c)	Massa molar do polímero semente	156
	d)	Superficie da partícula semente	156
4.2	2.2.2	2 Caracterização de partículas obtidas no segundo estagio	157
	a)	Tamanho da partícula e distribuição de tamanho	157
	b)	Temperatura de transição vítrea	162
	c)	Estabilidade coloidal da partícula	165
	d)	Morfologia da partícula	167
4.2	2.3	Avaliação das receitas otimizadas para preparação das partículas n casca.	úcleo- 181

4.2.3	.1 Avaliação do primeiro e do segundo sistemas experimentais	181
A)	Avaliação do primeiro sistema experimental	182
a.′	Caracterização de partículas sementes e revestidas do primeiro si experimental	stema 183
B)	Avaliação do segundo sistema experimental	192
b.	Caracterização de partículas sementes e revestidas do segundo si experimental	stema 193
C)	Caracterização comparativa do primeiro e segundo sistemas experim	entais
		207
D)	Avaliação do reator fotoquímico	214
4.3	Discussão da avaliação Termodinâmica	218
4.3.1	Predição de morfologias: Primeiro Sistema Experimental	219
4.3.1	.1 Abordagem de Energia Livre de Superficie	222
4.3.1	.2 Abordagem dos critérios de tensão interfacial	224
4.3.1	.3 Abordagem da polaridade de superficie em relação à tensão interfacial	226
4.3.2	Predição de morfologias: Segundo Sistema Experimental	227
4.3.2	2.1 Abordagem de Energia livre de superficie	229
4.3.2	2.2 Abordagem dos critérios de tensão interfacial	231
4.3.2	2.3 Abordagem da polaridade de superficie em relação à tensão interfacial	233
<u>CAP</u>	ITULO 5: Conclusões e sugestões	235
		235
5.2	Sugestões de trabalhos futuros	239
Refe	erências Bibliográficas	242
Ane	xos	254
Ane	xo A: Método da gota pendente para medir tensão interfacial	
Ane	xo B: Tratamento matemático para obter morfologia hemisfério.	
	xo C: Norma ASTM D7490-08, método do test standard para medir a ten	são
	uperfícies de revestimentos sólidos, substratos e pigmentos.	
Apê	ndices	264

Apêndice A: Breve introdução de algumas propriedades de materiais poliméricos e as técnicas analiticas utilizadas para sua caracterização

Apêndice B: Breve introdução de técnicas para monitoramento de processos de polimerização.