UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA

MARIA GIULIANA FONTANELLI TORRAGA

**Síntese, monitoramento e modelagem da formação de partículas poliméricas porosas ocas
com casca reticulada**

São Paulo
2021

MARIA GIULIANA FONTANELLI TORRAGA

**Síntese, monitoramento e modelagem da formação de partículas poliméricas porosas ocas
com casca reticulada**

Versão corrigida

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

São Paulo
2021

MARIA GIULIANA FONTANELLI TORRAGA

**Síntese, monitoramento e modelagem da formação de partículas poliméricas porosas ocas
com casca reticulada**

Versão corrigida

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

Área de Concentração:
Engenharia Química

Orientador:
Prof. Dr. Reinaldo Giudici

São Paulo
2021

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, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 30 de julho de 2021

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Torrage, Maria Giuliana Fontanelli

Síntese, monitoramento e modelagem da formação de partículas poliméricas porosas ocas com casca reticulada / M. G. F. Torrage -- versão corr. -- São Paulo, 2021.

278 p.

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

1.polimerização 2.estireno 3.anidrido maleico 4.divinilbenzeno
5.monitoramento I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica.
Departamento de Engenharia Química II.t.

Nome: TORRAGA, Maria Giuliana Fontanelli

Título: Síntese, monitoramento e modelagem da formação de partículas poliméricas porosas ocas com casca reticulada

Tese apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Doutora em Ciências

Aprovada em: 07/06/2021

Banca Examinadora

Prof. Dr. Reinaldo Giudici

Instituição: EP - USP

Prof. Dr. José Carlos Costa da Silva Pinto

Instituição: UFRJ - Externo

Prof(a). Dra. Claudia Sayer

Instituição: UFSC - Externo

Prof(a). Dra. Liliane Maria Ferrareso Lona

Instituição: UNICAMP – Externo

Prof. Dr. Amilton Martins dos Santos

Instituição: EEL - USP

Dedico esse trabalho às minhas filhotas Luna e Léia,
que alegram os meus dias ❤️

AGRADECIMENTOS

A lista de agradecimentos é realmente extensa e tentei lembrar de todos que eu podia 😊

Ao professor Dr. Reinaldo Giudici, pela orientação, paciência e exemplo, agradeço a oportunidade de poder trabalhar com o senhor todo esse tempo e por todos os aprendizados. Muito obrigada professor!

Agradeço à minha família, ao meu marido Mário, obrigada pelo apoio, pela ajuda, pela paciência, por me ouvir quando eu precisava. Aos meus pais Savério e Fernanda e às minhas irmãs por terem me apoiado e me escutado, mesmo que de longe. Aos meus sogros, Suely e Mário, pela atenção e preocupação comigo.

Aos meus amigos do grupo de polímeros Vinícius, Esmar, Magda, Gustavo, Natália, Israel, Juliana, Verônica, Paula e Gabriel. Aos amigos do LapCat, Fábio, Tamara, Karina, Thiago Abreu, Camila, Sabrina, Higor, Henrique e Thiago Hower (obrigada Thiago pelo BET!). Aos colegas do AdOx, em especial Bruna Castanheira, por ter realizado as análises de MEV. Aos alunos da professora Idalina que cuidam do ZetaSizer, Suelen, Brunela, Fernando, Jivago, Daniel e tantos outros alunos do bloco 18. Aos alunos de IC e TCC que além de colaborar com o trabalho sempre trouxeram boas energias no dia-a-dia do laboratório Murilo, Maiara, Raquel, Camila, Lucas e Beatriz.

Aos técnicos e pesquisadores essenciais ao funcionamento dos laboratórios Paulo Firmino, Denise, Antonio Carlos, Wilson, Joel, Rodrigo, Célio e Marcio Nardelli (IQ). À professora Dra Ticiane Sanches Valera pela ajuda com as análises de DSC, pelo entusiasmo em ajudar e pelas ótimas recomendações de livros.

Aos amigos do bloco 21 Valter, Carminha, Regina, Narjara, Rafa, Gabi, Lélia, Guilherme, Gustavo, Renata, professor Song e professor Schmal. Aos amigos Jaque, Gabi, Zerwas, Cinthia, Shibata, Postal e Yoppa.

Aos professores que participaram de minha formação.

À banca por ter aceitado o convite e certamente contribuído com esse trabalho.

"O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001".

Tecendo a manhã

Um galo sozinho não tece uma manhã:
ele precisará sempre de outros galos.
De um que apanhe esse grito que ele
e o lance a outro; de um outro galo
que apanhe o grito que um galo antes
e o lance a outro; e de outros galos
que com muitos outros galos se cruzem
os fios de sol de seus gritos de galo,
para que a manhã, desde uma teia tênue,
se vá tecendo, entre todos os galos.

E se encorpando em tela, entre todos,
se erguendo tenda, onde entrem todos,
se entretendendo para todos, no toldo
(a manhã) que plana livre de armação.
A manhã, toldo de um tecido tão aéreo
que, tecido, se eleva por si: luz balão.

Joao Cabral de Melo Neto

RESUMO

TORRAGA, M. G. F. **Síntese, monitoramento e modelagem da formação de partículas poliméricas porosas ocas com casca reticulada**. 278 p. Versão corrigida. 2021. Tese (Doutorado) – Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2021.

As propriedades das partículas geradas em reações de polimerização estão intimamente associadas às condições de sua síntese. Desta forma, a síntese de partículas poliméricas porosas e ocas foi estudada sob o ponto de vista cinético, associando as propriedades finais das partículas à formulação da reação que as originou. As partículas ocas foram geradas em etapas, primeiro a formação do núcleo, da casca e, por fim, a remoção do núcleo. O núcleo foi sintetizado por copolimerização por dispersão sem estabilizantes entre anidrido maleico (MAH) e estireno (ST), utilizando o éster isopentil acetato (IPA) como fase contínua. O invólucro foi formado por polimerização por precipitação, com os agentes reticulante (divinilbenzeno, DVB) e porogênico (n-heptano). A combinação de técnicas de polimerização permitiu formar partículas ocas e porosas de poli(divinilbenzeno-co-anidrido maleico). A polimerização em dispersão sem estabilizantes utilizada na síntese do núcleo permitiu formar partículas esféricas em um meio orgânico, sem estabilizantes. Existem poucos estudos investigando o mecanismo de formação de partículas e a estabilidade desse sistema, que apresenta um rápido mecanismo de nucleação. Por isso, nessa tese também foi estudado o monitoramento da formação do núcleo utilizando a sonda NIR como sensor, coletando espectros ao longo da reação. Foram construídos modelos de calibração multivariada (PLS), combinando os resultados obtidos por amostragem com os respectivos espectros. A técnica se mostrou válida para monitorar a polimerização por dispersão, que apresenta um rápido crescimento de partículas nos primeiros minutos da reação. Os modelos de predição para conversão de monômeros e para o diâmetro das partículas apresentaram resultados satisfatórios quando comparado aos dados da validação externa. Seguindo uma outra abordagem, foi proposta uma modelagem fenomenológica para a polimerização em dispersão sem estabilizantes, utilizando balanços de massa e populacionais para a nucleação e o crescimento das partículas desse sistema. O modelo

matemático representou a formação e crescimento das partículas, e permitiu obter informações sobre o tamanho e número de partículas formadas a partir da temperatura e da formulação da reação. Os resultados indicam que um modelo com poucos parâmetros pode ser útil na investigação da nucleação. Finalmente, tendo em vista a versatilidade dos materiais poliméricos para aplicação como adsorventes, este trabalho avaliou a funcionalização, caracterização (diâmetro, morfologia, área superficial e potencial zeta) e a aplicação das partículas para remoção de azul de metileno de um efluente sintético. O material apresenta uma rápida remoção do corante, e cinética limitada por difusão externa e interna aos poros. O aumento do pH do meio aumenta a capacidade de adsorção das partículas, sendo os melhores resultados obtidos em pH igual a 10. O modelo de isoterma de equilíbrio de Langmuir se mostrou representativo, com K_L 151,24 mL.mg⁻¹ e q_{max} 1069,13 mg.g⁻¹. Os materiais poliméricos são muito interessantes para aplicação em operações como a adsorção, pois a polimerização permite a síntese de materiais cuja especificidade, eficiência de remoção e resistência química e mecânica podem ser moldadas.

Palavras-chave: polimerização. estireno. anidrido maleico. divinilbenzeno. monitoramento. espectroscopia infravermelha. modelagem matemática. adsorção. azul de metileno.

ABSTRACT

TORRAGA, M. G. F. **Synthesis, monitoring and modeling of hollow porous polymer particles with crosslinked shell**. 278 p. Revised version. 2021. Thesis (PhD) – Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2021.

The properties of particles synthesized via polymerization reactions are intrinsically related to the synthesis formulation. Then, the synthesis of hollow porous polymeric particles was studied under the kinetic point of view, associating the particle final properties with the reaction conditions. The synthesis was carried out in steps, the first one to generate the particle core, followed by the shell and, finally, the core (template) removal. The template was formed by copolymerization between maleic anhydride (MAH) and styrene (ST), using the ester isopentyl acetate (IPA) as the continuous phase. The shell was formed by precipitation polymerization, using divinylbenzene (DVB) as crosslinking agent and n-heptane as porogen. The combination of these techniques allowed the obtention of hollow porous poly(divinylbenzene-co-maleic anhydride) particles. The stabilizer-free polymerization technique was used in the core formation and allowed the synthesis of spherical particles in an organic medium, with no stabilizers. There are few studies regarding the particle formation and stability in this system, which presents a fast nucleation step. Then, in this thesis the core formation was monitored using an NIR probe as sensor, collecting spectra during reaction time. Calibration models were developed, using the experimental data obtained off-line and the respective spectra. The NIR technique can monitor satisfactorily the stabilizer-free dispersion polymerization, even with the fast particle growth in the first minutes of reaction. The conversion and particle size NIR models were representative for the external validation data. In another approach, a phenomenological mathematical model for the stabilizer-free dispersion polymerization was proposed, using mass and populational balances to represent the nucleation and particle growth. The mathematical model could represent the time evolution of size and conversion and provided information regarding the particle number, using as input the reaction formulation and temperature. The results show that a model with few parameters can help the understanding of the nucleation in this system. Finally, owing to the potential of

polymeric materials in the adsorption field, this work characterized (size, morphology, surface area and zeta potential) and applied these particles to remove methylene blue from a synthetic effluent. The material presents a fast dye removal rate, with kinetics limited by external and internal (pore) diffusion. The pH increases the adsorption capacity, with the higher removal rates obtained at pH 10. The Langmuir model fits the experimental data, with K_L 151,24 mL.mg⁻¹ and q_{max} 1069,13 mg.g⁻¹. The polymeric materials can be applied as adsorption substrates, once polymerization synthesis allows the obtention of materials which the specificity, removal efficiency, chemical and mechanical resistance can be tailored.

Keywords: polymerization. styrene. maleic anhydride. divinylbenzene. monitoring. infrared spectroscopy. mathematical modeling. adsorption. methylene blue.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Morfologias das partículas que podem ser obtidas via polimerização.....	26
Figura 2.1: Representação da estabilização estérica das partículas.	39
Figura 2.2: Adsorção de copolímeros di-bloco, multi-bloco e enxertados, respectivamente, na superfície das partículas.	40
Figura 2.3: Mecanismo de formação das partículas na polimerização em dispersão sem estabilizantes. No início o meio é homogêneo, composto por monômeros, iniciador e solvente (1); em seguida há a formação de oligorradicais solúveis no meio (2); depois, a precipitação e aglomeração dos oligorradicais formando os núcleos precursores das partículas (3), que por fim são estabilizadas por agentes de estabilização formados <i>in situ</i> (4).	43
Figura 2.4: Evolução do diâmetro (nm) dos núcleos, agregados e partículas durante a polimerização em dispersão de metacrilato de metila (triplicata) ao longo do tempo (min).	44
Figura 2.5: Conversão da polimerização de metacrilato de metila (50%) a 80°C feita em solução (--, benzeno) e em dispersão (-) 50% MMA, 0,1 % AIBN, n-dodecano com 2,5% dispersante.	45
Figura 2.6: Esquema da copolimerização entre anidrido maleico e estireno.	53
Figura 2.7: Esquema da copolimerização entre anidrido maleico e divinilbenzeno.	53
Figura 2.8: Etapas da síntese das partículas.	55
Figura 2.9: Aparato experimental utilizado nas reações de polimerização em dispersão sem estabilizantes. 1 - reator encamisado; 2 - condensador; 3 - borbulhador de nitrogênio N ₂ ; 4 - termopar; 5 – amostras; e 6 – agitador magnético.	58
Figura 2.10: Análises <i>off-line</i> via amostragem durante os experimentos.	59
Figura 2.11: Caracterização das partículas finais.	60
Figura 2.12: Metodologia para determinação da conversão via gravimetria.	60
Figura 2.13: Metodologia para preparo da amostra via CG.	62
Figura 2.14: Curva de calibração obtida por cromatografia gasosa para o MAH e ST, área dos picos em função da fração mássica do componente na mistura padrão.	64
Figura 2.15: Curva de calibração obtida por cromatografia gasosa para o DVB, área dos picos em função da fração mássica do componente na mistura padrão.	64

Figura 2.16: Ilustração da copolimerização para formação do núcleo e da casca da partícula.	68
Figura 2.17: Evolução da conversão gravimétrica ao longo do tempo para os ensaios A5, N9-C1 e N9-C2 e A1, N13-C1 e N13-C2.	69
Figura 2.18: Evolução da conversão parcial de ST, MAH e DVB medida via CG ao longo do tempo para o ensaio N13-C1.	73
Figura 2.19: Distribuição de tamanho ponderada pela intensidade de luz relativa espalhada pelas partículas para as amostras de A5, N9-C1 e N9-C2, coletadas em t=2h.	74
Figura 2.20: Distribuição de tamanho ponderada volume de partículas para as amostras de N9-C2 ao longo do tempo para a formação do núcleo (Etapa 1).	75
Figura 2.21: Evolução dos diâmetros ao longo do tempo para os ensaios A5, N9-C1 e N9-C2 e A1, N13-C1 e N13-C2.	76
Figura 2.22: Micrografia eletrônica de transmissão das partículas das reações N9-C1 e N9-C2 com o núcleo (N-C) coletadas em t= 300 min, e N13-C1 e N13-C2, apenas da casca (C).	79
Figura 2.23: Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77K para as partículas de N9-C1, N9-C2, N13-C1 e N13-C2.	82
Figura 2.24: Distribuição de poros para as partículas ocas de N9-C1, N9-C2, N13-C1 e N13-C2 obtidas pelo método BJH.	84
Figura 2.25: Curvas termogravimétricas das amostras do núcleo (N), do núcleo com a casca (N-C) e apenas da casca (C) para as amostras finais das reações N13-C1 e C2 em atmosfera de nitrogênio.	86
Figura 2.26: Curvas de DSC das amostras do núcleo (N), do núcleo com a casca (N-C) e apenas da casca (C) para as amostras da reação N13-C1 e C2 em atmosfera de nitrogênio.	90
Figura 3.1: Regiões características da radiação infravermelha.	101
Figura 3.2: Modos de medição transmitância, reflectância e transreflectância.	106
Figura 3.3: Aparato experimental utilizado nas reações de polimerização em dispersão sem estabilizantes. 1 - reator encamisado; 2 - condensador; 3 - borbulhador de nitrogênio N ₂ ; 4 - fibra óptica; 5 - termopar; 6 - sonda NIR.	114
Figura 3.4: Análises <i>off-line</i> via amostragem durante os experimentos.	116
Figura 3.5: Sistema de aquisição dos dados utilizando o espectrômetro acoplado com a sonda, esta última posicionada dentro do meio reacional.	117

Figura 3.6: Aparato experimental utilizado nas análises <i>off-line</i> com os padrões de tamanho de partícula. 1 - espectrômetro NIR; 2 - fibra óptica; 3 - sonda NIR; 4 - banho termostático; 5 - grade com ampolas.	119
Figura 3.7: Espectros NIR coletados de 13000 - 4000 cm^{-1} , para o estudo do efeito da A) concentração de partículas (diluições em água de 1, 1,33, 2, 4 e 20 do padrão de 500 nm), B) temperatura 20, 30, 40 e 75°C (padrão de 500 nm) e C) diâmetro das partículas (padrão de 50, 100, 200, 300 e 500 nm) no espectro NIR.	123
Figura 3.8: Amostras utilizadas para os conjuntos de calibração e validação dos modelos de predição NIR.	124
Figura 3.9: Espectros NIR dos componentes: solventes IBA e IPA A) 14000-7000 cm^{-1} e B) 7000-4000 cm^{-1} ; solvente IPA puro e monômero MAH dissolvido no solvente IPA C) 14000-7000 cm^{-1} e D) 7000-4000 cm^{-1} ; monômero ST puro e monômero MAH dissolvido no solvente IPA E) 14000-7000 cm^{-1} e F) 7000-4000 cm^{-1}	127
Figura 3.10: Espectros NIR coletados para o experimento N5.	128
Figura 3.11: Critérios de seleção para o modelo X1 (14000-4000 cm^{-1}) R ² e RMSECV, distribuição dos resíduos e o gráfico de paridade.	131
Figura 3.12: Critérios de seleção para o modelo X2 (6500-5400 cm^{-1}) R ² e RMSECV, distribuição dos resíduos e o gráfico de paridade.	131
Figura 3.13: Validação externa do modelo de conversão X1 e X2, dados experimentais (o), dados do modelo X1 (●) e X2 (●).	133
Figura 3.14: Critérios de seleção para o modelo D1 (14000-4000 cm^{-1}) R ² e RMSECV, distribuição dos resíduos e o gráfico de paridade.	135
Figura 3.15: Critérios de seleção para o modelo D2 (14000-6500 cm^{-1}) R ² e RMSECV, distribuição dos resíduos e o gráfico de paridade.	135
Figura 3.16: Validação externa do modelo de diâmetro D1 e D2, dados experimentais (o), dados do modelo D1 (●) e D2 (●).	137
Figura 4.1: Balanço do número médio de radicais por partícula, representando a geração de radicais na iniciação, entrada de radicais por difusão, coagulação com agregado e consumo de radicais por terminação.	165
Figura 4.2: Entradas e saídas do modelo de simulação.	167

Figura 4.3: Esquema do aparato experimental para preparação das ampolas em ambiente inertizado (<i>glove box</i>).	169
Figura 4.4: Aparato experimental para execução da reação em ampolas.....	169
Figura 4.5: Evolução da conversão global (X_w) e sua derivada ao longo do tempo para os ensaios A1, A3, A5 e A7 (a linha pontilhada é apenas a ligação entre os pontos).....	170
Figura 4.6: Evolução da composição do copolímero F1 ao longo da reação para os ensaios A1, A3, A5 e A7.	173
Figura 4.7: Evolução dos diâmetros médios (nm) ao longo do tempo para os ensaios A1-A8 (a linha pontilhada é apenas a ligação entre os pontos).....	174
Figura 4.8: Curva de conversão X_w versus d_3 ao longo do tempo para os ensaios A1, A3, A5 e A7.....	175
Figura 4.9: Efeito do solvente, da temperatura da reação e da concentração inicial de monômeros no diâmetro final da partícula para os ensaios A1-A8.....	177
Figura 4.10: Validação dos dados de conversão e tamanho de partícula para o modelo de nucleação e crescimento das partículas para os ensaios A1-A8.	188
Figura 4.11: Validação da composição de estireno no copolímero F1 para os experimentos realizados com IPA (A1, A3, A5 e A7).	189
Figura 4.12: Validação dos dados de conversão parcial dos monômeros XGC(parcial) para os experimentos realizados com IPA (A1, A3, A5 e A7).	190
Figura 4.13: Número médio de radicais por partícula n obtido na validação dos resultados.	193
Figura 5.1: Funcionalização da partícula oca de poli(divinilbenzeno-co-anidrido maleico) com solução de NaOH.	218
Figura 5.2: Curva de calibração obtida por espectroscopia UV-Vis no comprimento de onda de 633 nm para o azul de metileno.....	219
Figura 5.3: Caracterização das partículas de poli(divinilbenzeno-co-anidrido maleico) funcionalizadas com grupos carboxilato.	221
Figura 5.4: Espectros por refletância difusa na região do UV das amostras do núcleo com a casca (N-C), apenas da casca (C) e da casca funcionalizada com grupos carboxilato (FUN) para as amostras finais da reação N13-C1.	225

Figura 5.5: Micrografias de varredura das partículas antes da remoção do núcleo e após a funcionalização, onde as partículas já estão sem o núcleo, ambas sem recobrimento com ouro, ensaio N13-C1.	226
Figura 5.6: Micrografia de varredura das partículas antes da remoção do núcleo recobertas com ouro, ensaio N13-C1.	227
Figura 5.7: Distribuição de tamanho ponderada pela intensidade de luz relativa espalhada pelas partículas para as amostras após a funcionalização, ensaio N13-C1.	228
Figura 5.8: Micrografia eletrônica de transmissão das partículas ocas, ensaio N13-C1.....	229
Figura 5.9: Potencial zeta da partícula em função do pH, ensaio N13-C1.....	230
Figura 5.10: Capacidade de adsorção das partículas ocas, q_t (mg.g^{-1}), em função do tempo de adsorção (min) para diferentes concentrações iniciais de azul de metileno (600 e 1200 mg.L^{-1}).....	231
Figura 5.11: Modelos cinéticos de pseudo-primeira e segunda ordem para adsorção em pH 7.	232
Figura 5.12: Modelo de difusão intrapartícula para adsorção do azul de metileno em pH 7.	233
Figura 5.13: Isotermas de adsorção de azul de metileno em partículas ocas de poli(divinilbenzeno-co-anidrido maleico) em temperatura ambiente em diferentes pHs (4, 7 e 10), ensaios de 24h. As linhas sólidas representam o modelo de Langmuir e a linha tracejada representa o modelo de Freundlich.....	235
Figura 5.14: Solução de azul de metileno antes (esquerda) da adsorção e sobrenadante coletado após a adsorção (direita) em pH 10.	236
Figura 5.15: Porcentagem de remoção $R(\%)$ em função da concentração inicial da amostra em pH 10.....	237
Figura A1.1: Esquema simplificado da técnica DLS, feixe de luz incidindo e sendo espalhado por uma suspensão de partículas em movimento Browniano. A intensidade de luz espalhada é detectada no detector e o sinal é coletado pelo software no computador.	249
Figura A1.2: Dupla camada elétrica e potencial zeta.	252
Figura A1.3: Esquema simplificado do cromatógrafo gasoso equipado com injeção do tipo <i>headspace</i>	257
Figura A1.4: Esquema simplificado do equipamento de análise termogravimétrica (TGA). ..	259

Figura A1.5: Esquema simplificado do equipamento de calorimetria exploratória diferencial (DSC) por fluxo de calor.....	261
Figura A1.6: Reflexão especular, reflexão difusão e reflexão total da luz incidindo sobre uma superfície.	265
Figura A2.1: Análise de sensibilidade de k_0 na conversão mássica X_w , diâmetro da partícula d (nm), número médio de radicais por partícula n , e no número de partículas N_p (#).	273
Figura A2.2: Análise de sensibilidade de J_{crit} na conversão mássica X_w , diâmetro da partícula d (nm), número médio de radicais por partícula n , e no número de partículas N_p (#).	274
Figura A2.3: Análise de sensibilidade de αg_0 na conversão mássica X_w , diâmetro da partícula d (nm), número médio de radicais por partícula n , e no número de partículas N_p (#).	275
Figura A2.4: Análise de sensibilidade de k_{c1} e k_{c2} na conversão mássica X_w , diâmetro da partícula d (nm), número médio de radicais por partícula n , e no número de partículas N_p (#).	276

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Tipos de copolímero e estrutura de suas cadeias.	39
Tabela 2.2: Efeito do aumento do teor de iniciador AIBN nos diâmetros e PDI finais das partículas.	47
Tabela 2.3: Experimentos para a formação das partículas núcleo-casca através das Etapas 1 e 2.	57
Tabela 2.4: Especificações do equipamento Zetasizer Nano ZS90 da Malvern.	61
Tabela 2.5: Condições de operação da cromatografia gasosa.	63
Tabela 2.6: Programação da temperatura ao longo da coluna.	63
Tabela 2.7: Sequência de passos para determinação do teor de monômero residual via CG.	65
Tabela 2.8: Estimativa da conversão global (X_w) e da conversão de DVB (X_{wDVB}) para os ensaios, considerando duas possibilidades, (1) que o copolímero MAH/DVB reage somente na proporção molar 1:1, deixando uma dupla ligação pendente; (2) que o copolímero reage na proporção molar 2:1, não restando duplas pendentes.	72
Tabela 2.9: Área superficial das partículas N9-C1, N9-C2, N13-C1 e N13-C2.	83
Tabela 2.10: Temperatura de transição vítrea (T_g) dos polímeros poliestireno, poli(estireno-co-anidrido maleico), poli(estireno-co-divinilbenzeno) e poli(divinilbenzeno-co-anidrido maleico).	91
Tabela 3.1: Valores típicos de bandas de compostos orgânicos observados na região do NIR.	104
Tabela 3.2: Experimentos realizados para o monitoramento da copolimerização em dispersão de estireno (ST) e anidrido maleico (MAH).	115
Tabela 3.3: Especificações do espectrômetro com transformada de Fourier IFS28/N da Bruker.	117
Tabela 3.4: Modelos de calibração construídos para predição de conversão e diâmetro de partículas e respectivas regiões do espectro.	129
Tabela 3.5: Comparação dos resultados dos modelos de calibração para conversão e tamanho de partícula.	138
Tabela 4.1: Mecanismo para a nucleação das partículas na polimerização por dispersão sem estabilizantes entre ST e MAH.	157

Tabela 4.2: Mecanismo da reação de copolimerização.	158
Tabela 4.3: Planejamento experimental para a polimerização em dispersão sem estabilizantes, feita em ampolas.	168
Tabela 4.4: Concentração de partículas ($\#.\text{mL}^{-1}$), diâmetro (nm) e índice de polidispersidade final médio para os experimentos.	176
Tabela 4.5: Diâmetros finais das partículas para diferentes solventes (XING; YANG, 2005).	178
Tabela 4.6: Propriedades dos solventes, parâmetro de solubilidade de Hildebrand, logP, HLB para os ensaios feitos por Xing e Yang (2005).	180
Tabela 4.7: Sumário das análises de sensibilidade feita com os parâmetros k_0 , J_{crit} , g , KI e f_p , k_{c1} , k_{c2} , k_{c3}	184
Tabela 4.8: Tamanho mínimo Z_{min} e crítico Z_{crit} para entrada de radicais nas partículas e precipitação de radicais J_{crit} para diferentes monômeros.	186
Tabela 4.9: Parâmetros k_{c1} , k_{c2} , k_0 e αg_0 ajustados na validação do modelo de nucleação e crescimento.	191
Tabela 4.10: Coeficiente de entrada de radical nas partículas $k_{ap} = k_0.d$ para diferentes sistemas reacionais reportados na literatura.	192
Tabela 4.11: Concentração de partículas poliméricas $[N_p]$ ($\#/\text{mL}$) obtida experimentalmente e via modelo	193
Tabela 5.1: Ajustes das constantes de pseudo-primeira e segunda ordem dos modelos de cinética de adsorção (intervalos de confiança $\pm 95\%$).	232
Tabela 5.2: Ajustes das constantes de difusão intrapartícula para adsorção do azul de metileno em pH 7 (intervalos de confiança $\pm 95\%$).	234
Tabela 5.3: Ajustes das constantes dos modelos de equilíbrio de adsorção de Langmuir e de Freundlich (intervalos de confiança $\pm 95\%$).	235
Tabela 5.4: Capacidade de adsorção dos diferentes materiais aplicados para azul de metileno.	238
Tabela A2.1: Constantes cinéticas e parâmetros do modelo. (continua)	270

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	25
1.1	Objetivos	30
1.2	Síntese das partículas	31
1.3	Monitoramento da polimerização em dispersão sem estabilizantes	31
1.4	Modelagem fenomenológica da polimerização em dispersão sem estabilizantes ...	31
1.5	Adsorção de poluentes	32
1.6	Estrutura da tese.....	32
	Referências	33
2	SÍNTESE	36
	Resumo	36
2.1	Introdução.....	37
2.2	Polimerização em dispersão com e sem estabilizantes.....	38
2.3	Polimerização por precipitação	48
2.4	Partículas porosas	51
2.5	Copolimerização entre MAH/ST e MAH/DVB.....	52
2.6	Objetivos.....	54
2.7	Materiais e métodos.....	54
2.7.1	Reagentes Etapa 1	55
2.7.2	Reagentes Etapa 2 e 3	55
2.7.3	Conjunto experimental.....	55
2.7.4	Procedimento experimental Etapa 1.....	57
2.7.5	Procedimento experimental Etapa 2 e 3.....	58
2.8	Caracterização.....	59
2.8.1	Gravimetria.....	60

2.8.2	Espalhamento dinâmico de luz.....	61
2.8.3	Teor de monômero residual.....	62
2.8.4	Microscopia eletrônica	65
2.8.5	Adsorção/dessorção de nitrogênio (BET e BJH)	66
2.8.6	Termogravimetria (TGA).....	66
2.8.7	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	67
2.9	Resultados e discussão	67
2.9.1	Comportamento da conversão.....	68
2.9.2	Comportamento do diâmetro	73
2.9.3	Formação dos poros	80
2.9.4	Termogravimetria.....	85
2.9.5	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	88
2.10	Conclusões.....	92
	Referências	94
3	MONITORAMENTO.....	100
	Resumo	100
3.1	Espectroscopia no infravermelho (IV)	101
3.2	Quimiometria no infravermelho (IV)	105
3.3	Monitoramento de polimerização em meio heterogêneo.....	107
3.4	Objetivos	112
3.5	Materiais e métodos.....	113
3.5.1	Reagentes	113
3.5.2	Aparato reacional	114
3.5.3	Reação de polimerização em dispersão	114
3.5.4	Análises off-line e in-line	116

3.5.5	Estudo da influência da concentração de partículas, temperatura e diâmetro no espectro NIR	118
3.5.6	Regressão parcial de mínimos quadrados (PLS).....	119
3.5.7	Critérios de seleção	119
3.6	Resultados e discussão	120
3.6.1	Estudo da influência da concentração de partículas, temperatura e diâmetro no espectro NIR	120
3.6.2	Seleção dos conjuntos de calibração e validação para o modelo	124
3.6.3	Seleção das bandas.....	125
3.6.4	Modelo de conversão	130
3.6.5	Modelo de diâmetro.....	134
3.7	Conclusões	139
	Referências	140

4 MODELAGEM DA POLIMERIZAÇÃO EM DISPERSÃO SEM ESTABILIZANTES

144

	Resumo	144
4.1	Modelos de polimerização em dispersão com e sem estabilizantes	145
4.1.1	Mecanismo de nucleação das partículas.....	146
4.1.2	Mecanismo de crescimento das partículas	148
4.1.3	Equilíbrio entre os componentes na fase contínua e dispersa	150
4.2	Copolimerização entre estireno (ST) e anidrido maleico (MAH).....	151
4.3	Objetivos	155
4.4	Metodologia modelagem	156
4.4.1	Modelo de nucleação e crescimento das partículas	156
4.4.2	Balances de massa dos componentes	159
4.4.3	Balances de massa dos radicais na fase contínua	160

4.4.4	Balanço do número de agregados.....	163
4.4.5	Balanço do número de partículas.....	164
4.4.6	Número médio de radicais por partícula.....	164
4.4.7	Efeito gel.....	165
4.4.8	Procedimento Resolução Numérica	166
4.5	Metodologia experimental	167
4.5.1	Reagentes	167
4.5.2	Procedimento experimental.....	167
4.6	Resultados e discussão	169
4.6.1	Cinética da copolimerização em dispersão sem estabilizantes	170
4.6.2	Análises de sensibilidade e seleção das variáveis para ajuste do modelo	183
4.6.3	Validação do modelo	187
4.7	Conclusões	194
4.8	Nomenclatura	195
	Referências	197
5	ADSORÇÃO DE POLUENTES	202
	Resumo	202
5.1	Poluição dos recursos hídricos.....	203
5.2	Poluentes emergentes	204
5.3	Adsorção	208
5.4	Modelos de equilíbrio.....	208
5.5	Modelos cinéticos de adsorção	211
5.6	Objetivos.....	216
5.7	Materiais e Métodos.....	217
5.7.1	Materiais.....	217

5.7.2	Funcionalização das partículas	217
5.7.3	Curva de calibração azul de metileno	218
5.7.4	Testes de equilíbrio de adsorção.....	219
5.7.5	Testes de cinética	220
5.8	Caracterização.....	221
5.8.1	Espalhamento dinâmico de luz (DLS)	222
5.8.2	Potencial zeta	222
5.8.3	Microscopia eletrônica	222
5.8.4	Adsorção/dessorção de nitrogênio	223
5.8.5	Espectroscopia por refletância difusa	223
5.9	Resultados e discussão	223
5.9.1	Espectroscopia por refletância difusa	223
5.9.2	Caracterização das partículas	225
5.9.3	Cinética de adsorção e modelos cinéticos	230
5.9.4	Isotermas de adsorção e modelos de equilíbrio	234
5.10	Conclusões.....	239
	Referências	240
6	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	245
6.1	Principais contribuições da tese	245
6.2	Recomendações para trabalhos futuros.....	246
A1	APÊNDICE	248
A1.1	Espalhamento dinâmico de luz (DLS)	248
A1.2	Potencial zeta	251
A1.3	Microscopia eletrônica.....	254
A1.4	Cromatografia gasosa.....	255

A1.5	Termogravimetria (TGA)	258
A1.6	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	260
A1.7	Espectroscopia por refletância difusa	264
	Referências	265
A2	APÊNDICE	268
A2.1	Equilíbrio termodinâmico.....	268
A2.2	Constantes cinéticas e demais parâmetros	270
A2.3	Análises de Sensibilidade	273

1 INTRODUÇÃO

A síntese de partículas via polimerização oferece uma série de vantagens tais como a versatilidade na escolha dos monômeros, a possibilidade de realizar encapsulamentos, personalizar a morfologia da partícula e possibilidade de funcionalização. Algumas aplicações interessantes na literatura são apresentadas por Chen et al. (2016) que sintetizaram partículas porosas com propriedades adsorventes para tratamento de água, Deng et al. (2010) que desenvolveram partículas ocas aplicadas como nanoreatores e Wang et al. (2018) que produziram micropartículas que permitem reconhecimento molecular de poluentes através da incorporação da molécula de interesse no meio reacional.

Dentre as técnicas de preparo de sistemas particulados podem ser citadas a suspensão, emulsão, miniemulsão, precipitação, dispersão apresentadas no Quadro 1.1. Tais técnicas são classificadas como heterogêneas, as quais envolvem a presença de um meio contínuo, geralmente água ou algum solvente orgânico, no qual as gotas de monômero e/ou partículas de polímero insolúveis ficam dispersas.

Quadro 1.1: Técnicas de polimerização para obtenção de partículas e suas respectivas características de formulação e faixa típica de diâmetro.

Técnica	Fase contínua	Fase dispersa	Teor de sólidos	Diâmetro	Referências
Suspensão	Água	Monômero Estabilizante Iniciador	25-50%	Centenas de micrômetros	Hamielec e Tobita (1992); Zhu e Hamielec (2012)
Precipitação e dispersão	Monômero Solvente	Polímero precipitado	2-15%	Nanômetros a micrômetros	Gokmen e Du Prez, (2012); Hamielec e Tobita (1992);
Emulsão	Água Surfactante Iniciador	Monômero Iniciador	Pode chegar a 70%	Nanômetros a micrômetros	Hamielec e Tobita (1992); Schneider et al. (2002)
Miniemulsão	Água Surfactante Iniciador	Monômero Coestabilizante Iniciador	Pode chegar a 65%	Nanômetros a micrômetros	Schork et al. (2005); Aizpurua et al. (2001)

Destaca-se que no Quadro 1.1 são apresentadas apenas algumas das técnicas de polimerização mais tradicionais para obtenção de partículas poliméricas. Podem ser citadas como exemplo as técnicas de polimerização microfluídicas (em micro e nanoreatores) (SEO et al., 2005), emulsão do tipo Pickering (CHEN et al., 2007), emulsão sem surfactantes (GUIMARÃES et al., 2014; SILVA et al., 2019), inversão de fases, entre outras técnicas.

Em alguns casos de polimerização, é necessária a presença de um agente estabilizante, seja um surfactante, um estabilizante estérico, ou coestabilizante, para evitar coalescência e degradação difusional das gotas. Como se observa no Quadro 1.1, a metodologia envolvida no preparo da partícula polimérica influencia em seu diâmetro, que pode variar de nanômetros (10^{-9} m) a micrômetros (10^{-6} m). A morfologia também é afetada, permitindo gerar partículas casca-núcleo, partículas ocas, partículas porosas, com estrutura reticulada, entre outras (Figura 1.1). Na Figura 1.1 são apresentadas algumas das morfologias que são importantes no contexto desse trabalho. Além das morfologias apresentadas, existem diversas outras possibilidades, por exemplo, esferas, semiesferas, poliedros, bolas de golfe e discos (HU et al., 2007).

Figura 1.1: Morfologias das partículas que podem ser obtidas via polimerização.

De acordo com Slomkowski et al. (2011), partículas poliméricas podem ser classificadas como nano e micropartículas, conforme seu diâmetro equivalente (diâmetro de uma partícula esférica com a mesma composição). Partículas entre 1 a 100 nm são classificadas como nanopartículas, já aquelas entre 0,1 a 100 μ m, micropartículas. Desta forma, as polimerizações via precipitação, dispersão, emulsão e miniemulsão são capazes de produzir tanto nano quanto micropartículas.

A suspensão, emulsão e miniemulsão são tipicamente realizadas com base água, utilizando um monômero pouco solúvel, fazendo com que desde o início da polimerização ocorram

duas fases no sistema. Já na polimerização por precipitação e por dispersão, no início da reação existe apenas uma fase contínua e, conforme os oligorradicais se formam e precipitam, surge a fase dispersa de polímero (BARRETT, 1973).

As diferentes formulações fazem com que cada uma dessas técnicas apresente um mecanismo específico de nucleação, crescimento e estabilização das partículas, determinando também a faixa de diâmetro obtida. O entendimento desses mecanismos é fundamental para o desenvolvimento de um modelo matemático fenomenológico adequado, pois tais mecanismos interferem tanto na cinética da polimerização quanto nos balanços populacionais afetando a produtividade e a uniformidade do processo.

As partículas são formadas na nucleação, a qual pode ser heterogênea, na qual a partícula é gerada pela entrada de um radical presente na fase contínua dentro de uma micela ou gota de monômero; ou homogênea, na qual a partícula é gerada pela precipitação de um radical em crescimento na fase contínua. Na emulsão a nucleação é majoritariamente micelar, na miniemulsão também é heterogênea, porém nesse caso, é pela entrada de um radical dentro das gotas (SCHORK et al., 2005). Na precipitação e dispersão, a nucleação é homogênea (BARRETT, 1973; SHEN et al., 1994), no início não há presença nem de gotas, nem micelas, portanto o radical precipita para gerar as partículas.

Os estabilizantes são utilizados tipicamente na suspensão, emulsão, miniemulsão e dispersão. A estabilização é necessária para evitar a coalescência das gotas e partículas, devido à atração resultante das forças intermoleculares de van der Waals, que aumentam com a proximidade entre as partículas. O que determina a coalescência ou estabilização do sistema é o equilíbrio entre as forças de repulsão e atração entre as partículas (BARRETT, 1973).

Uma forma de aumentar a repulsão no sistema é adicionando surfactantes, os quais auxiliam na formação de uma barreira de cargas ao redor da partícula, aumentando a repulsão entre as mesmas e, portanto, a estabilidade do sistema. Os surfactantes podem ser classificados em aniônicos, catiônicos, não-iônicos e anfotéricos.

Outro tipo de estabilizante são os estabilizantes estéricos, os quais são geralmente compostos poliméricos ou oligoméricos e apresentam um mecanismo de estabilização diferente do eletrostático. Nesse caso, os estabilizantes são solúveis na fase contínua e se adsorvem nas partículas, o tipo e a concentração do estabilizante afeta o tamanho das

partículas. A força de repulsão nesse caso é proveniente da pressão osmótica (HAMIELEC; TOBITA, 1992), a qual atua no sentido de reduzir a concentração de macromoléculas quando duas partículas se aproximam, fazendo com que as partículas sejam repelidas.

Algumas técnicas de polimerização, como emulsão, precipitação e dispersão podem ser realizadas sem emulsificantes ou estabilizantes. Isso as torna interessantes na síntese de partículas livres de impurezas e eliminam etapas de purificação. A polimerização em dispersão sem estabilizantes, em especial, permite a síntese de partículas uniformes e com distribuição de tamanho homogênea, em uma única etapa e utilizando pouca energia (XING; YANG, 2004, 2005; XING et al., 2006; LIANG et al., 2010; GUO et al., 2012). Esta técnica chama a atenção por promover a estabilidade do sistema disperso sem adição de estabilizantes e surfactantes. Nesse contexto, ainda há muito a ser investigado nesse sistema, por exemplo, o mecanismo de nucleação e formação das partículas, a modelagem matemática desse sistema reacional, e o monitoramento da reação por meio de sistemas de aquisição de dados em linha.

Para Hutchinson e Penlidis (2007), modelos são como reservatórios de conhecimento sobre um processo e auxiliam na predição de interações multivariáveis e não lineares que somente a experiência não permitiria prever. Além disso, os autores pontuam que modelos bem consolidados e validados direcionam os experimentos e até mesmo os substituem através da simulação, reduzindo os custos com experimentação. Modelos também podem ser utilizados em estudos de otimização, para simular condições experimentais de difícil operação e controle, e assim atuar na segurança do processo. Sendo assim, um modelo representativo para o processo de polimerização em dispersão sem estabilizantes é fundamental para sua síntese, aprimoramento e conhecimento, pois não há na literatura até o momento nenhum modelo para esse sistema.

O monitoramento de uma reação de polimerização tipicamente é feito através de amostragem, preparação da amostra e caracterização *off-line* das propriedades do polímero, sendo uma prática ainda comum, pois algumas das propriedades são difíceis de medir mesmo *off-line* (KIPARISSIDES, 1996; FONSECA; DUBÉ; PENLIDIS, 2009). Há carência de sensores que permitam medir em tempo real variáveis de processo e de qualidade importantes, tais como conversão, diâmetro das partículas, composição de copolímero, massas molares médias, fração de gel, entre outras. Alguns dos fatores que explicam a falta

de tecnologia de medição são que os sensores sofrem rapidamente incrustações pelos produtos da reação, os longos tempos de medição e porque o desenvolvimento de sensores requer conhecimentos multidisciplinares.

Uma tecnologia interessante para monitoramento *in-line* de processos de polimerização são os sensores baseados em fibras ópticas. Tais equipamentos consistem em um cabo de fibra óptica conectado a um sensor, tipicamente uma sonda associada a alguma técnica espectroscópica, como Raman, radiação infravermelho (IR), ultravioleta (UV), entre outras (FONSECA; DUBÉ; PENLIDIS, 2009). Algumas vantagens dessa configuração de sensor são a possibilidade de serem utilizados em ambientes com condições de elevada temperatura e expostos a agentes químicos agressivos. Além disso, são materiais leves, não destrutivos e não invasivos e permitem monitoramento e controle a distância.

No caso da polimerização por dispersão sem estabilizantes, nenhum estudo foi publicado até o momento envolvendo seu monitoramento em tempo real usando espectroscopia, em especial a formação das partículas nessa síntese, que possui nucleação homogênea das partículas, sendo uma área ainda pouco investigada.

A técnica de polimerização por dispersão pode ser acoplada com outras técnicas de polimerização, como a polimerização por precipitação, formando partículas com morfologia casca-núcleo e ocas, por exemplo (CHEN et al., 2016). Além disso, monômeros funcionalizáveis permitem adicionar novos grupos químicos na superfície da partícula. Por isso, polímeros se mostram uma alternativa interessante para aplicações em adsorção, já que suas propriedades podem ser facilmente personalizadas, permitindo o desenvolvimento de materiais com propriedades seletivas para determinadas substâncias e aplicadas no tratamento de água, por exemplo.

Um grande desafio da preservação dos recursos hídricos são os poluentes emergentes, que são substâncias lançadas no meio ambiente que não são monitoradas e regulamentadas para disposição adequada e seus efeitos sobre a saúde ainda estão sendo estudados. Os corantes sintéticos são uma classe de poluentes emergentes cuja indústria é muito diversificada, com aplicação têxtil, cosmética, farmacêutica, alimentícia e em tintas. De acordo com Bayomie et al. (2020), são produzidas 0,8 milhões de toneladas de corante por ano no mundo, e cerca de 10-15% são descartadas no meio ambiente. Além da ampla

utilização, os corantes sintéticos possuem alta estabilidade química, difícil degradação e sua presença no meio ambiente pode causar danos à vida aquática.

Desta forma, o estudo do tratamento de água utilizando materiais poliméricos como substrato de adsorção se mostra especialmente interessante para remoção de poluentes emergentes, que muitas vezes não são removidos completamente no processo comum de tratamento de água e exigem tratamentos personalizados e altamente seletivos. Para o estudo, selecionou-se como substância modelo para o estudo de adsorção o corante azul de metileno, que foi muito estudado pela literatura, é barato e de fácil manipulação.

1.1 Objetivos

Tendo em vista o que foi posicionado sobre o assunto, o objetivo desse trabalho é a Síntese, Monitoramento e Modelagem da formação de partículas poliméricas porosas ocas com casca reticulada para aplicação das partículas como adsorvente no tratamento de água. A síntese foi realizada em três etapas, a primeira foi a polimerização por dispersão sem estabilizantes para formar o núcleo da partícula, seguida da polimerização por precipitação com agente porogênico para a casca e, por fim, a remoção do núcleo para formação das partículas ocas. A metodologia foi escolhida pela facilidade da síntese dentro de um único reator, eliminando etapas de trocas e limpeza do reator, representando uma economia de tempo e de água.

A síntese foi realizada com base no trabalho de Chen et al. (2016). Esse trabalho apresenta uma série de particularidades na síntese das partículas, tais como, a copolimerização sem uso de estabilizantes para formar o núcleo da partícula; a casca constituída por polímero reticulado de alta resistência mecânica; a síntese utilizando apenas um reator batelada; as características da partícula que apresentam estrutura porosa hierárquica que permite adsorção de componentes de diferentes tamanhos; a funcionalização da superfície através da hidrólise dos grupos funcionais do anidrido; a regeneração e reuso das partículas.

Uma série de estudos foi proposta para realizar ordenadamente esse trabalho, apresentados a seguir:

1.2 Síntese das partículas

- Sintetizar as partículas porosas e ocas com a casca reticulada com base no trabalho de Chen et al. (2016), através da combinação de duas técnicas de polimerização para formação da casca e do núcleo e posterior remoção do núcleo;
- Caracterizar as amostras coletadas ao longo da reação por meio da gravimetria para determinação da conversão, da cromatografia gasosa para determinação do teor de monômero residual e do espalhamento dinâmico de luz para determinação do diâmetro;
- Estudo da influência da concentração de monômeros e da razão DVB/MAH na síntese da casca da partícula, na cinética da reação e no tamanho de partícula obtido;
- Determinação das áreas superficiais das partículas ocas via adsorção/dessorção de nitrogênio;
- Microscopia eletrônica de transmissão (MET) para caracterização da morfologia das partículas;
- Análise de termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial das amostras do núcleo (N), do núcleo com a casca (N-C) e apenas da casca (C).

1.3 Monitoramento da polimerização em dispersão sem estabilizantes

- Estudo da influência da temperatura, concentração de partículas e diâmetro no espectro NIR utilizando partículas de poliestireno de tamanho controlado;
- Modelos empíricos de predição de conversão e diâmetro utilizando o espectro completo e utilizando bandas selecionadas para reação de copolimerização em dispersão sem estabilizantes.

1.4 Modelagem fenomenológica da polimerização em dispersão sem estabilizantes

- Estudo da influência do solvente (IPA e IBA), temperatura da reação e concentração de monômeros na cinética da reação, composição do copolímero e tamanho de partícula na polimerização por dispersão sem estabilizantes entre ST e MAH;
- Modelo de nucleação e crescimento das partículas para reações com diferentes solventes na copolimerização por dispersão sem estabilizantes, para determinação da conversão, composição do copolímero e diâmetro das partículas ao longo do tempo;

- Ajuste dos parâmetros de nucleação do modelo e do efeito gel;
- Comparação do efeito de diferentes solventes na nucleação das partículas.

1.5 Adsorção de poluentes

- Funcionalização das partículas ocas;
- Análise da composição das amostras antes e depois da funcionalização, utilizando a técnica de espectroscopia UV-Vis por refletância difusa;
- Caracterização das partículas através de microscopia eletrônica, de varredura e transmissão, determinação do potencial zeta das partículas em diferentes pHs e determinação de sua área superficial;
- Aplicação das partículas para adsorção de azul de metileno (substância modelo), avaliação da cinética de adsorção e do equilíbrio de adsorção com os modelos empíricos de Langmuir e Freundlich.

1.6 Estrutura da tese

Esta tese foi dividida em seis capítulos, o primeiro capítulo foi uma breve introdução sobre a síntese de partículas poliméricas e a versatilidade das técnicas de polimerização para produção e personalização das partículas. A partir do Capítulo 2, os capítulos são apresentados na estrutura de um artigo científico, sendo divididos em introdução, metodologia, resultados e discussão, conclusões e referências bibliográficas. Cada capítulo pode ser lido individualmente, sem seguir necessariamente a ordem de apresentação escolhida na tese.

No Capítulo 2 é apresentada a síntese das partículas utilizadas nesse trabalho, que foram partículas ocas geradas pela combinação de duas técnicas de polimerização, a polimerização por dispersão sem estabilizantes para síntese do núcleo e a polimerização por dispersão para síntese da casca. A cinética das reações de polimerização foi acompanhada através de amostragem, buscando explorar tanto a cinética da formação do núcleo, quanto da casca. Algumas caracterizações foram apresentadas para complementar os resultados, como a microscopia de transmissão, a análise de porosidade das partículas e caracterização térmica do copolímero.

No Capítulo 3 é apresentado o monitoramento em linha da polimerização por dispersão sem estabilizantes entre o anidrido maleico e o estireno, utilizando a espectroscopia no infravermelho próximo (NIR). Os modelos foram construídos utilizando a técnica de PLS e os dados validados experimentalmente.

No Capítulo 4 é proposto um modelo matemático para a polimerização por dispersão sem estabilizantes entre o anidrido maleico e o estireno, incluindo tanto a nucleação quanto o crescimento das partículas. O modelo foi construído utilizando balanços populacionais, de massa e considerando o equilíbrio de fases entre a fase contínua e a polimérica. Neste capítulo também é explorada a influência do solvente, da concentração de monômeros e da temperatura no diâmetro das partículas e discutida a estabilidade do sistema particulado.

Por fim no Capítulo 5 é apresentada a aplicação das partículas como material adsorvente para remoção do corante azul de metileno de um efluente sintético. Foram aplicados os modelos de cinética e de equilíbrio para a adsorção e o material foi comparado com demais adsorventes para o azul de metileno.

No Capítulo 6 são sumarizadas as principais contribuições e conclusões deste trabalho e são apresentadas sugestões e recomendações para trabalhos futuros.

A tese conta com dois apêndices, o Apêndice A1 detalha algumas das técnicas de caracterização utilizadas no trabalho. O Apêndice A2 apresenta as constantes cinéticas utilizadas no modelo e as análises de sensibilidade do modelo.

Referências

- AIZPURUA, I.; AMALVY, J. I.; DE LA CAL, J. C.; BARANDIARAN, M. J. High solids content miniemulsion polymerization of vinyl acetate in a continuous stirred tank reactor. **Polymer**, v. 42, n. 4, p. 1417-1427, 2001.
- BARRETT, K. E. J. Dispersion polymerisation in organic media. **Polymer International**, v. 5, n. 4, p. 259-271, 1973.
- BAYOMIE, O. S.; KANDEEL, H.; SHOEIB, T.; YANG, H.; YOUSSEF, N.; EL-SAYED, M. M. Novel approach for effective removal of methylene blue dye from water using fava bean peel waste. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p.1-10, 2020.
- CHEN, T.; COLVER, P. J.; BON, S. A. F. Organic-Inorganic Hybrid Hollow Spheres Prepared from TiO₂-Stabilized Pickering Emulsion Polymerization. **Advanced Materials**, v. 19, n. 17, p. 2286-2289, 2007

CHEN, D.; WANG, L.; MA, Y.; YANG, W. Super-adsorbent material based on functional polymer particles with a multilevel porous structure. **NPG Asia Materials**, v. 8, n. 8, p. e301-e301, 2016.

DENG, J.; YU, Y.; DUN, S.; YANG, W. Hollow Polymer Particles with Nanoscale Pores and Reactive Groups on Their Rigid Shells: Preparation and Application as Nanoreactors. **J. Phys. Chem. B**, v. 114, n. 8, p. 2593–2601, 2010.

FONSECA, G. E.; DUBÉ, M. A.; PENLIDIS, A. A Critical Overview of Sensors for Monitoring Polymerizations. **Macromol. React. Eng.**, v. 3, n.7, p. 327–373, 2009.

GUIMARÃES, T. R.; DE CAMARGO CHAPARRO, T.; D'AGOSTO, F.; LANSALOT, M.; Dos SANTOS, A. M.; BOURGEAT-LAMI, E. Synthesis of multi-hollow clay-armored latexes by surfactant-free emulsion polymerization of styrene mediated by poly (ethylene oxide)-based macroRAFT/Laponite complexes. **Polymer Chemistry**, v. 5, n. 22, p. 6611-6622, 2014.

GOKMEN, M. T.; DU PREZ, F. E. Porous polymer particles—A comprehensive guide to synthesis, characterization, functionalization and applications. **Progress in Polymer Science**, v. 37, n. 3, p. 365– 405, 2012.

GUO, X.; MA, Y.; CHEN, D.; PENG, W.; YANG, W. Preparation of Styrene–Maleic Anhydride Random Copolymer by Stabilizer-Free Dispersion Polymerization. **Journal of Macromolecular Science, Part A**, v. 49, n. 12, p. 1061-1069, 2012.

HAMIELEC, A. E.; TOBITA, H. Polymerization Processes. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, v. A21, p. 305-428, 1992

HU, Y.; GE, J.; GOEBL, J.; YIN, Y. Advanced Polymer Nanoparticles with Nonspherical Morphologies. In: **Advanced polymer nanoparticles: synthesis and structure modification**. CRC Press, 2007. Cap. 3, p. 61-96.

HUTCHINSON, R. A.; PENLIDIS, A. Free-Radical Polymerization:Homogeneous Systems. In: ASUA, J. M. **Polymer Reaction Engineering**. 1ª Edição. ed. [S.l.]: Blackwell Publishing Ltd, 2007. Cap. 3, p. 118-178.

KIPARISSIDES, C. Polymerization reactor modeling: a review of recent developments and future directions. **Chemical Engineering Science**, v. 51, n. 10, p. 1637-1659, 1996.

LIANG, P.; MENG, Z.; JIANG, Z.; NIE, J.; HE, Y. Investigation of stabilizer-free dispersion polymerization process of styrene and maleic anhydride copolymer microspheres. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 48, n. 24, p. 5652-5658, 2010

SCHNEIDER, M.; GRAILLAT, C.; GUYOT, A.; McKenna, T. F. High solids content emulsions. III. Synthesis of concentrated latices by classic emulsion polymerization. **Journal of applied polymer science**, v. 84, n. 10, p. 1916-1934, 2002.

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

SEO, M.; NIE, Z.; XU, S.; MOK, M.; LEWIS, P. C.; GRAHAM, R.; KUMACHEVA, E. Continuous microfluidic reactors for polymer particles. **Langmuir**, v. 21, n. 25, p. 11614-11622, 2005.

SHEN, S.; SUDOL, E. D.; EL-AASSER, M. S. Dispersion polymerization of methyl methacrylate: mechanism of particle formation. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 32, n. 6, p. 1087-1100, 1994

SILVA, R. D.; CHAPARRO, T. D. C.; MONTEIRO, I. S.; DUGAS, P. Y.; D'AGOSTO, F.; LANSALOT; BOURGEAT-LAMI, E. Tailoring the Morphology of Polymer/Montmorillonite Hybrid Latexes by Surfactant-Free Emulsion Polymerization Mediated by Amphiphatic MacroRAFT Agents. **Macromolecules**, v. 52, n. 13, p. 4979-4988, 2019.

SLOMKOWSKI, S.; ALEMÁN, J. V.; GILBERT, R. G.; HESS, M.; HORIE, K.; JONES, R. G.; ... STEPTO, R. F. Terminology of polymers and polymerization processes in dispersed systems (IUPAC Recommendations 2011). **Pure and Applied Chemistry**, v. 83, n. 12, p. 2229-2259, 2011.

WANG, Z., QIU, T.; GUO, L.; YE, J.; HE, L.; LI, X. The synthesis of molecular recognition polymer particles via miniemulsion polymerization. **Reactive and Functional Polymers**, v. 126, p. 1-8, 2018.

XING, C. M.; YANG, W. T. A Novel, Facile Method for the Preparation of Uniform, Reactive Maleic Anhydride/Vinyl Acetate Copolymer Micro- and Nanospheres. **Macromol. Rapid Commun.**, v. 25, n. 17, p. 1568–1574, 2004.

XING, C. M.; YANG, W. T. Stabilizer-free dispersion copolymerization of maleic anhydride and vinyl acetate. I. Effects of principal factors on microspheres. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 43, n. 17, p. 3760-3770, 2005.

XING, C. M.; YU, Y.; YANG, W. T. Stabilizer-Free Dispersion Copolymerization of Maleic Anhydride and Vinyl Acetate. II. Polymerization Features. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 207, n. 6, p. 621-626, 2006.

Zhu, S.; Hamielec, A. Polymerization Kinetic Modeling and Macromolecular Reaction Engineering. In: MATYJASZEWSKI, K.; MÖLLER, M. **Polymer Science: A Comprehensive Reference**. Elsevier, 2012. Cap. 4.32, p. 779-831.

2 SÍNTESE

Resumo

As propriedades das partículas geradas em reações de polimerização estão intimamente associadas à formulação de sua síntese. Desta forma, a síntese de partículas poliméricas porosas e ocas foi estudada sob o ponto de vista cinético, associando as propriedades finais das partículas à formulação da reação que as originou. As partículas foram geradas em etapas, primeiro a formação do núcleo, casca e, por fim, a remoção do núcleo. Na Etapa 1, o núcleo foi sintetizado por copolimerização por dispersão entre anidrido maleico (MAH) e estireno (ST). Na Etapa 2 o invólucro foi formado por precipitação, com os agentes reticulante (divinilbenzeno, DVB) e porogênico (n-heptano). O conjunto experimental utilizado buscou estudar tanto a formação do núcleo quanto da casca, com experimentos com índice (N) para o núcleo e (C) para a casca. Foram estudadas duas formulações para o núcleo, chamadas de N9 e N13, com diferentes concentrações iniciais de monômeros ST e MAH, na proporção molar MAH:ST de 2:1, sendo que N9 possui concentração inicial de $0,75 \text{ mol.L}^{-1}$ e N13 de $1,50 \text{ mol.L}^{-1}$. Para cada formulação de núcleo, foram testadas duas formulações para a casca, totalizando os quatro experimentos N9-C1 e N9-C2 e N13-C1 e N13-C2. Por exemplo, o experimento N9-C1 foi feito com a formulação do núcleo N9 e a formulação da casca C1 os ensaios com índice C2 possuem maior teor de DVB (50% maior que C1). Os resultados mostram que a reação do núcleo (Etapa 1) tanto para N9 quanto para N13 tiveram conversão final de 67%, conforme o esperado para a tendência de copolimerização alternada entre ST e MAH. A reação foi mais rápida em N13 por conta da maior concentração inicial de monômeros. A reação na Etapa 2 foi mais lenta que na Etapa 1 e não houve conversão completa dos monômeros. Com relação aos diâmetros finais das partículas, os núcleos de N13 foram ligeiramente maiores que de N9, porém o valor não foi significativo frente ao erro experimental. Isso mostra que a concentração inicial de monômeros, apesar de ter dobrado, teve pouco efeito no diâmetro da partícula, na faixa estudada. A técnica de espalhamento dinâmico de luz (DLS) não permitiu detectar variações no diâmetro das partículas durante a formação da casca, sendo a análise de microscopia eletrônica de transmissão (MET) determinante para observar a formação das partículas casca e núcleo e da efetividade da etapa de remoção do núcleo. Tanto a técnica de DLS quanto MET detectaram a presença de duas populações de partículas, uma de tamanho

maior e outra de tamanho menor formadas na Etapa 1, indicando que a síntese sem agitação e sem estabilizantes pode levar a uma segunda nucleação de partículas. A análise de adsorção/dessorção de nitrogênio mostrou que as partículas possuem área superficial dependentes da formulação da reação, com poros de tamanho na faixa de micro e mesoporos. As formulações com maior teor de DVB (C2, poros na ordem de 4-5 nm) geraram poros menores que (C1, poros na ordem de 3 nm), provavelmente pela maior densidade da rede polimérica. A termogravimetria mostrou que o núcleo apresentou uma menor estabilidade térmica quando comparado ao poliestireno, sugerindo que a presença de grupos anidrido pode ser responsável pela ocorrência da degradação em menores temperaturas. O mesmo é observado para o material da casca, quando comparado ao polidivinilbenzeno. A calorimetria diferencial mostrou que o material da casca possui elevada temperatura de transição vítrea, cerca de 212-213 °C. A análise do material núcleo-casca apresenta apenas uma transição vítrea, sugerindo que o invólucro reticulado protege o núcleo de ter a transição vítrea. A técnica de polimerização permitiu a síntese de um material poroso, com resistência térmica e química e de fácil manuseio, já que está sob a forma de um pó branco.

2.1 Introdução

A síntese de partículas poliméricas porosas ocas com casca reticulada foi realizada em três etapas, a primeira foi a polimerização por dispersão sem estabilizantes para formar o núcleo da partícula, seguida da polimerização por precipitação com agente porogênico para a casca e, por fim, a remoção do núcleo para formação das partículas ocas. A escolha dessa metodologia se baseou na facilidade de realizar a síntese em apenas um reator (*one-pot*), reduzindo etapas no processo, economizando tempo e etapas de limpeza do reator.

Por isso foram revisadas as técnicas de polimerização por dispersão sem estabilizantes, a polimerização por precipitação e, por fim, alguns aspectos sobre a copolimerização entre os monômeros envolvidos na síntese do núcleo (anidrido maleico, MAH e estireno, ST) e da casca (MAH e divinilbenzeno, DVB). Destaca-se a importância desse estudo, uma vez que que tanto a polimerização em dispersão (com e sem estabilizantes), quanto a polimerização por precipitação são assuntos relativamente pouco estudados quando comparados às polimerizações por emulsão.

2.2 Polimerização em dispersão com e sem estabilizantes

A polimerização em dispersão surgiu com o objetivo de ser uma técnica análoga à emulsão para preparar dispersões poliméricas diretamente em meios orgânicos (BARRETT, 1973). Esse método de polimerização parte inicialmente de um meio homogêneo, contendo monômeros, iniciador, solvente e um estabilizante. O solvente deve ser capaz de solubilizar os monômeros e o estabilizante, já o polímero deve ser insolúvel no meio. Desta forma, conforme a reação ocorre, são formadas partículas poliméricas dispersas no meio, daí o nome, polimerização em dispersão. Uma de suas principais características é a distribuição de tamanhos de partículas obtida, tipicamente monodispersa e com tamanhos variando de 0,1 - 10 μm (SUDOL, 1997).

Hamielec e Tobita (1992) classificam essa técnica como um caso especial da polimerização por precipitação. A polimerização por precipitação também parte de um sistema inicialmente homogêneo, havendo precipitação e coagulação do polímero formado. O diferencial da polimerização em dispersão é que ela ocorre em meios não aquosos, sem a coagulação completa das partículas e permite o controle da sua distribuição de tamanhos (HAMIELEC; TOBITA, 1992).

O agente estabilizante é um composto polimérico solúvel no meio reacional. O que determina a coagulação ou estabilização do sistema é o equilíbrio entre as forças intermoleculares de repulsão e atração entre as partículas. Existem dois tipos de mecanismos de estabilização de dispersões, o eletrostático que se dá pela adição de surfactantes, os quais auxiliam na formação de uma barreira de cargas ao redor da partícula, aumentando a repulsão entre as mesmas; e o estérico, que se dá pela adição de moléculas livres de carga que se dispõem espacialmente ao redor da partícula sob a forma de uma camada fina e móvel e dificultam a aproximação entre elas (Figura 2.1). Qualitativamente, o mecanismo envolvido na estabilização estérica pode ser descrito em termos do aumento da concentração das moléculas de estabilizante que ocorre quando duas partículas se aproximam espacialmente. Esse gradiente de concentração faz com que as moléculas do solvente se difundam para essas regiões, reduzindo o contato entre as partículas.

Figura 2.1: Representação da estabilização estérica das partículas.

Fonte: Barrett (1973).

No caso da polimerização em dispersão, como o meio contínuo é constituído por um solvente orgânico, o mecanismo de estabilização utilizado é do tipo estérico. Dentre as moléculas de estabilizantes que podem ser utilizadas têm-se os copolímeros em bloco e enxertados (*grafts*). Na Tabela 2.1 são apresentados esses copolímeros e sua respectiva estrutura, tais moléculas contêm uma parte solúvel e outra insolúvel no meio contínuo.

Tabela 2.1: Tipos de copolímero e estrutura de suas cadeias.

Copolímero	Estrutura
Bloco	AAAAABBBBBBBBBAAAAAAAABBBBAA
Enxertado (<i>graft</i>)	AAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAA B B B B B B B B B

Conforme Barrett (1973) pontua, os homopolímeros e copolímeros randômicos, por serem solúveis na fase orgânica, podem ser utilizados como estabilizantes, porém são fracamente adsorvidos na superfície das partículas, podendo ser removidos durante o choque entre elas. Com isso, os copolímeros em bloco e enxertados são mais eficientes como agentes protetores contra a agregação. A Figura 2.2 representa a adsorção de moléculas de copolímero em bloco, multi-bloco e enxertados na superfície de partículas em crescimento. A eficiência da estabilização é função da taxa de adsorção e do número de cadeias poliméricas por unidade de área superficial, os quais, por sua vez, são função do meio reacional e da natureza da interação na superfície (SUDOL, 1997).

Figura 2.2: Adsorção de copolímeros di-bloco, multi-bloco e enxertados, respectivamente, na superfície das partículas.

Fonte: Hamielec e Tobita (1992).

Alguns exemplos de estabilizantes utilizados na polimerização por dispersão são hidroxipropilcelulose (HPC), poli(ácido acrílico) (PAA) e poli(vinilpirrolidona) (PVP). Tais estabilizantes atuam diretamente na estabilização das partículas através de adsorção física sobre sua superfície; e como precursores da formação de copolímeros enxertados. Neste último caso, o estabilizante é formado *in situ* ocorrendo a reação de transferência de cadeia entre o precursor e os radicais livres do meio durante a reação de polimerização, fazendo com que o copolímero fique ancorado na superfície da partícula de maneira mais estável que a adsorção física.

Shen; Sudol e El-Aasser (1994) fizeram uma investigação para avaliar a presença tanto da adsorção física do agente estabilizante quando da formação do copolímero enxertado, ancorado na superfície da partícula. Nos testes realizados, os autores detectaram experimentalmente a ocorrência do homopolímero precursor adsorvido fisicamente na superfície das partículas, através da quantificação de PVP presente no sobrenadante coletado após uma série de lavagens das partículas. E observaram a formação de copolímero enxertado, através da identificação dos picos do estabilizante nos espectros de infravermelho das partículas, mostrando que ambos os fenômenos podem ocorrer concomitantemente.

Em uma nova abordagem experimental, Xing e Yang (2004) sintetizaram micro e nanopartículas via polimerização em dispersão sem utilizar estabilizantes estéricos e sem

adicionar precursores para estabilização. Adicionando apenas os monômeros, iniciador e solvente, os autores desenvolveram um novo método de obtenção de partículas com características muito semelhantes à polimerização por dispersão tradicional (a qual utiliza estabilizantes) e a nomearam de polimerização por dispersão sem estabilizantes.

As principais similaridades da polimerização em dispersão tradicional e a sem estabilizantes são a obtenção de partículas monodispersas em uma única etapa reacional e a faixa de tamanhos obtida. As diferenças são a ausência de estabilizantes na formulação inicial, os tipos de monômeros e solventes utilizados e a ausência de agitação no caso da dispersão sem agentes de proteção contra agregação. No Quadro 2.1 são apresentadas as formulações típicas da síntese de partículas via dispersão tradicional e dispersão sem estabilizantes utilizadas na literatura.

O mecanismo da polimerização por dispersão tradicional é via radicais livres, com as etapas de decomposição do iniciador, iniciação, propagação dos radicais, transferências de cadeia e terminação. Inicialmente, com todos os reagentes solúveis no meio, a reação procede com seu principal *locus* na fase contínua, tal como uma polimerização em solução. Conforme os radicais propagam, as cadeias se tornam cada vez menos solúveis no solvente até um determinado tamanho crítico, *J_{crit}*, a partir do qual ocorre precipitação dos radicais (nucleação homogênea), formando os precursores das partículas poliméricas, também chamados de partículas primárias, ou núcleos instáveis. Tais precursores adsorvem o agente protetor contra a coagulação, porém a agregação entre eles só acaba quando há agente estabilizante disponível para formar um sistema de partículas estável (PAINE, 1990; SHEN; SUDOL; EL-AASSER, 1994).

Quadro 2.1: Monômeros, estabilizantes e solventes utilizados na literatura para síntese de partículas via dispersão e dispersão sem estabilizantes.

Técnica	Monômeros	Estabilizante	Solvente	Autor
Dispersão tradicional	Estireno (ST) e metacrilato de n-butila	PAA	Água e etanol	Ober e Lok (1987)
Dispersão tradicional	Estireno (ST)	PVP	Etanol	Lu; El-Aasser e Vanderhoff (1988)
Dispersão tradicional	Metacrilato de metila (MMA)	PVP	Metanol	Shen; Sudol e El-Aasser (1994)
Dispersão tradicional	Estireno (ST) e acrilato de butila (BAcr)	PVP	Água e etanol	Sáenz e Asua (1995)
Dispersão tradicional	Metacrilato de metila (MMA)	PAA PVP	Água e metanol	Cao et al. (2000)
Dispersão sem estabilizantes	Anidrido maleico (MAH) e acetato de vinila (VAc)	-	Acetato n-butila Acetato de isobutila Acetato de n-pentila	Xing e Yang (2004); Xing e Yang (2005); Deng et al. (2010)
Dispersão sem estabilizantes	Anidrido maleico (MAH) e estireno (ST)	-	n-Butanoato de etila Tolueno Acetato de isopentila	Liang et al. (2010); Guo et al. (2012); Chen et al. (2016)

Já para a polimerização em dispersão sem estabilizantes, alguns autores sugerem que o agente de estabilização é formado durante a reação e atua na estabilização dos núcleos precursores das partículas, ou seja, seriam os oligorradicais solúveis no meio. Na Figura 2.3 é apresentada a ilustração do mecanismo sugerido para a polimerização em dispersão sem estabilizantes, considerando o agente protetor contra coagulação formado *in situ* (XING; YANG, 2005; LIANG et al., 2010; GUO et al., 2012). Considera-se que a nucleação ocorre num curto período, concluindo-se com cerca de 1% de conversão (LU; EL-AASSER; VANDERHOFF, 1988), e que após essa etapa as partículas apenas crescem. A monodispersidade do sistema

está diretamente relacionada com a rápida nucleação e ausência de coagulação ou nucleações posteriores à etapa de nucleação (SÁENZ; ASUA, 1998).

Figura 2.3: Mecanismo de formação das partículas na polimerização em dispersão sem estabilizantes. No início o meio é homogêneo, composto por monômeros, iniciador e solvente (1); em seguida há a formação de oligorradicais solúveis no meio (2); depois, a precipitação e aglomeração dos oligorradicais formando os núcleos precursores das partículas (3), que por fim são estabilizadas por agentes de estabilização formados *in situ* (4).

Shen; Sudol e El-Aasser (1994) realizaram medidas do diâmetro dos núcleos, agregados e partículas durante a polimerização em dispersão (tradicional, com estabilizantes) utilizando a técnica do espalhamento dinâmico de luz. Os resultados são apresentados na Figura 2.4, na qual os autores observaram que em cerca de 2 minutos as espécies crescem de 20 para 200 nm, corroborando a hipótese de alta instabilidade e agregação no sistema. Além disso, no início, nenhum núcleo ou partícula foi detectado no meio reacional, mostrando que inicialmente a polimerização em dispersão cursa como uma polimerização em solução, com o monômero, iniciador, solvente, estabilizante e polímero solúveis no meio.

Figura 2.4: Evolução do diâmetro (nm) dos núcleos, agregados e partículas durante a polimerização em dispersão de metacrilato de metila (triplicata) ao longo do tempo (min).

Fonte: Shen; Sudol e El-Aasser (1994).

Com a formação da fase dispersa, os radicais formados na fase contínua passam a ser capturados pelas partículas e os monômeros e iniciador se distribuem segundo um equilíbrio entre a fase contínua e a polimérica, fazendo com que o principal *locus* de polimerização passe a ser a fase dispersa. Lu; El-Aasser e Vanderhoff (1988) fizeram um paralelo entre a distribuição dos monômeros entre as fases na emulsão e na dispersão. Na primeira, a concentração dos monômeros nas partículas está em equilíbrio com a concentração de monômero na fase contínua e fica constante durante a fase de crescimento das partículas devido a presença das gotas, as quais funcionam como reservatórios de monômero. Já na polimerização em dispersão, seja com ou sem estabilizantes, a todo instante estabelece-se um novo equilíbrio entre as concentrações de monômeros entre as fases, fazendo com que a concentração de monômero sempre varie ao longo do tempo dentro das partículas e na fase contínua.

Cada partícula se comporta como um núcleo de polimerização, havendo a presença de limitações difusionais inerentes a esse processo, tais como o efeito gel. Este último é caracterizado pela auto-aceleração da reação devido ao aumento da viscosidade dentro das partículas com o aumento da conversão, dificultando a terminação entre os radicais e assim, favorecendo a propagação. Na Figura 2.5 pode-se observar o perfil de conversão para a polimerização feita em solução e em dispersão de Barrett e Thomas (1969) *apud* Barrett (1973) nas mesmas condições de temperatura e concentração. Verifica-se a rápida

nucleação e o efeito de auto-aceleração no caso da dispersão, causada pelo efeito gel, predominante dentro das partículas.

Figura 2.5: Conversão da polimerização de metacrilato de metila (50%) a 80°C feita em solução (---, benzeno) e em dispersão (-) 50% MMA, 0,1 % AIBN, n-dodecano com 2,5% dispersante.

Fonte: Barrett e Thomas (1969) *apud* Barrett (1973).

Tanto na polimerização em dispersão com e sem estabilizantes, a literatura mostra que parâmetros experimentais como a temperatura, concentração de estabilizantes e concentração de monômeros, afetam a taxa da reação, a massa molar do polímero e o diâmetro das partículas.

Sáenz e Asua (1998) mostraram que a taxa inicial da reação independe da concentração de estabilizante, pois no começo a polimerização ocorre majoritariamente na fase contínua e é influenciada por parâmetros experimentais tais como temperatura, concentração de monômeros e de iniciador. Após o período de formação das partículas, o que se observa é que as taxas de reação são maiores quanto maior a concentração de estabilizante, pois quanto mais estabilizante disponível, maior área interfacial poderá ser estabilizada e consequentemente, maior número de partículas será formado e maiores taxas de reação obtidas.

Shen; Sudol e El-Aasser (1994) observaram que conforme se aumentava o teor de estabilizante na formulação, havia um aumento da viscosidade relativa do meio e diminuição dos diâmetros. Os autores justificaram os menores diâmetros obtidos pelo aumento da taxa de adsorção de estabilizante nas partículas.

Pelos dados da taxa de reação de Sáenz e Asua (1998) é possível observar que o efeito gel ocorre e os resultados mostram que, após o período de nucleação, há um grande aumento nas massas molares, como decorrência da auto-aceleração dentro das partículas. A polidispersidade das massas molares também aumenta, pois a polimerização passa a ocorrer tanto na fase contínua como na fase dispersa.

Xing; Yu e Yang (2006) realizaram experimentos variando a temperatura da reação, concentração total inicial de monômeros e de iniciador e observaram que, além desses três fatores afetarem as taxas da reação, eles afetam também o final do período de nucleação, o qual pode se encerrar em conversões ao redor de 10% em alguns casos.

Sáenz e Asua (1998) mostraram que o aumento da temperatura aumenta os diâmetros das partículas e a polidispersidade dos tamanhos de partículas permanece praticamente inalterada. Alguns dos motivos levantados pelos autores são que o aumento da temperatura eleva a taxa de geração de radicais, a solubilidade dos oligômeros e do estabilizante, mas reduz o tamanho das cadeias e a taxa de formação dos núcleos precursores das partículas. Desta forma, menos núcleos são formados e assim tem-se um menor número de partículas ao final da nucleação, gerando diâmetros maiores e massas molares menores.

Sáenz e Asua (1998) relacionaram a concentração de iniciador com o tamanho das partículas e observaram que maiores teores de iniciador resultavam em maiores diâmetros para o caso estudado. A possível explicação por esse resultado é semelhante à dada para o aumento de temperatura, maiores teores de iniciador causam aumento na geração de radicais livres, redução no tamanho das cadeias e na taxa de formação dos núcleos precursores das partículas, levando a menos partículas nucleadas e maiores diâmetros, a Tabela 2.2 reproduz esses resultados.

Tabela 2.2: Efeito do aumento do teor de iniciador AIBN nos diâmetros e PDI finais das partículas.

Ensaio	[AIBN]*	X (conversão)	Diâmetro [µm]	PDI
S2bis	0,5	0,92	1,6	1,01
S11	1,0	1,00	2,1	1,003
S1bis	2,0	0,98	2,6	1,005

*Iniciador % baseada na massa total de monômeros.

[ST]/[BAcr] = 80/20; T = 65°C; 24 h de reação.

Fonte: Sáenz e Asua (1998).

Xing e Yang (2005) e Liang et al. (2010) mostraram que a concentração total de monômeros também afeta o diâmetro das partículas. Dependendo dos teores de monômero utilizados e de sua proporção, a solubilidade das cadeias poliméricas no meio é alterada, o que pode retardar a precipitação das cadeias, gerando menor número de partículas nucleadas e maiores diâmetros finais. Efeito semelhante ocorre com a escolha do solvente para a reação, quanto maior a solubilidade do meio para o polímero, maiores são os diâmetros obtidos (SÁENZ; ASUA, 1998; SUDOL, 1997).

Sáenz e Asua (1998) estudaram os efeitos da conversão, da solubilidade do meio e do teor de estabilizante na massa molar do polímero. Como decorrência da formação de partículas e do efeito gel dentro delas, as massas molares aumentam ao longo da conversão, assim como o índice de polidispersidade. Com relação à solubilidade do meio, composto por etanol e água, quanto maior a fração de etanol na mistura, menores as massas molares e a polidispersidade. Esse fato se deve à maior solubilidade dos oligorradicais no meio, fazendo com que a polimerização em solução não seja desprezível. Quanto ao teor do estabilizante, quanto mais estabilizante, maiores foram as massas molares obtidas, pois menores diâmetros foram obtidos e mais radicais puderam ser capturados pelas partículas, fazendo com que a polimerização ocorresse em sua maioria na fase polimérica.

Xing e Yang (2005) sintetizaram micro e nanopartículas de MAH e VAc em diferentes meios e na ausência de estabilizantes e notaram a influência do meio no tamanho e estabilidade das partículas. Solventes da classe ésteres de alquila, tais como acetato de n-butila, acetato de isobutila, acetato de n-pentila foram capazes de formar um sistema estável, com diferentes tamanhos de partículas, já solventes como tolueno, clorofórmio e xileno levaram a coagulação completa do sistema. Liang et al. (2010) sintetizaram partículas de MAH e ST

usando como solvente o tolueno, Chen et al. (2016) também, porém utilizando o solvente acetato de isopentila. No Quadro 2.2 são apresentadas as estruturas dessas moléculas.

A partir do surgimento da técnica de polimerização em dispersão sem utilizar estabilizantes, muito se aplicou a técnica para outros pares de monômeros e foram realizados estudos de influência de temperatura, solvente e concentração total de monômeros, como Xing e Yang (2005), Xing; Yu e Yang (2006) e Liang et al. (2010). No entanto, nenhum dos autores de fato comprovou a presença do agente de estabilização na superfície das partículas ou sua natureza química.

Quadro 2.2: Estruturas das moléculas de monômeros e solventes utilizados na polimerização em dispersão sem estabilizantes.

Monômeros		Solvente

Estireno	Anidrido maleico	Tolueno

Vinil acetato	Anidrido maleico	Acetato de n-butila

Estireno	Anidrido maleico	Acetato de isopentila

2.3 Polimerização por precipitação

A polimerização por precipitação é processo de polimerização no qual inicialmente os reagentes formam um meio homogêneo e conforme a reação prossegue o polímero precipita (HAMIELEC; TOBITA, 1992). A precipitação do polímero pode ocorrer quando o mesmo não é solúvel em seu monômero, como no caso do poli(cloreto de vinila) (PVC).

Outro sistema de polimerização em precipitação é o caso polímero-monômero-precipitante, no qual se emprega um solvente miscível para o monômero, mas não para o polímero. Um caso especial da polimerização por precipitação ocorre quando o polímero precipita sob a forma de partículas uniformes de tamanho entre 0,01-10 μm (HAMIELEC; TOBITA, 1992).

A polimerização por precipitação pode ser classificada em entálpica ou entrópica. Na primeira, o polímero precipita por conta da relação desfavorável entre polímero e solvente, e ao final formam-se partículas grandes e polidispersas (DOWNEY et al., 1999). Na precipitação entrópica, ocorre a presença de um solvente para o polímero e de um agente de *crosslinking*, que seria um monômero reticulante. Para bons solventes para o polímero, a precipitação forma polímeros gel (insolúveis) macro e microscópicos, e depende fortemente da concentração inicial de monômeros. Já no caso de solventes pouco compatíveis com o polímero, a polimerização produz micropartículas que podem apresentar alta polidispersidade pela falta de agentes de estabilização (DOWNEY et al., 1999).

Utilizando baixas concentrações de monômeros, Li e Stover (1993) sintetizaram micropartículas monodispersas de polidivinilbenzeno utilizando o solvente acrilonitrila, via polimerização por precipitação sem adicionar estabilizantes. Nesse caso, o mecanismo proposto para a estabilização é a formação do polímero reticulado, que impede que o polímero e o solvente se misturem livremente (DOWNEY et al., 1999), fazendo com que a cadeia precipite e se forme uma partícula com alto teor de reticulação. Esse mecanismo é diferente da polimerização por dispersão, onde as cadeias precipitam ao atingir um tamanho crítico e se tornarem insolúveis no solvente. As baixas concentrações de monômero auxiliam na estabilidade do sistema, minimizando o choque entre as partículas na fase contínua (LI; STOVER, 1993).

O mecanismo proposto por Li e Stover (1993) é que o meio começa homogêneo, e a polimerização começa em solução. Na presença do agente reticulante, os oligômeros começam a formar os pontos de ligação cruzada, e na ausência de estabilizantes, os oligômeros se agregam, formando precursores de partículas capazes de inchar com monômero e iniciador. O crescimento das partículas se dá majoritariamente pela captura de outros agregados na superfície da partícula, originados pelos radicais que se precipitam no meio, e em menor quantidade, pela polimerização do monômero que incha a partícula (LI; STOVER, 1993).

Como as partículas formadas na polimerização por precipitação possuem alto teor de reticulação, esse material não consegue ficar inchado com monômeros de maneira significativa. Dessa forma, a polimerização por precipitação não ocorre estritamente pelo consumo de monômero dentro das partículas, mas principalmente pela captura de oligorradicais do meio (LI; STÖVER, 2000).

A técnica de polimerização por precipitação pode ser utilizada para síntese de partículas poliméricas núcleo-casca, através da combinação de duas etapas de polimerização, uma para a síntese do núcleo, e a seguinte para a síntese da casca (DOWNEY et al., 1999; LI; STÖVER, 2000; LI; MÖHWALD; SHCHUKIN, 2013; CHEN et al., 2016). O mecanismo de formação da casca depende da natureza do polímero do núcleo. Quando o núcleo não é composto de polímero reticulado, é necessário que o polímero do núcleo seja inchado pelos monômeros que formarão a casca e que haja compatibilidade entre os monômeros da casca e do núcleo (LI; MÖHWALD; SHCHUKIN, 2013). Quando o núcleo é composto por polímero reticulado, o polímero do núcleo não é capaz de inchar e dar seguimento à polimerização para formação da casca. Nesse caso, as duplas ligações pendentes no núcleo permitem a formação da casca pela captura de radicais monoméricos e oligômeros no meio (DOWNEY et al., 1999; LI; STÖVER, 2000; LI; MÖHWALD; SHCHUKIN, 2013). Caso não haja compatibilidade entre os monômeros, haverá formação de uma segunda população de partículas.

A polimerização por precipitação também possibilita a obtenção de material polimérico poroso de tamanho uniforme de poros e sem resíduos na superfície, pela ausência de estabilizantes. A formação dos poros se dá pela adição de agentes porogênicos. Li e Stöver (1998) compararam o tamanho e distribuição de poros gerados pela polimerização em suspensão e por precipitação e observaram que a precipitação formou uma estrutura porosa de tamanho mais estreita que a suspensão. Na suspensão, as altas cargas de monômero fazem com que as microesferas formadas pela precipitação do polímero se sobreponham, formando uma macroestrutura porosa intersticial, com ampla distribuição de tamanhos. Já na precipitação, pela alta diluição do meio, a formação de poros se dá pelo aprisionamento do agente porogênico dentro da estrutura reticulada da cadeia polimérica, e a separação de fase do agente porogênico e do polímero depende da afinidade entre ambos (LI; STÖVER, 1998). Desta forma, a polimerização por precipitação aplicada na síntese de partículas

porosas permite a personalização dos tamanhos dos poros, através da seleção dos agentes porogênicos.

Destaca-se que a polimerização por precipitação, bem como a polimerização por dispersão são áreas da ciência de polímeros com carência de estudos, quando comparadas ao estudo de emulsões. Sendo assim, reforça-se a necessidade de pesquisas nesse tema.

2.4 Partículas porosas

As partículas porosas podem ser classificadas em macro, meso e microporosas de acordo com o tamanho dos poros. Poros maiores que 50 nm são do tipo macroporo, entre 50 e 2 nm são do tipo mesoporo e menores que 2 nm são do tipo microporo. Existe uma diversidade de aplicações para partículas porosas, em especial, as partículas poliméricas. Esse fato se deve a versatilidade que essas partículas têm em sua síntese, a elevada área superficial, a estrutura de poros que pode ser moldada, além de possibilidade de funcionalização (GAO; LI; REN, 2019).

Dentre as aplicações, podem ser citadas captura de CO₂ (HUANG, 2018), armazenamento de gases como o hidrogênio (GERMAIN; FRÉCHET; SVEC, 2009), recheio de colunas de separação utilizadas em cromatografia (WANG et al., 1992), engenharia de tecidos (HOU; GRIJPMA; FEIJEN, 2003), como suportes em reações de catálise heterogênea (ZHANG; RIDUAN, 2012), para entrega controlada de medicamentos (CHEN et al., 2017a), como suportes para imobilização de enzimas (CUNHA et al., 2014; TORQUATO et al., 2020), entre outras possibilidades.

Materiais porosos também são de grande interesse para aplicações como adsorventes (CHEN et al., 2016; WANG et al., 2018). Para essa aplicação, quanto menos impurezas houver na superfície desses materiais, mais efetiva será a interação entre a mesma e os compostos a serem adsorvidos. Tendo em vista esse fato, as técnicas de polimerização livres de surfactantes e estabilizantes, como dispersão e precipitação, são atrativas para produzir materiais adsorventes.

A formulação típica de um sistema de polimerização para gerar partículas porosas envolve a presença de monômeros, monômeros multifuncionais (agente reticulante), solvente, iniciador e um agente porogênico. A formação dos poros depende da solubilidade da rede polimérica no agente porogênico. No início da polimerização o agente porogênico é capaz de

inchar as partículas, mas conforme a reação ocorre, a formação do reticulado faz com que o polímero se torne cada vez mais insolúvel, até um determinado momento em que ocorre a separação de fases entre o polímero e o agente porogênico, formando os poros. No caso de bons solventes, a separação de fases ocorre após o ponto de gelificação e forma micro e mesoporos (GOKMEN; DU PREZ, 2012). Já quando se utiliza um não solvente como agente porogênico, a separação de fases ocorre antes do ponto de formação de gel, predominando a formação de macroporos.

Chen et al. (2016, 2017b) e Qin et al. (2016) sintetizaram partículas ocas de poli(divinilbenzeno-co-anidrido maleico) com estrutura hierárquica de poros e funcionalizada para adsorção de corantes catiônicos (azul de metileno e azul de metila), sendo que Chen et al. (2017b) fizeram uma dupla funcionalização das partículas ocas. Os autores mostraram que as partículas ocas tiveram desempenho melhor como materiais adsorventes do que as não-ocas. Partículas ocas também são interessantes em aplicações de adsorção de corantes, que são moléculas que podem ter alta massa molar.

2.5 Copolimerização entre MAH/ST e MAH/DVB

A copolimerização entre anidrido maleico (MAH) e estireno (ST) foi utilizada na polimerização em dispersão sem estabilizantes para a formação do núcleo das partículas. Tal copolimerização possui algumas peculiaridades, como a tendência a formar um copolímero alternado, de composição equimolar mesmo em diferentes composições de alimentação de monômeros (BAMFORD; BARB, 1953; DEB, 1985; TSUCHIDA; TOMONO, 1971; DEB; MEYERHOFF, 1984; HILL; O'DONNELL; O'SULLIVAN, 1985; EBDON; TOWNS; DODGSON, 1986; SANAYEI, O'DRISCOLL; KLUMPERMAN 1994; KLUMPERMAN, 2010; LIANG et al., 2010). A Figura 2.6 ilustra a copolimerização entre esses monômeros.

Figura 2.6: Esquema da copolimerização entre anidrido maleico e estireno.

O anidrido maleico é um monômero funcionalizável, devido à presença do grupo anidrido, que pode ser hidrolisado para grupos carboxilato ou reagir com outras espécies, como álcoois e amins (FRANK, 2000; CHEN et al., 2016). Devido à sua funcionalização relativamente simples, o poli(estireno-co-anidrido maleico) já foi utilizado no desenvolvimento de polímeros com propriedades bactericidas (JEONG; BYOUN; LEE, 2002) e antissépticas (PATEL et al., 1998).

Na formação da casca da partícula ocorre a copolimerização entre o anidrido maleico e divinilbenzeno, como ilustra simbolicamente a Figura 2.7. A polimerização entre esses monômeros também é conhecida por sua tendência à alternância e permite gerar microesferas via polimerização por precipitação em solventes orgânicos na ausência de surfactantes e estabilizantes (FRANK; DOWNEY; STÖVER, 1998; FRANK et al., 2002; DONESCU et al., 2012).

Figura 2.7: Esquema da copolimerização entre anidrido maleico e divinilbenzeno.

2.6 Objetivos

Neste capítulo é apresentado o estudo da síntese de partículas poliméricas porosas ocas com casca reticulada, utilizando a técnica da polimerização em dispersão sem estabilizantes para a formação do núcleo e a da precipitação para a formação da casca. O núcleo das partículas é composto pela copolimerização entre estireno (ST) e anidrido maleico (MAH). E a casca é formada pela copolimerização entre o MAH e o monômero divinilbenzeno (DVB), responsável pela formação de um copolímero reticulado, em volta do núcleo. Dado o que foi apresentado sobre a síntese de partículas, foram desenvolvidos:

- Estudo da síntese das partículas ocas e porosas sob o ponto de vista cinético, com avaliação da evolução da conversão e do diâmetro das partículas ao longo do tempo;
- Microscopia eletrônica de transmissão (MET) para caracterização da morfologia das partículas;
- Determinação das áreas superficiais das partículas via adsorção/dessorção de nitrogênio;
- Análise de termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial das amostras do núcleo (N), do núcleo com a casca (N-C) e apenas da casca (C).

2.7 Materiais e métodos

A síntese foi feita em etapas, conforme o trabalho de Chen et al. (2016) e está esquematizada na Figura 2.8:

- Etapa 1. Formação do núcleo via polimerização por dispersão, sem o uso de estabilizantes, através da reação de copolimerização entre MAH e ST, em um solvente orgânico (IPA);
- Etapa 2. Formação da casca porosa através da adição do monômero multifuncional divinilbenzeno (DVB) que promove a formação da estrutura reticulada via polimerização por precipitação e do agente porogênico (n-heptano);
- Etapa 3. Remoção do núcleo para posterior funcionalização.

Figura 2.8: Etapas da síntese das partículas.

2.7.1 Reagentes Etapa 1

Estireno (ST) (Merck Millipore, 99%), anidrido maleico (MAH) (Caal Reagentes Analíticos), acetato de isopentila (IPA) (Sigma Aldrich, >97%), azobisisobutironitrila (AIBN) (MIG Química Ltda EPP) foram utilizados conforme recebidos, sem tratamento adicional.

2.7.2 Reagentes Etapa 2 e 3

Divinilbenzeno (DVB) (Sigma Aldrich, grau técnico, >80%), n-heptano (Synth, 100%), azobisisobutironitrila (AIBN) (MIG Química Ltda EPP) e acetona (Química Moderna) foram utilizados conforme recebidos, sem tratamento adicional. O divinilbenzeno (DVB) consiste em uma combinação dos isômeros (m-divinilbenzeno, p-divinilbenzeno, etilvinilbenzeno, dietilbenzeno e naftaleno). A estrutura molecular dos reagentes está apresentada no Quadro 2.3.

2.7.3 Conjunto experimental

A Tabela 2.3 mostra os experimentos realizados para a formação das partículas ocas com casca reticulada através das Etapas 1 e 2, foram realizadas quatro diferentes formulações N9-C1, N9-C2, N13-C1 e N13-C2. Como pode ser observado na Tabela 2.3, a formulação da Etapa 1 (núcleo) das reações N9-C1 e C2 é a mesma, o mesmo vale para os experimentos N13-C1 e C2. A principal diferença entre N9-C1 e C2 e N13-C1 e C2 é o aumento da concentração de DVB na formulação. As reações da Etapa 1 também foram realizadas em ampolas, em paralelo, para comparação com os resultados do reator de vidro, sendo utilizada a codificação A5 e A1, detalhadas na Tabela 2.3. Todos os experimentos foram realizados com solvente IPA, na temperatura de 75°C, com razão molar MAH/ST igual a 2.

Quadro 2.3: Estrutura molecular dos reagentes utilizados na copolimerização em dispersão sem estabilizantes.

Componente	Estrutura molecular
ST
MAH
IPA
DVB (para e meta)
n-heptano

Tabela 2.3: Experimentos para a formação das partículas núcleo-casca através das Etapas 1 e 2.

Ensaio	ETAPA 1			ETAPA 2	
	Volume IPA [mL]	Massa MAH [g]	Massa ST [g]	Massa DVB [g]	Volume n- heptano [mL]
A1	87,50	8,5750	4,5500	-	-
A5	87,50	4,2861	2,2762	-	-
N9-C1 ^{a)}	87,50	4,2861	2,2762	3,8500	43,75
N9-C2 ^{a)}	87,50	4,2861	2,2762	5,7750	43,75
N13-C1 ^{b)}	87,50	8,5750	4,5500	3,8500	43,75
N13-C2 ^{b)}	87,50	8,5750	4,5500	5,7750	43,75

*AIBN iniciador (1% da massa de monômeros de cada etapa), adicionado na Etapa 1 e 2; ^{a)} Formulação do núcleo de N9-C1 e C2 é a mesma de A5; ^{b)} Formulação do núcleo de N13-C1 e C2 é a mesma de A1, e a formulação original de N13-C1 é de Chen et al. (2016).

2.7.4 Procedimento experimental Etapa 1

Os reagentes ST, MAH, IPA e AIBN foram pesados numa balança analítica (UniBlock Modelo ATX224 - Shimadzu) à temperatura ambiente e adicionados dentro do reator de vidro (250 mL, 4 bocas) encamisado e com tampa para evitar a perda de massa por volatilização dos componentes, com exceção do AIBN. O iniciador foi pesado e mantido num recipiente separado dos demais componentes para evitar decomposição antes do início da reação. Os monômeros dissolvidos no solvente foram deaerados por borbulhamento de nitrogênio durante 30 minutos. O sistema de aquecimento para a camisa contou com um banho termostatizado (Modelo ED - Julabo). O aquecimento foi feito junto com a deaeração.

Após a inertização e com o sistema na temperatura da reação, o iniciador foi adicionado, caracterizando o início da reação. Não foi utilizada agitação nesse sistema, segundo a literatura da polimerização por dispersão sem estabilizantes (XING; YANG, 2004; XING; YANG, 2005; XING; YU; YANG, 2006; CHEN et al., 2016) e segundo os ensaios também realizados neste trabalho, a agitação tem um efeito adverso na morfologia das partículas e pode desestabilizar o sistema particulado, levando a coagulação completa das partículas.

Após a adição do iniciador, a reação foi feita ao longo de 2h e as amostras foram retiradas em diferentes tempos, para as análises de conversão (gravimetria) e tamanho de partícula

(espalhamento dinâmico de luz). Conforme a polimerização ocorre, a solução inicial transparente se transforma numa dispersão branca.

A Figura 2.9 ilustra o aparato experimental utilizado para as reações de polimerização em dispersão sem estabilizantes: 1 - reator encamisado; 2 - condensador; 3 - borbulhador de nitrogênio N_2 ; 4 - termopar; 5 – amostras; e 6 – agitador magnético.

Figura 2.9: Aparato experimental utilizado nas reações de polimerização em dispersão sem estabilizantes. 1 - reator encamisado; 2 - condensador; 3 - borbulhador de nitrogênio N_2 ; 4 - termopar; 5 – amostras; e 6 – agitador magnético.

2.7.5 Procedimento experimental Etapa 2 e 3

A Etapa 2 foi realizada utilizando o mesmo aparato da Etapa 1 (Figura 2.9). Após a Etapa 1, a mistura contendo as partículas do núcleo foi resfriada através da passagem de água à temperatura ambiente pela camisa do reator até que a mistura atinja a temperatura ambiente. Os reagentes da Etapa 2 (n-heptano, DVB e AIBN) foram pesados na balança analítica e adicionados no reator juntamente com as partículas previamente formadas. O sistema foi agitado a 100 rpm utilizando um agitador magnético. O sistema foi deareado durante 30 minutos e aquecido até a temperatura da reação. No instante em que foi atingida a temperatura da reação o iniciador foi adicionado e após isso a reação foi realizada

durante 3h. Amostras foram coletadas (*off-line*) para as análises de conversão (gravimetria) e tamanho de partícula (espalhamento dinâmico de luz).

A Etapa 3 consiste na remoção do núcleo das partículas. Após a reação de formação da casca (Etapa 2), o núcleo das partículas foi removido através da adição de acetona, que é um solvente para o polímero. Dentro do próprio reator da reação, em seguida da Etapa 2, o sistema novamente foi resfriado com água à temperatura ambiente pela camisa do reator e foi adicionada acetona no sistema, juntamente com as partículas núcleo-casca. Para cada volume V de fase contínua + partículas, foi adicionado o mesmo volume V de acetona e o sistema foi agitado magneticamente (100 rpm) durante 30 minutos.

As partículas obtidas ao final da Etapa 3 foram centrifugadas (6000 rpm, 5 minutos, ultracentrífuga Himac CF16RN) e lavadas 3 vezes com acetona para remover os núcleos e formar as partículas de polímero poroso de poli(divinilbenzeno-co-anidrido maleico). Em seguida, as partículas foram secas em um dessecador a vácuo para a remoção completa do sobrenadante, sendo obtido um pó branco após a secagem.

2.8 Caracterização

Amostras foram coletadas (*off-line*) durante as Etapas 1 e 2 para as análises de gravimetria, para determinação da conversão global; cromatografia gasosa, para determinação do teor de monômero residual; e espalhamento dinâmico de luz (DLS, *Dynamic Light Scattering*), para determinação do diâmetro e polidispersidade da distribuição de tamanhos (Figura 2.10). A microscopia eletrônica de transmissão foi utilizada para complementar as análises de diâmetro. No Apêndice A1 está o detalhamento das técnicas utilizadas.

Figura 2.10: Análises *off-line* via amostragem durante os experimentos.

Conversão global	Teor de monômero residual	Diâmetro e polidispersidade
<ul style="list-style-type: none"> Gravimetria 	<ul style="list-style-type: none"> Cromatografia gasosa 	<ul style="list-style-type: none"> Espalhamento dinâmico de luz (DLS) Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As amostras finais das reações também foram caracterizadas, sendo determinadas a morfologia, composição, área superficial e distribuição dos poros, as técnicas utilizadas constam na Figura 2.11. No Apêndice A1 está o detalhamento das técnicas.

Figura 2.11: Caracterização das partículas finais.

Morfologia	Área superficial específica	Análises Térmicas
<ul style="list-style-type: none"> Microscopia eletrônica de transmissão (MET) 	<ul style="list-style-type: none"> Adsorção/Dessorção de Nitrogênio (BET e BJH) 	<ul style="list-style-type: none"> Termogravimetria Calorimetria exploratória diferencial

2.8.1 Gravimetria

A gravimetria foi utilizada para determinar a conversão global da reação de polimerização através de amostragem. Nesta técnica 2g de amostra são colocadas em uma cápsula de alumínio, e em seguida são adicionados 2g de acetona fria para precipitação do polímero. As massas da cápsula (m_0), da cápsula com amostra (m_1) e da cápsula com acetona fria e amostra (m_2) são determinadas. A cápsula é levada para a estufa (Modelo TE-394/2 - Tecnal) a 60° C por um período de 24h, ou até que a massa fique constante. Após evaporação dos componentes voláteis (monômeros não reagidos e solvente), a massa final de polímero seco (m_3) pode ser determinada. A Figura 2.12 ilustra a sequência das etapas envolvidas.

Figura 2.12: Metodologia para determinação da conversão via gravimetria.

A conversão mássica global, X_w , é definida como massa de polímero formado por massa de monômeros alimentada no início, segundo a Equação 2.1.

$$X_w = \frac{(m_3 - m_0)}{(m_1 - m_0)f_m} \quad 2.1$$

onde f_m é a fração mássica de monômeros no início da reação.

2.8.2 Espalhamento dinâmico de luz

Os diâmetros e índice de polidispersidade das amostras coletadas ao longo da reação foram determinados utilizando o equipamento Zetasizer Nano ZS90 da Malvern, o qual se baseia na técnica do espalhamento dinâmico de luz. As principais especificações do equipamento estão listadas na Tabela 2.4.

Tabela 2.4: Especificações do equipamento Zetasizer Nano ZS90 da Malvern.

Especificação	Faixa
Faixa de diâmetro	0,3 nm - 5µm
Concentração máxima	Amostra diluída
Ângulo de medida	90°
Fonte de luz	laser He-Ne (Hélio-Neônio) 633 nm

O preparo consiste em diluir a amostra no solvente da reação (1:1000 v/v), a amostra deve estar bem diluída, para evitar interações entre a luz espalhada por outras partículas. Idealmente cada fóton detectado foi espalhado por uma única partícula. A análise é feita em uma cubeta de vidro, à temperatura ambiente (20°C), com ângulo de incidência do laser no detector de 90°, operando na faixa de 200-500 kcps (10^3 contagens de fótons incidentes no detector por segundo). O tempo de estabilização da amostra foi de 120 s, sendo a leitura realizada em triplicata. O índice de polidispersidade (PDI) da amostra é fornecido pelo equipamento Zetasizer e é uma medida da amplitude da distribuição de tamanho de partículas. $PDI < 0,05$ (amostra monodispersa), $PDI < 0,08$ (quase monodispersa) $0,08 < PDI < 0,7$ (valores moderadamente monodispersos).

2.8.3 Teor de monômero residual

A análise de cromatografia gasosa (CG) foi feita para determinação do teor de monômero residual das amostras coletadas durante a reação de polimerização. A análise foi feita com o cromatógrafo com detector de ionização de chama (FID) modelo GC-17A com amostrador *headspace* (espaço confinante) HSS-4A, ambos da SHIMADZU, de maneira que o espaço vazio dentro do frasco (*vial*), contendo a fase vapor da amostra é injetado na coluna. O *software* de operação, aquisição e tratamento dos dados foi o CLASS GC 10 da SHIMADZU.

O procedimento de preparo da amostra consiste em pesar o *vial* com o septo e o lacre (gc_0), tarar a balança, adicionar 1 g de amostra reacional (gc_1), e 0,2 g de acetona (gc_2). Lacrar imediatamente e realizar a análise no cromatógrafo (Figura 2.13).

Figura 2.13: Metodologia para preparo da amostra via CG.

As amostras são posicionadas no amostrador automático do cromatógrafo e são condicionadas por 20 minutos a 120°C antes de serem injetadas na coluna. A coluna utilizada é capilar modelo Zebron ZB-WAXplus, adequada para estireno e solventes residuais, com tamanho (30m x 0,25mm x 0,25µm). As condições de operação do CG durante a análise são apresentadas na Tabela 2.5. E o perfil de temperatura aplicado ao longo da coluna é apresentado na Tabela 2.6.

Tabela 2.5: Condições de operação da cromatografia gasosa.

Condições operacionais	
Temperatura coluna [°C]	70
Temperatura injetor [°C]	200
Temperatura FID [°C]	250
Temperatura <i>vial</i> [°C]	120
Temperatura seringa [°C]	120
Gás de arraste	Hélio
Pressão da coluna [kPa]	178
Vazão da coluna [mL.min ⁻¹]	2,6
Velocidade linear [cm.s ⁻¹]	49
Vazão total [mL.min ⁻¹]	13
Razão de <i>split</i> [1:X]	1

Tabela 2.6: Programação da temperatura ao longo da coluna.

	Taxa [°C.min ⁻¹]	T [°C]	Tempo [min]
Início	-	70	0
1	10	120	2

Para determinação do teor de monômero residual nas amostras é necessária a construção de uma curva de calibração. A curva relaciona a área absoluta do pico de um componente, no caso, dos monômeros, com sua concentração. São preparadas misturas padrões, de composição conhecida e mais próxima possível da amostra reacional, e injeta-se na coluna um determinado volume, o qual deve ser o mesmo para a amostra reacional e a mistura padrão.

As misturas padronizadas contêm diferentes proporções dos monômeros. As amostras foram preparadas utilizando a balança analítica. Foram preparados sete padrões contendo frações mássicas na faixa de 0 a 0,1 de monômero por massa de amostra, faixa coerente com o teor mássico de monômeros utilizado nas reações. As curvas de calibração do estireno ST e anidrido maleico MAH são apresentadas na Figura 2.14 e para o DVB na Figura 2.15.

Figura 2.14: Curva de calibração obtida por cromatografia gasosa para o MAH e ST, área dos picos em função da fração mássica do componente na mistura padrão.

Figura 2.15: Curva de calibração obtida por cromatografia gasosa para o DVB, área dos picos em função da fração mássica do componente na mistura padrão.

Tendo a massa de amostra reacional analisada no CG, g_{C1} , a massa total presente no *vial* (amostra + acetona), g_{C2} , a área do pico do monômero i obtida no cromatograma, A_i , e o coeficiente angular da curva de calibração do monômero i , α_i , pode-se determinar a fração de monômero residual presente na amostra reacional, w_{i-res} .

Primeiro determina-se a fração mássica de monômero i na amostra diluída analisada no CG, w_{i-CG} , dada pela razão entre a área do pico e o coeficiente angular da curva de

calibração, que pode ser obtido nas equações da curva de calibração. Em seguida, a massa de monômero i presente no *vial*, m_{i-CG} é dada pela multiplicação entre a massa total no *vial*, gc_2 , e a respectiva fração mássica, w_{i-CG} . A fração de monômero residual na amostra de reação é dada pela razão entre a massa de monômero, m_{i-CG} , e a massa de amostra, gc_1 . A Tabela 2.7 ilustra a sequência de passos envolvidos.

Tabela 2.7: Sequência de passos para determinação do teor de monômero residual via CG.

Massa amostra reacional [g]	Massa total no <i>vial</i> [g]	Área do pico monômero	Fração CG monômero w_{i-CG}	Massa monômero m_{i-CG} [g]	Fração residual w_{i-res}
gc_1	gc_2	A_i	$= \frac{A_i}{\alpha_i}$	$= gc_2 \cdot w_{i-CG}$	$= \frac{m_{i-CG}}{gc_1}$

A conversão mássica obtida via CG, X_w^{CG} , e parcial de cada monômero i , X_{wi}^{CG} estão apresentadas na 2.2 e 2.3.

$$X_w^{CG} = \frac{f_m - \sum_i w_{i-res}}{f_m} \quad 2.2$$

$$X_{wi}^{CG} = \frac{f_{mi} - w_{i-res}}{f_{mi}} \quad 2.3$$

onde f_{mi} é a fração mássica do monômero i no início da reação.

2.8.4 Microscopia eletrônica

As amostras para microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram preparadas através da suspensão das amostras de polímero seco (sob forma de um pó branco) no solvente utilizado na síntese das partículas (isopentil acetato, IPA) na concentração de 1% de sólidos, a suspensão foi mantida num banho de ultrassom durante 15 minutos e em seguida uma gota da suspensão foi colocada na grade com membrana de carbono, com malha de cobre (mesh 300). As grades foram deixadas secar em temperatura ambiente. As imagens foram

obtidas utilizando o Microscópio Morgagni 268D fabricado pela FEI Company. Não foi utilizado nenhum agente de contraste.

A análise das imagens foi feita utilizando o *software* ImageJ, desenvolvido pelo Instituto Nacional de Saúde (NIH – *National Institute of Health*) dos Estados Unidos. A calibração do tamanho foi feita utilizando a escala de medida da micrografia e a determinação dos diâmetros foi feita de maneira manual.

2.8.5 Adsorção/dessorção de nitrogênio (BET e BJH)

A porosidade das partículas ocas de poli(divinilbenzeno-co-anidrido maleico) foi avaliada utilizando o método de adsorção-dessorção de nitrogênio (adsorvato) à 77K. Previamente à análise, as amostras secas passaram por um pré-tratamento à 140°C durante 12 h para remoção de gases e vapores adsorvidos na amostra. As análises foram realizadas no equipamento Nova Station A (Quantachrome). As propriedades da superfície das partículas foram calculadas com o método de Brunauer-Emmet-Teller (BET) na faixa de pressão relativa de p/p_0 de 0,05 a 0,30. O método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) foi utilizado para determinar o volume total dos poros (em $p/p_0 \sim 0,99$) e sua distribuição de tamanho.

2.8.6 Termogravimetria (TGA)

A análise de termogravimetria foi feita para as amostras do núcleo (N), do núcleo com a casca (N-C) e apenas da casca (C) (partículas ocas após remoção do núcleo). As degradações térmicas foram feitas utilizando o analisador térmico modelo DTG-60H da Shimadzu. As análises foram feitas utilizando cerca de 5 mg de amostra (copolímero seco) num cadinho de alumínio, com taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ na faixa de temperatura de 25-600 °C em atmosfera de nitrogênio (50 mL.min⁻¹), inertizando o sistema por 10 minutos previamente à análise. As massas obtidas foram corrigidas através de uma corrida realizada com um branco (cadinho sem amostra). A porcentagem de amostra não degradada *TGA* (%) é calculada como $TGA = \frac{m}{m_0} \times 100$, onde m_0 é a massa inicial de amostra e m é a massa ao longo da programação de temperatura.

2.8.7 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A análise de calorimetria exploratória diferencial foi feita para as amostras do núcleo (N), do núcleo com a casca (N-C) e apenas da casca (C) (partículas ocas após remoção do núcleo). As análises foram feitas utilizando o analisador térmico modelo DSC-60 da Shimadzu. Cerca de 5 mg de amostra (copolímero seco) foram colocadas num cadinho de alumínio fechado, em atmosfera de nitrogênio ($50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$), inertizando o sistema por 5 minutos previamente à análise. A amostra de referência utilizada foi um cadinho de alumínio vazio com tampa. A programação da temperatura para determinação da temperatura de transição vítrea foi feita primeiro aquecendo a amostra sob taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ na faixa de temperatura de $25\text{-}180^\circ\text{C}$ e mantida a 180°C por 5 minutos, para remoção do histórico térmico. As amostras foram resfriadas sob taxa de $20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ até 50°C e mantida a temperatura por 5 minutos. Em seguida, foram aquecidas novamente de $50\text{-}250^\circ\text{C}$ sob taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

Para as amostras (N-C) e (C) foi necessário um ciclo térmico adicional no qual as amostras foram resfriadas sob taxa de $20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ até 50°C e mantida a temperatura por 5 minutos e, em seguida, foram aquecidas novamente de $50\text{-}250^\circ\text{C}$ sob taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Os dados foram tratados utilizando o *software* TA60.

2.9 Resultados e discussão

Os experimentos apresentados na Tabela 2.3 permitiram estudar a formação das partículas ocas com casca reticulada através das Etapas 1 e 2. Foram estudadas a evolução da conversão e dos diâmetros das partículas ao longo do tempo.

A polimerização por dispersão sem estabilizantes permite sintetizar partículas poliméricas esféricas a partir de um sistema contendo apenas monômeros, solvente e iniciador. Essa técnica foi utilizada para síntese do núcleo das partículas. Já a polimerização que ocorre na formação da casca da partícula pode ser considerada um caso especial da polimerização por precipitação, na qual ocorre a polimerização de um monômero multifuncional para formação de micropartículas uniformes na ausência de agentes estabilizantes, como a utilizada para a síntese de microgéis (FRANK; DOWNEY; STÖVER 1998; FRANK et al., 2002). A Figura 2.16 ilustra a copolimerização entre os monômeros formando o núcleo de MAH-ST e a casca reticulada de MAH-DVB.

Figura 2.16: Ilustração da copolimerização para formação do núcleo e da casca da partícula.

2.9.1 Comportamento da conversão

Antes de apresentar os resultados da conversão da reação, é preciso identificar qual definição de conversão foi utilizada para os cálculos, a conversão global ou instantânea. A conversão global da polimerização é definida como:

$$X_w = \frac{(m_3 - m_0)}{(m_1 - m_0)f_{mT}} \quad 2.4$$

onde m_0 é a massa da cápsula, m_1 da cápsula com amostra e f_{mT} é a fração mássica total de monômero na “receita”, mesmo o monômero ainda não alimentado no reator.

Dado que na Etapa 2 ocorre uma adição intermediária de monômero DVB, a conversão gravimétrica pode ser determinada utilizando a definição de conversão instantânea:

$$X_w^i = \frac{(m_3 - m_0)}{(m_1 - m_0)f_m^i} \quad 2.5$$

onde f_m^i é a fração mássica total de monômero já adicionado ao reator até aquele instante;

Para a determinação da conversão mássica optou-se por usar a definição de conversão instantânea tanto para a Etapa 1 quanto para a Etapa 2. A evolução da conversão instantânea da síntese do núcleo (MAH/ST, Etapa 1) seguida pela síntese da casca (MAH/DVB, Etapa 2) é apresentada na Figura 2.17 para os ensaios N9-C1 e C2 e N13-C1 e C2.

Figura 2.17: Evolução da conversão gravimétrica ao longo do tempo para os ensaios A5, N9-C1 e N9-C2 e A1, N13-C1 e N13-C2.

A primeira etapa da síntese consiste na formação do núcleo das partículas, durante 2h. Na Figura 2.17 pode-se observar que houve reprodutibilidade da conversão gravimétrica dos experimentos realizados em ampolas (A1 e A5) e em reator encamisado (N9 e N13), uma vez

que a formulação do núcleo de N9 é a mesma de A5 e a formulação do núcleo de N13 é a mesma de A1. A conversão global mássica da Etapa 1 tende ao valor de aproximadamente 0,67, conforme o esperado para a copolimerização alternada entre ST e MAH para razão molar de alimentação MAH/ST igual a 2. A inclinação da curva da conversão versus o tempo mostra que velocidade da reação N13 é maior do que a reação N9, devido à maior concentração inicial de monômeros na primeira.

É muito importante que os resultados de conversão dos experimentos feitos em ampolas e no reator estejam de acordo, pois isso indica que apesar do reator possuir um volume maior e consequentemente maiores limitações de troca térmica e difusionais quando comparado às ampolas, isso não prejudicou a síntese. Essas limitações podem ser ainda mais significativas na polimerização em dispersão sem estabilizantes, já que esta deve ser feita sem agitação, segundo a literatura (XING; YANG, 2004; XING; YANG, 2005; XING; YU; YANG, 2006; CHEN et al., 2016).

A agitação tem um efeito adverso na morfologia das partículas e pode desestabilizar o sistema particulado, levando a coagulação completa das partículas na polimerização por dispersão sem estabilizantes. Isso afeta tanto o diâmetro quanto a conversão global, já que a coagulação leva à deposição de polímero no fundo e nas laterais do reator, fazendo com que a amostra coletada para gravimetria e diâmetro não seja representativa do sistema como um todo. Porém isso não foi observado, já que a conversão no reator e nas ampolas tiveram valores parecidos. É interessante observar que embora não foi utilizada nenhuma agitação mecânica/magnética na Etapa 1 da síntese, o borbulhamento de nitrogênio durante a inertização e ao longo do experimento pode ter contribuído para homogeneização do sistema, minimizando os possíveis efeitos da ausência da agitação.

Outra observação interessante a se fazer sobre a copolimerização entre ST/MAH na formação do núcleo das partículas, é que a reação atinge altas conversões e velocidade de reação, quando comparada à homopolimerização em solução do estireno (FONTOURA et al., 2003). Isso ocorre provavelmente por conta da polimerização em dispersão acontecer dentro das partículas, o que promove o aumento da taxa da reação (proporcional ao número de partículas, N_p).

Após a formação do núcleo, o sistema foi resfriado e adicionado o agente reticulante (DVB) e o agente porogênico (n-heptano) e a reação foi realizada por mais 3h para a

formação da casca, nesta etapa contando com agitação magnética suave para não haver coagulação (FRANK; DOWNEY; STÖVER, 1998). Dado que são apresentadas as conversões instantâneas, calculada com base na massa de monômero já adicionado ao reator até aquele instante, a conversão instantânea (Figura 2.17) apresenta uma queda quando da adição dos reagentes da segunda etapa, em $t=120$ min.

Na formação da casca da partícula, ocorre a copolimerização entre o DVB adicionado em $t=120$ min e o MAH que sobrou na Etapa 1. A ideia de adicionar o MAH em excesso na Etapa 1 é justamente para que ele reaja com o DVB adicionado na Etapa 2, formando a casca da partícula (CHEN et al., 2016). A literatura mostra que quando o núcleo é composto por polímero não reticulado (como é o caso do copolímero de ST/MAH), o mesmo é capaz de inchar com o monômero MAH já adicionado na primeira etapa e reagir preferencialmente com o DVB adicionado posteriormente (DOWNEY et al., 1999; LI; STÖVER, 2000; LI; MÖHWALD; SHCHUKIN, 2013; CHEN et al., 2016). A discussão sobre a formação de uma possível segunda população de partículas após a adição do DVB foi feita no tópico seguinte, sobre o comportamento do diâmetro das partículas.

As razões de reatividade do sistema p-DVB/ MAH de Mayo Lewis (1= p-DVB e 2=MAH) são $r_1 = \frac{k_{PM_1M_1}}{k_{PM_1M_2}} = 0,01$ e $r_2 = 0,09$ (BRANDRUP et al., 1989). Como a razão de reatividade tem um valor muito baixo para ambos os monômeros e o anidrido maleico praticamente não homopolimeriza, espera-se observar também nesse caso tendência de alternância entre os monômeros DVB/MAH na cadeia polimérica. O MAH é um monômero que possui uma dupla ligação vinílica e o DVB possui duas duplas vinílicas, desta forma cada molécula de DVB pode reagir com 2 moléculas de MAH, porém nem sempre há o consumo completo das duplas ligações do DVB, sobrando duplas pendentes.

A partir da formulação experimental, é possível fazer uma estimativa da conversão global máxima e mínima para os ensaios, considerando duas possibilidades, (1) que o copolímero MAH/DVB reage somente na proporção molar 1:1, deixando uma dupla ligação pendente; (2) que o copolímero MAH/DVB reage na proporção molar 2:1, não restando duplas pendentes. A conversão global calculada dessa forma fornece intervalos razoáveis para a conversão experimental esperada nesse sistema, como mostra a Tabela 2.8.

Tabela 2.8: Estimativa da conversão global (X_w) e da conversão de DVB (X_{wDVB}) para os ensaios, considerando duas possibilidades, (1) que o copolímero MAH/DVB reage somente na proporção molar 1:1, deixando uma dupla ligação pendente; (2) que o copolímero reage na proporção molar 2:1, não restando duplas pendentes.

Ensaio	Copolímero MAH:DVB 1:1 (linear)		Copolímero MAH:DVB 2:1	
	X_w	X_{wDVB}	X_w	X_{wDVB}
N9-C1	0,97	1,00	0,90	0,56
N9-C2	0,92	0,70	0,80	0,37
N13-C1	0,84	1,00	0,97	1,00
N13-C2	0,91	1,00	0,95	0,74

Os cálculos da Tabela 2.8 são apenas um direcional para análise dos valores máximo e mínimo das conversões obtidas experimentalmente. Pode-se observar que os valores de conversão ficaram dentro das faixas esperadas para os experimentos N9-C1 e N13-C2, porém nas outras reações não atinge a conversão final esperada. Provavelmente é necessário um maior tempo de reação para poder analisar os valores de conversão final das reações de maneira mais confiável.

Dado que a reação leva cerca de 5 horas para ocorrer, é necessário que o tempo de meia vida do iniciador seja suficiente para suprir radicais livres durante a reação. Conforme dados da literatura (ODIAN, 2004), o tempo de meia vida do AIBN para a temperatura de 70°C é de 4,8h. Desta forma, considera-se que a temperatura da reação de 75°C foi adequada para o tipo de iniciador escolhido.

A conversão parcial dos monômeros ST, MAH e DVB para o ensaio N13-C1 é apresentada na Figura 2.18, a partir dos dados de CG. A conversão foi calculada conforme a Equação 2.3 com base na fração inicial de monômeros no caso de ST e MAH e com base na fração de DVB no momento de sua adição. Observa-se que para a Etapa 1 houve o consumo completo de ST e de aproximadamente metade de MAH, conforme a cinética de copolimerização de tendência alternada entre esses dois monômeros. Na Etapa 2 o DVB reage lentamente com o excesso de MAH, porém não houve conversão completa de MAH e DVB.

Figura 2.18: Evolução da conversão parcial de ST, MAH e DVB medida via CG ao longo do tempo para o ensaio N13-C1.

2.9.2 Comportamento do diâmetro

A análise dos diâmetros das partículas utilizando a técnica de DLS permitiu avaliar o crescimento das partículas tanto para formação do núcleo (Etapa 1) quanto para formação da casca (Etapa 2). Primeiramente, os resultados experimentais das distribuições de tamanho obtidas com as ampolas (experimentos A1 e A5) foram comparados com as distribuições obtidas em reator de vidro.

As medidas de tamanho por espalhamento de luz calculam o diâmetro equivalente das partículas através de uma média ponderada pela intensidade de luz espalhada. Da mesma forma, a distribuição de tamanho primária fornecida pela análise de DLS é ponderada pela intensidade de luz espalhada pelas partículas e, de maneira geral, a técnica tende a superestimar a largura da distribuição (MALVERN, 2020; KASZUBA, 2020).

Além da distribuição de tamanho ponderada pela intensidade de luz, também é possível obter a distribuição ponderada pelo número e pelo volume das partículas. Cada uma dessas três distribuições – intensidade, número e volume – possui suas vantagens e desvantagens. Distribuições baseadas em intensidade favorecem partículas com maior intensidade de espalhamento (partículas maiores, poeiras e agregados), distribuições numéricas favorecem as espécies em maior quantidade (que tendem a ser as menores partículas).

A transformação da distribuição por intensidade para número e volume requer algumas informações sobre propriedades ópticas das partículas, além de assumir que todas as

partículas são esféricas e que possuem a mesma densidade. No entanto, a transformação pode ampliar o efeito de alargamento da distribuição que já ocorre na distribuição de intensidade (MALVERN, 2020; KASZUBA, 2020). Desta forma, a recomendação é que se use a distribuição de intensidade para determinação do tamanho de cada pico na distribuição e as distribuições de número e volume para determinação da quantidade relativa de cada pico na distribuição.

A Figura 2.19 apresenta a distribuição de tamanhos como um gráfico da intensidade relativa de luz espalhada em função das classes de tamanho em escala logarítmica para as reações em ampola e em reator de vidro. Foram selecionadas as amostras coletadas no tempo $t=2h$ (final da Etapa 1) para os ensaios A5 (ampola), N9-C1 e N9-C2 (reator), contemplando somente a formação do núcleo das partículas.

Pode-se observar que as distribuições dos experimentos em ampolas apresentam uma população principal monodispersa ao final de 2h (final da Etapa 1), já os experimentos feitos em reator apresentam formação de uma segunda população, bem como ocorre a presença de aglomerados, cujo diâmetro é muito maior que o das partículas. Os aglomerados não necessariamente refletem características da amostra, pois a medida de espalhamento de luz é muito dependente do preparo da amostra e dado o alto fator de diluição, pequenas impurezas podem prejudicar a leitura.

Figura 2.19: Distribuição de tamanho ponderada pela intensidade de luz relativa espalhada pelas partículas para as amostras de A5, N9-C1 e N9-C2, coletadas em $t=2h$.

No reator existem limitações de transferência de calor da camisa para o meio reacional, pois o sistema se torna viscoso com a formação do polímero e além disso não conta com agitação (apenas o borbulhamento de nitrogênio). Isso pode fazer com que se forme um perfil de temperatura e concentração no reator, trazendo não uniformidades favorecendo a formação de uma segunda população de menor intensidade de espalhamento, como foi observado na Figura 2.19. Num sistema semelhante de Chen et al. (2016), que foi feito originalmente num balão de fundo redondo de 100 mL, não foi reportada a formação de uma segunda população.

Analisando a evolução da distribuição de tamanhos do experimento N9-C2 ao longo do tempo ponderada pelo volume na Figura 2.20, observa-se que a segunda população aparece a partir do tempo $t=15$ min, sendo o mesmo comportamento observado para as demais reações (N9-C1, N13-C1, N13-C2). A distribuição de tamanho ponderada pelo volume permite observar que, apesar da formação de uma segunda população de partículas durante a síntese do núcleo, a composição relativa de partículas é formada principalmente pela população principal, de interesse.

Figura 2.20: Distribuição de tamanho ponderada volume de partículas para as amostras de N9-C2 ao longo do tempo para a formação do núcleo (Etapa 1).

A evolução de tamanhos médios para as amostras ao longo do tempo para os ensaios A5, N9-C1 e N9-C2 e A1, N13-C1 e N13-C2 é apresentada na Figura 2.21, sendo representado apenas o tamanho médio da população principal, com base na intensidade de luz espalhada. Primeiramente o comportamento dos diâmetros das partículas foi comparado com o obtido em ampolas e em seguida foi observado o comportamento das partículas durante a formação da casca (Etapa 2).

Figura 2.21: Evolução dos diâmetros ao longo do tempo para os ensaios A5, N9-C1 e N9-C2 e A1, N13-C1 e N13-C2.

Com relação à Etapa 1, pode-se observar que os experimentos feitos em ampolas (A1 e A5) apresentaram diâmetros semelhantes aos experimentos realizados no reator (N9 e N13). Nos primeiros 15 minutos de experimento os diâmetros não apresentaram muita oscilação, porém após 30 minutos houve tendência a valores maiores de diâmetro e maior flutuação nos experimentos feitos em reator, especialmente no caso da reação N13 que possui maior concentração de monômeros que a N9. Durante a formação do núcleo foi detectada a formação de uma segunda população de menor tamanho por volta de 15 minutos (Figura 2.20), e é justamente por volta desse tempo que a segunda população aparece que as leituras de diâmetro começam a apresentar maior oscilação.

As medidas de diâmetro utilizando o espalhamento de luz (DLS) são recomendadas para amostras de partículas com distribuição monomodal. Na literatura podem ser encontrados trabalhos que investigaram diferentes métodos de análise de distribuições de partículas multimodais, dentre elas o DSL (ANDERSON et al., 2013; VARENNE et al., 2016). Os resultados desses autores mostraram que o DSL com ângulo fixo em 90° não foi capaz de refletir a heterogeneidade de amostras polidispersas, apresentando um único pico na distribuição medida, deslocado no sentido das partículas maiores. A tendência de superestimar os diâmetros em amostras polidispersas é compatível com o observado na Figura 2.21, onde os diâmetros estimados para o reator de vidro são de maneira geral maiores do que os das ampolas.

A dificuldade do DSL de resolver diferentes populações ocorre porque a intensidade de luz espalhada por partículas maiores é bem maior que a de partículas menores, por isso a técnica não é recomendada para amostras muito polidispersas (ANDERSON et al., 2013). Apesar da discrepância, o DLS é um método rápido, barato e por isso foi utilizado para acompanhar o crescimento das partículas durante a síntese.

Os experimentos em reator para a Etapa 1 apresentaram o perfil de variação do tamanho das partículas característico da polimerização em dispersão sem estabilizantes, no qual o crescimento das partículas segue a cinética da reação. Os diâmetros obtidos em N9-C1 e C2 apresentaram menor oscilação do que os de N13-C1 e C2 durante a formação do núcleo, provavelmente pelo menor teor de sólidos do conjunto N9. A formulação do experimento N13 tem o dobro da massa de monômeros de N9, e apesar disso o diâmetro das partículas de N13 é ligeiramente maior que o de N9. Já Xing e Yang (2005) reportaram um aumento

significativo no diâmetro final das partículas com o aumento da concentração total de monômeros (MAH e VAc). Para uma razão molar de alimentação do reator de 1:1, o que se observou foi que ao duplicar a concentração inicial total de monômeros, o diâmetro aumentou em 1,5 vezes. Esses resultados indicam que o comportamento do diâmetro depende tanto das características dos monômeros, como sua solubilidade no meio.

Após a formação do núcleo na Etapa 1, são adicionados os componentes da formação da casca – Etapa 2, em $t=120$ min. A formação da casca requer que o monômero reticulante DVB reaja preferencialmente com o MAH restante da Etapa 1 e que os oligômeros formados na fase contínua se adsorvam na superfície das partículas do núcleo. O comportamento dos tamanhos médios das partículas durante a formação da casca foi apresentado na Figura 2.21.

A partir dos dados de diâmetro da reação N13-C1 na Figura 2.21, pode-se observar que logo após a adição dos componentes da Etapa 2 (n-heptano, DVB e AIBN), ocorre grande oscilação e aumento nos valores dos tamanhos médios. A mistura dos reagentes da casca altera a composição do meio, o que pode afetar os resultados do DLS. Conforme a reação evolui, há uma diminuição dos tamanhos médios da população principal de partículas, provavelmente por conta do consumo de monômeros e incorporação do agente porogênico (n-heptano) na matriz polimérica para formação dos poros.

De maneira geral, a formação da casca da partícula não traz aumento significativo no diâmetro médio das partículas quando se compara o final da Etapa 1 com o final da Etapa 2 na Figura 2.21, apesar dos valores de conversão da Etapa 2 (Figura 2.17) apontarem que houve conversão dos monômeros ao final da reação. Quando se compara individualmente o diâmetro final de N9-C1 e C2 e N13-C1 e C2, apenas com a técnica de DLS não é possível afirmar qual reação, C1 (menor teor de DVB) ou C2 (maior teor de DVB), possui o maior diâmetro final.

Frank et al. (2002) estudaram o efeito da concentração de DVB (para formulações variando de 5-36% em mol de DVB) na copolimerização por precipitação entre DVB e MAH na síntese de microesferas. Os autores observaram que as partículas com menores teores de DVB tinham o maior diâmetro, provavelmente porque estas ficam mais inchadas de monômero do que as com maiores teores de DVB. Nos experimentos N9-C1 e C2 e N13-C1 e C2, o aumento do diâmetro não foi muito expressivo considerando a variação da

concentração do reticulante utilizada nos ensaios, mas a tendência observada nos resultados é compatível com a literatura.

A análise de DLS não permite identificar a formação da casca da partícula, sendo necessária acoplá-la a técnicas de imagem, como a microscopia eletrônica de transmissão. A Figura 2.22 mostra a micrografia eletrônica de transmissão das partículas das reações N9-C1 e N9-C2 núcleo e casca (N-C), e N13-C1 e N13-C2 apenas a casca (C).

Figura 2.22: Micrografia eletrônica de transmissão das partículas das reações N9-C1 e N9-C2 com o núcleo (N-C) coletadas em $t = 300$ min, e N13-C1 e N13-C2, apenas da casca (C).

*As análises foram feitas com grids com malha de cobre revestidas com uma membrana de carbono porosa, por isso pode-se observar nas micrografias um filme onde as partículas ficaram apoiadas.

As partículas de N9-C1 e C2 apresentam seu interior de coloração densa, com alto contraste, constituindo o núcleo, e a parte externa com contraste heterogêneo característico da casca porosa. As partículas de N13-C1 e C2 apresentam seu interior oco, pois passaram pela Etapa 3 de remoção do núcleo, sendo constituídas apenas de um invólucro esférico, de contraste heterogêneo. As micrografias mostram que houve formação

preferencial da casca das partículas com a adição dos reagentes da Etapa 2. É possível observar na micrografia de N9-C2 que possivelmente ocorre a presença de uma segunda população menor de partículas, que foram originadas na Etapa 1 da reação como mostrado na Figura 2.19 e foram posteriormente recobertas pela casca na Etapa 2.

Os tamanhos médios numéricos obtidos pelas micrografias (considerando o diâmetro externo da casca) foram de 571 nm para N9-C1; 752 nm e 364 nm para a população maior e menor de N9-C2; 702 nm para N13-C1; e 776 nm para N13-C2. Os diâmetros obtidos nas microscopias ficaram relativamente próximos dos do DLS, e apesar dos vieses de cada uma (a microscopia necessita de grande amostra de partículas para representatividade, e o DLS não é indicado para sistemas multimodais), ambas foram importantes na caracterização do sistema.

Outro ponto a se notar é que a Etapa 3 de remoção do núcleo se mostrou efetiva, originando de fato partículas ocas. Houve preservação da estrutura da casca, mesmo após as etapas de purificação (lavagem, centrifugação e secagem), mostrando que se obteve um material com resistência química e mecânica.

2.9.3 Formação dos poros

Na formação da casca da partícula ocorre a formação dos poros, tais poros podem ser formados por dois motivos. O primeiro motivo (1) devido a presença de agente porogênico (n-heptano) na síntese, o segundo motivo (2) pelo mecanismo de formação da casca da partícula, que pode ocorrer pela coagulação de pequenos agregados formados na fase contínua. Tais agregados ao se aderirem na partícula formando a casca, podem gerar poros intersticiais.

Para o estudo da área superficial das partículas ocas foi utilizada a técnica de BET. Primeiramente são apresentadas na Figura 2.23 as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio obtidas experimentalmente, que fornecem informações sobre a porosidade das partículas. As análises foram feitas para as partículas de N9-C1, N9-C2, N13-C1 e N13-C2, com o índice (C) indicando que a partícula é somente a casca e com o índice (N-C) indicando que a partícula é núcleo e casca.

As isotermas das partículas N9-C1-(N-C) e N9-C2-(N-C) e N13-C1-(C) e N13-C2-(C e N-C) se apresentam com formato típico de adsorção multicamada irrestrita, não apresentando

patamar em altos valores de p/p_0 . Desta forma as isotermas podem ser classificadas como isotermas do tipo II, segundo a recomendação da IUPAC. As isotermas tipo II ocorrem em sólidos não porosos e adsorventes macroporosos, com adsorção irrestrita até altos valores de p/p_0 .

As isotermas apresentam a etapa da adsorção de nitrogênio, seguida de sua dessorção. Para um mesmo volume de nitrogênio sorvido, a adsorção ocorre numa pressão relativa maior que a dessorção. Essa diferença nas curvas de adsorção/dessorção é chamada de histerese. A forma da histerese é classificada pela IUPAC, sendo observada a histerese tipo H3, nas quais não é observado um platô para altos valores de p/p_0 . A histerese do tipo H3 é encontrada em duas situações, a primeira delas em sólidos agregados compostos de partículas lamelares (típico em argilas); e a segunda é em partículas porosas com poros do tipo fenda. O material analisado provavelmente se encaixa na segunda situação.

Outra característica da curva de histerese é que os ramos de adsorção e dessorção não se cruzam em baixas pressões. Isso pode indicar que o volume de nitrogênio adsorvido em baixas pressões é menor do que a capacidade real do material, sugerindo a presença de microporos. Conforme a pressão relativa aumenta esses microporos são preenchidos e na etapa de dessorção há mais nitrogênio adsorvido do que no início. Nesse caso, um aumento do tempo de equilíbrio de adsorção permitiria mais tempo para a adsorção e pode aproximar os resultados ou mesmo a análise de adsorção e dessorção feita com o gás carbônico à 273,15 K. Outra possibilidade para o laço aberto da histerese é que na etapa de dessorção o polímero se encontra inchado pelo gás e este não se desprende completamente no tempo de equilíbrio de dessorção.

Figura 2.23: Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77K para as partículas de N9-C1, N9-C2, N13-C1 e N13-C2.

A área superficial, volume total de poros e diâmetro médio dos poros são apresentados na Tabela 2.9, as análises foram feitas para as partículas da casca, indicadas com índice (C), e do núcleo e casca (N-C). As áreas superficiais foram obtidas com o método de BET e o volume e diâmetro dos poros foram obtidos com o método BJH. Todos os experimentos foram realizados com a mesma fração de agente porogênico na mistura de solventes, tendo os experimentos com índice C2 maior teor de DVB. Os resultados de área superficial mostram

que as áreas obtidas são relativamente baixas, com poros de tamanho na faixa de mesoporos.

Tabela 2.9: Área superficial das partículas N9-C1, N9-C2, N13-C1 e N13-C2.

Copolímero casca	Área superficial específica^{a)} [m².g⁻¹]	Volume total dos poros^{b)} [cm³.g⁻¹]	Diâmetro médio do poro^{c)} [nm]
N9-C1 (N-C)	121,74	0,054	4,43
N9-C2 (N-C)	55,88	0,040	3,11
N13-C1 (C)	27,01	0,038	5,32
N13-C2 (C)	148,17	0,070	3,66
N13-C2 (N-C)	63,73	0,057	3,27

^{a)} Dados BET; ^{b)} Dados BJH; ^{c)} Dados BJH do ramo de adsorção.

A formação de poros na casca da partícula durante a polimerização, na presença do agente porogênico, ocorre por conta da formação do reticulado nas cadeias poliméricas, que faz com que o polímero se torne cada vez mais insolúvel para o agente porogênico, até um determinado momento em que ocorre a separação de fases entre ambos, formando os poros. No caso de bons solventes para o polímero, a separação de fases ocorre após o ponto de gelificação e forma micro e mesoporos, já os não solventes, como o n-heptano, levam a formação de macroporos (GOKMEN; DU PREZ, 2012). A formação dos poros também pode ser explicada pelo mecanismo de formação da casca, que pode ocorrer pela coagulação de agregados formados na fase contínua, gerando poros.

Com o teor de agente porogênico fixo nos experimentos, a variação do teor de DVB na casca está associada às variações na área superficial da Tabela 2.9. Na literatura maiores teores de agente reticulante levam a maiores valores de área superficial (GONTE et al., 2012; AGUIAR, 2016), pois leva a formação de uma rede polimérica mais densa e consequentemente poros menores. Esse efeito é observado apenas quando se compara os resultados dos experimentos N13 nos resultados da Tabela 2.9, na qual a área superficial da N13-C2-(C) é significativamente maior que a de N13-C1-(C).

No caso das reações N9, a área superficial da partícula com a formulação da casca C1 foi bem maior que C2, nesse caso a comparação desses dois experimentos com base na formulação fica prejudicada, uma vez que a conversão final do polímero da casca no

experimento C2 ficou bem abaixo de C1, como mostrado na Figura 2.17. Desta forma, seria interessante uma quantificação de outra propriedade para auxiliar na comparação dos experimentos, como por exemplo o teor de gel do polímero.

No caso específico da amostra N13-C2, a análise de área superficial foi feita tanto para a partícula oca (C), quanto para a partícula núcleo e casca (N-C). A comparação das propriedades texturais da partícula oca com a da partícula núcleo e casca (N-C) mostra que a área superficial da amostra somente da casca ficou maior do que a da casca com núcleo, podendo indicar que o nitrogênio não só adsorve na superfície externa da partícula, como também se dissolve na rede polimérica. Esse estudo precisa ser realizado com mais amostras para avaliar melhor esse comportamento.

O tamanho dos poros apresentado na Tabela 2.9 foi obtido pelo método BJH e mostra que os tamanhos dos poros estão na faixa de mesoporos, sendo que os experimentos com índice C2 apresentam poros de tamanhos menores quando comparados às reações com índice C1. A distribuição de poros nas partículas é apresentada na Figura 2.24, observando novamente que os experimentos com maior teor de DVB possuem a distribuição de tamanhos tendendo a poros com tamanhos menores que C1.

Figura 2.24: Distribuição de poros para as partículas ocas de N9-C1, N9-C2, N13-C1 e N13-C2 obtidas pelo método BJH.

A análise da estrutura porosa das partículas sintetizadas via polimerização em etapas na presença de agente porogênico se mostrou complexa sob o ponto de vista que o material não possui estrutura homogênea de poros. A análise sugere que o material possui macro, meso e microporos, sendo que essa estrutura diversificada de poros também foi prevista pelo trabalho de Chen et al. (2016). Uma análise de adsorção/dessorção utilizando gás carbônico como adsorvato auxiliaria na melhor caracterização do material, sob o ponto de vista da presença de microporos. Tais análises auxiliariam na comparação entre as amostras já que não houve conversão completa de polímero nas reações N9 e N13. A presença de microporos não é interessante para aplicação na adsorção de moléculas grandes como corantes, já a presença de meso e macroporos facilitam a difusão de grandes moléculas na rede porosa (CHEN et al., 2016).

O n-heptano é um não-solvente para polímeros de poliestireno levando a formação de poros maiores, sendo assim, a presença de microporos depende também de parâmetros como a massa molar do polímero e teor de gel ou mesmo pelo mecanismo de formação da casca das partículas, que pode ocorrer pela coagulação de agregados gerados na fase contínua. Como sugestão para futuros trabalhos, seria interessante avaliar reações de formação de casca na ausência de agente porogênico. Desta forma, seria possível comparar se mesmo sem o agente porogênico ocorreria a presença de poros, caso positivo, seria indicação de que o mecanismo de formação da casca é responsável pela formação dos poros.

2.9.4 Termogravimetria

A termogravimetria permite avaliar a variação da massa do polímero sujeito a uma programação de temperatura numa atmosfera inerte (nitrogênio), fornecendo informações sobre a estabilidade térmica do material e em determinados casos é possível distinguir entre tipos de copolímero (randômico, alternado e em bloco) (CASCAVAL; CHITANU; CARPOV, 1996). A perda de massa em um material polimérico corresponde aos componentes voláteis presentes na amostra, como solventes e monômeros residuais e aos produtos de degradação voláteis gerados pela quebra das cadeias poliméricas.

As análises de decomposição termogravimétrica foram realizadas para as amostras do núcleo (N), do núcleo com a casca (N-C) e apenas da casca (C) para as amostras finais das

reações N13-C1 e C2 (Tabela 2.3). As amostras das reações foram secas à temperatura ambiente previamente à análise e tinham aspecto de um pó fino e branco. As curvas termogravimétricas de TGA (%) e sua primeira derivada dTG (mg.s^{-1}) são apresentadas na Figura 2.25. As curvas de dTG foram apresentadas com *offset* para que os gráficos não ficassem sobrepostos, por isso a escala foi removida.

Figura 2.25: Curvas termogravimétricas das amostras do núcleo (N), do núcleo com a casca (N-C) e apenas da casca (C) para as amostras finais das reações N13-C1 e C2 em atmosfera de nitrogênio.

As amostras do núcleo (N13-N) correspondem ao copolímero formado por ST/MAH, de composição alternada. Observa-se que ocorrem três estágios principais de perda de massa: (1) de 25-100°C; (2) de 100-250°C; e (3) de 250-450°C. A primeira perda de massa é de cerca de 5% e provavelmente corresponde aos componentes voláteis presentes na amostra, como por exemplo monômero residual e solvente. Como o MAH é um sólido à temperatura ambiente, possuindo ponto de ebulição em torno de 200°C, a perda de massa no estágio (2) também pode ser relativa à volatilização do MAH residual. O alto ponto de ebulição e o fato de o MAH estar misturado ao polímero dificulta a volatilização deste monômero. Na literatura, as curvas de TGA do copolímero ST/MAH também apresentam esse estágio de degradação entre 90-250°C (BARUAH; LASKAR, 1996), não ficando claro se esse segundo

estágio de degradação é correspondente apenas à volatilização de MAH ou à própria degradação do copolímero.

A curva de TGA para o homopolímero de poliestireno foi reportada na literatura (BARUAH; LASKAR, 1996; CASCAVAL; CHITANU; CARPOV, 1996), apresentando um único estágio de degradação em temperaturas acima de 250°C (compatível com a fase 3 da degradação), não apresentando um estágio de degradação intermediário (2) de 90-250°C observado para o copolímero ST/MAH. Comparado ao poliestireno puro, o copolímero ST/MAH apresentou uma menor estabilidade térmica, sugerindo que a presença de grupos anidrido pode ser responsável pela ocorrência da degradação em menores temperaturas.

Cascaval; Chitanu e Carpov (1996) fizeram análises de TGA para os copolímeros de ST/MAH alternado, randômico e em bloco. Os resultados mostraram que o copolímero alternado e o randômico não apresentaram degradação completa (atmosfera de ar sintético, programação de temperatura de 20-600°C), em concordância com o que foi observado no estágio 3 de degradação apresentado na Figura 2.25 para o copolímero do núcleo, que não degradou completamente. Já o copolímero em bloco e o poliestireno puro apresentaram degradação completa antes de atingir 600°C (CASCAVAL; CHITANU; CARPOV, 1996).

Diferentemente das amostras do núcleo, as amostras que contém a casca são constituídas pelo copolímero formado pela copolimerização entre DVB/MAH. Nesse caso, tem-se um copolímero reticulado formado pela presença do monômero tetrafuncional DVB. Polímeros reticulados possuem alta estabilidade térmica, já que a resistência térmica aumenta com o aumento do número de ligações covalentes por unidade de repetição na cadeia polimérica (NGUYEN, 2005).

As curvas termogravimétricas para as amostras do núcleo com a casca (N-C) e da casca (C) na Figura 2.25 ficaram bem semelhantes apresentando um primeiro estágio (1) de 25-180°C; (2) de 180-300°C; e (3) de 300-450°C. Esse primeiro estágio de decomposição pode corresponder a volatilização de solventes e monômeros residuais.

A curva de TGA do homopolímero polidivinilbenzeno disponível na literatura (LI; FAN; MA, 2002) mostra que esse polímero só inicia a degradação térmica a partir de 350°C, com temperatura de máxima taxa de degradação em torno de 450°C. Novamente o que se observa comparando o homopolímero puro de DVB com o copolímero DVB/MAH é que a

presença de grupos anidrido faz com que a degradação do material inicie em temperaturas menores.

Comparando a degradação do núcleo e do núcleo e casca, observa-se que até aproximadamente 250°C ocorre menor perda de massa para a amostra (N-C) (cerca de 20%) do que para a amostra somente do núcleo (cerca de 30%). Como a amostra do núcleo possui mais MAH residual que a casca (já que MAH estava em excesso na síntese do núcleo), talvez essa perda de massa observada até os 250°C seja de fato relativa à evaporação do anidrido maleico. Outra possibilidade é que o polímero da casca protege o material do núcleo, uma vez que a introdução do monômero DVB na estrutura do polímero faz com que o material seja mais estável termicamente. No intervalo de 450-600°C o material praticamente não se degrada mais sob atmosfera de nitrogênio.

As curvas de dTG evidenciam que a degradação do núcleo (N) ocorre em duas etapas simples separadas (sem reações sobrepostas), a primeira de 80-280°C e uma segunda de 280-450°C. A degradação do núcleo com a casca (N-C) e apenas da casca (C) também se apresentam em duas etapas separadas, a primeira mais discreta de 80-200°C em um único pico, e a segunda etapa caracterizada por reações de decomposição parcialmente sobrepostas.

O TGA é o primeiro passo para entender a degradação dos polímeros, porém não permite identificar quais os produtos de degradação (NGUYEN, 2005). Para determinar os produtos associados à variação de massa no TGA, outros equipamentos podem ser acoplados, como a cromatografia gasosa, espectrometria de massas e FT-IR.

2.9.5 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A técnica do DSC foi utilizada para determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) dos polímeros do núcleo (N), do núcleo com a casca (N-C) e apenas da casca (C) para as amostras finais da reação N13-C1 e C2 (Tabela 2.3). No DSC são observados dois tipos de transições térmicas, as de primeira e as de segunda ordem. As transições de primeira ordem correspondem às variações de entalpia (fusão, perda de massa, cristalização, reações químicas, etc) e se apresentam como picos nas curvas. Já as transições de segunda ordem são caracterizadas por variações na capacidade calorífica apenas e se apresentam como deslocamentos na linha de base, como a T_g .

A temperatura de transição vítrea está associada à mobilidade das cadeias na fase amorfa do polímero. Em temperaturas abaixo da T_g , o polímero possui características de um material rígido, semelhante ao vidro; já acima da T_g o polímero se apresenta como um material de comportamento elastomérico (borrachoso). A técnica de DSC permite determinar a temperatura de transição vítrea dos polímeros, pois ao mudar do estado vítreo para o borrachoso, ocorre também uma mudança na capacidade térmica do material. A T_g pode ser determinada utilizando diferentes métodos, como o da projeção da linha base e o do ponto de inflexão. A técnica da projeção da linha base é feita graficamente, projetando a linha base antes e depois da transição, sendo determinada a $T_{1/2,g}$, que é a temperatura equidistante entre as duas linhas bases extrapoladas. Já o método do ponto de inflexão utiliza a máxima derivada da curva de T_g , sendo determinada a $T_{g,i}$.

A Figura 2.26 mostra as curvas de DSC das amostras do núcleo (N), do núcleo com a casca (N-C) e apenas da casca (C) em atmosfera de nitrogênio para determinação da temperatura de transição vítrea (T_g). O núcleo (N) é composto pelo copolímero de poli(estireno-co-anidrido maleico) e a casca (C) pelo copolímero reticulado de poli(divinilbenzeno-co-anidrido maleico). As curvas de DSC foram apresentadas com *offset* para que os gráficos não ficassem sobrepostos, por isso a escala foi removida.

Figura 2.26: Curvas de DSC das amostras do núcleo (N), do núcleo com a casca (N-C) e apenas da casca (C) para as amostras da reação N13-C1 e C2 em atmosfera de nitrogênio.

Nas curvas de DSC para obtenção da transição vítrea é possível observar que o núcleo N13-(N) apresenta a temperatura de transição $T_g = 194^\circ\text{C}$, aproximadamente. As amostras do núcleo com a casca (N-C) e da casca (C) apresentaram apenas uma T_g , em torno de 212°C para N13-C1-(C-N) e N13-C1-(C); e 213°C para N13-C2-(C-N) e N13-C2-(C).

Os resultados de T_g na literatura são apresentados na Tabela 2.10. Pode-se observar que o valor da T_g dos materiais na Tabela 2.10 varia conforme a composição do copolímero. Como a temperatura de transição vítrea está associada à mobilidade das cadeias, mudanças na configuração das cadeias causam mudanças na T_g . O valor obtido para a T_g do poli(estireno-co-anidrido maleico) ficou maior que a do poliestireno ($80\text{-}100^\circ\text{C}$), provavelmente pela adição do grupo anidrido na cadeia polimérica, o qual causa um efeito estérico que diminui a mobilidade das cadeias e, conseqüentemente, aumenta a T_g . Além disso, a adição de grupos anidrido introduz dipolos permanentes nas cadeias, aumentando as forças de atração intermoleculares e, assim, colabora para aumentar a T_g .

A T_g para o copolímero poli(estireno-co-anidrido maleico) encontrada na literatura variou entre $125\text{-}178^\circ\text{C}$ para o copolímero randômico com diferentes teores de MAH, quanto

maior o teor de MAH, maior a T_g . No presente estudo, o valor obtido para o copolímero alternado, de composição equimolar ST/MAH (Figura 4.6, página 173), foi um valor de 194 °C. O valor ficou dentro do esperado, dado o maior teor de MAH (50 %). Alguns trabalhos na literatura que comparam a T_g de copolímeros alternados e randômicos mostram que a T_g dos copolímeros alternados pode ser maior ou menor que a dos aleatórios (DENIZLI et al., 2005; ZHAO et al., 2007), além disso, outro parâmetro importante para comparação de T_g são as massas molares e sua polidispersidade.

Tabela 2.10: Temperatura de transição vítrea (T_g) dos polímeros poliestireno, poli(estireno-co-anidrido maleico), poli(estireno-co-divinilbenzeno) e poli(divinilbenzeno-co-anidrido maleico).

Polímero	T_g [°C]	Referência
poliestireno	80-100	Brandrup et al. (1989)
poli(estireno-co-anidrido maleico) (copolímero randômico, teor de MAH 8, 14 e 32%) ^{a)}	125; 131; 178	Chopra et al. (2002)
poli(estireno-co-anidrido maleico) (copolímero randômico, teor de MAH 26, 28 e 34%) ^{a)}	159,20; 161,87; 178,85	Samyn e Schoukens (2014)
poli(estireno-co-anidrido maleico) (copolímero equimolar)	194	Este trabalho
poli(estireno-co-divinilbenzeno) (teor de DVB 6, 10 e 15%) ^{b)}	126,2; 161,7; 176,2	Li; Fan e Ma (2002)
poli(estireno-co-anidrido maleico-co-divinilbenzeno) (alternado, teor de DVB 0,5, 0,7 e 1%) ^{c)}	145; 149; 146	Hrib et al. (2019)
poli(divinilbenzeno-co-anidrido maleico)	212-213	Este trabalho

^{a)} teor de MAH no copolímero;

^{b)} teor de DVB relativo à massa de monômeros na formulação, amostras com teor de DVB>30% não apresentaram transição vítrea;

^{c)} teor de DVB relativo à massa de monômeros na formulação;

É interessante notar na Tabela 2.10 que os polímeros reticulados também podem apresentar temperaturas de transição vítrea, dependendo do teor de DVB utilizado na polimerização. No caso desse estudo, foram observadas altas temperaturas de transição vítrea, comparáveis a polímeros como as polisulfonas, muito utilizadas em operações que requerem temperaturas elevadas.

A amostra do núcleo com a casca (N-C) pode ser considerada uma mistura polimérica, já que o núcleo e a casca são compostos de polímeros diferentes, sendo a casca constituída de material reticulado (monômero reticulante divinilbenzeno). Poderia se esperar que para a mistura (N-C) fossem observadas duas T_g , uma referente à transição do copolímero do núcleo e outra da casca. Porém não é observada a transição do copolímero do núcleo. Isso pode significar que o polímero reticulado como invólucro protege o polímero do núcleo, aumentando a estabilidade térmica do material. Isso também pôde ser observado nos gráficos de TGA na Figura 2.25, nos quais a resistência à decomposição térmica da partícula (N-C) é maior que somente a do núcleo (N).

2.10 Conclusões

Neste capítulo foi apresentado o estudo da síntese de partículas poliméricas porosas ocas com casca reticulada, utilizando a técnica da polimerização em dispersão sem estabilizantes para a formação do núcleo e a da precipitação para a formação da casca.

O estudo da síntese das partículas sob o ponto de vista cinético, avaliou tanto a evolução da conversão das partículas quanto seu diâmetro ao longo do tempo. Os experimentos foram feitos em reator encamisado, sendo que na etapa da síntese do núcleo não foi utilizada agitação, com exceção do borbulhamento de nitrogênio que proporcionou de certa forma uma mistura. Os resultados de conversão do núcleo feito em reator de vidro encamisado se mostraram aderentes aos das ampolas (reator modelo com menor limitação difusional que o reator encamisado), com conversão limitada pela cinética da copolimerização entre ST/MAH. Na formação da casca a conversão também foi avaliada, com resultados que sugerem que não houve conversão completa dos monômeros DVB e MAH.

A evolução dos diâmetros avaliada com a técnica DLS mostrou que a síntese do núcleo apresentou formação de uma segunda população menor de partículas no reator, a qual não foi detectada nos experimentos em ampolas. Apesar de tal população não se mostrar preponderante nas distribuições de tamanho volumétricas, sua presença evidencia que a concentração relativamente alta de monômero somada à ausência de agitação pode comprometer a etapa de nucleação da polimerização sem estabilizantes. Na evolução dos diâmetros para as formulações com diferentes teores de DVB não foi possível observar o

crescimento da casca da partícula pela análise de DSL, os diâmetros medidos com essa técnica apresentaram bastante oscilação, atribuída à polidispersidade da amostra.

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) complementou as análises de DSL, permitindo observar a formação da partícula núcleo-casca e das partículas ocas, após a remoção do núcleo. Pelas imagens fornecidas pelo MET, a formação de partículas ocas foi confirmada, assegurando a resistência do material da casca às etapas de remoção do núcleo e de purificação. O núcleo se mostrou de coloração densa, com alto contraste, e a casca porosa com contraste heterogêneo. Como sugestão para avaliação do material, tem-se também a microscopia de força atômica para estudo detalhado da superfície das partículas.

A microscopia é uma técnica que permite uma estimativa direta do tamanho e visualização imediata da forma das partículas, porém é uma análise cara que requer que as amostras estejam secas, o que pode modificar a estrutura das partículas, podendo causar agregação e alteração do diâmetro. Além disso, para o processamento das imagens da microscopia, é necessária a contagem de um grande número de partículas para representatividade da amostra.

A análise de porosidade sugere que o material possui macro, meso e microporos, sendo que a presença de microporos precisa ser investigada com aumento do tempo de equilíbrio das análises feitas com nitrogênio e análise utilizando gás carbônico. A presença de meso e macroporos facilitam a difusão de grandes moléculas na rede porosa sendo bons candidatos para a adsorção de corantes. Além disso, a porosidade na ausência de agente porogênico precisa ser avaliada para auxiliar na investigação da formação dos poros desse material.

A termogravimetria mostrou que o núcleo formado por poli(estireno-co-anidrido maleico) apresentou uma menor estabilidade térmica quando comparado ao poliestireno, sugerindo que a presença de grupos anidrido pode ser responsável pela ocorrência da degradação em menores temperaturas. O mesmo é observado para o material da casca, de poli(divinilbenzeno-co-anidrido maleico) quando comparado ao polidivinilbenzeno. Para melhor proveito das informações fornecidas pela termogravimetria, é interessante acoplá-la a alguma outra técnica cromatográfica ou espectroscópica para identificação dos componentes liberados na degradação. A calorimetria diferencial mostrou que o material da casca possui elevada temperatura de transição vítrea, cerca de 212-213 °C. A análise do

material núcleo-casca apresenta apenas uma transição vítrea, sugerindo que o invólucro reticulado protege o núcleo de ter a transição vítrea.

A caracterização mostra que o material polimérico pode ter aplicações em operações que envolvem adsorção de substâncias, uma vez que se tem um material poroso, com área superficial razoável, e de fácil manuseio, já que está sob a forma de um pó branco. No Capítulo 5 é apresentada a aplicação das partículas como material adsorvente para remoção do corante azul de metileno de um efluente sintético.

Referências

- AGUIAR, L. G. Mathematical Modeling of the Internal Surface Area of Copolymer Particles Based on Elementary Gel Structures. **Macromolecular Reaction Engineering**, v. 10, n. 6, p. 588-599, 2016.
- ANDERSON, W.; KOZAK, D.; COLEMAN, V. A.; JÄMTING, Å. K.; TRAU, M. A comparative study of submicron particle sizing platforms: accuracy, precision and resolution analysis of polydisperse particle size distributions. **Journal of colloid and interface science**, v. 405, p. 322-330, 2013.
- BARRETT, K. E. J. Dispersion polymerisation in organic media. **Polymer International**, v. 5, n. 4, p. 259-271, 1973.
- BARRETT, K. E. J.; THOMAS, H. R. Kinetics of dispersion polymerization of soluble monomers. I. Methyl methacrylate. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 7, n. 9, p. 2621-2650, 1969.
- BARUAH, S. D.; LASKAR, N. C. Styrene-maleic anhydride copolymers: Synthesis, characterization, and thermal properties. **Journal of applied polymer science**, v. 60, n. 5, p. 649-656, 1996.
- BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H.; GRULKE, E. A.; ABE, A.; BLOCH, D. R. (Eds.). **Polymer handbook**. New York: Wiley, 1989.
- CAO, K.; YU, J.; LI, B. G.; LI, B. F.; PAN, Z. R. Micron-size uniform poly (methyl methacrylate) particles by dispersion polymerization in polar media: 1. Particle size and particle size distribution. **Chemical Engineering Journal**, v. 78, n. 2-3, p. 211-215, 2000.
- CASCAVAL, C. N.; CHITANU, G.; CARPOV, A. On the thermal decomposition of copolymers of maleic anhydride with styrene. **Thermochimica acta**, v. 275, n. 2, p. 225-233, 1996.
- CHEN, D.; WANG, L.; MA, Y.; YANG, W. Super-adsorbent material based on functional polymer particles with a multilevel porous structure. **NPG Asia Materials**, v. 8, n. 8, p. e301-e301, 2016.

CHEN, Q.; SI, X.; MA, L.; Ma, P.; HOU, M.; BAI, S.; ... MERLIN, D. Oral delivery of curcumin via porous polymeric nanoparticles for effective ulcerative colitis therapy. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 5, n. 29, p. 5881-5891, 2017a.

CHEN, D.; LIU, Y.; QIN, Y.; WANG, L.; MA, Y.; YANG, W. Dual-Functionalized Hollow Polymer Particle as a pH-Responsive Adsorbent for Selective Removal of Basic Dye. **Chinese Journal of Chemistry**, v. 35, n. 5, p. 596-604, 2017b.

CHOPRA, D.; KONTOPOULOU, M.; VLASSOPOULOS, D.; HATZIKIRIAKOS, S. G. Effect of maleic anhydride content on the rheology and phase behavior of poly (styrene-co-maleic anhydride)/poly (methyl methacrylate) blends. **Rheologica acta**, v. 41, n. 1-2, p. 10-24, 2002.

CUNHA, A. G.; BESTETI, M. D.; MANOEL, E. A.; Da SILVA, A. A.; ALMEIDA, R. V.; SIMAS, A. B.; FREIRE, D. M. Preparation of core-shell polymer supports to immobilize lipase B from *Candida antarctica*: effect of the support nature on catalytic properties. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 100, p. 59-67, 2014.

DEB, P. C. Compositional analysis of styrene and maleic anhydride copolymerization: Complex model and penultimate model. **Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition**, v. 23, n. 5, p. 233-239, 1985.

DEB, P. C.; MEYERHOFF, G. Study on kinetics of copolymerisation of styrene and maleic anhydride in dioxane. **European polymer journal**, v. 20, n. 7, p. 713-719, 1984.

DENG, J.; YU, Y.; DUN, S.; YANG, W. Hollow Polymer Particles with Nanoscale Pores and Reactive Groups on Their Rigid Shells: Preparation and Application as Nanoreactors. **J. Phys. Chem. B**, v. 114, n. 8, p. 2593-2601, 2010.

DENIZLI, B. K.; LUTZ, J. F.; OKRASA, L.; PAKULA, T.; GUNER, A.; MATYJASZEWSKI, K. Properties of well-defined alternating and random copolymers of methacrylates and styrene prepared by controlled/living radical polymerization. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 43, n. 15, p. 3440-3446, 2005.

DONESCU, D.; RADITOIU, V.; SPATARU, C. I.; SOMOGHI, R.; GHIUREA, M.; RADOVICI, C.; ... KUNCSE, V. Superparamagnetic magnetite-divinylbenzene-maleic anhydride copolymer nanocomposites obtained by dispersion polymerization. **European polymer journal**, v. 48, n. 10, p. 1709-1716, 2012.

DOWNEY, J. S.; FRANK, R. S.; LI, W. H.; STÖVER, H. D. Growth mechanism of poly (divinylbenzene) microspheres in precipitation polymerization. **Macromolecules**, v. 32, n. 9, p. 2838-2844, 1999.

EBDON, J. R.; TOWNS, C. R.; DODGSON, K. On the role of monomer-monomer complexes in alternating free-radical copolymerizations: the case of styrene and maleic anhydride. **Journal of Macromolecular Science-Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 26, n. 4, p. 523-550, 1986.

FONTOURA, J. M. R.; SANTOS, A. F.; SILVA, F. M.; LENZI, M. K.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C. Monitoring and control of styrene solution polymerization using NIR spectroscopy. **Journal of applied polymer science**, v. 90, n. 5, p. 1273-1289, 2003.

FRANK, R. S. **Crosslinking Copolymerization of Divinylbenzene and Maleic Anhydride: Morphologies. Mechanisms and Kinetics**. 2000. 129 p. Tese (Doutorado). McMaster University. 2000.

FRANK, R. S.; DOWNEY, J. S.; YU, K.; STÖVER, H. D. Poly (divinylbenzene-alt-maleic anhydride) microgels: intermediates to microspheres and macrogels in cross-linking copolymerization. **Macromolecules**, v. 35, n. 7, p. 2728-2735, 2002.

FRANK, R. S.; DOWNEY, J. S.; STÖVER, H. D. H. Synthesis of divinylbenzene–maleic anhydride microspheres using precipitation polymerization. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 36, n. 13, p. 2223-2227, 1998.

GAO, H.; LI, Q.; REN, S. Progress on CO₂ capture by porous organic polymers. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 16, p. 33-38, 2019.

GERMAIN, J.; FRÉCHET, J. M. J.; SVEC, F. Nanoporous polymers for hydrogen storage. **small**, v. 5, n. 10, p. 1098-1111, 2009.

GONTE, R.; BALASUBRAMANIAN, K.; DEB, P. C.; SINGH, P. Synthesis and characterization of mesoporous hypercrosslinked poly (styrene co-maleic anhydride) microspheres. **International Journal of Polymeric Materials**, v. 61, n. 12, p. 919-930, 2012.

GUO, X.; MA, Y.; CHEN, D.; PENG, W.; YANG, W. Preparation of Styrene–Maleic Anhydride Random Copolymer by Stabilizer-Free Dispersion Polymerization. **Journal of Macromolecular Science, Part A**, v. 49, n. 12, p. 1061-1069, 2012.

HAMIELEC, A. E.; TOBITA, H. Polymerization Processes. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, v. A21, p. 305-428, 1992.

HILL, D. J. T.; O'DONNELL, J. H.; O'SULLIVAN, P. W. Analysis of the mechanism of copolymerization of styrene and maleic anhydride. **Macromolecules**, v. 18, n. 1, p. 9-17, 1985.

HOU, Q.; GRIJPMA, D. W.; FEIJEN, J. Porous polymeric structures for tissue engineering prepared by a coagulation, compression moulding and salt leaching technique. **Biomaterials**, v. 24, n. 11, p. 1937-1947, 2003.

HRIB, J.; CHYLIKOVÁ KRUMBHOLCOVÁ, E.; DUSKOVA-SMRCKOVÁ, M.; HOBZOVA, R.; SIRC, J.; HRUBY, M.; ... SMUCLER, R. Hydrogel Tissue Expanders for Stomatology. Part II. Poly (styrene-maleic anhydride) Hydrogels. **Polymers**, v. 11, n. 7, p. 1087, 2019.

HUANG, J.; ZHU, J.; SNYDER, S. A.; MORRIS, A. J.; TURNER, S. R. Nanoporous highly crosslinked polymer networks with covalently bonded amines for CO₂ capture. **Polymer**, v. 154, p. 55-61, 2018.

JEONG, J. H.; BYOUN, Y. S.; LEE, Y. S. Poly (styrene-alt-maleic anhydride)-4-aminophenol conjugate: synthesis and antibacterial activity. **Reactive and Functional Polymers**, v. 50, n. 3, p. 257-263, 2002.

KASZUBA, M. A basic introduction to Dynamic Light Scattering (DLS) for particle size analysis, 2020. Disponível em: <<https://www.atascientific.com.au/wp-content/uploads/2018/05/010218-DLS-in-30mins.pdf>>. Acesso em: 14 Outubro 2020.

KLUMPERMAN, B. Mechanistic considerations on styrene-maleic anhydride copolymerization reactions. **Polymer Chemistry**, v. 1, n. 5, p. 558-562, 2010.

KLUMPERMAN, B.; O'DRISCOLL, K. F. Interpreting the copolymerization of styrene with maleic anhydride and with methyl methacrylate in terms of the bootstrap model. **Polymer**, v. 34, n. 5, p. 1032-1037, 1993.

LI, G. L.; MÖHWALD, H.; SHCHUKIN, D. G. Precipitation polymerization for fabrication of complex core-shell hybrid particles and hollow structures. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 8, p. 3628-3646, 2013.

LI, K.; STOVER, H. D. H. Synthesis of Monodisperse Poly (divinylbenzene) Microspheres. **Journal of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry**, v. 31, n. 13, p. 3257-3263, 1993.

LI, W. H.; STÖVER, H. D. H. Porous monodisperse poly (divinylbenzene) microspheres by precipitation polymerization. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 36, n. 10, p. 1543-1551, 1998.

LI, W. H.; STÖVER, H. D. Monodisperse cross-linked core-shell polymer microspheres by precipitation polymerization. **Macromolecules**, v. 33, n. 12, p. 4354-4360, 2000.

LI, Y.; FAN, Y.; MA, J. The thermal properties of porous polydivinylbenzene beads. **Reactive and Functional Polymers**, v. 50, n. 1, p. 57-65, 2002.

LIANG, P.; MENG, Z.; JIANG, Z.; NIE, J.; HE, Y. Investigation of stabilizer-free dispersion polymerization process of styrene and maleic anhydride copolymer microspheres. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 48, n. 24, p. 5652-5658, 2010.

LU, Y. Y.; EL-AASSER, M. S.; VANDERHOFF, J. W. Dispersion polymerization of styrene in ethanol: monomer partitioning behavior and locus of polymerization. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 26, n. 6, p. 1187-1203, 1988.

MALVERN. How Accurate Is The DLS Volume Distribution?, 2020. Disponível em: <<https://kdsi.ru/upload/iblock/f7d/9192ae03b1d9b8e0004f6f548851672b.pdf>>. Acesso em: 14 Outubro 2020.

NGUYEN, T. Q. Polymer Degradation and Stabilization. In: MEYER, T.; KEURENTJES, J. **Handbook of Polymer Reaction Engineering**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005. Cap. 15, p. 757-831.

OBER, C. K.; LOK, K. P. Formation of large monodisperse copolymer particles by dispersion polymerization. **Macromolecules**, v. 20, n. 2, p. 268-273, 1987.

ODIAN, G. Radical Chain Copolymerization. In: ODIAN, G. **Principles of polymerization**. 4^a. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2004. Cap. 3, p. 198-349.

PAINE, A. J. Dispersion polymerization of styrene in polar solvents. 7. A simple mechanistic model to predict particle size. **Macromolecules**, v. 23, n. 12, p. 3109-3117, 1990.

PATEL, H.; RAVAL, D. A.; MADAMWAR, D.; PATEL, S. R. Polymeric prodrug: Synthesis, release study and antimicrobial property of poly (styrene-co-maleic anhydride)-bound acriflavine. **Die Angewandte Makromolekulare Chemie**, v. 263, n. 1, p. 25-30, 1998.

QIN, Y.; WANG, L.; ZHAO, C.; CHEN, D.; MA, Y.; YANG, W. Ammonium-functionalized hollow polymer particles as a pH-responsive adsorbent for selective removal of acid dye. **ACS applied materials & interfaces**, v. 8, n. 26, p. 16690-16698, 2016.

SÁENZ, J. M.; ASUA, J. M. Dispersion polymerization in polar solvents. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 33, n. 9, p. 1511-1521, 1995.

SÁENZ, J. M.; ASUA, J. M. Kinetics of the dispersion copolymerization of styrene and butyl acrylate. **Macromolecules**, v. 31, n. 16, p. 5215-5222, 1998.

SAMYN, P.; SCHOUKENS, G. Morphologies and Thermal Variability of Patterned Polymer Films with Poly (styrene-co-maleic anhydride). **Polymers**, v. 6, n. 3, p. 820-845, 2014.

SANAYEI, R. A.; O'DRISCOLL, K. F.; KLUMPERMAN, B. Pulsed laser copolymerization of styrene and maleic anhydride. **Macromolecules**, v. 27, n. 20, p. 5577-5582, 1994.

SHEN, S.; SUDOL, E. D.; EL-AASSER, M. S. Control of particle size in dispersion polymerization of methyl methacrylate. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 31, n. 6, p. 1393-1402, 1993.

SHEN, S.; SUDOL, E. D.; EL-AASSER, M. S. Dispersion polymerization of methyl methacrylate: mechanism of particle formation. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 32, n. 6, p. 1087-1100, 1994.

SING, K. S.; WILLIAMS, R. T. Physisorption hysteresis loops and the characterization of nanoporous materials. **Adsorption Science & Technology**, v. 22, n. 10, p. 773-782, 2004.

SUDOL, E. D. Dispersion Polymerization. In: ASUA, J. M. **Polymeric Dispersions: Principles and Applications**. 1^a. ed. [S.l.]: Springer Science+Business Media Dordrecht, v. 1, 1997. Cap. 10, p. 141-153.

TORQUATO, E. C.; BRITO, A. P.; TROVÃO, R. S.; OLIVEIRA, M. A.; SMITH, N. S.; PINTO, M. C.; COSTA, L. C. Synthesis of Porous Polymeric Supports with PolyHIPE Structures Based on Styrene-Divinylbenzene Copolymers. In: **Macromolecular Symposia**. 2020. p. 2000109.

TSUCHIDA, E.; TOMONO, T. Discussion on the mechanism of alternating copolymerization of styrene and maleic anhydride. **Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 141, n. 1, p. 265-298, 1971.

VARENNE, F.; MAKKY, A.; GAUCHER-DELMAS, M.; VIOLLEAU, F.; VAUTHIER, C. Multimodal dispersion of nanoparticles: a comprehensive evaluation of size distribution with 9 size measurement methods. **Pharmaceutical research**, v. 33, n. 5, p. 1220-1234, 2016.

WANG, Q. C.; HOSOYA, K.; SVEC, F.; FRECHET, J. M. Polymeric porogens used in the preparation of novel monodispersed macroporous polymeric separation media for high-performance liquid chromatography. **Analytical chemistry**, v. 64, n. 11, p. 1232-1238, 1992.

WANG, Z.; QIU, T.; GUO, L.; YE, J.; HE, L.; LI, X. The synthesis of molecular recognition polymer particles via miniemulsion polymerization. **Reactive and Functional Polymers**, v. 126, p. 1-8, 2018.

XING, C. M.; YANG, W. T. A Novel, Facile Method for the Preparation of Uniform, Reactive Maleic Anhydride/Vinyl Acetate Copolymer Micro- and Nanospheres. **Macromol. Rapid Commun.**, v. 25, n. 17, p. 1568–1574, 2004.

XING, C. M.; YANG, W. T. Stabilizer-free dispersion copolymerization of maleic anhydride and vinyl acetate. I. Effects of principal factors on microspheres. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 43, n. 17, p. 3760-3770, 2005.

XING, C. M.; YU, Y.; YANG, W. T. Stabilizer-Free Dispersion Copolymerization of Maleic Anhydride and Vinyl Acetate. II. Polymerization Features. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 207, n. 6, p. 621-626, 2006.

ZHANG, Y.; RIDUAN, S. N. Functional porous organic polymers for heterogeneous catalysis. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 6, p. 2083-2094, 2012.

ZHAO, Q.; KIM, Y. H.; DANG, T. T. M.; SHIN, D. C.; YOU, H.; KWON, S. K. Synthesis and characterization of diphenylaminodiphenyl styryl based alternating copolymers. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 45, n. 3, p. 341-347, 2007.

3 MONITORAMENTO

Resumo

Sistemas de polimerização que apresentam rápida evolução da conversão e diâmetro de partículas são um desafio do ponto de vista de monitoramento ao longo do tempo utilizando análises por amostragem, sendo a polimerização em dispersão sem estabilizantes um exemplo desse tipo de reação. Nesse trabalho foi estudado o monitoramento da polimerização em dispersão sem estabilizantes, utilizando a técnica de espectroscopia na faixa do infravermelho próximo (NIR, *Near-infrared*). A polimerização em dispersão parte de um meio homogêneo, composto por monômeros, solvente e iniciador. A nucleação das partículas ocorre com a precipitação dos oligoradicaís solúveis no meio, após atingir um tamanho crítico. A etapa de formação das partículas e seu crescimento são muito rápidas e a espectroscopia NIR permite monitorar tal crescimento *in-line* e *in-situ*, com a utilização de sondas de imersão. Primeiramente neste trabalho foi estudada a influência da concentração de partículas, temperatura e diâmetro no espectro NIR para um conjunto de partículas de poliestireno de tamanho controlado (50, 100, 200, 300 e 500 nm). Observou-se que a concentração dos padrões e o diâmetro possuem impacto significativo no desvio da linha base do espectro NIR, principalmente na região de 14000-9000 cm^{-1} . A temperatura (20, 30, 40 e 75°C) teve um efeito menos significativo, comparado com a concentração e diâmetro. Para monitoramento da reação, modelos de calibração empíricos foram construídos para a copolimerização em dispersão sem estabilizantes entre estireno (ST) e anidrido maleico (MAH) utilizando o método de estatística multivariada PLS (*Partial Least Squares*). Foram construídos dois modelos para conversão (X1 e X2), e dois modelos para predição do diâmetro das partículas (D1 e D2). Conforme a reação ocorre, observa-se a inclinação da linha base ao longo de todo o espectro. A inclinação da linha base está estreitamente ligada à formação das partículas e o espalhamento de luz decorrente. O modelo X1 (14000-4000 cm^{-1}) teve o número de componentes PLS $k = 3$, $R^2 = 0,9906$ e $RMSECV = 0,0402$, e X2 (6500-5400 cm^{-1}) teve o número de componentes PLS $k = 4$, $R^2 = 0,9923$ e $RMSECV = 0,0277$, ambos tiveram boa aderência aos dados experimentais nos conjuntos de validação externa. Bem como os modelos D1 (14000-4000 cm^{-1}) com número de componentes PLS $k = 2$, $R^2 = 0,9389$ e $RMSECV = 119,95$ nm, e D2 (14000-6500 cm^{-1}) com número de componentes PLS $k = 2$, $R^2 = 0,9638$ e $RMSECV = 120,12$ nm. A técnica se mostrou

válida para sistemas como a polimerização em dispersão, que apresenta um rápido crescimento de partículas nos primeiros minutos da reação. Os resultados mostram que os modelos utilizando o espectro completo (X1 e D1) têm performance muito similar aos modelos com seleção de banda (X2 e D2), sugerindo que o próprio método PLS é suficiente para selecionar as informações mais importantes do espectro, sem a necessidade da seleção visual de bandas de absorção.

3.1 Espectroscopia no infravermelho (IV)

A radiação infravermelha, tal como a as ondas de rádio, micro-ondas, a luz visível, a ultravioleta, raios X e raios γ , faz parte das radiações eletromagnéticas. Radiações eletromagnéticas possuem natureza mútua de campo elétrico e magnético oscilando em fase e perpendicularmente. A espectroscopia no infravermelho compreende o estudo das vibrações das moléculas quando expostas a uma fonte de radiação infravermelha, por exemplo uma lâmpada policromática de haleto de tungstênio (WEYER, 1985).

A região do espectro infravermelho correspondente aos intervalos de número de onda ($1/\lambda$) entre $13000 - 100 \text{ cm}^{-1}$, sendo esta região dividida em três conjuntos, como mostrado na Figura 3.1. A região entre $400 - 100 \text{ cm}^{-1}$ é a chamada infravermelho distante (*Far-infrared Region*); entre $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, infravermelho médio (*Mid-infrared Region*, *mid-IR*); entre $13000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, infravermelho próximo (*Near-infrared Region*, *NIR*).

Figura 3.1: Regiões características da radiação infravermelha.

$1/\lambda: 400 - 100 \text{ cm}^{-1}$	$1/\lambda: 4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$	$1/\lambda: 13000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$
<ul style="list-style-type: none"> • Infravermelho distante (<i>Far-infrared Region</i>) 	<ul style="list-style-type: none"> • Infravermelho médio (<i>Mid-infrared Region</i>) 	<ul style="list-style-type: none"> • Infravermelho próximo (<i>Near-infrared Region</i>, <i>NIR</i>)

A velocidade de propagação das radiações eletromagnéticas no vácuo, c , é constante ($3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$) para todas as regiões do espectro. Sabe-se também que a velocidade de uma

onda se propagando é dada pelo produto entre o comprimento de onda, λ , e a frequência, ν :

$$c = \lambda \cdot \nu \quad 3.1$$

Haja vista que c é uma constante, pode-se depreender que cada região do espectro tem sua frequência de vibração, ν , característica e, conseqüentemente, uma energia associada. A energia, E , pode ser calculada segundo a equação de Bohr:

$$E = h \cdot \nu \quad 3.2$$

onde h é a constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34}$ J.s). Desta forma, quanto maior o comprimento da onda, menor a frequência e energia associada.

Uma vez uma amostra é irradiada por uma fonte de infravermelho, uma parte da energia incidida é absorvida pela vibração das moléculas. Para haver absorção na região do IR, as transições vibracionais das moléculas precisam ser acompanhadas de uma mudança do momento de dipolo elétrico. A energia transmitida em função dos comprimentos de onda da luz incidente gera o espectro de absorção, que é utilizado para interpretar a composição química da amostra. As frequências de vibração são importantes indicativos dos grupos funcionais presentes na amostra, pois as moléculas absorvem a energia de frequências específicas necessárias para haver transições em sua forma de vibração. Desta forma, o espectro infravermelho de uma molécula pode ser considerado sua "impressão digital".

Além da propriedade de distinguir os grupos funcionais presentes nas moléculas, a espectroscopia no infravermelho possui outras vantagens. É uma técnica rápida, não invasiva, não destrutiva e de fácil preparo da amostra. Os equipamentos são de fácil operação, seguros e de baixo custo de manutenção. A frequência de vibração de uma molécula depende das massas e das forças das ligações entre os átomos da molécula. Os exemplos de vibração podem ser de estiramento (também chamada de deformação axial ou *stretching*) ou de flexão (também chamada de deformação angular ou *bending*). Uma ligação química pode ser interpretada pela física clássica como duas massas conectadas por um oscilador harmônico. Desta forma, a energia potencial, V , e frequência de vibração, ν , de uma molécula genérica (A-B) podem ser calculadas como:

$$V = \frac{1}{2} kx^2 \quad 3.3$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k \frac{(m_A + m_B)}{m_A \cdot m_B}} \quad 3.4$$

onde k é a constante de proporcionalidade relacionada a força da ligação (depende de fatores como eletronegatividade, tamanho da ligação e hibridização), x é a distância efetiva entre os núcleos, m_A e m_B são as massas dos átomos.

A abordagem da física quântica mostra que a energia vibracional assume somente valores discretos de energia, E_{vib} :

$$E_{vib} = h \cdot \nu \cdot \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad 3.5$$

onde v é o número quântico de vibração, que assume valores inteiros $v = 0, 1, 2 \dots$

No modelo quântico de um oscilador harmônico ideal, as transições de energia vibracional são limitadas a $\Delta v = \pm 1$. Sob temperatura ambiente, a maioria das moléculas se encontram em $v = 0$ e a transição $v = 0 \rightarrow 1$ (denominada transição fundamental) é a mais significativa (BOKOBZA, 2002). No entanto, o modelo de oscilador harmônico não condiz com as observações experimentais que a energia potencial (3.3) é na verdade uma equação cúbica (ou mesmo de ordens maiores); que os níveis de energia de vibração observados não são igualmente espaçados, como previsto na 3.5; e podem ocorrer transições nas quais $\Delta v = +2, +3 \dots$. Transições que possuem $\Delta v = +2, +3..$ são chamadas de *overtones*. Além disso, combinações de transições (vários $\Delta v_i \neq 0$) podem ocorrer como resultado da não-harmonicidade das ligações químicas.

A região do IV médio apresenta principalmente transições fundamentais, as quais podem ser observadas em picos específicos. A região do NIR apresenta *overtones* e combinações de bandas fundamentais da região do IV médio (WEYER, 1985). Desta forma, a região do NIR apresenta bandas pouco resolvidas quando comparada a região do IV médio. Transições de maior energia ($\Delta v = +2, +3..$) são menos prováveis de ocorrer, por conta disso, cada *overtone* é sucessivamente menos intenso que o outro (WEYER, 1985). A Tabela 3.1 (WEYER,

1985) mostra os valores típicos de bandas de compostos orgânicos observados na região do NIR.

Tabela 3.1: Valores típicos de bandas de compostos orgânicos observados na região do NIR.

Absorção do grupo	$1/\lambda$ [cm^{-1}]	Atribuição
C-H alifáticos	4545-4082	Combinação estiramento C-H
C-H alifáticos	6061-5556	Primeiro <i>overtone</i> estiramento C-H
C-H alifáticos	7692-7042	Combinação estiramento C-H
C-H alifáticos	9091-8163	Segundo <i>overtone</i> estiramento C-H
C-H alifáticos	11765-10526	Terceiro <i>overtone</i> estiramento C-H
C-H aromáticos	5935	Primeiro <i>overtone</i> estiramento C-H
C-H aromáticos	8749	Segundo <i>overtone</i> estiramento C-H
C-H aromáticos	4651	Combinação estiramento C-H
C-H aromáticos	4065	Combinação estiramento C-H
C-H aromáticos	7042-6897	Combinação estiramento C-H
C-H olefinas (dupla terminal)	6173	Primeiro <i>overtone</i> estiramento C-H
C-H olefinas (dupla terminal)	4762	Combinação estiramento C-H
C-H olefinas (ligação cis)	5952	Primeiro <i>overtone</i> estiramento C-H
C-H olefinas (ligação cis)	8475	Segundo <i>overtone</i> estiramento C-H
C-H olefinas (ligação cis)	4651	Combinação estiramento C-H
C-H olefinas (ligação cis)	4566	Combinação estiramento C-H
C-H epóxidos e aldeídos	6061	Primeiro <i>overtone</i> estiramento C-H
C-H epóxidos e aldeídos	4545	Combinação estiramento C-H e flexão C-H ₂
C-H e C=O em compostos oxigenados	4524 e 4444	Combinação devido à interação entre o estiramento simétrico e assimétrico C-H com o estiramento C=O
O-H álcoois e fenóis	7143	Primeiro <i>overtone</i> estiramento O-H
O-H álcoois e fenóis	10000	Segundo <i>overtone</i> estiramento O-H
O-H álcoois e fenóis	5000	Combinação estiramento O-H
O-H água	6944	Primeiro <i>overtone</i> estiramento O-H
O-H água	10471	Segundo <i>overtone</i> estiramento O-H
O-H água	5155	Combinação estiramento O-H
O-H água	8333	Combinação estiramento O-H

Fonte: Weyer (1985)

Apesar da falta de resolução e menor intensidade de sinal quando comparada a técnicas como IV médio, a espectroscopia na faixa NIR é muito utilizada em métodos de calibração multivariada para monitoramento de processos químicos utilizando sondas (CHERFI; FÉVOTTE, 2002; SANTOS; LIMA; PINTO, 1998; CHICOMA et al., 2010; SILVA; CHICOMA; GIUDICI, 2011; COLMÁN et al., 2014; AMBROGI; COLMÁN; GIUDICI, 2017; SOUZA, 2019).

Algumas características que tornam a faixa NIR interessante para modelos quimiométricos são que a baixa sensibilidade da técnica equilibra adequadamente a resposta de moléculas muito polares e fortes absorvedoras no IV, como a água; os espectros de componentes individuais são aditivos quando em misturas; e a presença de linha base mais bem definida que a do infravermelho médio (SCHOENMAKERS; AARNOUTSE, 2005).

3.2 Quimiometria no infravermelho (IV)

Quimiometria é a aplicação de métodos estatísticos para a análise de dados experimentais (STUART, 2004). No caso do NIR, a análise quantitativa parte fundamentalmente da Lei de Beer-Lambert, que relaciona diretamente a absorbância de uma amostra com a concentração, c , da substância presente na amostra.

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot c$$

3.6

onde ε é a absorvidade molar da substância, b é o tamanho do caminho óptico.

Como já discutido, a espectroscopia NIR oferece bandas de absorção de baixa intensidade, permitindo a utilização de caminhos ópticos (b) maiores. Isso pode ser uma vantagem em sistemas nos quais pode haver incrustações ou presença de fluido estagnado no caminho óptico, contanto que seja feito um projeto adequado da sonda (SANTOS et al., 2005). Outro aspecto da instrumentação NIR diz respeito à forma que a luz incide na amostra até chegar ao detector, permitindo os modos de medição de transmitância, reflectância e transflectância, apresentados na Figura 3.2.

Na transmitância, a luz incidida em um lado na amostra é transmitida do outro lado e vai para o detector. Na reflectância, a luz incidida na amostra é refletida pela sua superfície e apenas a luz difusamente refletida vai para o detector. Na transflectância, a luz incide na

amostra, a radiação é transmitida para um refletor, que reflete a luz difusamente para seguir para o detector, nesse último caso, a luz percorre duas vezes a amostra.

Figura 3.2: Modos de medição transmitância, reflectância e transflectância.

Fonte: adaptado de Kawano (2002)

O tratamento quantitativo utilizado na Lei de Beer-Lambert pode ser de variável única, utilizando apenas um comprimento de onda (ou banda) para quantificar um único componente. Nesse caso, é necessária a construção de uma curva de calibração por meio de padrões conhecidos para a determinação da concentração da espécie em análise, através da regressão linear.

A presença de bandas pouco resolvidas e sobrepostas (consequência dos *overtones* e combinações) é um indício de que existe uma grande correlação entre os espectros obtidos em diferentes regiões do NIR (NÆS; MARTENS, 1988). Por isso, para a quantificação dos grupos funcionais presentes nos componentes utilizam-se técnicas de estatística multivariável que permite modelar adequadamente a informação contida no espectro. As técnicas que podem ser citadas são regressão linear múltipla (MRL), regressão de componentes principais (PCR) e regressão parcial de mínimos quadrados (PLS). Os modelos multivariáveis requerem calibração externa, da mesma forma que os modelos de variável única. A calibração externa geralmente é feita através de amostras que são analisadas em paralelo com o NIR, utilizando um método de análise bem estabelecido. Por exemplo, para construção de modelos de calibração para conversão no monitoramento de reações de polimerização com o NIR, a gravimetria é utilizada como calibração externa.

A escolha das bandas de absorção para a aplicação da regressão multivariável pode ser feita de diversas formas. Xiaobo et al. (2010) fazem uma extensa revisão sobre os métodos

de seleção das bandas. Tais métodos variam desde métodos manuais (baseados na seleção de picos associados a grupos funcionais presentes na espécie investigada) até métodos mais sofisticados, baseados em meta-heurísticas e redes neurais.

3.3 Monitoramento de polimerização em meio heterogêneo

A espectroscopia NIR é um método analítico para monitorar reações de polimerização. Sensores podem ser colocados dentro do reator (*in situ*) e que permitem obter os dados de forma contínua e em tempo real. Os sensores baseados em fibras ópticas acoplados a uma fonte NIR consistem em um cabo de fibra óptica conectado a uma sonda associada a um espectrômetro. Algumas vantagens dessa configuração de sensor são a possibilidade de serem utilizados em ambientes com condições de elevada temperatura e expostos a agentes químicos agressivos. Além disso, são materiais leves, não destrutivos e não invasivos e permitem monitoramento e controle a distância.

Uma vez que um modelo de calibração validado e de boa capacidade preditiva seja desenvolvido, o modelo pode ser utilizado para monitorar sistemas reacionais em tempo real, sem a necessidade de amostragem e consequente uso de técnicas analíticas para avaliação das amostras. Algumas das técnicas utilizadas para analisar as amostras coletadas *off-line* são caras, exaustivas, demoradas e muitas vezes requerem o uso de reagentes tóxicos e geram resíduos para o meio ambiente. A grande limitação da técnica NIR é que os modelos são válidos apenas para as condições de contorno do conjunto de calibração – assim como toda a técnica analítica construída via calibração externa. Além disso, pode haver incrustações na sonda ou mesmo uma agitação ineficiente pode acarretar a presença de líquido estagnado no caminho óptico. Santos et al. (2005) fizeram uma extensa revisão sobre sistemas de polimerização em massa, solução, suspensão e emulsão monitorados com espectroscopia NIR.

No Quadro 3.1 são apresentadas algumas das reações de polimerização investigadas na literatura com a espectroscopia NIR. Nos trabalhos apresentados é possível observar a eficiência dos modelos de calibração de NIR para monitoramento de conversão de monômeros de polimerizações em massa (*bulk*) e solução (LOUSBERG et al., 2002; CHERFI; FÉVOTTE, 2002), suspensão, emulsão, miniemulsão e precipitação (SANTOS; LIMA; PINTO,

1998; CHICOMA et al., 2010; SILVA; CHICOMA; GIUDICI, 2011; COLMÁN et al., 2014; AMBROGI, 2015; AMBROGI; COLMÁN; GIUDICI, 2017; SOUZA, 2019).

A região do espectro mais utilizada para quantificação da conversão, de uma forma geral, ficou em torno de 6200-5700 cm^{-1} , correspondente ao primeiro *overtone* estiramento C-H em olefinas. Dentre os trabalhos em suspensão, emulsão e miniemulsão destaca-se a presença da água, forte absorvedora na região do IV.

O método quimiométrico mais utilizado pela literatura para tratamento de dados foi o PLS. Apesar de haver métodos de seleção de bandas, como mostrado em Xiaobo et al. (2010), o método visual para seleção das bandas foi o mais utilizado na construção dos modelos de calibração. A princípio, o próprio método estatístico seria suficiente para selecionar as variáveis mais importantes (combinações lineares de bandas) que conteriam a maior parte da informação para o modelo NIR. Pensando dessa forma, seria interessante construir modelos utilizando todo o espectro para o ajuste do modelo. Souza (2019) apresentou modelos de calibração utilizando o espectro inteiro, obtendo modelos com critérios de seleção R^2 e RMSECV muito próximos aos dos modelos com bandas selecionadas manualmente. Por outro lado, conforme Heise e Winzen (2002) ponderam, quanto mais comprimentos de onda são utilizados na calibração, maior a chance de ocorrer interferências no espectro, reduzindo a qualidade dos resultados.

Além das informações associadas às propriedades químicas do sistema (grupos funcionais), a região NIR também pode carregar informações físicas, por exemplo, tamanho de partículas. A presença de partículas afeta o espectro através de espalhamento de luz e difração (SILVA; CHICOMA; GIUDICI, 2011). Desta forma, a espectroscopia NIR pode ser usada para monitorar simultaneamente a conversão e o tamanho de partículas nas polimerizações em meio heterogêneo (suspensão, emulsão, dispersão, precipitação e miniemulsão).

No Quadro 3.1 pode-se observar que foram estudados sistemas com diâmetro na ordem de nanômetros até micrômetros. Algo a se notar é que os equipamentos destinados a medir os diâmetros de partícula em geral não conseguem ter essa abrangência. Os equipamentos que funcionam por espalhamento de luz consideram a faixa de 0,3 nm - 5 μm , e por difração de laser de 20 nm - 2000 μm .

Quadro 3.1: Reações de polimerização investigadas com a espectroscopia NIR.

Reação	Monômeros	Solvente	Modelo	Método quantitativo	Autor
Suspensão	Estireno	Água	Diâmetro (MEV): 40-250 μm $1/\lambda$: 6250-5882 cm^{-1}	PLS + redes neurais	Santos; Lima e Pinto (1998)
Massa	Estireno	-	Conversão: 0-0,35 $1/\lambda$: 6300-5950 cm^{-1}	PLS	Lousberg et al. (2002)
Solução	MMA	Tolueno	Conversão: 0-1 $1/\lambda$: 6098-6250 cm^{-1}	PLS	Cherfi e Févotte (2002)
Emulsão	Acetato de vinila (VAc) e Acetato de butila (BuA)	Água	%m VAc: 0-0,16 e %m BuA: 0-0,03 $1/\lambda$ VAc: 6212-6187 cm^{-1} $1/\lambda$ BuA: 6173-6159 cm^{-1} Diâmetro (DLS): 50-150 nm $1/\lambda$: 12989-9485 cm^{-1}	PLS	Chicoma et al. (2010)
Emulsão (batelada, batelada alimentada e batelada intermitente)	MMA	Água	%m MMA: 0-0,20 $1/\lambda$: 6203-5699 cm^{-1} Diâmetro (DLS): 45-150 nm $1/\lambda$: 13000-10500 cm^{-1}	PLS	Silva; Chicoma, e Giudici (2011)

Quadro 3.1: Reações de polimerização investigadas com a espectroscopia NIR (continuação).

Miniemulsão inversa	Acrilamida	Ciclohexano	Conversão: 0-1 1/λ: 6250-5855 cm ⁻¹ Diâmetro (DLS): 165-250 nm 1/λ: 12500-9500 cm ⁻¹	PLS	Colmán et al. (2014)
Miniemulsão	Estireno	Água	Conversão: 0-1 1/λ: 6200-5700 cm ⁻¹ Diâmetro (DLS): 100-850 nm 1/λ: 11700-7590 cm ⁻¹	PLS	Ambrogi, Colmán; e Giudici (2017)
Precipitação	Ácido acrílico (AA) n-isopropilacrilamida (NIPAm) N,N-Metileno-bisacrilamida (MBA)	Água	Conversão: 0-1 1/λ: 12501-10000,2 e 6204-5695 cm ⁻¹ Diâmetro (DLS): 81-524 nm 1/λ: 12501-4600 cm ⁻¹	PLS	Souza (2019)

Os equipamentos analíticos que medem o tamanho de partículas em suspensão necessitam de preparo de amostras para leitura adequada do diâmetro. Tais amostras precisam ser bem diluídas, para evitar interações entre a luz espalhada por outras partículas. No caso dos modelos de predição NIR no Quadro 3.1, nenhum preparo foi necessário. A região do NIR utilizada para quantificação do diâmetro das partículas ficou em torno de $13000\text{-}9500\text{ cm}^{-1}$. Nesta região não há presença de bandas de absorção significativas relacionadas aos componentes químicos. O que se observa é um desvio da linha base, que pode ser associado à presença de partículas poliméricas que espalham a luz (SILVA; CHICOMA; GIUDICI, 2011).

Há carência na literatura de estudos que visem entender melhor qual a relação entre o desvio de linha base no NIR e a temperatura da leitura, concentração de partículas e o diâmetro das partículas. Os trabalhos disponíveis na literatura se limitam a construir o modelo de calibração e a dar evidências que a espectroscopia NIR consegue detectar a presença de gotas de monômero e partículas poliméricas.

Santos; Lima e Pinto (1998) fizeram um estudo da influência da velocidade de agitação no espectro NIR. Foram utilizadas misturas de estireno, água e polímero. Observou-se que a velocidade de agitação afeta o espectro na faixa de $6250\text{-}5882\text{ cm}^{-1}$, indicando que a espectroscopia NIR é capaz de capturar mudanças morfológicas nas gotas em suspensão. O trabalho de Vieira et al. (2001) demonstra a viabilidade da espectroscopia NIR para detectar a presença de gotas de monômeros (MMA e BuA) em látices poliméricos. Na presença de excesso de monômero numa mistura do látex e hidroquinona, houve o aparecimento de uma alteração no espectro em 1620 nm (ou 6173 cm^{-1}).

Charin; Nele e Tavares (2013) investigaram o uso da espectroscopia NIR na produção de emulsões através da técnica de baixa energia de inversão de fases. Nesse caso a espectroscopia NIR também foi utilizada para monitorar a formação da emulsão. Os autores selecionaram o comprimento de onda fixo de 5200 cm^{-1} no qual foi observado o mais representativo desvio na linha base. Os resultados do comportamento da absorbância permitiram detectar a formação da emulsão, não foi desenvolvido modelo de inferência para predição de propriedades como diâmetros das gotas.

3.4 Objetivos

Não há na literatura pesquisada pela autora nenhum trabalho de monitoramento de reações de polimerização utilizando a técnica de polimerização em dispersão sem estabilizantes. O sistema mais parecido, do ponto de vista de nucleação das partículas, é o trabalho de Souza (2019) que trata do monitoramento de um caso específico de polimerização por precipitação, aplicado a síntese de microgéis, que leva à formação de um sistema de micropartículas com estreita distribuição de tamanhos. O que torna ambas as reações semelhantes é a nucleação das partículas. Tanto na dispersão quanto na precipitação, a reação procede inicialmente com seu principal *locus* na fase contínua com todos os reagentes solúveis no meio. As cadeias solúveis se propagam até um determinado tamanho crítico, a partir do qual ocorre precipitação dos radicais, formando os precursores das partículas poliméricas (nucleação homogênea). O grande desafio desses sistemas é que a nucleação ocorre rapidamente, cerca de 1% de conversão (LU; EL-AASSER; VANDERHOFF, 1988). Nesses casos, é muito difícil acompanhar a rápida cinética da reação e crescimento das partículas ao longo do tempo através de medidas *off-line*.

Neste capítulo é apresentado o estudo do monitoramento da reação de copolimerização em dispersão sem estabilizantes entre os monômeros estireno (ST) e anidrido maleico (MAH). Os experimentos foram realizados usando acetato de isobutila (IBA) e de isopentila (IPA) como solventes. A polimerização em dispersão corresponde à Etapa 1 da síntese das partículas apresentada no Capítulo 2 desta tese.

Foram desenvolvidos:

- Estudo da influência da temperatura, concentração de partículas e diâmetro no espectro NIR utilizando partículas de poliestireno de tamanho controlado;
- Modelos empíricos de predição de conversão e diâmetro utilizando o espectro completo e utilizando bandas selecionadas para reação de copolimerização em dispersão sem estabilizantes.

3.5 Materiais e métodos

3.5.1 Reagentes

Estireno (ST) (Merck Millipore, 99%), anidrido maleico (MAH) (Caal Reagentes Analíticos); acetato de isopentila (IPA) (Sigma Aldrich, >97%), acetato de isobutila (IBA) (Sigma Aldrich, >97%), azobisisobutironitrila (AIBN) (MIG Quimica Ltda EPP) foram utilizados conforme recebidos, sem tratamento adicional.

A estrutura molecular dos componentes está apresentada no Quadro 3.2.

Quadro 3.2: Estrutura molecular dos reagentes utilizados na copolimerização em dispersão.

Componente	Estrutura molecular
ST
MAH
IBA
IPA

3.5.2 Aparato reacional

A Figura 3.3 ilustra o aparato experimental utilizado para as reações de polimerização em dispersão sem estabilizantes, sendo 1 - reator encamisado; 2 - condensador; 3 - Borbulhador de nitrogênio N₂; 4 - Fibra óptica; 5 - termopar; 6 - sonda NIR.

Figura 3.3: Aparato experimental utilizado nas reações de polimerização em dispersão sem estabilizantes. 1 - reator encamisado; 2 - condensador; 3 - borbulhador de nitrogênio N₂; 4 - fibra óptica; 5 - termopar; 6 - sonda NIR.

O reator vidro possui capacidade para 250 mL e tampa com quatro bocas. Um banho termostático com circulação de água pela camisa do reator foi utilizado para controle de temperatura e aquecimento do sistema.

3.5.3 Reação de polimerização em dispersão

Ensaio de copolimerização em dispersão foram realizados usando acetato de isobutila (IBA) e de isopentila (IPA) como solventes e os monômeros estireno (ST) e anidrido maleico (MAH) e AIBN como iniciador (1% da massa de monômeros). O planejamento experimental realizado é apresentado na Tabela 3.2. Os experimentos foram feitos de maneira isotérmica, variando a o solvente utilizado para a reação, a fração mássica inicial de monômeros, f_m e a razão molar MAH/ST.

Os reagentes foram pesados numa balança analítica (UniBlock Modelo ATX224 - Shimadzu) à temperatura ambiente e adicionados dentro do reator de vidro (250 mL, 4 bocas) com tampa para evitar a perda de massa por volatilização dos componentes. O

iniciador foi pesado e mantido num recipiente separado dos demais componentes para evitar decomposição antes do início da reação. Os monômeros dissolvidos no solvente foram deaerados por borbulhamento de nitrogênio durante 30 minutos. O sistema de aquecimento da camisa contou com um banho termostatizado (Modelo ED - Julabo). O aquecimento foi feito junto com a deaeração. Após a inertização e com o sistema na temperatura da reação, o iniciador foi adicionado, caracterizando o início da reação.

Não foi utilizada agitação nesse sistema, segundo a literatura da polimerização por dispersão sem estabilizantes (XING; YANG, 2004; XING; YANG, 2005; XING; YU; YANG, 2006; CHEN et al., 2016), e segundo ensaios também realizados neste trabalho, a agitação tem um efeito adverso na morfologia das partículas e pode desestabilizar o sistema particulado, levando a coagulação completa das partículas.

Tabela 3.2: Experimentos realizados para o monitoramento da copolimerização em dispersão de estireno (ST) e anidrido maleico (MAH).

Ensaio	T [°C]	Solvente	Fração mássica de monômeros, f_m	Razão molar MAH/ST**	[MAH]+[ST] [mol.L ⁻¹]
N1	75	IPA	0,08	1,00	0,74
N3	75	IBA	0,08	1,00	0,73
N5	75	IPA	0,15	1,00	1,48
N7	75	IBA	0,15	1,00	1,47
N13*	75	IPA	0,15	2,00	1,50
N14	90	IPA	0,15	2,00	1,50
N16	90	IBA	0,15	2,00	1,47
N17	75	IPA	0,05	1,00	0,46
N18	75	IPA	0,15	1,00	1,53
N19	75	IPA	0,05	2,00	0,46
N20	75	IPA	0,15	2,00	1,55
N21	75	IPA	0,11	1,50	1,11

*Formulação de Chen et al. (2016) **MM ST = 104,15 g.mol⁻¹ e MM MAH = 98,06 g.mol⁻¹

A reação foi feita ao longo de 2h e as amostras foram retiradas em diferentes tempos. Conforme a polimerização ocorre, a solução inicial transparente se transforma numa dispersão branca. Após a reação as amostras seguem para as análises, detalhadas no tópico seguinte.

3.5.4 Análises off-line e in-line

As análises realizadas *off-line* via amostragem foram gravimetria, para determinação da conversão global (descrita no item 2.8.1, página 60). E espalhamento dinâmico de luz (DLS *Dynamic Light Scattering*), para determinação do diâmetro e polidispersidade da distribuição de tamanhos (item 2.8.2, página 61). A coleta dos espectros NIR foi realizada *in-line*. As técnicas *off-line* e *in-line* utilizadas para monitorar a síntese constam na Figura 3.4. No Apêndice A1 está o detalhamento da técnica de DLS.

Figura 3.4: Análises *off-line* via amostragem durante os experimentos.

<i>Off-line</i>	<i>In-line</i>
<ul style="list-style-type: none"> • Conversão global (gravimetria) • Diâmetro e polidispersidade (DLS) 	<ul style="list-style-type: none"> • Coleta dos espectros de NIR

Os espectros NIR foram coletados utilizando o espectrômetro com transformada de Fourier (FT) IFS28/N da Bruker. O software para aquisição dos espectros foi o OPUS Versão 3.1. O background foi coletado com a sonda posicionada dentro do reator vazio. As principais especificações do equipamento estão listadas na Tabela 3.3.

Os espectros foram coletados a cada 30 segundos sendo cada espectro a média de 4 leituras (ou *scans*). O sistema de aquisição dos dados utilizando a sonda acoplada com o espectrômetro é detalhado de maneira simplificada na Figura 3.5. Nos espectrômetros com transformada de Fourier (FT) as absorbâncias são medidas simultaneamente para todo o espectro de interesse, conferindo altas velocidades de leituras (SANTOS et al., 2005). Para tanto, existe uma peculiaridade na forma com que a amostra é iluminada. O feixe de luz primário fornecido pela fonte NIR é dividido em dois feixes por um *Beamsplitter*. Um dos feixes ilumina um espelho fixo e outro feixe ilumina um espelho móvel. Esses dois feixes se combinam podendo interferir construtiva ou destrutivamente (dependendo da posição do espelho móvel), produzindo um sinal, chamado de interferograma. O dispositivo óptico que permite realizar esse processo se chama interferômetro.

Após isso, a radiação é enviada para a fibra óptica, percorre a amostra pelo caminho ótico da sonda, a luz é refletida difusamente e retorna ao detector por meio das fibras ópticas. Técnicas de deconvolução matemática como a transformada de Fourier são aplicadas para obter as absorbâncias para os diferentes comprimentos de onda a partir dos interferogramas produzidos pelas diferentes posições do espelho. Santos et al. (2005) e Satoshi (2006) apresentam uma extensa revisão da instrumentação para espectroscopia NIR.

Tabela 3.3: Especificações do espectrômetro com transformada de Fourier IFS28/N da Bruker.

Especificação	Faixa
Região do espectro	14000-4000 cm^{-1}
Resolução	2 cm^{-1}
<i>Beamsplitter</i>	Quartzo
Fonte de luz	Tungstênio
	Hellma 661.622-NIR
Sonda	Transflectância
	Caminho óptico 1 mm

Figura 3.5: Sistema de aquisição dos dados utilizando o espectrômetro acoplado com a sonda, esta última posicionada dentro do meio reacional.

Fonte: adaptado de Nagata; Ohshima e Tanigaki (2000)

3.5.5 Estudo da influência da concentração de partículas, temperatura e diâmetro no espectro NIR

Realizou-se o estudo da influência da concentração de partículas, tamanho das partículas e temperatura no espectro NIR. Utilizaram-se partículas do kit de controle para tamanho de partículas (*N4 Size Controls - Mixed kit*). O kit pertence ao equipamento Coulter N4 Plus, da Beckman Coulter. O conjunto de amostras de controle conta com padrões de partículas de 50, 100, 200, 300 e 500 nm, constituídas de látex de poliestireno. As amostras para essas análises foram preparadas em ampolas de vidro com tampa (0,8 cm de diâmetro interno e 10 cm de comprimento).

- Para o estudo da influência da concentração de partículas, cada padrão foi diluído em água destilada com fator de diluição ($V_{\text{final}}/V_{\text{inicial}}$) de 1, 1,33, 2, 4 e 20, totalizando 5 amostras para cada padrão de tamanho. Os espectros foram coletados a temperatura de 20°C.

- Para estudo da influência da temperatura, o padrão sem diluição de 500 nm foi selecionado e as amostras foram colocadas em um banho termostático. Os espectros NIR foram coletados nas temperaturas de 20, 30, 40 e 75°C.

- Para o estudo da influência do tamanho de partículas, cada padrão (50, 100, 200, 300 e 500 nm) foi preparado na mesma diluição. Os espectros foram coletados a temperatura de 20°C.

A Figura 3.6 ilustra o aparato experimental utilizado para as análises. Todos os espectros foram coletados de maneira *off-line* com a sonda imersa na amostra. O *background* foi adquirido com a sonda posicionada dentro da ampola vazia. Os espectros NIR foram coletados utilizando o espectrômetro com transformada de Fourier (FT) IFS28/N da Bruker. O software para aquisição dos espectros foi o OPUS Versão 3.1.

Figura 3.6: Aparato experimental utilizado nas análises *off-line* com os padrões de tamanho de partícula. 1 - espectrômetro NIR; 2 - fibra óptica; 3 - sonda NIR; 4 - banho termostático; 5 - grade com ampolas.

3.5.6 Regressão parcial de mínimos quadrados (PLS)

Os modelos PLS foram construídos utilizando a rotina *plsregress* do *software* MATLAB® R2015a. Foram utilizados no máximo 10 componentes PLS. As variáveis de resposta preditas, $\hat{y}$, foram a conversão global da polimerização e o diâmetro das partículas. Os espectros coletados constituem a matriz X , de tamanho $n \times p$, composta pelas absorbâncias. Onde n é o número de observações, p é o número de parâmetros do modelo, no caso o número de comprimentos de onda no intervalo coletado pelo equipamento. A rotina PLS retorna o vetor de regressores, $\hat{\beta}$, de tamanho $p \times 1$. Os espectros coletados foram divididos em dois conjuntos, o de calibração e o de validação externa.

$$\hat{y} = X\hat{\beta}$$

3.7

3.5.7 Critérios de seleção

Os critérios de seleção dos modelos foram o R^2 e o *RMSECV* (*Root mean square error of cross-validation* ou raiz quadrada média de validação cruzada). O R_k^2 é definido da seguinte maneira, em função do número de componentes PLS, k .

$$R_k^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}$$

3.8

onde i é o índice para a amostra, com $i = 1, \dots, n$, y_i são os dados experimentais, $\hat{y}_i$ é a predição do modelo, e $\bar{y}_i$ é a média dos valores medidos.

O valor de R_k^2 aumenta com a complexidade do modelo, podendo levar a escolha de modelos sobreajustados. O RMSECV é raiz quadrada média de validação cruzada, é um critério bastante utilizado para avaliar a capacidade preditiva do modelo. O $RMSECV_k$ é definido da seguinte maneira, em função do número de componentes PLS, k .

$$RMSECV_k = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_{(i)})^2}{n}} \quad 3.9$$

O critério é feito de maneira que cada ponto do conjunto de calibração é removido do conjunto utilizado para o ajuste. A regressão é realizada com os $n - 1$ pontos restantes. Desta forma o ajuste é feito n vezes e para cada ajuste é determinada a raiz da soma dos resíduos ao quadrado, entre o dado experimental removido, y_i , e o modelo obtido com os $n - 1$ pontos restantes, $\hat{y}_{(i)}$.

3.6 Resultados e discussão

3.6.1 Estudo da influência da concentração de partículas, temperatura e diâmetro no espectro NIR

A Figura 3.7 mostra os espectros NIR coletados de $14000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ para o conjunto de partículas de poliestireno de tamanho controlado. O efeito da A) concentração de partículas (padrão de 500 nm), B) temperatura e C) diâmetro das partículas (padrão de 50, 100, 200, 300 e 500 nm) pode ser observado no espectro NIR. Em primeiro lugar, o que se pode notar é que independente da variável em estudo (em especial concentração de partículas e diâmetro), a principal alteração nos espectros NIR é observada justamente na região de $14000-9000 \text{ cm}^{-1}$, chamada usualmente de região “física” do espectro. Nesta região não há presença de bandas significativas associadas às propriedades químicas do polímero.

A partir do estudo realizado, nota-se que a concentração de partículas apresenta efeito significativo no espectro coletado (Figura 3.7 A). Foram utilizadas as diluições dos padrões em água de 1, 1,33, 2, 4 e 20. Conforme a concentração de partículas aumenta, ocorre um

desvio na linha base na região de 14000 - 9000 cm^{-1} , caracterizado pelo aumento de sua inclinação.

A temperatura por sua vez foi estudada utilizando o padrão de 500nm. Foram coletados espectros nas temperaturas de 20, 30, 40 e 75°C (Figura 3.7 B). Houve pouca influência da temperatura dentro da faixa de estudo. A inclinação da linha base permaneceu praticamente inalterada, havendo um pequeno deslocamento vertical dos espectros.

Variando o tamanho das partículas (padrões de 50, 100, 200, 300 e 500 nm) para a mesma concentração, observa-se também um desvio da linha base (Figura 3.7 C). Tal desvio é tão significativo quanto o desvio observado com o aumento da concentração das partículas. Outro ponto a se observar é que as partículas de 50, 100, 200 nm apresentam uma inclinação muito pequena na linha base na concentração que foram utilizadas.

A partir desse estudo podem-se tirar algumas conclusões importantes para o desenvolvimento de modelos de predição de diâmetro de partículas a partir do espectro NIR. A primeira conclusão é que variações de temperatura não influenciam o espectro de maneira significativa. Então, reações isotérmicas com pequenas oscilações de temperatura não serão impactadas significativamente quando monitoradas com espectroscopia NIR.

Estudos disponíveis na literatura (ALARGOVA; DEGUCHI; TSUJII, 2001) analisaram a evolução do diâmetro de partículas poliméricas de poliestireno em diferentes temperaturas. Os diâmetros foram analisados via DLS entre temperaturas de 24 a 275°C e os resultados mostraram que as partículas não mudavam de tamanho com esse aumento de temperatura. Os resultados são coerentes com o que foi observado com as análises NIR.

Com relação à concentração e diâmetro de partículas, pode-se concluir que os espectros são afetados. No monitoramento de reações de polimerização por dispersão, um aspecto bem característico é que tanto o diâmetro quanto a concentração de partículas aumentam ao mesmo tempo (não há partículas no tempo zero). Dessa forma, ambos os efeitos colaboram para o deslocamento da linha base durante a polimerização.

No caso do estudo da influência do tamanho, as partículas de 50, 100 e 200 nm não apresentaram desvio significativo da linha base. Pode-se observar na Figura 3.7 C) que a linha base fica praticamente horizontal para essas três amostras. No entanto, na literatura de monitoramento de reações de polimerização é possível monitorar o diâmetro das partículas nessa faixa de tamanho de 50-200 nm (SANTOS; LIMA; PINTO, 1998; CHICOMA et

al., 2010; SILVA; CHICOMA; GIUDICI, 2011; COLMÁN et al., 2014; AMBROGI; COLMÁN; GIUDICI, 2017). Isso pode ser explicado pelo efeito da concentração de partículas no espectro, que também desvia a linha base. As reações de polimerização possuem teor de sólidos muito maiores do que neste estudo (teor de sólidos <2%). Então o efeito da concentração de partículas permite o monitoramento satisfatório do tamanho de partícula com NIR.

Nesse aspecto de concentração de partículas, a espectroscopia NIR tem o comportamento diferente da técnica de DLS. No DLS o sistema precisa estar muito bem diluído, de maneira que cada fóton que incide na amostra é espalhado por uma única partícula. Já no caso da espectroscopia NIR, a amostra precisa estar concentrada para que a intensidade do sinal proveniente do espalhamento da luz pelas partículas seja detectada, principalmente para partículas menores que 200 nm.

Figura 3.7: Espectros NIR coletados de 13000 - 4000 cm^{-1} , para o estudo do efeito da A) concentração de partículas (diluições em água de 1, 1,33, 2, 4 e 20 do padrão de 500 nm), B) temperatura 20, 30, 40 e 75°C (padrão de 500 nm) e C) diâmetro das partículas (padrão de 50, 100, 200, 300 e 500 nm) no espectro NIR.

3.6.2 Seleção dos conjuntos de calibração e validação para o modelo

A seleção do conjunto de reações para calibração e validação externa do modelo de monitoramento foi feita com base nas regras práticas sugeridas na literatura (BRUKER OPTIK GMBH, 2000; COLMÁN et al., 2014; SOUZA, 2019) utilizando como conjunto de calibração as próprias amostras coletadas nas reações de polimerização. Com base nas recomendações, buscou-se selecionar as amostras para calibração que abrangessem ampla faixa de conversão e diâmetro de partículas. Além disso, é interessante que no conjunto de calibração os valores de conversão e diâmetro de partículas estejam homogeneamente espaçados ao longo do intervalo estudado.

Na polimerização em dispersão há um crescimento inicial muito acelerado da conversão, X_w , e do diâmetro de partícula, d . É necessário ter o cuidado de coletar amostras em intervalos de tempo que possibilitem observar esse crescimento. Caso contrário, o conjunto de calibração ficará com dados muito espaçados de conversão e diâmetro. O gráfico abaixo (Figura 3.8) mostra o conjunto de amostras que foram usadas para calibração e validação externa dos modelos espectroscópicos NIR para conversão e diâmetro de partículas.

O conjunto de calibração foi feito com as reações N19, N20 e N21, utilizando o solvente IPA. Essas reações apresentam valores de conversão e diâmetro bem distribuídos ao longo da faixa de estudo. As reações de validação externa foram N1, N3, N5, N7, N13, N14, N16, N17 e N18. Sendo que as reações N3, N7 e N16 foram realizadas com o solvente IBA.

Figura 3.8: Amostras utilizadas para os conjuntos de calibração e validação dos modelos de predição NIR.

3.6.3 Seleção das bandas

Os espectros NIR dos componentes são apresentados na Figura 3.9. Os espectros foram coletados para os dois solventes IBA e IPA mostrados na Figura 3.9 A e B); para solvente IPA puro e para o monômero MAH dissolvido no solvente IPA, Figura 3.9 C e D); e para o monômero ST puro e monômero MAH dissolvido no solvente IPA, Figura 3.9 E e F). Os espectros foram coletados à temperatura ambiente. O monômero MAH é um sólido branco à temperatura ambiente e foi preciso dissolvê-lo no solvente para que seu espectro fosse coletado utilizando a sonda de imersão.

A Figura 3.9 mostra que os solventes IBA e IPA e os monômeros ST e MAH não apresentam bandas significativas na região de $14000\text{--}9000\text{ cm}^{-1}$. Isso é um forte indicativo de que tal região pode ser utilizada para monitoramento do diâmetro das partículas. Na região de $14000\text{--}7000\text{ cm}^{-1}$ (Figura 3.9 A, C e E) o que se observa também são picos de baixa intensidade. Os picos apresentados pelo IPA e IBA por volta de 8500 cm^{-1} e $7500\text{--}7000\text{ cm}^{-1}$ correspondem, respectivamente, ao segundo *overtone* estiramento C-H alifático e a combinação estiramento C-H alifático. No caso do ST, o pico em cerca de 8700 cm^{-1} corresponde ao segundo *overtone* estiramento C-H aromático.

Os picos na região de $7000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ (Figura 3.9 B, D e F) possuem maior absorbância que a região de $14000\text{--}9000\text{ cm}^{-1}$. Os picos mais relevantes são por volta de $4500\text{--}4400\text{ cm}^{-1}$ para os compostos contendo o grupo carbonila (C=O), no caso os solventes IBA e IPA que são ésteres. Os ésteres IBA e IPA apresentam o espectro NIR muito semelhante (Figura 3.9 A e B). Os espectros se diferenciam minimamente na região de $6061\text{--}5556\text{ cm}^{-1}$, característica do primeiro *overtone* estiramento C-H.

O monômero MAH não apresenta absorção significativa na faixa NIR (Figura 3.9 C e D). Isso é uma informação importante para a quantificação da conversão da reação utilizando os modelos de monitoramento NIR. Existem trabalhos na literatura que monitoram as reações de polimerização de MAH na faixa do *mid*-FTIR (IKUSHIMA; SAITO; ARAI, 1991). Foi utilizada a banda na intensidade 1784 cm^{-1} para acompanhar o consumo de MAH, associada ao estiramento C=O. Outro trabalho de monitoramento utilizando a faixa do *mid*-FTIR observa uma banda de absorção intensa associada à dupla vinílica do MAH na região de 695 cm^{-1} (PASQUALE; LONG, 2004). Moghaddam et al. (2012) monitoraram a reação de graftização de

MAH em poliestireno utilizando a faixa NIR e conseguiram detectar as bandas de absorção do MAH. As concentrações de MAH variaram na faixa de 3,5-7% (%m).

Para haver absorção na região do IR, as transições vibracionais das moléculas precisam ser acompanhadas de uma mudança do momento de dipolo elétrico. Na região do NIR, além da mudança de dipolo também é necessário uma não harmonicidade nos átomos em vibração, expressa pela constante de não-harmonicidade. Os valores dessa constante foram determinados por Groh (1988) para algumas vibrações específicas de ligações químicas. Groh (1988) também observou que quanto menor essa constante, menor a intensidade dos *overtones* (constante para estiramento CH $1,9 \times 10^{-2}$ e para C=O $6,5 \times 10^{-3}$). Por isso, os espectros na região do *mid*-IR são muito mais intensos que na região NIR, especialmente para os grupos mais polares.

A molécula do MAH (mostrada no Quadro 3.2) é cíclica, simétrica e possui 4 carbonos. A molécula apresenta grupos carboxilato (R-C(=O)-O) em suas pontas e uma dupla ligação entre os carbonos, a qual sofre a reação de polimerização. Apesar de possuir os variados grupos funcionais no MAH, não foram observados sinais de absorção de sua molécula na faixa NIR. Provavelmente o MAH não apresentou absorção significativa por conta da sua baixa concentração e pela interferência do solvente no espectro.

O monômero ST apresenta picos significativos por volta de 6173, 5900 e 4700-4400 cm^{-1} (Figura 3.9 E e F) associados a vibração do C-H olefinas. Tais bandas são interessantes para quantificação da conversão da reação, especialmente aquelas associadas a vibração do grupo C-H de duplas terminais, presentes nos monômeros residuais.

Figura 3.9: Espectros NIR dos componentes: solventes IBA e IPA A) 14000-7000 cm^{-1} e B) 7000-4000 cm^{-1} ; solvente IPA puro e monômero MAH dissolvido no solvente IPA C) 14000-7000 cm^{-1} e D) 7000-4000 cm^{-1} ; monômero ST puro e monômero MAH dissolvido no solvente IPA E) 14000-7000 cm^{-1} e F) 7000-4000 cm^{-1} .

Os espectros NIR (14000-4000 cm^{-1}) coletados durante os experimentos de reação de polimerização apresentam o comportamento mostrado na Figura 3.10, neste caso, coletado da reação N5.

Figura 3.10: Espectros NIR coletados para o experimento N5.

No instante da primeira coleta ($t=0$) o meio era composto apenas de monômeros (ST e MAH), solvente e iniciador. O espectro correspondente ao início apresenta uma linha base muito bem definida, uma das características da espectroscopia NIR. Na ausência de partículas em $t=0$, a região de 14000-9000 cm^{-1} apresenta uma absorbância praticamente nula. Como já foi visto, nesta região não há presença de bandas de absorção significativas relacionadas aos componentes químicos. Os picos são observados principalmente na região de 6500-5400 cm^{-1} , região característica da dupla ligação presentes nos monômeros.

Conforme a reação ocorre, observa-se a inclinação da linha base ao longo de todo o espectro. A inclinação da linha base está estreitamente ligada à formação das partículas e o

espalhamento de luz decorrente. Desta forma, as regiões do espectro relacionadas à parte química do processo (consumo da dupla ligação e formação da cadeia polimérica) estão correlacionadas com a parte física (formação e crescimento das partículas poliméricas).

Diferentemente dos espectros apresentados para o conjunto do kit de controle para tamanho de partículas na Figura 3.7, os espectros coletados durante a reação (Figura 3.10) apresentaram um deslocamento da linha base no espectro inteiro. A principal diferença entre as amostras do kit de controle e a da reação é a presença da água. A água é uma molécula que absorve fortemente luz no comprimento de onda da faixa NIR, caracterizada por dois picos notáveis na região de $7000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$. A presença da água pode ter mascarado o espalhamento de luz gerado pelas partículas do kit de controle na região de $7000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$. Já no caso dos espectros da reação, a fase contínua foi um éster (IPA e IBA), e espalhamento de luz pelas partículas pôde ser notado ao longo de praticamente todo o espectro.

Foram propostos dois modelos para predição de conversão (X1 e X2) e dois modelos para predição de diâmetro (D1 e D2) com e sem seleção de bandas, como mostrado na Tabela 3.4. A construção dos modelos de calibração NIR foi feita utilizando o espectro inteiro ($14000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) para obter as informações da conversão/diâmetro das partículas (X1 e D1). Também foi utilizada a região de $6500\text{-}5400\text{ cm}^{-1}$ para construção de um modelo de conversão de monômeros (X2). E por fim, a região de $14000\text{-}6500\text{ cm}^{-1}$ foi utilizada para o modelo de predição de diâmetro (D2). Os modelos foram construídos apenas utilizando os espectros da própria reação, os espectros coletados no item 3.6.1 (Estudo da influência da concentração de partículas, temperatura e diâmetro no espectro NIR) não foram utilizados na construção dos modelos de monitoramento.

Tabela 3.4: Modelos de calibração construídos para predição de conversão e diâmetro de partículas e respectivas regiões do espectro.

Modelo	Região do espectro
Conversão X1	$14000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$
Conversão X2	$6500\text{-}5400\text{ cm}^{-1}$
Diâmetro D1	$14000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$
Diâmetro D2	$14000\text{-}6500\text{ cm}^{-1}$

3.6.4 Modelo de conversão

Foram construídos dois modelos via PLS para predição da conversão da reação de copolimerização em dispersão entre ST e MAH.

3.6.4.1 *Modelo X1*

Os critérios de seleção para o modelo X1 (14000-4000 cm^{-1}) foram o R^2 e o $RMSECV$ e são apresentados na Figura 3.11. O valor de R^2 tende a aumentar com o número de componentes PLS, k , e existe um compromisso entre a capacidade preditiva do modelo, dada pelo $RMSECV$ e o valor de R^2 . Quanto mais componentes PLS são utilizados, mais o modelo tende a ajustar o próprio ruído. Por isso, procurou-se adotar o menor valor possível de componentes PLS de maneira que o modelo ainda possuísse um valor razoável para o R^2 .

Com base nos valores de R^2 e o $RMSECV$, foi escolhido o número de componentes PLS $k = 3$, com $R^2 = 0,9906$ e $RMSECV = 0,0402$ (m/m), utilizando o menor número de componentes possível para evitar sobreajuste. O erro experimental do método de referência (gravimetria) foi de 0,0207 (m/m). Na Figura 3.11 são apresentados os resíduos do ajuste e o gráfico de paridade para o número de componentes PLS $k = 3$, considerando apenas o conjunto de calibração. Observa-se que os resíduos estão homogeneamente distribuídos e que o gráfico de paridade não indica sobreajuste ou presença de *outliers*. Os dados de $RMSECV$, resíduo e do gráfico de paridade possuem a mesma unidade de medida da conversão (massa de polímero seco/massa de monômero, ou m/m como na Figura 3.11).

3.6.4.2 *Modelo X2*

Os critérios de seleção para o modelo X2 (6500-5400 cm^{-1}) foram o R^2 e o $RMSECV$ e são apresentados na Figura 3.12, juntamente com os resíduos do ajuste e o gráfico de paridade para o número de componentes PLS $k = 4$, $R^2 = 0,9923$ e $RMSECV = 0,0277$ (m/m). Foi necessário adicionar um componente a mais que no modelo X1, provavelmente por conta da menor quantidade de informação pela redução da faixa espectral.

Observa-se que os resíduos estão homogeneamente distribuídos e seus valores são da mesma ordem de grandeza que no modelo X1. O gráfico de paridade também não indica sobreajuste ou presença de *outliers*.

Figura 3.11: Critérios de seleção para o modelo X1 (14000-4000 cm^{-1}) R^2 e $RMSECV$, distribuição dos resíduos e o gráfico de paridade.

Figura 3.12: Critérios de seleção para o modelo X2 (6500-5400 cm^{-1}) R^2 e $RMSECV$, distribuição dos resíduos e o gráfico de paridade.

3.6.4.3 Validação externa

A validação externa de X1 e X2 para as reações é apresentada na Figura 3.13. De maneira geral, os valores de conversão preditos pelos modelos apresentam poucas flutuações e apresentam excelentes resultados, como visto na Figura 3.13. As reações N1, N5, N13, N14, N17 e N18 foram realizadas com o solvente IPA, já as reações N3, N7 e N16 foram realizadas com o IBA. Observa-se que os modelos X1 e X2 conseguiram prever de maneira adequada o comportamento da cinética da polimerização para os experimentos realizados com o solvente IBA, que não foi utilizado no conjunto de experimentos de calibração.

No conjunto de validação foram apresentados experimentos com diferentes frações de monômeros, 0,05 para N17, 0,08 para N1 e N3, e 0,15 para as reações restantes. Neste caso também se observa que os modelos são aderentes para o monitoramento da conversão nas faixas de comprimento de onda utilizados, apesar dos diferentes teores de sólidos, que podem afetar o espectro, como foi visto na Figura 3.7 A.

Os experimentos N14 e N16 foram realizados a 90°C e nos instantes iniciais do experimento a conversão pôde ser monitorada adequadamente pela técnica espectroscópica. Os dados de conversão do monitoramento do experimento N16 apresentam valores diferentes dos medidos através da gravimetria entre 15 e 30 minutos da reação. Houve uma “quebra” nos valores de conversão obtidos com os espectros coletados pela sonda nesse intervalo de tempo. Esse resultado indica que os espectros coletados pela sonda não representavam o que acontecia no reator, provavelmente pela presença de fluido estagnado na sonda. Após os 30 minutos, os resultados do modelo de espectroscopia voltaram a apresentar valores compatíveis com os experimentais, indicando que o fluido estagnado na sonda foi renovado.

A reação N7 apresentou coagulação completa do sistema durante a polimerização, que foi visualmente detectada durante o experimento. Quando essa coagulação ocorre, o polímero formado se deposita no fundo e nas laterais do reator. Por isso os valores de conversão experimentais são apresentados somente durante o período sem coagulação. Mesmo havendo a coagulação o modelo continuou prevendo a evolução da conversão sem detectar a desestabilização do sistema. Isso ocorreu provavelmente por conta do posicionamento da sonda no fundo do reator, que continuou coletando espectros representativos do sistema.

Isso também pode ser explicado pelo fato de a reação já ter atingido uma conversão bem próxima da final quando a coagulação ocorreu.

No caso da polimerização em dispersão sem estabilizantes a coagulação pode ser influenciada pela escolha do solvente (XING; YANG, 2004; XING; YU; YANG, 2006; GUO et al, 2012). As reações N5 (IPA) e N7 (IBA) possuem a mesma formulação, a menos do solvente utilizado, e a reação N5 não apresentou coagulação.

Figura 3.13: Validação externa do modelo de conversão X1 e X2, dados experimentais (o), dados do modelo X1 (●) e X2 (◐).

De maneira geral o modelo X1 utilizando o espectro completo conseguiu prever as conversões globais para as reações. As conversões finais foram previstas de maneira razoável, e o modelo prevê bem a cinética inicial das reações mais rápidas.

O modelo X2 foi construído utilizando a região do espectro na qual está presente a banda de absorção da dupla ligação presente nos monômeros. Neste caso, o modelo foi capaz de acompanhar a conversão da reação nos experimentos, com exceção da reação N1, que teve a conversão final subestimada. Os resultados do modelo NIR de X2 apesar de muito parecidos com os do modelo X1, apresentam uma flutuação maior e uma tendência a subestimar/superestimar a conversão final quando comparada com o modelo que utiliza o espectro completo.

3.6.5 Modelo de diâmetro

Foram construídos dois modelos via PLS para predição dos diâmetros das partículas da reação de copolimerização em dispersão entre ST e MAH.

3.6.5.1 *Modelo D1*

Os critérios de seleção para o modelo D1 (14000-4000 cm^{-1}) foram o R^2 e o $RMSECV$ e são apresentados na Figura 3.14. Também nessa figura são apresentados os resíduos do ajuste (homogeneamente distribuídos) e o gráfico de paridade para o número de componentes PLS $k = 2$, $R^2 = 0,9389$ e $RMSECV = 119,95$ nm. O erro experimental do método de referência (DLS) foi de 125,02 nm.

3.6.5.2 *Modelo D2*

Os critérios de seleção para o modelo D2 (14000-6500 cm^{-1}) foram o R^2 e o $RMSECV$ e são apresentados na Figura 3.15, bem como os resíduos do ajuste e o gráfico de paridade para o número de componentes PLS $k = 2$, $R^2 = 0,9638$ e $RMSECV = 120,12$ nm. Observa-se que os resíduos estão homogeneamente distribuídos e seus valores são da mesma ordem de grandeza que no modelo D1. O gráfico de paridade também não indica sobreajuste ou presença de *outliers*.

Figura 3.14: Critérios de seleção para o modelo D1 (14000-4000 cm^{-1}) R^2 e $RMSECV$, distribuição dos resíduos e o gráfico de paridade.

Figura 3.15: Critérios de seleção para o modelo D2 (14000-6500 cm^{-1}) R^2 e $RMSECV$, distribuição dos resíduos e o gráfico de paridade.

3.6.5.3 Validação externa

A validação externa de D1 e D2 para as reações é apresentada na Figura 3.16. O modelo de calibração previu satisfatoriamente o comportamento do diâmetro das partículas das reações tanto para os experimentos feitos com IBA (N3, N7 e N16), quanto para IPA (N1, N5, N13, N14, N17 e N18).

Em ambos os modelos D1 e D2, apenas dois componentes principais (k) foram suficientes para a construção dos modelos. Na determinação do k , foi observado que com o aumento do número de componentes, o resultado de diâmetro do modelo de calibração começava a acompanhar as flutuações dos dados experimentais. Tais flutuações não refletem o crescimento das partículas observado na polimerização em dispersão, mas sim o erro experimental associado à medida de diâmetro através da técnica de DLS. Por isso, optou-se por $k = 2$.

Mesmo variando o solvente e o teor de sólidos, as predições foram representativas para as reações, especialmente no caso de reações de crescimento rápido como a N5, N7, N13, N14 e N18. As predições ficaram fora do esperado para as reações N3 e N16. No caso de N3 o diâmetro das partículas foi subestimado. No caso de N16, bem como no modelo de conversão, o modelo de tamanho de partícula foi prejudicado pela presença de fluido estagnado no caminho óptico da sonda.

A reação N13 e N18 (teor de sólidos $f_m = 0,15$) apresentaram formação de uma segunda população no sistema após 30 minutos de reação. Com isso, os valores de diâmetro obtidos via DLS foram apresentados apenas para a população principal de partículas e ficaram subestimados. Nesse caso, seria interessante investigar qual seria o efeito de duas populações diferentes no espectro NIR, principalmente na região do espalhamento de luz. Esse estudo infelizmente não foi realizado no tópico 3.6.1, mas a presença de duas populações de tamanho diferente pode ter um efeito aditivo no deslocamento da linha base, afetando o resultado dos modelos de calibração.

Na calibração do modelo D2 foi utilizada apenas a região onde havia desvio da linha base dos espectros e pouca interferência de bandas associadas às propriedades químicas do sistema. Como foi discutido no tópico 3.6.1 (página 120), essa região de espalhamento é afetada principalmente pela concentração de partículas e seu diâmetro. Os resultados de

validação externa com a região de 14000-6500 cm^{-1} não se mostraram muito melhores que os utilizando o espectro inteiro.

Figura 3.16: Validação externa do modelo de diâmetro D1 e D2, dados experimentais (o), dados do modelo D1 (●) e D2 (◐).

O que é importante observar nos modelos de monitoramento de diâmetro, tanto D1 quanto D2, é a capacidade dos modelos de responder satisfatoriamente ao rápido crescimento do diâmetro das partículas nos primeiros minutos de reação. Como já visto, o grande desafio da polimerização em dispersão e precipitação é que a nucleação ocorre rapidamente, sendo difícil acompanhar a cinética da reação e crescimento das partículas ao longo do tempo através de medidas *off-line*.

A Tabela 3.5 mostra a comparação dos modelos construídos para conversão e tamanho de partícula e o que se observa de maneira geral é a seleção de bandas não traz ganhos

significativos nos resultados de R^2 e $RMSECV$, corroborando a ideia de que a própria técnica estatística do PLS já é suficiente para se obter um modelo de calibração sem a necessidade de seleção de bandas, que muitas vezes pode remover informações importantes do espectro.

Tabela 3.5: Comparação dos resultados dos modelos de calibração para conversão e tamanho de partícula.

Modelo	Componentes PLS k	R^2	$RMSECV$
Conversão X1	3	0,9906	0,0402 (m/m)
Conversão X2	4	0,9923	0,0277 (m/m)
Diâmetro D1	2	0,9389	119,95 (nm)
Diâmetro D2	2	0,9638	120,12 (nm)

Uma desvantagem de se propor modelos de previsão de diâmetro de partícula em relações de polimerização é que os modelos de calibração necessitam de dados da própria reação e, no caso da polimerização por dispersão por exemplo, o diâmetro das partículas está muito correlacionado com a conversão. Uma maneira interessante para desacoplar a correlação entre a conversão e o tamanho das partículas seria desenvolver um modelo de calibração para o diâmetro construído com um conjunto de treinamento independente dos espectros da reação (por exemplo, as partículas com tamanhos padrão do kit de calibração). Desta forma, modelos mais generalistas de previsão de diâmetro podem ser feitos e até mesmo estendido para outros sistemas. Para tanto, novos estudos são necessários para melhor entendimento do efeito aditivo da concentração, diâmetro das partículas e distribuição do tamanho de partículas no deslocamento da linha base.

Além disso, ainda é importante o estudo do efeito de partículas porosas no espalhamento de luz no espectro NIR (DE FARIA JR et al., 2010). Há carência de estudos que correlacionem os efeitos da porosidade nos espectros e se é possível desenvolver modelos para predição de porosidade e área superficial.

A espectroscopia NIR se mostrou uma técnica simples, rápida, não destrutiva, de baixo custo e não poluente ao meio ambiente para monitoramento em linha. Modelos de calibração NIR podem ser utilizados para monitorar sistemas com cinéticas rápidas, como a hidrólise de anidrido acético (TORRAGA; COLMÁN; GIUDICI, 2019), evolução de massas

molares (VIEIRA et al., 2002; OTHMAN et al., 2004), para monitoramento de micro reatores (RICHARD et al., 2013), onde o tamanho da amostra é um grande desafio.

Essa técnica está sujeita a interferências no espectro, que podem afetar os resultados do modelo de calibração. Dentre elas podem-se citar não uniformidades na amostra, presença de bolhas de ar no caminho óptico da sonda, altas concentrações de água na amostra, diferenças no caminho óptico da sonda, variação na intensidade da fonte de NIR. Tais variações são indesejadas e podem causar incertezas no espectro NIR. As maneiras de minimizar esse tipo de erro são incluir no modelo de calibração todos os tipos de espectro coletado, sem remoção de outliers, ou através de pré-processamento dos espectros para reduzir o ruído, melhorar visualização, correção da linha base, entre outras. Em contrapartida, o pré-tratamento também pode remover informações importantes presentes no espectro.

3.7 Conclusões

A espectroscopia NIR é um método eficiente para obter informações tanto relacionadas às propriedades químicas quanto físicas de processos. A técnica se mostrou válida para monitorar sistemas como a polimerização por dispersão, que apresenta um rápido crescimento de partículas nos primeiros minutos da reação.

A região de $14000-9000\text{ cm}^{-1}$ pode ser utilizada para inferir propriedades físicas do sistema, na ausência de bandas significativas associadas às propriedades químicas da amostra em análise nessa faixa do espectro. No caso de suspensões de partículas de tamanho controlado avaliadas com NIR, a concentração e diâmetro influenciam no espectro obtido. Variações de temperatura não influenciam o espectro de maneira significativa. A dependência da concentração, diâmetro e distribuição de tamanho de partículas ainda precisa ser investigada em maiores faixas de concentração e diâmetro do que as apresentadas nesse estudo.

Os modelos de predição desenvolvidos para a polimerização por dispersão, tanto para conversão de monômeros, quanto para o diâmetro das partículas apresentaram resultados satisfatórios quando comparado aos dados da validação externa. Uma vez que o modelo seja validado interna e externamente, a aplicação está garantida para avaliar variáveis de resposta dentro do intervalo de calibração. Os modelos utilizando o espectro completo (X1 e

D1) têm performance muito similar aos com seleção de banda, mostrando que a princípio o próprio método PLS é suficiente para selecionar as informações mais importantes do espectro, sem a necessidade da seleção visual de bandas.

Referências

ALARGOVA, R. G.; DEGUCHI, S.; TSUJII, K. Dynamic light scattering study of polystyrene latex suspended in water at high temperatures and high pressures. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 183, p. 303-312, 2001.

AMBROGI, P. M. N. **Polimerização de estireno em miniemulsão: monitoramento em linha usando espectroscopia de infravermelho próximo e Raman e modelagem matemática do processo**. 2015. 163 p. Tese (Doutorado). Escola Politécnica. Universidade de São Paulo, São Paulo.

AMBROGI, P. M. N.; COLMÁN, M. M. E.; GIUDICI, R. Miniemulsion Polymerization Monitoring Using Off-Line Raman Spectroscopy and In-Line NIR Spectroscopy. **Macromolecular Reaction Engineering**, v. 11, n. 4, p. 1600013, 2017.

BOKOBZA, L. Origin of Near-infrared Absorption Bands. In: H. W. SIESLER, Y. O. S. K. H. M. H. **Near-Infrared Spectroscopy: Principles, Instruments, Applications**. 1. ed. Weinheim (Alemanha): WILEY-VCH, v. 1, 2002. Cap. 2.

BRUKER OPTIK GMBH. **OPUS NT Quant 2 Version 2.0**. [S.l.]: [s.n.], v. 1, 2000. 86 p.

CHARIN, R. M.; NELE, M.; TAVARES, F. W. Transitional phase inversion of emulsions monitored by in situ near-infrared spectroscopy. **Langmuir**, v. 29, n. 20, p. 5995-6003, 2013.

CHEN, D.; WANG, L.; MA, Y.; YANG, W. Super-adsorbent material based on functional polymer particles with a multilevel porous structure. **NPG Asia Materials**, v. 8, n. 8, p. e301-e301, 2016.

CHERFI, A.; FÉVOTTE, G. On-line conversion monitoring of the solution polymerization of methyl methacrylate using near-infrared spectroscopy. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 203, n. 9, p. 1188-1193, 2002.

CHICOMA, D.; CARRANZA, V.; SAYER, C.; GIUDICI, R. In Line monitoring of VAc-BuA emulsion polymerization reaction in a continuous pulsed sieve plate reactor using NIR spectroscopy. **Macromolecular symposia. Weinheim: WILEY-VCH Verlag**, v. 289, n. 1, p. 140-148, 2010.

COLMÁN, M. M. E.; CHICOMA, D. L.; GIUDICI, R.; ARAÚJO, P. H. H.; SAYER, C. Acrylamide Inverse Miniemulsion Polymerization: In Situ, Real-Time Monitoring Using Nir Spectroscopy. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 31, n. 4, p. 925-933, 2014.

DE FARIA JR, J. M.; MACHADO, F.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C. In-Line Monitoring of Vinyl Chloride Suspension Polymerization with Near-Infrared Spectroscopy, 1–Analysis of Morphological Properties. **Macromolecular Reaction Engineering**, v. 4, n. 1, p. 11-24, 2010.

GROH, W. Overtone absorption in macromolecules for polymer optical fibers. **Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 189, n. 12, p. 2861-2874, 1988.

GUO, X.; MA, Y.; CHEN, D.; PENG, W.; YANG, W. Preparation of Styrene–Maleic Anhydride Random Copolymer by Stabilizer-Free Dispersion Polymerization. **Journal of Macromolecular Science, Part A**, v. 49, n. 12, p. 1061-1069, 2012.

HEISE, H. M.; WINZEN, R. Chemometrics in Near-Infrared Spectroscopy. In: SIESLER, H. W.; OZAKI, Y.; KAWATA, S.; HEISE, H. M. **Near-Infrared Spectroscopy: Principles, Instruments, Applications**. 1. ed. Weinheim (Germany): WILEY-VCH, v. 1, 2002. Cap. 7, p. 125-162.

IKUSHIMA, Y.; SAITO, N.; ARAI, M. High-Pressure Fourier Transform Infrared Spectroscopy Study of the Diels–Alder Reaction of Isoprene and Maleic Anhydride in Supercritical Carbon Dioxide. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 64, n. 1, p. 282-284, 1991.

KAWANO, S. Sampling and Sample Presentation. In: SIESLER, H. W.; OZAKI, Y.; KAWATA, S.; HEISE, H. M. **Near-Infrared Spectroscopy: Principles, Instruments, Applications**. 1. ed. Weinheim (Alemanha): WILEY-VCH Verlag, v. 1, 2002. Cap. 6.

LOUSBERG, H. H. A.; BOELEN, H. F. M.; LE COMTE, E. P.; HOEFSLOOT, H. C. J.; SMILDE, A. K. On-line determination of the conversion in a styrene bulk polymerization batch reactor using near-infrared spectroscopy. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 84, n. 1, p. 90-98, 2002.

LÜ, T.; SHAN, G. Modeling of two-phase polymerization of acrylamide in aqueous poly (ethylene glycol) solution. **AIChE Journal**, v. 57, n. 9, p. 2493-2504, 2011.

LU, Y. Y.; EL-AASSER, M. S.; VANDERHOFF, J. W. Dispersion polymerization of styrene in ethanol: monomer partitioning behavior and locus of polymerization. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 26, n. 6, p. 1187-1203, 1988.

MOGHADDAM, L.; RINTOUL, L.; HALLEY, P. J.; GEORGE, G. A.; FREDERICKS, P. M. In-situ monitoring by fibre-optic NIR spectroscopy and rheometry of maleic anhydride grafting to polypropylene in a laboratory scale reactive extruder. **Polymer Testing**, v. 31, n. 1, p. 155-163, 2012.

NÆS, T.; MARTENS, H. Principal component regression in NIR analysis: viewpoints, background details and selection of components. **Journal of Chemometrics**, v. 2, p. 155-167, 1988.

NAGATA, T.; OHSHIMA, M.; TANIGAKI, M. In-line monitoring of polyethylene density using near infrared (NIR) spectroscopy. **Polymer Engineering & Science**, v. 40, n. 5, p. 1107-1113, 2000.

OTHMAN, N. S.; FÉVOTTE, G.; PEYCELON, D.; EGRAZ, J. B.; SUAUA, J. M. Control of Polymer Molecular Weight Using Near Infrared Spectroscopy. **AIChE Journal**, v. 50, n. 3, p. 654-664, 2004.

PASQUALE, A. J.; LONG, T. E. Determination of monomer reactivity ratios using in situ FTIR spectroscopy for maleic anhydride/norbornene-free-radical copolymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 92, n. 5, p. 3240-3246, 2004.

RICHARD, R.; DUBREUIL, B.; THIEBAUD-ROUX, S.; PRAT, L. On-Line Monitoring of the Transesterification Reaction Carried out in Microreactors Using Near Infrared Spectroscopy. **Fuel**, v. 104, p. 318-325, 2013.

SANTOS, A. F.; SILVA, F. M.; LENZI, M. K.; PINTO, J. C. Monitoring and Control of Polymerization Reactors Using NIR Spectroscopy. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 44, n. 1, p. 1-61, 2005.

SANTOS, A. F.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C. In-line evaluation of average particle size in styrene suspension polymerizations using near-infrared spectroscopy. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 70, n. 9, p. 1737-1745, 1998.

SATOSHI, K. Instrumentation for Near-Infrared Spectroscopy. In: SIESLER, H. W.; OZAKI, Y.; KAWATA, S.; HEISE, H. M. **Near-Infrared Spectroscopy: Principles, Instruments, Applications**. 1. ed. Weinheim (Germany): WILEY-VCH, v. 1, 2006. Cap. 3, p. 43-72.

SCHOENMAKERS, P.; AARNOUTSE, P. Chemical Analysis for Polymer Engineers. In: MEYER, T.; KEURENTJES, J. T. **Handbook of polymer reaction engineering**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2005. p. 1015-1046.

SILVA, W. K.; CHICOMA, D. L.; GIUDICI, R. In-situ real-time monitoring of particle size, polymer, and monomer contents in emulsion polymerization of methyl methacrylate by near infrared spectroscopy. **Polymer Engineering & Science**, v. 51, n. 10, p. 2024-2034, 2011.

SOUZA, E. F. **Development of ph- and temperature-sensitive microgelparticles: synthesis monitoring, characterisation and application as potential oral drug carriers**. 2019. 218 p. Tese (Doutorado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

STUART, B. Organic Molecules. In: STUART, B. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications**. [S.l.]: John Wiley and Sons, Ltd., 2004. Cap. 4.

TORRAGA, M. G. F.; COLMÁN, M. M. E.; GIUDICI, R. Hydrolysis of Acetic Anhydride: In Situ, Real-Time Monitoring Using NIR and UV-Vis Spectroscopy. **Chem. Eng. Sci.**, v. 210, p. 115244, 2019.

VIEIRA, R. A.; SAYER, C.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C. Detection of monomer droplets in a polymer latex by near-infrared spectroscopy. **Polymer**, v. 42, n. 21, p. 8901-8906, 2001.

VIEIRA, R. A.; SAYER, C.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C. Closed-Loop Composition and Molecular Weight Control of a Copolymer Latex Using near-Infrared Spectroscopy. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 41, n. 12, p. 2915-2930, 2002.

WEYER, L. G. Near-infrared spectroscopy of organic substances. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 21, n. 1-2, p. 1-43, 1985.

XIAOBO, Z.; JIEWEN, Z.; POVEY, M. J.; HOLMES, M.; HANPIN, M. Variables selection methods in near-infrared spectroscopy. **Analytica chimica acta**, v. 667, n. 1-2, p. 14-32, 2010.

XING, C. M.; YANG, W. T. A Novel, Facile Method for the Preparation of Uniform, Reactive Maleic Anhydride/Vinyl Acetate Copolymer Micro- and Nanospheres. **Macromol. Rapid Commun.**, v. 25, n. 17, p. 1568–1574, 2004.

XING, C. M.; YANG, W. T. Stabilizer-free dispersion copolymerization of maleic anhydride and vinyl acetate. I. Effects of principal factors on microspheres. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 43, n. 17, p. 3760-3770, 2005.

XING, C. M.; YU, Y.; YANG, W. T. Stabilizer-Free Dispersion Copolymerization of Maleic Anhydride and Vinyl Acetate. II. Polymerization Features. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 207, n. 6, p. 621-626, 2006.

4 MODELAGEM DA POLIMERIZAÇÃO EM DISPERSÃO SEM ESTABILIZANTES

Resumo

A polimerização em dispersão sem estabilizantes é uma técnica que permite a síntese de partículas poliméricas praticamente monodispersas partindo de um meio contendo apenas monômeros, solvente e iniciador. Há carência de informações sobre o mecanismo de formação e crescimento de partículas nessa síntese, especialmente porque a escolha do solvente é determinante no diâmetro final das partículas. Um modelo matemático fenomenológico foi proposto para representar essa síntese considerando as etapas de nucleação e crescimento das partículas, baseado em equações diferenciais e algébricas de balanços de massa e equilíbrio de fases. Esse é o primeiro modelo de nucleação aplicado especificamente para a polimerização em dispersão sem estabilizantes. O modelo foi baseado nas seguintes premissas: 1) a polimerização ocorre tanto na fase polimérica quanto na fase contínua; 2) quando o tamanho dos radicais na fase contínua atinge um tamanho maior do que J_{crit} ocorre a precipitação do radical, formando um agregado; 3) os agregados podem coagular entre si, formando partículas ou serem capturados pelas partículas, sem formar partículas novas; 4) os radicais na fase contínua podem entrar nas partículas poliméricas, limitando a nucleação de partículas novas; 5) a terminação entre os radicais ocorre na fase contínua e na fase polimérica (dentro das partículas), sendo que na fase polimérica a terminação é limitada pela difusão dos radicais (efeito gel), e na fase contínua a quantidade de polímero morto formado pode ser considerada desprezível. A sensibilidade dos parâmetros do modelo mostrou que o coeficiente de entrada de radicais dentro das partículas é um parâmetro interessante para o ajuste do número de partículas, e a constante de efeito gel, para o ajuste da taxa de reação. O modelo foi validado com dados experimentais de reações de copolimerização entre estireno (ST) e anidrido maleico (MAH) feitas em dois solventes da classe dos ésteres, o acetado de isobutila (IBA) e de isopentila (IPA). Os dados experimentais de conversão global (gravimetria), de conversão parcial (medido por cromatografia gasosa) e de diâmetro de partículas (espalhamento dinâmico de luz) foram utilizados na validação do modelo com satisfatória concordância entre ambos.

4.1 Modelos de polimerização em dispersão com e sem estabilizantes

De acordo com Hutchinson e Penlidis (2007), modelos são como reservatórios de conhecimento sobre um processo e auxiliam na predição de interações multivariáveis e não lineares que somente a experiência não permitiria prever. Além disso, os autores pontuam que os modelos bem consolidados e validados direcionam os experimentos e até mesmo os substituem através da simulação, reduzindo os custos com experimentação. Modelos também podem ser utilizados em estudos de otimização, para simular condições experimentais de difícil operação e controle, e assim atuar na segurança do processo. Sendo assim, um modelo representativo para um processo é fundamental para sua síntese, aprimoramento e conhecimento, principalmente no caso de processos envolvendo reações de polimerização, as quais tipicamente apresentam interações multivariáveis e não linearidades.

A polimerização em dispersão é uma técnica que permite gerar micropartículas esféricas e monodispersas em um único passo, que pode ser realizada tanto com e sem estabilizantes. Partículas poliméricas monodispersas podem ser aplicadas em cromatografia líquida (YU et al., 2016), nanosensores (KURDYUKOV et al., 2019; SHEVCHENKO et al., 2019), entrega controlada de medicamentos (FU et al., 2018) e em exames de diagnóstico por imagem (SONG et al., 2018). Apesar do interesse e aplicabilidade das partículas sintetizadas por esta técnica, há carência na literatura atual de modelos matemáticos para a polimerização em dispersão, especialmente a realizada sem estabilizantes (XING; YANG, 2004, 2005; XING et al., 2006; LIANG et al., 2010; GUO et al., 2012). Um modelo nesse caso seria interessante para predição do tamanho das partículas, controle de massa molar, composição de copolímero, e mesmo para prever a estabilidade do sistema particulado (PAINE, 1990; YASUDA et al., 2001a).

A polimerização em dispersão tanto com e sem estabilizantes possui duas etapas importantes para a modelagem, a nucleação e o crescimento das partículas. A modelagem desse processo na literatura foi feita apenas para a polimerização em dispersão utilizando estabilizantes. Os trabalhos na literatura englobam o mecanismo de nucleação das partículas (PAINE 1990; ARAÚJO; PINTO, 2000; CAO et al., 2000; YASUDA et al., 2001a), o mecanismo de crescimento (AHMED; POEHLEIN, 1997; SÁENZ; ASUA, 1999; ARAÚJO; PINTO, 2000;

YASUDA et al., 2001b) e o equilíbrio entre os componentes na fase contínua e dispersa (LU, EL-AASSER; VANDERHOFF, 1988).

Nos itens a seguir é feita a revisão da literatura dos mecanismos de nucleação e crescimento das partículas, dos modelos de equilíbrio de fases entre os componentes nas partículas e na fase contínua, com base na literatura disponível para a polimerização em dispersão com estabilizantes. Por fim, é apresentado um detalhamento sobre a copolimerização entre os monômeros utilizados na síntese, anidrido maleico (MAH) e estireno (ST).

4.1.1 Mecanismo de nucleação das partículas

A polimerização em dispersão inicia com o meio homogêneo, constituído de monômeros, iniciador, solvente e, no caso da dispersão com estabilizantes, um agente de estabilização, por exemplo, hidroxipropilcelulose (HPC), poli(ácido acrílico) (PAA) e poli(vinilpirrolidona) (PVP). A polimerização em dispersão também pode ser realizada na ausência de agentes de estabilização (XING; YANG, 2004, 2005; XING et al., 2006; LIANG et al., 2010; GUO et al., 2012), com o meio contendo apenas monômeros, iniciador e solvente.

A decomposição térmica do iniciador gera os radicais livres na fase contínua. A polimerização nos primeiros instantes de reação é em solução. Para que ocorra a formação das partículas, o polímero não deve possuir boa solubilidade no solvente. Desta forma, após as cadeias em crescimento atingirem um tamanho crítico, J_{crit} , elas precipitam (nucleação homogênea). Essas cadeias que precipitam são chamadas na literatura de partículas primárias instáveis, núcleos e agregados. Vale ressaltar que o tamanho J_{crit} é um conceito puramente teórico para simplificar a modelagem da formação dos agregados.

Os oligoradicais não possuem estabilidade após a precipitação e tendem a coagular entre si. Ao mesmo tempo em que a coagulação ocorre, o agente estabilizante se adsorve na superfície dos núcleos instáveis. No momento em que há estabilizante o suficiente para estabilizar os agregados, a coagulação cessa e os agregados passam a ser chamados de partículas, partículas estáveis e partículas maduras. O final da coagulação entre as partículas marca a conclusão da etapa de nucleação, a qual ocorre com cerca de 1% de conversão (LU; EL-AASSER; VANDERHOFF, 1988; SÁENZ; ASUA, 1998).

Lu; El-Aasser e Vanderhoff (1988) observaram que para se obter partículas monodispersas com esse processo, é necessário que a nucleação seja muito rápida; que não haja coagulação das partículas após a nucleação; e que os radicais gerados na fase contínua após a etapa da nucleação não precipitem (para não gerar novas partículas), portanto estes devem ser capturados pelas partículas estáveis. Após a nucleação começa a etapa de crescimento da partícula, marcada pela migração de monômeros e radicais da fase contínua para a fase dispersa, com o número de partículas constante.

A nucleação está associada à afinidade do solvente para o polímero (determinante para o valor de J_{crit}) e à quantidade de estabilizante necessária para estabilizar os núcleos. Fatores como o solvente, concentração de monômero e temperatura são muito importantes nessa etapa (AHMED; POEHLEIN, 1997). Além disso, a velocidade de agitação e concentração do estabilizante também devem ser consideradas (YASUDA et al., 2001a).

Yasuda et al. (2001a) modelaram o estágio de formação das partículas para a polimerização em dispersão de estireno, utilizando PVP como estabilizante. Os autores consideraram a polimerização na fase contínua para modelar a taxa de geração de radicais de tamanho J_{crit} . A coagulação dos agregados se baseou em modelos de agregação pelo movimento Browniano e pela taxa de cisalhamento no fluido, considerando a população de partículas monodispersa. No modelo de Yasuda et al. (2001a) foi observado que a taxa de coagulação ocasionada pelo movimento Browniano era muito rápida no início da reação, por conta da dependência do número de partículas ao quadrado. Este trabalho também simulou os efeitos de aumento de agitação na taxa de polimerização, concluindo que o aumento da agitação ocasionava um aumento na taxa de polimerização, por conta do efeito da agitação sobre o número de partículas no sistema. Os autores não apresentaram dados experimentais para validar essa observação.

Paine (1990), Yasuda et al. (2001a) e Cao et al. (2000) propuseram uma relação para prever a quantidade máxima e mínima de estabilizante necessária para estabilizar a partícula (baseada na área superficial de partícula para ser recoberta). E uma relação para determinar a quantidade de estabilizante disponível, no caso de PVP grafitizado com poliestireno, formado durante a reação. A possibilidade de determinar a quantidade necessária e a quantidade disponível de estabilizante permite prever as regiões de instabilidade (coagulação) e as regiões de estabilidade do sistema.

Araújo e Pinto (2000) propuseram um modelo para a polimerização em dispersão de estireno utilizando PVP como estabilizante estérico. O modelo abrange a nucleação das partículas por coagulação dos agregados. O diferencial da abordagem dos autores é que existe a possibilidade de prever além da conversão, o número de partículas e a distribuição de tamanho de partículas. O modelo consegue mostrar a rápida nucleação e a monodispersidade do sistema de acordo com o observado experimentalmente. Araújo e Pinto (2000) foram um dos poucos autores que propuseram um modelo único para nucleação e crescimento das partículas.

Os modelos de polimerização em emulsão são muito interessantes para a polimerização em dispersão uma vez que a nucleação homogênea e coagulação dos precursores pode ocorrer em ambos os casos e há na literatura modelos consistentes para o entendimento desse fenômeno (RICHARDS; CONGALIDIS; GILBERT, 1989; GAO; PENLIDIS, 2002; SOOD, 2008).

Na literatura pesquisada pela autora até o momento, não há trabalhos disponíveis sobre a nucleação na polimerização em dispersão sem estabilizantes. Na ausência de estabilizante, as principais hipóteses para a formação de partículas monodispersas são que o agente de estabilização é formado durante a reação (*in situ*) e atua na estabilização dos núcleos precursores das partículas, bem como a afinidade entre o solvente (éster) e as cadeias do copolímero na partícula tem efeito estabilizante (XING; YANG, 2005; LIANG et al., 2010; GUO et al., 2012). Além disso, há carência de modelos avaliando o efeito da temperatura no modelo de nucleação ou mesmo a influência de diferentes solventes. A polimerização em dispersão sem estabilizantes é um sistema ainda pouco compreendido em termos de sua estabilidade. Um modelo matemático para a nucleação seria interessante para auxiliar no entendimento do mecanismo de sua nucleação.

4.1.2 Mecanismo de crescimento das partículas

Os modelos de crescimento para a polimerização em dispersão em geral consideram que o sistema parte de uma população fixa de partículas, com distribuição monodispersa de tamanho e que nenhuma partícula é formada ou destruída após a nucleação. Essas premissas são razoáveis frente a alta monodispersidade obtida experimentalmente nesse tipo de reação.

Nesse caso, cada partícula se comporta como um *locus* de polimerização e o número médio de radicais por partícula é muito maior do que o encontrado nos mecanismos de emulsão e miniemulsão (modelo 0-1), sendo observado $\bar{n} \gg 0,5$ (ARAÚJO; PINTO, 2000; YASUDA et al., 2001b). Isso ocorre porque na polimerização em dispersão as partículas são maiores quando comparadas a emulsão e miniemulsão, acomodando maior quantidade de radicais por partícula (ARAÚJO; PINTO, 2000).

Sáenz e Asua (1999) desenvolveram a modelagem da copolimerização entre estireno e acrilato de butila com estabilizantes para descrever o crescimento das partículas (através da conversão) e a distribuição de massas molares do polímero. Durante o período de crescimento das partículas, a polimerização ocorre segundo o mecanismo de radicais livres tanto na fase dispersa, quanto na fase contínua. Os oligorradicais formados na fase contínua podem crescer até um tamanho crítico e precipitar, formando agregados. Para garantir que não houvesse formação de novas partículas a partir da precipitação dos radicais na fase contínua, no modelo de Sáenz e Asua (1999) foi considerado que os agregados podem coagular entre si e entrar nas partículas, sem gerar novas partículas. Os resultados desse modelo com relação à conversão foram representativos frente aos dados experimentais, porém as distribuições de massas molares não foram satisfatórias.

Em um estudo da polimerização em dispersão feita em gás carbônico supercrítico de Mueller; Storti e Morbidelli (2005) foi observado que é necessário considerar o transporte de radicais entre as fases tanto para modelagem da conversão quanto das massas molares. Já Yasuda et al. (2001b) desenvolveram um modelo para prever o estágio de crescimento das partículas para a homopolimerização de estireno via radicais livres em etanol, utilizando PVP como estabilizante. O modelo prevê a evolução da conversão do polímero e do diâmetro das partículas ao longo do tempo. É um modelo simplificado que considera que o monômero é consumido apenas dentro das partículas pelas reações de propagação, desconsiderando as reações na fase contínua. Além disso, os autores consideram que todos os radicais gerados na fase contínua são capturados pelas partículas, desconsiderando o tamanho crítico de entrada desses radicais.

Os resultados de Yasuda et al. (2001b) mostraram que a conversão experimental e a simulada ficaram próximas, tendo como fator de ajuste um parâmetro do efeito gel. O

número médio de radicais por partícula, $\bar{n}$, determinado considerando a hipótese do estado pseudo-estacionário, foi de 6167 radicais por partícula.

Limitações difusionais como o efeito gaiola, efeito gel e o efeito vítreo também são observados na polimerização por dispersão e podem ser levados em conta na modelagem da etapa de crescimento (AHMED; POEHLEIN, 1997; SÁENZ; ASUA, 1999; YASUDA et al., 2001b).

Dentre os modelos de crescimento, apenas Araújo e Pinto (2000) consideraram a nucleação. Isso é bem interessante para a polimerização em dispersão, muito dependente da etapa da nucleação para a formação da população de partículas. Sem o modelo de nucleação, a grande limitação dos modelos de crescimento de partículas é ter que prover um número inicial de partículas para o modelo, o que requer um experimento no laboratório. Bem como ocorreu na nucleação, não há trabalhos disponíveis sobre a etapa do crescimento das partículas na polimerização em dispersão sem estabilizantes, apesar de vários trabalhos experimentais sobre a etapa de crescimento das partículas (XING; YANG, 2004, 2005; XING et al., 2006; LIANG et al., 2010; GUO et al., 2012).

4.1.3 Equilíbrio entre os componentes na fase contínua e dispersa

Os componentes do sistema no início da reação são todos solúveis no solvente, porém com a formação da fase polimérica os componentes passam a ter uma distribuição diferente na fase contínua e na fase dispersa. A distribuição dos componentes entre as duas fases é modelada segundo um equilíbrio termodinâmico. A hipótese de equilíbrio nesse caso é bem aceita nas reações de polimerização, pois a taxa de transferência de massa entre as fases é muito maior que a taxa de polimerização (ARAÚJO; PINTO, 2000).

Lu; El-Aasser e Vanderhoff (1988) modelaram a partição do monômero e solvente na polimerização por dispersão de estireno em etanol contendo agentes de estabilização. Os autores se basearam na teoria de Morton-Flory-Huggins combinada com balanços de massa de estireno, etanol e polímero para determinar as frações volumétricas dos componentes tanto na fase contínua quanto na fase dispersa, considerando que o monômero e o solvente estão em equilíbrio termodinâmico nas diferentes fases. Os autores também coletaram dados experimentais da composição da fase contínua ao longo da reação. Para a quantificação, as partículas inchadas com monômero foram separadas do meio por sedimentação a 4°C (para evitar a migração dos componentes entre as fases e

polimerização) e o sobrenadante foi analisado com cromatografia gasosa. Os resultados de composição gerados pelo modelo ficaram consistentes com os dados obtidos experimentalmente. O coeficiente de partição do monômero, calculado via simulação como a razão entre a concentração do monômero na fase polimérica e contínua, aumentou em cerca de 30% do valor inicial durante a reação, mostrando que a utilização de uma constante de partição fixa nesse sistema pode trazer inconsistências.

Sáenz e Asua (1999) também utilizaram as equações de equilíbrio termodinâmico de Morton-Flory-Huggins para o caso de copolimerização. No entanto, os autores tiveram que estimar muitos parâmetros para poderem utilizar essa abordagem. Tais parâmetros nem sempre estão disponíveis, principalmente para sistemas com mais de um monômero. Uma alternativa utilizada por Araújo e Pinto (2000) para reduzir o número de parâmetros do modelo foi utilizar coeficientes de partição para o monômero e para o solvente combinados com balanço de massa dos componentes entre as fases. O sistema de equações gerado foi resolvido de forma recursiva. O coeficiente de partição do monômero foi considerado constante e o do solvente foi modelado como função linear da concentração molar de monômero na fase contínua.

Desta forma, se observa que é possível realizar a modelagem do equilíbrio de fases ao longo da polimerização por dispersão utilizando tanto modelos de equilíbrio mais complexos, quanto mais simples, via coeficiente de partição. A utilização de ambos os modelos depende da disponibilidade dos coeficientes dos modelos para as substâncias envolvidas na polimerização.

4.2 Copolimerização entre estireno (ST) e anidrido maleico (MAH)

A copolimerização entre ST e MAH foi utilizada na polimerização em dispersão sem estabilizantes deste trabalho. Tal copolimerização possui algumas peculiaridades, como a tendência a formação de um copolímero alternado (BAMFORD; BARB, 1953; TSUCHIDA; TOMONO, 1971; DEB; MEYERHOFF, 1984; HILL; O'DONNELL; O'SULLIVAN, 1985; EBDON; TOWNS; DODGSON, 1986; SANAYEI, O'DRISCOLL; KLUMPERMAN 1994; KLUMPERMAN, 2010; LIANG et al., 2010). Uma revisão do mecanismo dessa copolimerização foi feita para detalhamento do modelo cinético.

A composição de um copolímero é definida como a fração de cada monômero incorporada no copolímero. Em uma copolimerização entre os monômeros (1) e (2), F_1 e F_2 são as frações molares dos monômeros 1 e 2 no copolímero produzido em um dado instante, com $F_1 + F_2 = 1$. E f_1 e f_2 são as frações molares de seus respectivos monômeros na mistura de monômeros não reagidos, com $f_1 + f_2 = 1$.

A composição instantânea do copolímero obtido em uma reação de copolimerização (F_1) não necessariamente é aquela da formulação da reação de polimerização que o originou $f_{1,0}$. Isso ocorre porque os monômeros possuem diferentes tendências de reagir entre si quando colocados em contato. A preferência de um radical por um ou outro monômero, propriedade conhecida como razão de reatividade, é definida como:

$$r_1 = \frac{k_{p11}}{k_{p12}} \quad 4.1$$

$$r_2 = \frac{k_{p22}}{k_{p21}} \quad 4.2$$

onde k_{pij} é a constante de propagação do radical com centro ativo tipo i com monômero j .

A composição do copolímero e a distribuição da sequência dos monômeros na cadeia dependem essencialmente das razões de reatividade. As copolimerizações podem ser divididas em três tipos, com base no produto entre as razões de reatividade, ideal ($r_1 r_2 = 1$), em bloco ($r_1 r_2 > 1$) e alternada ($r_1 r_2 = 0$) (ODIAN, 2004). A copolimerização ideal pode ocorrer quando ($r_1 = r_2 = 1$), ($r_1 > 1$ e $r_2 < 1$) e ($r_1 < 1$ e $r_2 > 1$). Somente no primeiro caso ($r_1 = r_2 = 1$), o copolímero terá a composição da formulação original, com disposição aleatória dos monômeros na cadeia ($\sim M_1 M_2 M_2 M_2 M_1 M_2 M_1 M_1 \sim$). Nos outros dois casos, o copolímero será mais rico do monômero mais reativo, também com distribuição aleatória. Na polimerização em bloco, há tendência de homopropagação, com a formação de blocos distintos de polímero ($\sim M_1 M_1 M_1 M_1 M_2 M_2 M_2 M_2 \sim$). Na copolimerização alternada, os monômeros não homopropagam, formando um copolímero com distribuição dos monômeros alternada na cadeia e de composição equimolar ($\sim M_1 M_2 M_1 M_2 M_1 M_2 M_1 M_2 \sim$).

O copolímero formado pela polimerização entre estireno (ST) e anidrido maleico (MAH) possui composição equimolar e cadeia alternada mesmo em diferentes composições de alimentação de monômeros (BAMFORD; BARB, 1953; TSUCHIDA; TOMONO, 1971; DEB;

MEYERHOFF, 1984; HILL; O'DONNELL; O'SULLIVAN, 1985; EBDON; TOWNS; DODGSON, 1986; SANAYEI, O'DRISCOLL; KLUMPERMAN 1994; KLUMPERMAN, 2010; LIANG et al., 2010).

O sistema de copolimerização entre ST e MAH também chamou interesse da literatura porque havia um desvio na previsão de composição do copolímero pelo modelo de Mayo-Lewis (BAMFORD; BARB, 1953; BARB 1953). Barb (1953) mostrou que as estimativas para razões de reatividade utilizando o modelo terminal para o par ST e MAH eram inconsistentes para diferentes composições de monômero na formulação. No modelo terminal, a reatividade do radical sofrendo propagação depende apenas do último monômero ligado ao centro ativo de crescimento.

No sistema binário há quatro reações de propagação:

onde $R_n^{M_i}$ é a cadeia do copolímero vivo com n unidades monoméricas, com centro ativo localizado no monômero terminal i , e k_{pij} é a constante de propagação do radical com centro ativo tipo i com monômero j .

Devido ao desvio do modelo terminal observado, outros modelos de copolimerização foram aplicados para descrever a copolimerização entre ST e MAH, como o modelo penúltimo e o modelo de participação de complexo monômero-monômero. No modelo penúltimo, a reatividade do radical em propagação depende tanto do último quanto do penúltimo monômero ligado ao centro ativo. Nesse caso, admite-se que ambas as unidades monoméricas terminais podem afetar a mobilidade e o ambiente eletrônico do centro ativo do radical em propagação (MACHADO; LIMA; PINTO, 2007).

No modelo de participação de complexo monômero-monômero, o mecanismo considera a possibilidade da formação de um complexo de transferência de cargas (1:1) entre os monômeros ($\overline{M_1M_2}$, $\overline{M_2M_1}$). A formação do complexo pode ser explicada pela diferença de eletronegatividade entre os monômeros (RÄTZSCH; STEINERT, 1984). O ST é um monômero

rico em elétrons e o MAH é pobre em elétrons. A presença do complexo de transferência de cargas na copolimerização entre ST e MAH foi detectada experimentalmente utilizando espectroscopia ultravioleta (UV) (TSUCHIDA; TOMONO, 1971; DODGSON; EBDON, 1977; RÄTZSCH; STEINERT, 1984).

O modelo de complexo monômero-monômero considera a possibilidade de propagação com unidades monoméricas simples e com os complexos. Os complexos propagam como uma unidade simples e assume-se que a unidade monomérica terminal do radical é a única que afeta a reatividade da propagação. O modelo de complexação dos monômeros também define novas razões de reatividade considerando a propagação com o complexo monômero-monômero. A grande dificuldade desse modelo é que para determinar a composição do copolímero é necessário determinar uma série de parâmetros, aumentando a complexidade do modelo.

Apesar da grande quantidade de trabalhos disponível e de constantes cinéticas, não há um consenso na literatura sobre qual modelo seria mais indicado para esta copolimerização. A presença do complexo foi detectada experimentalmente, mas isso não implica necessariamente na melhor adequação do modelo de participação do complexo na propagação. Spirin e Yatsimirskaya (1976) observaram que devido à baixa concentração de complexo na polimerização, sua participação na reação de polimerização não era significativa.

Ebdon; Towns e Dodgson (1986) também pontuam que a copolimerização entre ST e MAH se dá pela propagação de monômeros não-complexados. As principais evidências que suportam essa afirmação são que a reação entre ST e diflúor anidrido maleico (receptor de elétrons mais forte que o MAH) resulta em um copolímero com baixa alternância. Já na reação entre ST e dimetil anidrido maleico, a reação não ocorre. Essa observação leva a crer que o fator espacial, ou impedimento estérico, é mais significativo nesta polimerização do que a formação de um complexo de cargas.

O ajuste dos parâmetros de razão de reatividade para os modelos penúltimo e de formação de complexo entre os monômeros foi feito em diversos estudos (HILL; O'DONNELL; O'SULLIVAN, 1985; SANAYEI; O'DRISCOLL; KLUMPERMAN, 1994; KLUMPERMAN, 2010) e de maneira geral os resultados foram mais representativos para o modelo penúltimo. O ajuste

do modelo terminal de Mayo-Lewis também apresentou bons resultados (BARUAH; LASKAR, 1996).

Um ponto a se destacar além da questão do mecanismo dessa copolimerização, é que na determinação das razões de reatividade utilizando tais modelos, a estimativa foi feita utilizando a técnica de otimização de mínimos quadrados não-linear (*Nonlinear least squares*, NLLS) (HILL; O'DONNELL; O'SULLIVAN, 1985; SANAYEI; O'DRISCOLL; KLUMPERMAN, 1994; KLUMPERMAN, 2010; HA, 1999), apesar da grande notoriedade do método de erros-na-variáveis para determinação de razões de reatividade (PATINO-LEAL; REILLY; O'DRISCOLL, 1980).

4.3 Objetivos

A revisão bibliográfica dos modelos já estudados para a polimerização por dispersão mostra que não há trabalhos recentes sendo publicados e que não há estudos para a polimerização em dispersão sem estabilizantes, apesar das lacunas existentes principalmente no entendimento da nucleação e estabilidade desse sistema. Os modelos são voltados para o sistema clássico de polimerização por dispersão com estabilizantes, e não há na literatura pesquisada até o momento nenhum modelo para a polimerização por dispersão sem estabilizantes. A falta de modelos é ainda mais significativa para a etapa da nucleação. A grande maioria dos modelos considera o número de partículas fixo. Além disso, nenhum trabalho apresentou modelos avaliando o efeito da temperatura no modelo de nucleação ou mesmo a influência de diferentes solventes.

Neste capítulo é apresentado o modelo para a polimerização em dispersão sem estabilizantes entre os monômeros estireno (ST) e anidrido maleico (MAH). Os experimentos foram realizados usando acetato de isobutila (IBA) e de isopentila (IPA) como solventes. O modelo desenvolvido é uma extensão do modelo de Sáenz e Asua (1999). As principais contribuições são a adição da etapa da nucleação, possibilitando um modelo único para o sistema, sem necessidade de prover o número inicial de partículas. Além disso, o modelo de copolimerização foi adaptado para o modelo terminal, o qual é representativo para a polimerização entre ST e MAH, utilizando poucos parâmetros.

Foram desenvolvidos:

- Estudo experimental da influência do solvente (IPA e IBA), temperatura da reação e concentração de monômeros na cinética da reação, composição do copolímero e tamanho de partícula na polimerização por dispersão sem estabilizantes entre ST e MAH;
- Análises de sensibilidade dos parâmetros para o modelo proposto de nucleação e crescimento das partículas;
- Validação e ajuste de parâmetros do modelo único de nucleação e crescimento das partículas para reações com IPA e IBA para determinação da conversão, composição do copolímero e diâmetro das partículas ao longo do tempo.

4.4 Metodologia modelagem

4.4.1 Modelo de nucleação e crescimento das partículas

A descrição do mecanismo proposto para a polimerização em dispersão sem estabilizantes é a seguinte:

- Os monômeros, iniciador e solvente são misturados formando a fase inicial contínua e homogênea;
- A decomposição térmica do iniciador gera os radicais livres e a polimerização começa em solução;
- Os radicais solúveis podem propagar até o tamanho J_{crit} , a partir do qual ocorre a precipitação dos radicais, formando um agregado;
- Os agregados podem coagular entre si, formando uma partícula estável;
- A distribuição de partículas pode ser considerada monodispersa;
- Os agregados podem ser capturados pelas partículas;
- Não ocorre a coagulação entre partículas estáveis;
- Assume-se que o número médio de radicais dentro de um agregado é 0,5, consideração razoável já que os agregados são muito pequenos e constituídos da associação de oligômeros (SÁENZ; ASUA, 1999);
- Ao final da nucleação, há duas fases no sistema, a fase contínua (contendo os monômeros, o solvente, o iniciador, os radicais e quantidade desprezível de polímero), e a fase dispersa, ou polimérica, contendo o polímero formado e os demais componentes (monômeros, o solvente, e os radicais);

- Os monômeros, iniciador e solvente se distribuem entre as fases segundo um equilíbrio termodinâmico e a polimerização ocorre em ambas as fases;
- Os radicais presentes na fase contínua são gerados pela decomposição térmica do iniciador e podem se propagar até o limite de solubilidade, sofrer reações de transferência de cadeia, terminação e podem entrar nas partículas de polímero e agregados através da difusão;
- Os radicais presentes dentro das partículas são gerados pela decomposição térmica do iniciador e podem sofrer propagação, reações de transferência de cadeia, terminação e podem ser provenientes da fase contínua ou da coagulação da partícula com agregados;
- O tempo de vida dos radicais é muito curto, podendo-se adotar a hipótese do estado pseudo-estacionário;
- A copolimerização entre MAH e ST segue o modelo terminal;
- Ocorre um aumento na viscosidade das partículas conforme a reação avança. Isso limita a difusão dos oligorradicais e dificulta as reações de terminação, favorecendo a reação de propagação, causando um efeito de auto-aceleração (efeito gel);

O mecanismo simplificado de nucleação é apresentado na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Mecanismo para a nucleação das partículas na polimerização por dispersão sem estabilizantes entre ST e MAH.

Mecanismo de nucleação	
Formação dos agregados	$(R_{J_{crit}}^{M_i})_c + M_j \xrightarrow{k_{pij}} \text{agregado}$
Coagulação dos agregados	$\text{agregado} + \text{partícula} \xrightarrow{k_{c1}} \text{partícula}$
Formação de uma partícula	$\text{agregado} + \text{agregado} \xrightarrow{k_{c2}} \text{partícula}$
Coagulação das partículas	$\text{partícula} + \text{partícula} \xrightarrow{k_{c3}} \text{partícula}$
Captura de radical	$(R_n^{M_i})_c + \text{partícula} \xrightarrow{k_{ap}} (R_n^{M_i})_p + \text{partícula} \quad (n \leq J_{crit})$
Captura de radical	$(R_n^{M_i})_c + \text{agregado} \xrightarrow{k_{apr}} (R_n^{M_i})_p + \text{agregado} \quad (n \leq J_{crit})$

onde $(R_{J_{crit}}^{M_i})_c$ é a cadeia do copolímero vivo com J_{crit} unidades monoméricas, sendo o monômero terminal i , presente na fase contínua, c ;

k_{c1} , k_{c2} e k_{c3} são as constantes de coagulação entre partícula-agregado, agregado-agregado e partícula-partícula, respectivamente;

$k_{ap} = k_0 \cdot d$ e k_{apr} são os coeficientes de entrada de radicais nas partículas e nos agregados;
 k_0 é o coeficiente de entrada dos radicais via difusão ($\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$);
 d é o diâmetro das partículas (m);
 $E(R_n^{M_i})_p$ é a cadeia do copolímero vivo com n unidades monoméricas, sendo o monômero terminal i , presente na fase polimérica, p .

O mecanismo completo da reação de copolimerização entre ST e MAH está apresentado na Tabela 4.2 e envolve as reações de decomposição do iniciador, iniciação das cadeias, propagação, terminação e transferência de cadeia para monômero e para solvente, para a fase contínua e polimérica.

Tabela 4.2: Mecanismo da reação de copolimerização.

Reação	Fase contínua	Fase polimérica
Decomposição do iniciador	$I \xrightarrow{k_I} 2fI^*$	$I \xrightarrow{k_I} 2fI^*$
Iniciação das cadeias	$I^* + M_j \xrightarrow{k_{Ij}} R_1^{M_j}$	$I^* + M_j \xrightarrow{k_{Ij}} R_1^{M_j}$
Propagação (terminal)	$R_n^{M_i} + M_j \xrightarrow{k_{pij}} R_{n+1}^{M_j}$	$R_n^{M_i} + M_j \xrightarrow{k_{pij}} R_{n+1}^{M_j}$
Terminação por combinação	$R_n^{M_i} + R_m^{M_j} \xrightarrow{k_{tcij}} D_{n+m}$	$R_n^{M_i} + R_m^{M_j} \xrightarrow{k_{tcij}} D_{n+m}$
Terminação por desproporcionamento	$R_n^{M_i} + R_m^{M_j} \xrightarrow{k_{tdij}} D_n + D_m$	$R_n^{M_i} + R_m^{M_j} \xrightarrow{k_{tdij}} D_n + D_m$
Transferência de cadeia para monômero	$R_n^{M_i} + M_j \xrightarrow{k_{fmij}} D_n + R_1^{M_j}$	$R_n^{M_i} + M_j \xrightarrow{k_{fmij}} D_n + R_1^{M_j}$
Transferência de cadeia para solvente	$R_n^{M_i} + S \xrightarrow{k_{fis}} D_n + S^*$ $S^* + M_j \xrightarrow{k_{Ijsol}} R_1^{M_j}$	$R_n^{M_i} + S \xrightarrow{k_{fis}} D_n + S^*$ $S^* + M_j \xrightarrow{k_{Ijsol}} R_1^{M_j}$

onde as espécies são representadas por I , iniciador; I^* , radical primário; M_j monômero, onde $j = 1; 2$ representando (M_1) ST e (M_2) MAH; $R_n^{M_i}$ representa um radical de tamanho n com unidade monomérica terminal M_i ; D_n representa uma cadeia de polímero morto de tamanho n e S representa o solvente;

k_I é a constante de decomposição do iniciador; k_{pij} é a constante de propagação do radical $R_n^{M_i}$ com monômero j ; k_{tcij} é a constante de terminação por combinação entre o radical

terminado em M_i com o radical terminado em M_j ; k_{tdij} é a constante de terminação por desproporcionamento entre o radical terminado em M_i com o radical terminado em M_j ; k_{fmi} é a constante de transferência de cadeia entre o radical terminado em M_i com monômero M_j ; k_{fis} é a constante de transferência de cadeia entre o radical terminado em M_i com solvente S .

4.4.2 Balanços de massa dos componentes

O balanço de massa para o iniciador é escrito em termos de seu consumo na fase contínua e na fase polimérica, conforme a Equação 4.7.

$$\frac{dI}{dt} = -k_I \frac{I_c}{V_c} V_c - k_I \frac{I_p}{V_p} V_p = -k_I I \quad 4.7$$

onde,

I é o número total de mols de iniciador no reator (mol);

k_I é a constante de decomposição do iniciador (s^{-1});

I_c é o número total de mols de iniciador na fase contínua (mol);

V_c é o volume total da fase contínua (m^3);

I_p é o número total de mols de iniciador na fase polimérica (mol);

V_p é o volume total da fase polimérica (m^3);

Os monômeros M_j são consumidos tanto dentro das partículas quanto na fase contínua, portanto o balanço global de cada um dos monômeros é escrito segundo a Equação 4.8.

$$\frac{dM_j}{dt} = -(k_{p1j}f_{M_1}^p + k_{p2j}f_{M_2}^p) \frac{\bar{n}N_p}{N_A} [M_j]_p - (k_{p1j}f_{M_1}^c + k_{p2j}f_{M_2}^c) [R]_c [M_j]_c V_c \quad 4.8$$

onde,

M_j é o número de total de mols de monômero M_j no reator (mol), $j = 1,2$;

k_{pij} é a constante de propagação do radical $R_n^{M_i}$ com monômero j ($m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$);

$\bar{n}$ é o número médio de radicais por partícula;

N_p é o número total de partículas no reator;

N_A é o número de Avogrado (mol^{-1});

$[M_j]_p$ é a concentração do monômero M_j na fase polimérica p (mol. m⁻³);

$[R]_c$ é a concentração total de radicais na fase contínua (mol. m⁻³);

$[M_j]_c$ é a concentração do monômero M_j na fase contínua c (mol. m⁻³);

$f_{M_j}^f$ é a fração de radicais com monômero terminal M_j na fase f ;

A fração $f_{M_j}^f$, é calculada a partir dos balanços para os radicais R^{M_1} e R^{M_2} aplicando a condição de pseudo-estado estacionário para os radicais ($\frac{dR_j}{dt} = 0$).

A distribuição dos monômeros, solvente e polímero entre as fases contínua (contendo os monômeros, o solvente, o iniciador e os radicais), e a fase dispersa, ou polimérica, contendo também o polímero formado foi determinada. Relações de equilíbrio termodinâmico foram escritas para os monômeros e para o solvente e foram resolvidas simultaneamente com balanços materiais dos componentes entre as fases. Assumiu-se que a concentração de polímero na fase contínua é desprezível. O equacionamento está apresentado no Apêndice A2. É interessante observar que tais relações de equilíbrio termodinâmico constituem um sistema de equações algébrico, tornando o modelo um sistema algébrico-diferencial (DAE system, *Differential-algebraic system of equations*).

4.4.3 Balanços de massa dos radicais na fase contínua

O balanço para os radicais com apenas uma unidade monomérica na fase contínua é escrito em termos de R_1 , que considera a soma dos radicais terminados em M_1 e em M_2 , $R_1^{M_1}$ e $R_1^{M_2}$, respectivamente.

$$R_1 = R_1^{M_1} + R_1^{M_2} \quad 4.9$$

$$\begin{aligned} \frac{dR_1}{dt} = & +2f_c k_I I_c - \sum_{j=1,2} (k_{p1j} f_{M_1}^c + k_{p2j} f_{M_2}^c) R_1 [M_j]_c \\ & -2 \left(k_{t11} (f_{M_1}^c)^2 + 2k_{t12} f_{M_1}^c f_{M_2}^c + k_{t22} (f_{M_2}^c)^2 \right) R_1 [R]_c \\ & + \sum_{j=1,2} (k_{fm1j} f_{M_1}^c + k_{fm2j} f_{M_2}^c) (R_c - R_1) [M_j]_c \end{aligned} \quad 4.10$$

$$+ (k_{fM_1S}f_{M_1}^c + k_{fM_2S}f_{M_2}^c)(R_c - R_1)[S]_c$$

$$- k_{ap}[R_1]_c \frac{N_p}{N_A} - k_{apr}[R_1]_c \frac{N_{pr}}{N_A} = 0$$

onde,

R_1 é o número de total de mols de radicais monoméricos no reator (mol);

f_c é a eficiência da decomposição do iniciador;

f_{riT}^f é a fração total de radicais com monômero terminal M_i na fase f ;

$k_{fmi j}$ é a constante de transferência de cadeia entre o radical terminado em M_i com monômero M_j ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$);

k_{fM_iS} é a constante de transferência de cadeia entre o radical terminado em M_i com solvente S ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$);

$[S]_c$ é a concentração de solvente na fase contínua ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$);

$k_{ap} = k_0 \cdot d$, k_{apr} coeficiente de entrada de radicais nas partículas e nos agregados ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$);

N_{pr} é o número total de agregados no reator;

Descrevendo termo a termo do balanço do lado direito da Equação 4.10, a taxa de iniciação da reação é igual a taxa da decomposição do iniciador ponderada pela sua eficiência, os radicais monoméricos são consumidos pelas reações de propagação, terminação (por combinação e desproporcionamento), pelas reações de transferência de cadeia para monômero e para solvente, são gerados nas reações de transferência de cadeia para qualquer radical presente na fase contínua, e podem ser capturados pelas partículas e agregados.

A constante de terminação, k_{tij} , é a constante de terminação entre o radical terminado em M_i com o radical terminado em M_j é definida como:

$$k_{tij} = \frac{(k_{tcij} + k_{tdij})}{2} \quad 4.11$$

O balanço para os radicais de tamanho $1 < J \leq J_{crit}$ na fase contínua é:

$$\begin{aligned}
 \frac{dR_J}{dt} = & \sum_{j=1,2} (k_{p1j}f_{M_1}^c + k_{p2j}f_{M_2}^c)(R_{J-1} - R_J)[M_j]_c \\
 & - 2 \left(k_{t11}(f_{M_1}^c)^2 + 2k_{t12}f_{M_1}^c f_{M_2}^c + k_{t22}(f_{M_2}^c)^2 \right) R_J[R]_c \\
 & - \sum_{j=1,2} (k_{fm1j}f_{M_1}^c + k_{fm2j}f_{M_2}^c) R_J[M_j]_c \\
 & - (k_{fM_1S}f_{M_1}^c + k_{fM_2S}f_{M_2}^c) R_J[S]_c - k_{ap}[R_J]_c \frac{N_p}{N_A} - k_{apr}[R_J]_c \frac{N_{pr}}{N_A} = 0
 \end{aligned}
 \tag{4.12}$$

onde,

R_J é o número de total de mols de radicais de tamanho J no reator (mol);

Descrevendo termo a termo do balanço do lado direito da Equação 4.12, os radicais presentes na fase contínua são gerados pela propagação do radical de tamanho $J - 1$ e consumidos pelas reações de propagação, terminação (por combinação e desproporcionamento), pelas reações de transferência de cadeia para monômero e para solvente e podem ser capturados pelas partículas e agregados.

O número total de mol de radicais solúveis na fase contínua R_c é dado pela soma dos radicais de tamanho $1 < J \leq J_{crit}$, conforme abaixo.

$$R_c = \sum_{J=1}^{J_{crit}} R_J
 \tag{4.13}$$

Aplicando a hipótese do estado pseudo-estacionário para a Equação 4.10, pois o tempo de vida desses radicais é muito curto, pode-se determinar número de mols de radicais monoméricos algebricamente:

$$R_1 = \frac{2f_c k_{Ic} + (\sum_{j=1,2} (k_{fm1j} f_{M_1}^c + k_{fm2j} f_{M_2}^c) [M_j]_c + (k_{fM_1S} f_{M_1}^c + k_{fM_2S} f_{M_2}^c) [S]_c) R_c}{\sum_{j=1,2} (k_{p1j} f_{M_1}^c + k_{p2j} f_{M_2}^c) [M_j]_c} \alpha \quad 4.14$$

$$\alpha = \frac{\sum_{j=1,2} (k_{p1j} f_{M_1}^c + k_{p2j} f_{M_2}^c) [M_j]_c}{\sum_{j=1,2} (k_{p1j} f_{M_1}^c + k_{p2j} f_{M_2}^c) [M_j]_c + \dots} \quad 4.15$$

$$\dots + 2 \left(k_{t11} (f_{M_1}^c)^2 + 2k_{t12} f_{M_1}^c f_{M_2}^c + k_{t22} (f_{M_2}^c)^2 \right) [R]_c + \dots$$

$$\dots + \sum_{j=1,2} (k_{fm1j} f_{M_1}^c + k_{fm2j} f_{M_2}^c) [M_j]_c + \dots$$

$$\dots + (k_{fM_1S} f_{M_1}^c + k_{fM_2S} f_{M_2}^c) [S]_c + \dots$$

$$\dots + k_{ap} \frac{N_p}{V_c N_A} - k_{apr} \frac{N_{pr}}{V_c N_A}$$

Aplicando a hipótese do estado pseudo-estacionário para a Equação 4.12, pode-se determinar número de mols de radicais de tamanho $1 < J \leq J_{crit}$ recursivamente. Como o tamanho máximo dos radicais é J_{crit} , o número total de mol de radicais solúveis na fase contínua R_c pode ser determinado.

$$R_n = R_{n-1} \alpha = \dots = R_1 \alpha^{n-1} \quad 4.16$$

$$R_c = R_1 \frac{(1 - \alpha^{J_{crit}})}{1 - \alpha} \quad 4.17$$

4.4.4 Balanço do número de agregados

De acordo com o mecanismo de nucleação proposto na Tabela 4.1, os agregados se formam com a precipitação de oligorradicais de tamanho maior que J_{crit} , são consumidos pela coagulação entre si (formando partículas) e são capturados por partículas. O balanço para os agregados é apresentado na Equação 4.18:

$$\frac{dN_{pr}}{dt} = \sum_{j=1,2} (k_{p1j} f_{M_1}^c + k_{p2j} f_{M_2}^c) [M_j]_c R_{J_{crit}} N_A - \left(\frac{k_{c1}}{V N_A} \right) N_{pr} N_p - \left(\frac{k_{c2}}{V N_A} \right) (N_{pr})^2 \quad 4.18$$

onde,

$R_{J_{crit}}$ é o número de mols de radicais de tamanho J_{crit} no reator (mol);

k_{c1} é a constante de coagulação entre partícula e agregado ($m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$);

k_{c2} é a constante de coagulação entre dois agregados ($m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$);

V é o volume total do reator (m^3);

4.4.5 Balanço do número de partículas

As partículas são formadas quando ocorre a coagulação entre dois agregados e são consumidas com a coagulação entre duas partículas (Tabela 4.1), no instante inicial ($t = 0$), $N_p = 0$. O balanço para as partículas é apresentado na Equação 4.19:

$$\frac{dN_p}{dt} = + \left(\frac{k_{c2}}{VN_A} \right) (N_{pr})^2 - \left(\frac{k_{c3}}{VN_A} \right) (N_p)^2 \quad 4.19$$

onde,

k_{c3} é a constante de coagulação entre duas partículas ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$);

4.4.6 Número médio de radicais por partícula

A polimerização em dispersão gera partículas relativamente grandes se comparada com outros sistemas heterogêneos como a emulsão e miniemulsão, dessa forma o modelo 0-1 de radicais por partícula (com $\bar{n} = 0,5$) não é adequado, ou seja, não há compartimentalização dos radicais, dessa forma o $\bar{n} \gg 0,5$. Os radicais são gerados pela decomposição do iniciador dentro das partículas. Os radicais também podem entrar nas mesmas através da difusão dos radicais da fase contínua; ou através da coagulação entre uma partícula e um agregado. Os radicais nas partículas são consumidos pela reação de terminação que ocorre dentro das mesmas, formando cadeias de polímero morto. A Figura 4.1 ilustra de maneira simbólica o balanço do número médio de radicais por partícula. Assume-se que o número médio de radicais dentro de um agregado é 0,5, consideração razoável já que os agregados muito pequenos.

Figura 4.1: Balanço do número médio de radicais por partícula, representando a geração de radicais na iniciação, entrada de radicais por difusão, coagulação com agregado e consumo de radicais por terminação.

Fazendo o balanço para os radicais numa partícula, tem-se a seguinte expressão:

$$(\text{acúmulo}) = (\text{geração}) + (\text{entrada}) + (\text{coagulação agregado}) - (\text{terminação})$$

$$\frac{d\bar{n}}{dt} = \frac{(2f_p k_i I_p N_A) + (k_{ap} [R]_c N_p) + \left(\frac{1}{2} \left(\frac{k_{c1}}{V N_A}\right) N_{pr} N_p\right) - (2k_{tp} [R]_p^2 v_p N_p N_A)}{N_p} \quad 4.20$$

$$k_{tp} = \frac{(k_{tcM_iM_j} + k_{tdM_iM_j})}{2} \quad 4.21$$

$$[R]_p = \frac{\bar{n}}{v_p N_A} \quad 4.22$$

onde,

$[R]_p$ é a concentração de radicais dentro da partícula ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$);

v_p é o volume de uma partícula (m^3);

k_{tp} é a constante de terminação dentro da partícula ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$);

4.4.7 Efeito gel

O efeito gel ocorre dentro das partículas e foi modelado matematicamente de maneira empírica (SÁENZ; ASUA, 1999):

$$k_{tp} = k_{tp0} g^2 \quad 4.23$$

$$g = \alpha g_0 = \alpha \cdot \exp\left(-\left(BX_p + C(X_p)^2 + D(X_p)^3\right)\right) \quad 4.24$$

onde,

k_{tp_0} é a constante de terminação na conversão igual a zero ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$);

B, C, D são parâmetros empíricos do modelo;

X_p é a fração mássica de polímero na partícula polimérica;

α é o parâmetro de ajuste do efeito gel.

Foram utilizadas as constantes empíricas de efeito gel (g_0) de Friis e Hamielec (1976) para a homopolimerização de estireno, que também foram utilizados por Sáenz e Asua (1999).

4.4.8 Procedimento Resolução Numérica

O modelo é composto por equações diferenciais e algébricas. As equações diferenciais foram resolvidas juntamente com as equações algébricas utilizando a função *dassl*, através do *software* Scilab. O *dassl* é indicado para resolver numericamente sistemas algébrico-diferenciais implícitos:

$$F(t, y, y') = 0 \quad 4.25$$

$$y(t_0) = y_0$$

$$y'(t_0) = y'_0$$

O algoritmo se baseia num método de diferenciação numérica para discretizar F e utiliza o método de Newton para resolução do sistema de equações decorrente (PETZOLD, 1982). Para ser inicializado, em $t = 0$ é necessário partir de uma condição inicial que seja solução consistente do sistema algébrico-diferencial. Os dados de entrada do modelo são as massas iniciais dos monômeros, solvente e iniciador e a temperatura da reação. O ajuste de parâmetros para a validação do modelo foi feito através da inspeção das curvas de conversão e tamanho de partículas para vários valores de (k_0, J_{crit}, g, K_I e f_p, k_{c1}, k_{c2} e k_{c3}).

O modelo permite prever o consumo dos monômeros ao longo do tempo e a composição das fases polimérica e contínua. Desta forma, os resultados da simulação podem ser convertidos em conversão global e parcial dos monômeros. O diâmetro das partículas da

simulação pode ser determinado através da relação entre volume da fase polimérica (obtido pela resolução simultânea dos balanços materiais do equilíbrio termodinâmico) e o número total de partículas. O esquema com as entradas e saídas do modelo é apresentado na Figura 4.2.

Figura 4.2: Entradas e saídas do modelo de simulação.

Entrada	Modelo	Saída
<ul style="list-style-type: none"> • Massas iniciais; • Temperatura; 	<ul style="list-style-type: none"> • Equações diferenciais; • Equações algébricas; • Constantes cinéticas e parâmetros; • Resolução algébrica via <i>dassl</i>; 	<ul style="list-style-type: none"> • Conversão global, parcial e diâmetro ao longo do tempo; • Número de partículas ao longo do tempo;

4.5 Metodologia experimental

4.5.1 Reagentes

Estireno (ST) (Merck Millipore, 99%), anidrido maleico (MAH) (Caal Reagentes Analíticos), acetato de isopentila (IPA) (Sigma Aldrich, >97%), acetato de isobutila (IBA) (Sigma Aldrich, >97%), azobisisobutironitrila (AIBN) (MIG Quimica Ltda EPP) foram utilizados conforme recebidos, sem tratamento adicional.

4.5.2 Procedimento experimental

Ensaio de copolimerização em dispersão foram realizados usando acetato de isobutila (IBA) e de isopentila (IPA) como solventes dos monômeros estireno (ST) e anidrido maleico (MAH) e com AIBN como iniciador (1% da massa de monômeros). Os ensaios foram feitos em ampolas de vidro. O planejamento experimental 2^3 proposto é apresentado na Tabela 4.3, o qual permite estudar o efeito dos fatores solvente, temperatura e concentração total de monômeros na conversão no diâmetro final das partículas. Os ensaios foram realizados em duplicata e em ordem aleatória.

Tabela 4.3: Planejamento experimental para a polimerização em dispersão sem estabilizantes, feita em ampolas.

Ensaio	Razão molar MAH/ST	Solvente	T [°C]	[MAH]+[ST] [mol.L ⁻¹]
A1 ^{a)}	2	IPA	75	1,50
A2	2	IBA	75	1,50
A3	2	IPA	80	1,50
A4	2	IBA	80	1,50
A5	2	IPA	75	0,75
A6	2	IBA	75	0,75
A7	2	IPA	80	0,75
A8	2	IBA	80	0,75

^{a)} Formulação de Chen et al. (2016)

Os monômeros e o solvente foram pesados numa balança analítica (UniBlock Modelo ATX224 - Shimadzu) à temperatura ambiente e adicionados num recipiente com tampa para evitar a perda de massa por volatilização dos componentes. O iniciador foi pesado e mantido num recipiente separado dos demais componentes para evitar decomposição antes do início da reação. Os reagentes foram posicionados dentro de uma *glovebox*, a qual possibilita trabalhar em ambiente inertizado, evitando a inibição da reação pela presença de oxigênio.

Na Figura 4.3 está apresentado o esquema do aparato utilizado na preparação das ampolas. Os monômeros dissolvidos no solvente foram deaerados por borbulhamento de nitrogênio durante 25 minutos. O iniciador foi adicionado e o sistema borbulhado por mais 5 minutos. Durante todo tempo o sistema foi mantido sob agitação utilizando um agitador magnético também inserido dentro da *glovebox*. Após a inertização, cerca de 4,5 mL de solução foram introduzidos dentro de cada ampola com o auxílio de uma pipeta de *pasteur*, as quais foram seladas para a etapa reacional. As ampolas possuem 0,8 cm de diâmetro interno e 10 cm de comprimento.

As ampolas foram mergulhadas em banho termostatizado (Modelo ED - Julabo) na temperatura da reação e retiradas em diferentes tempos, cada ampola caracterizando uma amostra. A reação é feita durante 2 h e o aparato experimental está esquematizado na Figura 4.4. Conforme a polimerização ocorre, a solução inicial transparente se transforma numa dispersão branca.

Figura 4.3: Esquema do aparato experimental para preparação das ampolas em ambiente inertizado (*glove box*).

Figura 4.4: Aparato experimental para execução da reação em ampolas.

Ao longo da reação amostras foram coletadas (*off-line*) para as análises de conversão (gravimetria, descrita no item 2.8.1), tamanho de partícula (espalhamento dinâmico de luz, item 2.8.2), teor de monômero residual (cromatografia gasosa, item 2.8.3).

4.6 Resultados e discussão

Primeiramente são apresentados os resultados experimentais sobre a influência do solvente (IPA e IBA), temperatura da reação e concentração de monômeros na cinética da reação, composição do copolímero e tamanho de partícula na polimerização por dispersão entre ST e MAH (experimentos da Tabela 4.3). Em seguida as análises de sensibilidade para o modelo e por fim as validações e ajuste de parâmetros com os dados experimentais de conversão gravimétrica, conversão parcial e diâmetro.

4.6.1 Cinética da copolimerização em dispersão sem estabilizantes

A conversão global dos monômeros foi determinada através de análises *off-line* de gravimetria (ensaios A1, A3, A5 e A7) e são apresentados na Figura 4.5, juntamente com sua derivada.

Figura 4.5: Evolução da conversão global (X_w) e sua derivada ao longo do tempo para os ensaios A1, A3, A5 e A7 (a linha pontilhada é apenas a ligação entre os pontos).

A conversão global (X_w) da reação evolui até aproximadamente 30 a 40 minutos, e depois disso não progride, como mostra a Figura 4.5. A conversão global tende ao valor de aproximadamente 0,70, e a composição do copolímero tende a um valor aproximadamente de 0,50. Essas observações de conversão final estão consistentes com o fato de que o MAH é um monômero que dificilmente homopolimeriza. Sabe-se que as razões de reatividade do sistema ST/MAH (Mayo Lewis) são $r_1 = \frac{k_{PM_1M_1}}{k_{PM_1M_2}} = 0,02$ e $r_2 \approx 0$ (1=ST e 2=MAH) (BRANDRUP et al., 1989). Como o MAH só reage com radicais com centro ativo terminado em ST, e a razão de reatividade para o ST também tem um valor muito baixo ($\ll 1$), espera-se ter um copolímero alternado, com composição equimolar de ST e MAH.

Uma vez que na formulação da reação foi utilizada a razão molar MAH/ST = 2, a conversão parcial teórica de MAH deve ser 0,50 e a de ST, 1,00, como foi observado experimentalmente. Isso também implica numa conversão global mássica teórica de

aproximadamente 0,67 (as massas molares de MAH e ST são muito parecidas, de 98,06 e 104,15 g.mol⁻¹, respectivamente).

De maneira geral, a conversão global fica em torno de 0,70, ligeiramente maior que a prevista. Um possível motivo é que o MAH é um sólido à temperatura ambiente, possuindo ponto de fusão entre 51-56°C e ponto de ebulição em torno de 200°C. Isso dificulta a volatilização deste monômero utilizando a estufa a 60°C, além da possibilidade de o monômero ficar preso no polímero seco dentro da cápsula, conforme o aumento da conversão.

A taxa de polimerização em reações heterogêneas é dada pela equação abaixo. A primeira parcela do lado direito da equação corresponde a polimerização na fase contínua e a segunda, na fase polimérica.

$$R_p = k_p[M]_c[R]_c + k_p[M]_p \left(\frac{N_p \bar{n}}{N_A V_p} \right) \quad 4.26$$

onde k_p é constante de propagação (m³.mol⁻¹.s⁻¹);

$[M]_c$ é a concentração de monômero na fase contínua (mol.m⁻³);

$[R]_c$ é a concentração total de radicais na fase contínua (mol.m⁻³);

$[M]_p$ é a concentração de monômero nas partículas (mol.m⁻³);

N_p é o número total de partículas no reator;

$\bar{n}$ é o número médio de radicais por partícula;

N_A é o número de Avogrado (mol⁻¹);

V_p é o volume total de partículas (m³).

Quanto maior a temperatura e a concentração de monômeros nas partículas ($\uparrow [M]_p$), maior a taxa de reação. Comparando os resultados de conversão e da derivada (dX_w/dt , calculada via diferenças finitas) dos ensaios A1, A3, A5 e A7 mostrados na Figura 4.5, observa-se o aumento da velocidade da reação (proporcional à derivada), conforme aumento da temperatura e de concentração de monômeros.

A taxa da reação (proporcional à dX_w/dt) na Figura 4.5 é caracterizada por três momentos, primeiramente aumenta, atinge um valor máximo e em seguida diminui. Esse

perfil também pode ser observado na literatura para a polimerização em dispersão (SÁENZ; ASUA, 1998). No início da polimerização em dispersão sem estabilizantes, a polimerização ocorre como uma polimerização em solução, dada a ausência de partículas. Conforme as partículas se formam, há uma mudança no *locus* de polimerização, migrando da fase contínua para as partículas. Desta forma, ocorre um aumento da taxa de polimerização, devido à maior concentração de radicais dentro das partículas do que na fase contínua.

A maior concentração de radicais dentro das partículas quando comparada à fase contínua é devido ao aumento da viscosidade observado nas partículas, que causa uma diminuição da taxa de terminação (limitação difusional) e consequente aumento da concentração de radicais nas partículas, bem como da taxa de polimerização. Esse fenômeno difusional também é conhecido como efeito gel. Por fim, a diminuição da taxa de polimerização após o máximo pode ser explicada pela diminuição da concentração de monômeros e consumo de radicais dentro das partículas.

A composição do copolímero acumulada, $\bar{F}_1$ (1=ST) foi determinada através das medidas de teor de monômero residual e de conversão gravimétrica. A copolimerização entre MAH e ST é conhecida por formar copolímeros alternados, e conforme obtido experimentalmente (Figura 4.6) é possível notar que de fato a fração molar de ST no copolímero gira em torno de 0,50, o que está em acordo com o esperado da copolimerização. A fração molar da formulação ST/(ST+MAH) foi de 0,33. O gráfico de composição também mostra pouca tendência à deriva de composição.

Figura 4.6: Evolução da composição do copolímero $\bar{F}_1$ ao longo da reação para os ensaios A1, A3, A5 e A7.

Os resultados experimentais da variação do diâmetro das partículas com o tempo são apresentados na Figura 4.7 (solvente IPA e IBA). Observa-se que os diâmetros aumentam ao longo do tempo e que a taxa de crescimento está diretamente relacionada com a cinética da reação (Figura 4.5). Além dos diâmetros variarem ao longo do tempo, com o crescimento das partículas, o diâmetro também varia conforme o solvente utilizado e temperatura da reação.

Algumas flutuações são observadas nos valores de diâmetro que estão associados ao erro experimental da técnica de medição utilizada. O espalhamento dinâmico de luz é muito sensível ao preparo da amostra e à presença de impurezas, uma vez que requer uma amostra muito diluída para a análise ser representativa. Por isso há algumas flutuações nos valores de tamanho médio. Caso a amostra não esteja bem diluída pode haver múltiplos espalhamentos de luz, alterando assim as condições ideais de leitura.

Figura 4.7: Evolução dos diâmetros médios (nm) ao longo do tempo para os ensaios A1-A8 (a linha pontilhada é apenas a ligação entre os pontos).

A partir dos dados experimentais de conversão global e tamanho de partículas, é possível estimar o número de partículas, N_p , na polimerização por dispersão sem estabilizantes. O número total de partículas (Equação 4.27) é determinado através da razão entre o volume total de polímero formado (Equação 4.28) e o volume de uma partícula (Equação 4.29) considerando partículas esféricas, população monodispersa:

$$N_p = \frac{V_{pol}}{v_p} \quad 4.27$$

$$V_{pol} = \frac{(m_{M_1}^0 + m_{M_2}^0)X_w}{\rho_{pol}} \quad 4.28$$

$$v_p = \frac{\pi d^3}{6} \quad 4.29$$

onde,

$m_{M_j}^0$ é a massa inicial do monômero M_j (g);

ρ_{pol} é a densidade do polímero ($\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$);

Combinando as Equações 4.27, 4.28 e 4.29, tem-se a Equação 4.30, da conversão em função do diâmetro da partícula. Traçando uma curva de conversão global X_w versus d^3 ao longo do tempo, o resultado para um sistema monodisperso é uma reta cujo coeficiente angular é proporcional a N_p , que pode ser determinado conhecendo a massa inicial do monômero e a densidade do polímero (LUO et al., 2012; RAMRAM et al., 2016).

$$X_w = N_p \frac{\pi}{6} \frac{\rho_{pol}}{(m_{M_1}^0 + m_{M_2}^0)} d^3 \quad 4.30$$

A Figura 4.8 mostra as curvas de X_w versus d^3 para os ensaios ímpares, observa-se que no geral essa relação tende a se comportar de maneira linear, corroborando a hipótese de sistema monodisperso.

Figura 4.8: Curva de conversão X_w versus d^3 ao longo do tempo para os ensaios A1, A3, A5 e A7.

Através das equações das retas passando pela origem, foi possível estimar o N_p para as reações A1-A8 e consequentemente a concentração de partículas ($[N_p] = N_p/V$), apresentados na Tabela 4.4. Nesta tabela também estão os diâmetros finais e o índice de polidispersidade (PDI), obtidos através da média das três últimas análises.

Tabela 4.4: Concentração de partículas ($\#.\text{mL}^{-1}$), diâmetro (nm) e índice de polidispersidade final médio para os experimentos.

Ensaio	Solvente	[MAH]+[ST] [mol.L ⁻¹]	T [°C]	[N _p] = N _p /V [#.mL ⁻¹]	d [nm] ^{a)}	PDI ^{a)}
A1	IPA	1,50	75	$6,84 \times 10^{11}$	559 ± 60	$0,14 \pm 0,09$
A2	IBA	1,50	75	$1,30 \times 10^{11}$	601 ± 54	$0,17 \pm 0,07$
A3	IPA	1,50	80	$6,89 \times 10^{11}$	523 ± 29	$0,12 \pm 0,05$
A4	IBA	1,50	80	$1,50 \times 10^{11}$	529 ± 32	$0,10 \pm 0,05$
A5	IPA	0,75	75	$4,81 \times 10^{11}$	1005 ± 122	$0,56 \pm 0,14$
A6	IBA	0,75	75	$8,11 \times 10^{10}$	1104 ± 100	$0,21 \pm 0,08$
A7	IPA	0,75	80	$5,00 \times 10^{11}$	928 ± 126	$0,17 \pm 0,14$
A8	IBA	0,75	80	$8,27 \times 10^{10}$	932 ± 114	$0,19 \pm 0,04$

^{a)} O desvio padrão foi calculado a partir dos valores das últimas três medidas de diâmetro/PDI, uma vez que tais valores ficavam praticamente constantes no final do experimento.

O índice de polidispersidade PDI é um número adimensional que quantifica o grau de espalhamento da distribuição de tamanho das partículas e este índice varia entre 0 e 1. Valores de $\text{PDI} < 0,05$ são encontrados em amostras extremamente monodispersas; $\text{PDI} < 0,08$ são amostras aproximadamente monodispersas; e $0,08 < \text{PDI} < 0,70$ é a faixa mais adequada para o tratamento de dados dos algoritmos. Pelos resultados da Tabela 4.4, observa-se que o índice de polidispersidade está no geral abaixo de 0,2, indicando valores próximos de sistemas monodispersos.

4.6.1.1 Diâmetro versus solvente

A Figura 4.9 mostra o efeito do solvente (IBA e IPA), da temperatura da reação e da concentração inicial de monômeros no diâmetro final da partícula para os ensaios A1-A8 e é muito claro o efeito do solvente no diâmetro final das partículas.

Figura 4.9: Efeito do solvente, da temperatura da reação e da concentração inicial de monômeros no diâmetro final da partícula para os ensaios A1-A8.

Observa-se que para a mesma formulação e temperatura, os diâmetros são maiores para o solvente IBA do que para o solvente IPA, no geral cerca de 80% maior apenas alterando o solvente. A principal hipótese encontrada na literatura (BARRETT, 1973; SÁENZ; ASUA, 1998; SUDOL, 1997) é o efeito da solubilidade do solvente para os oligorrádicaís formados no meio. Quanto mais solúveis os radicaís forem, menos radicaís precipitam na etapa da nucleação, formando menos partículas maduras e assim maiores elas ficam, pois haverá maior quantidade de monômero disponível para reagir para cada partícula.

Xing e Yang (2005) analisaram o efeito de diferentes solventes no diâmetro final das partículas obtidas na copolimerização de MAH e VAc, utilizando microscopia eletrônica de varredura para determinação do diâmetro. Os solventes utilizados foram acetato de n-butila (nBA), acetato de isobutila (IBA), acetato de n-pentila (nPA), acetato de isopentila (IPA) e n-butanoato de etila (nBE). Os resultados são reproduzidos na Tabela 4.5, na qual se observa que o diâmetro obtido para o IBA também é maior que o obtido com o IPA, em cerca de 33%. Já comparando os resultados de nBA com nPA a tendência é oposta, obtém-se diâmetros maiores com este último.

A Tabela 4.5 também mostra que para alguns solventes os autores não obtiveram partículas, havendo a coagulação completa do meio. Esses resultados permitem concluir que

na polimerização por dispersão sem estabilizantes o meio é determinante na estabilidade e diâmetro final das partículas.

Tabela 4.5: Diâmetros finais das partículas para diferentes solventes (XING; YANG, 2005).

Solvente	Diâmetro [nm]
nBA	265 ± 14
IBA	308 ± 16
nPA	385 ± 11
IPA	231 ± 18
nBE	423 ± 13
Tolueno	Coagulação completa
Xileno	Coagulação completa

[MAH] = [VAc] = 1 mol.L⁻¹, T = 80°C, 4 h de reação

Fonte: Xing e Yang (2005).

Como observado nos resultados experimentais (Tabela 4.4) e na literatura (Tabela 4.5) o solvente tem um papel importante na determinação do tamanho final das partículas. Uma vez que a formação das partículas é determinada pela nucleação (finalizada em cerca de 1% de conversão) e que após a nucleação o número de partículas permanece constante, é possível se depreender que a escolha do solvente afeta basicamente a etapa de nucleação das partículas.

De uma forma geral na literatura se atribui a solubilidade do solvente para os oligorradicais como o principal motivo para a formação de maiores/menores partículas e num primeiro momento o J_{crit} é a variável utilizada como símbolo da solubilidade desses radicais no meio. No entanto, há outras variáveis também ligadas à interação solvente-radical que não apenas o J_{crit} e que também influenciam a nucleação das partículas, como a constante de entrada de radicais nas partículas, k_{ap} . Essa constante limita a nucleação das partículas, uma vez que a fuga dos radicais da fase contínua diminui o número de agregados formados, ou seja, diminui o número de precursores de partículas e consequentemente de partículas maduras formadas.

O valor da constante de difusão de radicais dentro partículas, k_{ap} está ligado à tendência de um radical permanecer na fase contínua, ou seja, está ligado à afinidade entre o polímero

e o solvente. Além desse fator de afinidade do radical com o solvente, a entrada de um radical na partícula também envolve outros fatores como o potencial elétrico na superfície da partícula, o tamanho da partícula, a natureza do estabilizante (eletrostático ou estérico), entre outros. Portanto, pode-se concluir que não somente a solubilidade, mas também a afinidade entre os radicais e o solvente afeta o tamanho das partículas na polimerização por dispersão.

Outra possibilidade para explicar a estabilização dessas partículas na ausência de estabilizantes é através da adsorção de polímero morto e radicais solúveis na fase contínua. A literatura aponta que embora esse tipo de estabilização possa ser efetiva em alguns casos de materiais inorgânicos, a mesma não é muito eficiente no caso das dispersões poliméricas, pois os estabilizantes ficam fracamente adsorvidos na superfície da partícula (BARRETT, 1973).

Outros parâmetros do solvente como polaridade, densidade, viscosidade e parâmetro de solubilidade também foram relacionados à formação de um sistema de partículas estável. A miscibilidade de um polímero num solvente pode ser estimada através do parâmetro conhecido por Parâmetro de Solubilidade de Hildebrand, δ . Sabendo o valor da solubilidade do polímero δ_p e do solvente δ_s , pode-se determinar se o solvente pode solubilizar o polímero ou não. Quanto mais parecidos forem os valores de δ_p e δ_s , maior a chance do polímero ser miscível no solvente.

A Tabela 4.6 mostra os valores do parâmetro de Hildebrand para os diferentes solventes apresentados por Xing e Yang (2005). Num primeiro momento poderia se esperar que os solventes com δ mais próximos do polímero (ou seja, mais solúveis) produziram os maiores diâmetros e os com δ mais distantes, produziram os menores diâmetros, porém isso não é observado. Tomando como base o polímero poliestireno ($\delta \approx 18,06$ LIANG et al., 2010), observa-se que não há uma relação muito clara entre a solubilidade do solvente puro δ e o diâmetro, indicando que há outros fatores contribuindo para formação de maiores ou menores partículas.

A possibilidade de o solvente atuar como agente de estabilização também foi sugerida na literatura (XING; YANG, 2004; XING; YANG, 2005; XING; YU; YANG, 2006). O que reforça essa ideia é que nos experimentos da Tabela 4.5 a formulação foi a mesma, mudando apenas o solvente e apenas nos casos dos ésteres houve a formação do sistema particulado.

Na Tabela 4.6 também são apresentadas outras propriedades do solvente ligadas ao caráter polar da molécula, como o logP, HLB (balanço hidrofílico-lipofílico) e o valor da polaridade da molécula. O logP é um indicativo da lipofilicidade de uma substância, onde P é o coeficiente de partição entre a concentração dessa substância numa mistura de óleo (1-octanol) e água. O HLB atribui a molécula do surfactante um índice que relaciona a porcentagem mássica de grupos hidrofílicos e hidrofóbicos na estrutura química da molécula. Por fim o momento de dipolo elétrico da molécula está associado à distribuição assimétrica de cargas na molécula.

Tabela 4.6: Propriedades dos solventes, parâmetro de solubilidade de Hildebrand, logP, HLB para os ensaios feitos por Xing e Yang (2005).

Solvente	Diâmetro [nm]	δ [J.cm ⁻³] ^{1/2}	logP ^{c)} (Consensus)	HLB ^{c)} (Griffin)	Dipolo ^{d)} [Debye]
nBA	265 ± 14 ^{a)}	17,5	1,25	7,58	1,87
IBA	308 ± 16 ^{a)}	17,1	1,17	7,58	1,86
nPA	385 ± 11 ^{a)}	17,1	1,69	6,77	1,75
IPA	231 ± 18 ^{a)}	16,6	1,53	6,77	1,86
nBE	423 ± 13 ^{a)}	16,2	1,42	7,58	1,74
Tolueno	Coagulação ^{a)}	18,2	2,49	0,00	0,375
Xileno ^{b)}	Coagulação ^{a)}	18	3,00	0,00	0,640

^{a)} [MAH] = [VAc] = 1 mol.L⁻¹, T = 80°C, 4 h de reação feito por Xing e Yang (2005).

^{b)} Considerado apenas a posição orto

^{c)} Calculado utilizando o programa MarvinSketch 20.18.0

^{d)} Fonte: Lide (2004)

Pode-se observar na Tabela 4.6 que nos sistemas de polimerização em dispersão sem estabilizantes onde houve formação de partículas, havia uma polaridade associada ao solvente. Todos os índices (logP, HLB e momento do dipolo) mostram que nos sistemas que resultaram na formação de partículas, é importante a existência de um solvente com distribuição de cargas que resulte num momento de dipolo. O valor de logP e HLB são semi-empíricos e estão mais associados à sistemas aquosos, já a polaridade da molécula é um parâmetro mais fundamental que pode ajudar a entender a importância de uma molécula de caráter polar na estabilização do sistema de polimerização sem estabilizantes.

De uma forma geral, pode-se observar que os solventes associados à formação das menores partículas possuem os maiores valores de momento de dipolo (nBA, IBA, IPA) e os solventes que formaram as maiores partículas ou resultaram em sistemas onde houve coagulação apresentaram os menores valores de momento de dipolo. Bem como o parâmetro de solubilidade, o momento de dipolo isoladamente não é suficiente para explicar as diferenças de diâmetro observadas. Por exemplo, o nBA e IBA possuem momentos de dipolo muito semelhantes, porém o valor dos diâmetros das partículas obtidas na síntese difere de forma significativa.

4.6.1.2 Diâmetro versus concentração total dos monômeros

A concentração total dos monômeros afeta o diâmetro, pois ao alterar os teores de monômero, as características do solvente mudam, afetando a estabilidade e nucleação das partículas. O que foi observado com o planejamento experimental é que ao aumentar a concentração total de monômeros, a concentração de partículas também aumentou, indicando que maiores teores de monômero diminuem a solubilidade dos radicais no meio, gerando maior quantidade de partículas, conforme a Tabela 4.4. O diâmetro final dos conjuntos de experimentos realizados com o mesmo solvente é praticamente o mesmo, com pouca ou nenhuma diferença significativa entre eles, como se observou na Figura 4.9.

Diferentemente dos resultados obtidos nesse trabalho, Xing e Yang (2005) reportaram um aumento significativo no diâmetro final das partículas com o aumento da concentração total de monômeros (MAH e VAc, momento de dipolo do VAc 1,79). A razão molar foi mantida em 1:1 e o que se observou foi que ao duplicar a concentração inicial total de monômeros (1 mol.L^{-1}), o diâmetro aumenta em 1,5 vezes; ao triplicar a concentração inicial, o diâmetro aumenta em 2,6 vezes e ao quadruplicar, o diâmetro inicial é multiplicado em 4,2 vezes.

Liang et al. (2010) também observaram efeito representativo da concentração inicial dos monômeros no diâmetro final das partículas para o par MAH/ST polimerizado em tolueno na razão molar 1:1. Neste caso houve uma redução do diâmetro com o aumento da concentração total dos monômeros, chegando numa redução de cerca de 50% do diâmetro aumentando a concentração inicial de 1 mol.L^{-1} para 2 mol.L^{-1} . A explicação dada pelos autores para essa observação é que o ST também atua como precursor do agente de estabilização do sistema, sendo assim, ao ter sua concentração aumentada, mais partículas

podem ser estabilizadas e o diâmetro das mesmas diminui. Fixando a concentração molar total dos monômeros e aumentando a razão molar $[ST]/[MAH]$ os autores também observaram os diâmetros em queda.

Xing e Yang (2005) fizeram essa mesma análise e o que se concluiu foi que o aumento da razão $[VAc]/[MAH]$ também reduzia os diâmetros. Outra análise complementar feita por esses autores é que a composição do copolímero independe da razão molar de monômeros do sistema, tendendo sempre à equimolaridade entre MAH e VAc no copolímero. Essas duas observações levam a crer que o excesso de VAc favorece a formação de agentes estabilizantes *in situ*.

Comparando esses dois trabalhos com o trabalho atual se observa que o diâmetro final é afetado de diferentes maneiras pelo aumento da concentração de monômeros. Para Xing e Yang (2005) o diâmetro aumenta; para Liang et al. (2010), se reduz; e para este estudo é praticamente independente nessa faixa de concentração. Sendo assim, não se pode isoladamente analisar o efeito do aumento da concentração total de monômeros, deve-se atentar para a existência de algum fator que possa estar alterando o número de partículas nucleadas, como agentes precursores de estabilização ou o fator de solubilidade dos radicais no meio.

4.6.1.3 Diâmetro versus temperatura

O aumento da temperatura eleva a geração de radicais no meio no mecanismo de radicais livres ($\uparrow kI$), e reduz o tamanho das cadeias poliméricas. Além disso, aumenta a solubilidade dos oligômeros (J_{crit}), e conseqüentemente reduz a taxa de formação dos núcleos precursores das partículas, pois os mesmos demoram mais para precipitar. Desta forma, menos núcleos precursores de partículas são formados e assim tem-se um menor número de partículas ao final da nucleação para uma dada concentração de monômeros, e as partículas ficam maiores.

No entanto, da mesma maneira que a concentração dos monômeros, a temperatura tem um efeito pouco significativo no diâmetro final das partículas (Figura 4.9). Provavelmente a escolha das faixas foi inadequada para haver uma grande diferença nos diâmetros. Em Liang et al. (2010) o aumento da temperatura de 80 para 110°C chega a duplicar o valor do diâmetro médio das partículas. Shen; Sudol e El-Aasser (1993) (temperaturas de 50; 55 e 60

°C) e Sáenz e Asua (1998) (faixa estudada de 53-70°C) também reportam aumento dos diâmetros finais com a elevação da temperatura. Apesar do efeito pouco significativo da temperatura nos resultados experimentais de diâmetro na Figura 4.9, os resultados seguem a tendência da literatura, de quanto maior a temperatura, maior o diâmetro.

4.6.2 Análises de sensibilidade e seleção das variáveis para ajuste do modelo

O modelo único de nucleação e crescimento das partículas foi simulado utilizando as constantes cinéticas e parâmetros físicos presentes no Apêndice A2. Alguns dos parâmetros cinéticos são reportados na literatura, tais como razões de reatividade, constantes de iniciação, propagação e terminação. No entanto, outras constantes possuem poucas referências e seus valores podem variar de acordo com o sistema, tais como o coeficiente de entrada de radicais nas partículas, representada por k_0 , que aparece em $k_{ap} = k_0 \cdot d$. Além disso, outros parâmetros como o tamanho crítico de precipitação dos radicais, J_{crit} , a constante do efeito gel, os coeficientes de coagulação entre agregados e partículas (k_{c1} , k_{c2} , k_{c3}) possuem poucas referências na literatura e podem servir de parâmetro de ajuste do modelo.

Portanto, análises de sensibilidade foram realizadas, utilizando os dados experimentais do ensaio A7 (Tabela 4.3). O impacto de cada um dos parâmetros (k_0 , J_{crit} , g , K_I e f_p , k_{c1} , k_{c2} , k_{c3}) nas variáveis (conversão global mássica de polímero X_w , diâmetro da partícula d , número médio de radicais por partícula $\bar{n}$ e número total de partículas N_p) foi avaliado individualmente. A grande desvantagem desse tipo de análise individualizada é que ela desconsidera a possibilidade de interação entre os parâmetros, especialmente importante em reações de polimerização. A Tabela 4.7 sumariza o resultado das análises de sensibilidade realizadas, juntamente com o efeito que sua variação tem nos parâmetros em estudo.

Tabela 4.7: Sumário das análises de sensibilidade feita com os parâmetros k_0 , J_{crit} , g , K_I e f_p , k_{c1} , k_{c2} , k_{c3} .

Parâmetro	Referência	Faixa	Efeito em X_w , d , $\bar{n}$ e N_p
k_0	Sáenz e Asua (1999)	$5k_0$, k_0 , $0,5k_0$ e $0,001k_0$	Afeta significativamente d , $\bar{n}$ e N_p
J_{crit}	Sáenz e Asua (1999)	1000, 750, 500 e 200	Afeta timidamente X_w , d , $\bar{n}$ e N_p
$g = \alpha g_0$	Friis e Hamielec (1976)	$1,5g_0$, $1,0g_0$, $0,5g_0$ e $0,3g_0$	Afeta timidamente N_p e significativamente X_w , d e $\bar{n}$
K_I e f_p	-	0-1	Nenhum efeito
k_{c1} , k_{c2} , k_{c3}	Sáenz e Asua (1999)	$1,00 \times 10^{10}$ - $1,00 \times 10^{13}$	Afeta timidamente X_w e significativamente d , $\bar{n}$ e N_p

Os gráficos detalhados das análises de sensibilidades encontram-se no Apêndice A2. A análise de sensibilidade sobre os parâmetros do modelo de nucleação e crescimento das partículas mostrou que para o ajuste de conversão e taxa de reação o parâmetro do efeito gel é o parâmetro de escolha.

A análise de sensibilidade dos parâmetros de partição de iniciador entre a fase contínua e polimérica, K_I , e da eficiência de decomposição do iniciador na fase polimérica, f_p , mostram que elas não têm efeito na cinética e nucleação das partículas. Isso pode ser indicativo de que o principal mecanismo de aumento no número médio de radicais nas partículas, $\bar{n}$, é a captura de radicais da fase contínua, k_0 , o qual, por sua vez, afeta significativamente o $\bar{n}$, como aponta a análise de sensibilidade.

Com relação ao ajuste do diâmetro e número de partículas, tem-se uma série de parâmetros que podem ser escolhidos, k_0 , J_{crit} , k_{c1} e k_{c2} . Como o parâmetro J_{crit} requer uma grande variação (de 200-1000) para aumentar o diâmetro em 50% (Apêndice A2), esse parâmetro não foi utilizado para ajuste do modelo de nucleação. A Figura 4.9 mostra o efeito do solvente (IBA e IPA), da temperatura da reação e da concentração inicial de monômeros no diâmetro final da partícula para os ensaios A1-A8 e é muito claro o efeito do solvente no diâmetro final das partículas. Observa-se que o diâmetro final das partículas sintetizadas em IBA é praticamente o dobro de IPA, logo nessa situação seria necessária uma grande variação em J_{crit} para o ajuste do modelo para cada um dos solventes. Como os dois

solventes são muito parecidos (IBA $C_6H_{12}O_2$ e IPA $C_7H_{14}O_2$) é razoável que o valor de J_{crit} não seja tão diferente para o mesmo copolímero. Portanto, o J_{crit} foi considerado fixo e igual para os dois solventes.

A Tabela 4.8 mostra o tamanho crítico de precipitação de radicais para nucleação de partículas, J_{crit} , para alguns monômeros em fase aquosa. E o grau mínimo e crítico de polimerização para captura de radicais por partículas, Z_{min} e Z_{crit} , respectivamente. Maxwell et al. (1991) propôs uma equação para prever os valores de Z_{min} e Z_{crit} que permite prever tais valores para diferentes monômeros em sistemas aquosos. Os autores pontuaram que nem sempre o tamanho crítico de precipitação de um radical J_{crit} é necessariamente igual ao Z_{crit} , como é o caso do metacrilato de metila.

Como se observa na Tabela 4.8, não há muitas informações sobre os valores de J_{crit} , e não necessariamente o valor de Z_{crit} e J_{crit} são idênticos, fazendo com que a equação de Maxwell et al. (1991) deva ser utilizada com cautela para prever o tamanho de precipitação dos radicais. Além disso, o valor de J_{crit} pode variar ao longo da reação de polimerização, pois uma vez que a concentração dos oligômeros de cadeias menores atinge a saturação, a solubilidade dos demais radicais pode diminuir (MAXWELL et al., 1991).

Saenz e Asua (1999) adotaram o valor de $J_{crit} = 1000$ para o par estireno/acrilato de butila. É um valor que a princípio parece alto, mas se for considerado que o meio contínuo nos ensaios era composto por etanol e água, pode-se esperar que haja uma solubilidade maior dos radicais no meio. No caso da copolimerização em dispersão sem estabilizantes entre estireno e anidrido maleico, ocorre algo semelhante. A fase contínua utilizada é um solvente orgânico (IPA e IBA), portanto é de se esperar um valor maior de J_{crit} . Como as análises de sensibilidade mostraram pouca interferência de J_{crit} nas simulações, o valor de J_{crit} adotado para as simulações entre ST e MAH foi o mesmo de Saenz e Asua (1999).

Tabela 4.8: Tamanho mínimo Z_{min} e crítico Z_{crit} para entrada de radicais nas partículas e precipitação de radicais J_{crit} para diferentes monômeros.

Monômero	Z_{min}	Z_{crit}	Referência	J_{crit}	Referência
Estireno	2	5	Maxwell et al. (1991)	5	Maxwell et al. (1991)
Acrilamida	-	-		133	Lü e Shan (2011)
Metacrilato de metila	5	11	Maxwell et al. (1991)	50	Maxwell et al. (1991)
Acrilato de butila	2	4	Maxwell et al. (1991)	-	-
Metacrilato de butila	2	4	Maxwell et al. (1991)	-	-
Cloreto de vinila	4-5	10-11	Maxwell et al. (1991)	-	-
Acetato de vinila	7-8	15-18	Maxwell et al. (1991)	18-20	Tauer e Kühn (1995)
Estireno e acrilato de butila ^{a)}	-	-	-	1000	Saenz e Asua (1999)

^{a)} etanol+água como fase contínua.

Diferente de J_{crit} , os parâmetros de nucleação k_0 , k_{c1} , k_{c2} tem um impacto significativo no tamanho e número de partículas obtidos pelo modelo (Apêndice A2). Uma decisão importante para o ajuste de parâmetros é a dependência de k_0 , k_{c1} , k_{c2} em relação ao solvente utilizado, uma vez que a escolha do solvente é determinante no processo de nucleação na polimerização por dispersão sem estabilizantes e interfere no diâmetro final das partículas com base na literatura (XING; YANG, 2004, 2005; XING et al., 2006; LIANG et al., 2010; GUO et al., 2012) e nos resultados experimentais.

É possível fazer o ajuste considerando um valor de k_0 , k_{c1} , k_{c2} para cada solvente, ou um valor de ajuste independente do solvente. Buscando-se determinar um conjunto de parâmetros mais generalista, foi adotado que o valor de $k_0 = f(solvente)$ e o que o valor de k_{c1} , k_{c2} independe do solvente.

Os parâmetros de coagulação k_{c1} e k_{c2} expressam a tendência de coagulação entre partícula-agregado e agregado-agregado após a precipitação do radical na fase contínua. Esse detalhe temporal é muito importante para a escolha do conjunto de parâmetros de ajuste para a nucleação das partículas. Uma vez que o radical precipita, a influência do solvente no processo coagulativo é provavelmente muito menos significativa quando comparada a importância do solvente antes da precipitação, caracterizada pela constante de

difusão de radicais na fase contínua, k_0 . Por esse motivo, assumiu-se que o coeficiente de difusão dos radicais, k_0 , é dependente do solvente escolhido, ao passo que k_{c1} e k_{c2} , não.

Baseado nas análises de sensibilidades, o seguinte ajuste de parâmetros foi realizado:

- 1- Os valores de J_{crit} , k_{c1} e k_{c2} são iguais para os dois solventes (IBA e IPA);
- 2- O valor de k_0 (coeficiente de entrada dos radicais na fase contínua por difusão) é função do solvente;
- 3- O parâmetro de ajuste do efeito gel (fator multiplicativo α) é função do copolímero, da temperatura e da concentração inicial de monômero.

Embora haja algumas simplificações importantes feitas acima, principalmente relacionadas aos parâmetros de coagulação serem independentes do solvente, essa simplificação pode ajudar no ajuste de um modelo com menor número de parâmetros ajustáveis e a tirar mais conclusões sobre o processo de nucleação em si.

4.6.3 Validação do modelo

A validação do modelo de nucleação e crescimento das partículas para a polimerização por dispersão sem estabilizantes foi feita para os ensaios realizados com IPA e IBA, com o ajuste da conversão gravimétrica, diâmetro das partículas e conversão parcial dos monômeros ST e MAH. Os ajustes de conversão e diâmetro são mostrados na Figura 4.10. Os resultados de composição cumulativa do copolímero, $\bar{F}_1$, e de conversão parcial dos monômeros, X_{GC} , são apresentados na Figura 4.11 e Figura 4.12, respectivamente. No caso da conversão parcial e composição, os ensaios foram realizados somente para o solvente IPA, mas pode-se esperar que a cinética seja muito parecida para o IBA, uma vez que a cinética de copolimerização independe do solvente utilizado.

Os ajustes mostram que o modelo fenomenológico de nucleação e crescimento das partículas representou de maneira satisfatória a evolução da conversão, tamanho de partícula e composição do copolímero na polimerização por dispersão sem estabilizantes entre ST/MAH. O modelo representa as principais características desse sistema, tais como, rápida nucleação e copolimerização alternada entre ST/MAH.

Figura 4.10: Validação dos dados de conversão e tamanho de partícula para o modelo de nucleação e crescimento das partículas para os ensaios A1-A8.

A composição do copolímero na Figura 4.11 tanto experimental quanto dada pelo modelo é praticamente equimolar, condizente com a tendência da copolimerização entre ST/MAH de formar copolímeros alternados (BAMFORD; BARB, 1953; TSUCHIDA; TOMONO, 1971; DEB; MEYERHOFF, 1984; HILL; O'DONNELL; O'SULLIVAN, 1985; EBDON; TOWNS; DODGSON, 1986; SANAYEI, O'DRISCOLL; KLUMPERMAN 1994; KLUMPERMAN 2010; LIANG et al., 2010). O cálculo da composição cumulativa foi feito segundo a equação de Skeist (KAZEMI; DUEVER; PENLIDIS, 2011). Os resultados experimentais de conversão parcial tendem a 1,00 para o ST e 0,50 para o MAH, também condizente com o esperado da copolimerização alternada de ST/MAH, uma vez que a proporção alimentada de ST:MAH no reator foi de 1:2, ou seja, o estireno é reagente limitante e reagiu completamente e o MAH fica em excesso, já que não homopolimeriza.

Figura 4.11: Validação da composição de estireno no copolímero $\bar{F}_1$ para os experimentos realizados com IPA (A1, A3, A5 e A7).

Os resultados do modelo para composição e conversão parcial mostram que o modelo terminal de Mayo-Lewis foi suficiente para representar a cinética de copolimerização de ST/MAH sem necessitar de modelos mais complexos como o penúltimo e modelo de participação de complexo de cargas. Uma análise de sensibilidade foi realizada com o modelo penúltimo (KLUMPERMAN, 2010) e o modelo terminal. A sensibilidade mostrou que apenas a composição do copolímero era afetada pela variação nas razões de reatividade, desta forma, optou-se pelo modelo de copolimerização terminal.

A Tabela 4.9 mostra os parâmetros ajustados com base nos dados experimentais. Os parâmetros foram ajustados manualmente e foi admitido que $k_{c1} = k_{c2}$, ou seja, a

probabilidade de dois agregados se encontrarem é a mesma de um agregado com uma partícula. Apesar das grandes simplificações que foram feitas para ajuste das constantes do modelo e ainda da possibilidade de interação entre os parâmetros, os resultados de validação mostraram um bom ajuste dos dados experimentais para o modelo de polimerização em dispersão sem estabilizantes.

Figura 4.12: Validação dos dados de conversão parcial dos monômeros $X_{GC}(parcial)$ para os experimentos realizados com IPA (A1, A3, A5 e A7).

A razão entre o coeficiente de entrada dos radicais nas partículas por difusão obtido para o IPA e IBA na Tabela 4.9 é $\frac{k_0(IPA)}{k_0(IBA)} = 0,028$. Esse resultado sugere que a tendência de um radical permanecer na fase contínua é maior quando este está solubilizado em IPA do que em IBA. Como o copolímero poli(estireno-co-anidrido maleico) tem característica hidrofóbica, a sua afinidade por IPA é maior que no IBA, dado o maior grupo alquila presente no IPA. Além desse fator de afinidade do radical com o solvente, a entrada de um radical na partícula também envolve outros fatores como o potencial elétrico na superfície da partícula, o tamanho da partícula, a natureza do estabilizante (eletrostático ou estérico),

entre outros. O valor de k_0 leva em conta o efeito de todos esses fatores listados e provavelmente por isso os valores de k_0 para IPA e IBA diferem consideravelmente.

Tabela 4.9: Parâmetros k_{c1} , k_{c2} , k_0 e αg_0 ajustados na validação do modelo de nucleação e crescimento.

Ensaio	Solvente	T [°C]	[MAH]+[ST] [mol.L ⁻¹]	$k_{c1} = k_{c2}$ [m ³ .mol ⁻¹ .s ⁻¹]	k_0 [m ² .mol ⁻¹ .s ⁻¹]	αg_0	$\frac{ktp}{ktp_0}$
A1	IPA	75	1,50	$1,00 \times 10^{12}$	$3,50 \times 10^{13}$	$0,6g_0$	$6,88 \times 10^{-4}$
A2	IBA	75	1,50	$1,00 \times 10^{12}$	$1,25 \times 10^{15}$	$0,6g_0$	$8,89 \times 10^{-4}$
A3	IPA	80	1,50	$1,00 \times 10^{12}$	$3,50 \times 10^{13}$	$0,3g_0$	$2,34 \times 10^{-4}$
A4	IBA	80	1,50	$1,00 \times 10^{12}$	$1,25 \times 10^{15}$	$0,3g_0$	$2,75 \times 10^{-4}$
A5	IPA	75	0,75	$1,00 \times 10^{12}$	$3,50 \times 10^{13}$	$1,0g_0$	$1,22 \times 10^{-3}$
A6	IBA	75	0,75	$1,00 \times 10^{12}$	$1,25 \times 10^{15}$	$1,0g_0$	$1,48 \times 10^{-3}$
A7	IPA	80	0,75	$1,00 \times 10^{12}$	$3,50 \times 10^{13}$	$0,6g_0$	$5,30 \times 10^{-4}$
A8	IBA	80	0,75	$1,00 \times 10^{12}$	$1,25 \times 10^{15}$	$0,6g_0$	$6,02 \times 10^{-4}$

Na literatura também se apresentam outras estimativas para os valores do coeficiente de entrada de radicais nas partículas ($k_{ap} = k_0 \cdot d$) para polimerização em emulsão e dispersão, pode-se observar como os valores variam substancialmente, como observado na Tabela 4.10.

Um ponto interessante a se destacar é que na literatura o efeito do solvente sobre o tamanho das partículas é tratado de uma forma geral atribuindo ao J_{crit} a causa da formação de maior ou menor número de partículas (e por consequência, menor ou maior diâmetro). Esses resultados do modelo trazem a possibilidade de explicar o efeito do solvente no tamanho de partículas também considerando a importância da constante de difusão de radicais dentro partículas, k_0 .

Já a constante do efeito gel é dependente da natureza e concentração do monômero, do solvente e do polímero e afeta o crescimento das partículas e não a nucleação. Observando os valores de ajuste da constante do efeito gel, αg_0 , na Tabela 4.9 nota-se uma dependência de α com relação à temperatura e a concentração de monômeros, mas não com relação ao tipo do solvente. Isso era esperado uma vez que o solvente está atrelado a nucleação das partículas e não ao crescimento. O cálculo da constante de terminação nas partículas ficou em torno de 0,074% do valor da constante de terminação na fase contínua. Este resultado

está de acordo com o trabalho de Yasuda et al. (2001b) que reportou um valor de 0,77% para a polimerização em dispersão de estireno.

Tabela 4.10: Coeficiente de entrada de radical nas partículas $k_{ap} = k_0 \cdot d$ para diferentes sistemas reacionais reportados na literatura.

Sistema	Monômero(s)	$k_{ap} = k_0 d$ [m ³ .mol ⁻¹ .s ⁻¹] ^{a)}	Referência
Polimerização em emulsão	Estireno	7×10^2	Asua e de La Cal (1991)
Copolimerização em emulsão	MMA/Vinil acetato	$2,51 \times 10^4$	Casella, Araujo e Giudici (2003)
Copolimerização em emulsão	Estireno/Acrilato de butila	$3,98 \times 10^4$	Casella; Araujo e Giudici (2003)
Copolimerização em emulsão	MMA/Acrilato de butila	$1,00 \times 10^5$	Casella; Araujo e Giudici (2003)
Copolimerização em dispersão	Estireno/Acrilato de butila em etanol/água razão 89/11	$1,61 \times 10^{8b)}$	Sáenz e Asua (1999)
Copolimerização em dispersão	Estireno/Acrilato de butila em etanol	$3,04 \times 10^{1c)}$	Sáenz e Asua (1999)
Copolimerização em dispersão sem estabilizantes	Estireno/Anidrido maleico em acetato de isobutila (IBA)	$1,24 \times 10^9$	Este trabalho
Copolimerização em dispersão sem estabilizantes	Estireno/Anidrido maleico em acetato isopentila (IPA)	$1,93 \times 10^7$	Este trabalho

a) Valor de k_{ap} calculado usando o diâmetro final da partícula

b) diâmetro final 2,6 µm

c) diâmetro final 4,0 µm

A Figura 4.13 mostra o número médio de radicais por partícula $\bar{n}$ obtido dos resultados de validação após o ajuste das constantes. O modelo prevê a presença de centenas e milhares de radicais por partícula, podendo-se considerar que cada partícula se comporta como um micro-sistema de polimerização em massa. Yasuda et al. (2001b) estimaram um $\bar{n}$ de cerca de 7100 radicais por partícula, para partículas de poliestireno de tamanho 1-3 µm. O principal motivo para aumento do $\bar{n}$ dentro das partículas é a entrada de radicais da fase contínua (como se observou nas análises de sensibilidade de k_0 , K_I e f_p).

A comparação entre $\bar{n}$ para os experimentos feitos com IPA (A1, A3, A5 e A7) e IBA (A2, A4, A6 e A8) mostra que as partículas sintetizadas em IBA tem um maior número de radicais dentro delas, provavelmente devido a seu maior tamanho. Porém a discrepância entre os valores de $\bar{n}$ para IBA e IPA é muito expressiva e pode sugerir que outro fenômeno pode

estar ocorrendo. Uma possível explicação é que os radicais não necessariamente estão entrando em maior quantidade dentro das partículas, no caso do IBA (aumentando o $\bar{n}$), pode ser que os radicais estejam ficando na interface entre as partículas e a fase contínua, atuando como estabilizantes. Isso não foi considerado no presente modelo, portanto precisa ser melhor investigado nos próximos estudos.

Figura 4.13: Número médio de radicais por partícula $\bar{n}$ obtido na validação dos resultados.

A Tabela 4.11 mostra a concentração de partículas poliméricas obtida experimentalmente e via modelo matemático, os desvios com relação aos dados experimentais indicam que o modelo de nucleação foi representativo para o sistema.

Tabela 4.11: Concentração de partículas poliméricas $[N_p]$ ($\#/mL$) obtida experimentalmente e via modelo

Ensaio	Solvente	$[N_p]$ experimental $[\#/mL^{-1}]$	N_p modelo $[\#/mL^{-1}]$	Desvio
A1	IPA	$6,84 \times 10^{11}$	$6,88 \times 10^{11}$	0,58%
A2	IBA	$1,30 \times 10^{11}$	$1,23 \times 10^{11}$	-5,38%
A3	IPA	$6,89 \times 10^{11}$	$6,36 \times 10^{11}$	-7,69%
A4	IBA	$1,50 \times 10^{11}$	$1,21 \times 10^{11}$	-19,33%
A5	IPA	$4,81 \times 10^{11}$	$4,93 \times 10^{11}$	2,49%
A6	IBA	$8,11 \times 10^{10}$	$7,58 \times 10^{10}$	-6,54%
A7	IPA	$5,00 \times 10^{11}$	$4,56 \times 10^{11}$	-8,80%
A8	IBA	$8,27 \times 10^{10}$	$7,81 \times 10^{10}$	-5,56%

Os resultados de validação do modelo foram satisfatórios, podendo ainda ser melhorado futuramente. Alguns pontos de melhoria dizem respeito a:

- Adição de etapa detalhada do mecanismo de entrada de um radical na partícula polimérica, podendo incluir a troca de radicais entre a fase contínua e fase polimérica e até mesmo um mecanismo de entrada dependente do tamanho do radical;
- Adição de uma expressão para J_{crit} em termos de propriedades físico-químicas dos componentes;
- Realização de ensaios com diferentes razões de ST/MAH para validação do modelo último, ou mesmo seleção de outro modelo de copolimerização como o penúltimo ou de participação de complexos;
- Realização de análises de massa molar dos polímeros (na fase contínua e polimérica) e modelagem utilizando método dos momentos;
- Estudar a relação de estabilidade do sistema particulado com relação ao polímero presente na fase contínua através das medidas da massa molar experimental e quantidade de polímero solúvel na fase contínua (prevista pelo modelo). Verificar a possibilidade de haver uma quantidade mínima de polímero solúvel na fase contínua necessária para estabilidade do sistema.

4.7 Conclusões

O modelo fenomenológico de nucleação e crescimento das partículas representou de maneira satisfatória a evolução da conversão, tamanho de partícula e composição do copolímero na polimerização por dispersão sem estabilizantes entre ST/MAH. O modelo reproduz as principais características desse sistema, tais como, rápida nucleação, copolimerização alternada entre ST/MAH, terminação dentro das partículas controlada pela difusão, dependência da fase contínua na nucleação das partículas.

Apesar da simplicidade e das simplificações feitas no ajuste dos parâmetros, o modelo foi significativo e permitiu obter informações sobre o tamanho e número de partículas formadas sem nenhuma informação prévia associada ao tamanho das partículas como entrada do modelo. Os dados de entrada foram apenas a formulação da reação e a temperatura.

Os resultados indicam que um modelo com poucos parâmetros ajustados pode ser útil na investigação da nucleação desse sistema, mostrando que o parâmetro de entrada de radicais da fase contínua para as partículas, k_0 , possui um importante papel na nucleação, bem como a solubilidade dos radicais. Maiores investigações são necessárias com relação a esse parâmetro, dada a grande variabilidade observada na literatura.

4.8 Nomenclatura

B, C, D são parâmetros empíricos do efeito gel;

d é o diâmetro da partícula (m);

D_n é a cadeia de polímero morto de tamanho n ;

f_c é a eficiência do iniciador na fase contínua;

f_p é a eficiência do iniciador na fase polimérica;

$f_{M_j}^f$ é a fração de radicais com unidade terminal M_j na fase f ;

F_1 é a composição instantânea do copolímero;

$\bar{F}_1$ é a composição cumulativa do copolímero;

I_c é o número total de mols de iniciador na fase contínua (mol);

I_p é o número total de mols de iniciador na fase polimérica (mol);

J é o tamanho da cadeia de um radical/cadeia polimérica;

k_0 é o coeficiente de entrada dos radicais via difusão ($\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$);

k_{ap} é o coeficiente de entrada dos radicais via difusão nas partículas ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$);

k_{apr} é o coeficiente de entrada dos radicais via difusão nos agregados ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$);

k_{c1} é a constante de coagulação entre um agregado e partícula ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$);

k_{c2} é a constante de coagulação entre agregados ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$);

k_{c3} é a constante de coagulação entre partículas ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$);

k_I é a constante de decomposição do iniciador (s^{-1});

$k_{fmi j}$ é a constante de transferência de cadeia entre o radical terminado em M_i e o monômero M_j ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$);

$k_{fM_i S}$ é a constante de transferência de cadeia entre o radical terminado em M_i e o solvente S ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$);

$k_{pi j}$ é a constante de propagação entre o radical $R_n^{M_i}$ e o monômero M_j ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$);

k_{tcij} é a constante de terminação por combinação entre o radical terminado em M_i com o radical terminado em M_j ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$);

k_{tdij} é a constante de terminação por desproporcionamento entre o radical terminado em M_i com o radical terminado em M_j ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$);

$k_{tM_iM_j}$ é a constante de terminação entre o radical terminado em M_i com o radical terminado em M_j ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$);

k_{tp_0} é a constante de terminação dentro da partícula na conversão $X_w = 0$ ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$);

k_{tp} é a constante de terminação dentro da partícula ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$);

$m_{M_j}^0$ é a massa inicial de monômero M_j (g);

M_j é o número total de mols de monômero dentro do reator, $j = 1,2$ (mol);

$[M_j]_c$ é a concentração de monômero M_j na fase contínua c ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$);

$[M_j]_p$ é a concentração de monômero M_j na fase polimérica p ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$);

$\bar{n}$ é o número médio de radicais por partícula;

N_A número de Avogrado (mol^{-1});

N_p é o número total de partículas dentro do reator;

N_{pr} é o número total de agregados dentro do reator;

r_{ij} é a razão de reatividade dos monômeros no modelo penúltimo $i, j = 1,2$;

R_1 é o número de mol total de radical monomérico dentro do reator (mol);

$[R]_c$ é a concentração total de radicais na fase contínua c ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$);

R_j é o número total de mols de radical de tamanho J dentro do reator (mol);

R_{Jcrit} é o número total de mols de radical de tamanho J_{crit} dentro do reator (mol);

$[R]_p$ é a concentração total de radicais dentro das partículas ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$);

s_j é a razão de reatividade dos radicais no modelo penúltimo $j = 1,2$;

$[S]_c$ é a concentração de solvente na fase contínua c ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$);

T temperatura (K);

V_c é o volume da fase contínua (m^3);

v_p é o volume de uma partícula (m^3);

V_p é o volume da fase polimérica (m^3);

V_{pol} é o volume de polímero na fase polimérica (m^3);

X_p é a fração mássica de polímero dentro das partículas;

X_{GC} é a conversão parcial medida por cromatografia gasosa;

X_w é a conversão mássica de polímero;

ρ_{pol} é a densidade do polímero ($\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$);

Referências

- AHMED, S. F.; POEHLEIN, G. W. Kinetics of dispersion polymerization of styrene in ethanol. 1. Model development. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 36, n. 7, p. 2597-2604, 1997.
- ARAÚJO, P. H. H.; PINTO, J. C. Mathematical modeling of dispersion polymerizations study of the styrene polymerization in ethanol. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 17, n. 4-7, p. 383-394, 2000.
- ASUA, J. M.; DE LA CAL, J. C. Entry and exit rate coefficients in emulsion polymerization of styrene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 42, n. 7, p. 1869-1877, 1991.
- BAMFORD, C. H.; BARB, W. G. The copolymerization of styrene and maleic anhydride. Free radical reactivities under heterogeneous conditions. **Discussions of the Faraday Society**, v. 14, p. 208-216, 1953.
- BARB, W. G. Effect of nonterminal monomer units on the reactivity of polymeric free radicals. **Journal of Polymer Science**, v. 11, n. 2, p. 117-126, 1953.
- BARRETT, K. E. J. Dispersion polymerisation in organic media. **Polymer International**, v. 5, n. 4, p. 259-271, 1973.
- BARUAH, S. D.; LASKAR, N. C. Styrene-maleic anhydride copolymers: Synthesis, characterization, and thermal properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 60, n. 5, p. 649-656, 1996.
- BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H.; GRULKE, E. A.; ABE, A.; BLOCH, D. R. (Eds.). **Polymer handbook**. New York: Wiley, 1989.
- CAO, K.; LI, B. F.; HUANG, Y.; LI, B. G.; PAN, Z. R. Mechanism and model of dispersion polymerization using homopolymer as dispersant in polar media. In: **Macromolecular Symposia**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag, Weinheim, 2000. p. 187-194.
- CASELLA, E. L.; ARAUJO, O.; GIUDICI, R. Mathematical modeling of batch emulsion copolymerization processes. **Polymer Reaction Engineering**, v. 11, n. 4, p. 869-910, 2003.
- CHEN, D.; WANG, L.; MA, Y.; YANG, W. Super-adsorbent material based on functional polymer particles with a multilevel porous structure. **NPG Asia Materials**, v. 8, n. 8, p. e301-e301, 2016.
- DEB, P. C. Compositional analysis of styrene and maleic anhydride copolymerization: Complex model and penultimate model. **Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition**, v. 23, n. 5, p. 233-239, 1985.
- DEB, P. C.; MEYERHOFF, G. Study on kinetics of copolymerisation of styrene and maleic anhydride in dioxane. **European Polymer Journal**, v. 20, n. 7, p. 713-719, 1984.

DODGSON, K.; EBDON, J. R. On the role of monomer—monomer donor—acceptor complexes in the free-radical copolymerisation of styrene and maleic anhydride. **European Polymer Journal**, v. 13, n. 10, p. 791-797, 1977.

EBDON, J. R.; TOWNS, C. R.; DODGSON, K. On the role of monomer-monomer complexes in alternating free-radical copolymerizations: the case of styrene and maleic anhydride. **Journal of Macromolecular Science-Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 26, n. 4, p. 523-550, 1986.

FRIIS, N.; HAMIELEC, A. E. Gel effect in emulsion polymerization of vinyl monomers. **ACS Symp. Ser.**, p. 82-91, 1976.

FU, X.; CAI, J.; ZHANG, X.; LI, W. D.; GE, H.; HU, Y. Top-down fabrication of shape-controlled, monodisperse nanoparticles for biomedical applications. **Advanced drug delivery reviews**, v. 132, p. 169-187, 2018.

GAO, J.; PENLIDIS, A. Mathematical modeling and computer simulator/database for emulsion polymerizations. **Progress in polymer science**, v. 27, n. 3, p. 403-535, 2002.

GUO, X.; MA, Y.; CHEN, D.; PENG, W.; YANG, W. Preparation of Styrene—Maleic Anhydride Random Copolymer by Stabilizer-Free Dispersion Polymerization. **Journal of Macromolecular Science, Part A**, v. 49, n. 12, p. 1061-1069, 2012.

HA, N. T. H. The effect of the number of meaningful experimental data on the fitness of the theoretical copolymerisation models. **Computational and Theoretical Polymer Science**, v. 9, n. 1, p. 11-17, 1999.

HANSEN, C. M. **Hansen Solubility Parameters: a user's handbook**. 2. ed. [S.l.]: CRC press, 2002. 546 p.

HILL, D. J. T.; O'DONNELL, J. H.; O'SULLIVAN, P. W. Analysis of the mechanism of copolymerization of styrene and maleic anhydride. **Macromolecules**, v. 18, n. 1, p. 9-17, 1985.

HUTCHINSON, R. A.; PENLIDIS, A. Free-Radical Polymerization: Homogeneous Systems. In: ASUA, J. M. **Polymer Reaction Engineering**. 1ª Edição. ed. [S.l.]: Blackwell Publishing Ltd, 2007. Cap. 3, p. 118-178.

KAZEMI, N.; DUEVER, T. A.; PENLIDIS, A. Reactivity ratio estimation from cumulative copolymer composition data. **Macromolecular reaction engineering**, v. 5, n. 9-10, p. 385-403, 2011.

KLUMPERMAN, B. Mechanistic considerations on styrene—maleic anhydride copolymerization reactions. **Polymer Chemistry**, v. 1, n. 5, p. 558-562, 2010.

KLUMPERMAN, B.; O'DRISCOLL, K. F. Interpreting the copolymerization of styrene with maleic anhydride and with methyl methacrylate in terms of the bootstrap model. **Polymer**, v. 34, n. 5, p. 1032-1037, 1993.

KURDYUKOV, D. A.; FEOKTISTOV, N. A.; KIRILENKO, D. A.; SMIRNOV, A. N.; DAVYDOV, V. Y.; GOLUBEV, V. G. Template Synthesis of Monodisperse Submicrometer Spherical Nanoporous Silicon Particles. **Semiconductors**, v. 53, n. 8, p. 1048-1053, 2019.

LIANG, P.; MENG, Z.; JIANG, Z.; NIE, J.; HE, Y. Investigation of stabilizer-free dispersion polymerization process of styrene and maleic anhydride copolymer microspheres. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 48, n. 24, p. 5652-5658, 2010.

LIDE, D. R. Dipole Moments. In: LIDE, D. R. **CRC handbook of chemistry and physics**. Boca Raton, Flórida: CRC press, 2004. p. 9-50 - 9-58.

LÜ, T.; SHAN, G. Modeling of two-phase polymerization of acrylamide in aqueous poly (ethylene glycol) solution. **AIChE Journal**, v. 57, n. 9, p. 2493-2504, 2011.

LU, Y. Y.; EL-AASSER, M. S.; VANDERHOFF, J. W. Dispersion polymerization of styrene in ethanol: monomer partitioning behavior and locus of polymerization. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 26, n. 6, p. 1187-1203, 1988.

LUO, W.; LIU, J.; MA, Y.; ZHANG, B.; YANG, W. Preparation of polymer nanoparticles from renewable biobased furfuryl alcohol and maleic anhydride by stabilizer-free dispersion polymerization. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 50, n. 17, p. 3606-3617, 2012.

MACHADO, F.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C. Uma revisão sobre os processos de polimerização em suspensão. **Polímeros**, São Carlos, v. 17, n. 2, p. 166-179, 2007.

MAXWELL, I. A.; MORRISON, B. R.; NAPPER, D. H.; GILBERT, R. G. Entry of free radicals into latex particles in emulsion polymerization. **Macromolecules**, v. 24, n. 7, p. 1629-1640, 1991.

MUELLER, P. A.; STORTI, G.; MORBIDELLI, M. The reaction locus in supercritical carbon dioxide dispersion polymerization. The case of poly (methyl methacrylate). **Chemical engineering science**, v. 60, n. 2, p. 377-397, 2005.

ODIAN, G. Chain Copolymerization. In: ODIAN, G. **Principles of polymerization**. 4^a. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2004. Cap. 6, p. 464-543.

PAINE, A. J. Dispersion polymerization of styrene in polar solvents. 7. A simple mechanistic model to predict particle size. **Macromolecules**, v. 23, n. 12, p. 3109-3117, 1990.

PATINO-LEAL, H.; REILLY, P. M.; O'DRISCOLL, K. F. On the estimation of reactivity ratios. **J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.**, v. 18, n. 3, p. 219-227, 1980.

PETZOLD, L. R. Description of DASSL: a differential/algebraic system solver. **Sandia National Labs.**, Livermore, CA (USA), 1982.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. **The Properties of Gases and Liquids**. 5. ed. Nova lorque: McGRAW-HILL, v. 1, 2001. 803 p.

RAMRAM, M. B.; CHEN, D.; MA, Y.; WANG, L.; YANG, W. Stabilizer-free precipitation copolymerization of renewable bio-based α -methylene- γ -butyrolactone and styrene. **Journal of Macromolecular Science, Part A**, v. 53, n. 8, p. 484-491, 2016.

RÄTZSCH, M.; STEINERT, V. The role of CT monomer complexes in radical copolymerization. **Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 185, n. 11, p. 2411-2420, 1984.

RICHARDS, J. R.; CONGALIDIS, J. P.; GILBERT, R. G. Mathematical modeling of emulsion copolymerization reactors. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 37, n. 9, p. 2727-2756, 1989.

SÁENZ, J. M.; ASUA, J. M. Dispersion polymerization in polar solvents. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 33, n. 9, p. 1511-1521, 1995.

SÁENZ, J. M.; ASUA, J. M. Kinetics of the dispersion copolymerization of styrene and butyl acrylate. **Macromolecules**, v. 31, n. 16, p. 5215-5222, 1998.

SÁENZ, J. M.; ASUA, J. M. Mathematical modeling of dispersion copolymerization. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 153, n. 1-3, p. 61-74, 1999.

SANAYEI, R. A.; O'DRISCOLL, K. F.; KLUMPERMAN, B. Pulsed laser copolymerization of styrene and maleic anhydride. **Macromolecules**, v. 27, n. 20, p. 5577-5582, 1994.

SHEN, S.; SUDOL, E. D.; EL-AASSER, M. S. Control of particle size in dispersion polymerization of methyl methacrylate. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 31, n. 6, p. 1393-1402, 1993.

SHEVCHENKO, N.; PANKOVA, G.; SHABSELS, B.; BAIGILDIN, V.; KHOSHKIN, A.; UKLEEV, T.; SEL'KIN, A. Fluorescent core-shell polymer particles containing luminophore dyes: synthesis and optical response to acetone. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 40, n. 6, p. 802-810, 2019.

SONG, R.; PENG, C.; XU, X.; WANG, J.; YU, M.; HOU, Y.; ... YAO, S. Controllable formation of monodisperse polymer microbubbles as ultrasound contrast agents. **ACS applied materials & interfaces**, v. 10, n. 17, p. 14312-14320, 2018.

SOOD, A. Modeling of the particle size distribution in emulsion polymerization. **Journal of applied polymer science**, v. 109, n. 3, p. 1403-1419, 2008.

SPIRIN, Y. L.; YATSIMIRSKAYA, T. S. The kinetics and mechanism of alternating copolymerization of styrene with maleic anhydride. **Polymer Science USSR**, v. 18, n. 4, p. 857-862, 1976.

SUDOL, E. D. Dispersion Polymerization. In: ASUA, J. M. **Polymeric Dispersions: Principles and Applications**. 1^a. ed. [S.l.]: Springer Science+Business Media Dordrecht, v. 1, 1997. Cap. 10, p. 141-153.

TAUER, K.; KÜHN, I. Modeling particle formation in emulsion polymerization: an approach by means of the classical nucleation theory. **Macromolecules**, v. 28, n. 7, p. 2236-2239, 1995.

TSUCHIDA, E.; TOMONO, T. Discussion on the mechanism of alternating copolymerization of styrene and maleic anhydride. **Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 141, n. 1, p. 265-298, 1971.

XING, C. M.; YANG, W. T. A Novel, Facile Method for the Preparation of Uniform, Reactive Maleic Anhydride/Vinyl Acetate Copolymer Micro- and Nanospheres. **Macromol. Rapid Commun.**, v. 25, n. 17, p. 1568-1574, 2004.

XING, C. M.; YANG, W. T. Stabilizer-free dispersion copolymerization of maleic anhydride and vinyl acetate. I. Effects of principal factors on microspheres. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 43, n. 17, p. 3760-3770, 2005.

XING, C. M.; YU, Y.; YANG, W. T. Stabilizer-Free Dispersion Copolymerization of Maleic Anhydride and Vinyl Acetate. II. Polymerization Features. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 207, n. 6, p. 621-626, 2006.

YASUDA, M.; SEKI, H.; YOKOYAMA, H.; OGINO, H.; ISHIMI, K.; ISHIKAWA, H. Simulation of a particle formation stage in the dispersion polymerization of styrene. **Macromolecules**, v. 34, n. 10, p. 3261-3270, 2001a.

YASUDA, M.; YOKOYAMA, H.; SEKI, H.; OGINO, H.; ISHIMI, K.; ISHIKAWA, H. Simulation of particle growth in the dispersion polymerization of styrene: the termination rate constant in particles. **Macromolecular Theory and Simulations**, v. 10, n. 1, p. 54-62, 2001b.

YU, B.; TIAN, C.; CONG, H.; XU, T. Synthesis of monodisperse poly (styrene-co-divinylbenzene) microspheres with binary porous structures and application in high-performance liquid chromatography. **Journal of Materials Science**, v. 51, n. 11, p. 5240-5251, 2016.

5 ADSORÇÃO DE POLUENTES

Resumo

A poluição dos efluentes hídricos é um tema sensível num país como o Brasil, onde apenas 50% das águas residuais é tratada de forma segura (ANA, 2019). Além da carência de tratamentos mais básicos, como os oferecidos pelas estações de tratamento de esgoto, o avanço da tecnologia traz novas substâncias ao meio ambiente, como os poluentes emergentes. Os corantes sintéticos são considerados uma classe de poluentes emergentes, pois não são monitorados e regulamentados e seus efeitos sobre a saúde ainda estão sendo estudados. O azul de metileno, além de ser uma substância muito utilizada como referência em estudos de adsorção de poluentes, é um corante muito utilizado pela indústria, cuja mitigação no ambiente é lenta devido à sua complexa estrutura aromática, natureza hidrofílica, alta estabilidade em relação à luz, temperatura, água e agentes químicos, não sendo degradado por meio de processos de tratamento de água tradicionais. Tendo em vista o potencial dos materiais poliméricos para aplicação como materiais adsorventes, este trabalho avaliou a funcionalização, caracterização (diâmetro, morfologia, área superficial e potencial zeta) e a aplicação das partículas poliméricas porosas ocas com casca reticulada de copolímero poli(divinilbenzeno-co-anidrido maleico) para remoção de azul de metileno de um efluente sintético. A caracterização das partículas através de microscopia eletrônica de varredura e transmissão mostrou que foi possível sintetizar partículas uniformes, esféricas e ocas com a técnica de polimerização. O diâmetro da população de maior tamanho fornecido pela microscopia de varredura e de transmissão foi de 698 e 217 nm, respectivamente, observando a presença de duas populações de partículas. A área superficial medida por BET resultou em $27 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, com distribuição de poros composta por micro, meso e macroporos. A determinação do potencial zeta em diferentes pHs mostrou que as partículas possuem maior estabilidade em valores de pH acima de 6, com carga útil negativa. A aplicação do material na adsorção de azul de metileno apresentou uma rápida remoção do corante, e cinética limitada por difusão externa e interna aos poros. O aumento do pH do meio aumenta a capacidade de adsorção das partículas, sendo os melhores resultados obtidos em pH igual a 10. O modelo de isoterma de equilíbrio de Langmuir se mostrou representativo, com K_L $151,24 \text{ mL.mg}^{-1}$ e q_{max} $1069,13 \text{ mg.g}^{-1}$. Os materiais poliméricos possuem vantagens para aplicação em operações como a adsorção, pois a polimerização permite a síntese de

materiais cuja especificidade, eficiência de remoção e resistência mecânica podem ser moldadas e otimizadas. Desta forma, adsorventes poliméricos podem ser uma opção para remediação de efluentes contendo contaminantes específicos, como é o caso dos poluentes emergentes.

5.1 Poluição dos recursos hídricos

A população mundial em 2020 foi de cerca de 7,8 bilhões de pessoas, com uma previsão de crescimento de cerca de 40% até 2100 (ONU, 2021). Esse aumento da população está associado ao aumento da pressão sobre os recursos naturais e, ao mesmo tempo, aumento da poluição, tanto da atmosfera quanto dos recursos hídricos. O Brasil apresenta uma previsão de queda da população total para 2100, porém o país enfrenta grandes desafios na preservação e tratamento de seus recursos, especialmente os hídricos.

Segundo o relatório de Conjuntura dos Recursos Hídricos (2019), elaborado pela Agência Nacional de Águas (ANA, 2019), em 2016 apenas 50% das águas residuais no Brasil foi tratada de forma adequada. A água residual possui uma qualidade inferior à da água potável, sendo proveniente de uso em residências, indústria e agricultura (CETESB, 2020). A destinação correta desse tipo de água deveria ser as estações de tratamento de esgotos (ETEs), porém apenas 30% das cidades brasileiras possui ETEs, segundo relatório da ANA.

A classificação dos corpos de água e as condições de lançamento de efluentes são definidos pela Resolução do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) nº357, publicada em 2005. A resolução nº357 regulamenta uma série de substâncias químicas que podem estar presentes na água, estabelecendo limites individuais de concentração de cada componente a depender da destinação da água. Dentre as substâncias listadas têm-se as classificadas como inorgânicas, por exemplo, alumínio, arsênio, boro, berílio, cádmio, chumbo, cloro, cobalto, cromo, ferro, fósforo, mercúrio, níquel, nitrito, nitratos, prata, urânio, vanádio, entre outros. Já como orgânicos, herbicidas, fungicidas, inseticidas e praguicidas (atrazina, aldrin, dieldrin, carbaril, endrin, glifosato, hexacloroenzeno), solventes orgânicos (benzeno, estireno, etilbenzeno, tolueno, xileno), entre outras. De maneira geral, os componentes químicos individuais monitorados são substâncias provenientes da indústria de mineração, petroquímica e da agricultura.

A ANA desenvolveu um índice de qualidade de água (IQA) composto por nove parâmetros, como temperatura, pH, oxigênio dissolvido, demanda bioquímica de oxigênio, nitrogênio total, fósforo total, coliformes, sólidos totais e turbidez, para avaliar a qualidade de água no país. O índice mostra que os grandes centros urbanos apresentam índices de qualidade fora dos aceitáveis. A melhoria do IQA envolve o tratamento do esgoto e o monitoramento e controle da poluição hídrica (ANA, 2019).

O número de coliformes de bactérias como a *Escherichia coli*, por exemplo, se apresenta em valores acima dos regulamentados nos grandes centros urbanos (ANA, 2019). Outro indicador de qualidade de água é a turbidez, uma medida da resistência a passagem de luz na amostra de água, associada à presença de material particulado, presença de sólidos e pigmentos na água. Os níveis de turbidez são definidos de acordo com sua destinação, o valor máximo de turbidez na água distribuída, por exemplo, é de 5 UNT (unidades de turbidez) (SABESP, 2020) e na Resolução nº357, o valor determinado de turbidez para água doce de classe 1 (destinada a recreação de contato primário, proteção de comunidades aquáticas, aquicultura e pesca, e abastecimento para consumo humano após tratamento) é de 40 UNT.

O Brasil, além de ter o desafio do tratamento de água decorrente das atividades humanas e industriais, também sofre com desastres ambientais, como o rompimento de barragens, que além das perdas de vidas humanas e de seres vivos, também tem um impacto nos recursos hídricos do país. O acidente de Brumadinho/MG ocorrido em janeiro de 2019, por exemplo, liberou 11,6 milhões de m³ de rejeitos no vale do Ribeirão Ferro-Carvão e no Rio Paraopeba (ANA, 2019). Os rejeitos continham altas concentrações de ferro, manganês, alumínio e inclusive metais pesados, como mercúrio. O nível de turbidez do Rio Paraopeba atingiu um valor de mais de 3000 UNT num ponto do rio a cerca de 25 km da barragem onde houve o rompimento.

5.2 Poluentes emergentes

O avanço tecnológico faz com que novas substâncias sejam criadas e muitas vezes a presença de tais substâncias não é monitorada no meio ambiente. Isso ocorre com compostos provenientes da indústria farmacêutica (inclusive material biológico), alimentícia, têxtil, cosmética e de plástico, entre outras. Esses poluentes que não possuem regulação de

descarte, mas cujos efeitos ao meio ambiente e à saúde humana são desconhecidos (ou estão sendo estudados) são chamados de poluentes emergentes (DEBLONDE; COSSU-LEGUILLE; HARTEMANN, 2011).

Deblonde; Cossu-Leguille e Hartemann (2011) mostraram que o tratamento de água comum não remove completamente determinados poluentes emergentes dos recursos hídricos, criando a condição de acumulação no meio ambiente. Os resultados apresentados pelos autores mostram que substâncias como antibióticos, analgésicos, anti-inflamatórios e meios de contraste radiológicos possuem taxa de remoção de menos de 50% após passarem pelo tratamento do efluente comum.

Um trabalho realizado pelos pesquisadores brasileiros Montagner et al. (2019) traçou um perfil de contaminantes presentes na água do Estado de São Paulo entre 2006 e 2015, considerando a água potável, água superficial, água subterrânea e água residual. O trabalho detectou a presença de diversas substâncias (como drogas ilícitas, pesticidas, produtos de uso farmacêutico e pessoal, antibióticos, hormônios e resíduos industriais) principalmente nas águas superficiais, potável e residual. Nas águas superficiais foram detectadas altas concentrações de cafeína, diclofenaco, paracetamol, hormônios como estrógeno, estradiol e testosterona, também altas concentrações de bisfenol A e ftalatos, atrazina e mais alguns pesticidas. Já na água potável foi detectada a presença de cafeína, hormônios, bisfenol A e ftalatos, uma série de pesticidas e, por fim, substâncias ilícitas como cocaína.

Assim como Deblonde; Cossu-Leguille e Hartemann (2011), Montagner et al. (2019) avaliaram que o tratamento de água no Estado não removeu completamente poluentes como cafeína, cocaína, bisfenol A, hormônios femininos e atrazina dos efluentes. Isso mostra a importância do estudo de métodos de remoção de poluentes emergentes dos recursos hídricos.

Os corantes sintéticos também são considerados uma classe de poluentes emergentes, pois não são monitorados e regulamentados e seus efeitos sobre a saúde ainda estão sendo estudados. A indústria de corantes é muito diversificada, com aplicação têxtil, cosmética, farmacêutica, alimentícia e em tintas. De acordo com Bayomie et al. (2020), são produzidas 0,8 milhões de toneladas de corante por ano no mundo, e cerca de 10-15% são descartadas no meio ambiente.

Além da ampla utilização, muitos corantes sintéticos possuem alta estabilidade química, difícil degradação e sua presença no meio ambiente pode causar danos à vida aquática. Isso ocorre seja pelas características químicas (toxicidade, mutagenicidade e carcinogenicidade), seja pelas características físicas, já que os corantes impedem a passagem da luz através da água (RAVULAPALLI; KUNTA, 2019).

Nesse contexto, o azul de metileno atua como um corante muito utilizado pela indústria (RAVULAPALLI; KUNTA, 2019), cuja mitigação no ambiente é lenta devido à sua complexa estrutura aromática, natureza hidrofílica, alta estabilidade em relação à luz, temperatura, água e agentes químicos, não sendo degradado por meio de processos de tratamento de água tradicionais (HOU; HU; ZHU, 2018). A estrutura molecular do azul de metileno está apresentada no Quadro 5.1, sendo um sal orgânico de cloreto (Cl^-) com contra-íon ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S}^+$) de característica positiva.

Quadro 5.1: Estrutura molecular do azul de metileno.

Componente	Estrutura molecular
Azul de metileno

Além disso, o azul de metileno é um corante que foi muito utilizado na literatura para estudo de substratos para adsorção de poluentes, possuindo extensa literatura e dados quantitativos para a comparação de performance de substratos de adsorção (KAVITHA; NAMASIVAYAM, 2007; YU et al., 2009; LIU; ZHENG; WANG, 2010; YAO et al., 2010; WU et al., 2014; CHEN et al., 2016; LI et al., 2018).

Métodos de tratamento estão sendo pesquisados para tratamento de efluentes contendo poluentes emergentes, como processos oxidativos avançados (POAs) envolvendo fotocatalise e ozonização (ROSAL et al., 2010; SALAZAR et al., 2020), e processos de separação como osmose reversa (YANGALI-QUINTANILLA et al., 2011; ALONSO et al., 2018) e a adsorção (XU; WANG; ZHU, 2012; CHEN et al., 2016; WANG et al., 2018; HUANG et al.,

2019). A adsorção é uma técnica promissora, pois possui uma implementação simples, facilidade de operação e alta eficiência de remoção (LIU, ZHENG; WANG, 2010).

De maneira geral, os métodos de tratamento são voltados especificamente a determinado poluente. Neste contexto, os polímeros se mostram uma alternativa interessante para remoção de poluentes emergentes via adsorção já que suas propriedades podem ser facilmente personalizadas. Os polímeros podem ser funcionalizados, dependendo das características do copolímero que o compõe. A escolha dos monômeros permite gerar materiais com alta rigidez, parâmetro importante para regeneração do material adsorvente.

A polimerização também permite a síntese de materiais adsorventes na forma de micro e nanopartículas uniformes e com distribuição de tamanho controlada, via técnicas como emulsão, miniemulsão e precipitação, por exemplo. Durante a síntese pode ser formada estrutura porosa com adição de agentes porogênicos, oferecendo altas áreas superficiais (CHEN et al., 2016) e podem ser feitas partículas ocas (CHEN et al., 2016; QIN et al., 2016; HUA et al., 2018). Além disso, as partículas poliméricas podem ser sintetizadas com impressão molecular da molécula alvo a ser adsorvida, proporcionando sítios de adsorção com alta afinidade e seletividade para o poluente (ZHONGBO; HU, 2008; WANG et al., 2018; HUA et al., 2018).

Chen et al. (2016) sintetizaram partículas ocas de poli(divinilbenzeno-co-anidrido maleico) com estrutura porosa e funcionalizada com grupos carboxilato (COO^-), carregados negativamente, para adsorção de azul de metileno. Os autores mostraram que a estrutura porosa oferece alta área de contato e as partículas ocas tiveram desempenho melhor como materiais adsorventes do que as não-ocas. Qin et al. (2016) utilizaram a mesma formulação da partícula oca de Chen et al. (2016) utilizando uma funcionalização da casca da partícula com grupos amônio (NH_4^+), carregados positivamente, para remoção de azul de metila. Chen et al. (2017), dando continuidade ao trabalho de 2016, fizeram uma dupla funcionalização das partículas ocas, tanto com grupos carboxilato, quanto amônio. Os autores obtiveram partículas rígidas com alta seletividade e níveis de remoção dos corantes azul de metila e azul de metileno, mesmo após regeneração da partícula. Os estudos mostram a versatilidade de materiais poliméricos para aplicação como substrato para adsorção.

5.3 Adsorção

A adsorção é um processo de separação físico-químico que permite remover poluentes orgânicos e inorgânicos encontrados em resíduos líquidos e gasosos. Os materiais nos quais a substância de interesse se adsorve são chamados de adsorventes, e a substância de interesse é chamada de adsorvato. A maioria dos adsorventes são materiais porosos, e a adsorção ocorre nas paredes dos poros ou em sítios específicos dentro das partículas (TREYBAL, 1981). A separação ocorre porque algumas moléculas interagem mais intensamente com o substrato (seja pela massa molar, forma da molécula ou polaridade) ou porque o tamanho dos poros é tão pequeno que não permite interação com grandes moléculas (MCCABE, 1993).

Existem dois tipos de adsorção, a adsorção física, fisissorção ou de van der Waals, e a adsorção química ou quimissorção. A adsorção física é um processo reversível, resultado das forças intermoleculares de atração entre as moléculas do sólido e as do adsorvato, que geralmente são ligações fracas (interação dipolo-dipolo e dipolo induzido). Tais ligações são de longo alcance, podendo formar mais de uma camada de adsorvato na superfície de adsorção. Na fisissorção, a adsorção ocorre porque as forças de atração entre as moléculas do fluido e da superfície sólida são maiores que as forças atrativas do próprio fluido. A energia liberada neste processo é similar às entalpias de condensação ou vaporização (TREYBAL, 1981).

Já na quimissorção formam-se ligações covalentes entre o substrato e o adsorvato, sendo um processo geralmente irreversível, altamente específico, com efetiva troca de elétrons, as ligações são fortes e de curto alcance, com a formação de uma única camada de adsorvato na superfície. A quimissorção envolve liberação de energia similar à de uma reação química (TREYBAL, 1981). Os fenômenos de quimissorção e fisissorção não são completamente excludentes, ambos podem ocorrer ao mesmo tempo ou separadamente, uma dada substância pode interagir com um sólido via fisissorção em baixas temperaturas e via quimissorção em altas temperaturas (TREYBAL, 1981).

5.4 Modelos de equilíbrio

O estudo do equilíbrio na adsorção permite entender a forma como o adsorvente e o adsorvato interagem (a interação pode ser favorável, irreversível, desfavorável) e avaliar as

propriedades do adsorvente. O estudo é feito através da construção das isotermas de adsorção e aplicação dos modelos de equilíbrio tanto para equilíbrio sólido-líquido, quanto para sólido-gasoso. O equilíbrio da adsorção é um equilíbrio dinâmico entre moléculas que são adsorvidas e dessorvidas, e é estabelecido após o adsorvente e adsorvato permanecerem em contato por tempo suficiente.

A isoterma de adsorção é construída graficamente plotando a concentração de adsorvato na fase sólida versus a concentração de adsorvato restante no fluido no equilíbrio, em condições de temperatura constante. Os modelos matemáticos de adsorção no equilíbrio são empíricos e permitem obter parâmetros de desempenho dos substratos de maneira que torna possível quantificar e comparar diferentes materiais adsorventes (FOO; HAMEED, 2010).

Os principais modelos de isoterma sólido-líquido com apenas dois parâmetros são os modelos de Langmuir e Freundlich. O modelo de Langmuir foi inicialmente desenvolvido para sistemas sólido-gasoso, mas também é utilizado para sólido-líquido (FOO; HAMEED, 2010). O modelo de equilíbrio dinâmico entre adsorção e dessorção de Langmuir admite que a adsorção ocorre em monocamada, com um número finito de sítios de adsorção; todos os sítios são idênticos e equivalentes, sem interações laterais ou impedimento estérico entre as moléculas adsorvidas; todos os sítios possuem igual afinidade pelo adsorvato. A equação do modelo de Langmuir é mostrada na Equação 5.1, junto com sua forma linearizada frequentemente usada para obter os parâmetros q_{max} e K_L .

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} C_e + \frac{1}{K_L q_{max}} \quad 5.1$$

onde,

q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg.g⁻¹);

C_e é a concentração de corante no equilíbrio (mg.mL⁻¹);

q_{max} é a capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mg.g⁻¹);

K_L é a constante de Langmuir (mL.mg⁻¹);

O modelo de Freundlich também é um modelo de equilíbrio de adsorção reversível, porém não é restrito a sistemas monocamada e pode ser aplicado a superfícies heterogêneas (FOO; HAMEED, 2010). O modelo de Freundlich é apresentado na Equação 5.2, bem como sua

forma linearizada frequentemente usada para determinar seus parâmetros $\frac{1}{n}$ e K_F que representam a tendência de adsorção e a capacidade de adsorção, respectivamente, valores de $n > 1$ geralmente indicam que a adsorção é favorável.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \Leftrightarrow \quad \ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F \quad 5.2$$

onde,

$\frac{1}{n}$ é o fator de heterogeneidade;

K_F é a constante de Freundlich (mg.g⁻¹)(mL.mg⁻¹)^{1/n};

Em sistemas cujo adsorvente é um material polimérico tanto os modelos de Langmuir (CHEN et al., 2016; QIN et al., 2016) quanto de Freundlich (ZHONGBO; HU, 2008; GAN et al., 2015; HUA et al., 2018; HE et al., 2020) foram utilizados e apresentam boa aderência para representar o equilíbrio de adsorção, inclusive para materiais poliméricos porosos e reticulados.

Além das isotermas de equilíbrio sólido-líquido, também existem modelos de isotermas de equilíbrio sólido-gás, que permitem a determinação de propriedades como porosidade e área superficial de sólidos. O modelo de Langmuir serviu de base para desenvolvimento de modelos como o de BET (Brunauer–Emmett–Teller) em 1938, que é um modelo de adsorção multicamada muito utilizado para determinação da área superficial de sólidos porosos e não porosos (SING, 2014). Nesse modelo, as moléculas adsorvidas em uma camada podem servir como sítios de adsorção para a camada seguinte. As principais hipóteses são que não há interações laterais ou impedimento estérico entre as moléculas adsorvidas; a energia de adsorção a partir da segunda camada é igual à energia de liquefação do adsorvato; a camada tem espessura infinita na pressão de saturação, p_0 (SING, 2014).

A partir do modelo de BET, tem-se a aplicação do método de BET, que utiliza tradicionalmente o nitrogênio à 77K como adsorvato. A equação da isoterma de BET é apresentada na Equação 5.3, junto com sua forma linearizada frequentemente usada para determinar a capacidade de adsorção da monocamada n_m .

$$n = \frac{n_m C p}{(p_0 - p)[1 + (C - 1)(p/p_0)]} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{\frac{p}{p_0}}{n(1 - \frac{p}{p_0})} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m C} \frac{p}{p_0} \quad 5.3$$

onde,

n é a capacidade de adsorção específica na pressão relativa $\frac{p}{p_0}$;

n_m é a capacidade de adsorção específica da monocamada;

C é a constante de BET, $C = \exp((E_1 - E_L)/(RT))$ onde E_1 é a entalpia de formação da primeira camada e E_L é a entalpia de formação das camadas subsequentes (= entalpia de condensação).

A Equação 5.3 também pode ser escrita em função do volume de gás adsorvido, e sua validade é restrita a regiões de $\frac{p}{p_0}$ entre 0,05-0,35 (com n_m localizado em $\frac{p}{p_0} \sim 0,1$), porém não é uma regra absoluta (SING, 2014). Uma vez determinada a capacidade de adsorção da monocamada, n_m , a área superficial pode ser determinada.

$$\text{área(BET)} = n_m L \sigma \quad 5.4$$

onde,

L é a constante de Avogrado;

σ é a área ocupada por cada molécula na monocamada completa;

5.5 Modelos cinéticos de adsorção

Os modelos cinéticos de adsorção permitem o estudo da velocidade de adsorção e suas possíveis etapas limitantes durante a interação entre o adsorvente e o adsorvato (HO; MCKAY, 1998). Existem dois modelos muito utilizados no estudo da adsorção em sistemas sólido-líquido fora do equilíbrio, o modelo de pseudo-primeira ordem, e o modelo de pseudo-segunda ordem. O modelo de pseudo-primeira ordem é atribuído à Lagergren, datado de 1898, já o de pseudo-segunda ordem é atribuído a Blanchard; Maunaye e Martin (1984).

A equação do modelo de pseudo-primeira ordem é apresentada a seguir, juntamente com sua integração para as condições de contorno de $q_t=0$ em $t=0$ e q_t em $t=t$.

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad 5.5$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - K_1 t \quad 5.6$$

onde,

q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg.g^{-1});

q_t é a capacidade de adsorção no tempo t (mg.g^{-1});

K_1 é a constante de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1});

t tempo (min);

O modelo de pseudo-segunda ordem é apresentado abaixo, juntamente com sua integração para as condições de contorno de $q_t=0$ em $t=0$ e q_t em $t=t$.

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad 5.7$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad 5.8$$

onde,

K_2 é a constante de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$);

Liu e Liu (2008) apontam que apesar da grande popularidade e aplicabilidade desses modelos, o desenvolvimento de ambos não foi muito detalhado do ponto de vista de mecanismo e condições de validade de cada situação. Por isso os autores fizeram um levantamento da literatura e apresentaram em ordem cronológica o desenvolvimento dos modelos de pseudo-primeira e segunda ordem, além de apresentarem seu próprio desenvolvimento. A modelagem das etapas, com as simplificações e premissas detalhadas permite melhor interpretação dos resultados dos modelos de cinética (AZIZIAN 2004).

Não é objetivo deste trabalho o detalhamento do desenvolvimento dos modelos cinéticos, porém faz parte do trabalho a interpretação dos resultados de aderência dos modelos cinéticos disponíveis e também a discussão dos resultados e validade dos modelos. Portanto o desenvolvimento extensivo dos modelos não foi apresentado, apenas uma discussão sobre as principais hipóteses, simplificações e limitações. Sugere-se o trabalho de Liu e Liu (2008) para maiores informações.

Os modelos de pseudo-primeira e segunda ordem apresentados por Azizian (2004) foram escolhidos para discussão, o autor desenvolveu uma expressão genérica de adsorção que

permite chegar nas duas condições limite (pseudo-primeira e segunda ordem). No modelo de Azizian (2004) o processo reversível de adsorção se dá segundo o mecanismo onde o adsorvato A forma um complexo com o sítio disponível S e se adsorve em sua superfície, formando $A(a)$.

A taxa de adsorção, r_a , e de dessorção, r_d , foram escritas como:

$$r_a = k_a C(1 - \theta_t) \quad 5.10$$

$$r_d = k_d \theta_t \quad 5.11$$

onde,

k_a é a constante de adsorção ($\text{L.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$);

C é a concentração molar de adsorvato (mol.L^{-1});

$(1 - \theta_t)$ é a fração de sítios de adsorção disponíveis;

k_d é a constante de dessorção (min^{-1});

O balanço de sítios disponíveis $\frac{d\theta_t}{dt}$ é dado pela diferença entre a taxa de adsorção e de dessorção, observando que a adsorção foi considerada como de primeira ordem com relação à concentração de soluto e de sítios disponíveis, já a dessorção foi considerada de primeira ordem apenas com relação aos sítios ocupados.

$$\frac{d\theta_t}{dt} = r_a - r_d = k_a C(1 - \theta_t) - k_d \theta_t \quad 5.12$$

Escrevendo a concentração de adsorvato em função do número de sítios ocupados ($C = C_0 - \beta\theta_t$), obtém-se a equação base para desenvolvimento dos modelos de pseudo-primeira e segunda ordem (5.13).

$$\frac{d\theta_t}{dt} = k_a (C_0 - \beta\theta_t)(1 - \theta_t) - k_d \theta_t \quad 5.13$$

Azizian (2004) propõe dois casos limite, o primeiro se $C_0 \gg \beta\theta_t$, ou seja, se a concentração de soluto é muito alta, a equação simplificada é apresentada na Equação 5.14, cuja integração leva à Equação 5.15. Como $\frac{\theta_t}{\theta_e} = \frac{q_t}{q_e}$, a Equação 5.15 é análoga à 5.6 (cinética de pseudo-primeira ordem).

$$\frac{d\theta_t}{dt} = k_a C_0 - (k_a C_0 + k_d)\theta_t \quad 5.14$$

$$\ln\left(1 - \frac{\theta_t}{\theta_e}\right) = -K_1 t \quad 5.15$$

$$K_1 = k_a C_0 + k_d \quad 5.16$$

É interessante observar que K_1 , a constante de pseudo-primeira ordem, é uma combinação entre as constantes de adsorção e dessorção, além disso, K_1 é função linear da concentração inicial de soluto (AZIZIAN, 2004). Essa nomenclatura de “pseudo” quando é aplicada à cinética de uma reação geralmente é utilizada quando um componente do sistema tem sua concentração praticamente invariável ($A+B \rightarrow C$, quando B em excesso, por exemplo), fazendo com que a constante cinética k possa ser simplificada por k' ($kC_A C_B = k'C_A$). Já no caso da adsorção o prefixo “pseudo” pode estar associado ao fato da constante se referir à quantidade de sítios de adsorção ocupados (HUBBE; AZIZIAN; DOUVEN, 2019).

O segundo caso limite é quando a concentração de soluto não é tão grande quando comparada ao termo $\beta\theta_t$. Neste caso, é necessário integrar a Equação 5.13, cuja solução recai no caso de pseudo-segunda ordem (Equação 5.8). Assim como ocorre com K_1 , a constante K_2 também é função de C_0 , porém a dependência é não linear.

O modelo de pseudo-segunda ordem também é descrito por outros autores como um mecanismo de quimissorção, envolvendo compartilhamento de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato (HO; MCKAY, 1998, 2000). Desta forma, a etapa limitante pode ser considerada um mecanismo de colisão entre dois sítios disponíveis (P^-) e o material sendo adsorvido (M^{2+}).

A solução desse mecanismo também recai no mecanismo de pseudo-segunda ordem apresentado na Equação 5.8. Pode-se observar que nesse caso, embora a solução seja a mesma da de Azizian (2004), as hipóteses são bem diferentes e por isso nem sempre é possível tirar conclusões sobre o mecanismo de cinética de adsorção utilizando os modelos cinéticos, uma vez que diferentes mecanismos podem recair na mesma solução.

O modelo de pseudo-segunda ordem se mostra aderente para representação da cinética de adsorção de corantes, como o azul de metileno e azul de metila (ZHANG et al., 2010; FAN et al., 2012; ZHANG et al., 2012; SHU et al., 2015; GAN et al., 2015; BORUAH et al., 2015). O detalhamento do mecanismo de adsorção pode ser determinado, por exemplo, com técnicas de análise como difração de raio X combinadas com espectroscopia de fluorescência (WU et al., 2011).

Outros mecanismos permitem interpretar a adsorção em materiais porosos, considerando que fenômenos difusionais também podem limitar a adsorção. A sequência abaixo sugere um mecanismo de adsorção em uma partícula porosa (YU et al., 2009):

- 1- Migração do adsorvato da solução para a camada limite na superfície do adsorvente;
- 2 - Difusão do corante pela camada limite na superfície do material;
- 3 - Difusão do adsorvato pelos poros da partícula adsorvente;
- 4 - Sorção das moléculas do adsorvato no sítio ativo;

O modelo de difusão intrapartícula assume que a etapa limitante para a adsorção é a difusão das moléculas pela estrutura porosa do adsorvente. Esse modelo é muito utilizado no caso de adsorção de corantes, que são moléculas que podem ter alta massa molar (WALKER et al., 2003). As principais hipóteses do modelo são que a difusão interna à partícula de diâmetro d segue a Lei de Fick, e que a difusão é radial.

$$q_t = K_p t^{0,5} + C_i \quad 5.18$$

onde,

K_p é a constante de difusão intrapartícula ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-0,5}$);

C_i é o coeficiente linear da regressão;

Caso $C_i = 0$, a taxa de adsorção é controlada por difusão interna aos poros durante todo o processo. Dependendo das características da estrutura porosa da partícula (macro, meso e microporos), o gráfico de q_t versus $t^{0,5}$ pode representar diferentes estágios de adsorção, observados pela presença de retas de diferentes inclinações após o ajuste dos dados experimentais (WALKER et al., 2003; ZHANG et al., 2010; SHU et al., 2015).

5.6 Objetivos

Tendo em vista a versatilidade dos materiais poliméricos para aplicação como adsorventes, neste capítulo é apresentada a funcionalização, caracterização e a aplicação das partículas poliméricas porosas ocas com casca reticulada de poli(divinilbenzeno-co-anidrido maleico).

A síntese das partículas ocas foi apresentada no Capítulo 2 (ensaio N13-C1) seguindo a metodologia proposta por Chen et al. (2016). A formação da casca porosa se deu via polimerização por precipitação entre DVB e MAH na presença do agente porogênico *n*-heptano, utilizando o núcleo de poli(estireno-co-anidrido maleico), formado *in situ* como *template*, seguida pela remoção do núcleo das partículas por meio da lavagem com acetona. As partículas foram utilizadas como material adsorvente para remoção de azul de metileno de um efluente sintético.

Foram desenvolvidos:

- Funcionalização das partículas com grupos carboxilato via reação dos grupos anidrido na casca da partícula com hidróxido de sódio;
- Análise da composição das amostras do núcleo com a casca (N-C) e apenas da casca (C) (partículas ocas após remoção do núcleo) e da casca funcionalizada com grupos carboxilato (C-FUN), utilizando a técnica de espectroscopia UV-Vis por refletância difusa;
- Caracterização das partículas através de microscopia eletrônica de varredura e transmissão, determinação do potencial zeta das partículas em diferentes pHs e determinação de sua área superficial;
- Aplicação das partículas para adsorção de azul de metileno, avaliação da cinética de adsorção e do equilíbrio de adsorção com os modelos empíricos de Langmuir e Freundlich.

5.7 Materiais e Métodos

5.7.1 Materiais

Partículas poliméricas porosas ocas com casca reticulada de poli(divinilbenzeno-co-anidrido maleico) sintetizadas no Capítulo 2 (ensaio N13-C1) foram utilizadas como material adsorvente. Azul de metileno (RS Carlos Erba) foi utilizado como modelo; hidróxido de sódio (NaOH) (Synth) e ácido clorídrico (HCl) (Vetec, 34-37% massa) foram utilizados para ajuste de pH; cloreto de sódio (NaCl) (Synth) foi utilizado para preparo das amostras para leitura de potencial zeta; e acetona (Química Moderna) foi utilizada para lavagem das amostras. Os reagentes foram utilizados conforme recebidos, sem tratamento adicional. Todas as soluções de azul de metileno foram preparadas pesando e dissolvendo o reagente em água destilada.

5.7.2 Funcionalização das partículas

As partículas ocas de poli(divinilbenzeno-co-anidrido maleico) foram funcionalizadas com grupos carboxilato (COO^-) segundo metodologia de Chen et al. (2016). A funcionalização se deu através da reação entre os grupos anidrido ($\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$) presentes na casca com solução de hidróxido de sódio (NaOH). Para a hidrólise dos grupos anidrido e formação de partículas funcionalizadas com grupos carboxilato, são adicionados 30 ml de solução de hidróxido de sódio (NaOH , 1 mol.L^{-1}) à 2g de partículas secas (Figura 5.1). A reação ocorre durante 5h sob agitação magnética, à temperatura ambiente (23°C , monitorada por um termopar). Após a reação, as partículas são lavadas com acetona e centrifugadas 3 vezes (6000 rpm, 5 minutos), e secas no dessecador à vácuo.

Figura 5.1: Funcionalização da partícula oca de poli(divinilbenzeno-co-anidrido maleico) com solução de NaOH.

5.7.3 Curva de calibração azul de metileno

Para construção da curva de calibração foram preparadas 5 soluções padrões de concentração conhecidas de corante em uma faixa linear de 0 a 3×10^{-6} g.mL⁻¹ utilizando água destilada como solvente. Foram feitas as leituras de pH das soluções com um pHmetro calibrado fixando o pH em 7, e realizou-se a leitura das absorbâncias das soluções padrões utilizando o espectrômetro UV-VIS-NIR 3600 PLUS da Shimadzu. Uma amostra de água destilada foi lida como o branco. As absorbâncias foram lidas no comprimento de onda de 633 nm para o azul de metileno. Com os dados de absorbância e concentrações dos padrões foi possível obter a curva de calibração para quantificação do corante, apresentada na Figura 5.2.

Figura 5.2: Curva de calibração obtida por espectroscopia UV-Vis no comprimento de onda de 633 nm para o azul de metileno.

5.7.4 Testes de equilíbrio de adsorção

Nos ensaios de equilíbrio de adsorção, aproximadamente 10 mg de partículas funcionalizadas foram dispersos em 10 mL de solução aquosa de azul de metileno de concentração conhecida. Foram testadas 10 diferentes concentrações iniciais de azul de metileno (concentração máxima de 3000 mg.L⁻¹). Os ensaios foram realizados sob agitação, à temperatura ambiente, em pH fixado de 4, 7 e 10, utilizando soluções de HCl (0,25 mol.L⁻¹) e NaOH (0,10 mol.L⁻¹) para ajuste de pH e o pHmetro modelo TEC-MP (Tecnal). Os testes foram realizados durante 24h e o sobrenadante foi analisado após centrifugação da amostra (6000 rpm, 5 minutos), utilizando o comprimento de onda de 633 nm com o espectrofotômetro UV-VIS-NIR 3600 PLUS da Shimadzu. A concentração de corante restante no sobrenadante é a concentração no equilíbrio, C_e , obtida através da curva de calibração.

A massa adsorvida de azul de metileno por massa de partícula funcionalizada, chamada de capacidade de adsorção (q_e) foi determinada utilizando a seguinte relação:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \times 1000 \quad 5.19$$

onde,

q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg.g⁻¹);

C_0 é a concentração inicial de corante (g.mL⁻¹);

C_e é a concentração de corante no equilíbrio (g.mL^{-1});

V é o volume da suspensão (mL);

m é a massa de partícula funcionalizada (g).

A porcentagem de remoção $R(\%)$ foi calculada como:

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad 5.20$$

5.7.5 Testes de cinética

Os testes de cinética de adsorção foram realizados durante 2 horas para medir a velocidade de adsorção de azul de metileno nas partículas. Para os testes de cinética aproximadamente 10 mg de partículas funcionalizadas foram dispersos em 10 mL de solução aquosa de azul de metileno de concentração conhecida (600 e 1200 mg.L^{-1}), sendo cada amostra coletada em um tempo diferente. Os ensaios de cinética foram realizados sob agitação, em pH 7 e em temperatura ambiente. O sobrenadante foi analisado após centrifugação da amostra (6000 rpm, 5 minutos), utilizando o comprimento de onda de 633 nm com o espectrofotômetro UV-VIS-NIR 3600 PLUS da Shimadzu. A concentração de corante restante no sobrenadante, C_t , foi obtida através da curva de calibração. A massa adsorvida de azul de metileno por massa de partícula funcionalizada ao longo do tempo, chamada de capacidade de adsorção no tempo t (q_t) foi determinada utilizando a seguinte relação:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \times 1000 \quad 5.21$$

A cinética de adsorção foi estudada utilizando modelo de pseudo-primeira ordem (Equação 5.22) e de pseudo-segunda ordem (Equação 5.23) para adsorção de azul de metileno nas partículas.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - K_1 t \quad 5.22$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

5.23

onde,

q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg.g⁻¹);

q_t é a capacidade de adsorção no tempo t (mg.g⁻¹);

K_1 é a constante de adsorção de pseudo-primeira ordem (min⁻¹);

K_2 é a constante de adsorção de pseudo-segunda ordem (g.mg⁻¹.min⁻¹);

t tempo (min).

O modelo de difusão intrapartícula foi estudado aplicando a seguinte equação:

$$q_t = K_p t^{0,5}$$

5.24

onde,

K_p é a constante de difusão intrapartícula (mg.g⁻¹.min^{-0,5});

5.8 Caracterização

A caracterização das partículas utilizadas nos testes de adsorção consiste em determinar sua estabilidade, morfologia, área superficial e distribuição dos poros, as técnicas utilizadas constam na Figura 5.3. No Apêndice A1 está o detalhamento das técnicas.

Figura 5.3: Caracterização das partículas de poli(divinilbenzeno-co-anidrido maleico) funcionalizadas com grupos carboxilato.

Composição	Diâmetro e Estabilidade	Morfologia	Área superficial específica
<ul style="list-style-type: none">• Espectroscopia por refletância difusa	<ul style="list-style-type: none">• Espalhamento dinâmico de luz (DLS)• Potencial Zeta	<ul style="list-style-type: none">• Microscopia eletrônica de transmissão (MET)• Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	<ul style="list-style-type: none">• Adsorção/ Dessorção de Nitrogênio (BET e BJH)

5.8.1 Espalhamento dinâmico de luz (DLS)

Os diâmetros das amostras secas foram determinados utilizando o equipamento Zetasizer Nano ZS90 da Malvern, o qual se baseia na técnica do espalhamento dinâmico de luz. O preparo consiste em suspender a amostra em água destilada na concentração de $0,02 \text{ g.L}^{-1}$, a amostra deve estar bem diluída e ser bem homogeneizada, para evitar interações entre a luz espalhada por outras partículas. A análise é feita em uma cubeta de vidro, à temperatura ambiente (20°C), com ângulo de incidência do laser no detector de 90° , operando na faixa de 200-500 kcps (10^3 contagens de fótons incidentes no detector por segundo). O tempo de estabilização da amostra foi de 120 s, sendo a leitura realizada em triplicata.

5.8.2 Potencial zeta

As amostras para leitura do potencial zeta foram preparadas suspendendo as partículas ocas em solução de NaCl ($0,01 \text{ mol.L}^{-1}$), na concentração de $0,02 \text{ g.L}^{-1}$ de partículas suspensas. O potencial zeta foi estudado em diferentes pHs, sendo o pH ajustado manualmente utilizando soluções de HCl ($0,25 \text{ mol.L}^{-1}$) e NaOH ($0,10 \text{ mol.L}^{-1}$) e o pHmetro modelo TEC-MP (Tecnal). O potencial zeta foi determinado utilizando o equipamento Zetasizer Nano ZS90 da Malvern. A análise foi feita à temperatura ambiente (25°C), utilizando uma cubeta de plástico (*folded capillary cell*, DTS1070) com tempo de estabilização da amostra de 120 s, sendo a leitura realizada em triplicata.

5.8.3 Microscopia eletrônica

As amostras para microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram preparadas através da suspensão das amostras de polímero seco (sob forma de um pó branco) em excesso de IPA e em seguida uma gota da suspensão foi colocada numa placa de silício (sob o lado brilhante da placa). As placas foram deixadas secar em temperatura ambiente. As amostras foram recobertas com ouro utilizando o equipamento Sputter Coater S150B, nas condições de pressão 0,2 torr, tempo de recobrimento 3 minutos, intensidade de corrente 40 mA, taxa de deposição de 7 nm.min^{-1} . As imagens foram obtidas utilizando o Microscópio JSM-6010LA fabricado pela JEOL.

A análise das imagens foi feita utilizando o *software* ImageJ, desenvolvido pelo Instituto Nacional de Saúde (NIH – *National Institute of Health*) dos Estados Unidos. A calibração do tamanho foi feita utilizando a escala de medida da micrografia e a determinação dos diâmetros foi feita de maneira manual. O preparo do MET está descrito no tópico 2.8.4 (página 65).

5.8.4 Adsorção/dessorção de nitrogênio

O preparo está descrito no tópico 2.8.5 (página 66).

5.8.5 Espectroscopia por refletância difusa

A análise de espectroscopia por refletância difusa foi feita para as amostras do núcleo com a casca (N-C), apenas da casca (C) (partículas ocas após remoção do núcleo) e das partículas ocas da casca funcionalizadas com grupos carboxilato (FUN). A amostra sob a forma de um pó branco foi dispersa de forma homogênea em sulfato de bário, numa concentração mássica de 5-10%. A amostra foi compactada no porta amostra, mantendo a superfície em máxima planicidade. A leitura do branco foi feita utilizando o sulfato de bário puro. As análises foram realizadas no equipamento UV-Vis 3600 PLUS da Shimadzu, com o acessório da esfera integradora ISR-603.

5.9 Resultados e discussão

5.9.1 Espectroscopia por refletância difusa

A espectroscopia por refletância difusa permitiu analisar amostras sólidas e em forma de pó na região do UV. Os resultados são apresentados em unidade de refletância, que é definida pela razão entre a quantidade de luz refletida pela amostra e pela referência. A amostra de referência foi o sulfato de bário, que possui alta refletância na região do UV-Vis.

A refletância ocorre quando a luz incide na amostra e é refletida de maneira difusa, devido à penetração da luz dentro da amostra, podendo ocorrer absorção de parte da luz e também espalhamento. Assim como o fenômeno de absorção de luz que ocorre nos espectrofotômetros tradicionais, a espectroscopia por refletância difusa é dependente da composição da amostra. Neste caso, a reflexão especular da luz (quando o raio de incidência

é refletido com o mesmo ângulo) não é interessante, uma vez que na reflexão especular não ocorre transmissão da luz dentro da amostra, portanto o feixe refletido não carrega informações sobre a amostra. Para minimizar a ocorrência da reflexão especular, são utilizados sistemas de iluminação diferenciados, como é o caso da esfera integradora (LUIZ et al., 2015).

$$R(\%) = \frac{\text{quantidade de luz refletida pela amostra}}{\text{quantidade de luz refletida pela referência}} \quad 5.25$$

A espectroscopia por refletância difusa permite comparar os espectros gerados por diferentes composições das amostras do núcleo com a casca (N-C), apenas da casca (C) (partículas ocas após remoção do núcleo) e das partículas ocas da casca funcionalizadas com grupos carboxilato (FUN). O núcleo é composto pelo copolímero de poli(estireno-co-anidrido maleico), a casca pelo copolímero de poli(divinilbenzeno-co-anidrido maleico). As amostras selecionadas foram da reação N13-C1 (Tabela 2.3).

Os espectros de refletância difusa foram coletados na região do UV, de 200 a 350 nm e são apresentados na Figura 5.4, para as amostras finais da reação N13-C1. Embora a região do UV não permita identificação do componente sem ambiguidade, ela permite a identificação de grupos funcionais como o grupo carbonila e a presença de anéis aromáticos (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 1998).

Na Figura 5.4 podem ser observadas três regiões onde ocorre reflexão de menor quantidade de luz pela amostra, caracterizando interação do feixe com a amostra. A região (1) que vai de 200-240 nm e a região (2) que vai de 240-280 nm são compatíveis com as bandas de absorção de grupos aromáticos, sendo que a região (1) apresenta um pico mais bem definido que a (2), melhor caracterizada por um “ombro”. A região (3) que vai de 280-310 nm corresponde à região de absorção de grupos carbonila ($RR'C=O$), na forma de um “ombro”.

As amostras do núcleo com a casca (N-C), apenas da casca (C) e da casca funcionalizada com grupos carboxilato (FUN) possuem anéis aromáticos em sua composição, seja pela presença do monômero estireno, seja do divinilbenzeno na cadeia polimérica, portanto, a ocorrência de picos na região (1) (com maior intensidade) e (2) (com menor intensidade) é justificada pela presença do anel benzênico.

Figura 5.4: Espectros por refletância difusa na região do UV das amostras do núcleo com a casca (N-C), apenas da casca (C) e da casca funcionalizada com grupos carboxilato (FUN) para as amostras finais da reação N13-C1.

A região (3) é útil para analisar a funcionalização das partículas, que converte os grupos carbonila ($RR'C=O$) em grupos carboxilato (COO^-) pela hidrólise dos grupos do anidrido maleico presentes na casca. Sendo assim, pode-se observar que a amostra da casca (C) possui banda de absorção na região (3), já a amostra da casca funcionalizada (FUN) não apresenta bandas de absorção nessa região, indicando que os grupos carbonila do anidrido foram consumidos e a partícula foi efetivamente funcionalizada.

5.9.2 Caracterização das partículas

Partículas poliméricas com uma estrutura porosa foram sintetizadas seguindo o modelo proposto por Chen et al. (2016). A formação da casca porosa se deu via polimerização por precipitação entre DVB e MAH na presença do agente porogênico n-heptano, utilizando os núcleos de poli(estireno-co-anidrido maleico) formados *in situ* como *template*, seguida pela remoção dos núcleos das partículas por meio da lavagem com acetona.

Forma e distribuição espacial das partículas puderam ser observadas por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura e transmissão (MEV e MET). Primeiramente são apresentadas na Figura 5.5 as micrografias eletrônicas de varredura das partículas antes da remoção do núcleo (lado esquerdo) e após a funcionalização (lado direito). Após a funcionalização, as partículas já estão sem o núcleo e passaram por reação com hidróxido de sódio para adição dos grupos carboxilato na casca, seguida de lavagens com acetona e centrifugação.

Figura 5.5: Micrografias de varredura das partículas antes da remoção do núcleo e após a funcionalização, onde as partículas já estão sem o núcleo, ambas sem recobrimento com ouro, ensaio N13-C1.

É possível verificar a formação de partículas esféricas e uniformes, o que garante a uniformidade de tamanhos na malha para a adsorção. As imagens obtidas da microscopia eletrônica de varredura permitem analisar as mudanças nos aspectos morfológicos após processos de centrifugação, lavagem, secagem e funcionalização. Da imagem após a funcionalização, observa-se que após as diferentes etapas, as formas esféricas das partículas se mantêm estáveis, devido, principalmente, ao invólucro reticulado que possui alta resistência mecânica. Tal consideração é importante uma vez que um adsorvente eficaz deve ser um material sólido com alta estabilidade mecânica e química, que o torna adequado para aplicação sob diferentes condições operacionais, podendo ser facilmente separado e reutilizado posteriormente.

A micrografia de varredura da amostra antes da remoção do núcleo recoberta com ouro é apresentada na Figura 5.6 e permite observar com mais clareza a formação de uma segunda população de partículas na reação de polimerização, não prevista pelo trabalho de Chen et

al. (2016), o qual foi usado de base para síntese das partículas. A formação dessa população de tamanho menor pode ser atribuída à não homogeneidade de agitação e perfil de temperatura no reator e foi discutida com mais detalhes no Capítulo 2.

Figura 5.6: Micrografia de varredura das partículas antes da remoção do núcleo recobertas com ouro, ensaio N13-C1.

As amostras foram analisadas por DLS e o resultado da distribuição de tamanho é apresentado Figura 5.7. Os diâmetros observados nas microscopias são de cerca de 698 e 217 nm para a população maior e menor, respectivamente. Esses resultados diferem dos obtidos por DLS, que forneceu um pico de intensidade de 917 e 132 nm, para a população maior e menor, respectivamente. Isso mostra que a análise de DLS, apesar de ser mais barata, rápida, não exigir preparo de amostra, pode não ser a mais adequada para esse sistema, pois é uma análise de tamanho indireta e tende a favorecer as partículas maiores, que espalham mais luz.

Por outro lado, a microscopia é uma técnica cara, que permite uma estimativa direta do tamanho, porém requer que as amostras estejam secas para análise. A secagem pode alterar a estrutura das partículas, podendo causar agregação e aumento do diâmetro (HASSAN; RANA; VERMA, 2015). Além disso, na determinação dos diâmetros através do

processamento das imagens da microscopia, é necessária a contagem de um grande número de partículas para representatividade da amostra.

Figura 5.7: Distribuição de tamanho ponderada pela intensidade de luz relativa espalhada pelas partículas para as amostras após a funcionalização, ensaio N13-C1.

A micrografia de transmissão permite avaliar a formação da casca das partículas e é apresentada na Figura 5.8. Pode-se observar que as partículas são de fato ocas, bem uniformes e que a remoção do núcleo foi efetiva e preserva a forma das partículas. A casca é constituída de polímero reticulado e poroso, pode-se ver na micrografia que a casca tem certa aparência descontínua, com um contraste heterogêneo. A espessura da casca tem cerca de 83 nm, e o diâmetro da partícula mede cerca de 716 nm. A área superficial obtida pelo método BET foi de $27 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

Figura 5.8: Micrografia eletrônica de transmissão das partículas ocas, ensaio N13-C1.

A capacidade de adsorção das partículas pode ser afetada pelo pH do meio, uma vez que o pH afeta a carga útil superficial do adsorvente. No caso das partículas ocas de poli(divinilbenzeno-co-anidrido maleico) funcionalizadas com grupos carboxilato (COO^-), o pH afeta de maneira significativa a carga líquida das partículas, como mostra a Figura 5.9, que apresenta o potencial zeta da partícula em função do pH. O potencial zeta é afetado pela concentração de íons no meio, pelo pH e pela concentração de surfactantes, sendo o pH um dos fatores mais importantes para o potencial zeta.

Observa-se que para valores de pH aproximadamente 3, as partículas possuem carga líquida igual a zero (ponto isoelétrico), valor em conformidade com o obtido por Chen et al. (2016). Em $\text{pH} < 3$ as partículas possuem carga líquida positiva e em $\text{pH} > 3$, carga líquida negativa. Em valores baixos de pH, os íons H^+ na solução interagem com o grupo COO^- neutralizando a superfície da partícula e, com excesso de ácido a carga tende a ficar positiva.

Figura 5.9: Potencial zeta da partícula em função do pH, ensaio N13-C1.

Os valores do potencial zeta também são um indicativo da estabilidade da suspensão em diferentes pHs. Quanto maior o valor em módulo do potencial zeta, maior a repulsão entre as partículas e, portanto, maior a chance de a suspensão ser um sistema estável. Suspensões com valores de potencial em torno de 25 mV podem ser consideradas estáveis, no caso de valores abaixo disso a tendência é de agregação. Sendo assim, as partículas analisadas possuem maior estabilidade em valores de pH acima de 6, com carga útil negativa.

5.9.3 Cinética de adsorção e modelos cinéticos

As partículas ocas de poli(divinilbenzeno-co-anidrido maleico) funcionalizadas com grupos carboxilato foram testadas para adsorção de azul de metileno. A cinética de adsorção das partículas ocas para duas diferentes concentrações iniciais de azul de metileno (600 e 1200 mg.L⁻¹) é apresentada na Figura 5.10. Os ensaios foram feitos em temperatura ambiente e pH fixo igual a 7. Como mostra a cinética, o corante azul de metileno é rapidamente adsorvido pelas partículas nos primeiros 5 minutos de ensaio e permanece praticamente constante até o final do teste (t=120 min). Não foi possível coletar pontos antes dos 5 minutos por conta do tempo necessário para centrifugação das amostras. Uma sugestão para coleta de pontos em tempos menores seria fazer a quantificação da adsorção utilizando uma sonda de imersão para análise in-situ.

Figura 5.10: Capacidade de adsorção das partículas ocas, q_t (mg.g^{-1}), em função do tempo de adsorção (min) para diferentes concentrações iniciais de azul de metileno (600 e 1200 mg.L^{-1}).

A adsorção de azul de metileno em poli(divinilbenzeno-co-anidrido maleico) se dá, principalmente, devido à interação eletrostática entre os grupos carboxilato presentes na casca (carregados negativamente) e os grupos catiônicos do corante (carregados positivamente). No início da adsorção, a superfície polimérica adsorvente é capaz de adsorver o corante de forma rápida devido à alta afinidade entre os íons do adsorvente e do adsorvato, levando a uma eficiente remoção de corante no estágio inicial.

Com o passar do tempo, os sítios de ligação na superfície tornam-se saturados de moléculas, reduzindo a disponibilidade de sítios ativos vagos na superfície porosa. Isso pode ser observado pelo patamar na Figura 5.10. Desta forma, as moléculas de corante devem penetrar na camada superficial e, em seguida, se difundir dentro da casca reticulada. Assim, a taxa de adsorção diminui e a quantidade de corante adsorvido passa a aumentar lentamente até atingir o equilíbrio.

A aplicação dos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem permitiu obter as constantes K_1 , K_2 e q_e , apresentadas na Tabela 5.1. As constantes cinéticas foram determinadas utilizando regressão não-linear, utilizando o *software* MATLAB® e a simulação está apresentada na Figura 5.11, com os ajustes apresentados na Tabela 5.1.

Ambos os modelos de pseudo-primeira e segunda ordem foram aderentes aos dados cinéticos. Apesar disso, em alguns casos as constantes K_1 e K_2 possuem intervalos de

confiança relativamente largos, não sendo possível estimar com certeza seu valor. Isso ocorre porque os pontos experimentais dos estudos cinéticos estão todos no patamar, contendo pouca informação de K_1 e K_2 . Na literatura de adsorção com o azul de metileno e azul de metila, o modelo de pseudo-segunda ordem é o que se mostra mais aderente para representação da cinética (ZHANG et al., 2010; FAN et al., 2012; SHU et al., 2015; GAN et al., 2015; BORUAH et al.; 2015). No entanto, a aderência dos modelos não permite obter informações sobre o mecanismo da adsorção, que requer técnicas mais sofisticadas (WU et al., 2011).

Tabela 5.1: Ajustes das constantes de pseudo-primeira e segunda ordem dos modelos de cinética de adsorção (intervalos de confiança $\pm 95\%$).

C_0 [mg.L ⁻¹]	pseudo 1ª ordem			pseudo 2ª ordem		
	K_1	$q_e(calc)$	R^2	K_2	$q_e(calc)$	R^2
	[min ⁻¹]	[mg.g ⁻¹]		[g.mg ⁻¹ .min ⁻¹]	[mg.g ⁻¹]	
600	1,04±0,15	598,72±0,76	0,9995	0,03±0,01	600,50±0,99	0,9996
1200	4,88±999,06	775,27±0,71	0,9853	0,03±0,01	777,21±1,01	0,9854

Figura 5.11: Modelos cinéticos de pseudo-primeira e segunda ordem para adsorção em pH 7.

A partícula porosa de poli(divinilbenzeno-co-anidrido maleico) possui uma estrutura hierárquica de poros orientada à adsorção de grandes moléculas de corantes, como o azul

de metileno. A difusão das moléculas pela estrutura porosa do adsorvente pode limitar a adsorção e o modelo de difusão intrapartícula permite obter informações sobre a difusão do corante nos diferentes poros. A aplicação do modelo é apresentada na Figura 5.12, juntamente com as constantes estimadas através das curvas de q_t versus $t^{0,5}$ na

Tabela 5.2.

Como a adsorção nos primeiros 5 minutos de teste de cinética foi muito rápida, não é possível observar os diferentes estágios de difusão esperados na Figura 5.12, que estariam associados à estrutura hierárquica de poros da partícula. Pode-se observar apenas um estágio de difusão, associado à difusão nos poros internos de tamanho similar. Outro ponto que pode ser observado é que a curva de q_t versus $t^{0,5}$ não passa pela origem, sinalizando que há outros mecanismos limitando a adsorção e não somente a difusão interna aos poros, como por exemplo, difusão externa aos poros e difusão pela camada limite (YAO et al., 2010).

Figura 5.12: Modelo de difusão intrapartícula para adsorção do azul de metileno em pH 7.

Tabela 5.2: Ajustes das constantes de difusão intrapartícula para adsorção do azul de metileno em pH 7 (intervalos de confiança $\pm 95\%$).

C_0 [mg.L ⁻¹]	K_p [mg.g ⁻¹ .min ^{-0,5}]	Coefficiente linear C_i [mg.g ⁻¹]	R^2
600	0,41 $\pm$ 0,27	596,19 $\pm$ 1,82	0,0667
1200	3,22 $\pm$ 0,27	755,72 $\pm$ 1,82	0,0894

Outro ponto também observado compatível com a literatura é que com o aumento da concentração de corante, C_0 , há aumento da constante K_p (ZHANG et al., 2010; ZHANG et al., 2012), provavelmente pelo aumento da força motriz da difusão com o aumento da concentração de corante.

5.9.4 Isotermas de adsorção e modelos de equilíbrio

As isotermas de adsorção de azul de metileno feitas em diferentes pHs (4, 7 e 10) são apresentadas na Figura 5.13 e mostram que a capacidade de remoção do corante no equilíbrio aumenta com o pH do meio. Como foi visto na caracterização do potencial zeta, valores de pH básicos deixam a partícula com carga líquida superficial negativa, favorecendo a adsorção de azul de metileno (Quadro 5.1), que é um sal orgânico de cloreto (Cl⁻) com contra-íon com carga positiva (C₁₆H₁₈N₃S⁺). Já em pH ácido, a interação dos grupos carboxilato com o H⁺ do meio reduz a adsorção do corante na partícula polimérica.

As isotermas observadas podem ser classificadas como isotermas de tipo I, as quais geralmente estão associadas à sistemas de adsorção de poucas camadas, característico da quimissorção, o comportamento assintótico mostra que a adsorção é limitada pela disponibilidade de sítios disponíveis. Esse tipo de isoterma também pode estar associado à fisissorção quando o substrato é formado majoritariamente por microporos, e uma vez que ocorre ocupação dos poros pelo adsorvato, a adsorção cessa. Esse não é o caso do material polimérico em estudo, já que segundo a análise de porosidade o material é composto por diferentes tipos de poros.

Figura 5.13: Isotermas de adsorção de azul de metileno em partículas ocas de poli(divinilbenzeno-co-anidrido maleico) em temperatura ambiente em diferentes pHs (4, 7 e 10), ensaios de 24h. As linhas sólidas representam o modelo de Langmuir e a linha tracejada representa o modelo de Freundlich.

A aplicação dos modelos de adsorção de Langmuir e de Freundlich mostra que o modelo monocamada de Langmuir é mais aderente ao processo de adsorção observado nos diferentes pHs. A Tabela 5.3 apresenta o ajuste das constantes dos modelos de equilíbrio de adsorção de Langmuir e de Freundlich, feito utilizando regressão não-linear a partir das equações do modelo original (Equação 5.1 e 5.2 sem linearização), utilizando o *software* MATLAB®. Os valores de $n > 1$ indicam que a adsorção é favorável.

Tabela 5.3: Ajustes das constantes dos modelos de equilíbrio de adsorção de Langmuir e de Freundlich (intervalos de confiança $\pm 95\%$). .

pH	Langmuir			Freundlich		
	K_L [mL.mg ⁻¹]	q_{max} [mg.g ⁻¹]	R^2	K_F [(mg.g ⁻¹)(mL.mg ⁻¹) ^{1/n}]	n	R^2
4	713,20±21,03	406,32±1,05	0,566	405,05±1,12	26,29±0,88	0,277
7	551,36±5,24	760,27±0,82	0,661	733,80±0,82	24,25±0,25	0,207
10	151,24±1,20	1069,13±0,96	0,820	1052,41±0,89	10,79±0,04	0,553

Na Figura 5.14 é apresentada a foto da solução de azul de metileno antes ($C_0 = 3000 \text{ mg.L}^{-1}$) e depois do processo de adsorção em pH 10, que apresentou os melhores resultados nos

testes de adsorção, é notável o clareamento das soluções. A porcentagem de remoção $R(\%)$ em função da concentração inicial da amostra é apresentada na Figura 5.15, onde se pode observar eficiência de remoção $R > 95\%$ até concentração inicial de $C_0 = 1210 \text{ mg.L}^{-1}$.

Figura 5.14: Solução de azul de metileno antes (esquerda) da adsorção e sobrenadante coletado após a adsorção (direita) em pH 10.

Figura 5.15: Porcentagem de remoção $R(\%)$ em função da concentração inicial da amostra em pH 10.

A Tabela 5.4 mostra alguns adsorventes já utilizados para adsorção de azul de metileno (substância modelo) e sua capacidade máxima de adsorção, calculada com o modelo de Langmuir. Observa-se que o trabalho de Chen et al. (2016) foi o que apresentou uma das maiores capacidades de adsorção dentre as listadas, mostrando o potencial de partículas poliméricas ocas e funcionalizadas na remoção de corantes como o azul de metileno.

As partículas utilizadas nos testes de adsorção (N13-C1), apesar de terem sido sintetizadas com a mesma metodologia de Chen et al. (2016), não apresentaram a mesma capacidade de adsorção reportada pelos autores. Os desvios apresentados podem estar relacionados ao controle do pH do meio, já que os valores de pH afetam significativamente a capacidade de adsorção da partícula polimérica.

Outro ponto a se observar na Tabela 5.4 é que os materiais com maior capacidade de adsorção pertencem ao grupo dos materiais poliméricos, isso se deve possibilidade que os polímeros oferecem de desenvolver materiais com propriedades personalizadas, através da escolha da técnica da síntese, escolha dos monômeros e facilidade de funcionalização. Essa aplicação também não se limita apenas ao azul de metileno, podendo ser ampliada para outros poluentes que possuem carga positiva em sua molécula, como corantes catiônicos e metais pesados.

Tabela 5.4: Capacidade de adsorção dos diferentes materiais aplicados para azul de metileno.

Adsorvente	Capacidade máxima de adsorção q_{max} [mg.g ⁻¹]	Referência
Hidrogel poli(ácido acrílico) compósito com argila	1685,56	Liu; Zheng e Wang (2010)
Partícula polimérica oca funcionalizada com NaOH	1232-1603	Chen et al. (2016)
Polímero poroso grafitizado com grupo sulfônico	981,81	Li et al. (2018)
Partícula polimérica oca funcionalizada com NaOH	406,32-1069,13	Este trabalho, formulação de Chen et al. (2016)
Casca de árvore	914,59	Kavitha e Namasivayam (2007)
Biomassa funcionalizada com NaOH	719,4	Yu et al. (2009)
Óxido de grafeno funcionalizado	529,1-581,4	Wu et al. (2014)
Carvão ativado	333,3	Kavitha e Namasivayam (2007)
Carvão	323,68	Kavitha e Namasivayam (2007)
Casca de arroz	312,23	Kavitha e Namasivayam (2007)
Algodão	277,78	Kavitha e Namasivayam (2007)
Argila funcionalizada com NaOH	122,01	Kavitha e Namasivayam (2007)
Nanotubos de carbono	35,4-64,7	Yao et al. (2010)

Destaca-se também que as partículas porosas estão sob a forma de um pó branco, podendo ter aplicações em maior escala em um leito empacotado. A recuperação do material pode ser feita através de lavagens com solução ácida e reutilizadas (CHEN et al., 2016).

Os resultados de aplicação das partículas foram satisfatórios, podendo ser exploradas novas aplicações desse material. Algumas ideias dizem respeito a:

- Aplicação das partículas utilizando efluente contaminado com azul de metileno (ou outros corantes catiônicos) proveniente da indústria;
- Testes de regeneração e reutilização das partículas;

- Testes com outros poluentes contendo carga positiva, como metais pesados (arsênio, bário, mercúrio, chumbo e cádmio), produtos farmacêuticos, substâncias usadas como contraste para exames radiológicos, como o gadolínio;
- Síntese das partículas com outros agentes porogênicos.

5.10 Conclusões

Partículas poliméricas com uma estrutura porosa foram sintetizadas seguindo o método proposto por Chen et al. (2016). A casca porosa e reticulada contendo grupos anidrido permitiu a funcionalização com grupos carboxilato, via reação com hidróxido de sódio. Tais partículas mostram-se carregadas negativamente em soluções de pH superior a 3, podendo ser utilizadas para adsorção de corantes catiônicos, como é o caso do azul de metileno. A técnica de espectroscopia por refletância difusa permitiu verificar o consumo dos grupos anidrido da casca após a funcionalização das partículas, transformando-os em grupos carboxilato. O desaparecimento da banda do grupo carbonila na faixa do UV é um forte indicativo que tal grupo foi consumido na funcionalização da casca.

Os testes de cinética de adsorção evidenciaram uma rápida remoção do corante de efluente sintético. O estudo do modelo de difusão intrapartícula indica que há outros mecanismos limitando a adsorção como a difusão externa e difusão pela camada limite, e não somente a difusão interna aos poros. Os resultados dos testes de equilíbrio mostram que a remoção do corante aumenta com o pH do meio, devido a interação eletrostática entre o corante catiônico e os grupos carboxilato da casca. O modelo de equilíbrio monocamada de Langmuir representa satisfatoriamente a isoterma de adsorção.

Os materiais poliméricos possuem grande potencial para aplicação em operações como a adsorção, pois a técnica de polimerização permite a síntese de materiais cuja especificidade, eficiência de remoção e resistência mecânica podem ser facilmente moldadas e otimizadas. Desta forma, as possibilidades de aplicação dos polímeros como adsorventes são inúmeras e podem ser uma opção para remediação de efluentes contendo contaminantes específicos, como é o caso dos poluentes emergentes.

Referências

- ALONSO, J. J. S.; EL KORI, N.; MELIÁN-MARTEL, N.; DEL RÍO-GAMERO, B. Removal of ciprofloxacin from seawater by reverse osmosis. **Journal of environmental management**, v. 217, p. 337-345, 2018.
- ANA. **Relatório Conjuntura dos Recursos Hídricos**. Agência Nacional de Águas (ANA). Brasília, p. 100. 2019.
- AZIZIAN, S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 276, n. 1, p. 47-52, 2004.
- BAYOMIE, O. S.; KANDEEL, H.; SHOEIB, T.; YANG, H.; YOUSSEF, N.; EL-SAYED, M. M. Novel approach for effective removal of methylene blue dye from water using fava bean peel waste. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p.1-10, 2020.
- BLANCHARD, G.; MAUNAYE, M.; MARTIN, G. Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. **Water Research**, v. 18, n. 12, p. 1501-1507, 1984.
- BORUAH, P. K.; BORAH, D. J.; HANDIQUE, J.; SHARMA, P.; SENGUPTA, P.; DAS, M. R. Facile synthesis and characterization of Fe₃O₄ nanopowder and Fe₃O₄/reduced graphene oxide nanocomposite for methyl blue adsorption: A comparative study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 3, p. 1974-1985, 2015.
- CETESB. Tipos de águas, 2020. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/informacoes-basicas/tpos-de-agua/>>. Acesso em: 28 Outubro 2020.
- CHEN, D.; WANG, L.; MA, Y.; YANG, W. Super-adsorbent material based on functional polymer particles with a multilevel porous structure. **NPG Asia Materials**, v. 8, n. 8, p. e301-e301, 2016.
- CHEN, D.; LIU, Y.; QIN, Y.; WANG, L.; MA, Y.; YANG, W. Dual-Functionalized Hollow Polymer Particle as a pH-Responsive Adsorbent for Selective Removal of Basic Dye. **Chinese Journal of Chemistry**, v. 35, n. 5, p. 596-604, 2017.
- DEBLONDE, T.; COSSU-LEGUILLE, C.; HARTEMANN, P. Emerging pollutants in wastewater: a review of the literature. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 214, n. 6, p. 442-448, 2011.
- FAN, L.; LUO, C.; LI, X.; LU, F.; QIU, H.; SUN, M. Fabrication of novel magnetic chitosan grafted with graphene oxide to enhance adsorption properties for methyl blue. **Journal of Hazardous Materials**, v. 215, p. 272-279, 2012.
- FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering journal**, v. 156, n. 1, p. 2-10, 2010.

GAN, L.; SHANG, S.; HU, E.; YUEN, C. W. M.; JIANG, S. X. Konjac glucomannan/graphene oxide hydrogel with enhanced dyes adsorption capability for methyl blue and methyl orange. **Applied Surface Science**, v. 357, p. 866-872, 2015.

HASSAN, P. A.; RANA, S.; VERMA, G. Making sense of Brownian motion: colloid characterization by dynamic light scattering. **Langmuir**, v.31, n. 1, p. 3-12, 2015.

HE, Q.; LIANG, J. J.; CHEN, L. X.; CHEN, S. L.; ZHENG, H. L.; LIU, H. X.; ZHANG, H. J. Removal of the environmental pollutant carbamazepine using molecular imprinted adsorbents: Molecular simulation, adsorption properties, and mechanisms. **Water Research**, v. 168, 115164, 2020.

HO, Y. S.; MCKAY, G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. **Process safety and environmental protection**, v. 76, n. 4, p. 332-340, 1998.

HO, Y. S.; MCKAY, G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. **Water research**, v. 34, n. 3, p. 735-742, 2000.

HOU, C.; HU, B.; ZHU, J. Photocatalytic degradation of methylene blue over TiO₂ pretreated with varying concentrations of NaOH. **Catalysts**, v. 8, n. 12, p. 575, 2018.

HUA, S.; ZHAO, L.; CAO, L.; WANG, X.; GAO, J.; XU, C. Fabrication and evaluation of hollow surface molecularly imprinted polymer for rapid and selective adsorption of dibenzothiophene. **Chemical Engineering Journal**, v. 345, p. 414-424, 2018.

HUANG, Z.; GONG, B.; HUANG, C. P.; PAN, S. Y.; WU, P.; DANG, Z.; CHIANG, P. C. Performance evaluation of integrated adsorption-nanofiltration system for emerging compounds removal: Exemplified by caffeine, diclofenac and octylphenol. **Journal of Environmental Management**, v. 231, p. 121-128, 2019.

HUBBE, M. A.; AZIZIAN, S.; DOUVEN, S. Implications of apparent pseudo-second-order adsorption kinetics onto cellulosic materials: A review. **BioResources**, v. 14, n. 3, p. 7582-7626, 2019.

KAVITHA, D.; NAMASIVAYAM, C. Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 1, p. 14-21, 2007.

LI, C.; HE, Y.; ZHOU, L.; XU, T.; HU, J.; PENG, C.; LIU, H. Fast adsorption of methylene blue, basic fuchsin, and malachite green by a novel sulfonic-grafted triptycene-based porous organic polymer. **RSC Advances**, v. 8, n. 73, p. 41986-41993, 2018.

LIU, Y.; LIU, Y. J. Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. **Separation and Purification Technology**, v. 61, n. 3, p. 229-242, 2008.

LIU, Y.; ZHENG, Y.; WANG, A. Enhanced adsorption of Methylene Blue from aqueous solution by chitosan-g-poly (acrylic acid)/vermiculite hydrogel composites. **Journal of Environmental Sciences**, v. 22, n. 4, p. 486-493, 2010.

LUIZ, V. H.; SARAIVA, L. M.; MARTINS, Â. P.; PEZZA, L.; PEZZA, H. R. Rapid Determination of Lead in Progressive Hair Dye Lotion by Spot Test/Diffuse Reflectance Spectroscopy with a Paper Platform. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 26, n. 10, p. 2137-2143, 2015.

MCCABE, W. L. Adsorption. In: MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 5ª. ed. New York: McGraw-Hill, 1993. Cap. 25, p. 1154.

MONTAGNER, C. C.; SODRÉ, F. F.; ACAYABA, R. D.; VIDAL, C.; CAMPESTRINI, I.; LOCATELLI, M. A.; ... JARDIM, W. F. Ten Years-Snapshot of the Occurrence of Emerging Contaminants in Drinking, Surface and Ground Waters and Wastewaters from São Paulo State, Brazil. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 30, n. 3, p. 614-632, 2019.

ONU. Population Division World Population Prospects 2019, 2021. Disponível em: <<https://population.un.org/wpp/Graphs/DemographicProfiles/Line/900>>. Acesso em: 28 Outubro 2020.

QIN, Y.; WANG, L.; ZHAO, C.; CHEN, D.; MA, Y.; YANG, W. Ammonium-functionalized hollow polymer particles as a pH-responsive adsorbent for selective removal of acid dye. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 8, n. 26, p. 16690-16698, 2016.

RAVULAPALLI, S.; KUNTA, R. Effective removal of methylene blue, a hazardous dye from industrial effluents using active carbon of *F. infectoria* plant. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 16, n. 12, p. 7837-7848, 2019.

ROSAL, R.; RODRÍGUEZ, A.; PERDIGÓN-MELÓN, J. A.; PETRE, A.; GARCÍA-CALVO, E.; GÓMEZ, M. J.; ... FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation. **Water Research**, v. 44, n. 2, p. 578-588, 2010.

SABESP. Qualidade da água tratada, 2020. Disponível em: <<http://site.sabesp.com.br/site/interna/Default.aspx?secaold=40>>. Acesso em: 28 Outubro 2020.

SALAZAR, H.; MARTINS, P. M.; SANTOS, B.; FERNANDES, M. M.; REIZABAL, A.; SEBASTIÁN, V.; ... LANCEROS-MENDEZ, S. Photocatalytic and antimicrobial multifunctional nanocomposite membranes for emerging pollutants water treatment applications. **Chemosphere**, v. 250, p. 126299, 2020.

SHU, Y.; SHAO, Y.; WEI, X.; WANG, X.; SUN, Q.; ZHANG, Q.; LI, L. Synthesis and characterization of Ni-MCM-41 for methyl blue adsorption. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 214, p. 88-94, 2015.

SING, K. S. Assessment of Surface Area by Gas Adsorption. In: ROUQUEROL, J.; ROUQUEROL, F.; LLEWELLYN, P.; MAURIN, G.; SING, K. S. **Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications**. 2^a. ed. [S.l.]: Academic press, 2014. Cap. 7, p.237-263.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Principles of Instrumental Analysis**. 6^a. ed. Belmont: Thompson Brooks/Cole, 1998. p. S0003-2670.

TREYBAL, R. E. Adsorption and Ion Exchange. In: TREYBAL, R. E. **Mass Transfer Operations**, v. **466**, 3^a. ed. New York: McGraw-Hill, v. 1, 1981. Cap. 11, p. 800.

WALKER, G. M.; HANSEN, L.; HANNA, J. A.; ALLEN, S. J. Kinetics of a reactive dye adsorption onto dolomitic sorbents. **Water Research**, v. 37, n. 9, p. 2081-2089, 2003.

WANG, Z.; QIU, T.; GUO, L.; YE, J.; HE, L.; LI, X. The synthesis of molecular recognition polymer particles via miniemulsion polymerization. **Reactive and Functional Polymers**, v. 126, p. 1-8, 2018.

WU, T.; CAI, X.; TAN, S.; LI, H.; LIU, J.; YANG, W. Adsorption characteristics of acrylonitrile, p-toluenesulfonic acid, 1-naphthalenesulfonic acid and methyl blue on graphene in aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 173, n. 1, p. 144-149, 2011.

WU, Z.; ZHONG, H.; YUAN, X.; WANG, H.; WANG, L.; CHEN, X.; ... WU, Y. Adsorptive removal of methylene blue by rhamnolipid-functionalized graphene oxide from wastewater. **Water research**, v. 67, p. 330-344, 2014.

XU, J.; WANG, L.; ZHU, Y. Decontamination of bisphenol A from aqueous solution by graphene adsorption. **Langmuir**, v. 28, n. 22, p. 8418-8425, 2012.

YANGALI-QUINTANILLA, V.; MAENG, S. K.; FUJIOKA, T.; KENNEDY, M.; Li, Z.; AMY, G. Nanofiltration vs. reverse osmosis for the removal of emerging organic contaminants in water reuse. **Desalination and Water Treatment**, v. 34, n. 1-3, p. 50-56, 2011.

YAO, Y.; XU, F.; CHEN, M.; XU, Z.; ZHU, Z. Adsorption behavior of methylene blue on carbon nanotubes. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 9, p. 3040-3046, 2010.

YU, J. X.; LI, B. H.; SUN, X. M.; YUAN, J.; CHI, R. A. Polymer modified biomass of baker's yeast for enhancement adsorption of methylene blue, rhodamine B and basic magenta. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, n. 2-3, p. 1147-1154, 2009.

Zhang, F., Zhao, Z., Tan, R., Guo, Y., Cao, L., Chen, L., ... & Song, W. Selective and effective adsorption of methyl blue by barium phosphate nano-flake. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 386, n. 1, p. 277-284, 2012.

ZHANG, Z.; ZHANG, Z.; FERNÁNDEZ, Y.; MENÉNDEZ, J. A.; NIU, H.; PENG, J.; ... GUO, S. Adsorption isotherms and kinetics of methylene blue on a low-cost adsorbent recovered

from a spent catalyst of vinyl acetate synthesis. **Applied Surface Science**, v. 256, n. 8, p. 2569-2576, 2010.

ZHONGBO, Z.; HU, J. Selective removal of estrogenic compounds by molecular imprinted polymer (MIP). **Water Research**, v. 42, n. 15, p. 4101-4108, 2008.

6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

6.1 Principais contribuições da tese

Nesta tese foi estudada a síntese de partículas poliméricas porosas e ocas, sob variados enfoques. A síntese de partículas ocas foi feita combinando duas técnicas de polimerização, primeiramente a polimerização por dispersão sem estabilizantes para formação do núcleo, seguida pela polimerização por precipitação para formação da casca reticulada da partícula. A partícula oca foi obtida através da dissolução do polímero do núcleo, via lavagem com solvente. Esse tipo de síntese de forma geral é estudado com foco na morfologia e aplicação das partículas obtidas. Por isso, nesta tese buscou-se analisar essa síntese sob o ponto de vista da cinética da polimerização, avaliando a conversão e crescimento das partículas nas reações de polimerização nas etapas de formação do núcleo e da casca.

As reações envolvidas na formação das partículas não utilizam surfactantes ou estabilizantes para a estabilidade do sistema particulado. Desta forma, são formadas partículas com mínima quantidade de impurezas em sua superfície, reduzindo etapas de purificação. Esse tipo de técnica sem estabilizantes/surfactantes tem interesse científico, do ponto de vista de explicar os mecanismos de formação e estabilização das partículas. A polimerização por precipitação é um sistema bastante estudado nesse aspecto, já a polimerização por dispersão sem estabilizantes ainda requer estudos para investigar os mecanismos de estabilização desse sistema.

Por isso nesta tese deu-se enfoque ao estudo do monitoramento e modelagem da polimerização por dispersão sem estabilizantes, sendo as principais contribuições nesse aspecto o primeiro estudo de monitoramento com espectroscopia NIR da polimerização em dispersão sem estabilizantes e o primeiro modelo matemático para formação e crescimento das partículas nessa reação. Com relação ao monitoramento com espectroscopia NIR, a dependência da concentração, diâmetro e distribuição de tamanho de partículas ainda precisa ser investigada em maiores faixas de concentração e diâmetro do que as apresentadas nesse estudo.

Por fim, as partículas foram caracterizadas e aplicadas como substrato para adsorção utilizando um efluente sintético de azul de metileno. Foi feita uma discussão atualizada sobre aspectos da poluição de recursos hídricos no Brasil, considerando a importância de estudos nesse sentido para a busca de soluções para remediação de efluentes,

especialmente dos poluentes emergentes que muitas vezes não são removidos completamente pelo tratamento de água comum.

6.2 Recomendações para trabalhos futuros

Ainda há muito espaço para novas pesquisas nesse assunto, por isso considerando as limitações e oportunidades apresentadas nessa tese, seguem sugestões para continuidade desse trabalho:

- Caracterização da composição do copolímero ST/MAH e MAH/DVB por um método analítico, como a titulação;
- Caracterização do teor de gel e das duplas ligações pendentes das partículas com casca de poli(divinilbenzeno-co-anidrido maleico);
- Caracterização das massas molares dos polímeros;
- Síntese das partículas com outros agentes porogênicos;
- Aumento do tempo de equilíbrio das análises de adsorção/dessorção feitas com nitrogênio e análise utilizando gás carbônico para avaliação de microporos;
- Comparação da área superficial das partículas ocas e das não ocas para avaliar se as moléculas do gás utilizado como adsorvato são absorvidas para dentro da rede polimérica;
- Avaliação da técnica de espectroscopia NIR em sistemas polidispersos, avaliando o efeito de misturas de partículas de tamanho controlado no deslocamento da linha base;
- Construção de modelo de calibração de tamanho de partícula com NIR utilizando espectros independentes do sistema reacional, ou seja, desacoplando o conjunto de calibração e validação dos modelos de tamanho de partícula;
- Adição do método dos momentos no modelo matemático da polimerização em dispersão sem estabilizantes para predição das massas molares dos polímeros na fase contínua e dispersa;
- Avaliar com o modelo a quantidade de polímero formado na fase contínua versus a estabilidade do sistema particulado buscando observar relação entre ambos, investigando a possibilidade de o polímero solúvel agir como estabilizante para o sistema;
- Desenvolvimento de um modelo matemático para a formação da casca reticulada da partícula;

- Aplicação das partículas utilizando efluente contaminado com azul de metileno (ou outros corantes catiônicos) proveniente da indústria;
- Testes de regeneração e reutilização das partículas na adsorção;
- Testes com outros poluentes contendo carga positiva, como metais pesados (arsênio, bário, mercúrio, chumbo e cádmio), produtos farmacêuticos, substâncias usadas como contraste para exames radiológicos, como o gadolínio.

A1 APÊNDICE

Neste apêndice são apresentadas as fundamentações e detalhamento das técnicas analíticas utilizadas neste trabalho.

A1.1 Espalhamento dinâmico de luz (DLS)

O espalhamento dinâmico de luz (*Dynamic Light Scattering*, DLS), ou espectroscopia de correlação de fótons, ou espalhamento de luz quase elástico, é uma técnica rápida, simples e barata para avaliar o diâmetro de partículas ou gotas em suspensão, na faixa de nanômetros a micrometros (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2006).

A técnica de DLS se vale da combinação de duas características de partículas em suspensão. A primeira delas é o movimento Browniano, que é o movimento aleatório das partículas no meio. A segunda característica é o espalhamento de luz que ocorre quando um feixe de luz atravessa a suspensão. O espalhamento ocorre quando a luz que atinge a matéria não é absorvida pelas moléculas das partículas. Neste caso, as partículas espalham a luz irradiada, atuando como fontes de luz secundárias, fazendo com que a luz seja propagada em todas as direções.

A combinação do movimento aleatório com o espalhamento de luz é a base do DLS. Quando um feixe de luz monocromático é irradiado em uma amostra de partículas em suspensão, as partículas espalham a luz individualmente, porém quando essa luz espalhada é projetada sob um anteparo, observa-se que em alguns pontos ocorrem interferências construtivas das ondas e em outros pontos, interferências destrutivas. As interferências construtivas e destrutivas resultam em aumento e redução de intensidade da luz, respectivamente, que podem ser medidos por um detector.

A Figura A1.1 apresenta o esquema simplificado da técnica, mostrando o feixe de luz sendo espalhado pelas partículas em suspensão, em movimento aleatório. O sinal é detectado pelo detector (fotomultiplicador) e em seguida coletado e processado por um computador.

Figura A1.1: Esquema simplificado da técnica DLS, feixe de luz incidindo e sendo espalhado por uma suspensão de partículas em movimento Browniano. A intensidade de luz espalhada é detectada no detector e o sinal é coletado pelo software no computador.

A intensidade líquida de luz que chega ao detector varia aleatoriamente com o tempo e espaço, conforme as partículas se movem. Partículas maiores se movem mais devagar e menores se movem mais rápido, desta forma o tamanho das partículas está associado ao padrão do espalhamento observado. Fatores que afetam a movimentação das partículas, como a temperatura, devem ser bem controlados, pois podem gerar movimentação não-aleatórias. Outro ponto importante é que a amostra não deve absorver a luz, o solvente deve ser transparente e não espalhar luz e manter a suspensão estável. A sedimentação das partículas também afeta o resultado, por isso a taxa de sedimentação deve ser muito mais lenta do que a de difusão.

As informações quantitativas a respeito da flutuação da intensidade de luz espalhada ao longo do tempo são obtidas utilizando uma técnica de processamento de sinal chamada de função de autocorrelação (HASSAN; RANA; VERMA, 2015).

Considerando um sinal de intensidade variando no tempo, $I(t)$, monitorado em diferentes intervalos de tempo. Seja a intensidade do sinal após um intervalo de tempo τ , $I(t + \tau)$, a função de autocorrelação é definida como a integral do produto das intensidades no tempo (t) e em $(t + \tau)$.

$$G^{(2)}(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T I(t)I(t + \tau) d\tau = \langle I(t)I(t + \tau) \rangle$$

A função normalizada de autocorrelação da intensidade de luz espalhada, $g^2(\tau)$ é dada por:

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I(t)I(t + \tau) \rangle}{\langle I(t)^2 \rangle} \quad \text{A1.2}$$

Quanto $\tau = 0$, o sinal está perfeitamente correlacionado, fazendo com que a função seja igual a 1, já quando $\tau = \infty$, não há correlação, fazendo com que haja um decaimento na função. O decaimento da função segue uma determinada escala de tempo que depende do coeficiente de difusão das partículas espalhando a luz (HASSAN; RANA; VERMA, 2015).

A função de autocorrelação do campo elétrico está conectada com a da intensidade, da seguinte maneira:

$$g^{(1)}(\tau) = (g^{(2)}(\tau) - 1)^{0,5} \quad \text{A1.3}$$

Para obter as informações sobre o tamanho das partículas, a técnica de DLS analisa a função de autocorrelação medida experimentalmente utilizando os dados de intensidade. No caso de uma população monodispersa de partículas esféricas em movimento Browniano, a função de autocorrelação apresenta um decaimento exponencial dado por:

$$g^{(1)}(\tau) = A \cdot e^{-Dq\tau} + B \quad \text{A1.4}$$

onde,

A é a amplitude da função de correlação;

B é a linha base;

D é o coeficiente de difusão translacional das partículas;

q é a magnitude do vetor de espalhamento, $q = (4\pi n/\lambda) \sin(\frac{\theta}{2})$;

n é o índice de refração do meio;

λ é o comprimento de onda do laser;

θ é o ângulo de detecção;

O coeficiente de difusão translacional das partículas é uma medida da velocidade do movimento Browniano e considera a difusão de uma partícula num meio infinitamente diluído, não levando em consideração interação entre as partículas durante o deslocamento. O raio hidrodinâmico de partículas esféricas, R_h , pode ser obtido através do coeficiente de difusão D através da relação de Stokes-Einstein:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R_h} \quad \text{A1.5}$$

onde,

k é a constante de Boltzmann;

η é a viscosidade do meio;

T é a temperatura;

Desta forma o raio hidrodinâmico pode ser obtido, mesmo que as partículas não sejam necessariamente esféricas, neste caso obtém-se o raio da esfera equivalente que se difunde com o mesmo coeficiente de difusão médio. Funções de correlação com decaimento quase exponencial sugerem distribuição de tamanhos estreita, já para amostras polidispersas podem ocorrer desvios. No caso de amostras polidispersas, a equação de decaimento (A1.4) pode ser escrita como um somatório de exponenciais, ponderados pela amplitude.

Como a obtenção da distribuição de tamanhos em amostras polidispersas através da solução da equação recai num sistema de equações mal condicionado (HASSAN; RANA; VERMA, 2015), são utilizados métodos matemáticos para determinação do tamanho e índice de polidispersidade obtidos via DLS. Como exemplos, tem-se o método da expansão em cumulantes, o método CONTIN e ajuste por exponenciais. O ajuste dos parâmetros é feito utilizando método dos mínimos quadrados não-negativos (NNLS).

A1.2 Potencial zeta

O potencial zeta é um indicador da estabilidade de dispersões, sendo uma medida da repulsão eletrostática entre as partículas (MALVERN, 2017). O potencial zeta é considerado uma medida física de sistemas coloidais, os quais são sistemas heterogêneos com pelo menos duas fases diferentes, sendo uma das fases finamente dispersa na outra. As partículas

dispersas nos coloides podem se agregar e aumentar de tamanho, podendo sedimentar e coagular entre si, acarretando na separação das fases.

A teoria de DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek) sugere que o balanço de energia entre as forças de atração e repulsão das partículas em coloides determina a estabilidade coloidal. As forças de atração são as forças de van der Waals e as forças de repulsão são uma função complexa que depende do raio da partícula, composição iônica do meio, e do potencial zeta. Se as forças de repulsão são maiores que as de atração, o sistema se mantém estável. As forças de repulsão estão associadas à dupla camada elétrica que existe ao redor de cada partícula.

Quando uma partícula está dispersa em um líquido, os íons do meio se distribuem em volta da partícula em camadas. A camada interna (Stern) é a mais próxima a superfície da partícula, onde os íons estão fortemente ligados. Já a camada externa (difusa) os íons ficam fracamente ligados. Essas duas camadas de íons são chamadas de dupla camada elétrica e se movem junto com a partícula (PATE; SAFIER, 2016). O potencial zeta é o potencial entre o plano de cisalhamento da dupla camada e o potencial no meio (*bulk*), não sendo o potencial da superfície, nem da camada interna. A Figura A1.2 abaixo mostra a dupla camada elétrica e onde se localiza a medida do potencial zeta.

Figura A1.2: Dupla camada elétrica e potencial zeta.

Fonte: adaptado de Pate e Safier (2016)

A magnitude do potencial zeta é utilizada para interpretação da estabilidade coloidal, sendo valores em módulo maiores do que 30 mV considerados característicos de sistemas estáveis (MALVERN, 2017).

O potencial zeta é afetado pela concentração de ions no meio, pelo pH e pela concentração de surfactantes. O pH é um dos fatores mais importantes para o potencial zeta, quando uma partícula de carga líquida negativa é colocada em um meio básico, o potencial zeta tende a ficar mais negativo, já quando é adicionado ácido, em determinado momento a carga do meio é neutralizada, com excesso de ácido a carga tende a ficar positiva. O ponto de carga zero é chamado de ponto isoelétrico, no qual a superfície não apresenta carga líquida. Ao redor do potencial isoelétrico o sistema é instável (PATE; SAFIER, 2016).

O potencial zeta pode ser medido utilizando a técnica de eletroforese, que é um método eletrocinético, no qual há movimento relativo entre a superfície sólida carregada e a parte difusa da camada elétrica. Na eletroforese, as partículas carregadas se movimentam na fase contínua estática devido à aplicação de um campo elétrico. Ao ser submetida a um campo elétrico, a partícula migra em direção ao campo de carga oposta, e tende a vencer a resistência do fluido a seu movimento. Em determinado momento ocorre um equilíbrio entre a força atrativa e a resistência ao movimento e as partículas se movem com velocidade constante (MALVERN, 2017). A velocidade das partículas submetidas a um campo elétrico é chamada de mobilidade eletroforética, que é a variável medida pelo instrumento de medida do potencial zeta. A mobilidade eletroforética (μ) está associada ao potencial zeta através da seguinte relação:

$$\mu = \frac{\varepsilon z f(ka)}{1,5\eta} \quad \text{A1.6}$$

onde,

μ é a mobilidade eletroforética;

ε é a constante dielétrica;

z é o potencial zeta;

$f(ka)$ é a função de Henry;

η é a viscosidade do meio;

No início da técnica, a velocidade das partículas era determinada manualmente, mas com a evolução dos equipamentos é possível determinar a velocidade de maneira automatizada, com a combinação de um laser (Laser Doppler Eletroforese) e análise do espalhamento de luz pelas partículas.

A1.3 Microscopia eletrônica

A microscopia permite o estudo da morfologia de polímeros, numa escala engloba desde sua estrutura cristalina até os tamanhos e formas de nano e micropartículas. O principal parâmetro de performance de um microscópio é seu poder de resolução, definido como a capacidade do microscópio de individualizar detalhes na imagem. O poder de resolução é fornecido na prática pelo limite de resolução, que é a menor distância entre dois pontos que pode ser individualizada. O olho humano possui limite de resolução de aproximadamente 0,2 mm, já os microscópios ópticos têm resolução de 0,2 μ , e os microscópios eletrônicos podem chegar à resolução de 0,1 nm (MICHLER, 2008).

A resolução do microscópio óptico é limitada pelo comprimento de onda da luz visível, por conta dessa limitação, a microscopia eletrônica utiliza um feixe de elétrons para irradiar a amostra. Existem dois tipos de microscopia eletrônica, a de transmissão (MET) e a de varredura (MEV).

Na MET o feixe de elétrons é irradiado sobre um fino filme de amostra e é coletado abaixo da amostra. A imagem gerada é bidimensional, com resolução em torno de 0,3-0,5 nm. Já na MEV um feixe de elétrons varre a amostra e os elétrons secundários, mais sensíveis à superfície, são coletados acima da amostra. Os elétrons secundários são originados dos átomos da amostra, resultado de interação inelástica, emitidos por átomos próximos da superfície do material. A MEV permite estudar a superfície do material, com profundidade e tridimensionalidade, com resolução em torno de 1-2 nm para equipamentos de alta resolução. Como a microscopia eletrônica se vale de interações entre os elétrons do feixe e da amostra, para sua operação é necessário o vácuo para evitar choque dos elétrons da fonte com moléculas de gases no caminho entre o feixe e a amostra.

No caso de polímeros, a resolução obtida na prática é pior do que a esperada para um microscópio eletrônico, pois polímeros apresentam baixo contraste e sensibilidade a alta irradiação de elétrons (MICHLER, 2008). O contraste entre detalhes da estrutura do polímero

é baixo porque ele é constituído dos mesmos elementos que interagem fracamente com o feixe de elétrons (C, H e O) e isso dificulta a formação da imagem. Para melhoria do contraste é possível incorporar metais pesados seletivamente na estrutura, como fazer recobrimento com uma fina camada de ouro, platina ou paládio (10-30 nm).

Com relação à sensibilidade do polímero à irradiação, podem ocorrer efeitos indesejados no material como ionização, quebra de ligações, reticulação, perda de massa, alterações na cristalinidade, geração de calor e carregamento eletrostático da amostra (causando regiões muito brilhantes) (MICHLER, 2008). Esses efeitos indesejados ocorrem muito rapidamente, deteriorando a amostra, por conta disso, algumas recomendações para minimizar os efeitos da irradiação são focar o feixe em um ponto e coletar a imagem de outro ponto, colocar fitas de carbono ao lado da amostra para aumentar a condutividade elétrica e resfriar a amostra.

A1.4 Cromatografia gasosa

A cromatografia gasosa é uma técnica que permite separar e quantificar componentes em misturas, aplicável para substâncias com ponto de ebulição menor do que 400°C (FONSECA; DUBÉ; PENLIDIS, 2009). A técnica pode ser utilizada em reações de polimerização, pois permite quantificar monômeros não reagidos na mistura reacional, fornecendo dados de conversão individualizada de monômeros, e composição do copolímero. A cromatografia gasosa para análise de material polimérico requer algumas adaptações do equipamento, pois pode ocorrer contaminação da coluna e do sistema de injeção com resíduos não-voláteis. Uma alternativa simples nesse caso é a cromatografia gasosa chamada de *headspace* (espaço confinante).

Na técnica do espaço confinante, não é feita a injeção direta do látex na coluna. É injetada a fase vapor de uma amostra contendo uma mistura de material volátil (solvente, monômeros) e não volátil (polímero, iniciador, surfactante). Para isso, uma amostra de látex é colocada em um *vial* (porta amostra de vidro lacrado contendo um septo que permite a coleta da fase vapor através de uma seringa), este *vial* é aquecido em um forno por um tempo e temperatura controlados, de maneira que é injetada na coluna a mistura da fase vapor em equilíbrio com o sólido e o líquido presente na amostra. O equilíbrio do soluto *A* entre as fases é descrito abaixo (LUGLI et al., 2003):

$$A_{\text{fase polimérica}} \Leftrightarrow A_{\text{fase contínua}} \Leftrightarrow A_{\text{fase gasosa}} \quad \text{A1.7}$$

A migração dos componentes para a fase gasosa do *vial* não depende apenas da volatilidade da amostra, mas também de sua afinidade com a amostra original (PERKIN ELMER, 2013). Considerando o equilíbrio, o coeficiente de partição de cada espécie entre a amostra na fase líquida e na fase gasosa pode ser definido como:

$$K = \frac{C_L}{C_G} \quad \text{A1.8}$$

Para uma análise satisfatória da fase gasosa, é necessário que o valor de K para os analitos de interesse sejam baixos quando comparados com os componentes indesejados. A constante de partição é fortemente afetada pela matriz original, e pode ser ajustada variando alguns parâmetros operacionais do *headspace*, como temperatura, volume da amostra, tempo de equilíbrio para condicionamento. Outra alternativa para analitos que possuem altos valores de K é fazer o método de evaporação total da amostra, que requer um volume mínimo de amostra, que é aquecido a uma temperatura suficiente para volatilização completa da amostra (PERKIN ELMER, 2013).

O esquema simplificado abaixo (Figura A1.3) apresenta o cromatógrafo gasoso equipado com injeção do tipo *headspace*. Nesse esquema a amostra é condicionada dentro de um forno e somente a fase gasosa é injetada na coluna, por meio de uma seringa injetora que se desloca entre a coluna e o *vial* contendo a amostra. A amostra gasosa contendo os componentes voláteis segue para uma coluna capilar onde os componentes são separados de acordo com a afinidade com o material da coluna.

A coluna na cromatografia contém a fase estacionária imobilizada, já a amostra pertence à fase móvel e movimenta-se através da coluna com o auxílio de um gás de arraste, que é inerte. Cada componente tem uma determinada velocidade dentro da coluna, determinando um tempo de retenção na coluna, que é característico de cada componente. A fase estacionária pode ser um líquido ou sólido, sendo mais usualmente utilizada a fase líquida (CROUCH et al., 1992).

Figura A1.3: Esquema simplificado do cromatógrafo gasoso equipado com injeção do tipo *headspace*.

Fonte: adaptado de Mitsui Chemical Analysis & Consulting Service (2020)

Existem dois tipos de colunas, as colunas capilares e as recheadas, sendo mais utilizadas as colunas capilares, podendo variar de comprimento de 2-50 metros (CROUCH et al., 1992) e ficam enroladas em bobinas e posicionadas dentro de um forno com temperatura controlada. Após passagem pela coluna, os componentes vão para o detector de ionização de chama de ar/hidrogênio. Compostos orgânicos podem produzir íons quando são pirolisados em chama de ar/hidrogênio (CROUCH et al., 1992). A detecção desses íons produz uma corrente elétrica, sensível à massa da amostra.

A análise quantitativa dos dados de cromatografia envolve a relação de proporcionalidade entre a concentração de um componente em uma amostra e a área do pico correspondente. A curva de calibração pode ser feita utilizando padrões de calibração. Para melhorar a precisão do método quantitativo, pode-se adicionar um padrão interno, um componente que seja ausente na amostra, mas que apresente pico próximo ao do analito. Nesse caso a quantificação é feita utilizando a razão entre a área do pico do analito e a do padrão interno (CROUCH et al., 1992).

A1.5 Termogravimetria (TGA)

A degradação de materiais poliméricos pode ser classificada em três tipos (NGUYEN, 2005), a degradação física, físico-química e química. A degradação física está associada ao envelhecimento do material conforme seu uso. Durante o processamento do material polimérico as cadeias são orientadas criando tensões internas que mantêm o material na conformação desejada. No entanto, com o tempo as cadeias relaxam da conformação fora do equilíbrio para um estado de menor energia, podendo alterar propriedades como orientação, volume livre, tensões internas e cristalinidade. Esse processo é conhecido como envelhecimento.

A degradação físico-química envolve difusão de moléculas da estrutura do polímero para o ambiente, ou o inverso, resultando em mudanças nas propriedades do material. Aditivos e plastificantes são exemplos de moléculas pequenas que podem escapar da cadeia polimérica, já água e outros solventes são moléculas que podem ser absorvidas.

Por fim a degradação química trata de um processo irreversível de degradação e precisa ser iniciada por alguma espécie. Alguns exemplos de agentes de degradação são os agentes oxidantes (oxidação), poluentes reativos, enzimas (biodegradação), fótons (fotodegradação), forças mecânicas e por fim o calor (degradação térmica). A termogravimetria (TGA) é uma técnica muito utilizada para o estudo da degradação térmica de polímeros.

A análise termogravimétrica é a técnica na qual uma determinada massa de uma substância é submetida a uma programação de temperatura em atmosfera controlada, permitindo analisar quantitativamente variações na massa da amostra causadas pelo calor. As variações de massa podem ser causadas por desidratação, decomposição, reação química ou oxidação do material. No caso de polímeros, as variações de massa ocorrem especialmente por quebra das ligações químicas em temperaturas elevadas, liberando produtos voláteis (umidade, solvente residual, aditivos), mas também pode ocorrer polimerização das cadeias contendo duplas ligações pendentes (SANDLER et al., 1998a).

Para a análise de TGA é necessário uma termobalança, que é um equipamento que permite medir a massa de uma amostra em função da temperatura e tempo (PRIME et al., 2009). Nesta análise, a amostra é colocada dentro de um porta amostra, chamado de cadinho, o cadinho fica apoiado em uma haste de suporte conectada a uma balança (termobalança), que mede a massa da amostra ao longo do tempo e da programação de

temperatura. A amostra fica dentro de um forno fechado, que permite controle da temperatura. A temperatura é medida através de termopares posicionados embaixo da amostra. Um gás de purga é passado durante a corrida para controle da atmosfera da degradação. A escolha do gás depende do interesse e aplicação, atmosferas oxidantes, redutoras e inertes podem ser utilizadas.

A Figura A1.4 mostra o esquema simplificado de um equipamento de análise de TGA. Pode-se observar na Figura A1.4 que existem uma haste conectada à balança, e na parte superior da haste são posicionados os termopares e a amostra propriamente dita. Existem duas hastes, uma haste para a amostra de referência, e outra haste para a amostra a ser analisada. A amostra de referência usualmente consiste em um cadinho vazio. A referência serve como um contrapeso para aumentar a sensibilidade da termobalança (SAADATKHAH et al., 2020). A referência não serve para compensar os efeitos de flutuação na amostra.

Numa balança analítica comum, uma fonte de erro na pesagem é quando se pesa um material cuja temperatura é diferente da de seus arredores, causando correntes de convecção, gerando uma massa aparente diferente da massa verdadeira. No caso do TGA, além desse efeito também há a possibilidade de flutuação dos cadinhos com a passagem do gás de purga, a alteração da densidade dos gases com a temperatura, que alteram a massa da amostra. Esses efeitos são compensados através de uma corrida realizada um cadinho vazio como amostra.

Figura A1.4: Esquema simplificado do equipamento de análise termogravimétrica (TGA).

Fonte: adaptado de Saadatkhaah et al. (2020)

De acordo com o levantamento de dados de Saadatkah et al. (2020), a maior parte dos trabalhos que aplicam a análise de TGA foi voltada para materiais poliméricos para estudar sua estabilidade térmica. Os principais mecanismos de degradação de um polímero são cisão aleatória (liberando partes da molécula do polímero), descompactação dos monômeros (liberando as moléculas dos monômeros) e eliminação de grupos laterais (ligações mais fracas na cadeia) (NGUYEN, 2005). Algumas regras semi-empíricas podem ser utilizadas para prever o comportamento da degradação térmica dos polímeros (NGUYEN, 2005), como por exemplo, quanto mais grupos pendentes presentes na cadeia, mais rápida a decomposição; a resistência térmica aumenta com o número de ligações covalentes na cadeia, por isso os polímeros reticulados precisam da quebra de duas ou mais ligações covalentes, sendo mais resistentes ao calor; polímeros com múltiplas ligações e anéis aromáticos são mais resistentes ao calor.

A1.6 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial é a técnica na qual a diferença de fluxo de calor entre uma substância e um material de referência é medido em função da temperatura, quando sujeitas a uma programação de temperatura controlada (MENCZEL et al., 2009). O calor medido pelo DSC é o calor necessário para manter a amostra e a referência na mesma temperatura durante a programação. As mudanças de energia podem ocorrer quando o material é aquecido, resfriado, ou mantido em condição isotérmica. A temperatura na qual ocorrem as mudanças exotérmicas ou endotérmicas permite determinar temperatura de transição vítrea em polímeros, temperatura de cristalização, fusão e degradação. A técnica também permite estudo de cinéticas de reação, desidratação e oxidação (SANDLER et al., 1998b).

Existem dois tipos de instrumento de DSC, o de fluxo de calor e o de compensação de potência. A principal diferença entre eles está na montagem, onde o de fluxo de calor possui apenas um aquecedor para a amostra e referência, já o de potência possui um aquecedor individual para cada amostra. O DSC apresentado abaixo é o de fluxo de calor, que foi o utilizado nas análises apresentadas. Neste tipo de DSC, a temperatura é a única variável medida de fato, o esquema do equipamento é apresentado na Figura A1.5.

No esquema é apresentado o conjunto simplificado do DSC, que consistem em um aquecedor que fornece energia a um bloco de aquecimento (temperatura T_b), que por sua vez fornece energia para a referência (1) e amostra (2). As amostras são colocadas em cadinhos e a temperatura da referência (T_1) e da amostra (T_2) são medidas por sensores que ficam posicionados abaixo da amostra. A referência pode ser um material inerte termicamente na faixa de estudo ou mesmo um cadinho vazio. O valor de $\Delta T = T_2 - T_1$ é medido ao longo do tempo (e da programação de temperatura). A amostra e a referência seguem a programação de temperatura e conforme ocorrem transições na amostra, o valor de ΔT aumenta, e assim que a transição termina, ΔT retorna ao seu valor de base. Por exemplo, quando a amostra passa pela fusão, a temperatura da amostra permanece constante, enquanto a da referência aumenta. Assim que a fusão termina, o calor do bloco vai para a amostra que rapidamente resume o equilíbrio de temperatura com a referência (SHIMADZU, 2012).

Figura A1.5: Esquema simplificado do equipamento de calorimetria exploratória diferencial (DSC) por fluxo de calor.

Fonte: adaptado de Menczel et al. (2009)

Os cadinhos devem estar limpos e ser de material apropriado para a análise, geralmente são fechados, mas também podem ser abertos, dependendo do estudo. Durante a análise a atmosfera é controlada, sendo geralmente utilizado um gás inerte, como nitrogênio, hélio ou argônio. O equipamento deve ser calibrado com o mesmo gás de purga utilizado na análise. O gás de purga serve para prevenir a condensação de umidade na célula em temperaturas

abaixo da temperatura ambiente, para remover contaminantes liberados por certas amostras em altas temperaturas, para garantir reprodutibilidade da atmosfera e prevenir a deposição de produtos de degradação dentro do instrumento (MENCZEL et al., 2009).

A equação do fluxo de calor para a amostra (e para a referência) pode ser escrita como:

$$\frac{dQ}{dT} = K(T_b - T) \quad \text{A1.9}$$

onde,

K é a condutividade térmica entre a amostra e o bloco;

T_b é a temperatura do bloco;

T é a temperatura da amostra;

A temperatura programada do bloco segue a equação:

$$T_b = T_0 + qt \quad \text{A1.10}$$

onde,

T_0 é a temperatura inicial;

q é a taxa de aquecimento programada;

t é o tempo;

O calor absorvido por um material com calor específico constante c_p é:

$$Q = mc_p(T - T_0) \quad \text{A1.11}$$

onde,

m é a massa da amostra;

T_0 é a temperatura de referência;

Combinando as equações, tem-se:

$$\Delta T = \frac{qmc_p}{K} \quad \text{A1.12}$$

Por outro lado, a entalpia de uma transição é dada por:

$$\Delta H = \int_{T_i}^{T_f} mc_p dT = \int_{T_i}^{T_f} \frac{K\Delta T}{q} dT \quad \text{A1.13}$$

No DSC são registradas as diferenças de temperatura ΔT em função da temperatura da amostra. A área dessa curva pode ser utilizada para determinar a entalpia da transição, pois existe uma proporcionalidade entre a entalpia e a área desta curva. Para tanto, é necessária uma calibração externa da relação área-entalpia, que é feita com um material que tenha uma mudança de entalpia bem definida, como por exemplo o Índio, que possui temperatura e entalpia de fusão bem conhecidos na literatura.

As curvas de DSC permitem obter dados importantes de polímeros, como temperatura de transição vítrea e temperatura de fusão, além disso permite investigar reações de cura (reticulação das cadeias). Polímeros são materiais que possuem regiões amorfas e regiões cristalinas, sendo considerado um material semi-cristalino. Nas regiões cristalinas as moléculas se arranjam tridimensionalmente numa estrutura altamente ordenada, já nas regiões amorfas, as cadeias poliméricas se encontram numa configuração de um emaranhado aleatório de moléculas. As regiões amorfas podem ser formadas pela falta de regularidade das unidades de repetição da cadeia polimérica, presença de ramificações, polidispersidade das massas molares, entre outras (ASUA, 2007; MENCZEL et al., 2009). A cristalinidade de um polímero afeta propriedades como resistência ao impacto, permeabilidade, e propriedades ópticas, como claridade (ASUA, 2007).

As regiões cristalinas são caracterizadas por apresentar temperatura de fusão (T_m), já as regiões amorfas têm como característica a temperatura de transição vítrea (T_g). A temperatura de transição vítrea está associada à mobilidade das cadeias na fase amorfa, em temperaturas abaixo da T_g , o polímero possui características de um material rígido, semelhante ao vidro; já acima da T_g o polímero se apresenta como um material borrachoso. A técnica de DSC permite determinar a temperatura de transição vítrea dos polímeros, pois ao mudar do estado vítreo para o borrachoso, ocorre também uma mudança na capacidade térmica do material. De maneira geral, ocorre um aumento da capacidade térmica acima de T_g , que pode ser detectada como uma mudança na linha base do gráfico de DSC.

Além da transição vítrea, os polímeros semi-cristalinos também podem apresentar uma temperatura de cristalização, na qual as cadeias amorfas se arranjam de maneira ordenada, liberando energia. No DSC o ponto de cristalização é detectado como um pico exotérmico que ocorre após a transição vítrea.

A temperatura e a entalpia de fusão também podem ser determinadas utilizando a técnica de DSC. Neste caso, como a fusão é um processo endotérmico, sendo observada como um pico endotérmico na curva de fluxo de calor por temperatura. No caso dos polímeros, a energia é absorvida para fusão apenas dos domínios cristalinos do material. A temperatura de fusão está presente em polímeros termoplásticos, os quais são polímeros lineares e ramificados que fundem sob aquecimento. Já polímeros reticulados, que apresentam ligações cruzadas entre as moléculas e alta massa molar, não possuem ponto de fusão, e são classificados como termorrígidos. Os termorrígidos apresentam alta estabilidade térmica, possuindo altas temperatura de decomposição.

A técnica de DSC é muito interessante para determinação de propriedades térmicas dos polímeros, permite explorar o comportamento em ampla faixa de temperatura, utilizando pouca amostra, permitindo análise do material seja em forma de pó, filme, fibra, líquido, e pode ser combinada com a técnica de TGA para interpretação das variações de massa e energia combinadas. Por outro lado, a técnica de DSC é muito sensível às condições de análise, como gás de purga, vazão do gás de purga, taxa de aquecimento, estado da amostra (pó, filme, fibra, etc), e depende muito do operador.

A1.7 Espectroscopia por refletância difusa

A refletância difusa é um fenômeno óptico que ocorre quando a luz interage com uma amostra. Ao incidir numa amostra, a luz pode ser transmitida, absorvida, espalhada e refletida. Neste último caso, a reflexão pode ser especular (ângulo de reflexão idêntico ao ângulo de incidência) ou difusa (luz incidente é refletida em várias direções), conforme o esquema mostrado na Figura A1.6.

Figura A1.6: Reflexão especular, reflexão difusão e reflexão total da luz incidindo sobre uma superfície.

No caso de amostras na forma de pó, parte da luz penetra entre os grãos do material e interage com a amostra, sendo absorvida, e após isso, parte da luz é refletida de volta para a superfície da amostra e coletada pelo detector (SHIMADZU, 2021). Por isso, a luz refletida difusamente contém informações sobre a composição da amostra. Desta forma, a refletância difusa pode ser utilizada para obter informação da presença de grupos químicos na amostra, através da determinação do espectro por refletância difusa. A técnica pode ser utilizada na faixa do UV-Vis-NIR e infravermelho médio, nesse último caso é chamada de DRIFT (espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier por refletância difusa).

A técnica é muito interessante para estudo de materiais na forma de pó, e pode ser realizada sem necessidade de preparo da amostra (diluição). Além disso, a técnica de refletância difusa é mais sensível às espécies na superfície da amostra quando comparada a técnicas mais tradicionais, como a transmissão (NGUYEN; JANIK; RAUPACH, 1991).

Referências

ASUA, J. M. Introduction to Polymerization Processes. In: ASUA, J. M. **Polymer Reaction Engineering**. [S.l.]: Blackwell Publishing Ltd, 2007. Cap. 1, p. 1-28.

CROUCH, S.; HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; WEST, D. M. Cromatografia Gasosa. In: _____ **Fundamentos da Química Analítica**. 8ª. ed. Nova Iorque: Thomson, 1992. Cap. 31, p. 8990923.

FONSECA, G. E.; DUBÉ, M. A.; PENLIDIS, A. A Critical Overview of Sensors for Monitoring Polymerizations. **Macromol. React. Eng.**, v. 3, n. 7, p. 327–373, 2009.

HASSAN, P. A.; RANA, S.; VERMA, G. Making sense of Brownian motion: colloid characterization by dynamic light scattering. **Langmuir**, v. 31, n. 1, p. 3-12, 2015.

LUGLI, M.; BECCHI, D.; RESTA, L.; SAIJA, L. M. Full-evaporation head-space gas chromatographic technique for the determination of residual monomers and volatile organic compounds in polymer dispersions. **International Journal of Polymer Analysis and Characterization**, v. 8, n. 5, p. 359-368, 2003.

MALVERN. **Zeta potential - An introduction in 30 minutes**. [S.l.]. 2017.

MENCZEL, J. D.; JUDOVITS, L.; PRIME, R. B.; BAIR, H. E.; READING, M.; SWIER, S. Differential scanning calorimetry (DSC). In: MENCZEL, J. D.; PRIME, R. B. **Thermal analysis of polymers: Fundamentals and applications**. Nova Jersey: John Wiley & Sons, 2009. Cap. 2, p. 7-239.

MICHLER, G. H. **Electron microscopy of polymers**. Halle: Springer Science & Business Media, 2008.

MITSUI CHEMICAL ANALYSIS & CONSULTING SERVICE, I. Analysis of Volatile Organic Compounds (VOC), 2020. Disponível em: <<https://www.mcanac.co.jp/en/service/detail/7006.html?c1n=by+Chemical+Structure&c1s=structure&c2n=Polymers&c2s=01>>. Acesso em: 24 Novembro 2020.

NGUYEN, T. Q. Polymer Degradation and Stabilization. In: MEYER, T.; KEURENTJES, J. **Handbook of Polymer Reaction Engineering**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005. Cap. 15, p. 757-831.

NGUYEN, T. T.; JANIK, L. J.; RAUPACH, M. Diffuse reflectance infrared Fourier transform (DRIFT) spectroscopy in soil studies. **Soil Research**, v. 29, n. 1, p. 49-67, 1991.

PATE, K.; SAFIER, P. Chemical metrology methods for CMP quality. In: BABU, S. **Advances in Chemical Mechanical Planarization (CMP)**. [S.l.]: Woodhead Publishing, 2016. p. 299-325.

PERKINELMER. An Introduction to Headspace Sampling in Gas Chromatography, 2013. Disponível em: <https://www.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/GDE_Intro_to_Headspace.pdf>. Acesso em: 24 nov. 2020.

PRIME, R. B.; BAIR, H. E.; VYAZOVKIN, S.; GALLAGHER, P. K.; RIGA, A. Thermogravimetric analysis (TGA). In: MENCZEL, J. D.; PRIME, R. B. **Thermal analysis of polymers: Fundamentals and applications**. Nova Jersey: John Wiley & Sons, 2009. Cap. 3, p. 241-317.

SAADATKHAH, N.; CARILLO GARCIA, A.; ACKERMANN, S.; LECLERC, P.; LATIFI, M.; SAMIH, S.; ... CHAOUKI, J. Experimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis - TGA. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 98, n. 1, p. 34-43, 2020.

SANDLER, S. R.; KARO, W.; BONESTEEL, J.; PEARCE, E. M. Thermogravimetric analysis. In: _____ **Polymer synthesis and characterization: A laboratory manual**. São Diego: Elsevier, 1998a. Cap. 15, p. 108-119.

SANDLER, S. R.; KARO, W.; BONESTEEL, J.; PEARCE, E. M. Differential Scanning Calorimetry. In: _____ **Polymer synthesis and characterization: A laboratory manual**. São Diego: Elsevier, 1998b. Cap. 16, p. 120-130.

SHIMADZU. **Instruction Manual Diferential Scaning Calorimeter DSC-60**. [S.l.]: [s.n.], 2012.

SHIMADZU. Principle of the Diffuse Reflection Method, 2021. Disponível em: <<https://www.ssi.shimadzu.com/products/ftir-spectrophotometers/ftir-fundamentals/abcs-diffuse-reflectance-method.html>>. Acesso em: 25 Março 2021.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. Particle Size Determination. In: SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Principles of Instrumental Analysis**. 6ª. ed. Belmont, CA: Thomson Brooks/Cole, 2006. Cap. 34, p. 950-965.

A2 APÊNDICE

Neste Apêndice são apresentadas as equações referentes ao equilíbrio de fases usado no modelo do processo de polimerização apresentado no Capítulo 4, os valores das constantes cinéticas e demais parâmetros daquele modelo, e uma análise de sensibilidade das respostas do modelo às variações nos valores de alguns destes parâmetros.

A2.1 Equilíbrio termodinâmico

As equações do equilíbrio termodinâmico são escritas para os componentes que estão presentes tanto na fase contínua, c , quanto na polimérica, p . Admitiu-se que na fase contínua estão presentes os monômeros e o solvente e na fase polimérica os monômeros, o solvente e o polímero.

Assim, as relações de equilíbrio foram escritas para os monômeros e para o solvente, genericamente chamados de componentes i . No equilíbrio, a variação da energia livre parcial molar do componente i devido à mistura deve ser a mesma em todas as fases.

$$\left(\frac{\Delta\bar{G}}{RT}\right)_i^c = \left(\frac{\Delta\bar{G}}{RT}\right)_i^p \quad \text{A2.1}$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\Delta\bar{G}}{RT}\right)_i^f = \ln \phi_i^f + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n (1 - m_{ij}) \phi_j^f + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \chi_{ij} (\phi_j^f)^2 \\ + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{n-1} \sum_{\substack{k=j+1 \\ k \neq i}}^n \phi_j^f \phi_k^f (\chi_{ij} + \chi_{ik} - \chi_{jk} m_{ij}) + \frac{2\gamma\bar{V}_l}{rRT} \end{aligned} \quad \text{A2.2}$$

$$\chi_{ji} = \chi_{ij} m_{ji} = \chi_{ij} m_{ij}^{-1} \quad \text{A2.3}$$

$$m_{ij} = \frac{\bar{V}_l}{\bar{V}_j} \quad \text{A2.4}$$

$$\chi_{ij} = \frac{\bar{V}_l A_{ij}}{RT} \quad \text{A2.5}$$

$$A_{ij} = (\delta_{dj} - \delta_{di})^2 + 0,25(\delta_{pj} - \delta_{pi})^2 + 0,25(\delta_{hj} - \delta_{hi})^2 \quad \text{A2.6}$$

onde,

$\left(\frac{\Delta\bar{G}}{RT}\right)_i^f$ é a variação da energia livre parcial molar do componente i devido à mistura na fase f ;

ϕ_i^f é a fração volumétrica do componente i na fase f ;

m_{ij} é a razão entre o número de segmentos dos componentes i e j , dado como a razão entre os volumes parciais molares;

χ_{ij} é o parâmetro de interação por molécula do componente i com j ;

γ é a tensão interfacial (N.m^{-1});

$\bar{V}_i$ é o volume parcial molar do componente i ($\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$);

r é o raio das partículas na fase dispersa (m);

δ_i é o parâmetro de solubilidade do componente i ($\text{Pa}^{1/2}$);

Na A2.2 os dois primeiros termos do lado direito estão relacionados à entropia de mistura entre os componentes; o terceiro e quarto termos, relacionados com entalpia de mistura devido a interação entre os segmentos das cadeias dos componentes; e o último termo associado à tensão interfacial decorrente da presença de partículas, para a fase contínua $r = \infty$.

Para determinar a partição dos componentes entre as fases, as equações de equilíbrio precisam ser resolvidas simultaneamente com balanços materiais dos componentes entre as fases (A2.7 - A2.12).

$$\phi_{M_1}^p + \phi_{M_2}^p + \phi_S^p + \phi_{pol}^p = 1 \quad \text{A2.7}$$

$$\phi_{M_1}^c + \phi_{M_2}^c + \phi_S^c = 1 \quad \text{A2.8}$$

$$\phi_{M_1}^p V_p + \phi_{M_1}^c V_c = V_{M_1} \quad \text{A2.9}$$

$$\phi_{M_2}^p V_p + \phi_{M_2}^c V_c = V_{M_2} \quad \text{A2.10}$$

$$\phi_S^p V_p + \phi_S^c V_c = V_S \quad \text{A2.11}$$

$$\phi_{pol}^p V_p = V_{pol} \quad \text{A2.12}$$

onde,

V_{M_j} é o volume total de monômero M_j no reator (m^3);

V_S é o volume total de solvente no reator (m^3);

V_{pol} é o volume total de polímero no reator (m^3);

A2.2 Constantes cinéticas e demais parâmetros

As constantes cinéticas e demais parâmetros do modelo foram encontrados na literatura e são apresentados na Tabela A2.1.

Tabela A2.1: Constantes cinéticas e parâmetros do modelo. (continua)

Parâmetro	Valor	Unidade	Fonte
Parâmetros efeito gel			
B	$2,57 - 5,05 * T/1000$	-	Friis e Hamielec (1976)
C	$9,56 - 1,76 * T/100$	-	Friis e Hamielec (1976)
D	$-3,03 + 7,85 * T/1000$	-	Friis e Hamielec (1976)
Parâmetros de equilíbrio			
δ_{dM_1}	$1,86 \times 10^4$	$(J.m^{-3})^{1/2}$	Hansen (2007)
δ_{dM_2}	$2,02 \times 10^4$	$(J.m^{-3})^{1/2}$	Hansen (2007)
δ_{dS}	$1,53 \times 10^4$	$(J.m^{-3})^{1/2}$	Hansen (2007)
δ_{dpol}	$2,13 \times 10^4$	$(J.m^{-3})^{1/2}$	Hansen (2007)
δ_{pM_1}	$1,00 \times 10^3$	$(J.m^{-3})^{1/2}$	Hansen (2007)
δ_{pM_2}	$1,81 \times 10^4$	$(J.m^{-3})^{1/2}$	Hansen (2007)
δ_{pS}	$3,10 \times 10^3$	$(J.m^{-3})^{1/2}$	Hansen (2007)
δ_{ppol}	$5,80 \times 10^3$	$(J.m^{-3})^{1/2}$	Hansen (2007)
δ_{hM_1}	$4,10 \times 10^{3v}$	$(J.m^{-3})^{1/2}$	Hansen (2007)
δ_{hM_2}	$1,26 \times 10^4$	$(J.m^{-3})^{1/2}$	Hansen (2007)
δ_{hS}	$7,00 \times 10^3$	$(J.m^{-3})^{1/2}$	Hansen (2007)
δ_{hpol}	$4,30 \times 10^3$	$(J.m^{-3})^{1/2}$	Hansen (2007)
v_{mM_1}	$1,21 \times 10^{-4}$	$m^3.mol^{-1}$	Poling, Prausnitz e O'Connell (2001)
v_{mM_2}	$6,66 \times 10^{-5}$	$m^3.mol^{-1}$	Poling, Prausnitz e O'Connell (2001)
v_{mS}	$1,55 \times 10^{-4}$	$m^3.mol^{-1}$	Poling, Prausnitz e O'Connell (2001)
σ	0,001	$N.m^{-1}$	Saenz e Asua (1999)

Tabela A2.1: Constantes cinéticas e parâmetros do modelo. (continua)

Parâmetro	Valor	Unidade	Fonte
Parâmetros modelo terminal (Mayo-Lewis)			
r_1	0,025	-	Brandrup et al. (1989)
r_2	0	-	Brandrup et al. (1989)
Parâmetros cinéticos			
f_c	0,6	-	Saenz e Asua (1999)
f_p	0	-	Saenz e Asua (1999)
j_{crit}	1000	-	Saenz e Asua (1999)
k_0	$6,20 \times 10^{13}$	$\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Saenz e Asua (1999)
k_{ap}	$k_0 \cdot d$	$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Saenz e Asua (1999)
k_{apr}	0	$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Saenz e Asua (1999)
k_{c1}	$1,00 \times 10^{12}$	$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Saenz e Asua (1999)
k_{c2}	$1,00 \times 10^{12}$	$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Saenz e Asua (1999)
k_{fM_1S}	0	$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	
k_{fM_2S}	0	$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	
$k_{fM_1M_1}$	0	$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	
$k_{fM_1M_2}$	0	$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	
$k_{fM_2M_1}$	0	$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	
$k_{fM_2M_2}$	0	$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	
k_I	$1,90 \times 10^{-4}$	s^{-1}	Saenz e Asua (1999)
k_{IB}	0	-	Saenz e Asua (1999)
k_{p11}	$10 \times 10^{7,630} * \exp(-32,51 \times 10^3 / R/T) / 1000$	$\text{m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Brandrup et al. (1989)
k_{p12}	$k_{pM_1M_1} / r_1$	$\text{m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	
k_{p21}	10,9	$\text{m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Ebdon, Towns e Dodgson (1986)
$k_{tM_1M_1}$	$1,00 \times 10^3$	$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Ebdon, Towns e Dodgson (1986)
$k_{tM_1M_2}$	$2,00 \times 10^5$	$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Ebdon, Towns e Dodgson (1986)

Tabela A2.1: Constantes cinéticas e parâmetros do modelo. (continua)

Parâmetro	Valor	Unidade	Fonte
$k_{tM_2M_1}$	$k_{tM_1M_2}$	$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Ebdon, Towns e Dodgson (1986)
$k_{tM_2M_2}$	$0,50 \times 10^4$	$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Ebdon, Towns e Dodgson (1986)
Monômero, solvente e polímero			
MM_{M_1}	104,15	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	Brandrup et al. (1989)
MM_{M_2}	98,06	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	Brandrup et al. (1989)
MM_S	130,18	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	Brandrup et al. (1989)
MM_I	164,21	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	Brandrup et al. (1989)
ρ_{M_1}	$9,06 \times 10^5$	$\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	Poling, Prausnitz e O'Connell (2001)
ρ_{M_2}	$1,47 \times 10^6$	$\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	Poling, Prausnitz e O'Connell (2001)
ρ_{pol}	$1,10 \times 10^6$	$\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	Brandrup et al. (1989)
ρ_S	$8,76 \times 10^5$	$\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	Poling, Prausnitz e O'Connell (2001)
N_A	$6,02 \times 10^{23}$	mol^{-1}	
R	8,314	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	

A2.3 Análises de Sensibilidade

As análises de sensibilidade de k_0 , J_{crit} , α , kc_1 e kc_2 são apresentadas nas Figura A2.1 a Figura A2.4.

Figura A2.1: Análise de sensibilidade de k_0 na conversão mássica X_w , diâmetro da partícula d (nm), número médio de radicais por partícula $\bar{n}$, e no número de partículas N_p (#).

Figura A2.2: Análise de sensibilidade de J_{crit} na conversão mássica X_w , diâmetro da partícula d (nm), número médio de radicais por partícula $\bar{n}$, e no número de partículas N_p (#).

Figura A2.3: Análise de sensibilidade de αg_0 na conversão mássica X_w , diâmetro da partícula d (nm), número médio de radicais por partícula $\bar{n}$, e no número de partículas N_p (#).

Figura A2.4: Análise de sensibilidade de $kc1$ e $kc2$ na conversão mássica X_w , diâmetro da partícula d (nm), número médio de radicais por partícula $\bar{n}$, e no número de partículas N_p (#).