

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

Claudia Angela Capeletto

**MODELO MATEMÁTICO PARA PREDIÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DE
MASSA MOLAR EM SISTEMAS DE POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO
COM INICIADOR ORGANOSSOLÚVEL**

Florianópolis

2015

Claudia Angela Capeletto

**MODELO MATEMÁTICO PARA PREDIÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DE
MASSA MOLAR EM SISTEMAS DE POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO
COM INICIADOR ORGANOSSOLÚVEL**

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

Orientador: Prof. Dr. Pedro Henrique Hermes de Araújo

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Claudia Sayer

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Cristiane da Costa Bresolin

Florianópolis

2015

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

Capeletto, Claudia Angela

Modelo Matemático para Predição da Distribuição de Massa Molar em Sistemas de Polimerização em Miniemulsão com Iniciador Organossolúvel / Claudia Angela Capeletto ; orientador, Pedro Henrique Hermes de Araújo ; coorientadora, Claudia Sayer, coorientadora, Cristiane da Costa Bresolin. - Florianópolis, SC, 2015.
147 p.

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

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Modelagem Matemática. 3. Polimerização em Miniemulsão. 4. Distribuição de Massa Molar. 5. Iniciador Organossolúvel. I. Araújo, Pedro Henrique Hermes de. II. Sayer, Claudia. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

**Modelo Matemático para Predição da Distribuição de Massa Molar
em Sistemas de Polimerização em Miniemulsão
com Iniciador Organossolúvel**

por

Claudia Angela Capeletto

Tese de Doutorado submetida como requisito para obtenção do título de **Doutor em Engenharia Química**, área de concentração em Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos, aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof. Dr. Pedro Henrique Hermes de Araújo
Orientador

Prof^a. Dr^a. Claudia Sayer
Coorientadora

Prof^a. Dr^a. Cristiane da Costa Bresolin
Coorientadora

Prof^a. Dr^a. Cíntia Soares
Coordenadora

Banca Examinadora:

Prof^a. Dr^a. Cíntia Soares

Prof^a. Dr^a. Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza

Prof. Dr. Marcelo Lanza

Prof^a. Dr^a. Liliane Maria Ferrareso Lona

Prof. Dr. Marcelo Kaminski Lenzi

Florianópolis, 02 de outubro de 2015.

To Éliton...

“And as always, thanks for ~~watching~~ helping!”

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Cláudio e Izelde, e aos meus irmãos, Marcelo e Tiago, pelo amor, apoio e “paciência” oferecidos desde... sempre!

Ao Éliton Fontana, pelo apoio, carinho e dedicação de todos os dias.

Aos meus orientadores, Prof. Pedro H. H. de Araújo, Profa. Cláudia Sayer e Profa. Cristiane da Costa Bresolin, pela orientação e apoio ao longo do desenvolvimento deste trabalho, e pela amizade.

Ao Prof. Ricardo A. F. Machado, pela ajuda com os computadores.

À Cristiane da Costa Bresolin e ao Cristian de Oliveira Romera, pela parceria com o GPC.

Aos colegas e amigos do Laboratório de Controle e Processos Poliméricos – LCP (antigo Laboratório de Controle de Processos), pelo apoio e amizade nestes últimos 6 anos, especialmente ao pessoal da Miniemulsão.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PósENQ) da UFSC, pela oportunidade concedida, e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro.

Enfim, a todos que contribuíram de alguma forma nesta caminhada... em especial, a todos os professores.

A new, a vast, and a powerful language is developed for the future use of analysis, in which to wield its truths so that these may become of more speedy and accurate practical application for the purposes of mankind than the means hitherto in our possession have rendered possible.

Thus not only the mental and the material, but the theoretical and the practical in the mathematical world, are brought into more intimate and effective connection with each other.

Ada Lovelace, 1843.

RESUMO

A técnica de polimerização em miniemulsão tem se destacado muito nas últimas décadas diante das inúmeras possibilidades de aplicação da mesma, especialmente em virtude do mecanismo de nucleação das gotas. Mesmo assim, muitos aspectos desta técnica ainda não estão bem esclarecidos. Neste trabalho é apresentado o desenvolvimento de um modelo matemático para o estudo da cinética de reação e da distribuição de massa molar em sistemas de polimerização em miniemulsão com iniciadores organossolúveis. O modelo matemático proposto permite a obtenção de distribuições completas de massa molar com cadeias de até 100.000 mers em tempos computacionais próximos de 12 min, abrangendo todo o espectro do regime cinético observado nos sistemas de polimerização em miniemulsão. O modelo foi validado a partir de dados experimentais para representar a polimerização dos monômeros metacrilato de metila e estireno na presença de pequenas e grandes quantidades de coestabilizadores saturados e/ou insaturados. Na sequência, utilizou-se o modelo para o estudo do efeito de variáveis como diâmetro de partícula, temperatura e concentrações de iniciador e coestabilizador na cinética de reação e na massa molar do polímero. As simulações mostraram que o aumento da temperatura e da concentração de iniciador levam ao aumento da velocidade de reação e à obtenção de massas molares menores. Porém, para as polimerizações do estireno, o aumento da velocidade de reação mediante o aumento da quantidade de iniciador somente ocorreu a partir do início do efeito gel, devido ao forte efeito da compartimentalização de radicais. A avaliação da influência do tamanho das partículas sobre o regime cinético das polimerizações em miniemulsão para nanoesferas mostrou que tanto a velocidade de reação quanto a massa molar diminuem com o aumento do diâmetro das partículas, até o diâmetro limite a partir do qual não há mais variação na velocidade de reação e na massa molar com o aumento do diâmetro e a polimerização passa a se comportar como *bulk*. O modelo matemático foi capaz de mostrar que o diâmetro limite para a massa molar pode ser maior que o obtido para a conversão, indicando que a distribuição da massa molar é mais sensível à compartimentalização de radicais. Para nanocápsulas de poli(metacrilato de metila), o efeito gel inicia logo no começo da reação devido à diminuição no volume livre do meio orgânico, diminuindo o diâmetro limite em relação às nanoesferas; já para as nanocápsulas de poliestireno, o fraco efeito gel e o efeito plastificante provocado pelo coestabilizador retardam o início da segregação de fases, aumentando o diâmetro limite. Na polimerização em miniemulsão do metacrilato de metila na presença de ácido oleico, considerou-se a

ocorrência de reações de adição direta e de transferência de cadeia para moléculas de ácido oleico, resultando em radicais pouco reativos. Os resultados mostraram que a presença do ácido graxo insaturado leva à diminuição da velocidade de reação e da massa molar em relação a sistemas com hexadecano, em decorrência da formação dos radicais pouco reativos. Além disso, esta diminuição é intensificada com o aumento da relação ácido oleico/monômero.

Palavras-chave: Polimerização em miniemulsão. Iniciador organossolúvel. Modelagem matemática. Distribuição de massa molar.

ABSTRACT

Miniemulsion polymerization technique has been highlighted over the last decades on the several possibilities of applications, mainly due to the nucleation mechanism of the droplets, which eliminates the requirement for mass transfer between phases. Though many aspects of this technique are still poorly understood. This work presents the development of a mathematical model for the study of reaction kinetics and molar mass distribution in miniemulsion polymerization systems using oil-soluble initiators. The proposed mathematical model allows to obtain a complete molar mass distribution with chains size of up to 100,000 mers in computational time near 12 min while covers the entire range of the kinetic regime observed in miniemulsion polymerization systems. The model was validated using experimental data to represent the polymerization of monomers methyl methacrylate and styrene in the presence of small and large amounts of saturated and/or unsaturated costabilizers. Then the model was used to study the effects of variables such as particle diameter, temperature, initiator and coestabilizer concentrations on kinetics and molar mass. Simulations showed that the increase of temperature and initiator concentration increased reaction rate and decreased molar mass. However, the reaction rate of styrene polymerization only began to increase due to the increasing on initiator amount when gel effect starts, since the strong effect of radicals compartmentalization keeps the average number of radicals per particle the same until this point. Evaluation of particle size effects on the kinetic regime of miniemulsion polymerization to nanospheres showed that both the reaction rate and the molar mass decrease with the increasing of particle diameter, up to the limiting diameter from which no more variation in reaction rate and molar mass occurs with the increasing of diameter, then polymerization begins to behave as bulk. The mathematical model was able to show that the limiting diameter for molar mass can be bigger than that obtained for conversion, indicating that the molar mass distribution is more susceptible to radicals compartmentalization. For poly(methyl methacrylate) nanocapsules, the gel effect starts at the beginning of reaction due to the decrease in free volume of the organic medium, decreasing the limiting diameter in respect of nanospheres; on the other hand, for polystyrene nanocapsules, the less pronounced gel effect and the plasticizer effect of costabilizer delay the start of phases segregation, hence increasing the limiting diameter. For miniemulsion polymerization of methyl methacrylate in the presence of oleic acid, it was considered the occurrence of direct addition and chain transfer

reactions to oleic acid molecules, resulting in less reactive radicals. Results showed that the presence of unsaturated fatty acid leads to a decrease in reaction rate and molar mass compared to systems with hexadecane, due to the formation of the less reactive radicals. Moreover, this drop increases with the increasing ratio of oleic acid/monomer.

Keywords: Miniemulsion polymerization. Oil-soluble initiator. Mathematical modeling. Molar mass distribution.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema do processo de polimerização via miniemulsão.....	36
Figura 2 - Esquema do processo de sonificação para a formação de miniemulsão.	37
Figura 3 - Estrutura química genérica de um ácido graxo (a), um triglicerídeo (b) e uma resina alquídica (c).	42
Figura 4 - Esquema representando o mecanismo de enxertia por transferência de cadeia (a) e por adição às ligações duplas (b).	43
Figura 5 - Representação dos intervalos na taxa de polimerização típica do estireno em emulsão (a) e em miniemulsão (b).	47
Figura 6 - Representação dos casos 1, 2 e 3 da cinética de Smith–Ewart, onde cada círculo representa uma partícula e ‘*’ um radical livre.	48
Figura 7 - Representação dos eventos que levam às mudanças no número de radicais nas partículas.	56
Figura 8 - Esquema do perfil de concentração dos radicais unitários devido às reações e à resistência à difusão no interior da partícula polimérica e à resistência à difusão na superfície.	64
Figura 9 - Estrutura da abordagem de resolução do modelo matemático....	69
Figura 10 - Evolução da conversão nas polimerizações em miniemulsão do MMA e do STY (simulações com 1,0 mol% de iniciador, $Dp = 150$ nm e $T = 80$ °C).	78
Figura 11 - Evolução das populações de partículas com i radicais nas polimerizações em miniemulsão do MMA (a) e do STY (b) (simulações com 1,0 mol% de iniciador, $Dp = 150$ nm e $T = 80$ °C).	78
Figura 12 - Evolução de n nas polimerizações em miniemulsão do MMA (a) e do STY (b) obtida a partir do balanço populacional e da solução iterativa e não iterativa dos balanços de radicais (simulações com 1,0 mol% de iniciador, $Dp = 150$ nm e $T = 80$ °C).	80
Figura 13 - Evolução das massas molares médias, mássica (Mw) e numérica (Mn), nas polimerizações em miniemulsão do MMA (a) e do STY (b) obtida a partir da solução iterativa e não iterativa dos balanços de radicais (simulações com 1,0 mol% de iniciador, $Dp = 150$ nm e $T = 80$ °C).	81
Figura 14 - Distribuições de massa molar, mássica ($DMMw$) e numérica ($DMMn$), para as polimerizações em miniemulsão do MMA (a) e do STY (b) em diferentes conversões obtidas a partir da solução iterativa e não	

iterativa dos balanços de radicais (simulações com 1,0 mol% de iniciador, $Dp = 150$ nm e $T = 80$ °C).	81
Figura 15 - Evolução de \bar{n} nas polimerizações em miniemulsão do MMA (a) e do STY (b) obtida a partir da consideração de diferentes números de populações nos balanços de radicais (simulações com 1,0 mol% de iniciador, $Dp = 150$ nm e $T = 80$ °C).	86
Figura 16 - Evolução das massas molares médias nas polimerizações em miniemulsão do MMA (a) e do STY (b) obtida a partir da consideração de diferentes números de populações nos balanços de radicais (simulações com 1,0 mol% de iniciador, $Dp = 150$ nm e $T = 80$ °C).....	87
Figura 17 - Distribuições de massa molar, mássica (DMM_w) e numérica (DMM_n), para as polimerizações em miniemulsão do MMA (a) e do STY (b) obtidas a partir da consideração de diferentes números de populações nos balanços de radicais (simulações com 1,0 mol% de iniciador, $Dp = 150$ nm e $T = 80$ °C).	88
Figura 18 - Comparação entre as curvas cinéticas, experimentais e simuladas, para as reações com MMA.	94
Figura 19 - Comparação entre as massas molares médias, experimentais e simuladas, para as reações MMA-01 (a) e MMA-02 (b).....	95
Figura 20 - Comparação entre as distribuições de massa molar, experimental e simulada, para as reações MMA-01 (a) e MMA-02 (b).....	95
Figura 21 - Comparação entre as curvas cinéticas, experimental e simulada, para o caso MMA-03 (0,1 mol% de AIBN, $Dp = 217$ nm e $T = 70$ °C).	97
Figura 22 - Comparação entre as massas molares médias, experimentais e simuladas, para o caso MMA-03 (0,1 mol% de AIBN, $Dp = 217$ nm e $T = 70$ °C).....	97
Figura 23 - Comparação entre as distribuições de massa molar, experimental e simulada, para o caso MMA-03 (0,1 mol% de AIBN, $Dp = 217$ nm e $T = 70$ °C).....	98
Figura 24 - Comparação entre as curvas cinéticas, experimental e simulada, para o caso STY-01 (1,0 mol% de BPO, $Dp = 150$ nm e $T = 80$ °C)..	98
Figura 25 - Comparação entre as massas molares médias, experimentais e simuladas, para o caso STY-01 (1,0 mol% de BPO, $Dp = 150$ nm e $T = 80$ °C).....	99

Figura 26 - Comparação entre as distribuições de massa molar, experimental e simulada, para o caso STY-01 (1,0 mol% de BPO, $D_p = 150$ nm e $T = 80$ °C).	99
Figura 27 - Esquema da evolução da segregação de fases no interior da partícula polimérica.	102
Figura 28 - Comparação entre as curvas cinéticas, experimental e simulada, para o caso MMA-04 (2,0 wt% de AIBN, $D_p = 180$ nm e $T = 70$ °C).	103
Figura 29 - Comparação entre as massas molares médias, experimentais e simuladas, para o caso MMA-04 (2,0 wt% de AIBN, $D_p = 180$ nm e $T = 70$ °C).	103
Figura 30 - Comparação entre as distribuições de massa molar, experimental e simulada, para o caso MMA-04 (2,0 wt% de AIBN, $D_p = 180$ nm e $T = 70$ °C).	104
Figura 31 - Comparação entre as curvas cinéticas, experimental e simulada, para os casos STY-02 (a) e STY-03 (b) (1,0 e 2,0 mol% de BPO, $D_p = 160$ e 165 nm, respectivamente, e $T = 80$ °C).	104
Figura 32 - Comparação entre as massas molares médias, experimentais e simuladas, para os casos STY-02 (a) e STY-03 (b) (1,0 e 2,0 mol% de BPO, $D_p = 160$ e 165 nm, respectivamente, e $T = 80$ °C).	105
Figura 33 - Comparação entre as distribuições de massa molar, experimental e simulada, para os casos STY-02 (a) e STY-03 (b) (1,0 e 2,0 mol% de BPO, $D_p = 160$ e 165 nm, respectivamente, e $T = 80$ °C).	105
Figura 34 - Comparação entre as curvas cinéticas (conversão do MMA) e as distribuições de massa molar, experimentais e simuladas, para reações com diferentes relações MMA/Cr/AO (2,0 wt% de AIBN e $T = 70$ °C).	107
Figura 35 - Evolução da conversão nas polimerizações em miniemulsão do MMA (a) e do STY (b) para diferentes temperaturas e quantidades de iniciador (simulações com 6,0 wt% de HD e $D_p = 150$ nm).	112
Figura 36 - Evolução de n nas polimerizações em miniemulsão do MMA (a) e do STY (b) para diferentes temperaturas e quantidades de iniciador (simulações com 6,0 wt% de HD e $D_p = 150$ nm).	112
Figura 37 - Evolução das massas molares médias e distribuição de massa molar final nas polimerizações em miniemulsão do MMA (a) e do STY (b) para diferentes temperaturas e quantidades de iniciador (simulações com 6,0 wt% de HD e $D_p = 150$ nm).	113

Figura 38 - Evolução da conversão nas polimerizações em miniemulsão do MMA (a) e do STY (b) para diferentes Dp (simulações com 6,0 wt% de HD, 0,1 e 0,5 mol% de iniciador, e $T = 70$ e 80 °C, respectivamente).	115
Figura 39 - Evolução de n nas polimerizações em miniemulsão do MMA (a) e do STY (b) para diferentes Dp (simulações com 6,0 wt% de HD, 0,1 e 0,5 mol% de iniciador, e $T = 70$ e 80 °C, respectivamente).	116
Figura 40 - Evolução das massas molares médias e distribuição de massa molar final nas polimerizações em miniemulsão do MMA (a) e do STY (b) para diferentes Dp (simulações com 6,0 wt% de HD, 0,1 e 0,5 mol% de iniciador, e $T = 70$ e 80 °C, respectivamente).	117
Figura 41 - Evolução da distribuição de massa molar nas polimerizações em miniemulsão do MMA com $Dp = 100$ nm (a) e $Dp = 600$ nm (b), e da dispersividade das cadeias inativas para diferentes Dp (c) (simulações com 6,0 wt% de HD, 0,1 mol% de iniciador e $T = 70$ °C).....	119
Figura 42 - Evolução das populações de partículas com i radicais nas polimerizações em miniemulsão do MMA com $Dp = 100$ nm (a) e $Dp = 200$ nm (b) (simulações com 6,0 wt% de HD, 0,1 mol% de iniciador e $T = 70$ °).	120
Figura 43 - Evolução da conversão nas polimerizações em miniemulsão do MMA (a) e do STY (b) para diferentes Dp (simulações com 50 wt% de HD, 0,1 e 1,0 mol% de iniciador, e $T = 70$ e 80 °C, respectivamente).	121
Figura 44 - Evolução de n nas polimerizações em miniemulsão do MMA (a) e do STY (b) para diferentes Dp (simulações com 50 wt% de HD, 0,1 e 1,0 mol% de iniciador, e $T = 70$ e 80 °C, respectivamente).	121
Figura 45 - Evolução das massas molares médias e distribuição de massa molar final nas polimerizações em miniemulsão do MMA (a) e do STY (b) para diferentes Dp (simulações com 50 wt% de HD, 0,1 e 1,0 mol% de iniciador, e $T = 70$ e 80 °C, respectivamente).	122
Figura 46 - Comparação entre a evolução da conversão (a) e de n (b) nas polimerizações em miniemulsão do MMA, com 50 e 5,7 wt% de HD, para diferentes Dp	124
Figura 47 - Evolução da conversão nas polimerizações em miniemulsão do MMA (a) e do STY (b) para diferentes quantidades de HD (simulações com $Dp = 150$ nm, 0,1 e 1,0 mol% de iniciador, e $T = 70$ e 80 °C, respectivamente).	125

Figura 48 - Evolução de n nas polimerizações em miniemulsão do MMA (a) e do STY (b) para diferentes quantidades de HD (simulações com $Dp = 150$ nm, 0,1 e 1,0 mol% de iniciador, e $T = 70$ e 80 °C, respectivamente).....	125
Figura 49 - Evolução das massas molares médias mássica (M_w) e numérica (M_n) nas polimerizações em miniemulsão do MMA (a) e do STY (b) para diferentes quantidades de HD (simulações com $Dp = 150$ nm, 0,1 e 1,0 mol% de iniciador, e $T = 70$ e 80 °C, respectivamente).....	126
Figura 50 - Distribuição de massa molar nas polimerizações em miniemulsão do MMA (a) e do STY (b) para diferentes quantidades de HD (simulações com $Dp = 150$ nm, 0,1 e 1,0 mol% de iniciador, e $T = 70$ e 80 °C, respectivamente).....	126
Figura 51 - Comparação entre as polimerizações em miniemulsão do MMA com 5,7 e 50 wt% de HD para $Dp = 150$ nm: (a) volume livre (V_f) e frações volumétricas de coestabilizador (ϕ_C) e de polímero (ϕ_P); (b) volume livre e efeitos gel (f_t) e vítreo (f_p); (c) volume livre e efeito gel.	127
Figura 52 - Evolução da conversão (a) e de n (b) nas polimerizações em miniemulsão do MMA para diferentes Dp (simulações com 50 wt% de AO, 0,1 mol% de iniciador e $T = 70$ °C).	130
Figura 53 - Evolução das massas molares médias mássica (a) e numérica (b) nas polimerizações em miniemulsão do MMA para diferentes Dp (simulações com 50 wt% de AO, 0,1 mol% de iniciador e $T = 70$ °C).	131
Figura 54 - Distribuição de massa molar nas polimerizações em miniemulsão do MMA para diferentes Dp (simulações com 50 wt% de AO, 0,1 mol% de iniciador e $T = 70$ °C).....	131
Figura 55 - Evolução da conversão (a) e de n (b) nas polimerizações em miniemulsão do MMA para diferentes quantidades de AO (simulações com $Dp = 150$ nm, 0,1 mol% de AIBN e $T = 70$ °C).....	132
Figura 56 - Evolução das massas molares médias mássica (a) e numérica (b) nas polimerizações em miniemulsão do MMA para diferentes quantidades de AO (simulações com $Dp = 150$ nm, 0,1 mol% de AIBN e $T = 70$ °C).....	133
Figura 57 - Distribuição de massa molar nas polimerizações em miniemulsão do MMA para diferentes quantidades de AO (simulações com $Dp = 150$ nm, 0,1 mol% de AIBN e $T = 70$ °C).....	133

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais reações da polimerização via radicais livres.	41
Tabela 2 - Mecanismo cinético da polimerização em miniemulsão via radicais livres na presença de ácidos graxos (ou triglicerídeos de ácidos graxos) insaturados considerado no modelo matemático.	53
Tabela 3 - Coeficientes cinéticos e parâmetros utilizados no modelo matemático referentes ao iniciador.....	72
Tabela 4 - Coeficientes cinéticos e parâmetros utilizados no modelo matemático referentes ao coestabilizador e ao óleo.....	72
Tabela 5 - Coeficientes cinéticos e parâmetros utilizados no modelo matemático referentes ao monômero.....	73
Tabela 6 - Temperatura de reação e diâmetro médio final das partículas para as reações de polimerização em miniemulsão do MMA.	94
Tabela 7 - Massas molares médias obtidas experimentalmente para as reações de polimerização em miniemulsão do MMA.	95
Tabela 8 - Dados experimentais da literatura: nanoesferas de MMA-HD e STY-HD.	96
Tabela 9 - Dados experimentais da literatura: nanocápsulas de PMMA-Cr e PS-HD.	102
Tabela 10 - Dados experimentais da literatura: nanocápsulas de PMMA-Cr-AO com 2,0 wt% de AIBN e $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$	106

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AIBN	2,2'-azobis-isobutironitrila
AO	Ácido oleico
BC	Conjunto dos balanços para a cinética
BM	Conjunto dos balanços para a massa molar
BPO	Peróxido de benzoíla
CMC	Concentração micelar crítica
Dp	Diâmetro médio das partículas
DLS	<i>Dynamic light scattering</i> (espalhamento dinâmico de luz)
DMM	Distribuição de massa molar
EADs	Sistema de equações algébrico-diferencial
EAs	Sistema de equações algébricas
EDOs	Sistema de equações diferencial
GPC	Cromatografia de permeação em gel
HD	n-Hexadecano
LPO	Peróxido de lauroíla
PdI	Índice de dispersão
MMA	Metacrilato de metila
PMMA	Poli(metacrilato de metila)
PS	Poliestireno
SLS	Lauril sulfato de sódio
STY	Estireno
THF	Tetrahidrofurano

LISTA DE SÍMBOLOS

$[M]$	Concentração molar do monômero ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$)
$[I]$	Concentração molar do iniciador ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$)
$[O]$	Concentração molar do óleo ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$)
$\langle C \rangle$	Concentração mássica do coestabilizador ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
$\langle M \rangle$	Concentração mássica do monômero ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
$\langle P \rangle$	Concentração mássica do polímero ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
$\langle O \rangle$	Concentração mássica do óleo ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
$\langle W \rangle$	Concentração mássica da água ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
c	Coefficiente da taxa de terminação nas partícula (s^{-1})
D_g	Diâmetro médio das gotas monoméricas (cm^3)
D_p	Diâmetro médio das partículas poliméricas (cm^3)
D_{xh}	Difusividade do radical tipo x na camada de surfactante ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)
D_{xp}	Difusividade do radical tipo x na fase polimérica ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)
D_{xw}	Difusividade do radical tipo x na fase aquosa ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)
f	Eficiência da taxa de decomposição do iniciador (-)
f_f, f_p	Fator de correção para efeito vítreo (-)
f_t	Fator de correção para efeito gel (-)
I	Mols do iniciador (mol)
i	Número de radicais por partículas (-)
K_i^{aq}	Taxa de formação de 2 radicais de iniciador na fase aquosa ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$)
K_{ix}^i	Taxa de formação de x (0, 1 ou 2) radicais de iniciador dentro de partículas com i radicais ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$)
K_x^{oa}	Coefficiente de partição da espécie x entre as fases orgânica e aquosa (-)
j_o	Número de ligações π presentes no óleo (-)
k_{ax}	Coefficiente da taxa de entrada de radicais tipo x nas partículas ($\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)
k_{dx}	Coefficiente da taxa de saída de radicais tipo x das partículas (s^{-1})
k_i	Coefficiente da taxa de decomposição térmica do iniciador (s^{-1})
k_{iM}	Coefficiente da taxa de iniciação com o monômero ($\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)

k_{fMx}	Coeficiente da taxa de transferência de cadeia para a espécie x ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
k_{pxy}	Coeficiente da taxa de propagação do radical tipo x com a espécie y ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
k_{txy}	Coeficiente da taxa de terminação do radical tipo x com radical tipo y ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
k_{tc}	Coeficiente da taxa de terminação por combinação ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
k_{td}	Coeficiente da taxa de terminação por desproporcionamento ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
M	Mols de monômero (mol)
MM_x	Massa molar da espécie x ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)
m	Massa (g)
\bar{n}	Número médio de radicais por partícula polimérica (part. ⁻¹)
n	Número de meros (-)
N_A	Número de Avogadro (mol^{-1})
N^i	Número de partículas poliméricas contendo i radicais (-)
N_p	Número total de partículas poliméricas (-)
N_g	Número de gotas de monoméricas (-)
O	Mols de óleo (mol)
P_i	Probabilidade de encontrar um radical de tamanho n com unidade terminal i nas partículas poliméricas (-)
P_n	Número de cadeias inativas de tamanho n (mol)
P_{RI}^i	Probabilidade do radical de iniciador sair de uma partícula com i radicais antes de propagar ou terminar (-)
R_n	Número de radicais com tamanho n (mol)
R_M	Número de radicais monoméricos (mol)
R_I	Número de radicais de iniciador (mol)
r	Coordenada radical (-)
r_p	Raio médio da partículas poliméricas (cm)
T	Temperatura (K)
T_g	Temperatura de transição vítrea (K)
V_f	Volume livre (-)
v	Volume (cm^3)

Letras gregas

δ	Espessura da camada de surfactante na superfície da partícula (nm)
ρ_x	Massa específica da espécie x ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
φ_x	Fração volumétrica da espécie x (-)

Índices

<i>aq</i>	Na fase aquosa
<i>C</i>	Coestabilizador
<i>crit</i>	Valor crítico
<i>I</i>	Iniciador
<i>i</i>	Número de radicais nas partículas
<i>M</i>	Monômero
<i>m</i>	Número de unidades ligadas à cadeias inativas
<i>max</i>	Número máximo
<i>n</i>	Número de unidades ligadas à radicais poliméricos
<i>O</i>	Óleo
<i>or</i>	Na fase orgânica
<i>P</i>	Polímero
<i>p</i>	Na partícula

SUMÁRIO

1	Introdução.....	31
1.1	<i>Objetivos.....</i>	32
2	Revisão Bibliográfica	35
2.1	<i>Polimerização em Miniemulsão</i>	35
2.1.1	<i>Distribuição de Tamanho das Gotas e Estabilidade</i>	38
2.1.2	<i>Mecanismo Cinético.....</i>	40
2.1.3	<i>Mecanismo de Nucleação.....</i>	44
2.2	<i>Cinética de Polimerização em Sistemas com Compartimentalização de Radicais</i>	46
2.3	<i>Distribuição da Massa Molar em Sistemas com Compartimentalização de Radicais</i>	49
3	Modelagem Matemática.....	51
3.1	<i>Considerações Iniciais</i>	51
3.2	<i>Mecanismo Cinético</i>	52
3.3	<i>Balanço Populacional das Partículas contendo $\dot{\mathbf{i}}$ Radicais</i>	56
3.4	<i>Balancos de Matéria.....</i>	57
3.4.1	<i>Iniciador, Monômero e Óleo</i>	57
3.4.2	<i>Radicaís na Fase Aquosa.....</i>	58
3.4.3	<i>Radicaís na Fase Orgânica</i>	59
3.4.4	<i>Cadeias Inativas na Fase Orgânica.....</i>	61
3.5	<i>Partição de Monômero e Iniciador entre as Fases</i>	62
3.6	<i>Fluxo de Radicaís entre as Fases</i>	64
3.7	<i>Efeitos Difusivos na Fase Orgânica.....</i>	66
3.8	<i>Implementação do Modelo Matemático</i>	68
3.9	<i>Coefficientes Cinéticos e Parâmetros.....</i>	71
4	Estudo de Simplificação do Modelo Matemático.....	75
4.1	<i>Resolução Não Iterativa do Sistema de Equações Algébricas ..</i>	75
4.2	<i>Agrupamento dos Radicaís em uma População Pseudo-Bulk... </i>	83

5	Estudo de Validação do Modelo Matemático	91
5.1	<i>Materiais e Métodos</i>	<i>91</i>
5.1.1	Reagentes.....	91
5.1.2	Procedimento Experimental	92
5.1.3	Determinação da Conversão	92
5.1.4	Determinação do Tamanho de Partículas	92
5.1.5	Determinação da Massa Molar	93
5.2	<i>Nanoesferas: MMA e STY com 6,0 wt% de Coestabilizador</i>	<i>94</i>
5.3	<i>Nanocápsulas: MMA e STY com Grandes Quantidades de Coestabilizador.....</i>	<i>100</i>
5.4	<i>Miniemulsão de MMA com Ácido Graxo Insaturado</i>	<i>106</i>
6	Simulação da Polimerização em Miniemulsão com Iniciador Organossolúvel: Cinética e Massa Molar	111
6.1	<i>Polimerizações de MMA e STY em Miniemulsões com Hexadecano</i>	<i>111</i>
6.1.1	Temperatura de Reação e Concentração de Iniciador.....	111
6.1.2	Tamanho de Partícula: Nanoesferas	114
6.1.3	Tamanho de Partícula: Nanocápsulas	120
6.1.4	Concentração de Hexadecano.....	124
6.2	<i>Polimerização de MMA em Miniemulsões com Ácido Oleico .</i>	<i>129</i>
6.2.1	Tamanho de Partícula: Nanocápsulas	130
6.2.2	Concentração de Ácido Oleico	132
7	Conclusões	135
	Referências.....	139

1 INTRODUÇÃO

A técnica de polimerização em miniemulsão tem sido alvo constante de estudos nas últimas décadas em função da sua versatilidade. Esta técnica se destaca pelas inúmeras possibilidades de aplicação, geralmente associadas à inviabilidade de transporte de massa de algum dos componentes através da fase contínua. Isto porque a principal característica (e vantagem) da polimerização em miniemulsão (sendo esta uma dispersão de gotas submicrométricas em uma fase contínua) consiste no fato de que a formação das nanopartículas ocorre principalmente a partir da nucleação das nanogotas monoméricas. Como consequência, torna-se possível a obtenção de látices poliméricos de monômeros altamente hidrofóbicos; obtenção de látices poliméricos via polimerizações catalíticas e em etapas; encapsulação de compostos hidrofóbicos e partículas inorgânicas; obtenção de látices como alto teor de sólidos e baixa viscosidade; entre outros (ASUA, 2002).

Dentre as possibilidades já citadas, o emprego da polimerização em miniemulsão na encapsulação ou incorporação (para formação de híbridos/compatibilizantes) de compostos insaturados, como ácidos graxos (CHIARADIA et al., 2015, RONCO et al., 2015) e triglicerídeos (CARDOSO; ARAÚJO; SAYER, 2013; COSTA et al., 2015; ROMIO et al., 2009; STEINMACHER et al., 2010; VALÉRIO et al., 2014), ganhou bastante força com o avanço das pesquisas de sistemas carreadores de compostos ativos e de polímeros biodegradáveis/biocompatíveis. Nesta classe também podem ser consideradas as resinas alquídicas usadas para obter tintas à base de água (GUYOT et al., 2007).

Como mostrado por Cardoso et al. (2013) e Costa et al. (2015), a polimerização via radicais livres na presença de óleos vegetais pode ser afetada à medida que as insaturações presentes nas moléculas de ácidos graxos (dos triglicerídeos que compõem o óleo vegetal) participam de reações de adição e transferência de cadeia degradativa. Wang e colaboradores (1996) relataram efeitos semelhantes na velocidade de reação em miniemulsões na presença de resinas alquídicas.

Adicionalmente, Costa e colaboradores (2013) mostraram que o regime cinético na polimerização em miniemulsão depende de vários fatores, tais como tipo do monômero, diâmetro de partícula, temperatura,

entre outros. Além destes, aspectos como morfologia das partículas/quantidade de coestabilizador também podem afetar o regime cinético. Assim, o regime cinético pode seguir a cinética *zero-one*, *pseudo-bulk* ou *bulk* durante toda a reação ou ainda, apresentar transição de um regime para outro em determinado momento da reação, sendo que entre um regime cinético e outro, diferenças expressivas podem ser observadas em variáveis como velocidade de reação e massa molar do polímero.

Considerando que a distribuição de massa molar de um polímero é um dos aspectos mais importantes relacionado à síntese e aplicação do mesmo, afetando diretamente suas propriedades mecânicas, reológicas e térmicas, o estudo da mesma nos sistemas de polimerização em miniemulsão é de fundamental importância, sendo a modelagem matemática uma ferramenta muito útil para este fim. A partir de simulações, é possível elucidar mecanismos cinéticos e fenômenos físicos associados aos sistemas, além de dispensar a necessidade de infraestruturas e equipamentos de alto custo e economizar tempo e materiais. Porém, os modelos matemáticos que descrevem a distribuição de massa molar nas polimerizações em miniemulsão disponíveis na literatura são escassos e, em geral, são restritos a condições muito específicas, aplicando-se apenas a um regime cinético e/ou descrevendo sistemas com iniciador hidrossolúvel.

Neste contexto, este trabalho propõe o desenvolvimento de um modelo matemático que seja capaz de representar adequadamente a cinética de reação e, especialmente, a distribuição de massa molar em sistemas de polimerização em miniemulsão com iniciadores organossolúveis em qualquer um dos regimes cinéticos. Na sequência, utilizar o modelo para estudar homopolimerizações em miniemulsão de metacrilato de metila e de estireno para obtenção de nanoesferas e nanocápsulas, e a polimerização em miniemulsão do metacrilato de metila na presença de um coestabilizador insaturado.

1.1 Objetivos

O objetivo geral deste trabalho consiste no desenvolvimento, implementação e validação de um modelo matemático que descreva adequadamente a polimerização em miniemulsão com iniciadores organossolúveis, incluindo aspectos como cinética de reação, balanço populacional das partículas com diferentes números de radicais e distribuição de massa molar, constituindo assim, uma ferramenta importante no estudo destes sistemas.

Para tanto, os objetivos específicos são:

- i.* Desenvolver e implementar um modelo matemático que descreva a cinética de reação e a distribuição da massa molar em sistemas de polimerização em miniemulsão com iniciadores organossolúveis;
- ii.* Validar o modelo a partir de dados experimentais para representação da polimerização em miniemulsão do metacrilato de metila e do estireno;
- iii.* Propor e validar uma relação para representar a segregação de fases na polimerização em miniemulsão para obtenção de nanocápsulas;
- iv.* Validar o modelo para representar a polimerização em miniemulsão do metacrilato de metila na presença de um coestabilizador insaturado;
- v.* Utilizar o modelo para avaliar o efeito da variação da temperatura e da concentração de iniciador sobre a cinética de reação e distribuição da massa molar na obtenção de nanoesferas;
- vi.* Avaliar o efeito do diâmetro das partículas poliméricas sobre a cinética de reação e distribuição da massa molar na obtenção de nanoesferas e nanocápsulas com coestabilizadores saturados e insaturados;
- vii.* Avaliar o efeito da quantidade de coestabilizador saturado e insaturado sobre a cinética de reação e a distribuição da massa molar.

Para facilitar a apresentação, este trabalho foi dividido em sete capítulos. O **Capítulo II** traz a fundamentação teórica e a revisão da literatura pertinentes aos assuntos abordados ao longo do trabalho, incluindo a descrição dos principais aspectos relativos ao processo de polimerização em miniemulsão e acerca dos trabalhos numéricos relacionados à distribuição da massa molar em sistemas com compartimentalização de radicais. O **Capítulo III** apresenta o desenvolvimento e implementação do modelo matemático proposto, o **Capítulo IV** apresenta a avaliação do emprego de simplificações no modelo e o **Capítulo V** a validação do mesmo a partir de dados experimentais. No **Capítulo VI** são apresentados os resultados obtidos a partir das simulações e as discussões relacionadas. Finalmente, as considerações finais e sugestões para trabalhos futuros são apresentadas no **Capítulo VII**.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentada uma breve revisão da literatura acerca dos assuntos tratados neste trabalho. Primeiramente, é feita uma abordagem geral do processo de polimerização em miniemulsão e em seguida, são apresentados alguns dos principais aspectos do processo, como mecanismos cinético e de nucleação. Por fim, é apresentada uma revisão dos principais trabalhos disponíveis envolvendo a modelagem matemática para predição da distribuição da massa molar em polimerizações em miniemulsão.

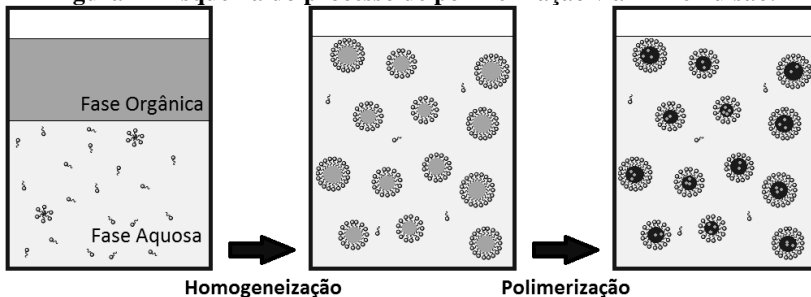
2.1 Polimerização em Miniemulsão

Os primeiros fundamentos do processo que veio a ser chamado de polimerização em miniemulsão surgiram em 1972 na Lehigh University, a partir da observação de que determinadas combinações de surfactante iônico e álcool de cadeia longa, usado como cosurfactante em algumas emulsões, tornavam a nucleação de gotas de monômero significativa na polimerização em emulsão do cloreto de vinila. Mais tarde, o emprego de sistemas de homogeneização de alto cisalhamento possibilitou o estabelecimento do processo por tornar as gotas de monômero o principal *locus* de polimerização, mediante o favorecimento do mecanismo de nucleação das gotas através da redução do tamanho destas e do número de micelas, este último devido ao aumento da demanda de surfactante pela nova interface água/monômero criada. Com a necessidade de transferência de massa através da fase contínua reduzida devido ao mecanismo de nucleação das gotas, a polimerização em miniemulsão se tornou vantajosa para uma infinidade de aplicações, como na obtenção de látices com alto teor de sólidos e baixa viscosidade; polimerizações catalíticas, aniônicas ou em etapas em meio disperso; incorporação de monômeros altamente hidrofóbicos; encapsulação de compostos; obtenção de polímeros híbridos; entre outros (ASUA, 2002; EL-AASSER; SUDOL, 2004).

Tipicamente, as miniemulsões são dispersões aquosas relativamente estáveis, obtidas a partir de um sistema contendo água, monôme-

ros, iniciador, surfactante e coestabilizador. Seu preparo envolve a dissolução do surfactante na fase aquosa e do coestabilizador na fase monomérica. Em seguida, as duas fases são misturadas através de agitação formando uma emulsão, a qual é submetida a uma severa homogeneização em sistemas envolvendo alto cisalhamento, cavitação e/ou impacto, resultando na distribuição da fase orgânica em gotas com diâmetro entre 50 e 500 nm estabilizadas contra coalescência, pelo surfactante, e difusão molecular (efeito *Ostwald ripening*), pelo coestabilizador. A partir disso, a miniemulsão monomérica obtida pode ser polimerizada ou reservada para posterior polimerização enquanto permanecer estável, período que pode compreender desde algumas horas até alguns meses. Durante a polimerização, as gotas de monômeros são nucleadas e convertidas em partículas de polímeros, sendo o número e a distribuição de tamanhos final das partículas semelhante ao das gotas (ASUA, 2002; SCHORK et al., 2005). A Figura 1 apresenta o princípio básico do processo de polimerização via miniemulsão.

Figura 1 - Esquema do processo de polimerização via miniemulsão.



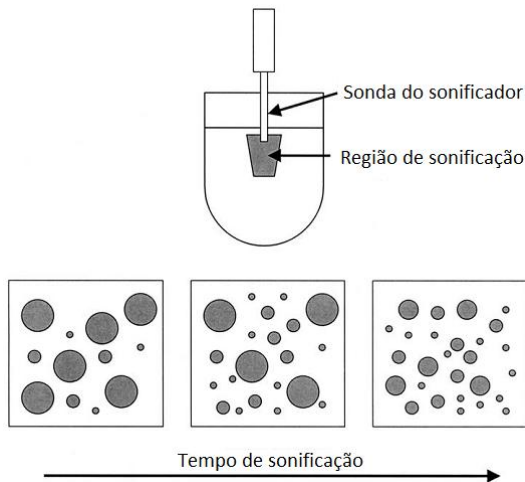
Fonte: Adaptado de Antonietti e Landfester (2002).

As dispersões são obtidas mediante a aplicação de altas quantidades de energia ao sistema, promovendo a quebra das gotas da emulsão previamente preparada em gotas submicrométricas. Asua (2002), Antonietti e Landfester (2002) apresentam alguns dos dispositivos mais utilizados para promover esta dispersão, sendo eles os sonificadores, sistemas tipo rotor-estator e homogeneizadores de alta pressão, os quais são descritos na seqüência.

O sonificador, utilizado principalmente para homogeneização de pequenas quantidades, produz ondas de ultrassom que causam a oscilação das moléculas próximas à região de propagação. Durante o ciclo de com-

pressão, a distância média entre as moléculas diminui, enquanto que durante a rarefação a distância entre as moléculas aumenta. A rarefação resulta numa pressão negativa que pode causar a formação de vácuo ou cavidades (bolhas de cavitação). Em ciclos sucessivos de compressão de onda, as bolhas são forçadas a contrair até implodir. As ondas de choque produzidas com o total colapso das bolhas causam a quebra das gotas de monômero. Porém, somente uma pequena região do fluido ao redor do sonificador é diretamente afetada pelas ondas de ultrassom, como mostra a Figura 2; logo, para ocorrer a quebra das gotas de monômero, estas devem passar através da região de sonificação, o que torna necessário o emprego de uma agitação adicional. Esse processo cria uma miniemulsão que é dependente do tempo de sonificação, onde o tamanho das gotas diminui com o tempo de sonificação até um determinado momento, a partir do qual seus valores tendem a permanecer constantes, dependendo da formulação, da energia embutida e da quantidade do meio reacional.

Figura 2 - Esquema do processo de sonificação para a formação de miniemulsão.



Fonte: Adaptado de Asua (2002).

Nos sistemas tipo rotor-estator, a emulsão passa em alta velocidade através de pequenas aberturas em um estator estacionário, onde a turbulência gerada promove a quebra das gotas. O tamanho mínimo atingido pelas gotas depende do tamanho dos menores turbilhões formados, que, por sua vez, dependem da geometria do equipamento e da velocidade de rotação.

Os homogeneizadores de alta pressão atuam mediante a pressurização da emulsão através de uma abertura estreita a alta velocidade usando uma bomba de deslocamento positivo, sendo o cisalhamento a principal força atuante. No entanto, cavitação e impacto também podem ocorrer devido à grande queda de pressão na saída da abertura, que possibilita a formação de bolhas de vapor (cavitação) e a geração de ondas de choque em decorrência da implosão destas bolhas (impacto), caso a queda de pressão seja grande o suficiente para igualar-se à pressão de vapor do líquido.

2.1.1 *Distribuição de Tamanho das Gotas e Estabilidade*

A distribuição do tamanho das gotas de monômeros em uma miniemulsão é de grande importância, visto que esta afeta diretamente a estabilidade da miniemulsão e a nucleação das gotas. Asua (2002) apresenta os processos que interagem entre si durante o estágio de homogeneização para determinar a distribuição do tamanho das gotas de uma miniemulsão, os quais são:

- Quebra das gotas pela turbulência, cavitação, forças extensionais e de colisão, as quais dependem do dispositivo de homogeneização utilizado;
- Coalescência das gotas, dependente do fluxo do homogeneizador e do sistema de surfactante usados;
- Degradação das gotas por difusão molecular.

Conceitualmente, após preparadas, as miniemulsões monoméricas devem permanecer estáveis e podem ser estocadas por algum tempo até serem polimerizadas. Porém, durante este estágio pós-homogeneização e pré-polimerização, o tamanho das gotas pode ser alterado por mecanismos de coalescência e degradação por difusão molecular.

A coalescência das gotas após a etapa de homogeneização é resultado da colisão entre as gotas que se encontram próximas o suficiente para permitir um contato entre si, devido ao movimento Browniano e às forças de van der Waals. Já o mecanismo de degradação devido à difusão molecular, conhecido como degradação difusional ou *Ostwald ripening*, está relacionado com a contribuição da energia de superfície, que faz com que o potencial químico do monômero nas gotas pequenas seja maior que nas gotas grandes ou em superfícies planas. Logo, as moléculas de monômero difundem das gotas pequenas para as grandes.

Considerando que a nucleação das gotas deve predominar na polimerização em miniemulsão, é fundamental que a estabilidade destas seja

garantida. A estabilidade coloidal da miniemulsão é, normalmente, controlada a partir do tipo e quantidade do surfactante e a degradação difusional, pelo tipo e quantidade de coestabilizador. Segundo Schork e colaboradores (2005), a função do coestabilizador é retardar a difusão do monômero das gotas pequenas para as gotas grandes, devendo apresentar características como alta insolubilidade na fase aquosa e alta solubilidade na fase monomérica. Assim, com a difusão do monômero para fora das gotas pequenas, ocorre o aumento da concentração de coestabilizador dentro destas e, conseqüentemente, da energia livre. A energia livre associada ao aumento da concentração do coestabilizador equilibra, após um determinado tempo, a degradação devido à redução da área interfacial e as gotas se mantêm estáveis.

2.1.1.1 Coestabilizadores

Quanto menor a solubilidade em água dos monômeros a serem polimerizados, menores serão os efeitos da degradação difusional e nucleação homogênea. Contudo, inúmeros trabalhos têm mostrado a polimerização em miniemulsão envolvendo monômeros com diferentes valores de solubilidade em água, tais como cloreto de vinila, acetato de vinila, metacrilato de metila, acrilato de butila, estireno, entre outros. Os coestabilizadores, por outro lado, devem imprescindivelmente apresentar alta hidrofobicidade para proteger com efetividade a miniemulsão contra a degradação difusional, além de apresentarem outras características, como alta solubilidade na fase monomérica e baixa massa molar (ASUA, 2002; SCHORK et al., 2005).

Desde o surgimento da técnica de miniemulsão, diferentes tipos de compostos foram avaliados visando desempenhar a função de coestabilizador. Inicialmente, álcoois e alcanos de massa molar relativamente alta, como álcool cetílico e hexadecano, foram extensivamente empregados por atenderem às características necessárias para um coestabilizador ideal, porém, ambos são voláteis, o que acaba restringindo algumas aplicações finais do produto. Esse motivo, associado à busca por materiais biocompatíveis e/ou biodegradáveis, propulsou o estudo de compostos que possam exercer outras funções no sistema, além da de coestabilizador (MITTAL, 2010; SCHORK et al., 2005). Chern (2008) lista vários estudos que mostram iniciadores organossolúveis, comonômeros hidrofóbicos e agentes de transferência de cadeia usados como coestabilizador para obter miniemulsões estáveis. Schork e colaboradores (2005) também citam ainda outros estudos que mostraram que, apesar de não atenderem o

requisito de baixa massa molar, pequenas quantidades de polímero solúvel no monômero a ser polimerizado podem estabilizar a miniemulsão por tempo suficiente para permitir que a nucleação das gotas ocorra, a partir deste ponto, a conversão do monômero ajuda a exercer resistência à difusão molecular. Adicionalmente, diversos trabalhos envolvendo a obtenção de polímeros híbridos via miniemulsão reportaram o uso de resinas alquílicas, poliésteres ou poliuretanas tanto como para suprir a função de coestabilizador como para compor a partícula híbrida (GUYOT et al., 2007; SCHORK et al., 2005).

Mais recentemente, trabalhos mostrando a incorporação de óleos vegetais a partir da polimerização em miniemulsão também foram publicados, onde o uso do óleo permitiu a obtenção de miniemulsões estáveis substituindo totalmente o coestabilizador clássico (CARDOSO; ARAÚJO; SAYER, 2013; ROMIO et al., 2009; STEINMACHER et al., 2010; VALÉRIO et al., 2014). Além disso, vários destes trabalhos mostraram o efeito do uso destes óleos na cinética e massa molar dos polímeros obtidos, visto que na sua grande maioria, estes óleos são compostos basicamente por triglicerídeos de ácidos graxo, muitos dos quais apresentam ligações insaturadas que podem sofrer reações de propagação ou transferência de cadeia, levando à formação de espécies radiculares com diferentes reatividades.

2.1.2 Mecanismo Cinético

A polimerização na qual a cadeia de polímero cresce exclusivamente pela reação de moléculas de monômero com um grupo terminal reativo de uma cadeia em crescimento é conhecida como polimerização em cadeia, sendo a polimerização via radicais livres o método mais difundido da polimerização em cadeia. A Tabela 1 apresenta as principais reações envolvidas na polimerização via radicais livres, comumente dividida em três etapas: iniciação, propagação e terminação (LOVELL, 1997).

A iniciação inclui a etapa de decomposição térmica do iniciador (I) formando espécies reativas (I^\bullet) e a etapa em que a primeira molécula de monômero (M) é adicionada ao fragmento de iniciador, formando um radical primário (R_1^\bullet). A etapa de propagação consiste no crescimento da cadeia iniciada pela adição sucessiva de unidades monoméricas. A propagação só é interrompida quando o radical livre de uma cadeia em crescimento (R_n^\bullet) sofre uma reação bimolecular com outro radical livre (R_m^\bullet). Essa interrupção é a chamada etapa de terminação e é, geralmente, base-

ada no mecanismo de combinação, quando uma cadeia de polímero é formada a partir da terminação de duas cadeias em crescimento (P_{n+m}); ou no mecanismo de desproporcionamento, quando duas cadeias de polímero são formadas a partir da abstração de um átomo de hidrogênio de uma cadeia pela outra ($P_n + P_m$).

Tabela 1 - Principais reações da polimerização via radicais livres.

Iniciação	$I \xrightarrow{k_i} 2I^*$
	$I^* + M \xrightarrow{k_{iM}} R_1^*$
Propagação	$R_n^* + M \xrightarrow{k_p} R_{n+1}^*$
Transferência de cadeia para monômero	$R_n^* + M \xrightarrow{k_{fM}} P_n + R_1^*$
Transferência de cadeia para polímero	$R_n^* + P_m \xrightarrow{k_{fP}} P_n + R_m^*$
Terminação por combinação	$R_n^* + R_m^* \xrightarrow{k_{tc}} P_{n+m}$
Terminação por desproporcionamento	$R_n^* + R_m^* \xrightarrow{k_{td}} P_n + P_m$

Fonte: Autora (2015).

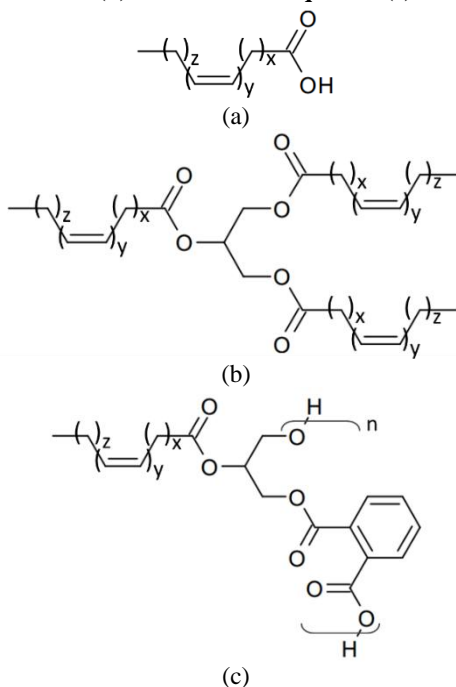
Outros mecanismos muitas vezes envolvidos na cinética da polimerização via radicais livres são as reações de transferência de cadeia, inibição e retardação. A transferência de cadeia consiste no deslocamento do radical para outra molécula, seja uma molécula de monômero, uma cadeia polimérica morta ou outra espécie química presente no meio. Inibição ou retardação ocorre quando alguma substância reage com o radical formando uma molécula inativa ou muito menos reativa, respectivamente.

2.1.2.1 Polimerização via Radicais Livres com Ácidos Graxos Insaturados

A presença de ácidos graxos insaturados em polimerizações via radicais livres (sejam estes ácidos puros ou ácidos associados à triglicérides ou resinas alquídicas, conforme a Figura 3) tem sido relacionada com efeitos de redução na velocidade de reação e na massa molar dos polímeros. Cardoso et al. (2013) e Costa et al. (2015) mostraram estes efeitos nas polimerizações em miniemulsão do estireno e do metacrilato de metila, respectivamente, na presença de óleos vegetais. Os óleos avaliados incluíram óleo de linhaça, óleo de jojoba, óleo de andiroba e óleo

de castanha do Pará. Ambos os trabalhos mostraram uma redução na velocidade de reação proporcional à quantidade de insaturações presentes nos óleos e a formação de cadeias com massas molares intermediárias à do óleo e à do polímero ou, em alguns casos, apresentando um deslocamento da distribuição de massa molar para massas molares menores. De forma semelhante, a mesma tendência foi observada por Ronco e colaboradores (2015) na polimerização em miniemulsão de metacrilato de metila na presença de ácido oleico, e por Wang e colaboradores (1996) na polimerização em miniemulsão de metacrilato na presença de resina alquídica de óleos de linhaça e de soja.

Figura 3 - Estrutura química genérica de um ácido graxo (a), um triglicerídeo (b) e uma resina alquídica (c).

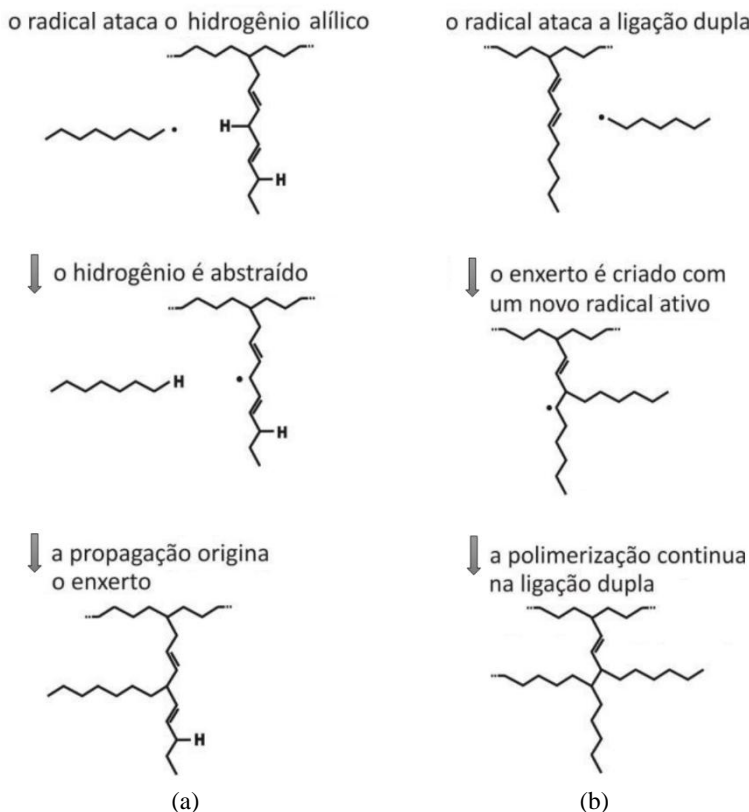


Fonte: Adaptado de Meneghetti, Meneghetti e Lima (2013).

Estes efeitos são consequência da enxertia das moléculas insaturadas nas cadeias poliméricas, formando um polímero híbrido. Neste processo, o radical intermediário formado apresenta menor reatividade em comparação ao radical polimérico (com unidade terminal de monômero), levando à diminuição na velocidade de reação e na massa molar.

A enxertia de moléculas insaturadas em polímeros acrílicos na polimerização em miniemulsão híbrida foi estudada por Tsavalas, Luo e Schork (2003), para a qual os mecanismos considerados são apresentados na Figura 4.

Figura 4 - Esquema representando o mecanismo de enxertia por transferência de cadeia (a) e por adição às ligações duplas (b).



Fonte: Adaptado de Tsavalas, Luo e Schork (2003).

Os mecanismos de enxertia das moléculas de ácido graxo insaturado incluem a adição direta às duplas ligações, ou seja, a propagação de um radical polimérico com uma molécula de ácido graxo, e a transferência de cadeia para uma molécula de ácido graxo através da abstração de hidrogênio da mesma. Apesar do mecanismo de enxertia por adição ser

energeticamente favorável em relação ao de abstração de hidrogênio, Tsavalas, Luo e Schork (2003) afirmam que a estrutura dos grupos que circunda o sítio reativo do polímero e a característica estérica do monômero ou radical polimérico (por exemplo, o grupo metil para o monômero metacrilato de metila) são significativamente influentes para tornar a enxertia por abstração de hidrogênio o mecanismo predominante, já que o impedimento estérico envolvido dificulta a reação direta do radical com a dupla ligação do ácido graxo.

2.1.3 *Mecanismo de Nucleação*

Os mecanismos de nucleação de partículas que se destacam em polimerizações heterogêneas consistem em nucleação micelar, homogênea e das gotas. Considerando o uso de um iniciador hidrossolúvel, a nucleação de uma partícula inclui a decomposição do iniciador na fase aquosa e a propagação do radical formado com unidades de monômero parcialmente solubilizadas na água. A partir de determinado comprimento, o oligoradical resultante apresenta hidrofobicidade suficiente para migrar para a fase orgânica. Neste ponto, se o oligoradical encontrar uma micela inchada com monômero, este entrará na micela e iniciará o crescimento da partícula, caracterizando a nucleação micelar. Eventualmente, o oligoradical pode não encontrar micelas e continuar propagando na fase aquosa até alcançar um comprimento crítico de alta hidrofobicidade, que leva a cadeia a precipitar. O surfactante dissolvido na água é então adsorvido na nova interface formada até estabilizar o polímero, originando uma nova partícula. Este mecanismo de nucleação foi proposto por Priest em 1952 e chamado de nucleação homogênea. Alternativamente, se o oligoradical encontrar uma gota de monômero, ou ainda se um iniciador organossolúvel se decompõem no interior de uma gota de monômero, tem-se o início da formação da partícula polimérica a partir do mecanismo de nucleação de gotas (ANTONIETTI; LANDFESTER, 2002; DE LA CAL et al., 2005).

Os três mecanismos podem ocorrer simultaneamente ou de forma predominante, de acordo com as características do sistema (concentração de surfactante, solubilidade do monômero e do iniciador na água, tamanho das gotas, etc.). Na polimerização em miniemulsão, tem-se preferencialmente a nucleação das gotas como mecanismo predominante, já que, idealmente, as miniemulsões devem apresentar concentração de surfactante abaixo da concentração micelar crítica (CMC). Este fato rendeu ao processo a fama de polimerização com formação de partículas mediante

cópia “um-para-um” das gotas de monômero, o que muitas vezes entra em conflito com o observado na prática, seja devido à nucleação homogênea, que pode ser importante em sistemas com monômeros com solubilidade parcial em água relativamente alta, ou à fenômenos como coalescência e difusão molecular que, mesmo minimizados, levam à degradação das gotas e alteração do número de partículas (ASUA, 2002; SCHORK et al., 2005).

2.1.3.1 Iniciadores Organossolúveis

Além da versatilidade da técnica de miniemulsão em possibilitar polimerizações catalíticas, aniônicas ou em etapas, as polimerizações via radicais livres podem ser realizadas mediante o uso de iniciadores hidrossolúveis ou organossolúveis. A atuação dos iniciadores hidrossolúveis é similar à que ocorre na polimerização em emulsão, por exemplo, com a decomposição do iniciador ocorrendo na fase aquosa e as primeiras unidades de monômero adicionadas ao radical ainda na água para só então o oligoradical resultante entrar em uma gota de monômero ou partícula de polímero. No caso dos iniciadores organossolúveis, o processo de formação destes radicais é similar ao observado na polimerização em suspensão, com a decomposição do iniciador e propagação do radical formado ocorrendo predominantemente dentro das gotas ou partículas (ANTONIETTI; LANDFESTER, 2002).

O uso de iniciadores organossolúveis na polimerização em miniemulsão apresenta vantagens, em relação aos iniciadores hidrossolúveis, como o favorecimento da nucleação das gotas (CHERN; LIU, 1999) e a redução da degradação das gotas pelo mecanismo de difusão molecular no caso do iniciador peróxido de lauroíla (LPO) (ALDUNCIN; FORCADA; ASUA, 1994). No entanto, a decomposição do iniciador em dois radicais no interior de uma gota ou partícula enfrenta uma probabilidade muito alta de terminação ou recombinação entre os radicais devido à restrição de espaço, de modo que a eficiência destes radicais em iniciar a polimerização é mais baixa quando comparada com concentrações equivalentes de iniciador hidrossolúvel e acontece apenas mediante a obtenção de um único radical no *locus* (ANTONIETTI; LANDFESTER, 2002; AUTRAN; DE LA CAL; ASUA, 2007; CAPEK, 2001).

O mecanismo que leva à obtenção de um único radical dentro das gotas ou partículas a partir de iniciadores organossolúveis tem sido alvo de muita discussão na literatura. Alguns autores sugerem que a termina-

ção de dois radicais recém formados seria alta demais no interior das gotas/partículas e por isso, a decomposição do iniciador parcialmente dissolvido na fase aquosa e subsequente entrada dos radicais isoladamente seria o mecanismo responsável pela geração de radicais efetivos nas gotas/partículas (NOMURA; FUJITA, 1989). Paralelamente, outros autores defendem que a taxa de dessorção dos radicais recém formados compete com as taxas de terminação e propagação, de modo que os radicais de iniciador podem sair das gotas/partículas logo após a formação, deixando apenas um radical efetivo no *locus* ou formando radicais que, após saírem do *locus* de geração, podem entrar nas gotas/partículas da mesma forma que os radicais monoméricos resultantes de transferência de cadeia para o monômero (radicais monoméricos gerados no interior de partículas por transferência de cadeia apresentam alta taxa de dessorção e podem sair das partículas, propagar – ou terminar – na fase aquosa até reentrar em uma gota/partícula ou precipitar, formando uma nova partícula via nucleação homogênea) (ASUA et al., 1989; AUTRAN; DE LA CAL; ASUA, 2007). Nestas condições, a polimerização acontece predominantemente no interior das partículas poliméricas, que apresentam zero ou um radical até o início do efeito gel, quando a taxa de terminação é reduzida e mais de um radical pode coexistir dentro de uma mesma partícula.

2.2 Cinética de Polimerização em Sistemas com Compartimentalização de Radicais

Harkins, em 1945, propôs uma divisão para um sistema de polimerização em emulsão em batelada baseada na observação de três situações singulares no decorrer da reação, designadas de intervalo I, II e III.

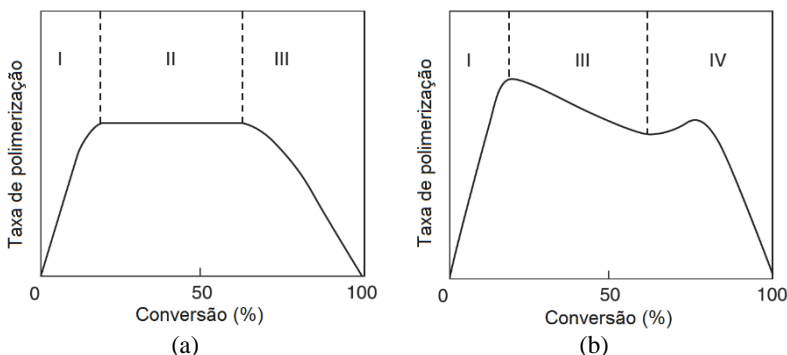
Considerando que na polimerização em emulsão a fase monomérica é dispersa em água formando gotas com diâmetro na faixa de 1 a 10 μm , e as moléculas de surfactante que excedem a CMC formam as micelas com diâmetro na faixa de 5 a 10 nm, o mecanismo de nucleação predominante é o micelar. Com isso, o Intervalo I é caracterizado pela nucleação das partículas, onde o aumento no número de partículas causa um aumento expressivo na taxa de reação. Conseqüentemente, o aumento da quantidade de surfactante requerida para estabilizar as partículas em crescimento leva ao esgotamento das micelas não nucleadas, caracterizando o início do Intervalo II. Sem mais micelas no sistema, o número de partículas permanece constante, logo a taxa de reação também permanece constante, pois a concentração de monômero nas partículas em formação é constante (concentrações de monômero em equilíbrio termodinâmico,

com transferência do monômero presente na fase aquosa para as partículas e das gotas para a fase aquosa), até o consumo total das gotas, marcando o final deste intervalo (CHERN, 2008; SCHORK et al., 2005).

O Intervalo III consiste no consumo total do monômero presente nas partículas e na fase aquosa, logo, devido à diminuição da concentração de monômero nas partículas, tem-se uma diminuição da taxa de reação e um aumento da viscosidade das partículas, dando início ao efeito gel. Este efeito é caracterizado pela diminuição da mobilidade das cadeias vivas, levando à diminuição da taxa de terminação e ao aumento da massa molar e do número de radicais por partícula (CHERN, 2008; SCHORK et al., 2005).

A teoria de Harkins pode ser estendida para a polimerização em miniemulsão, exceto que a nucleação das partículas ocorre preferencialmente através da nucleação das nanogotas e não das micelas. Adicionalmente, como não existe reservatório de monômero (gotas micrométricas) não ocorre o Intervalo II, caracterizado pela taxa de polimerização constante. A Figura 5 apresenta a comparação entre as taxas de polimerização para cada intervalo das polimerizações em emulsão (a) e em miniemulsão (b) (CHERN, 2008).

Figura 5 - Representação dos intervalos na taxa de polimerização típica do estireno em emulsão (a) e em miniemulsão (b).



Fonte: Adaptado de Chern (2008) e Antonietti e Landfester (2002).

Para ambas as técnicas acima, a taxa de polimerização pode ser determinada a partir da avaliação da cinética em uma única partícula e da consideração do número total de partículas (N_p), contanto que o sistema apresente partículas uniformes (e exceto para o Intervalo I da polimerização em emulsão, para a qual é preciso considerar também o número de

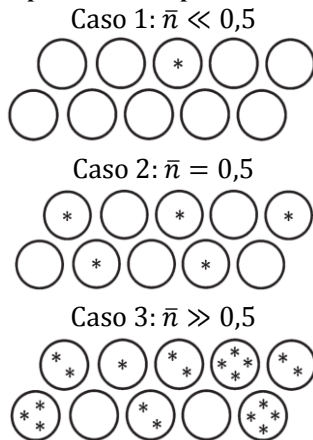
micelas ainda não nucleadas, de acordo com Odian (2004)), sendo expressa como:

$$R_p^p = k_p[M]^p \frac{\bar{n}N_p}{N_A} \quad (2.1)$$

onde $[M]^p$ é a concentração de monômero nas partículas poliméricas, \bar{n} é o número médio de radicais por partícula e N_A é o número de Avogadro.

A equação acima ilustra o efeito da compartimentalização de radicais na cinética de reação, sendo o valor de \bar{n} crítico para a determinação da taxa de polimerização e massa molar nos intervalos II e III. Smith e Ewart (1948) estudaram quantitativamente a teoria proposta por Harkins e estabeleceram três casos limites para os valores possíveis de \bar{n} (caso 1, 2 e 3), sendo as diferenças principais entre eles a ocorrência de saída de radical das partículas, tamanho das partículas, formas de terminação e as taxas de geração e terminação relacionadas entre si e entre outros parâmetros da reação (ODIAN, 2004; SCHORK et al., 2005). A Figura 6 mostra um esquema da representação dos três casos para \bar{n} .

Figura 6 - Representação dos casos 1, 2 e 3 da cinética de Smith–Ewart, onde cada círculo representa uma partícula e “*” um radical livre.



Fonte: Adaptado de Chern (2008).

Odian (2004) apresenta uma breve descrição dos fenômenos predominantes em cada caso, sendo eles:

- Caso 1: a taxa de saída de radicais das partículas poliméricas e a taxa de terminação na fase aquosa não são negligenciáveis, sendo a taxa de entrada de radicais muito menor;
- Caso 2: a taxa de saída de radicais das partículas poliméricas é muito menor que a sua taxa de entrada, sendo a taxa de terminação muito maior que ambas;
- Caso 3: a entrada de radicais nas partículas poliméricas é muito maior que a taxa de terminação e saída de radicais das partículas.

2.3 Distribuição da Massa Molar em Sistemas com Compartimentalização de Radicais

A determinação da distribuição de massa molar em sistemas poliméricos costuma ser bastante complexa devido à natureza discreta da distribuição, sendo ainda mais complexa para látices poliméricos em decorrência da dependência do crescimento dos radicais (diretamente associado ao tamanho das cadeias inativas) com o número médio de radicais por partículas, além da dependência com a taxa de propagação e a concentração de monômero. Adicionalmente, como resultado da segregação (ou compartimentalização) dos radicais livres através do grande número de partículas presentes nos látices, as massas molares usualmente obtidas nestes sistemas acabam sendo muito superiores às obtidas em sistemas com regime cinético tipo *bulk* (polimerizações em massa e suspensão), visto que a terminação bimolecular é suprimida pelo isolamento do radical em uma partícula. Porém, o efeito da compartimentalização de radicais nas cadeias inativas só é considerável quando o número médio de radicais por partícula é muito próximo, ou inferior, a 1 (CHERN, 2008; SAYER, 1999; SCHORK et al., 2005)

Consequentemente, o número de trabalhos na literatura que tratam de modelos matemáticos para a determinação da distribuição de massa molar em sistemas de polimerização via radicais livres que apresentam compartimentalização de radicais é muito baixo e quase que totalmente destinados à sistemas de polimerização em emulsão, ou seja, para iniciadores hidrossolúveis. Eventualmente, estes trabalhos são adaptados para representar também polimerizações em miniemulsão com iniciadores hidrossolúveis (ALHAMAD; ROMAGNOLI; GOMES, 2005; CLAY; GILBERT, 1995; NELE; SAYER; PINTO, 1999; SAYER et al., 2001).

Os poucos trabalhos de modelagem matemática destinados à determinação da distribuição de massa molar para polimerização em minie-

mulção usando iniciadores organossolúveis são em sua maioria para sistemas unicamente sob condições de cinética *pseudo-bulk* ou *bulk*, como o apresentado por Jung e Gomes (2011), ou são trabalhos simplificados destinados à representar casos bem particulares. Por exemplo, Rawlston et al. (2008) usaram o algoritmo de Monte Carlo para simular a polimerização em miniemulsão de estireno com iniciador organossolúvel, obtendo também a distribuição de massa molar. O algoritmo foi composto pelas taxas diretas dos eventos de primeira ordem, como propagação e transferência de cadeia, e estimativas baseadas em dados experimentais para as taxas dos eventos de segunda ordem, como terminação.

Assim, esses modelos acabam se limitando à casos mais específicos/simplificados e mesmo os poucos casos que apresentam modelos mais completos, a distribuição de massa molar não é incluída, sendo nestes casos a cinética de reação o foco principal e as massas molares médias obtidas a partir do método dos momentos (SHANG; SHAN; PAN, 2015). Desta forma, existe uma lacuna no estudo numérico de sistemas de polimerização em miniemulsão com iniciadores organossolúveis que precisa ser preenchida, especialmente envolvendo aspectos mais (matematicamente) complexos do sistema, como as distribuições de massa molar e tamanho de partículas.

3 MODELAGEM MATEMÁTICA

Este capítulo está estruturado de modo a apresentar o desenvolvimento do modelo matemático desde seus fundamentos até a implementação, bem como os valores dos coeficientes cinéticos e demais parâmetros utilizados nas simulações. Primeiramente, são apresentados o problema e as considerações mais gerais utilizadas no modelo. Na sequência, são apresentados o mecanismo cinético considerado, o balanço populacional para as partículas com diferentes números de radicais, os balanços materiais das espécies que constituem o sistema, a determinação dos coeficientes de partição dos componentes entre as fases aquosa e orgânica, a determinação dos coeficientes das taxas de entrada e saída de radicais nas partículas e a estimação dos efeitos difusivos sobre os coeficientes das taxas de reação na fase orgânica. Por fim, são apresentados a implementação do modelo e os valores dos parâmetros e coeficientes cinéticos utilizados nas simulações.

3.1 Considerações Iniciais

O presente modelo matemático abrange os fenômenos relacionados a um sistema de polimerização em miniemulsão via radicais livres em batelada no qual pode haver (além do monômero, coestabilizador e iniciador) a presença de ácido graxo insaturado ou triglicérido de ácidos graxos insaturados. Estas moléculas podem ser usadas com a função de modificar a morfologia de partículas, sendo adicionadas em grandes quantidades para formar núcleos na obtenção de nanocápsulas, por exemplo (BRESOLIN, 2013; CARDOSO; ARAÚJO; SAYER, 2013; STEINMACHER et al., 2010; VALÉRIO; ARAÚJO; SAYER, 2013), ou promover compatibilidade entre diferentes materiais (CHIARADIA et al., 2015; RONCO et al., 2015; GUO; SCHORK, 2008, GUYOT et al., 2007), podendo, em ambos os casos, ser empregadas em combinação com o coestabilizador ou substituindo totalmente o mesmo.

Quando presentes no sistema, estes compostos insaturados (a partir de agora chamados genericamente de óleo) podem participar de reações de propagação e/ou transferência de cadeia e afetar de diferentes formas

variáveis fundamentais, tais como a velocidade de reação, a massa molar do polímero e a morfologia das partículas, tornando essencial o estudo destes casos.

Abaixo são apresentadas algumas hipóteses que foram consideradas durante a elaboração do modelo:

- O sistema pode ser considerado isotérmico;
- É considerada a partição entre as fases orgânica e aquosa apenas para o iniciador e o monômero, para os quais as concentrações se encontram em equilíbrio termodinâmico (os demais constituintes podem ser considerados insolúveis na água, devido à alta hidrofobicidade dos mesmos);
- A quantidade de polímero formada na fase aquosa é desprezível, visto que a taxa de entrada/reentrada dos radicais distribuídos na fase aquosa nas partículas poliméricas é muito maior que a taxa de terminação dos mesmo na fase aquosa;
- A nucleação das partículas ocorre exclusivamente pelo mecanismo de nucleação das gotas, pois a concentração de surfactante no sistema é muito baixa, não havendo, portanto, micelas para nucleação micelar ou surfactante livre suficiente para estabilizar novas partículas formadas via nucleação homogênea;
- O número de partículas de polímero é igual ao número inicial das gotas de monômeros (ou seja, todas as gotas são nucleadas), já que o uso de iniciador organossolúvel favorece a nucleação das gotas devido à decomposição do mesmo no *locus* da reação (ASUA, 2002), logo, a variação de tamanho das partículas ao longo da reação é exclusivamente devida à contração volumétrica;
- As partículas poliméricas são esféricas e monodispersas, de modo que o modelo representa apenas miniemulsões com distribuições estreitas de tamanho de gotas/partículas;
- Todas as gotas são constituídas de uma única fase e apresentam a mesma composição inicial.

3.2 Mecanismo Cinético

O mecanismo cinético do sistema estudado é apresentado na Tabela 2 e considera as reações envolvendo iniciador (I), monômero (M) e óleo (O), quando presente. Também são considerados três tipos de radicais: os fragmentos de iniciador (I^*), os radicais monoméricos (M^*) (re-

sultantes da transferência de cadeia para o monômero) e os radicais poliméricos com a unidade reativa em uma unidade de monômero (M_n^*) ou de óleo (O_n^*). Abaixo são apresentadas algumas hipóteses utilizadas nesta etapa:

- Estado pseudoestacionário para os radicais da fase orgânica, visto a alta reatividade e baixa concentração dos radicais livres no sistema (CHERN, 2008; CLAY; GILBERT, 1995);
- Apenas os radicais resultantes da decomposição do iniciador e os radicais monoméricos podem sair das partículas poliméricas, já que os demais radicais (radicais unitários de óleo, oligoradicais e radicais poliméricos) apresentam hidrofobicidade muito elevada para migrar para a fase aquosa (ASUA, 2003; AUTRAN; DE LA CAL; ASUA, 2007; COSTA et al., 2013);
- Todas as reações envolvendo o radical monomérico e as reações de terminação envolvendo o radical de iniciador são consideradas apenas para o modelo do fluxo de radicais entre as fases (e, conseqüentemente, nos balanços de radicais na fase aquosa), nas demais situações não é feita distinção entre os tipos de radicais e os coeficientes cinéticos são determinados pela última unidade métrica (modelo último), independente do comprimento de cadeia (AUTRAN; DE LA CAL; ASUA, 2007; COSTA et al., 2013; MAYO; LEWIS, 1944).

Tabela 2 - Mecanismo cinético da polimerização em miniemulsão via radicais livres na presença de ácidos graxos (ou triglicerídeos de ácidos graxos) insaturados considerado no modelo matemático.

<i>Iniciação</i>	<i>Propagação</i>	<i>Transferência de Cadeia</i>
$I \xrightarrow{k_i} 2I^*$	$M^* + M \xrightarrow{k_{pM^*M}} M_2^*$	$M_n^* + M \xrightarrow{k_{fMM}} P_n + M^*$
$I^* + M \xrightarrow{k_{iM}} M_1^*$	$M_n^* + M \xrightarrow{k_{pMM}} M_{n+1}^*$	$M_n^* + O \xrightarrow{k_{fMO}} P_n + O_1^*$
	$O_n^* + M \xrightarrow{k_{pOM}} M_{n+1}^*$	
	$M_n^* + O \xrightarrow{k_{pMO}} O_{n+1}^*$	
<i>Terminação com os radicais I^*</i>	<i>Terminação por Combinação</i>	<i>Terminação por Desproporcionamento</i>
$I^* + M^* \xrightarrow{k_{tIM^*}} P_1$	$M^* + M^* \xrightarrow{k_{tc2M^*}} P_2$	$M^* + M^* \xrightarrow{k_{td2M^*}} P_1 + P_1$
$I^* + M_n^* \xrightarrow{k_{tIM}} P_n$	$M_n^* + M^* \xrightarrow{k_{tcM^*}} P_{n+1}$	$M_n^* + M^* \xrightarrow{k_{tdM^*}} P_1 + P_n$
	$M_n^* + M_m^* \xrightarrow{k_{tc}} P_{n+m}$	$M_n^* + M_m^* \xrightarrow{k_{td}} P_n + P_m$

Fonte: Autora (2015).

Os coeficientes das taxas de reação são representados pela letra k seguida pelo subíndice que indica o tipo da reação (iniciação ‘ i ’, propagação ‘ p ’, transferência de cadeia ‘ f ’ e terminação bimolecular por combinação ‘ tc ’, por desproporcionamento ‘ td ’, ou a soma das duas ‘ t ’) e entre quais espécies ela está ocorrendo.

As reações que ocorrem dentro das partículas poliméricas sofrem, a partir de determinada conversão, influência da mudança de viscosidade do meio, uma vez que a mobilidade das moléculas é afetada. Essa influência é representada no coeficiente da taxa de reação a partir de um fator de correção que varia de 0 a 1. Assim, o coeficiente da taxa de terminação é expresso conforme a Eq. (3.1), e os coeficientes das taxas de transferência de cadeia e de propagação de um radical com unidade terminal x com uma espécie y são expressos conforme as Eqs. (3.2) e (3.3), respectivamente.

$$k_t^{or} = k_t f_t \quad (3.1)$$

$$k_{f_{xy}}^{or} = k_{f_{xy}} f_f \quad (3.2)$$

$$k_{p_{xy}}^{or} = k_{p_{xy}} f_p \quad (3.3)$$

Acima, f_t é fator que representa a diminuição na taxa de terminação devido ao efeito gel, e f_f e f_p são os fatores de correção que representam a diminuição nas taxas de transferência de cadeia e de propagação devido ao efeito vítreo (a determinação dos mesmos é apresentada no item 3.7). Adicionalmente, em alguns casos é mais conveniente que o coeficiente da taxa de terminação nas partículas seja expresso conforme a Eq. (3.4), onde N_A é o número de Avogadro e v_p é o volume de uma partícula polimérica.

$$c = \frac{k_t^{or}}{N_A v_p} \quad (3.4)$$

A taxa de formação de radicais a partir da decomposição do iniciador (K_i) é especificada de modo a considerar o local do iniciador (fase aquosa ou orgânica) e o local em que os radicais formados na sequência irão estar. Isso porque a parcela de iniciador solubilizada na fase aquosa, quando decomposta, forma dois radicais nesta mesma fase, conforme a Eq. (3.5); porém, a parcela de iniciador solubilizada nas partículas poliméricas pode originar três diferentes situações para os radicais formados a partir da sua decomposição. Estas situações incluem a saída imediata

dos dois radicais formados para a fase aquosa, Eq. (3.6); a saída imediata de um dos radicais formados para a fase aquosa, Eq. (3.7); e, finalmente, a permanência dos dois radicais formados na partícula polimérica, Eq. (3.8) (AUTRAN; DE LA CAL; ASUA, 2007).

$$K_i^{aa} = 2f[I]^{aa}k_i v^{aa} \quad (3.5)$$

$$K_{i0}^i = f[I]^{or}k_i v_p \times P_{RI}^i{}^2 \quad (3.6)$$

$$K_{i1}^i = f[I]^{or}k_i v_p \times 2P_{RI}^i(1 - P_{RI}^i) \quad (3.7)$$

$$K_{i2}^i = f[I]^{or}k_i v_p \times (1 - P_{RI}^i)^2 \quad (3.8)$$

Nas equações acima, f é a eficiência da taxa de decomposição do iniciador, $[I]$ é a concentração de iniciador na fase aquosa (aq) ou orgânica (or), v^{aa} é o volume da fase aquosa e P_{RI}^i é a probabilidade do radical de iniciador sair de uma partícula com i radicais antes de propagar ou terminar, definida como:

$$P_{RI}^i = \frac{\text{Taxa de saída}}{\text{Taxa de geração}} = \frac{k_{di}^i}{2f[I]^{or}k_i v_p N_A} \quad (3.9)$$

onde k_{di}^i é o coeficiente da taxa de saída dos radicais de iniciador das partículas poliméricas.

No modelo matemático, as espécies radicalares são representadas pela letra R com um índice superior denotando o local em que o radical está sendo avaliado (fase aquosa ' aq ', fase orgânica ' or ' ou população de partículas com i radicais ' i ') e um índice inferior denotando o tipo (fragmento de iniciador ' I ', radical monomérico ' M ' e demais radicais poliméricos de comprimento ' n ').

Na fase aquosa, qualquer radical que não seja um fragmento de iniciador é composto basicamente por unidades de monômero, já que a parcela de óleo distribuída na água pode ser desprezada, porém, na fase orgânica os radicais poliméricos devem considerar a probabilidade de apresentar a unidade reativa em uma unidade de monômero (P_M) ou de óleo (P_O). Essas probabilidades são definidas como:

$$P_M = \frac{k_{pOM}^{or}[M]^{or}}{k_{pOM}^{or}[M]^{or} + (k_{pMO}^{or} + j_0 k_{fMO}^{or})[O]} \quad (3.10)$$

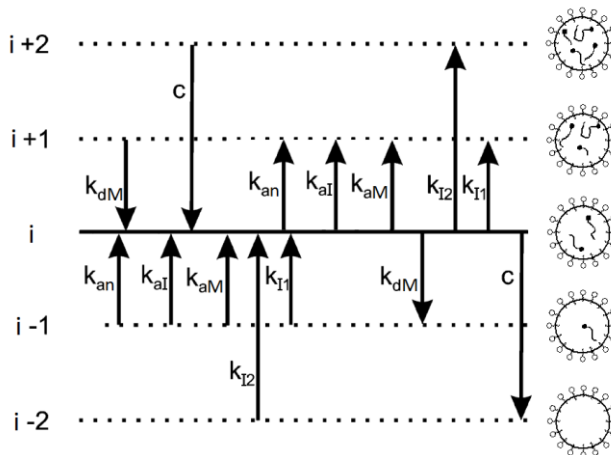
$$P_O = 1 - P_M \quad (3.11)$$

onde $[M]$ e $[O]$ são as concentrações molares de monômero e óleo, respectivamente, e j_o é o número médio de ligações π por molécula do óleo.

3.3 Balanço Populacional das Partículas contendo i Radicais

Devido ao efeito de compartimentalização de radicais presentes no sistema de polimerização em miniemulsão (entrada e saída de radicais nas partículas), aos eventos de decomposição de iniciador e aos eventos de terminação bimolecular, obtém-se uma distribuição de partículas com diferentes números de radicais no sistema, ou seja, populações de partículas com 0, 1, 2, 3, ..., i_{max} radicais por partícula. A Figura 7 apresenta um esquema dos eventos que levam às mudanças no número de radicais no interior das partículas e, conseqüentemente, ao surgimento/aumento e diminuição/desaparecimento de populações de partículas contendo uma quantidade i de radicais.

Figura 7 - Representação dos eventos que levam às mudanças no número de radicais nas partículas.



Fonte: Adaptado de Autran, de La Cal e Asua (2007).

O balanço populacional que descreve a variação com o tempo do número de partículas N de uma população com i radicais por partícula, baseado no balanço proposto por Autran e colaboradores (2007), é dado por:

$$\begin{aligned}
\frac{dN^i}{dt} = & N^{i-2} K_{i2}^{i-2} N_{A(i \geq 2)} \\
& + N^{i-1} (K_{i1}^{i-1} N_A + [R_I]^{aq} k_{al}^{i-1} + [R_M]^{aq} k_{aM}^{i-1} + [R_n]^{aq} k_{an})_{(i \geq 1)} \\
& - N^i [K_{i2}^i N_A + K_{i1}^i N_A + [R_I]^{aq} k_{al}^i + [R_M]^{aq} k_{aM}^i + [R_n]^{aq} k_{an} \\
& + (i) k_{dM}^i_{(i \geq 1)} + (i)(i-1) c_{(i \geq 2)}] + N^{i+1} (i+1) k_{dM}^{i+1}_{(i \leq imax-1)} \\
& + N^{i+2} (i+2)(i+1) c_{(i \leq imax-2)}
\end{aligned} \tag{3.12}$$

onde k_{al}^i , k_{aM}^i e k_{an} são os coeficientes das taxas de entrada dos diferentes radicais nas partículas, e k_{dM}^i é o coeficiente da taxa de saída dos radicais monoméricos das partículas. Estes coeficientes cinéticos relacionados ao fluxo de radicais nas partículas são abordados no item 3.6.

3.4 Balanços de Matéria

Inicialmente, o sistema é composto por água (fase contínua), surfactante, monômero, coestabilizador, iniciador organossolúvel e óleo, quando presente. Por se tratar de um processo em batelada, não há variação nas quantidades de água, surfactante e coestabilizador (considerado aqui como sendo um alceno ou triglicerídeo de ácidos graxos saturados), enquanto que a quantidade dos demais reagentes varia de acordo com seu consumo.

3.4.1 Iniciador, Monômero e Óleo

O iniciador organossolúvel se encontra principalmente na fase orgânica e em pequena quantidade na fase aquosa, sendo a quantidade total a soma destas duas parcelas. Assim, a variação da quantidade do iniciador em cada fase se dá devido à entrada e saída nestas e à decomposição térmica. Porém, quando é avaliada a quantidade total do iniciador distribuída no sistema, as parcelas de entrada/saída se anulam e resta apenas a variação devido à decomposição térmica, conforme mostra a Eq. (3.13), onde I é o número total de mols de iniciador.

$$\frac{dI}{dt} = -([I]^{or} v^{or} + [I]^{aq} v^{aq}) k_i \tag{3.13}$$

Da mesma forma, o monômero M também sofre partição entre as fases orgânica e aquosa, sendo a variação da quantidade total determinada

pelo consumo do mesmo devido às reações de propagação e transferência de cadeia com os radicais, de acordo com a Eq. (3.14).

$$\begin{aligned} \frac{dM}{dt} = & -[M]^{or} \frac{\sum_{i=1}^{imax} iN_i}{N_A} (P_M k_{pMM}^{or} + P_M k_{fMM}^{or} + P_O k_{pOM}^{or}) \\ & - [M]^{aq} (R_I^{aq} k_{iM} + R_M^{aq} k_{pM^*M} + R_n^{aq} k_{pMM}) \end{aligned} \quad (3.14)$$

Já o consumo do óleo, quando presente, se dá por reações de propagação e transferência de cadeia apenas com os radicais presentes nas partículas, de acordo com a Eq. (3.15), visto que não é considerada partição entre as fases para este componente.

$$\frac{dO}{dt} = -[O] \frac{\sum_{i=1}^{imax} iN_i}{N_A} P_M (k_{pMO}^{or} + j_O k_{fMO}^{or}) \quad (3.15)$$

3.4.2 Radicais na Fase Aquosa

Os radicais presentes na fase aquosa consistem em radicais originados da decomposição do iniciador, R_I^{aq} , da transferência de cadeia para o monômero nas partículas e subsequente saída, R_M^{aq} , e oriundos da etapa de propagação dos dois radicais anteriores, R_n^{aq} , conforme mostram as Eqs. (3.16), (3.17) e (3.18), respectivamente.

$$\begin{aligned} \frac{dR_I^{aq}}{dt} = & K_i^{aq} + 2 \sum_{i=0}^{imax} N^i K_{i0}^i + \sum_{i=0}^{imax} N^i K_{i1}^i \\ & - \frac{R_I^{aq}}{N_A v^{aq}} \sum_{i=0}^{imax} N^i k_{aI}^i - R_I^{aq} [M]^{aq} k_{iM} \\ & - \frac{R_I^{aq}}{v^{aq}} (R_M^{aq} k_{tIM^*} + R_n^{aq} k_{tIM}) \end{aligned} \quad (3.16)$$

$$\begin{aligned} \frac{dR_M^{aq}}{dt} = & - \frac{R_M^{aq}}{N_A v^{aq}} \sum_{i=0}^{imax} N^i k_{aM}^i + \frac{1}{N_A} \sum_{i=1}^{imax} iN^i k_{aM}^i \\ & - R_M^{aq} [M]^{aq} k_{pM^*M} - \frac{R_M^{aq}}{v^{aq}} (R_I^{aq} k_{tIM^*} + 2R_M^{aq} k_{t2M^*} + R_n^{aq} k_{tM^*}) \end{aligned} \quad (3.17)$$

$$\begin{aligned} \frac{dR_n^{aq}}{dt} = & - \frac{R_n^{aq}}{N_A v^{aq}} N_g k_{an} + R_I^{aq} [M]^{aq} k_{iM} + R_M^{aq} [M]^{aq} k_{pM^*M} \\ & - \frac{R_n^{aq}}{v^{aq}} (R_I^{aq} k_{tIM} + R_M^{aq} k_{tM^*} + 2R_n^{aq} k_t) \end{aligned} \quad (3.18)$$

Nas equações anteriores, N_g é o número de gotas de monômero (que também contém o coestabilizador e o óleo presentes no sistema) de acordo com a Eq. (3.19), sendo D_g o diâmetro médio das gotas, m a massa e ρ a densidade dos constituintes das gotas.

$$N_g = \frac{6}{\pi D_g^3} \left(\frac{m_M^{or}}{\rho_M} + \frac{m_C}{\rho_C} + \frac{m_O}{\rho_O} \right) \quad (3.19)$$

3.4.3 Radicais na Fase Orgânica

Na fase orgânica, os radicais variam devido à ocorrência de eventos de duas classes distintas. A primeira classe inclui os eventos que levam a geração ou consumo direto do radical avaliado, como reações de propagação, transferência de cadeia e terminação; além de decomposição do iniciador nas partículas e entrada e saída dos radicais nas partículas para os radicais de tamanho 1. A segunda classe inclui os eventos que levam ao aparecimento ou desaparecimento, na população avaliada, de um radical de tamanho determinado já existente (por exemplo, um radical de tamanho n no interior de uma partícula com 3 radicais (R_n^3) é somado na equação para R_n^1 se os outros 2 radicais sofrerem terminação). Os eventos desta classe incluem a decomposição do iniciador nas partículas, terminação de dois radicais e entrada e saída de radicais nas partículas. Com isso, esses radicais devem ser avaliados de acordo com o tamanho, n , e com a população de partículas, i , em que se encontram. Abaixo são mostrados os balanços em mols para os radicais de tamanho 1, 2 e n nas populações de partículas contendo i radicais por partícula:

$$\begin{aligned} \frac{dR_1^i}{dt} = & 2K_{i2}^{i-2} N^{i-2} + \left(K_{i1}^{i-1} + \frac{[R_I]^{aq}}{N_A} k_{ai}^{i-1} + \frac{[R_M]^{aq}}{N_A} k_{aM}^{i-1} \right) N^{i-1} \\ & - R_1^i \left[[M]^{or} (P_M k_{pMM}^{or} + P_O k_{pOM}^{or}) + [O] P_M k_{pMO}^{or} \right. \\ & + 2 \frac{\sum_{n=1}^{\infty} R_n^i}{N^i} N_A c \left. \right] + \sum_{n=2}^{\infty} R_n^i P_M ([M]^{or} k_{fMM}^{or} + [O] j_O k_{fMO}^{or}) \\ & - i \frac{k_{dM}^i}{N_A} N^i + R_1^{i-2} \phi_a^{i-2} + R_1^{i-1} \phi_b^{i-1} - R_1^i \phi_c^i + R_1^{i+1} \phi_d^{i+1} \\ & + R_1^{i+2} \phi_e^{i+2} \end{aligned} \quad (3.20)$$

$$\begin{aligned}
\frac{dR_2^i}{dt} &= \frac{[R_n]^{aq}}{N_A} k_{an} N^{i-1} \\
&\quad - R_2^i \left[[M]^{or} (P_M k_{fMM}^{or} + P_M k_{pMM}^{or} + P_O k_{pOM}^{or}) \right. \\
&\quad \left. + [O] P_M (j_O k_{fMO}^{or} + k_{pMO}^{or}) + 2 \frac{\sum_{n=1}^{\infty} R_n^i}{N^i} N_A c \right] \\
&\quad + R_1^i [[M]^{or} (P_M k_{pMM}^{or} + P_O k_{pOM}^{or}) + [O] P_M k_{pMO}^{or}] + R_2^{i-2} \phi_a^{i-2} \\
&\quad + R_2^{i-1} \phi_b^{i-1} - R_2^i \phi_c^i + R_2^{i+1} \phi_d^{i+1} + R_2^{i+2} \phi_e^{i+2}
\end{aligned} \tag{3.21}$$

$$\begin{aligned}
\frac{dR_n^i}{dt} &= -R_n^i \left[[M]^{or} (P_M k_{fMM}^{or} + P_M k_{pMM}^{or} + P_O k_{pOM}^{or}) \right. \\
&\quad \left. + [O] P_M (j_O k_{fMO}^{or} + k_{pMO}^{or}) + 2 \frac{\sum_{n=1}^{\infty} R_n^i}{N^i} N_A c \right] \\
&\quad + R_n^{i-1} [[M]^{or} (P_M k_{pMM}^{or} + P_O k_{pOM}^{or}) + [O] P_M k_{pMO}^{or}] + R_n^{i-2} \phi_a^{i-2} \\
&\quad + R_n^{i-1} \phi_b^{i-1} - R_n^i \phi_c^i + R_n^{i+1} \phi_d^{i+1} + R_n^{i+2} \phi_e^{i+2}
\end{aligned} \tag{3.22}$$

onde as variáveis ϕ^i são as taxas dos eventos da segunda classe, responsáveis pelo aparecimento/desaparecimento dos radicais já existente através das diferentes populações, conforme as equações:

$$\phi_a^{i-2} = K_{i2}^{i-2} N_A \tag{3.23}$$

$$\phi_b^{i-1} = K_{i1}^{i-1} N_A + [R_I]^{aq} k_{aI}^{i-1} + [R_M]^{aq} k_{aM}^{i-1} + [R_n]^{aq} k_{an} \tag{3.24}$$

$$\phi_c^i = K_{i1}^i N_A + K_{i2}^i N_A + [R_I]^{aq} k_{aI}^i + [R_M]^{aq} k_{aM}^i + [R_n]^{aq} k_{an} + i(i-1)c \tag{3.25}$$

$$\phi_d^{i+1} = (i+1)k_{dM}^{i-1} \tag{3.26}$$

$$\phi_e^{i+2} = (i+2)(i+1)c \tag{3.27}$$

No entanto, dependendo de alguns fatores, como tipo de monômero, diâmetro das partículas e efeitos difusionais, predominam no sistema apenas partículas com 0 e 1 radical, tornando a avaliação dos radicais presentes na população de partículas com 1 radical suficiente para a determinação da distribuição da massa molar (regime de cinética *zero-one*). Nestas circunstâncias, o sistema apresenta terminação instantânea, ou seja, quando um radical entra (ou ocorre a geração de um radical pela decomposição do iniciador) em uma partícula que já possui um radical, ambos terminam instantaneamente e a partícula passa para a população

de partículas com 0 radicais, de acordo com as Eqs. (3.28) a (3.30) (DE LA CAL et al., 2005).

$$\begin{aligned} \frac{dR_1^1}{dt} = & \left(K_{i1}^0 + \frac{[R_I]^{aq}}{N_A} k_{al}^0 + \frac{[R_M]^{aq}}{N_A} k_{aM}^0 \right) N^0 \\ & - R_1^1 [M]^{or} (P_M k_{pMM}^{or} + P_O k_{pOM}^{or}) + [O] P_M k_{pMO}^{or} \\ & + \sum_{n=2}^{\infty} R_n^1 ([M]^{or} P_M k_{fMM}^{or} + [O] j_O P_M k_{fMO}^{or} + K_{i2}^1 N_A) - \frac{k_{dM}^1}{N_A} N^1 \\ & - R_1^1 (K_{i1}^1 N_A + [R_I]^{aq} k_{al}^1 + [R_M]^{aq} k_{aM}^1 + [R_n]^{aq} k_{an}) \end{aligned} \quad (3.28)$$

$$\begin{aligned} \frac{dR_2^1}{dt} = & \frac{[R_n]^{aq}}{N_A} k_{an} N^0 - R_2^1 [M]^{or} (P_M k_{fMM}^{or} + P_M k_{pMM}^{or} + P_O k_{pOM}^{or}) \\ & + [O] P_M (j_O k_{fMO}^{or} + k_{pMO}^{or}) \\ & + R_1^1 [M]^{or} (P_M k_{pMM}^{or} + P_O k_{pOM}^{or}) + [O] P_M k_{pMO}^{or} \\ & - R_2^1 (K_{i1}^1 N_A + K_{i2}^1 N_A + [R_I]^{aq} k_{al}^1 + [R_M]^{aq} k_{aM}^1 + [R_n]^{aq} k_{an}) \end{aligned} \quad (3.29)$$

$$\begin{aligned} \frac{dR_n^1}{dt} = & -R_n^1 [M]^{or} (P_M k_{fMM}^{or} + P_M k_{pMM}^{or} + P_O k_{pOM}^{or}) \\ & + [O] P_M (j_O k_{fMO}^{or} + k_{pMO}^{or}) \\ & + R_{n-1}^1 [M]^{or} (P_M k_{pMM}^{or} + P_O k_{pOM}^{or}) + [O] P_M k_{pMO}^{or} \\ & - R_n^1 (K_{i1}^1 N_A + K_{i2}^1 N_A + [R_I]^{aq} k_{al}^1 + [R_M]^{aq} k_{aM}^1 + [R_n]^{aq} k_{an}) \end{aligned} \quad (3.30)$$

Como no sistema avaliado é possível usar a hipótese de estado pseudoestacionário para os radicais ($dR_n^i/dt = 0$), o grupo de balanços representado pelas Eqs. (3.20) a (3.22) e (3.28) a (3.30) resulta em um sistema de equações algébricas (EAs) que pode ser resolvido a partir de método iterativo para cada passo de tempo associado à resolução do sistema de equações diferenciais ordinárias (EDOs) que descreve a distribuição da massa molar das cadeias inativas (item 3.4.4).

3.4.4 Cadeias Inativas na Fase Orgânica

O número de cadeias inativas de comprimento 1 ou n presentes nas partículas, P_1 e P_n , é resultante de reações de transferência de cadeia para o monômero ou o óleo e reações de terminação bimolecular entre radicais, conforme as Eqs. (3.31) e (3.32).

$$\begin{aligned} \frac{dP_1}{dt} &= \sum_{i=1}^{imax} R_1^i P_M ([M]^{or} k_{fMM}^{or} + [O]j_o k_{fMO}^{or}) \\ &+ \sum_{i=2}^{imax} R_1^i \frac{\sum_{n=1}^{\infty} R_n^i}{N^i v_p} k_{td}^{or} \end{aligned} \quad (3.31)$$

$$\begin{aligned} \frac{dP_n}{dt} &= \sum_{i=1}^{imax} R_n^i P_M ([M]^{or} k_{fMM}^{or} + [O]j_o k_{fMO}^{or}) \\ &+ \sum_{i=2}^{imax} R_n^i \frac{\sum_{m=1}^{\infty} R_m^i}{N^i v_p} k_{td}^{or} + \sum_{i=2}^{imax} \frac{\sum_{m=1}^{n/2} R_m^i R_{n-m}^i}{N^i v_p} k_{tc}^{or} \end{aligned} \quad (3.32)$$

Quando o sistema apresenta terminação instantânea, as Eqs. (3.31) e (3.32) são substituídas pelas Eqs. (3.33) a (3.35).

$$\frac{dP_1}{dt} = R_1^i P_M ([M]^{or} k_{fMM}^{or} + [O]j_o k_{fMO}^{or}) \quad (3.33)$$

$$\begin{aligned} \frac{dP_2}{dt} &= R_2^1 P_M ([M]^{or} k_{fMM}^{or} + [O]j_o k_{fMO}^{or}) \\ &+ R_1^1 (K_{i1}^1 N_A + K_{i2}^1 N_A + [R_I]^{aq} k_{ai}^1 + [R_M]^{aq} k_{am}^1) \end{aligned} \quad (3.34)$$

$$\begin{aligned} \frac{dP_n}{dt} &= R_n^1 P_M ([M]^{or} k_{fMM}^{or} + [O]j_o k_{fMO}^{or}) \\ &+ R_{n-1}^1 (K_{i1}^1 N_A + K_{i2}^1 N_A + [R_I]^{aq} k_{ai}^1 + [R_M]^{aq} k_{am}^1) \\ &+ R_{n-2}^1 [R_n]^{aq} k_{an} \end{aligned} \quad (3.35)$$

3.5 Partição de Monômero e Iniciador entre as Fases

Apesar de serem organossolúveis, monômeros e iniciador parcialmente solubilizados na fase aquosa não podem ser desprezados, pois apresentam extrema importância na cinética de sistemas compartimentalizados. Para tanto, as parcelas de monômero e iniciador nas fases aquosa e orgânica foram determinadas a partir do algoritmo iterativo simplificado proposto por Omi e colaboradores (1985) e coeficientes de partição entre fases obtidos na literatura.

Assim, considerando que as concentrações estejam sempre em equilíbrio termodinâmico, o coeficiente de partição para o monômero entre as fases orgânica e aquosa, K_M^{oa} , pode ser expresso como:

$$K_M^{oa} = \frac{\varphi_M^{or}}{\varphi_M^{aq}} = \frac{[M]_{sat}^{or}}{[M]_{sat}^{aq}} \quad (3.36)$$

onde φ_M^{or} e $[M]_{sat}^{or}$ são, respectivamente, a fração volumétrica e a concentração de saturação do monômero na fase orgânica, e φ_M^{aq} e $[M]_{sat}^{aq}$, na fase aquosa. Adicionalmente, a quantidade total de mols de monômero no sistema é dada pela soma das parcelas presentes em cada fase:

$$M = M^{or} + M^{aq} = v^{or}[M]^{or} + v^{aq}[M]^{aq} \quad (3.37)$$

Manipulando as Eqs. (3.36) e (3.37), obtém-se as expressões para as concentrações molares de monômero nas diferentes fases:

$$[M]^{or} = K_M^{oa}[M]^{aq} \quad (3.38)$$

$$[M]^{aq} = \frac{M}{v^{or}K_M^{oa} + v^{aq}} \quad (3.39)$$

Assumindo que o volume de cada fase seja dado pela soma dos volumes de cada composto presente na mesma e estes, pela Eq. (3.40), os volumes da fase orgânica e da fase aquosa podem ser representados conforme as Eqs. (3.41) e (3.42), respectivamente.

$$v_i^{or} = v^{or} \frac{\langle i \rangle^{aq}}{\rho_i} \quad (3.40)$$

$$v^{or.(j+1)} = v^{or.(j)} \left(\frac{\langle M \rangle^{or}}{\rho_M} + \frac{\langle P \rangle}{\rho_P} + \frac{\langle C \rangle}{\rho_C} + \frac{\langle O \rangle}{\rho_O} \right) \quad (3.41)$$

$$v^{aq.(j+1)} = v^{aq.(j)} \left(\frac{\langle M \rangle^{aq}}{\rho_M} + \frac{\langle W \rangle}{\rho_W} \right) \quad (3.42)$$

Acima, $\langle i \rangle^{aq}$ indica concentração mássica do componente i na fase aquosa e o índice superior j indica o número da iteração.

A estrutura iterativa consiste em assumir um valor inicial para v^{or} e v^{aq} e determinar, através das Eqs. (3.38) e (3.39), $[M]^{or}$ e $[M]^{aq}$. A partir destes valores, recalcula-se v^{or} e v^{aq} usando as Eqs. (3.41) e (3.42). Repete-se o processo até a convergência sempre assumindo os valores de v^{or} e v^{aq} obtidos na iteração anterior. De modo similar, para determinar as parcelas do iniciador, são incluídas no algoritmo as equações:

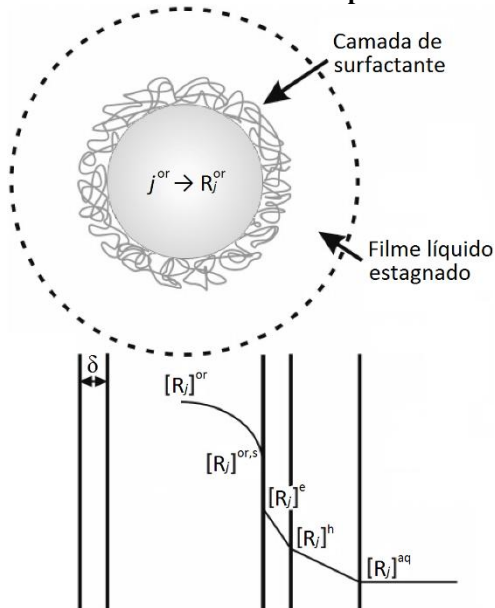
$$[I]^{or} = K_I^{oa}[I]^{aq} \quad (3.43)$$

$$[I]^{aq} = \frac{I}{v^{or}K_I^{oa} + v^{aq}} \quad (3.44)$$

3.6 Fluxo de Radicais entre as Fases

A determinação dos coeficientes das taxas de entrada e saída de radicais unitários nas partículas poliméricas foi baseada no modelo proposto primeiramente por Asua (2003) para sistemas de polimerização em emulsão e mais tarde adaptado por Autran e colaboradores (2007) para sistemas de polimerização em miniemulsão com iniciador organossolúvel. O modelo consiste em identificar os coeficientes diretamente nas taxas de saída/entrada/reentrada destes radicais nas partículas, que, por sua vez, são construídas a partir de um perfil de concentração dos radicais no interior da partícula polimérica e da resistência à difusão na superfície da partícula, imposta pelas camadas de surfactante (estérica) e de filme líquido estagnado, de acordo com o esquema mostrado na Figura 8.

Figura 8 - Esquema do perfil de concentração dos radicais unitários devido às reações e à resistência à difusão no interior da partícula polimérica e à resistência à difusão na superfície.



Fonte: Adaptado de Autran, de La Cal e Asua (2007).

O perfil de concentração dos radicais no interior da partícula considera, em estado estacionário, as taxas de geração (decomposição do iniciador, para os radicais de iniciador, e transferência de cadeia para monômero, para os radicais monoméricos), iniciação/propagação, terminação e difusão no interior da partícula polimérica; conforme os balanços representados pelas Eqs. (3.45), para radicais de iniciador, e (3.46), para radicais monoméricos.

$$\begin{aligned} \frac{D_{Ip}}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d[R_I]^{or}}{dr} \right) + 2f[I]^{or} k_i \\ = [R_I]^{or} [M]^{or} k_{iM}^{or} + 2[R_I]^{or} (i-1) \frac{k_{tIM}^{or}}{N_A v_p} \end{aligned} \quad (3.45)$$

$$\begin{aligned} \frac{D_{Mp}}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d[R_M]^{or}}{dr} \right) + [M]^{or} (i) \frac{k_{fMM}^{or}}{N_A v_p} \\ = [R_M]^{or} [M]^{or} k_{pM^*M}^{or} + 2[R_M]^{or} (i-1) \frac{k_{tM^*}^{or}}{N_A v_p} \end{aligned} \quad (3.46)$$

Nas equações acima, D_{Ip} e D_{Mp} são as difusividades na fase polimérica dos radicais do tipo fragmento de iniciador e do tipo monomérico, respectivamente; e r é a coordenada radial da partícula.

Assim, para partículas com i radicais, os coeficientes das taxas de entrada dos radicais de iniciador e dos radicais monoméricos são definidos, respectivamente, pelas Eqs. (3.47) e (3.48); e os coeficientes das taxas de saída dos radicais de iniciador e dos radicais monoméricos, pelas Eqs. (3.49) e (3.50).

$$k_{ai}^i = \frac{4\pi r_p D_{Iw} N_A}{1 + \frac{D_{Iw}}{D_{Ih}} \frac{\delta}{r_p} + \frac{D_{Iw}}{D_{Ip}} \frac{1}{K_{RI}^{oa} \left[r_p \sqrt{\eta_I^i} \coth \left(r_p \sqrt{\eta_I^i} \right) - 1 \right]}} \quad (3.47)$$

$$k_{am}^i = \frac{4\pi r_p D_{Mw} N_A}{1 + \frac{D_{Mw}}{D_{Mh}} \frac{\delta}{r_p} + \frac{D_{Mw}}{D_{Mp}} \frac{1}{K_M^{oa} \left[r_p \sqrt{\eta_M^i} \coth \left(r_p \sqrt{\eta_M^i} \right) - 1 \right]}} \quad (3.48)$$

$$k_{di}^i = \frac{4\pi r_p D_{Iw} N_A}{1 + \frac{D_{Iw}}{D_{Ih}} \frac{\delta}{r_p} + \frac{D_{Iw}}{D_{Ip}} \frac{1}{K_{RI}^{oa} \eta_I^i} \left[r_p \sqrt{\eta_I^i} \coth \left(r_p \sqrt{\eta_I^i} \right) - 1 \right]} \frac{\gamma_I}{K_{RI}^{oa} \eta_I^i} \quad (3.49)$$

$$k_{dM}^i = \frac{4\pi r_p D_{Mw} N_A}{1 + \frac{D_{Mw}}{D_{Mh}} \frac{\delta}{r_p} + \frac{D_{Mw}}{D_{Mp}} \frac{1}{K_M^{oa} \eta_M^i} \left[r_p \sqrt{\eta_M^i} \coth \left(r_p \sqrt{\eta_M^i} \right) - 1 \right]} \frac{\gamma_M^i}{K_M^{oa} \eta_M^i} \quad (3.50)$$

Onde r_p é o raio das partículas poliméricas, δ é a espessura da camada de surfactante na superfície da partícula, K_{RI}^{oa} é a constante de partição entre as fases orgânica e aquosa do radical de iniciador, D_{jw} e D_{jh} são, respectivamente, as difusividades dos radicais do tipo j na água e na camada de surfactante, e os parâmetros η_I^i , η_M^i , γ_I e γ_M^i são definidos na sequência pelas Eqs. (3.51) a (3.54).

$$\eta_I^i = \frac{1}{D_{Ip}} \left[[M]^{or} k_{iM}^{or} + 2(i-1) \frac{k_{tIM}^{or}}{N_A v_p} \right] \quad (3.51)$$

$$\eta_M^i = \frac{1}{D_{Mp}} \left[[M]^{or} k_{pM^*M}^{or} + 2(i-1) \frac{k_{tM^*}^{or}}{N_A v_p} \right] \quad (3.52)$$

$$\gamma_I = \frac{2f[I]^{or} k_i}{D_{Ip}} \quad (3.53)$$

$$\gamma_M^i = [M]^{or} \frac{k_{fMM}^{or}}{N_A v_p D_{Mp}} \quad (3.54)$$

3.7 Efeitos Difusivos na Fase Orgânica

A partir de determinada conversão, o aumento de viscosidade da fase polimérica passa a afetar a mobilidade de moléculas maiores, como cadeias inativas e radicais em crescimento, o que acaba influenciando especialmente as reações de terminação e caracterizando o efeito gel. Para representar essa influência, o coeficiente da taxa de terminação foi multiplicado pelo fator f_t , calculado para a polimerização do metacrilato de metila (MMA) a partir da correlação de Ross e Laurence (1977):

$$f_t = 0,10575 \exp[17,15Vf - 0,01715(T - 273,15)]; \text{ se } Vf > Vf_{crit} \quad (3.55)$$

$$f_t = 2,3 \times 10^{-6} \exp(75Vf); \text{ se } Vf \leq Vf_{crit} \quad (3.56)$$

onde Vf é o volume livre e Vf_{crit} é o volume livre crítico, ambos na fase polimérica, descritos conforme as Eqs. (3.57) e (3.58), respectivamente. Nelas, T é a temperatura do meio reacional, Tf_c e Tf_o são as temperaturas de fusão do coestabilizador e do óleo, e Tg_M e Tg_P são as temperaturas de fusão do monômero e de transição vítrea do polímero.

$$Vf = [0,025 + 0,001(T - Tg_M)]\varphi_M^{or} + [0,025 + 0,001(T - Tf_c)]\varphi_C^{or} + [0,025 + 0,001(T - Tf_o)]\varphi_O^{or} + [0,025 + 0,00048(T - Tg_P)]\varphi_P^{or} \quad (3.57)$$

$$Vf_{crit} = 0,1856 - 2,965 \times 10^{-4}(T - 273,15) \quad (3.58)$$

Para a polimerização do estireno (STY), o fator f_t foi calculado a partir da correlação de Hui e Hamielec (1972), que é função da conversão do monômero (X), da temperatura (T) e das frações volumétricas de coestabilizador (φ_C^{or}) e óleo (φ_O^{or}), conforme a equação abaixo:

$$f_t = \exp[-2(bX_g + cX_g^2 + dX_g^3)] \quad (3.59)$$

sendo que:

$$b = 2,57 - 5,05 \times 10^{-3}T \quad (3.60)$$

$$c = 9,56 - 1,76 \times 10^{-2}T \quad (3.61)$$

$$d = -3,03 + 7,85 \times 10^{-3}T \quad (3.62)$$

$$X_g = X(1 - \varphi_C^{or} - \varphi_O^{or}) \quad (3.63)$$

onde X_g representa a conversão do monômero adaptada para levar em conta a presença de solventes, conforme apresentado por Kim e Choi (1988).

Com o aumento da conversão, moléculas menores como os monômeros também passam a sofrer restrição de mobilidade, levando à diminuição das reações de propagação e transferência de cadeia, caracteri-

zando o efeito vítreo. Assim, o coeficiente da taxa de propagação é corrigido pelo fator f_p , calculado para a polimerização do MMA a partir da correlação de Ross e Laurence (1977) para o efeito vítreo:

$$f_p = 1; \text{ se } Vf > 0,05 \quad (3.64)$$

$$f_p = 0,71 \times 10^{-4} \exp(171,53Vf); \text{ se } Vf \leq 0,05 \quad (3.65)$$

Para a polimerização do STY, o fator f_p foi calculado a partir da correlação de Marten e Hamielec (1982) para o efeito vítreo:

$$f_p = 1; \text{ se } Vf \geq 0,01 \quad (3.66)$$

$$f_p = \exp\left(\frac{1}{0,01} - \frac{1}{Vf}\right); \text{ se } Vf < 0,01 \quad (3.67)$$

Para a correção dos coeficientes das taxas de transferência de cadeia para monômero e para óleo, o fator f_f foi estimado a partir das mesmas correlações para o efeito vítreo usadas na estimação do f_p (PAQUET; RAY, 1994).

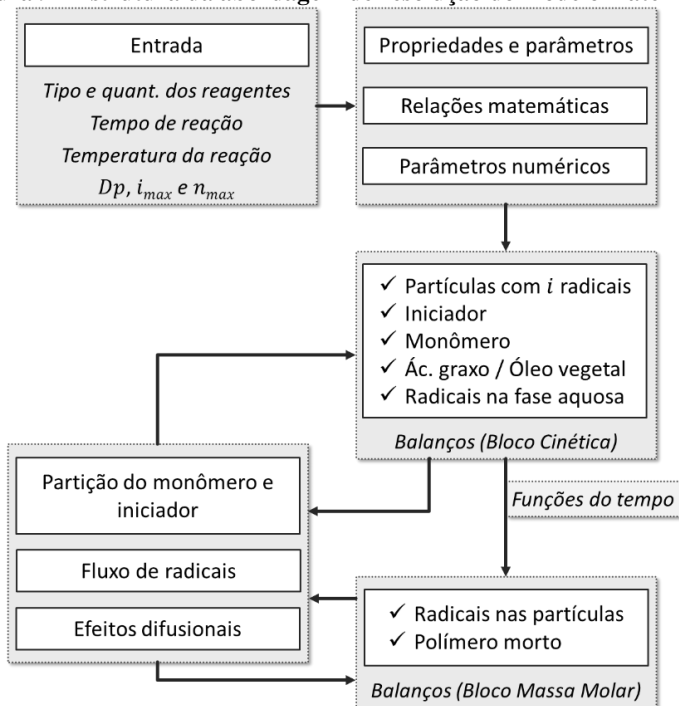
3.8 Implementação do Modelo Matemático

O modelo matemático foi estrategicamente separado em grupos de equações e implementado no software MATLAB® (The MathWorks, Inc.) versão 7.12.0 R2011a com auxílio de arquivos tipo “*function*” (arquivos que admitem parâmetros de entrada e retornam parâmetros de saída mantendo as demais variáveis locais), possibilitando a obtenção da distribuição completa da massa molar por integração direta, conforme proposto por Saldívar-Guerra e colaboradores (2010) para sistemas *bulk* de polimerização por adição.

Para tanto, o sistema de EDOs original foi dividido em dois grupos: o primeiro composto pelo balanço populacional e pelos balanços de iniciador, monômero, óleo e radicais na fase aquosa (Bloco Cinética – BC, aproximadamente 510 EDOs considerando $i_{max} \approx 500$); e o segundo, pelos balanços de cadeias inativas na fase orgânica, juntamente com o sistema de EAs dos balanços de radicais nas diferentes populações de partículas (Bloco Massa Molar – BM, 100.000 EDOs se $n_{max} = 100.000$).

A estruturação do código foi feita de modo a permitir que o bloco BC seja resolvido previamente e de modo independente do bloco BM, visto que o balanço populacional estabelece a relação com os radicais presentes nas partículas e o número de cadeias inativas não interfere nos demais balanços. Ao final da rotina de resolução do bloco BC, os pontos de solução das variáveis dependentes são interpolados em função da variável independente t com auxílio do comando *pchip* (*Piecewise Cubic Hermite Interpolating Polynomial*, que calcula a interpolação Hermite seccionalmente cúbica mantendo a monotonicidade da função) e armazenados no bloco BM, que é resolvido na sequência. Assim, as EDOs do bloco BM podem ser resolvidas para intervalos de integração e/ou passos de integração diferentes dos utilizados no bloco BC (contanto que o intervalo de integração do bloco BM esteja contido no intervalo de integração do bloco BC). A Figura 9 apresenta um esquema da estrutura de segregação e a ordem de acesso de cada grupo de balanços.

Figura 9 - Estrutura da abordagem de resolução do modelo matemático.



Fonte: Autora (2015).

O algoritmo elaborado para resolver o primeiro grupo e obter a cinética de reação e o balanço populacional do sistema é similar ao usado por Bresolin (2013). Os dados de entrada com informações sobre os reagentes e condições da reação são lidos em um *script* principal e, de acordo com essas informações, propriedades físicas e parâmetros cinéticos do iniciador, do monômero, do coestabilizador e do óleo são obtidos em *scripts* secundários. Em seguida, um *script* contendo todos os parâmetros e informações relacionadas à resolução numérica, bem como os comandos de resolução das *functions* que carregam os sistemas de EDOs, é acessado. Durante a resolução do bloco BC, as três *functions* auxiliares que determinam a partição do monômero e do iniciador, os coeficientes das taxas de entrada e saída dos radicais, e os coeficientes das taxas de reação corrigidos são atualizadas para cada passo de integração. Finalizada a rotina de resolução do bloco BC, o programa acessa a rotina de resolução do bloco BM e, da mesma forma, a cada passo de tempo atualiza os valores das variáveis do bloco BC obtidos na rotina anterior (armazenados como funções polinomiais de t) e as três *functions* auxiliares e resolve o sistema algébrico composto pelos balanços de radicais presentes nas partículas poliméricas. Por fim, a matriz de resultados é salva.

Com relação à transição do regime de cinética *zero-one* (Eqs. (3.28) a (3.30)) para o regime de cinética “integral” (que considera as populações com mais de 1 radical na distribuição da massa molar, Eqs. (3.20) a (3.22)) no bloco BM, a mesma é feita de acordo com um critério determinado durante a resolução do bloco BC. Este critério consiste em estabelecer o tempo de reação a partir do qual a relação $(N^0 + N^1) \geq 0,99 \times N_g$ deixa de ser satisfeita (t^*) e empregá-lo posteriormente no bloco BM para dividir o tempo total de reação em dois intervalos de integração. Assim, o sistema de equações (EAs e EDOs) que compõem o regime *zero-one* é resolvido para o intervalo de tempo de $0 - t^*$ e o sistema de equações que compõem o regime integral é resolvido para o intervalo $t^* - t_{final}$. Nas duas situações, a resolução do sistema de EDOs que descreve a distribuição da massa molar das cadeias inativas por integração direta só é possível mediante o uso de um método de integração explícito (sistema sem rigidez numérica), o que torna imprescindível o uso da hipótese de estado pseudoestacionário para os radicais presentes nas partículas.

Portanto, o grupo de EDOs do bloco BC é resolvido a partir do *solver ode15s*, que utiliza um método de etapas múltiplas de ordem variável baseado nas fórmulas de diferenciação numérica (*numerical differentiation formula*, NDFs) e é destinado para sistemas que apresentam

rigidez numérica ou para resolução de sistemas algébrico-diferenciais (EADs). Já o grupo de EDOs do bloco BM é resolvido a partir do *solver ode45*, baseado no método de integração de etapa única Dormand-Prince, que utiliza as fórmulas de Runge-Kutta de 4ª e 5ª ordem (MATLAB, 2011).

Nas rotinas *ode15s* e *ode45*, os parâmetros *AbsTol* (tolerância absoluta) e *RelTol* (tolerância relativa) são os únicos parâmetros usados com valores diferentes dos valores padrões, visando garantir a precisão de todas as variáveis. Na rotina *ode15s* (bloco BC), as tolerâncias relativa e absoluta utilizadas são, respectivamente, 10^{-9} e 10^{-12} , visto que apenas as variáveis do balanço populacional ($N^0, N^1, N^2, \dots, N^{l_{max}}$) são normalizadas (todas a partir de N_g) e o tempo de resolução deste bloco é relativamente baixo (de 2 a 5 mim). Já na rotina *ode45* (bloco BM), as tolerâncias utilizadas são 10^{-5} e 10^{-7} (relativa e absoluta, respectivamente), visto que todas as variáveis (dependentes e independente) foram normalizadas.

3.9 Coeficientes Cinéticos e Parâmetros

Ao longo das etapas de desenvolvimento do código computacional, validação do modelo e estudo numérico, foram avaliadas reações de polimerização em miniemulsão usando STY ou MMA como monômero, 2,2'-azobis-isobutironitrila (AIBN) ou peróxido de benzoíla (BPO) como iniciador organossolúvel, hexadecano (HD) ou Crodamol (Cr) como coestabilizador, ácido oleico (AO) como óleo, e lauril sulfato de sódio (SLS) como surfactante. Os valores dos coeficientes cinéticos e demais parâmetros relativos a estes reagentes são apresentados na Tabela 3, para os iniciadores, na Tabela 4, para coestabilizadores e óleo, e na Tabela 5, para os monômeros.

Tabela 3 - Coeficientes cinéticos e parâmetros utilizados no modelo matemático referentes ao iniciador.

Parâmetro	Valor	Unidade	Fonte
D_{Ih}	$1,0 \times 10^{-6}$	$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	[1]
D_{Ip}	$5,0 \times 10^{-7}$	$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	[1]
D_{Iw}	$1,2 \times 10^{-5}$	$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	[1]
f	0,6	-	[1]
K_I^{oa} (AIBN)	120	-	[2]
K_I^{oa} (BPO)	2560	-	[2]
K_{RI}^{oa}	10,98	-	[3]
k_i (AIBN)	$1,58 \times 10^{15} \exp(-128900/8,314T)$	s^{-1}	[4]
k_i (BPO)	$1,70 \times 10^{14} \exp(-30000/1,987T)$	s^{-1}	[5]
k_{tl}	$2,0 \times 10^{12}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	[1]
MM_I (AIBN)	164,21	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	-
MM_I (BPO)	242,21	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	-

[1] Autran, de la Cal e Asua (2007); [2] Nomura e Suzuki (2004); [3] Shang e Shan (2012); [4] Brandrup e Immergut (1989); [5] Kalfas, Yuan e Ray (1993).

Tabela 4 - Coeficientes cinéticos e parâmetros utilizados no modelo matemático referentes ao coestabilizador e ao óleo.

Parâmetro	Valor	Unidade	Fonte
k_{fMO} (AO)	$1,68 \times 10^{-4} k_{pMM}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	[1]
k_{pMO} (AO)	$4,0 \times 10^{-2} k_{pMM}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	*
k_{pOM} (AO)	$2,5 \times 10^{-3} k_{pMM}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	*
MM_C (Cr)	470	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	-
MM_C (HD)	226,44	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	-
MM_O (AO)	282,46	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	-
Tg_C (Cr)	271	K	-
Tg_C (HD)	291	K	-
Tg_O (AO)	286	K	[2]
δ	5	nm	[1]
ρ_C (Cr)	0,95	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	[3]
ρ_C (HD)	$0,23289 / [0,23659^{1+(1-T/723)^{0,28571}}]$	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	[2]
ρ_O (AO)	0,86	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	[4]

[1] Brandrup, Immergut e Grulke (1999); [2] Green e Perry (2008); [3] Bresolin (2013); [4] Nouredini, Teoh e Clements (1992); *Valor ajustado.

Tabela 5 - Coeficientes cinéticos e parâmetros utilizados no modelo matemático referentes ao monômero.

Parâmetro	Valor	Unidade	Fonte
D_{Mh}	$1,0 \times 10^{-6}$	$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	[1]
D_{Mp} (MMA)	$1,1 \times 10^{-7}$	$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	[2]
D_{Mp} (STY)	$1,0 \times 10^{-7}$	$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	[3]
D_{Mw} (MMA)	$1,7 \times 10^{-5}$	$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	[4]
D_{Mw} (STY)	$1,5 \times 10^{-5}$	$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	[5]
K_M^{oa} (MMA)	43	-	[3]
K_M^{oa} (STY)	1348	-	[6]
k_{an}	$1,0 \times 10^9$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	[1]
k_{iM}	$8,0 \times k_{pMM}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	[7]
k_{fMM} (MMA)	$1,81 \times 10^{-5} k_{pMM}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	[8]
k_{fMM} (STY)	$1,0 \times 10^{-3} k_{pMM}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	[9]
k_{pMM} (MMA)	$2,67 \times 10^9 \exp(-22400/8,314T)$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	[10]
k_{pMM} (STY)	$1,09 \times 10^{10} \exp(-7050/1,987T)$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	[9]
k_{pM^*M}	$4,0 \times k_{pMM}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	[6]
k_{td} (MMA)	$1000 \times 10^{(8,33-291/T)}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	[10]
k_{tc} (STY)	$1,255 \times 10^{12} \exp(-1680/1,987T)$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	[11]
k_{tdM^*}	$\sqrt{k_{td} k_{td2M^*}}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	[1]
k_{td2M^*}	$3,0 \times k_{td}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	[1]
k_{t1M}	$\sqrt{k_{td} k_{ti}}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	[1]
k_{t1M^*}	k_{td2M^*}	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	[1]
MM_M (MMA)	100,12	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	-
MM_M (STY)	104,15	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	-
Tg_M (MMA)	167	K	[12]
Tg_M (STY)	184,95	K	[13]
Tg_P (MMA)	387	K	[12]
Tg_P (STY)	373	K	[14]
ρ_M (MMA)	$0,9654 - 1,1 \times 10^{-3}(T - 273,15) - 9,7 \times 10^{-7}(T - 273,15)^2$	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	[15]
ρ_M (STY)	$0,924 - 9,18 \times 10^{-4}(T - 273,15)$	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	[14]
ρ_P (MMA)	$\rho_M / [0,754 - 9 \times 10^{-4}(T - 343,15)]$	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	[15]
ρ_P (STY)	$1,084 - 6,05 \times 10^{-4}(T - 273,15)$	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	[14]

[1] Autran, de la Cal e Asua (2007); [2] Hansen e Ugestald (1979); [3] Sayer (1999); [4] Alhamad, Romagnoli e Gomes (2005); [5] Coen et al. (1998); [6] Gilbert (1995); [7] Shang e Shan (2012); [8] Fortuny et al., (2005); [9] Kalfas, Yuan e Ray (1993); [9] Paquet e Ray (1994); [10] Beuermann e Buback (2002); [11] Brandrup e Immergut, (1989); [12] Pinto e Ray (1995); [13] Marten e Hamielec (1982); [14] Tefera, Weickert e Westerterp (1997); [15] Schmidt, Clinch e Ray (1984).

4 ESTUDO DE SIMPLIFICAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO

Apesar da possibilidade de usar um método de integração explícito para resolver o sistema de EDOs para as cadeias inativas devido à estruturação estratégica do código, a resolução de um sistema de equações algébricas (EAs) de tamanho $i_{max} \times n_{max}$ (regime integral) iterativamente para cada passo de integração não é computacionalmente viável. Portanto, algumas simplificações nos balanços para os radicais presentes nas partículas são necessárias.

4.1 Resolução Não Iterativa do Sistema de Equações Algébricas

Primeiramente, considerando que o balanço populacional é resolvido previamente, o mesmo pode ser usado para determinar o número total de radicais por população de acordo com a relação (4.1). Também pode-se assumir que $\sum_{n=2}^{\infty} R_n^i \approx \sum_{n=1}^{\infty} R_n^i$, o que elimina a necessidade de iterações nos termos de terminação e transferência de cadeia (este último relacionado com os balanços de radicais de tamanho 1) e, consequentemente, do sistema de EAs quando sob o regime de cinética *zero-one*.

$$\sum_{n=1}^{\infty} R_n^i = \frac{iN^i}{N_A} \quad (4.1)$$

Adicionalmente, o efeito da compartimentalização de radicais é muito importante nas populações com até 3 ou 4 radicais por partícula (especialmente nas partículas com 0 e 1), mas a partir destes valores a cinética se aproxima cada vez mais do comportamento cinético de sistemas bulk. Deste modo, as populações com número de radicais acima de 3 podem ser agrupadas em uma única população mediante a soma dos balanços de radicais de tamanho n presentes nestas populações, ou seja, $R_n^{or} = \sum_{i=4}^{imax} R_n^i$ e $N^{or} = \sum_{i=4}^{imax} N^i$.

Ao somar os balanços dos radicais nas diferentes populações, os termos de mudança de população se anulam (com exceção de parte dos eventos que ocorrem nas populações com $i = 2$ a $i = 5$, como é mostrado na sequência) e o único termo dos balanços em que a soma não é possível

sem aproximações, devido ao caráter não-linear, é o da terminação, para o qual a transição depende da seguinte hipótese:

$$\begin{aligned} \sum_{i=4}^{imax} R_n^i \sum_{n=1}^{\infty} R_n^i \frac{k_t^{or}}{N^i v_p} &= \sum_{i=4}^{imax} R_n^i i c \\ &\approx \sum_{i=4}^{imax} R_n^i \sum_{i=4}^{imax} i \frac{N^i}{\sum_{i=4}^{imax} N^i} c = R_n^{or} \sum_{n=1}^{\infty} R_n^{or} \frac{k_t^{or}}{N^{or} v_p} \end{aligned} \quad (4.2)$$

Com relação aos eventos de mudança de população nesta abordagem, como mencionado anteriormente, não são anulados durante a soma dos balanços os eventos que ocorrem nas populações $i = 2$ e $i = 3$ levando ao aumento de radicais nas populações $i = 4$ e $i = 5$, e os eventos contrários, ou seja, os que ocorrem nas populações $i = 4$ e $i = 5$ e somam nas populações $i = 2$ e $i = 3$ (conforme o balanço populacional – vide Figura 7). Os eventos do primeiro caso são adicionados no balanço “*pseudo-bulk*” normalmente, porém, os do segundo não são considerados (visto que as variáveis R_n^4 e R_n^5 não são conhecidas). A perda de informação devido a essa simplificação é mínima e, como é mostrado no item 4.2, é justificada pela redução do esforço computacional. As Eqs. (4.3) a (4.6) apresentam os balanços para o radical de tamanho 1 de acordo com as aproximações assumidas.

$$\begin{aligned} 0 &= \left(K_{i1}^0 + \frac{[R_I]^{aq}}{N_A} k_{ai}^0 + \frac{[R_M]^{aq}}{N_A} k_{aM}^0 \right) N^0 \\ &\quad - R_1^1 [M]^{or} (P_M k_{pMM}^{or} + P_C k_{pCM}^{or}) + [C] P_M k_{pMC}^{or} \\ &\quad + \frac{N^1}{N_A} P_M ([M]^{or} k_{fMM}^{or} + [C] j_C k_{fMO}^{or}) - \frac{k_{dM}^1}{N_A} N^1 - R_1^1 \phi_c^1 + R_1^2 \phi_d^2 \\ &\quad + R_1^3 \phi_e^3 \end{aligned} \quad (4.3)$$

$$\begin{aligned} 0 &= 2K_{i2}^0 N^0 + \left(K_{i1}^1 + \frac{[R_I]^{aq}}{N_A} k_{ai}^1 + \frac{[R_M]^{aq}}{N_A} k_{aM}^1 \right) N^1 \\ &\quad - R_1^2 [M]^{or} (P_M k_{pMM}^{or} + P_C k_{pCM}^{or}) + [C] P_M k_{pMC}^{or} + 4c \\ &\quad + 2 \frac{N^2}{N_A} P_M ([M]^{or} k_{fMM}^{or} + [C] j_C k_{fMO}^{or}) - 2 \frac{k_{dM}^2}{N_A} N^2 + R_1^1 \phi_b^1 \\ &\quad - R_1^2 \phi_c^2 + R_1^3 \phi_d^3 \end{aligned} \quad (4.4)$$

$$\begin{aligned}
0 = & 2K_{i2}^1 N^1 + \left(K_{i1}^2 + \frac{[R_I]^{aq}}{N_A} k_{ai}^2 + \frac{[R_M]^{aq}}{N_A} k_{aM}^2 \right) N^2 \\
& - R_1^3 [M]^{or} (P_M k_{pMM}^{or} + P_C k_{pCM}^{or}) + [C] P_M k_{pMC}^{or} + 6c \\
& + 3 \frac{N^3}{N_A} P_M ([M]^{or} k_{fMM}^{or} + [C] j_C k_{fMO}^{or}) - 3 \frac{k_{dM}^3}{N_A} N^3 + R_1^1 \phi_a^1 \\
& + R_1^2 \phi_b^2 - R_1^3 \phi_c^3
\end{aligned} \tag{4.5}$$

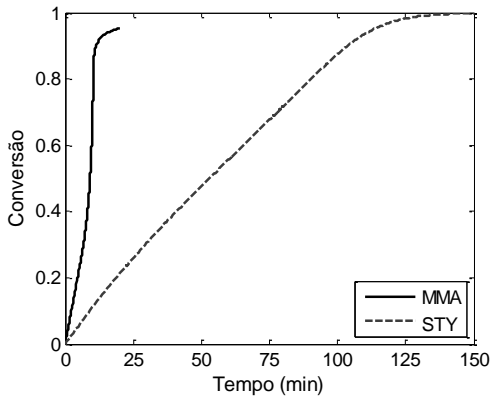
$$\begin{aligned}
0 = & 2 \sum_{j=2}^{imax-2} K_{i2}^j N^j \\
& + \sum_{j=3}^{imax-1} \left(K_{i1}^j + \frac{[R_I]^{aq}}{N_A} k_{ai}^j + \frac{[R_M]^{aq}}{N_A} k_{aM}^j \right) N^j \\
& - R_1^{or} \left[[M]^{or} (P_M k_{pMM}^{or} + P_C k_{pCM}^{or}) + [C] P_M k_{pMC}^{or} \right. \\
& \left. + 2 \sum_{j=4}^{imax} j \frac{N^j}{\sum_{j=4}^{imax} N^j} c \right] \\
& + \sum_{j=4}^{imax} j \frac{N^j}{N_A} P_M ([M]^{or} k_{fMM}^{or} + [C] j_C k_{fMO}^{or}) - \sum_{j=4}^{imax} j \frac{k_{dM}^j}{N_A} N^j \\
& + R_1^2 \phi_a^2 + R_1^3 \phi_b^3
\end{aligned} \tag{4.6}$$

Como pode ser visto acima, os termos relativos aos eventos de mudança de população de um radical de tamanho n presente nas populações $i = 1$ e $i = 2$ ainda dependem de variáveis desconhecidas no passo de integração em que estão sendo calculadas (pois o balanço populacional não oferece informações sobre o tipo/tamanho dos radicais presentes em cada população, apenas a quantidade total de radicais), o que tornaria necessária a resolução iterativa das 4 populações de balanços. Porém, para fins de distribuição de massa molar e número médio de radicais por partículas, é possível obter resultados praticamente idênticos com um ganho computacional considerável quando é assumido nestes termos o número de radicais de tamanho n de outras populações obtido no passo de integração anterior, visto que a ordem de grandeza destes termos é menor que a dos eventos diretamente responsáveis pela formação, crescimento ou terminação destes radicais, e os passos de integração são muito pequenos.

As figuras mostradas na sequência apresentam os resultados de evolução da conversão (Figura 10), do número de partículas com diferentes números de radicais por partícula (Figura 11), do número médio de radicais por partículas (Figura 12), das massas molares médias (Figura 13) e da distribuições de massa molar (Figura 14) obtidos para a polimerização em miniemulsão do MMA e do STY a partir da resolução iterativa e não iterativa do sistema de EAs composto pelos balanços de radicais de

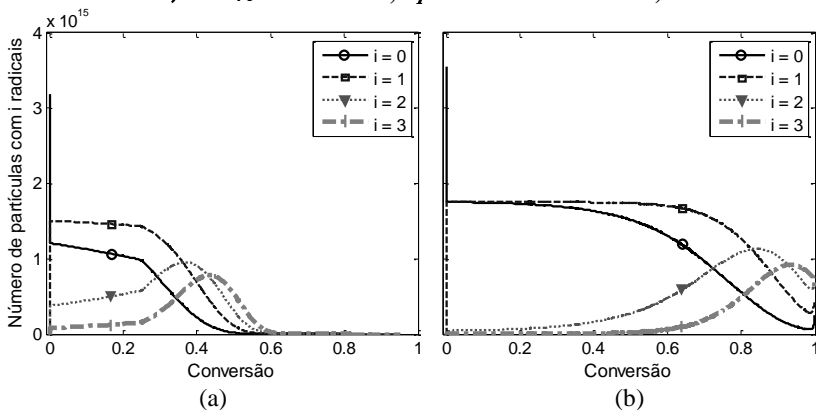
4 populações de partículas ($i = 1, 2$ e 3 e *pseudo-bulk*). As simulações foram realizadas para ambos os casos de polimerização considerando temperatura de $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, diâmetro médio das partículas finais (D_p) de 150 nm , $6,0\text{ wt\%}$ de coestabilizador (HD) e $1,0\text{ mol\%}$ de iniciador (AIBN para a polimerização do MMA e BPO para a do STY).

Figura 10 - Evolução da conversão nas polimerizações em miniemulsão do MMA e do STY (simulações com $1,0\text{ mol\%}$ de iniciador, $D_p = 150\text{ nm}$ e $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$).



Fonte: Autora (2015).

Figura 11 - Evolução das populações de partículas com i radicais nas polimerizações em miniemulsão do MMA (a) e do STY (b) (simulações com $1,0\text{ mol\%}$ de iniciador, $D_p = 150\text{ nm}$ e $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$).



Fonte: Autora (2015).

As distribuições de massa molar e suas respectivas médias são calculadas de acordo com as Eqs. (4.7) e (4.8), em número (DMM_n e M_n), e com as Eqs. (4.9) e (4.10), em massa (DMM_w e M_w); e os números médios de radicais por partículas (\bar{n}) são obtidos pelas Eqs. (4.11), via balanço populacional, e (4.12), via balanços de radicais.

$$DMM_n = \frac{nP_n}{\sum_{n=1}^{\infty} P_n} MM_M \quad (4.7)$$

$$M_n = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} nP_n}{\sum_{n=1}^{\infty} P_n} MM_M \quad (4.8)$$

$$DMM_w = \frac{n^2 P_n}{\sum_{n=1}^{\infty} nP_n} MM_M \quad (4.9)$$

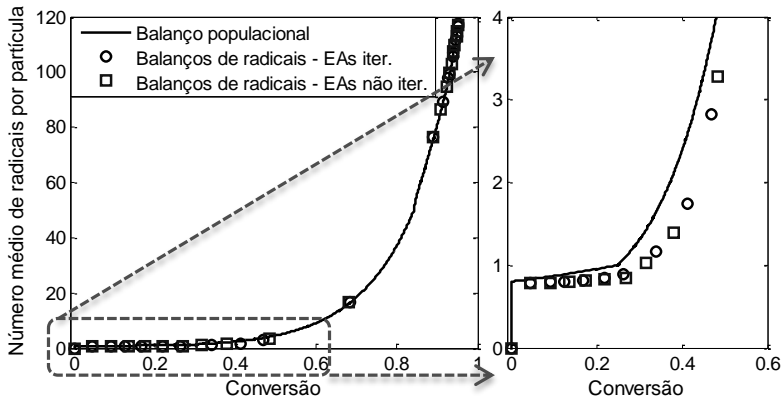
$$M_w = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} n^2 P_n}{\sum_{n=1}^{\infty} nP_n} MM_M \quad (4.10)$$

$$\bar{n} = \sum_{i=1}^{imax} i \frac{N^i}{\sum_{i=0}^{imax} N^i} \quad (4.11)$$

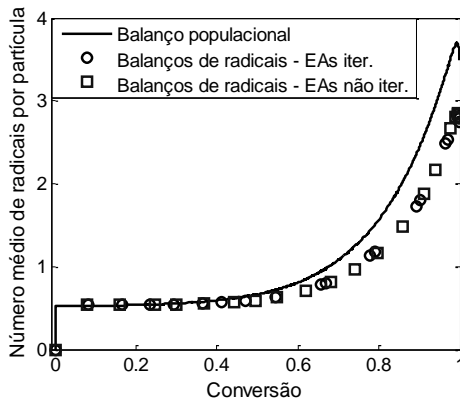
$$\bar{n} = \sum_{i=1}^{imax} \frac{\sum_{n=1}^{\infty} R_n^i N_A}{\sum_{i=0}^{imax} N^i} \quad (4.12)$$

Como pode ser visto pela velocidade de reação e pelo \bar{n} obtidos para as polimerizações do MMA e do STY (Figura 10 e Figura 12), os dois casos avaliados são significativamente distintos um do outro, mesmo sob condições semelhantes de reação, proporcionando uma avaliação ampla do desempenho e da validade das aproximações realizadas, uma vez que abrange sistemas totalmente sob regime *zero-one* (início da reação com STY), totalmente sob regime *bulk* (final da reação com MMA) e a região intermediária entre os dois regimes.

Figura 12 - Evolução de \bar{n} nas polymerizações em miniemulsão do MMA (a) e do STY (b) obtida a partir do balanço populacional e da solução iterativa e não iterativa dos balanços de radicais (simulações com 1,0 mol% de iniciador, $D_p = 150$ nm e $T = 80$ °C).



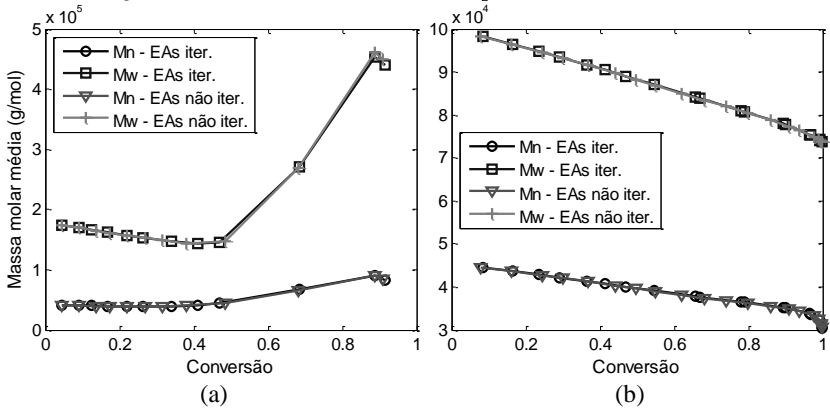
(a)



(b)

Fonte: Autora (2015).

Figura 13 - Evolução das massas molares médias, mássica (M_w) e numérica (M_n), nas polimerizações em miniemulsão do MMA (a) e do STY (b) obtida a partir da solução iterativa e não iterativa dos balanços de radicais (simulações com 1,0 mol% de iniciador, $D_p = 150$ nm e $T = 80$ °C).



Fonte: Autora (2015).

Figura 14 - Distribuições de massa molar, mássica (DMM_w) e numérica (DMM_n), para as polimerizações em miniemulsão do MMA (a) e do STY (b) em diferentes conversões obtidas a partir da solução iterativa e não iterativa dos balanços de radicais (simulações com 1,0 mol% de iniciador, $D_p = 150$ nm e $T = 80$ °C).

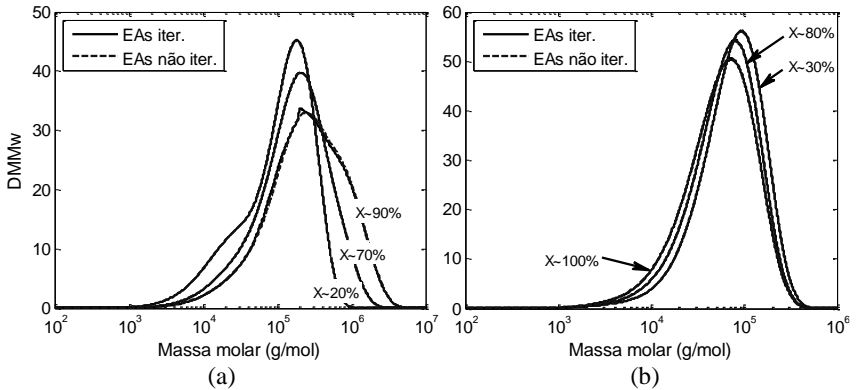
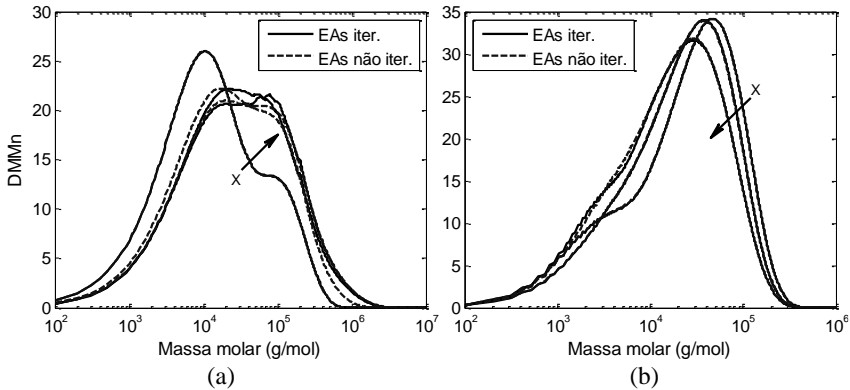


Figura 14 - Continuação.



Fonte: Autora (2015).

Com relação à abordagem de resolução dos balanços de radicais, é possível observar que não houve diferenças consideráveis entre os resultados obtidos através da solução aproximada (não iterativa) do sistema de EAs em comparação à solução iterativa, tanto para a polimerização do MMA quanto para a do STY, sendo que a redução do tempo computacional foi de aproximadamente 60 vezes para o MMA e 1,5 para o STY (os valores de tempo computacional absolutos – usando uma máquina com processador Intel® Core™ i7-3770 e memória RAM de 8GB – para o MMA e o STY foram, respectivamente, 750 e 415 min com o sistema de EAs iterativo, e 12,5 e 275 min com o sistema de EAs não iterativo).

No caso do STY, os resultados de \bar{n} e massa molar das duas abordagens são praticamente idênticos (com sobreposição total dos dados), e a redução do esforço computacional foi pouco significativa (para este caso especificamente, já que a relação de tempo computacional varia bastante entre um caso e outro, ainda que seja o mesmo monômero). Por outro lado, o caso do MMA mostrou algumas pequenas diferenças entre os resultados obtidos pelos dois métodos (não significativas para o propósito do modelo) e uma grande redução no tempo computacional. Essa diferença entre os dois monômeros é devida à importância que os eventos de entrada/saída de radicais e de terminação bimolecular apresentam em cada caso, sendo o primeiro mais importante para o MMA e o segundo mais importante para o STY (SMITH; EWART, 1948), o que torna a resolução do bloco BM controlada (sistema que demanda maior esforço/tempo computacional) pelo sistema de EAs nas simulações com MMA, e pelo sistema de EDOs nas simulações com STY.

Considerando que aproximações relacionadas aos eventos de entrada/saída de radicais nas partículas não afetam significativamente o tempo computacional nas simulações do STY, uma alternativa viável para a otimização do tempo computacional neste caso é a obtenção incompleta da distribuição da massa molar e posterior interpolação dos dados (ou seja, revolver o sistema de EDOs para as cadeias inativas de tamanho par, ímpar ou com intervalos específicos entre um tamanho dentro da distribuição de cadeias inativas com tamanhos entre 1 e n_{max}), visto que a resolução ou não do balanço de cadeias inativas de um determinado tamanho não afeta nenhuma outra variável do sistema. Porém, esta abordagem não é apresentada neste trabalho, sendo citada apenas como alternativa.

4.2 Agrupamento dos Radicais em uma População *Pseudo-Bulk*

Apesar do método de resolução dos balanços de radicais não afetar significativamente os resultados obtidos, a evolução de \bar{n} (Figura 12) mostra uma diferença entre os valores fornecidos pelo balanço populacional e os fornecidos pelos balanços de radicais. Esta diferença surge à medida que as populações de partículas com mais de 1 radical aumentam, intensifica-se com a diminuição da população de partículas sem radicais ($i = 0$) e desaparece quando as populações de partículas com números de radicais por partícula inferior a 5 são reduzidas, conforme pode ser observado na Figura 11. O surgimento desta diferença está relacionado com a perda de informação resultante da transição entre os balanços de radicais presentes nas primeiras populações e os balanços de radicais da população *pseudo-bulk*. A avaliação do efeito desta perda de informação na distribuição da massa molar foi realizada através da comparação de quatro situações, que consistiram em incluir e excluir populações de partículas no grupo *pseudo-bulk*.

No primeiro caso, foram incluídos no balanço *pseudo-bulk* os radicais das populações com número de radicais acima de 5, ao invés de 3, aumentando o tamanho do sistema de EAs de $4 \times n_{max}$ para $6 \times n_{max}$ (6 pop.). No segundo e no terceiro caso, a população considerada *pseudo-bulk* incluiu as partículas com número de radicais igual ou superior a 2 (2 pop.) e a 1 (1 pop.), respectivamente. A Eq. (4.13) mostra o balanço para os radicais de tamanho 1 presentes na população *pseudo-bulk* para o primeiro caso (6 pop.).

$$\begin{aligned}
0 = & 2 \sum_{j=4}^{imax-2} K_{i2}^j N^j \\
& + \sum_{j=5}^{imax-1} \left(K_{i1}^j + \frac{[R_I]^{aq}}{N_A} k_{ai}^j + \frac{[R_M]^{aq}}{N_A} k_{aM}^j \right) N^j \\
& - R_1^{or} \left[[M]^{or} (P_M k_{pMM}^{or} + P_C k_{pCM}^{or}) + [C] P_M k_{pMC}^{or} \right. \\
& \left. + 2 \sum_{j=6}^{imax} j \frac{N^j}{\sum_{j=6}^{imax} N^j} c \right] \\
& + \sum_{j=6}^{imax} j \frac{N^j}{N_A} P_M ([M]^{or} k_{fMM}^{or} + [C] j_C k_{fMO}^{or}) - \sum_{j=6}^{imax} j \frac{k_{dM}^j}{N_A} N^j \\
& + R_1^4 \phi_a^4 + R_1^5 \phi_b^5
\end{aligned} \tag{4.13}$$

As Eqs. (4.14) e (4.15) mostram os balanços para os radicais de tamanho 1 presentes na população com 1 radical e na população *pseudo-bulk*, respectivamente, para o segundo caso (2 pop.).

$$\begin{aligned}
0 = & \left(K_{i1}^0 + \frac{[R_I]^{aq}}{N_A} k_{ai}^0 + \frac{[R_M]^{aq}}{N_A} k_{aM}^0 \right) N^0 \\
& - R_1^1 [[M]^{or} (P_M k_{pMM}^{or} + P_C k_{pCM}^{or}) + [C] P_M k_{pMC}^{or}] \\
& + \frac{N^1}{N_A} P_M ([M]^{or} k_{fMM}^{or} + [C] j_C k_{fMO}^{or}) - \frac{k_{dM}^1}{N_A} N^1 - R_1^1 \phi_c^1
\end{aligned} \tag{4.14}$$

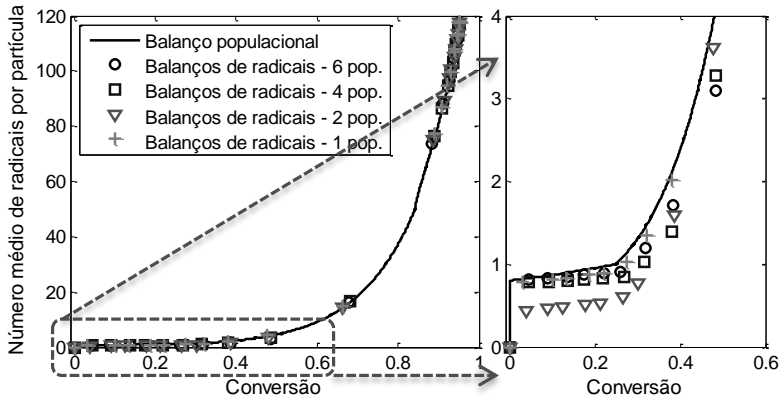
$$\begin{aligned}
0 = & 2 \sum_{j=0}^{imax-2} K_{i2}^j N^j \\
& + \sum_{j=1}^{imax-1} \left(K_{i1}^j + \frac{[R_I]^{aq}}{N_A} k_{ai}^j + \frac{[R_M]^{aq}}{N_A} k_{aM}^j \right) N^j \\
& - R_1^{or} \left[[M]^{or} (P_M k_{pMM}^{or} + P_C k_{pCM}^{or}) + [C] P_M k_{pMC}^{or} \right. \\
& \left. + 2 \sum_{j=2}^{imax} j \frac{N^j}{\sum_{j=2}^{imax} N^j} c \right] \\
& + \sum_{j=2}^{imax} j \frac{N^j}{N_A} P_M ([M]^{or} k_{fMM}^{or} + [C] j_C k_{fMO}^{or}) - \sum_{j=2}^{imax} j \frac{k_{dM}^j}{N_A} N^j \\
& + R_1^1 \phi_c^1
\end{aligned} \tag{4.15}$$

A Eq. (4.16) mostra o balanço para os radicais de tamanho 1 presentes na população *pseudo-bulk* para o terceiro caso (1 pop.).

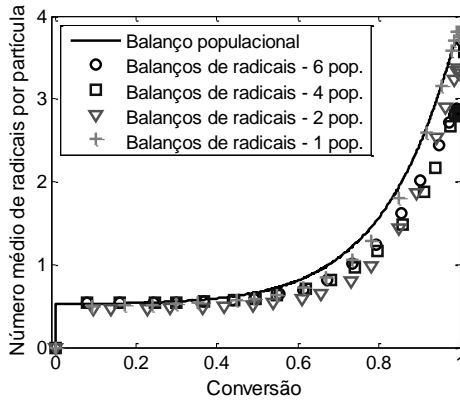
$$\begin{aligned}
0 = & 2 \sum_{j=0}^{imax-2} K_{i2}^j N^j \\
& + \sum_{j=0}^{imax-1} \left(K_{i1}^j + \frac{[R_I]^{aq}}{N_A} k_{ai}^j + \frac{[R_M]^{aq}}{N_A} k_{aM}^j \right) N^j \\
& - R_1^{or} \left[[M]^{or} (P_M k_{pMM}^{or} + P_C k_{pCM}^{or}) + [C] P_M k_{pMC}^{or} \right. \\
& \left. + 2 \sum_{j=2}^{imax} j \frac{N^j}{\sum_{j=2}^{imax} N^j} c \right] \\
& + \sum_{j=1}^{imax} j \frac{N^j}{N_A} P_M ([M]^{or} k_{fMM}^{or} + [C] j_C k_{fMO}^{or}) - \sum_{j=1}^{imax} j \frac{k_{dM}^j}{N_A} N^j
\end{aligned} \tag{4.16}$$

As figuras na sequência mostram a evolução do \tilde{n} (Figura 15) e das massas molares médias (Figura 16), e as distribuições de massa molar finais (Figura 17) para as simulações com MMA e com STY considerando a resolução do sistema de EAs conforme as três situações mencionadas acima, além da abordagem com 4 populações (4 pop.) usada anteriormente no item 4.1.

Figura 15 - Evolução de \bar{n} nas polimerizações em miniemulsão do MMA (a) e do STY (b) obtida a partir da consideração de diferentes números de populações nos balanços de radicais (simulações com 1,0 mol% de iniciador, $D_p = 150$ nm e $T = 80$ °C).



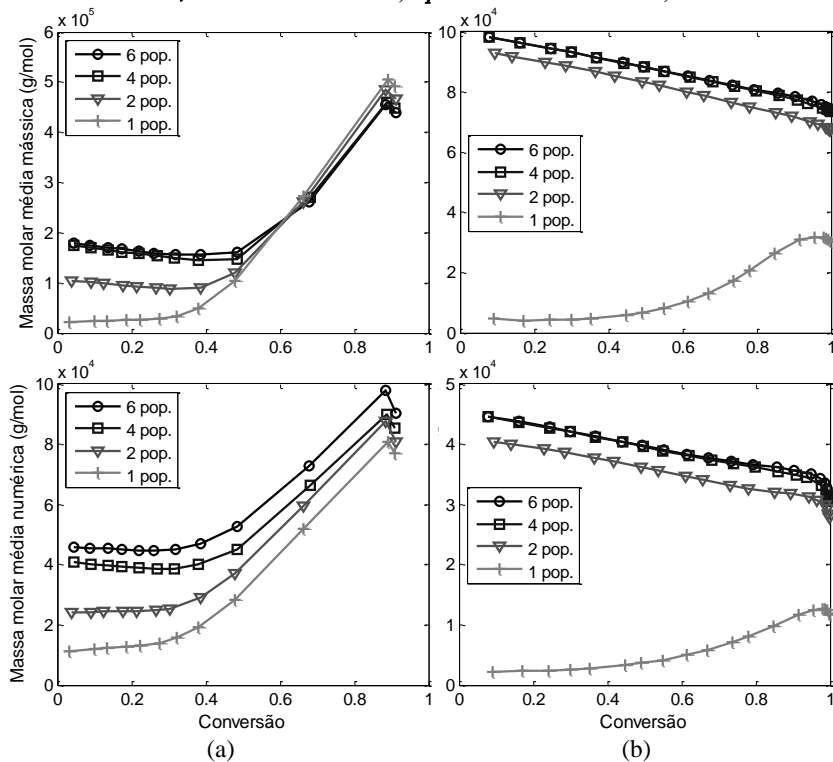
(a)



(b)

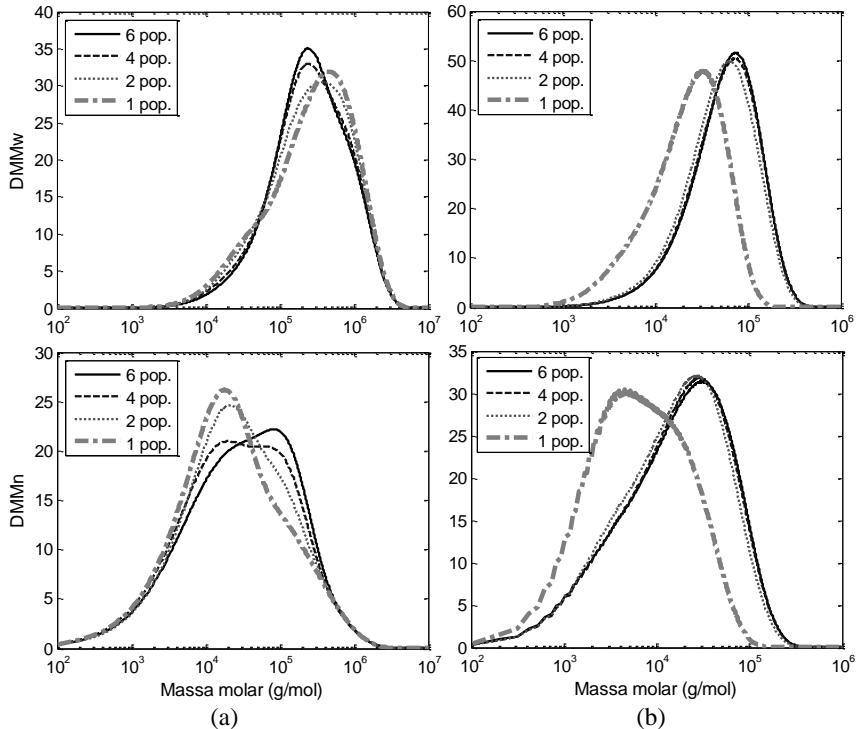
Fonte: Autora (2015).

Figura 16 - Evolução das massas molares médias nas polymerizações em miniemulsão do MMA (a) e do STY (b) obtida a partir da consideração de diferentes números de populações nos balanços de radicais (simulações com 1,0 mol% de iniciador, $D_p = 150$ nm e $T = 80$ °C).



Fonte: Autora (2015).

Figura 17 - Distribuições de massa molar, mássica ($DMMw$) e numérica ($DMMn$), para as polimerizações em miniemulsão do MMA (a) e do STY (b) obtidas a partir da consideração de diferentes números de populações nos balanços de radicais (simulações com 1,0 mol% de iniciador, $Dp = 150$ nm e $T = 80$ °C).



Fonte: Autora (2015).

Os resultados mostram que a inclusão dos balanços de radicais para as variáveis R_n^4 e R_n^5 no sistema de EAs (primeiro caso, totalizando 6 populações) não provoca mudanças consideráveis na massa molar final quando comparada com a abordagem sugerida (total de 4 populações), porém, o tempo computacional aumenta em, aproximadamente, 1,5 vezes nos dois casos (aproximadamente 18,5 min para o MMA e 420 min para o STY). Por outro lado, os resultados obtidos para o segundo e terceiro caso (total de 2 e 1 populações, respectivamente) começam a apresentar diferenças, especialmente para o terceiro o caso. Esse comportamento era esperado, visto que o efeito de compartimentalização de radicais é extremamente importante nas populações com 0, 1 e 2 radicais. Deste modo,

uma aproximação destas populações para sistema *bulk* não é adequada e só não apresenta diferenças maiores nos resultados porque, em ambas as reações avaliadas, o sistema de radicais segue o regime *zero-one* enquanto $(N^0 + N^1) < 0,99 \times N_g$.

Com isso, o sistema de EAs relativo ao regime “integral” do bloco BM utilizado no restante do trabalho foi o que considera os balanços de radicais de tamanho n nas populações com até 3 radicais por partícula individualmente, e na população *pseudo-bulk*, que consiste na soma dos balanços de radicais de tamanho n das demais populações, conforme as Eqs. (4.3) a (4.6).

5 ESTUDO DE VALIDAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO

Neste capítulo é apresentado o estudo de validação do modelo matemático para diferentes casos de polimerização em miniemulsão a partir de dados experimentais. Os casos avaliados incluem homopolimerizações em miniemulsão do metacrilato de metila (MMA) e do estireno (STY) em diferentes temperaturas, com diferentes tamanhos de partícula e diferentes quantidades de coestabilizador. Por fim, a validade do modelo para o estudo de polimerizações em miniemulsão na presença de ácidos graxos insaturados é avaliada.

5.1 Materiais e Métodos

Esta seção apresenta as informações relativas à parte experimental realizada (referente aos resultados apresentados no início do item 5.2), como reagentes e procedimento experimental. Também são descritas as técnicas usadas para a caracterização dos látices obtidos.

5.1.1 Reagentes

Foram utilizados nas polimerizações em miniemulsão o monômero MMA (P.A.) e o iniciador organossolúvel 2,2'-azobis-isobutironitrila (AIBN – Vetec, P.A.). Foram utilizados ainda n-hexadecano (HD – Vetec, P.A.) como coestabilizador, lauril sulfato de sódio (SLS – Vetec, P.A.) como surfactante, hidroquinona (Nuclear, P.A.) como inibidor de reação nas amostras para análise gravimétrica e tetrahidrofurano (THF – Vetec, P.A.) como solvente das amostras para as análises de cromatografia de permeação em gel. A água empregada como fase contínua foi destilada e o AIBN foi previamente purificado. Os demais reagentes foram usados como recebidos.

5.1.2 *Procedimento Experimental*

Primeiramente, a fase orgânica foi preparada com a mistura do monômero, coestabilizador e iniciador através de agitação magnética por 20 min. Paralelamente, a fase aquosa (fase contínua) foi preparada com a solubilização do surfactante na água com agitação magnética por 10 min, ambas à temperatura ambiente. Em seguida, a fase aquosa foi adicionada à fase orgânica e mantida sob agitação magnética por mais 20 min. A macroemulsão formada foi então homogeneizada em um dispersor ultrassônico (Ultrasonic Dismembrator 500 – 400 W, Fisher Scientific) com amplitude de 70 % por 1 min (*pulse on* de 10 s e *pulse off* de 5 s).

As homogeneizações foram realizadas em um reator de vidro com diâmetro interno de 33 mm e altura de 100 mm imerso em banho de gelo para evitar o aumento de temperatura do meio e consequente início da reação. Após preparadas, as miniemulsões foram distribuídas em ampolas de vidro de 12 mL e postas para reagir em banho termostático, sendo o conteúdo das ampolas utilizado ao longo da reação para fazer o acompanhamento cinético. Devido ao pequeno volume de miniemulsão por ampola (aproximadamente 3 mL), não foi necessário o uso de agitação durante as reações.

As formulações apresentam teor de fase orgânica de 20 wt%, sendo 6,0 g de MMA e 0,36 g de coestabilizador (6 wt% em relação ao monômero), e 0,1 mol% de AIBN em relação ao MMA. A fase aquosa foi composta por 24,0 g de água destilada e 1,0 wt% de surfactante em relação à fase orgânica. A temperatura de reação é mostrada na Tabela 6.

5.1.3 *Determinação da Conversão*

A conversão do monômero ao longo do tempo de reação, dada pela razão entre a massa de polímero presente no meio reacional e a massa de monômero inicial, foi determinada por gravimetria, sendo a massa de polímero determinada a partir do resíduo seco obtido na evaporação de uma alíquota de látex em estufa com convecção forçada a 60 °C por 7 dias.

5.1.4 *Determinação do Tamanho de Partículas*

O tamanho das partículas poliméricas (diâmetro médio em z) foi estimado através da técnica de Espalhamento Dinâmico de Luz (Dynamic Light Scattering – DLS) utilizando o equipamento Zetasizer Nano S

ZEN1600, da Malvern Instruments, com comprimento de onda de 633 nm e detecção da luz retroespalhada (*backscatter detection*, com detector alocado a 173° do ponto oposto à incidência do feixe). As leituras foram realizadas em triplicata a 25 °C a partir da diluição, na proporção aproximada de 1:20, de uma alíquota de látex em água destilada saturada com o respectivo monômero.

5.1.5 Determinação da Massa Molar

A distribuição da massa molar experimental (dW) e suas médias, em número (M_n) e em massa (M_w), foram determinadas através da técnica de cromatografia por permeação em gel (*Gel Permeation Chromatography* – GPC) em um cromatógrafo líquido de alto desempenho da marca Shimadzu, modelo LC-20A Prominence, equipado com um detector de índice de refração RID-10A e três colunas Shim-Pack GPC-800 Series (GPC-801, GPC-804 e GPC-807) de $8 \times 30 \text{ mm}^2$ dispostas em série.

As amostras foram preparadas a partir da solubilização do polímero seco em THF, na concentração de 0,5 wt%, e filtragem da solução em membrana de Nylon com diâmetro de poro de 0,45 μm . As amostras foram então analisadas a 35 °C usando THF como eluente (com vazão de 1,0 mL/min).

Os resultados de massa molar foram determinados a partir de uma curva de calibração obtida com padrões de poliestireno com massas molares entre $1,8 \times 10^3$ e $9,3 \times 10^6$ g/mol. Com isso, os resultados de massa molar obtidos para as amostras de poli(metacrilato de metila) (PMMA) foram corrigidos pela equação de Mark-Houwink-Sakurada, que relaciona uma massa molar desconhecida com a massa molar conhecida de um polímero com o mesmo tempo de eluição, de acordo com a relação:

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

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

5.2 Nanoesferas: MMA e STY com 6,0 wt% de Coestabilizador

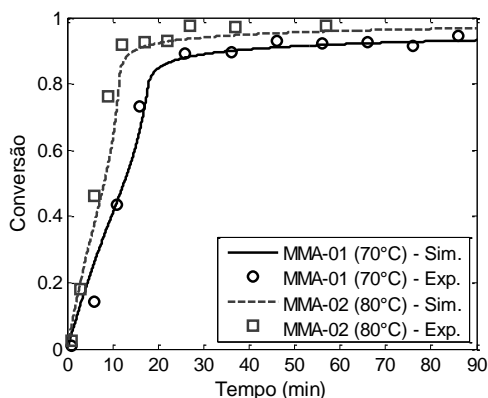
Os casos estudados nesta etapa foram escolhidos visando avaliar o desempenho e adequação do modelo matemático proposto e dos parâmetros empregados, e a seleção dos coeficientes cinéticos a partir da literatura. Primeiramente, fez-se a avaliação a partir dos dados experimentais obtidos nas reações realizadas com MMA em diferentes temperaturas. A Tabela 6 apresenta a temperatura de reação e o diâmetro médio das partículas (D_p) ao final da reação com a respectiva dispersão (PDI), e a Tabela 7 apresenta as massas molares médias experimentais para diferentes conversões. Já a comparação entre os resultados experimentais e os resultados obtidos a partir do modelo matemático é mostrada na Figura 18 para a evolução das conversões, na Figura 19 para a evolução das massas molares, e na Figura 20 para as distribuições de massa molar ao final da reação.

Tabela 6 - Temperatura de reação e diâmetro médio final das partículas para as reações de polimerização em miniemulsão do MMA.

Reações	$T(^{\circ}\text{C})$	D_p (nm)	PDI
MMA-01	70	111,1 \pm 3,3	0,116 \pm 0,016
MMA-02	80	106,3 \pm 4,2	0,116 \pm 0,022

Fonte: Autora (2015).

Figura 18 - Comparação entre as curvas cinéticas, experimentais e simuladas, para as reações com MMA.

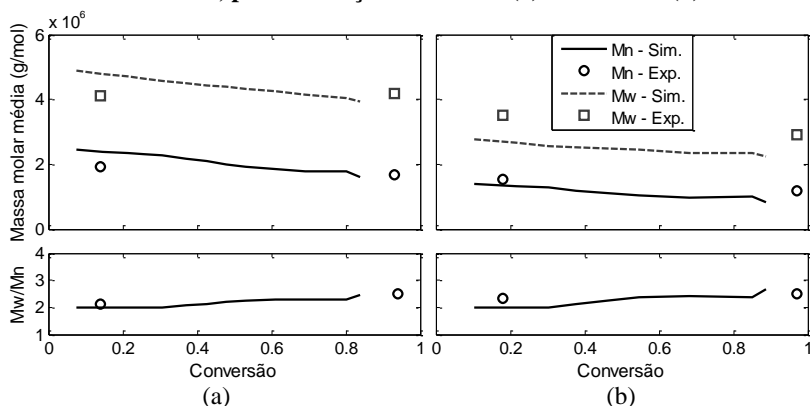


Fonte: Autora (2015).

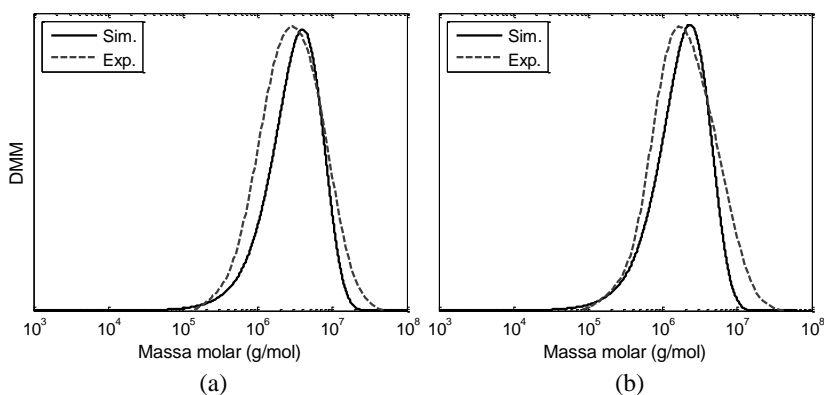
Tabela 7 - Massas molares médias obtidas experimentalmente para as reações de polimerização em miniemulsão do MMA.

Reações	Conversão	$M_w \times 10^3$ (g/mol)	$M_n \times 10^3$ (g/mol)	<i>Pdl</i>
MMA-01	$X = 14\%$	4.099,4	1.939,3	2,11
	$X \sim 100\%$	4.188,9	1.684,9	2,49
MMA-02	$X = 18\%$	3.516,8	1.519,8	2,31
	$X \sim 100\%$	2.914,6	1.165,6	2,50

Fonte: Autora (2015).

Figura 19 - Comparação entre as massas molares médias, experimentais e simuladas, para as reações MMA-01 (a) e MMA-02 (b).

Fonte: Autora (2015).

Figura 20 - Comparação entre as distribuições de massa molar, experimental e simulada, para as reações MMA-01 (a) e MMA-02 (b).

Fonte: Autora (2015).

Os resultados de cinética obtidos a partir do modelo matemático e dos coeficientes cinéticos da literatura (Tabela 3 a Tabela 5) mostram boa concordância com os dados experimentais das reações de MMA em diferentes temperatura. Vale ressaltar que o modelo para a cinética já foi validado anteriormente para reações a 70 °C com diferentes Dp por Costa e colaboradores (2013).

Os resultados de massa molar obtidos a partir do modelo matemático também mostraram boa concordância com os dados experimentais. O efeito do aumento da temperatura de reação sobre as massas molares pode ser visto claramente através das médias e das distribuições, as quais apresentam comportamento semelhante entre si, apenas deslocando-se para massas molares menores na reação MMA-02, visto que o aumento da taxa de geração de radicais com a temperatura aumenta a frequência de encontro de radicais e, conseqüentemente, as reações de terminação, gerando cadeias inativas menores.

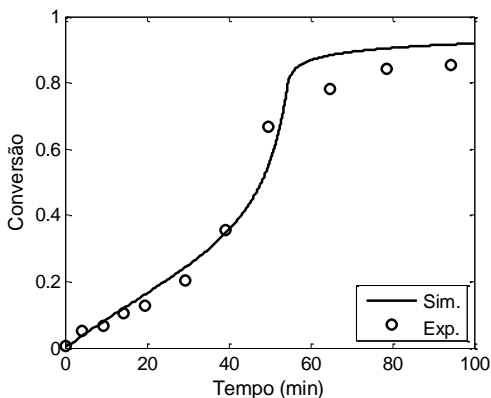
As duas reações mostradas acima apresentam, praticamente, o mesmo tamanho de partículas, de modo que a variável avaliada foi unicamente a temperatura de reação. A fim de verificar a validade do modelo em relação à predição da distribuição da massa molar para diferentes tamanhos de partículas, dados experimentais apresentados por Bresolin (2013) para a polimerização do MMA nas mesmas condições da reação MMA-01, apenas com Dp diferente, foram utilizados para comparação. Adicionalmente, dados experimentais apresentados por Capeletto, Sayer e Araújo (2012) para a polimerização do STY também foram usados. Os dados de ambos os casos são apresentados na Tabela 8. Os resultados (experimentais e simulados) de conversão, massas molares médias e distribuição de massa molar são apresentados, respectivamente, na Figura 21, Figura 22 e Figura 23, para o MMA-03; e na Figura 24, Figura 25 e Figura 26, para o STY-01.

Tabela 8 - Dados experimentais da literatura: nanoesferas de MMA-HD e STY-HD.

Reações	$T(^{\circ}\text{C})$	Coestabil.*	Iniciador*	Dp (nm)	Fonte
MMA-03	70	HD: 6,0 wt%	AIBN: 0,1 mol%	217	[1]
STY-01	80	HD: 6,0 wt%	BPO: 1,0 mol%	150	[2]

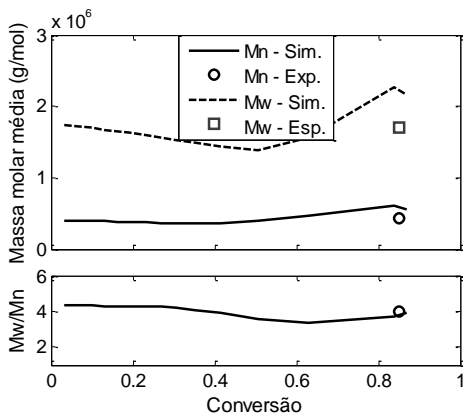
[1] Bresolin (2013); [2] Capeletto, Sayer e Araújo (2012); * Em relação ao monômero.

Figura 21 - Comparação entre as curvas cinéticas, experimental e simulada, para o caso MMA-03 (0,1 mol% de AIBN, $D_p = 217$ nm e $T = 70$ °C).



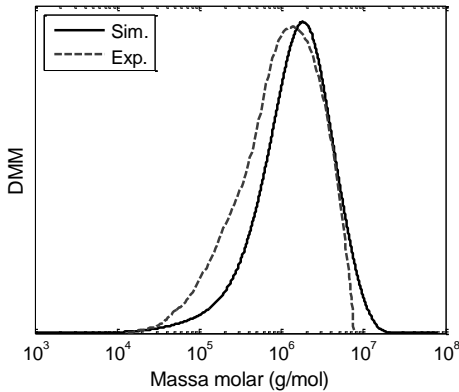
Fonte: Autora (2015) com dados experimentais adaptados de Bresolin (2013).

Figura 22 - Comparação entre as massas molares médias, experimentais e simuladas, para o caso MMA-03 (0,1 mol% de AIBN, $D_p = 217$ nm e $T = 70$ °C).



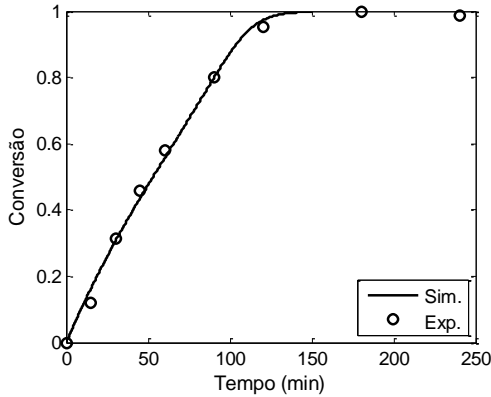
Fonte: Autora (2015) com dados experimentais adaptados de Bresolin (2013).

Figura 23 - Comparação entre as distribuições de massa molar, experimental e simulada, para o caso MMA-03 (0,1 mol% de AIBN, $Dp = 217$ nm e $T = 70$ °C).



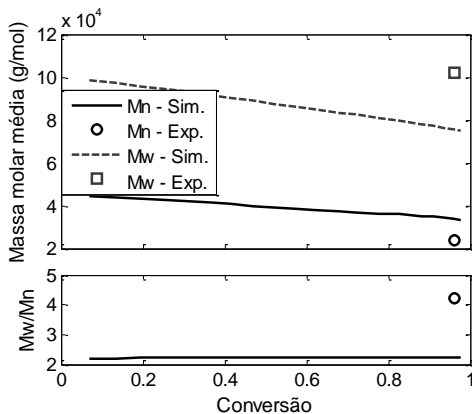
Fonte: Autora (2015) com dados experimentais adaptados de Bresolin (2013).

Figura 24 - Comparação entre as curvas cinéticas, experimental e simulada, para o caso STY-01 (1,0 mol% de BPO, $Dp = 150$ nm e $T = 80$ °C).



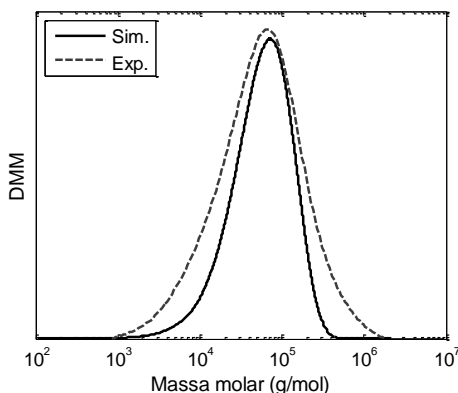
Fonte: Autora (2015) com dados experimentais adaptados de Capeletto, Sayer e Araújo (2012).

Figura 25 - Comparação entre as massas molares médias, experimentais e simuladas, para o caso STY-01 (1,0 mol% de BPO, $D_p = 150$ nm e $T = 80$ °C).



Fonte: Autora (2015) com dados experimentais adaptados de Capeletto, Sayer e Araújo (2012).

Figura 26 - Comparação entre as distribuições de massa molar, experimental e simulada, para o caso STY-01 (1,0 mol% de BPO, $D_p = 150$ nm e $T = 80$ °C).



Fonte: Autora (2015) com dados experimentais adaptados de Capeletto, Sayer e Araújo (2012).

Novamente, os resultados obtidos através do modelo matemático mostram boa concordância com os dados experimentais, tanto para a reação com MMA quanto para a com STY. Entretanto, apesar do formato e posição das curvas de distribuição simuladas serem muito similares às experimentais, pequenas variações entre as duas podem ser observadas,

sendo as curvas experimentais mais largas que as simuladas, o que afeta, conseqüentemente, os valores médios (as massas molares médias experimentais obtidas via GPC – todos os casos apresentados aqui – são fortemente dependentes da forma como o corte do pico é feito e da estabilidade da linha base).

Portanto, pequenas variações desta natureza são esperadas entre os resultados experimentais e os obtidos através do modelo, tanto em função de desvios de medidas dos dados experimentais, quanto em função de aproximações do modelo (ressaltando que nesta etapa, todos os parâmetros e coeficientes cinéticos foram obtidos na literatura, sem ajustes de valores). Entre estas aproximações, a hipótese de que todas as partículas possuem o mesmo tamanho pode provocar diferenças consideráveis entre as distribuições de massa molar (mesmo sem ter muita influência sobre a velocidade cinética), caso os dados experimentais sejam provenientes de reações com distribuições de tamanho de partícula largas (altos valores de *Pdl*) ou com mais de uma população (que pode inclusive ficar omitida da faixa de leitura do equipamento, por exemplo).

5.3 Nanocápsulas: MMA e STY com Grandes Quantidades de Coestabilizador

A formação de nanocápsulas a partir da polimerização em miniemulsão depende da segregação de fases no interior da partícula, resultando em uma casca rica em polímero e um núcleo rico em coestabilizador/óleo. Inicialmente, o sistema (partícula) consiste de uma única fase homogênea (monômero – coestabilizador). À medida que a polimerização acontece (sendo que o coestabilizador não é solvente do polímero), aumenta a incompatibilidade entre polímero e coestabilizador, resultando na nucleação de *clusters* de coestabilizador. Com o avanço da reação, devido ao aumento da quantidade de polímero e diminuição da quantidade de monômero, aumenta a tensão interfacial polímero – coestabilizador e a segregação de fases é intensificada para diminuir a energia livre do sistema (AKHMATSKAYA; ASUA, 2012, SAYER; ARAÚJO, 2010, STUBBS; DURANT; SUNDBERG, 2003, TIARKS; LANDFESTER; ANTONIETTI, 2001).

Se a segregação de fases não é considerada no modelo, de modo a manter o coestabilizador igualmente distribuído no interior da partícula ao longo de toda a reação, o mesmo passa a atuar como plastificante do polímero, atrasando o início (ou inibindo a ocorrência) dos efeitos gel e

vítreo e, conseqüentemente, afetando a cinética e a distribuição de massa molar.

Assim, para simular o efeito da segregação de fases na formação de nanocápsulas de PMMA e de PS com coestabilizadores saturados, propôs-se a saída do coestabilizador da fase rica em polímero ao longo de um intervalo determinado da reação, no qual o coestabilizador passaria de completamente distribuído ao longo do volume total da partícula, para completamente separado no núcleo. Para isso, algumas hipóteses foram assumidas:

- O coestabilizador está igualmente distribuído na mistura coestabilizador – monômero – polímero até o momento da nucleação da fase óleo, que ocorre no valor de conversão X_a no centro da partícula;
- A partir de X_a , inicia-se a migração do coestabilizador da fase polimérica (casca, c) para a fase óleo (núcleo, n), aumentando o volume do núcleo e diminuindo o da casca até ocorrer a migração completa do coestabilizador, no valor de conversão X_b , conforme a Figura 27. A migração e separação completa do coestabilizador é representada pela fração volumétrica do mesmo na fase polimérica de acordo com as relações (5.2) e (5.3);
- O iniciador e o monômero se distribuem igualmente em ambas as fases, portanto, $\varphi_M^n = \varphi_M^c = \varphi_M^{or}$;
- Não há polímero na fase óleo, ou seja, $\varphi_P^n = 0$, e a consideração da aditividade dos volumes na fase polimérica fornece a fração do polímero nesta fase de acordo com a Equação (5.4);
- Finalmente, as frações volumétricas “corrigidas” são utilizadas, a partir do ponto no qual se considera o início da segregação, no cálculo das Eqs. (3.57) e (3.63).

$$\varphi_C^c = \varphi_C^{or} \frac{(X_b - X)}{(X_b - X_a)}; \quad X_a \leq X \leq X_b \quad (5.2)$$

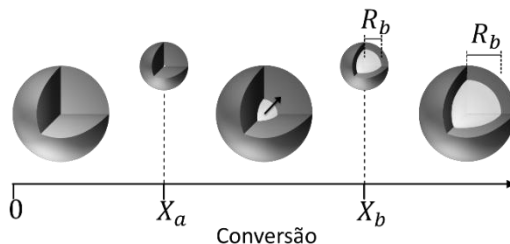
$$\varphi_C^c = 0; \quad X_b < X \quad (5.3)$$

$$\varphi_P^c = 1 - \varphi_M^c - \varphi_C^c \quad (5.4)$$

Nas equações anteriores, φ_i^j é a fração volumétrica do componente i na fase j , φ_C^{or} e φ_M^{or} são as frações calculadas normalmente a cada passo de integração conforme o item 3.5, X é a conversão do monômero, e X_a e X_b

são os valores de conversão no início e no fim do intervalo de segregação, respectivamente.

Figura 27 - Esquema da evolução da segregação de fases no interior da partícula polimérica.



Fonte: Autora (2015).

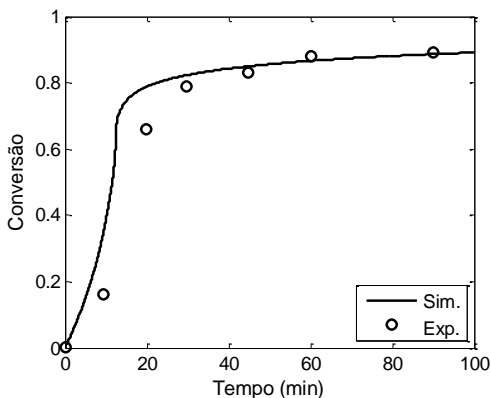
A fim de verificar a validade do modelo, juntamente com a consideração adotada para a representação da segregação de fases em sistemas de polimerização com grandes quantidades de coestabilizador saturado (acima de 10 wt% em relação à fase orgânica), três casos da literatura foram simulados para comparação. Os dados experimentais, apresentados na Tabela 9, incluem uma polimerização do MMA com 40 % de Crodamol e duas polimerizações do STY com diferentes quantidades de HD e iniciador. Os valores de X_a e X_b adotados foram, respectivamente, 0,5 e 0,7 para o MMA, e 0,7 e 1,0 para o STY; sendo que a escolha destes valores foi feita de modo a melhor representar os dados experimentais disponíveis. Os resultados (experimentais e simulados) de conversão, massas molares médias e distribuição de massa molar são apresentados, respectivamente, na Figura 28, Figura 29 e Figura 30 para o MMA; e na Figura 31, Figura 32 e Figura 33 para o STY.

Tabela 9 - Dados experimentais da literatura: nanocápsulas de PMMA-Cr e PS-HD.

Reações	$T(^{\circ}\text{C})$	Coestabil.**	Iniciador*	D_p (nm)	Fonte
MMA-04	70	Cr: 40,0 wt%	AIBN: 2,0 wt%	180	[1]
STY-02	80	HD: 33,3 wt%	BPO: 1,0 mol%	160	[2]
STY-03	80	HD: 50,0 wt%	BPO: 2,0 mol%	165	[3]

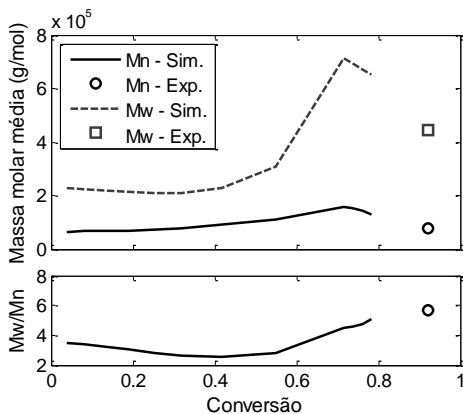
[1] Ronco et al. (2015); [2] Capeletto, Sayer e Araújo (2012); [3] Capeletto et al. (2014); * Em relação ao monômero; ** Em relação à fase orgânica.

Figura 28 - Comparação entre as curvas cinéticas, experimental e simulada, para o caso MMA-04 (2,0 wt% de AIBN, $D_p = 180$ nm e $T = 70$ °C).



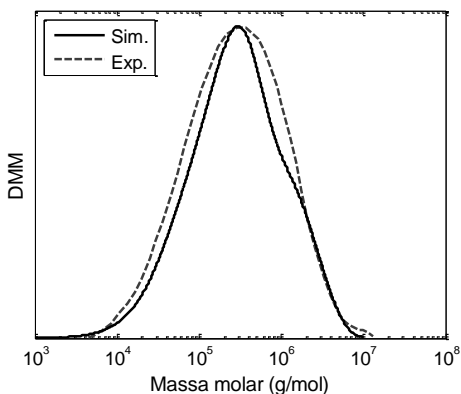
Fonte: Autora (2015) com dados experimentais adaptados de Ronco et al. (2015).

Figura 29 - Comparação entre as massas molares médias, experimentais e simuladas, para o caso MMA-04 (2,0 wt% de AIBN, $D_p = 180$ nm e $T = 70$ °C).



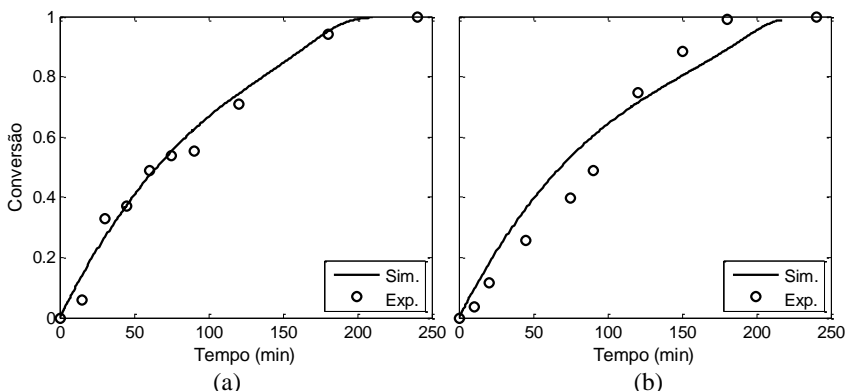
Fonte: Autora (2015) com dados experimentais adaptados de Ronco et al. (2015).

Figura 30 - Comparação entre as distribuições de massa molar, experimental e simulada, para o caso MMA-04 (2,0 wt% de AIBN, $D_p = 180$ nm e $T = 70$ °C).



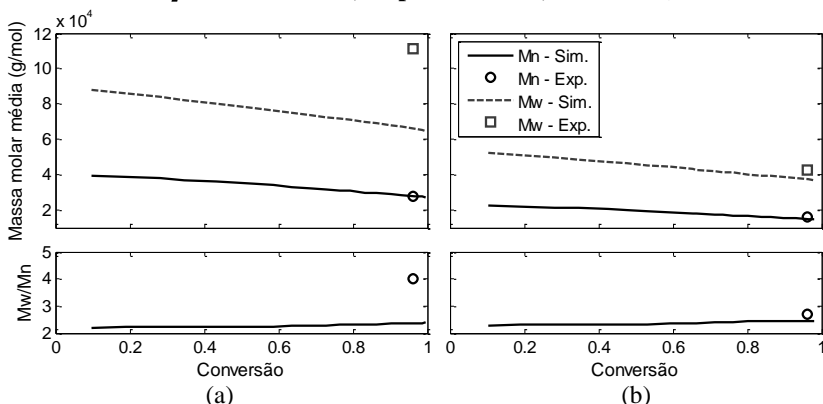
Fonte: Autora (2015) com dados experimentais adaptados de Ronco et al. (2015).

Figura 31 - Comparação entre as curvas cinéticas, experimental e simulada, para os casos STY-02 (a) e STY-03 (b) (1,0 e 2,0 mol% de BPO, $D_p = 160$ e 165 nm, respectivamente, e $T = 80$ °C).



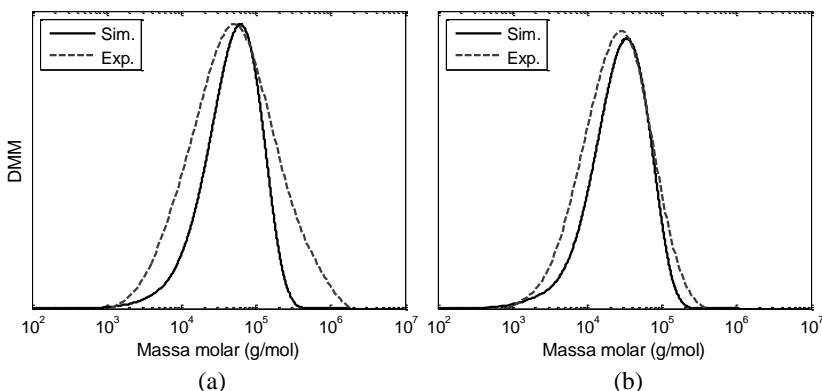
Fonte: Autora (2015) com dados experimentais adaptados de Capeletto et al. (2014) e Capeletto, Sayer e Araújo (2012).

Figura 32 - Comparação entre as massas molares médias, experimentais e simuladas, para os casos STY-02 (a) e STY-03 (b) (1,0 e 2,0 mol% de BPO, $Dp = 160$ e 165 nm, respectivamente, e $T = 80$ °C).



Fonte: Autora (2015) com dados experimentais adaptados de Capeletto et al. (2014) e Capeletto, Sayer e Araújo (2012).

Figura 33 - Comparação entre as distribuições de massa molar, experimental e simulada, para os casos STY-02 (a) e STY-03 (b) (1,0 e 2,0 mol% de BPO, $Dp = 160$ e 165 nm, respectivamente, e $T = 80$ °C).



Fonte: Autora (2015) com dados experimentais adaptados de Capeletto et al. (2014) e Capeletto, Sayer e Araújo (2012).

Os resultados obtidos mostram que as considerações propostas para simular a segregação de fases são capazes de representar adequadamente os resultados experimentais do MMA e do STY nas respectivas

condições de reação. Com relação às massas molares médias, como mencionado anteriormente, os valores experimentais são fortemente dependentes do corte realizado durante a integração do pico, fato que pode resultar em diferentes valores mesmo quando as distribuições (experimental e numérica) apresentam bastante semelhança (como no caso MMA-04, por exemplo).

5.4 Miniemulsão de MMA com Ácido Graxo Insaturado

Quando um ácido graxo insaturado é usado nas polimerizações em miniemulsão, seja como coestabilizador ou compatibilizante, reações de transferência de cadeia (chamada de transferência de cadeia degradativa) e/ou propagação (adição direta através da dupla ligação) entre os radicais e estas substâncias podem ocorrer, resultando em radicais/cadeias híbridos que podem afetar a cinética de reação e/ou a segregação de fases na partícula, que por sua vez afeta o efeito gel e, conseqüentemente, a distribuição da massa molar do polímero final.

Para verificar a validade do mecanismo cinético (e seus respectivos coeficientes) e do modelo matemático desenvolvido considerando a presença de ácidos graxos insaturados, dados experimentais da polimerização do MMA na presença de Crodamol (Cr) e ácido oleico (AO) em diferentes concentrações, apresentados por Ronco e colaboradores (2015), foram utilizados. Os principais dados experimentais são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Dados experimentais da literatura: nanocápsulas de PMMA-Cr-AO com 2,0 wt% de AIBN e $T=70\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Reações	MMA*	Coestabil.: Cr*	Óleo: AO*	D_p (nm)
MCO-01	60 wt%	35 wt%	05 wt%	171
MCO-02	60 wt%	20 wt%	20 wt%	177
MCO-03	60 wt%	05 wt%	35 wt%	173
MCO-04	50 wt%	05 wt%	45 wt%	187

Fonte: Adaptado de Ronco et al. (2015).* Em relação à fase orgânica.

Para as simulações, o mecanismo cinético foi considerado conforme mostrado na Tabela 2 e as considerações de segregação de fases, conforme o item 5.3 para o MMA ($X_a = 0,5$ e $X_b = 0,7$), sendo que a dinâmica de nucleação/migração do AO, classificado como “óleo” na modelagem, segue as mesmas relações propostas para o coestabilizador.

A partir destas considerações e do coeficiente da taxa de transferência de cadeia entre radicais terminados em MMA e moléculas de AO, apresentado por Brandrup, Immergut e Grulke (1999); foram estimados os valores dos coeficientes das taxas de propagação de um radical terminado em MMA com uma molécula de AO (k_{pMO}), e de um radical terminado em AO com uma molécula de MMA (k_{pOM}), ambos apresentados na Tabela 4. Os resultados de conversão e distribuição de massa molar são apresentados na Figura 34.

Figura 34 - Comparação entre as curvas cinéticas (conversão do MMA) e as distribuições de massa molar, experimentais e simuladas, para reações com diferentes relações MMA/Cr/AO (2,0 wt% de AIBN e $T=70^\circ\text{C}$).

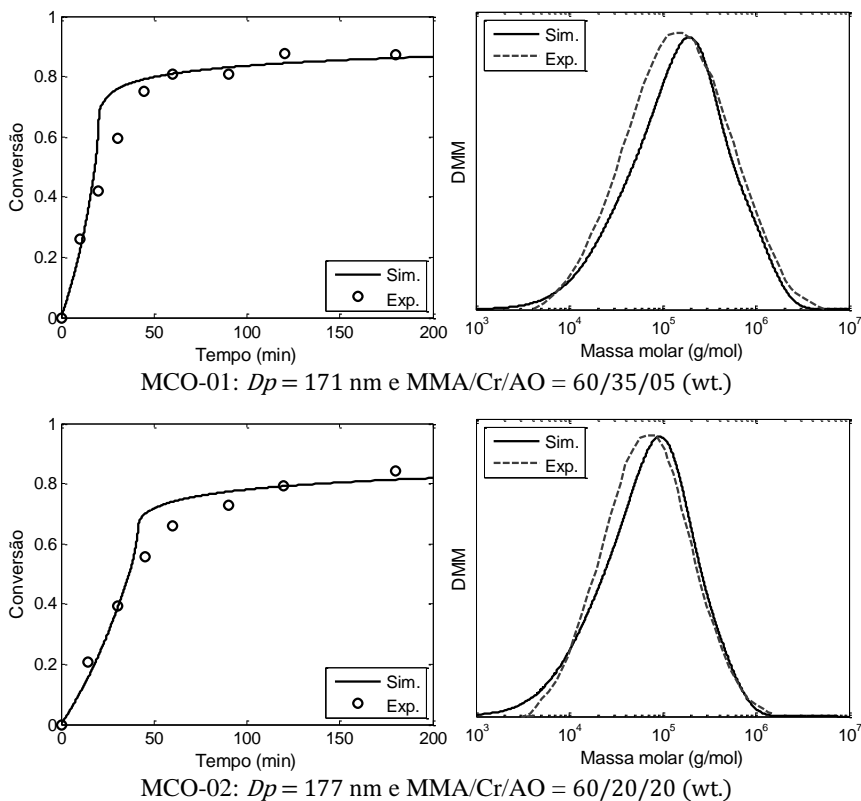
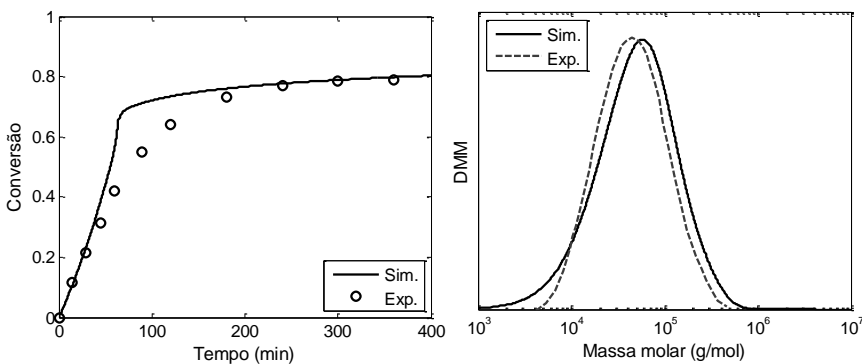
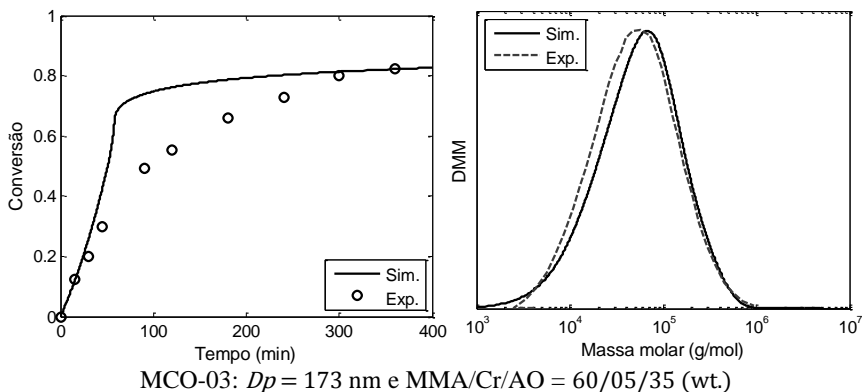


Figura 34 - Continuação.



Fonte: Autora (2015) com dados experimentais adaptados de Ronco et al. (2015).

Os resultados para as distribuições de massa molar obtidos a partir do modelo mostraram ótima concordância com os dados experimentais, representando de maneira adequada o deslocamento e estreitamento das distribuições à medida que a relação de ácido graxo/monômero é aumentada. Já com relação aos resultados obtidos para a conversão do monômero, o caso MCO-03 foi o que apresentou maior diferença quando comparado com os resultados experimentais. Para este caso em particular, a curva de conversão experimental do MMA não segue o mesmo padrão que as demais reações, com uma velocidade de reação menor que o caso MCO-04 (com maior relação AO/MMA). Adicionalmente, no mesmo trabalho os autores (RONCO et al., 2015) apresentam resultados de conversão utilizando as mesmas formulações (MCO-01, 02, 03 e 04) na presença

de nanopartículas magnéticas. Neste segundo grupo de reações, com tamanhos de partículas semelhantes aos apresentados aqui, a reação com a formulação MCO-03 apresenta o comportamento relativo esperado, com velocidade de reação intermediária às reações com as formulações MCO-02 e MCO-04. Assim, é possível que a velocidade de reação do caso MCO-03 possa ser um pouco maior que os resultados experimentais apresentados (perda de MMA por evaporação durante a preparação da miniemulsão é um problema comum nestes experimentos e, além disto, a determinação da conversão via gravimetria – método utilizado pelos autores – em sistemas com compostos de volatilidade diferentes pode não ser tão trivial), de modo que sua diferença em relação à simulada seja menor. Para os demais casos, a cinética de reação obtida a partir do modelo apresenta boa concordância com os dados experimentais, apesar do efeito gel não estar evidente nos dados experimentais.

A relação entre segregação de fases e a adição de moléculas de óleo às cadeias poliméricas já foi indicada por diversos autores (BRESOLIN, 2013; CARDOSO; ARAÚJO; SAYER, 2013; GUO; SCHORK, 2008; HUDDA; TSAVALAS; SCHORK, 2005), de modo que sistemas com maiores graus de enxertia de moléculas de ácido graxo (triglicerídeo ou resina alquílica) insaturado apresentam maior compatibilidade óleo – polímero, resultando em um atraso na segregação de fases ou, ainda, na obtenção de partículas aparentemente homogêneas (nanoesferas).

Com relação aos valores dos coeficientes das taxas de propagação, alguns autores (GUO; SCHORK, 2008; HUDDA; TSAVALAS; SCHORK, 2005) sugerem que as reações entre moléculas de ácido graxo (triglicerídeo ou resina alquílica) insaturado e MMA ocorrem preferencialmente por transferência de cadeia, devido ao impedimento estérico causado pelo grupo metila do monômero. Porém, os resultados experimentais apresentados Ronco e colaboradores (2015) para o sistema MMA-AO, e os resultados experimentais e numéricos apresentados por Bresolin (2013) para MMA e diferentes óleos vegetais, indicam a ocorrência de reações de propagação com as moléculas do ácido graxo ou óleo vegetal, respectivamente, formando, entretanto, radicais pouco reativos. Adicionalmente, a subestimação das taxas de propagação (envolvendo moléculas de AO) em relação à taxa de transferência de cadeia não representou os resultados experimentais de Ronco e colaboradores (2015) – ressaltando que o coeficiente da taxa de transferência de cadeia para o AO (com o PMMA) foi obtido na literatura.

Considerando os aspectos acima, várias configurações de $k_{pMO} \times k_{pOM} \times X_a$ e $X_b \times f_t$ (onde k_{pMO} e k_{pOM} são os coeficientes das taxas de propagação de um radical terminado em MMA com uma molécula de AO, e de um radical terminado em AO com uma molécula de MMA, respectivamente) foram testadas a fim de relacionar o intervalo de segregação e efeito gel com o consumo do AO. Como o ponto mínimo do intervalo de segregação foi determinado para um caso com coestabilizador saturado (caso MMA-04), vários testes usando este intervalo somado a um valor κX_O (ou seja, $X_a = 0,5 + \kappa X_O$ e $X_b = 0,7 + \kappa X_O$, onde X_O é a conversão do AO e κ é um valor ente 1 e 1000) foram realizados. Porém, esta abordagem, associada à diferentes valores de k_{pMO} e k_{pOM} , não foi capaz de representar adequadamente os resultados de conversão experimental, sendo que em todos os casos, a conversão final obtida ficou acima da conversão limite observada experimentalmente e as distribuições de massa molar ficaram deslocada para massas molares menores.

As curvas cinéticas experimentais somente foram bem representadas numericamente quando a intensidade do efeito gel foi reduzida com o aumento de X_O (de acordo com a relação $k_t^{or} = k_t f_t (1 + \kappa X_O)$). Porém, novamente as distribuições de massa molar (para todos os casos testados) ficaram muito deslocadas para massas molares menores.

Estes resultados indicam que durante determinado momento da reação e/ou em populações de partículas de tamanhos diferentes (lembrando que o modelo assume que todas as partículas apresentam o mesmo tamanho), cadeias poliméricas maiores são formadas sob influência acentuada do efeito gel, de modo que mesmo não estando evidente na velocidade de reação experimental, a distribuição da massa molar e a conversão limite dependem da consideração da segregação de fases no interior das partículas (resultando em morfologia casca-núcleo ou segregando parcialmente em domínios discretos distribuídos através da partícula) para serem representadas numericamente.

6 SIMULAÇÃO DA POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO COM INICIADOR ORGANOSSOLÚVEL: CINÉTICA E MASSA MOLAR

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos a partir do modelo matemático para polimerizações em miniemulsão com iniciador organossolúvel. Os sistemas estudados incluem polimerizações de metacrilato de metila (MMA) e de estireno (STY) com hexadecano (HD), e de MMA com ácido oleico (AO). As variáveis avaliadas incluem temperatura de reação, tamanho das partícula e concentrações de iniciador e HD/AO.

6.1 Polimerizações de MMA e STY em Miniemulsões com Hexadecano

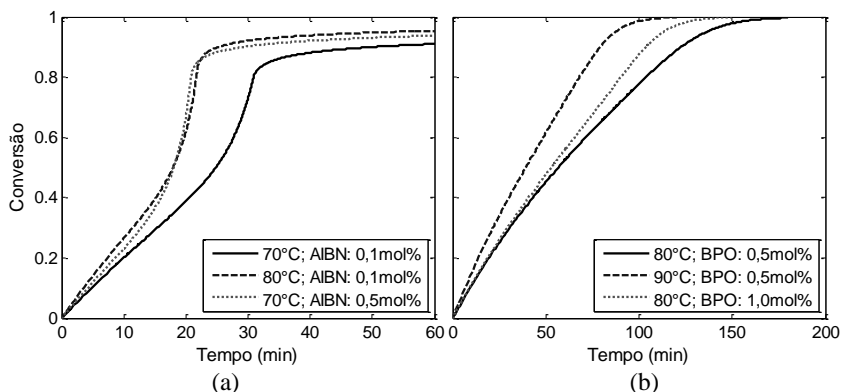
Os resultados apresentados neste item são relativos à homopolimerizações de MMA e de STY utilizando HD, tanto como coestabilizador nas simulações para nanoesferas, na concentração de 6 wt% em relação ao monômero (que equivale à 5,7 wt% usando como base a fase orgânica – base empregada no subitem 6.1.4), quanto como agente para encapsulação nas simulações para nanocápsulas (até 60 %). Todas as simulações foram realizadas empregando como iniciador o AIBN, nas polimerizações do MMA, e o BPO, nas polimerizações do STY. As demais variáveis (concentrações de iniciador e HD, temperatura e tamanho das partículas) foram consideradas de acordo com cada caso e são especificadas nas figuras.

6.1.1 Temperatura de Reação e Concentração de Iniciador

O efeito da variação da temperatura e da concentração de iniciador sobre a cinética de reação e a massa molar do polímero foi avaliado para miniemulsões com diâmetro médio de partículas poliméricas (D_p) de 150 nm e 6,0 wt% de HD. Para a polimerização do MMA, a temperatura e a concentração de AIBN padrão foi de 70 °C e 0,1 mol%, sendo avaliada a variação para 80 °C e 0,5 mol%. Já para a polimerização do STY, os

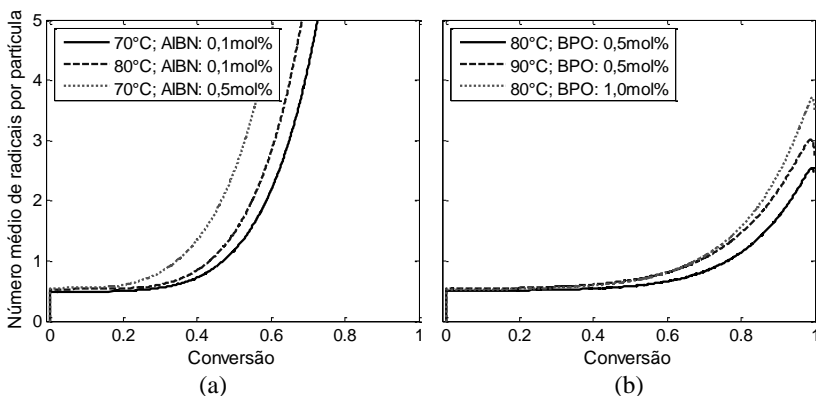
valores padrões assumidos nesta etapa foram de 80 °C e 0,5 mol% de BPO, sendo avaliada a variação para 90 °C e 1,0 mol%. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 35 para a conversão, na Figura 36 para o número médio de radicais por partícula (\bar{n}) e na Figura 37 para as massas molares médias e a distribuição de massa molar do polímero final.

Figura 35 - Evolução da conversão nas polymerizações em miniemulsão do MMA (a) e do STY (b) para diferentes temperaturas e quantidades de iniciador (simulações com 6,0 wt% de HD e $D_p = 150$ nm).



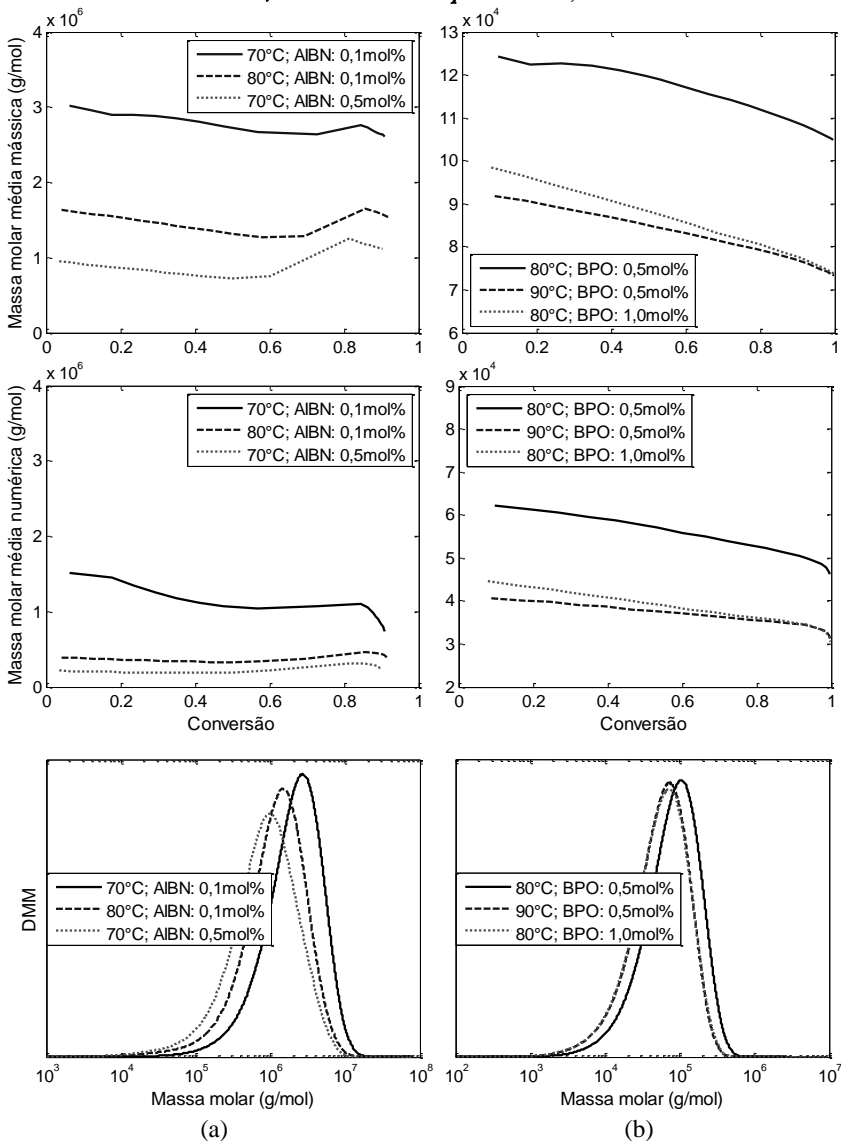
Fonte: Autora (2015).

Figura 36 - Evolução de \bar{n} nas polymerizações em miniemulsão do MMA (a) e do STY (b) para diferentes temperaturas e quantidades de iniciador (simulações com 6,0 wt% de HD e $D_p = 150$ nm).



Fonte: Autora (2015).

Figura 37 - Evolução das massas molares médias e distribuição de massa molar final nas polimerizações em miniemulsão do MMA (a) e do STY (b) para diferentes temperaturas e quantidades de iniciador (simulações com 6,0 wt% de HD e $D_p = 150$ nm).



Fonte: Autora (2015).

O aumento da temperatura afeta o coeficiente de todas as taxas de reações do sistema, inclusive o da propagação, responsável pelo aumento da velocidade de reação desde o início da polimerização para ambos os monômeros, como pode ser visto na Figura 35. Na massa molar, o aumento das taxas de geração e terminação de radicais leva à obtenção de massas molares menores, em comparação à um sistema equivalente em temperatura menor, conforme mostra a Figura 37. Adicionalmente, o aumento da temperatura atrasa o início dos efeitos gel e vítreo, afetando especialmente a polimerização do MMA, para a qual estes efeitos apresentam grande importância. Para este monômero, apesar do atraso no início do efeito gel, a evolução da massa molar média (Figura 37-a) mostra o aumento característico do efeito gel a partir dos 70 % de conversão, como consequência da redução na taxa de terminação. Já para o STY, além do efeito gel ser bem menos acentuado em comparação ao MMA, a simulação foi realizada para a temperatura de 90 °C, de modo que a leve diminuição da taxa de terminação e consequente aumento no \bar{n} (Figura 36-b), favoreceu as reações de transferência de cadeia para o monômero, diminuindo ligeiramente a massa molar ao longo da reação.

O aumento na concentração de iniciador somente aumenta diretamente a taxa de decomposição do iniciador. Contudo, o aumento provocado no número de radicais leva ao aumento das taxas de propagação, terminação e transferência de cadeia, refletindo no aumento da velocidade de reação e na diminuição da massa molar de forma semelhante ao aumento de temperatura. Para o STY, porém, o aumento da velocidade de reação somente ocorre a partir do início do efeito gel, visto que o \bar{n} é mantido constante até este ponto (Figura 36-b) devido à compartimentalização de radicais e a alta taxa de terminação (terminação instantânea).

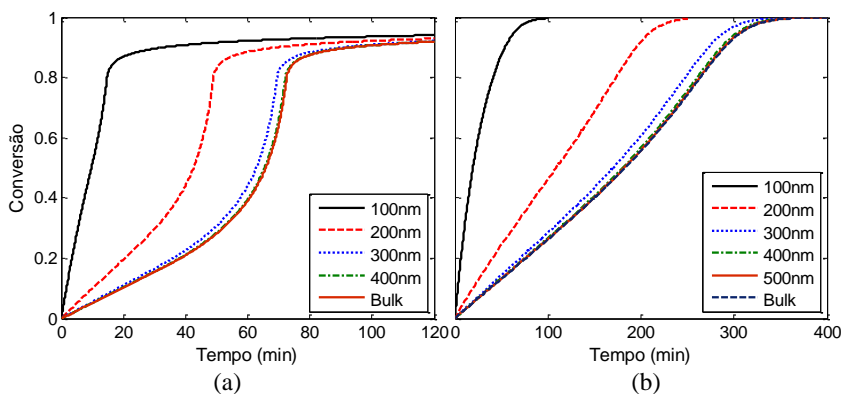
6.1.2 Tamanho de Partícula: Nanoesferas

Costa e colaboradores (2013) mostraram, experimental e numericamente, que a velocidade de reação na polimerização em miniemulsão diminui com o aumento do diâmetro até um determinado limite (que depende do tipo de monômero e das condições reacionais), a partir do qual o sistema passa a se comportar cineticamente como um sistema *bulk*, ou seja, o efeito da compartimentalização de radicais é negligenciável e cada partícula se comporta como um reator individual.

Para avaliar a influência do D_p sobre a cinética e a massa molar, e verificar se o diâmetro limite para a conversão é o mesmo para a distribuição da massa molar, foram realizadas simulações para miniemulsões

de MMA e de STY com diferentes tamanhos de partícula, considerando 70 °C e 0,1 mol% de AIBN para as reações do MMA, e 80 °C e 0,5 mol% de BPO para as reações do STY. Os resultados obtidos através do modelo matemático para conversão (Figura 38), \bar{n} (Figura 39), massas molares médias e distribuição de massa molar do polímero final (Figura 40) são apresentados na sequência.

Figura 38 - Evolução da conversão nas polymerizações em miniemulsão do MMA (a) e do STY (b) para diferentes D_p (simulações com 6,0 wt% de HD, 0,1 e 0,5 mol% de iniciador, e $T=70$ e 80 °C, respectivamente).



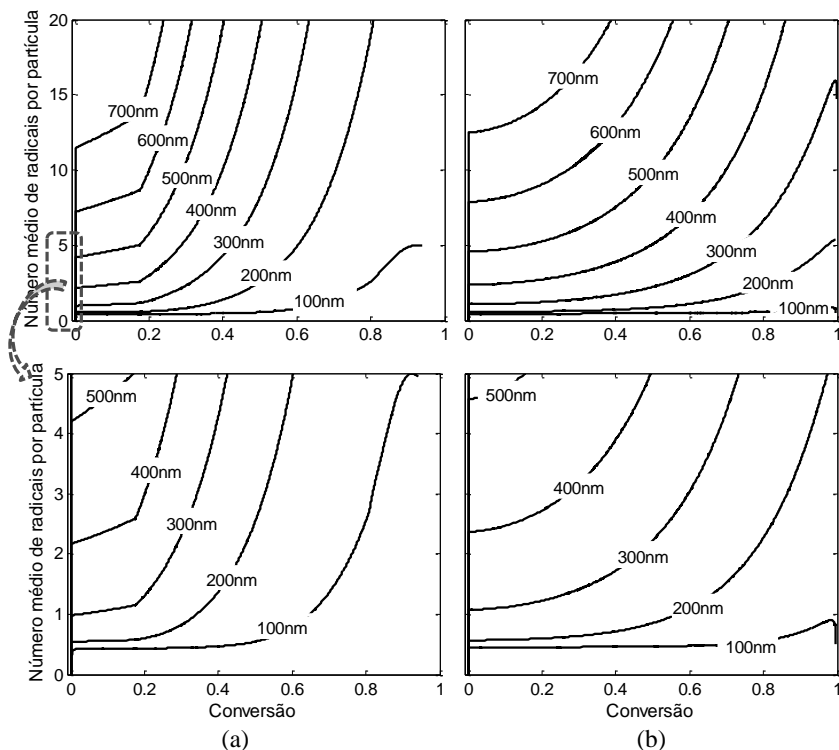
Fonte: Autora (2015).

Os resultados de conversão obtidos para os casos de polymerização em miniemulsão do MMA e do STY com diferentes tamanhos de partículas mostram que a velocidade de reação aumenta com a diminuição do tamanho das partículas como resultado do efeito da compartimentalização de radicais no sistema (COSTA et al., 2013; KATZER et al., 2012; ALAM, ZETTERLUND e OKUBO, 2008).

Quanto menor o tamanho das partículas, maior é seu número no sistema e, como consequência do volume restrito das partículas, apenas 1 radical pode existir simultaneamente no interior da partícula, ocorrendo terminação instantânea quando outro radical entra ou é gerado em uma partícula que já apresenta 1 radical. Este fenômeno, denominado compartimentalização de radicais, faz com que as partículas apresentem 0 ou 1 radical, suprimindo as reações de terminação (que é diferente da terminação instantânea controlada pelas taxas de entrada e geração de radicais) e, conseqüentemente, aumentando a massa molar das cadeias poliméricas. Adicionalmente, o número de partículas que apresentam 1 radical é muito

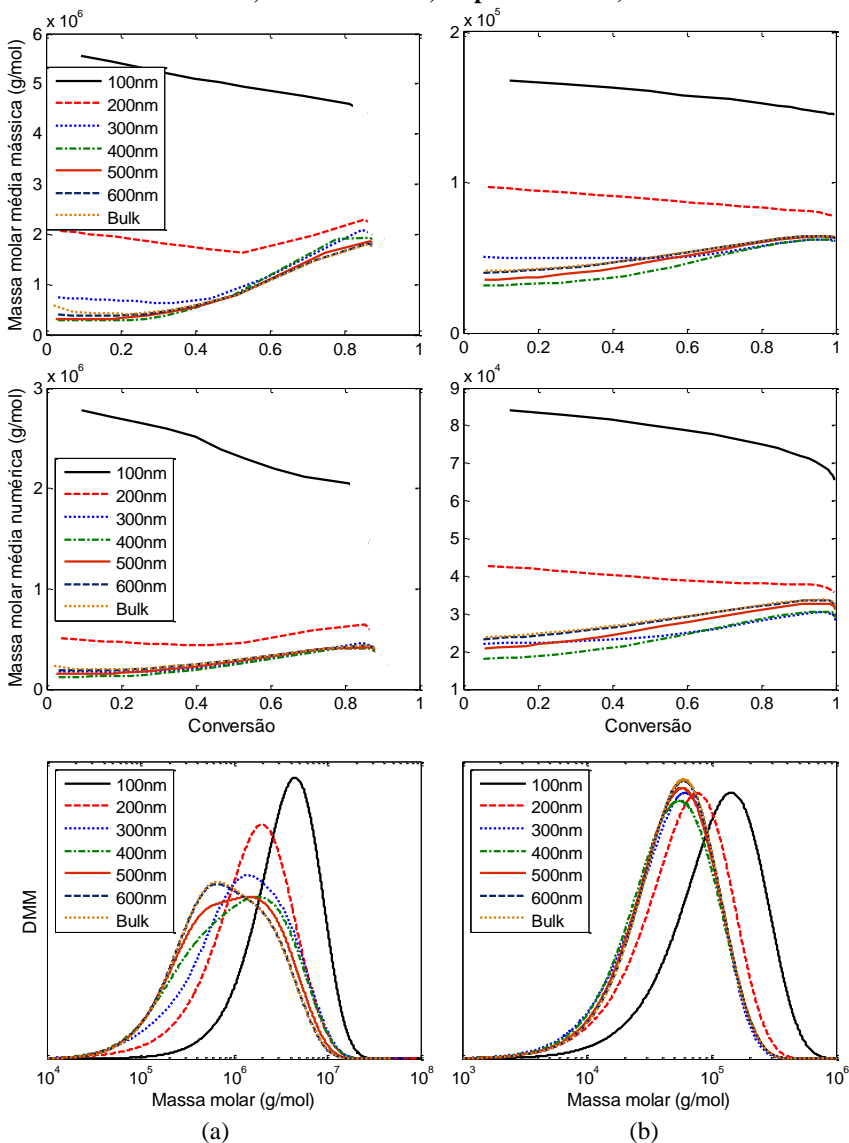
alto, resultando em uma grande quantidade de radicais no sistema, que, por sua vez, leva ao aumento da velocidade de reação. Conforme o tamanho das partículas é aumentado, aumenta também o número de radicais que podem coexistir dentro de uma mesma partícula. Todavia, o número máximo de radicais que pode coexistir em uma partícula é igual ao número de radicais que seria apresentado por uma polimerização em massa nas mesmas condições. Assim, o diâmetro limite avaliado neste item corresponde ao diâmetro no qual este número máximo de radicais por partícula é atingido (lembrando que os valores apresentados na Figura 39 se referem ao número médio de radicais por partícula), que, conforme mostrado por Bresolin (2013), depende do tipo de monômero e de outros aspectos do sistema, como temperatura e iniciador.

Figura 39 - Evolução de \bar{n} nas polimerizações em miniemulsão do MMA (a) e do STY (b) para diferentes D_p (simulações com 6,0 wt% de HD, 0,1 e 0,5 mol% de iniciador, e $T=70$ e 80 °C, respectivamente).



Fonte: Autora (2015).

Figura 40 - Evolução das massas molares médias e distribuição de massa molar final nas polimerizações em miniemulsão do MMA (a) e do STY (b) para diferentes D_p (simulações com 6,0 wt% de HD, 0,1 e 0,5 mol% de iniciador, e $T=70$ e 80 °C, respectivamente).

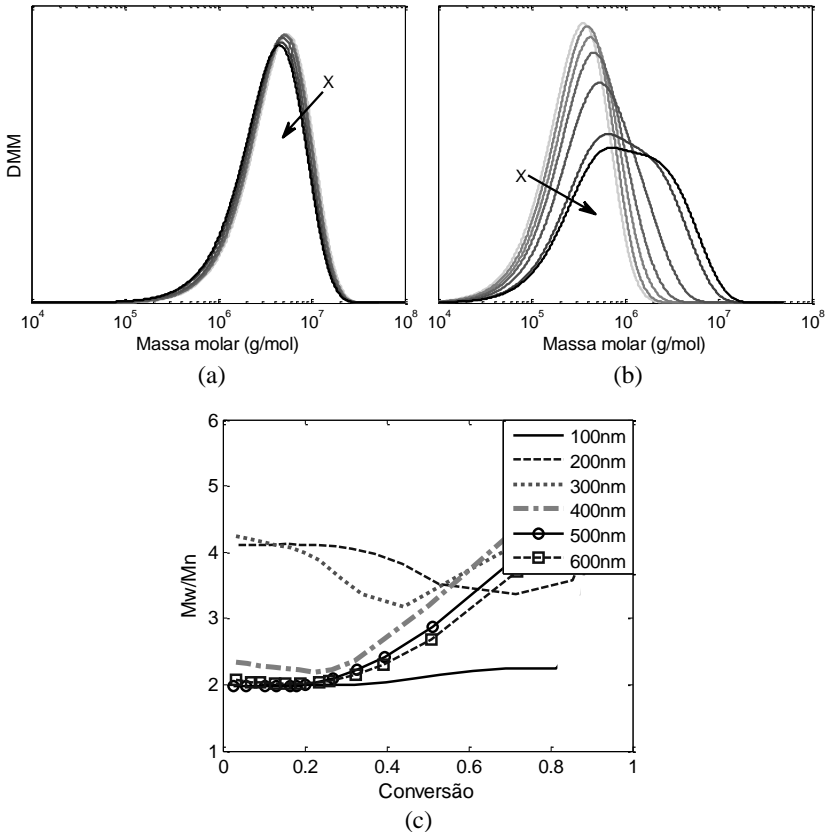


Fonte: Autora (2015).

Para as condições consideradas nas simulações da Figura 38, ambos os monômeros apresentaram um diâmetro limite de 400 nm para a conversão, apesar da diferença entre as velocidades de reação dos casos com 300 e 400 nm ser muito pequena. De fato, a velocidade de reação para o caso com $Dp = 300$ nm já apresenta um comportamento muito similar ao do sistema *bulk*, destacando o efeito da compartimentalização de radicais sobre a cinética de reação, uma vez que para as reações com $Dp \geq 300$ nm, $\bar{n} \geq 1$ desde o início (Figura 39).

Com relação a massa molar, o efeito da compartimentalização de radicais em função do tamanho das partículas também é muito claro, resultando em massas molares maiores quanto maior a importância da compartimentalização, já que a segregação de radicais entre as partículas suprime as reações de terminação dos radicais isolados. Não obstante, a evolução das massas molares médias (Figura 40) mostra um comportamento muito interessante relacionando os fenômenos de compartimentalização de radicais e efeito gel, especialmente para as simulações com MMA, para as quais o efeito gel é bastante acentuado. Pode-se verificar que para os casos com $Dp \geq 300$ nm, a massa molar se mantém em um patamar bem abaixo da massa molar do caso com $Dp = 100$ nm até a conversão de aproximadamente 20 %, a partir da qual passa a aumentar rapidamente devido à intensificação do efeito gel. Por outro lado, a massa molar obtida para as simulações com Dp de 100 e 200 nm mostra pouco ou nenhum indício da atuação do efeito gel ao longo do tempo reacional, conforme pode ser visto a partir da evolução das massas molares médias. Este resultado mostra a grande influência da compartimentalização de radicais sobre a taxa de terminação, levando à uma diminuição desta taxa ainda mais severa que a causada pelo efeito gel e, sobretudo, desde o início da reação, o que leva à obtenção de distribuições de massa molar mais constantes. A Figura 41 (41-a e 41-b) ilustra este efeito através da comparação da evolução da distribuição de massa molar ao longo da reação para os casos com partículas de 100 e 600 nm, e a Figura 41-c mostra a dispersão de tamanhos das cadeias poliméricas para os diferentes tamanhos de partícula avaliados.

Figura 41 - Evolução da distribuição de massa molar nas polimerizações em miniemulsão do MMA com $Dp = 100$ nm (a) e $Dp = 600$ nm (b), e da dispersividade das cadeias inativas para diferentes Dp (c) (simulações com 6,0 wt% de HD, 0,1 mol% de iniciador e $T = 70$ °C).

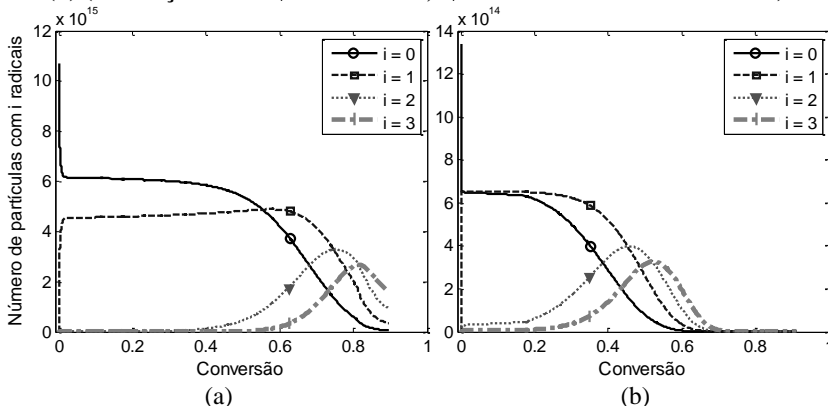


Fonte: Autora (2015).

Ainda na Figura 41-c, é possível observar que, apesar da dispersividade da distribuição de massa molar final do caso com $Dp = 200$ nm ser menor que a dos casos com diâmetro maior e se manter relativamente constante ao longo da reação, a mesma apresenta uma grande diferença quando comparada com a do caso com $Dp = 100$ nm. Esta diferença é devida à relação entre as populações com diferentes números de radicais por partícula, especialmente as com 0, 1 e 2 radicais. Conforme pode ser visto na Figura 42, enquanto que no caso com $Dp = 100$ nm as populações com 0 e 1 radical predominam até a conversão de 40 %, no caso com

$D_p = 200$ nm a população com 2 radicais apresenta importância desde o início da reação, ou seja, a formação simultânea de cadeia inativas maiores e menores ocorre desde o início da reação resultando, consequentemente, em uma distribuição de massa molar mais larga.

Figura 42 - Evolução das populações de partículas com i radicais nas polimerizações em miniemulsão do MMA com $D_p = 100$ nm (a) e $D_p = 200$ nm (b) (simulações com 6,0 wt% de HD, 0,1 mol% de iniciador e $T = 70$ °).



Fonte: Autora (2015).

Adicionalmente, é possível verificar pela Figura 40 que o diâmetro a partir do qual a distribuição de massa molar passa a ser constante (ou seja, o diâmetro limite) é 600 nm, e não 400 nm conforme o obtido para a velocidade de reação. Este resultado indica que diferenças no número de radicais por partícula, mesmo que em pequenas populações, ainda afetam a distribuição da massa molar.

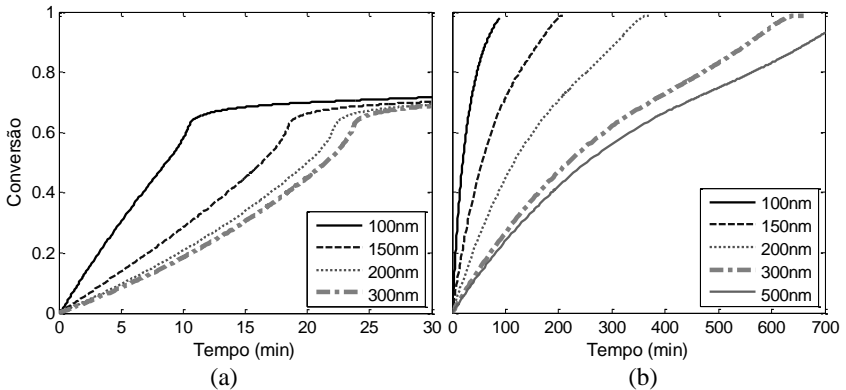
Para o STY, os resultados mostram os mesmos efeitos observados nos resultados para o MMA, porém, com uma intensidade muito menor em decorrência do fraco efeito gel associado a este monômero e a maior temperatura de reação utilizada nas simulações.

6.1.3 Tamanho de Partícula: Nanocápsulas

Dando continuidade ao item anterior, a influência do D_p sobre a cinética e a massa molar em sistemas com grandes quantidades de coestabilizador foi avaliada. Para esta etapa foram realizadas simulações para miniemulsões de MMA e de STY na presença de 50 wt% de HD (em

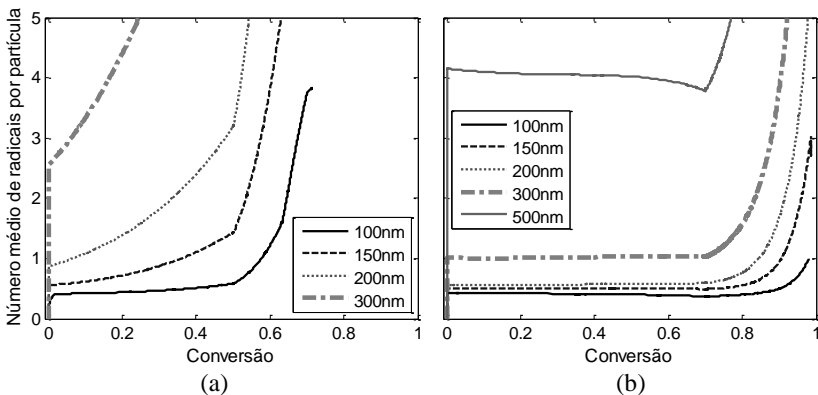
relação a fase orgânica) com diferentes Dp . Para esta análise, foram considerados 70 °C e 0,1 mol% de AIBN para o MMA, e 80 °C e 1,0 mol% de BPO para o STY. Os resultados obtidos são apresentados a seguir, da Figura 43 a Figura 45.

Figura 43 - Evolução da conversão nas polimerizações em miniemulsão do MMA (a) e do STY (b) para diferentes Dp (simulações com 50 wt% de HD, 0,1 e 1,0 mol% de iniciador, e $T=70$ e 80 °C, respectivamente).



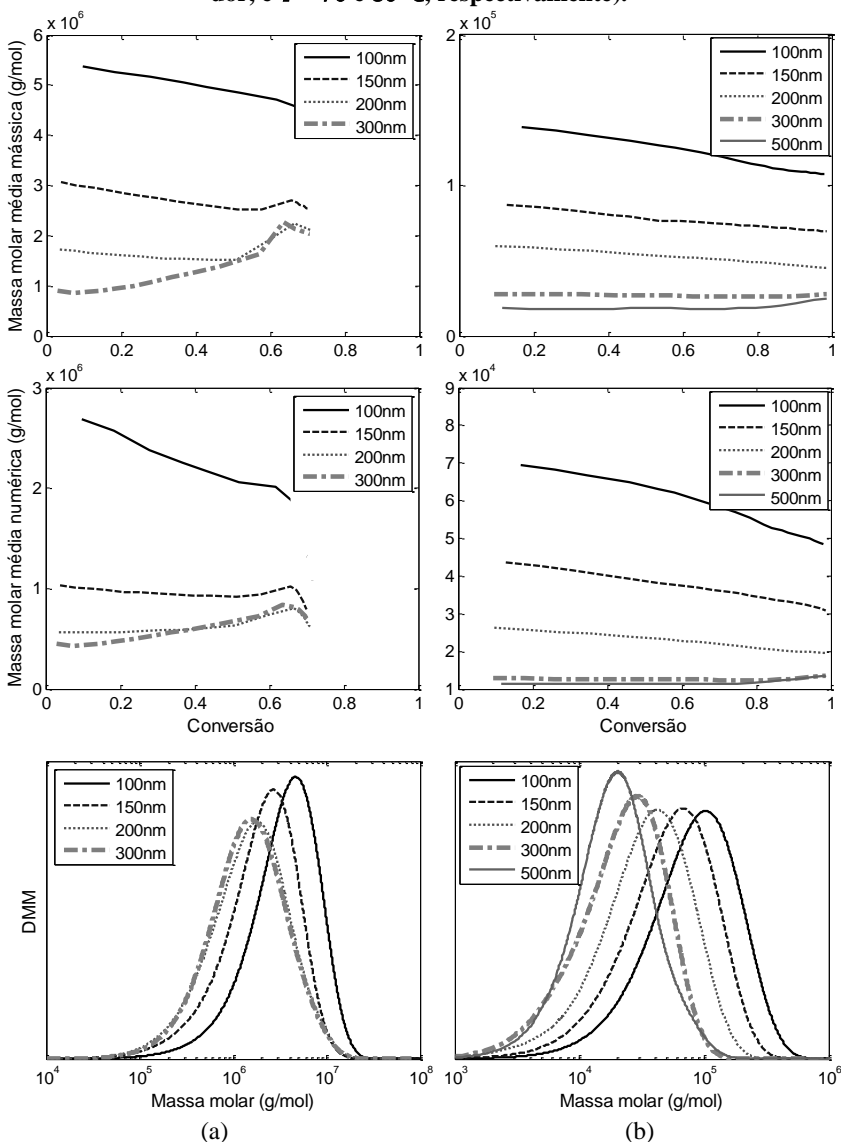
Fonte: Autora (2015).

Figura 44 - Evolução de \bar{n} nas polimerizações em miniemulsão do MMA (a) e do STY (b) para diferentes Dp (simulações com 50 wt% de HD, 0,1 e 1,0 mol% de iniciador, e $T=70$ e 80 °C, respectivamente).



Fonte: Autora (2015).

Figura 45 - Evolução das massas molares médias e distribuição de massa molar final nas polimerizações em miniemulsão do MMA (a) e do STY (b) para diferentes D_p (simulações com 50 wt% de HD, 0,1 e 1,0 mol% de iniciador, e $T=70$ e 80 °C, respectivamente).



Fonte: Autora (2015).

A diminuição na velocidade de reação com o aumento do tamanho de partícula pode ser observado para ambos os monômeros, seguindo, juntamente com o número médio de radicais por partícula, a tendência observada e discutida anteriormente para nanoesferas. Porém, para as reações do MMA, uma baixa conversão limite foi obtida.

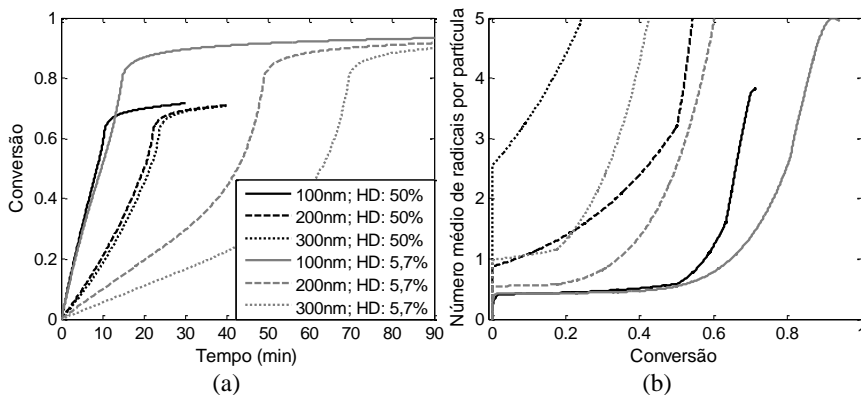
A conversão limite na polimerização do MMA é comum devido ao surgimento do efeito vítreo e pode ser observada também nas reações para nanoesferas (vide Figura 35-a). No entanto, na obtenção de nanocápsulas, a conversão limite é atingida em valores de conversão bem menores, como mostra a Figura 43-a. Hudda e colaboradores (2005) estudaram este fenômeno em sistemas MMA – resinas alquílicas e chegaram à conclusão de que a separação de fases que ocorre nas partículas leva à partição do monômero entre a fase polimérica (casca) e a fase óleo (núcleo). Os autores sugerem que com o avanço da polimerização na casca da partícula e o conseqüente aumento da sua viscosidade, parte do monômero solubilizado no núcleo não é transferido para a casca (onde predomina a ocorrência das reações) no período reacional plausível, ficando “aprisionado” no núcleo da partícula e levando à conversão limite característica.

Com relação às massas molares, tanto a evolução das médias quanto a distribuição final, também é possível observar a mesma tendência mediante o aumento do D_p apresentada anteriormente pelas nanoesferas, inclusive com valores semelhantes (gráficos nas mesmas escalas), resultando na diminuição da massa molar. Porém, pode-se observar que para o MMA, o diâmetro limite é menor que o obtido para as nanoesferas. Já para o STY, apesar da comparação direta entre as nanoesferas e as nanocápsulas não ser muito adequada, visto que a concentração de iniciador utilizada nas simulações para as nanocápsulas foi maior; pode-se observar que o diâmetro limite é maior que o apresentado pelas respectivas nanoesferas (mesmo com uma quantidade maior de iniciador, que favorece o aumento no número de radicais). Esse comportamento distinto entre os dois monômeros é decorrente da diferente intensidade do efeito gel para cada monômero e da influência do aumento do coestabilizador sobre o respectivo efeito gel; sendo que o MMA apresenta um efeito gel intenso, que é acentuado ainda mais nas nanocápsulas; enquanto que o STY apresenta um efeito gel menos intenso, que é minimizado na presença de grande quantidade de coestabilizador. Estes aspectos são discutidos a seguir.

6.1.4 Concentração de Hexadecano

No item anterior, em que a cinética e massa molar para nanocápsulas com HD são avaliadas em função do tamanho de partícula, um conjunto de resultados obtido chama a atenção: ao contrário do esperado, a velocidade de reação das polimerizações do MMA para nanocápsulas, juntamente com o \bar{n} , é maior que a velocidade de reação e \bar{n} das polimerizações de MMA para nanoesferas com mesmo tamanho de partícula, como pode ser visto na Figura 46.

Figura 46 - Comparação entre a evolução da conversão (a) e de \bar{n} (b) nas polimerizações em miniemulsão do MMA, com 50 e 5,7 wt% de HD, para diferentes D_p .



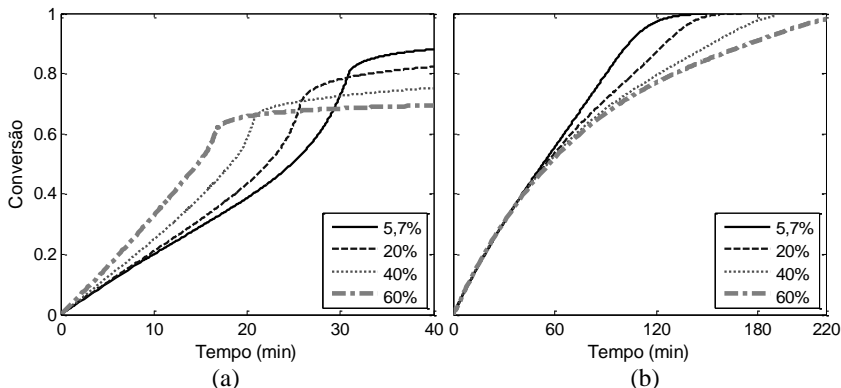
Fonte: Autora (2015).

Considerando que a mesma relação AIBN/MMA é usada em ambos os casos, a presença de maior quantidade de um inerte (HD) no meio reacional resultaria na diluição do monômero e dos radicais, colaborando para a diminuição da velocidade de reação; além disso, a diminuição da fração volumétrica do polímero (até o início da segregação – conversão de 50 % neste caso) atrasaria o início do efeito gel.

Para explorar melhor este aspecto do sistema, foram realizadas simulações para miniemulsões de MMA e STY, com tamanho de partícula de 150 nm, para diferentes quantidades de HD em relação à fase orgânica. Foram considerados a temperatura de 70 °C e 0,1 mol% de AIBN para o MMA, e 80 °C e 1,0 mol% de BPO para o STY. Os resultados obtidos através das simulações com o modelo matemático para conversão (Figura

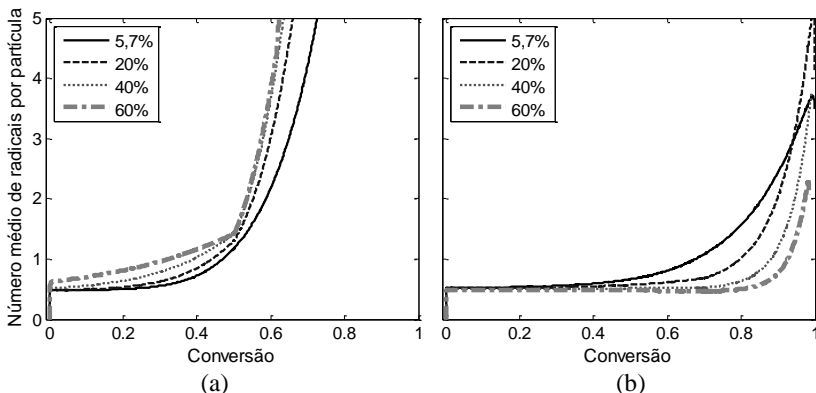
47), \bar{n} (Figura 48), massas molares médias (Figura 49) e distribuições de massa molar (Figura 50) são apresentados na seqüência.

Figura 47 - Evolução da conversão nas polimerizações em miniemulsão do MMA (a) e do STY (b) para diferentes quantidades de HD (simulações com $D_p = 150$ nm, 0,1 e 1,0 mol% de iniciador, e $T = 70$ e 80 °C, respectivamente).



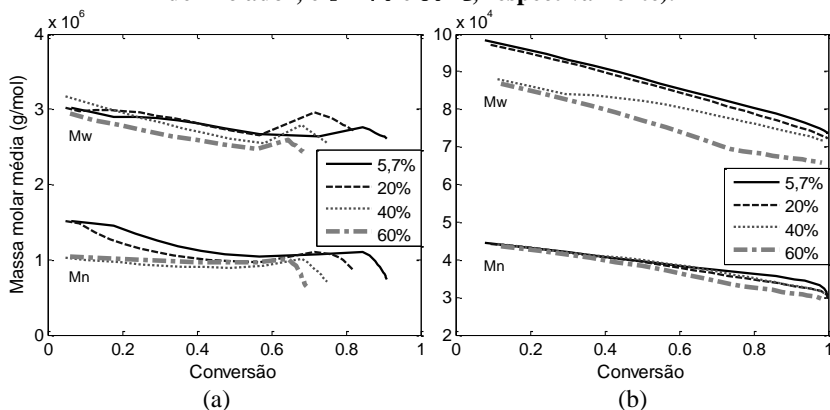
Fonte: Autora (2015).

Figura 48 - Evolução de \bar{n} nas polimerizações em miniemulsão do MMA (a) e do STY (b) para diferentes quantidades de HD (simulações com $D_p = 150$ nm, 0,1 e 1,0 mol% de iniciador, e $T = 70$ e 80 °C, respectivamente).



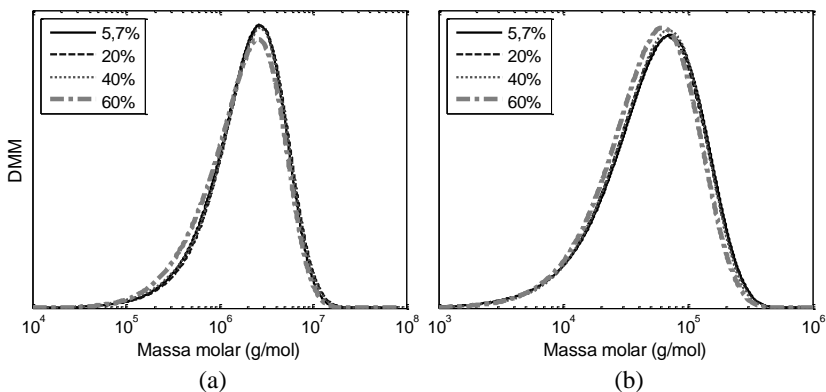
Fonte: Autora (2015).

Figura 49 - Evolução das massas molares médias mássica (M_w) e numérica (M_n) nas polimerizações em miniemulsão do MMA (a) e do STY (b) para diferentes quantidades de HD (simulações com $D_p = 150$ nm, 0,1 e 1,0 mol% de iniciador, e $T = 70$ e 80 °C, respectivamente).



Fonte: Autora (2015).

Figura 50 - Distribuição de massa molar nas polimerizações em miniemulsão do MMA (a) e do STY (b) para diferentes quantidades de HD (simulações com $D_p = 150$ nm, 0,1 e 1,0 mol% de iniciador, e $T = 70$ e 80 °C, respectivamente).



Fonte: Autora (2015).

Como havia sido observado na Figura 46, além da diminuição da conversão limite, o aumento da relação HD/MMA provoca um aumento na velocidade de reação (Figura 47-a), enquanto que o mesmo aumento na relação HD/STY resulta na redução da velocidade de reação (Figura

47-b), conforme era esperado (ressaltando que o modelo e suas considerações foram validados a partir de dados experimentais da literatura para ambos os monômeros nas condições de obtenção de nanoesferas e de nanocápsulas, tanto para a cinética de reação, quanto para a massa molar do polímero).

No caso do STY, fica claro pelas curvas de conversão (Figura 47-b) e evolução de \bar{n} (Figura 48-b), que o aumento da relação HD/STY atrasa o início do efeito gel. Para a reação com 5,7 wt% de HD, o início do efeito gel acontece próximo à conversão de 40 %, acelerando a reação devido ao aumento do \bar{n} . Como assumiu-se que a segregação de fases para o STY inicia a partir da conversão de 70 % (sendo completada apenas na conversão de 100 %), o HD distribuído na fase polimérica atua como plastificante do polímero, permitindo que as reações de terminação aconteçam normalmente por um período maior da reação, mantendo o \bar{n} constante ou ainda diminuindo o mesmo nas reações com maior relação HD/STY, visto que a concentração do iniciador diminui ao longo da reação.

Para o MMA, uma análise mais aprofundada do volume livre na partícula pode explicar o comportamento cinético aparentemente anormal deste monômero diante da variação da relação HD/MMA. Para isso, a Figura 51 mostra a evolução de parâmetros como o volume livre, frações volumétricas do monômero e coestabilizador, e os fatores dos efeitos gel e vítreo ao longo da reação.

Figura 51 - Comparação entre as polimerizações em miniemulsão do MMA com 5,7 e 50 wt% de HD para $Dp = 150$ nm: (a) volume livre (V_f) e frações volumétricas de coestabilizador (ϕ_c) e de polímero (ϕ_p); (b) volume livre e efeitos gel (f_t) e vítreo (f_p); (c) volume livre e efeito gel.

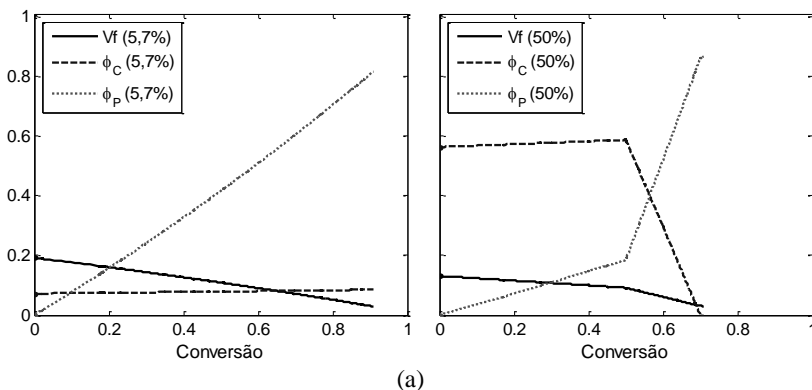
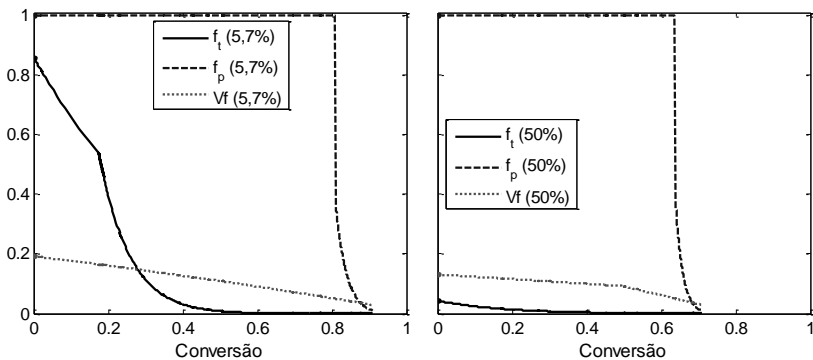
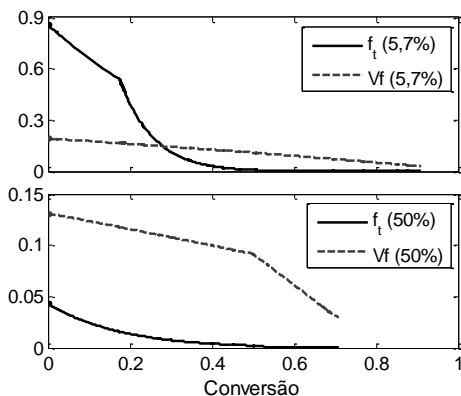


Figura 51 - Continuação.



(b)



(c)

Fonte: Autora (2015).

O volume livre usado nos cálculos dos efeitos gel e vítreo (Eq. 3.57) leva em consideração as temperaturas de fusão/transição vítrea dos componentes presentes no meio, de modo que quanto maior essa temperatura, menor será o volume livre associado. No caso do HD, AO, ou outros ácidos graxos/triglicerídeos, a temperatura de fusão é muito maior que a do monômero (167 K para o MMA, Tabela 5; e 291 K para o HD, Tabela 4) e, portanto, quanto maior for a parcela de monômero substituída pelo coestabilizador/óleo, menor será o volume livre do meio, como pode ser visto na Figura 51-a. A influência do volume livre sobre os efeitos difusionais é apresentada na Figura 51-b e, mais claramente, na Figura 51-c para o efeito gel.

A Figura 51-b fornece uma boa explicação para ambos os fenômenos observados nas polimerizações em miniemulsão do MMA com altas quantidades de coestabilizador: a alta velocidade de reação e a baixa conversão limite. Para a conversão limite nestes sistemas, os resultados observados corroboram com a explicação dada por Hudda, Tsavala e Schork (2005). Estes autores sugerem que o motivo principal para a conversão limite é baseado na partição do monômero entre as fases óleo e polímero, e a consequente inacessibilidade de parte de monômero à casca (onde predominam as reações) à medida que aumenta a viscosidade do meio polimérico. De acordo com os resultados obtidos, observa-se que quando a conversão do monômero atinge valores próximos de X_b (valor de conversão na qual a segregação é completa), devido à partição do monômero, o volume livre do sistema é menor que o de sistemas equivalentes com pequenas quantidades de coestabilizador. Nestas circunstâncias, tem-se o início do efeito vítreo e uma parte do MMA fica aprisionada no núcleo da nanocápsula, resultando na baixa conversão limite.

Para o efeito gel (e portanto, a alta taxa de reação), a Figura 51-c mostra que, por conta do baixo valor do volume livre desde o início da reação, o cálculo do efeito gel é feito a partir da segunda relação (Eq. 3.56) desde o início, de modo que a taxa da reação de terminação é reduzida desde o princípio, explicando os maiores valores de \bar{n} com o aumento da relação HD/MMA observados na Figura 46 e na Figura 48-a.

Para os resultados de massa molar, não foram observadas diferenças significativas entre os casos avaliados, apesar das diferenças na cinética de reação. Esse comportamento já foi observado experimentalmente por Capeletto, Sayer e Araújo (2012) para a polimerização em miniemulsão do STY com diferentes quantidades de HD e tamanhos de partículas semelhantes ao usado aqui. A provável explicação para este comportamento está na compartimentalização de radicais apresentada por estes sistemas, conforme pode ser visto pelos valores de \bar{n} (lembrando que estes casos foram avaliados com $D_p = 150$ nm). Como comentado no item 6.1.2, a compartimentalização de radicais suprime a taxa de terminação com intensidade muito maior que a do efeito gel, por isso, mesmo os casos com 5,7 e 60 wt% de HD apresentam massa molar muito semelhante.

6.2 Polimerização de MMA em Miniemulsões com Ácido Oleico

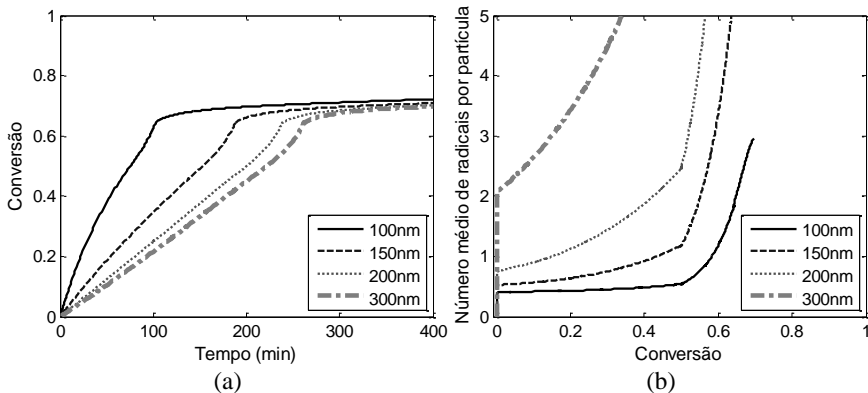
Os resultados apresentados neste item são relativos às polimerizações do MMA na presença de ácido oleico (AO), de modo a substituir

completamente o HD. Todas as simulações foram realizadas considerando a temperatura de reação de 70 °C e o AIBN como iniciador na concentração de 0,1 mol% em relação ao monômero. O tamanho das partículas e a concentração de AO foram consideradas de acordo com cada caso e são especificadas nas figuras.

6.2.1 Tamanho de Partícula: Nanocápsulas

A fim de avaliar a influência do tamanho de partícula sobre a cinética e a massa molar na polimerização em miniemulsão do MMA na presença de AO, foram realizadas simulações para miniemulsões com diferentes D_p , considerando 50 wt% de AO (em relação à fase orgânica), 70 °C e 0,1 mol% de AIBN em relação ao monômero. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 52 para conversão e \bar{n} , na Figura 53 para massas molares médias e na Figura 54 para as distribuições finais.

Figura 52 - Evolução da conversão (a) e de \bar{n} (b) nas polimerizações em miniemulsão do MMA para diferentes D_p (simulações com 50 wt% de AO, 0,1 mol% de iniciador e $T=70$ °C).

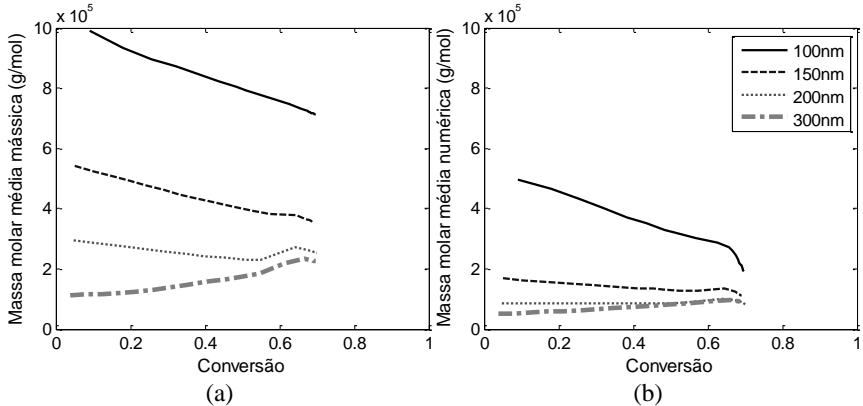


Fonte: Autora (2015).

Os resultados obtidos nesta análise mostraram comportamentos muito semelhantes aos apresentados pelos resultados obtidos a partir das simulações para os sistemas equivalentes, mas com HD ao invés de AO (Figura 43-a a Figura 45-a). Para a cinética, pode-se observar o mesmo comportamento apresentado pelos casos com HD, porém, com uma velocidade de reação muito inferior. O mesmo pode ser verificado para as

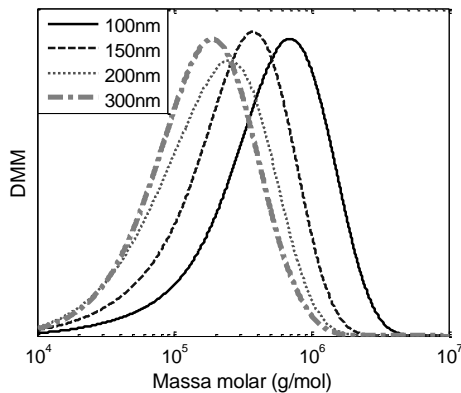
massas molares, tanto na evolução das médias quanto na distribuição do polímero final, onde os valores obtidos ficaram, aproximadamente, uma ordem de grandeza abaixo dos valores obtidos para as massas molares dos casos mostrados no item 6.1.3.

Figura 53 - Evolução das massas molares médias mássica (a) e numérica (b) nas polimerizações em miniemulsão do MMA para diferentes D_p (simulações com 50 wt% de AO, 0,1 mol% de iniciador e $T=70\text{ }^\circ\text{C}$).



Fonte: Autora (2015).

Figura 54 - Distribuição de massa molar nas polimerizações em miniemulsão do MMA para diferentes D_p (simulações com 50 wt% de AO, 0,1 mol% de iniciador e $T=70\text{ }^\circ\text{C}$).



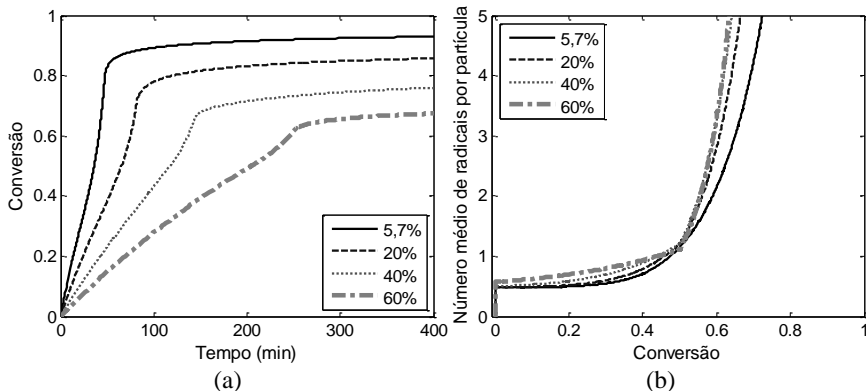
Fonte: Autora (2015).

Esta semelhança está relacionada com o fato do \bar{n} (Figura 55-b) não depender fortemente das taxas de propagação e transferência de cadeia, que, conforme demonstrado no item 5.4, são os principais parâmetros afetados pela inclusão de moléculas de AO aos radicais poliméricas em crescimento. Por outro lado, a dependência direta da velocidade de reação e da massa molar com a propagação e a transferência de cadeia é responsável pela diminuição destas variáveis em comparação a sistemas equivalentes com HD (ou ácido graxo saturado), uma vez que os radicais com baixa reatividade gerados a partir das reações de adição ou de transferência de cadeia retardativa com as moléculas de AO não acontecem nestes sistemas (com coestabilizadores saturados).

6.2.2 Concentração de Ácido Oleico

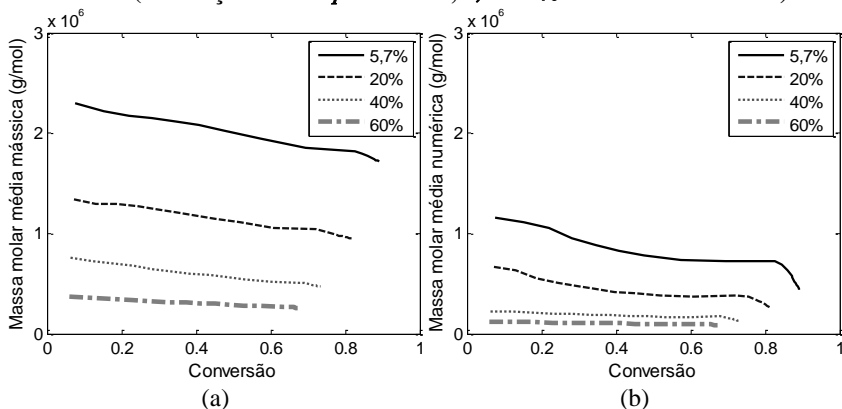
A influência da relação AO/MMA sobre a cinética de reação e massa molar também foi avaliada, sendo os resultados obtidos apresentados na sequência. Para esta análise, foram considerados 150 nm para o tamanho das partículas, 70 °C e 0,1 mol% de AIBN em relação ao MMA.

Figura 55 - Evolução da conversão (a) e de \bar{n} (b) nas polimerizações em miniemulsão do MMA para diferentes quantidades de AO (simulações com $D_p = 150$ nm, 0,1 mol% de AIBN e $T = 70$ °C).



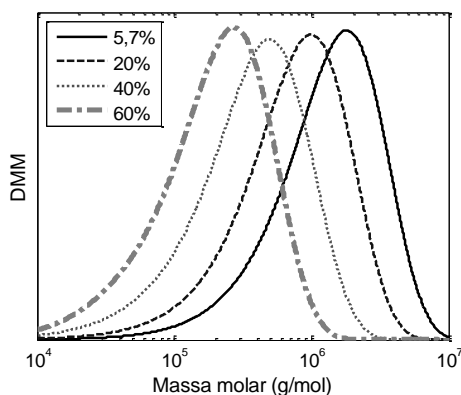
Fonte: Autora (2015).

Figura 56 - Evolução das massas molares médias mássica (a) e numérica (b) nas polimerizações em miniemulsão do MMA para diferentes quantidades de AO (simulações com $D_p = 150$ nm, 0,1 mol% de AIBN e $T = 70$ °C).



Fonte: Autora (2015).

Figura 57 - Distribuição de massa molar nas polimerizações em miniemulsão do MMA para diferentes quantidades de AO (simulações com $D_p = 150$ nm, 0,1 mol% de AIBN e $T = 70$ °C).



Fonte: Autora (2015).

A diferença entre as simulações realizadas nesta etapa e os casos estudados no item 5.4 (reações MCOs), além do D_p e da quantidade de iniciador, está no fato do AO não ser parcialmente substituído pelo Crodamol para manter a relação óleo/monômero constante, de modo que a alteração na relação AO/MMA também resulta na alteração da relação óleo/monômero. Contudo, como em ambas as abordagens o D_p é mantido

constante (aproximadamente constante nas reações MCOs), a resposta das variáveis segue o mesmo comportamento, com a diminuição da velocidade de reação e da massa molar à medida que a quantidade de AO é aumentada, tendo em vista o aumento da quantidade de radicais menos reativos (radicais terminados em moléculas de AO).

Com relação à mesma análise feita com HD ao invés de AO (item 6.1.4), observa-se a divergência entre os resultados obtidos para velocidade de reação e massa molar à medida que a relação coestabilizador/MMA é aumentada (exceto para \bar{n} , que mantém a semelhança): enquanto que nas simulações com HD a velocidade de reação aumenta e a massa molar permanece constante, nas simulações com AO, a velocidade de reação e a massa molar diminuem.

Novamente, conforme mencionado no item anterior, a diminuição das taxas de propagação e transferência de cadeia em função das reações entre radicais e moléculas de AO é responsável pelas diminuições observadas na conversão e na massa molar.

7 CONCLUSÕES

Este trabalho apresenta o desenvolvimento de um modelo matemático para o estudo da cinética de reação e da massa molar em sistemas de polimerização em miniemulsão com iniciadores organossolúveis. O modelo foi validado, a partir de dados experimentais de conversão e massa molar (distribuição e médias), para representar a polimerização dos monômeros metacrilato de metila (MMA) e estireno (STY).

Para desenvolver o modelo, o grupo de balanços (materiais e populacional) para representar a cinética de reação, apresentados anteriormente por Bresolin (2013), foi associado ao grupo de balanços da massa molar. Contudo, o grupo de balanços da cinética foi implementado para ser resolvido por primeiro e independentemente do grupo da massa molar. Este esquema de acesso, juntamente com a hipótese de estado pseudoestacionário para os radicais da fase orgânica, possibilitou o uso de um método de integração direto para resolver o grupo dos balanços da massa molar. Adicionalmente, o uso de algumas simplificações nos balanços de radicais na fase orgânica (como a junção dos balanços de radicais das populações de partículas com mais de 3 radicais em uma única população *pseudo-bulk*) permitiu a obtenção de distribuições completas de massa molar com cadeias de até 100.000 meros em tempos computacionais próximos de 12 min (simulações para o MMA), abrangendo todo o espectro do regime cinético frequentemente observado nos sistemas de polimerização em miniemulsão (de *zero-one* a *pseudo-bulk*).

O fato do modelo proposto ser capaz de representar adequadamente o amplo regime cinético possível, nas polimerizações em miniemulsão, permite o emprego do mesmo no estudo de diferentes condições de reação sem a necessidade de restrições, sendo, por isso, especialmente útil na análise do efeito de variáveis como diâmetro de partícula, concentração de iniciador e temperatura na compartimentalização de radicais. Neste sentido, as simulações mostraram que para ambos MMA e STY, o aumento da temperatura é responsável pelo aumento da velocidade de reação desde o início da polimerização e pela obtenção de massas molares menores, visto que o aumento de temperatura aumenta o coeficiente cinéticos das taxas de propagação, transferência de cadeia, terminação e ge-

ração de radicais. Da mesma forma, o aumento na concentração de iniciador, e conseqüente aumento na taxa de geração de radicais, também levou ao aumento da velocidade de reação e à diminuição da massa molar. Especificamente para o STY, observou-se que o aumento da velocidade de reação somente ocorreu a partir do início do efeito gel. Este comportamento foi atribuído ao fato do número médio de radicais por partícula permanecer constante em 0,5 até o início do efeito gel devido ao forte efeito da compartimentalização de radicais sobre este monômero.

A avaliação da influência do tamanho das partículas nas polimerizações em miniemulsão para nanoesferas de MMA e de STY mostrou que tanto a velocidade de reação quanto a massa molar diminuíram com o aumento do diâmetro das partículas. Em decorrência do efeito da compartimentalização de radicais no sistema, que faz com que as partículas apresentem 0 ou 1 radical, as reações de terminação são suprimidas. Conforme o tamanho das partículas é aumentado, aumenta também o número de radicais que podem coexistir dentro de uma mesma partícula. Porém, esta relação de aumento se mantém até um número determinado de radicais, que corresponde ao número de radicais em uma polimerização em massa nas mesmas condições. A partir deste ponto, a polimerização passa a se comportar como *bulk* (sendo o tamanho de partículas correspondente denominado diâmetro limite). O modelo matemático foi capaz de mostrar que o diâmetro limite para a massa molar pode ser maior que o obtido para a conversão, indicando que a distribuição da massa molar é mais sensível à diferenças no número de radicais por partícula. Observou-se ainda que o efeito da compartimentalização de radicais sobre a taxa de terminação pode ser tão acentuado quanto o causado pelo efeito gel e, dependendo das condições, pode levar à obtenção de distribuições de massa molar mais estreitas.

A mesma análise do diâmetro limite foi realizada para nanocápsulas e, apesar da tendência de diminuição da velocidade de reação e da massa molar com o aumento do diâmetro ser obedecida, observou-se que o diâmetro limite para o MMA foi menor que o obtido para as nanoesferas, enquanto que para o STY foi maior. Foi mostrado que esta diferença de comportamento entre os dois monômeros é decorrente das diferenças de intensidade do efeito gel e da influência do aumento do coestabilizador sobre o respectivo efeito gel. Para o STY, o fraco efeito gel associado a um efeito ligeiramente plastificante do coestabilizador retarda o início da segregação de fases, de modo que a compartimentalização de radicais se estende para maiores tamanhos de partículas. Já para o MMA, além do forte efeito gel característico deste monômero, a substituição de parte do monômero por coestabilizador leva à uma diminuição no volume livre do

meio orgânico desde o início da reação, adiantando o início do efeito gel. Adicionalmente, as nanocápsulas de poli(metacrilato de metila) (PMMA) apresentaram também conversão limite em valores menores que os obtidos para nanoesferas. Este resultado foi relacionado à separação de fases que ocorre para a formação das nanocápsulas, responsável pela partição do monômero entre a fase polimérica (casca) e a fase óleo (núcleo).

O modelo matemático também foi validado para representar reações de polimerização do MMA na presença de compostos insaturados, mais especificamente, do ácido oleico. A consideração de que moléculas de ácido oleico podem sofrer reações de adição direta (propagação) e de transferência de cadeia (ambas resultando em um radical pouco reativo que pode propagar com o monômero) representou satisfatoriamente os dados experimentais da literatura. Os resultados mostraram que a presença do ácido graxo insaturado levou à diminuição da velocidade de reação e da massa molar em relação a sistemas com hexadecano, em decorrência da formação de radicais pouco reativos. Além disso, a diminuição da velocidade de reação e da massa molar se intensifica com o aumento da relação ácido oleico/MMA.

Para nanocápsulas com ácido oleico, foi possível observar que o aumento do diâmetro apresentou a mesma tendência observada para as nanocápsulas com hexadecano, porém, com velocidade de reação e massa molar inferior. Conclui-se que estes resultados estão relacionados ao fato de que o número médio de radicais por partícula, ao contrário da velocidade de reação e da massa molar, não depende fortemente das taxas de propagação e transferência de cadeia, diretamente afetadas pela presença do ácido oleico.

Para trabalhos futuros, sugere-se ampliar o espectro dos tipos de coestabilizadores insaturados representados pelo modelo matemático e associar a segregação de fases nas partículas ao grau de enxertia destes coestabilizadores, de modo a obter uma relação que permita prever, além da cinética de reação e da distribuição de massa molar, a morfologia final das partículas (segregação de fases intensa – nanocápsula – ou sem segregação/segregação de fases discreta – partículas com aparência homogênea). Também sugere-se o estudo de sistemas com diferentes teores de sólidos e a validação do modelo para outros monômeros.

REFERÊNCIAS

- AKHMATSKAYA, E.; ASUA, J. M.. Dynamic Modeling of the Morphology of Latex Particles with in Situ Formation of Graft Copolymer, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, v. 50, p. 1383-1393, 2012.
- ALAM, M. N.; ZETTERLUND, P. B.; OKUBO, M.. Quantification of Spontaneous Initiation in Radical Polymerization of Styrene in Aqueous Miniemulsion at High Temperature, *Polymer*, v. 49, p. 883-892, 2008.
- ALDUNCIN, J. A.; FORCADA, J.; ASUA, J. M.. Miniemulsion Polymerization Using Oil-Soluble Initiators, *Macromolecules*, v. 27, p. 2256-2261, 1994.
- ALHAMAD, B.; ROMAGNOLI, J. A.; GOMES, V. G.. Advanced Modelling and Optimal Operating Strategy in Emulsion Copolymerization: Application to Styrene/MMA System, *Chem. Eng. Sci.*, v. 60, p. 2795-2813, 2005.
- ANTONIETTI, M.; LANDFESTER, K.. Polyreactions in Miniemulsions, *Prog. Polym. Sci.*, v. 27, p. 689-757, 2002.
- ASUA, J. M.. A New Model for Radical Desorption in Emulsion Polymerization, *Macromolecules*, v. 36, p. 6245-6251, 2003.
- ASUA, J. M.. Miniemulsion Polymerization, *Prog. in Polym. Sci.*, v. 27, p. 1283-1346, 2002.
- ASUA, J. M.; RODRIGUEZ, V. S.; SUDOL, E. D.; EL-AASSER, M. S.. The Free Radical Distribution in Emulsion Polymerization Using Oil-Soluble Initiators, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, v. 27, p. 3569-3587, 1989.
- AUTRAN, C.; DE LA CAL, J. C.; ASUA, J. M.. (Mini)emulsion Polymerization Kinetics Using Oil-Soluble Initiators, *Macromolecules*, v. 40, p. 6233-6238, 2007.
- BEUERMANN, S.; BUBACK, M.. Rate Coefficients of Free-Radical Polymerization Deduced from Pulsed Laser Experiments. *Prog. Polym. Sci.*, v. 27, p. 191-254, 2002.

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

BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H.; GRULKE, E. A.. *Polymer Handbook*. 4. ed. New York: Wiley, 1999.

BRESOLIN, C. da C.. *Modelagem Matemática e Validação Experimental de Reações de Polimerização em Miniemulsão com Iniciador Organossolúvel*. Tese de Doutorado em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

CAPEK, I.. On the Role of Oil-Soluble Initiators in the Radical Polymerization of Micellar Systems, *Adv. in Colloid and Interface Sci.*, v. 91, p. 295-334, 2001.

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

CAPELETTO, C. A.; SILVA, M. R.; SAYER, C.; ARAÚJO, P. P. H.. Synthesis of Core-Shell Particles with Low Molecular Weight Alkanes by Miniemulsion Polymerization, *Macromol. Symp.*, v. 343, p. 31-38, 2014.

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

CHERN, C.. *Principles and Applications of Emulsion*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2008.

CHERN, C.; LIU, Y.. Styrene Miniemulsion Polymerization Initiated by 2,2'-Azobisisobutyronitrile, *J. of Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, v. 37, p. 2537-2550, 1999.

CHIARADIA, V.; VALÉRIO, A.; FEUSER, P. E.; OLIVEIRA, D.; ARAÚJO, P. H. H.; SAYER, C.. Incorporation of Superparamagnetic Nanoparticles into Poly(Urea-Urethane) Nanoparticles by Step Growth Interfacial Polymerization in Miniemulsion, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 482, p. 596-603, 2015.

CLAY, P. A.; GILBERT, R. G.. Molecular Weight Distributions in Free-Radical Polymerizations. 1. Model Development and Implications for Data Interpretation, *Macromolecules*, v. 28, p. 552-569, 1995.

COEN, E. M.; GILBERT, R. G.; MORRISON, B. R.; LEUBE, H.; PEACH, S.. Modelling Particle Size Distributions and Secondary Particle Formation in Emulsion Polymerisation, *Polymer*, v. 39, p. 7099-7112, 1998.

COSTA, C.; MUSYANOVYCH, A.; LANDFESTER, K.; ARAÚJO, P. H. H.; SAYER, C.. Encapsulation of Vegetable Oils by Miniemulsion Polymerization: Mathematical Modeling. In: *Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ 2014*, p. 12399-12406, 2015.

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

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

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

FORTUNY, M.; GRAILLAT, C.; McKENNA, T. F.; ARAÚJO, P. H. H.; PINTO, J. C.. Modeling the Nucleation Stage during Batch Emulsion Polymerization, *AIChE Journal*, v. 51, p. 2521-2533, 2005.

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

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

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

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

HANSEN, F. K.; UGESTALD, J.. The Effect of Desorption In Micellar Particle Nucleation in Emulsion Polymerization, *Makromol. Chem.*, v. 180, p. 2423, 1979.

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

HUDDA, L.; TSAVALAS, J. G.; SCHORK, F. J.. Simulation Studies on the Origin of the Limiting Conversion Phenomenon in Hybrid Miniemulsion Polymerization, *Polymer*, v. 46, p. 993-1001, 2005.

HUI, A. W.; HAMIELEC, A. E.. Thermal Polymerization of Styrene at High Conversions and Temperatures, *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 16, p. 749-762, 1972.

JUNG, S. M.; GOMES, V. G.. Miniemulsion Polymerisation in Pseudo-bulk Regime: Mathematical Modelling, Prediction and Optimal strategy of Operation, *Chem. Eng. Sci.*, v. 66, p. 220-226, 2011.

KALFAS, G.; YUAN, H.; RAY, W. H.. Modeling and Experimental Studies of Aqueous Suspension Polymerization Processes. 2. Experiments in Batch Reactors, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 32, p. 1831-1838, 1993.

KATZER, J.; PAUER, W.; MORITZ, H.-U.; WULKOW, M.. Thermal Polymerization of Styrene, Part 2 – (Mini)emulsion Polymerization, *Makromol. React. Eng.*, v. 6, p. 225-238, 2012.

KIM, K. J.; CHOI, K. Y.. Steady State Behavior of a Continuous Stirred Tank Reactor for Styrene Polymerization with Bifunctional Free Radical Initiators, *Chem. Eng. Sci.*, v. 43, p. 965-977, 1988.

LOVELL, P. A.. Free-radical Polymerization. In: LOVELL, P. A.; EL-AASSER, M. S.. *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*. Chichester: John Wiley & Sons, 1997.

MARTEN, F. L.; HAMIELEC, A. E.. High Conversion Diffusion Controlled Polymerization of Styrene I, *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 27, p. 489-505, 1982.

MATLAB. *MATLAB 6*. The MathWorks, Inc., Natick, MA, 2011.

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

MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; LIMA, G. E. S.. Síntese de Materiais Poliméricos por Polimerização Oxidativa de Triacilglicerídeos e Derivados, *Rev. Virtual Quim.*, v. 5, p.38-46, 2013.

MITTAL, V. *Miniemulsion Polymerization Technology*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2010.

NELE, M.; SAYER, C.; PINTO, J. C.. Computation of Molecular Weight Distributions by Polynomial Approximation with Complete Adaptation Procedures, *J. Macromol. Theory Simul.*, v. 8, p. 199-213, 1999.

NOMURA, M.; FUJITA, K.. Kinetics and Mechanism of Emulsion Polymerization Initiated by Oil-Soluble Initiators, 1. The Average Number of Radicals per Particle, *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications*, v. 10, p. 581-587, 1989.

NOMURA, M.; SUZUKI, K.. Effect of Initiator Type on the Kinetics and Mechanisms of Heterophase Polymerizations, *Progr. Colloid. Polym. Sci.*, v. 124, p. 7-13, 2004.

NOUREDDINI, H.; TEOH, B. C.; CLEMENTS, L. D.. Densities of Vegetable Oils and Fatt Acids, *JAACS*, v. 69, p. 1184-1188, 1992.

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

OMI, S.; KUSHIBIKI, K.; NEGISHI, M.; ISO, M.. A Generalized Computer Modeling of Semi-Batch, n-Component Emulsion Copolymerization System and its Applications, *Zairyo Gijutsu*, v. 3, p. 426-441, 1985.

PAQUET, D. A.; RAY, W. H.. Tubular Reactors for Emulsion Polymerization: II. Model Comparisons with Experiments, *AIChE J.*, v. 40, p. 73-87, 1994.

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

PRIEST, W. J.. Partice Growth in the Aqueous Polymerization of Vinyl Acetate, *J. Phys. Chem.*, v. 56, p. 1077-1082, 1952.

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

ROMIO, A. P.; BERNARDY, N.; LEMOS-SENNA, E.; ARAÚJO, P. H. H.; SAYER, C.. Polymeric Nanocapsules via Miniemulsion Polymerization using Redox Initiation, *Mater. Sci. Eng.: C*, v. 29, p. 514-518, 2009.

RONCO, L. I.; FEUSER, P. E.; MINARI, R. J.; GUGLIOTTA, L. M.; SAYER, C.; ARAÚJO, P. H. H.. Encapsulation of Magnetic Nanoparticles in Poly(Methyl Methacrylate) Nanocapsules by Miniemulsion Polymerization. In: *XI Simposio Argentino de Polímeros - SAP 2015*, Santa Fe, 2015.

ROSS, R. T.; LAURENCE, R. L.. Modelling the Free-radical Solution and Bulk Polymerization of Methyl Methacrylate, *AIChE Sym. Ser.*, v. 72, p. 974, 1977.

SALDÍVAR-GUERRA, E.; INFANTE-MARTÍNEZ, R.; VIVALDO-LIMA, E.; FLORES-TLACUAHUAC, A.. Returning to Basics: Direct Integration of the Full Molecular-Weight Distribution Equations in Addition Polymerization, *Macromol. Theory Simul.*, v. 19, p. 151-157, 2010.

SAYER, C.. *Modelagem e Controle de Sistemas de Copolimerização em Emulsão*. Tese de Doutorado em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1999.

SAYER, C.; ARAÚJO, P. H. H.. Synthesis of Polymer Particles with Core-Shell Morphologies. in: Mittal, V.. *Advanced Polymer Nanoparticles: Synthesis and Surface Modifications*. London: Taylor & Francis Group, 2010.

SAYER, C.; ARZAMENDI, G.; ASUA, J. M.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C.. Dynamic Optimization of Semicontinuous Emulsion Copolymerization Reactions: Composition and Molecular Weight Distribution, *Computers and Chem. Eng.*, v. 25, p. 839-849, 2001.

SCHMIDT, A. D.; CLINCH, A. B.; RAY, W. H.. The Dynamic Behaviour of Continuous Polymerization Reactors – III An Experimental Study of Multiple Steady States In Solution Polymerization, *Chem. Eng. Sci.*, v. 39, p. 419-432, 1984.

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

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

SHANG, Y., SHAN, G.; PAN, P.. Kinetic and Molecular Weight Modeling of Miniemulsion Polymerization Initiated by Oil-Soluble Initiators, *Macromol. Chem. Phys.*, v. 216, p. 884-893, 2015.

SMITH, W.; EWART, R. H.. Kinetics of Emulsion Polymerization, *J. Chem. Phys.*, v. 16, p. 592-599, 1948.

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

STUBBS, J. M.; DURANT, Y. G.; SUNDBERG, D. C.. Polymer Phase Separation in Composite Latex Particles. 1. Considerations for the Nucleation and Growth Mechanism, *C. R. Chimie*, v. 6, p. 1217-1232, 2003.

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

- TEFERA, N.; WEICKERT, G.; WESTERTERP, K. R.. Modeling of Free Radical Polymerization up to High Conversion. II. Development of a Mathematical Model, *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 63, p. 1663-1680, 1997.
- TIARKS, F.; LANDFESTER, K.; ANTONIETTI, M.. Preparation of Polymeric Nanocapsules by Miniemulsion Polymerization, *Langmuir*, v. 17, p. 908-918, 2001.
- VALÉRIO, A.; ARAÚJO, P. H. H.; SAYER, C.. Preparation of Poly(Urethane-urea) Nanoparticles Containing Açai Oil by Miniemulsion Polymerization, *Polímeros*, v. 23, p. 451-455, 2013.
- VALÉRIO, A.; ROCHA, S. R. P. da; ARAÚJO, P. H. H.; SAYER, C.. Degradable polyurethane nanoparticles containing vegetable oils, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, v. 116, p. 24-30, 2014.
- WANG, S. T.; SCHORK, F. J. ; POEHLEIN, G. W.; GOOCH, J. W.. Emulsion and Mini-emulsion Copolymerization of Acrylic Monomers in the Presence of Alkyd Resin, *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 60, p. 2069-76, 1996.
- ZHANG, S. X.; RAY, W. H.. Modeling and Experimental Studies of Aqueous Suspension Polymerization Processes. 3. Mass-Transfer and Monomer Solubility Effects, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 36, p. 1310-1321, 1997.