

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

Tamara Agner Miguez

**MODELAGEM MATEMÁTICA DE REAÇÕES DE
POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO COM INICIADOR
HIDROSSOLÚVEL**

Florianópolis
2013

Tamara Agner Miguez

**MODELAGEM MATEMÁTICA DE REAÇÕES DE
POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO COM INICIADOR
HIDROSSOLÚVEL**

Dissertação submetida ao Programa de
Pós-Graduação em Engenharia
Química da Universidade Federal de
Santa Catarina para a obtenção do
Grau de Mestre em Engenharia
Química
Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Claudia Sayer
Coorientador: Prof. Dr. Pedro H. H.
Araújo

Florianópolis
2013

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

Agner Miguez, Tamara

Modelagem matemática de reações de polimerização em
miniemulsão com iniciador hidrossolúvel / Tamara Agner Miguez ;
orientadora, Claudia Sayer ; coorientador, Pedro H. H. Araújo. -
Florianópolis, SC, 2013.

114 p.

Dissertação (mestrado) - 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. I. Sayer, Claudia. II. Araújo, Pedro
H. H.. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

Tamara Agner Miguez

**MODELAGEM MATEMÁTICA DE REAÇÕES DE
POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO COM INICIADOR
HIDROSSOLÚVEL**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química, área de Concentração em Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 14 de outubro de 2013.

Prof.^a. Dr.^a. Claudia Sayer
Orientadora

Prof. Dr. Pedro H. H. Araújo
Coorientador

Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Fabrício Machado Silva
Universidade de Brasília

Prof. Dr. Agenor Furigo Junior
Universidade Federal de Santa Catarina

Dr. André Lourenço Nogueira
Universidade Federal de Santa Catarina

*A Deus,
Aos meus pais e irmão.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus, pelo dom da vida.

Aos meus professores orientadores, Dra. Claudia Sayer e Dr. Pedro H. H. Araújo, pela orientação e incentivo. Pelas contribuições e sugestões dadas ao longo do desenvolvimento deste trabalho e sobretudo pela dedicação dispensada e confiança depositada em mim.

Ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFSC pela oportunidade de realização deste trabalho, e aos professores deste Departamento que contribuíram para a minha formação.

Aos colegas do grupo de pesquisa de Polimerização em Miniemulsão do Laboratório de Controle de Processos pelo companheirismo e pelos dados experimentais fornecidos.

Ao Brasil e seu povo, por ter me recebido de braços abertos e acolhido como uma filha, e pela formação acadêmica a mim dada.

Aos meus pais Nora e Daniel e a meu irmão Diego, por que apesar dos quilômetros que nos separam estão sempre presentes, participando da minha vida, compartilhando as minhas escolhas e, o mais importante, brindando-me seu amor.

Às minhas amigas, às de longe e às de perto, às de sempre e às novas, em especial a Suélen pela cumplicidade neste período de pós-graduação.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo auxílio financeiro prestado.

Por fim, a aqueles que de alguma forma contribuíram para a concretização deste trabalho.

RESUMO

A técnica de polimerização em miniemulsão, através do mecanismo de nucleação das gotas, possibilita a obtenção de nanopartículas com características únicas que tornam esta técnica singular. A modelagem matemática contribui na elucidação dos fenômenos envolvidos, mas devido à complexidade do processo, os modelos matemáticos disponíveis ainda apresentam algumas limitações. O presente trabalho tem por objetivo o desenvolvimento de modelos matemáticos que representem de forma fiel o processo de homopolimerização em miniemulsão de estireno, utilizando um iniciador hidrossolúvel em um reator operado em batelada, com distribuição de tamanho das gotas monodispersa, ou assumindo a presença, no sistema, de duas populações de gotas com tamanhos diferentes. Os modelos propostos foram validados com dados experimentais da literatura mostrando-se adequados para descrever a cinética das reações em estudo. Após validação, os modelos foram empregados para estudar a influência das variáveis do sistema, tais como: temperatura, tamanho inicial das gotas, composição das populações de gotas, quantidades empregadas de emulsificante, de iniciador e de fase orgânica na conversão, no número médio de radicais por partícula (\bar{n}) e no tempo de nucleação das gotas. Os resultados mostraram que a velocidade de reação é fortemente dependente da temperatura e do tamanho inicial das gotas. No início do processo, independentemente do tamanho das partículas e da quantidade de iniciador, as reações estudadas assumiram a terminação instantânea do radical polimérico existente na partícula com a entrada de um segundo radical fazendo com que o \bar{n} seja igual a 0,5. O aparecimento do efeito gel esteve sujeito à quantidade de iniciador e durante o mesmo, quanto maior a concentração de iniciador maior o número de radicais por partícula, e quanto maior o tamanho das partículas maior o número médio de radicais por partícula. Na presença de duas populações de gotas com tamanhos diferentes, a reação decorreu mais rapidamente nas gotas pequenas (presentes em maior número), e um incremento na porcentagem destas aumentou a velocidade de reação. As frações em número de gotas e em massa diferiram consideravelmente e dependendo dos tamanhos das gotas avaliados mesmo com um número muito maior de gotas pequenas a quase totalidade da massa de fase orgânica encontrou-se nas gotas maiores diminuindo a velocidade de reação.

Palavras-chave: polimerização em miniemulsão, modelagem matemática, iniciador hidrossolúvel, estireno.

ABSTRACT

The miniemulsion polymerization technique, through the droplets nucleation mechanism, enables the acquisition of nanoparticles with unique characteristics that make this technique singular. The mathematical modeling contributes in the elucidation of the phenomena involved, but due to the complexity of the process, the available mathematical models still have some limitations. This work aims to develop mathematical models that faithfully represent the homopolymerization of styrene miniemulsion, making use of a hydrosoluble initiator in a batch reactor, with monodisperse size distribution of droplets, or assuming the presence, in the system, of two droplet populations with different sizes. The proposed models were validated with experimental data from the literature, showing to be adequate to describe the kinetics of the reactions under study. After validation, the models were employed to study the influence of system variables, such as: temperature; initial droplet size; droplet population composition; employed amounts of emulsifier, initiator and organic phase in the conversion, in the average radical number per particle (\bar{n}) and in the droplet nucleation time. The results showed that the reaction rate is strongly dependent on the temperature and initial droplets size. At the beginning of the process, regardless of particle size and amount of initiator, the reactions studied assumed instantaneous termination of the polymer radical present in the particle with the entrance of a second radical making \bar{n} equal to 0,5. The appearance of the gel-effect was subject to the amount of initiator and during the effect, the greater was the initiator concentration the greater was the radical number per particle, and the greater was the particle size the greater was the average radical number per particle. In the presence of two droplets populations with different sizes, the reaction took place more rapidly in small drops (present in greater number), and a growth in the percentage of these, increased the reaction rate. The fraction in number of droplets and mass differed considerably and depending on the evaluated droplets' sizes, even with a much larger number of small droplets, almost the entire mass of the organic phase was found in the larger droplets decreasing the reaction rate.

Keywords: miniemulsion polymerization, mathematical modeling, hydrosoluble initiator, styrene.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Mecanismos de degradação presentes nas miniemulsões. .	35
Figura 2.2 - Mecanismo de nucleação das gotas.	37
Figura 4.1 - Validação do modelo matemático para a reação MiniSt: Evolução da conversão.	69
Figura 4.2 - Validação do modelo matemático para a reação MiniSt-Db: Evolução da conversão.	69
Figura 4.3 - Validação do modelo matemático para a reação MiniSt-Mt: Evolução da conversão.	70
Figura 4.4 - Efeito da temperatura na evolução da conversão durante as reações de polimerização de estireno em miniemulsão com $d_g = 116,8$ nm.	71
Figura 4.5 - Efeito do diâmetro médio inicial das gotas na evolução da conversão durante as reações de polimerização de estireno em miniemulsão.	72
Figura 4.6 - Evolução no tempo do número médio de radicais por partícula para diferentes diâmetros médios iniciais de gotas durante as reações de polimerização de estireno em miniemulsão.	73
Figura 4.7 - Evolução na conversão do número médio de radicais por partícula para diferentes diâmetros médios iniciais de gotas durante as reações de polimerização de estireno em miniemulsão.	74
Figura 4.8 - Efeito da concentração de emulsificante na evolução da conversão durante as reações de polimerização de estireno em miniemulsão com $d_g = 116,8$ nm.	77
Figura 4.9 - Efeito da concentração de iniciador no número de partículas de reações de polimerização de estireno em miniemulsão com $d_g = 116,8$ nm.	80
Figura 4.10 - Efeito da concentração de iniciador no número médio de radicais por partículas durante as reações de polimerização de estireno em miniemulsão com $d_g = 116,8$ nm.	81
Figura 4.11 - Efeito da concentração de iniciador na evolução da conversão ($d_g = 116,8$ nm) com (a) e sem (b) o efeito vítreo.	83
Figura 4.12 - Efeito da quantidade de fase orgânica no número médio de radicais por partícula durante as reações de polimerização de estireno em miniemulsão com $d_g = 116,8$ nm.	85
Figura 4.13 - Efeito da quantidade de fase orgânica na evolução da conversão durante as reações de polimerização de estireno em miniemulsão com $d_g = 116,8$ nm.	86
Figura 4.14 - Evolução do número de partículas nas reações de polimerização.	87

Figura 4.15 - Evolução no tempo do número médio de radicais por partícula durante as reações de polimerização de estireno em miniemulsão.....	88
Figura 4.16 - Evolução da conversão das reações de polimerização em estudo.....	89
Figura 4.17 - Distribuição do tamanho das partículas do sistema denominado St-CA.....	91
Figura 4.18 - Distribuição do tamanho das gotas dos sistemas denominados (b) St-HDa e (c) St-HDb.....	91
Figura 4.19 - Validação do modelo matemático para a reação St-CA: Evolução da conversão	93
Figura 4.20 - Validação do modelo matemático para a reação St-HDa: Evolução da conversão	94
Figura 4.21 - Validação do modelo matemático para a reação St-HDb: Evolução da conversão	94
Figura 4.22 - Evolução da conversão nas diferentes populações para a reação de polimerização de estireno em miniemulsão St-HDb.....	96
Figura 4.23 - Evolução do número médio de radicais por partícula no tempo para as duas populações na reação de polimerização de estireno em miniemulsão St-HDb.....	97
Figura 4.24 - Evolução do número de partículas no decorrer da reação de polimerização de estireno em miniemulsão St-HDb.	98
Figura 4.25 - Evolução do número de partículas formadas por nucleação homogênea no tempo para a reação de polimerização de estireno em miniemulsão St-HDb.	99
Figura 4.26 - Evolução do número de partículas formadas por nucleação das gotas <i>small</i> no tempo para a reação de polimerização de estireno em miniemulsão St-HDb.	99
Figura 4.27 - Evolução do número de partículas formadas por nucleação das gotas <i>big</i> no tempo para a reação de polimerização de estireno em miniemulsão St-HDb.	100
Figura 4.28 - Efeito da composição em número de gotas das populações na velocidade de reação.	102
Figura 4.29 - Efeito da composição das populações na velocidade de reação.	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Mecanismo cinético da polimerização via radicais livres.	39
Tabela 3.1 - Valores das massas molares e massas específicas dos compostos presentes nas formulações utilizadas e valores dos coeficientes de partição do monômero.....	65
Tabela 3.2 - Valores dos comprimentos críticos e coeficientes de difusão dos radicais e dos parâmetros referentes ao emulsificante e às micelas.....	66
Tabela 3.3 - Parâmetros do efeito vítreo e equações cinéticas utilizadas.....	66
Tabela 4.1 - Composição e tamanho médio das gotas dos sistemas em estudo.....	68
Tabela 4.2 - Tempo necessário para a nucleação das gotas e conversão para diferentes tamanhos médios de gota.....	75
Tabela 4.3 - Número de partículas obtidas para as diferentes concentrações de emulsificante simuladas com $d_g = 116,8$ nm.....	78
Tabela 4.4 - Número inicial de gotas e de partículas obtidas pelos mecanismos de nucleação considerados no modelo para as diferentes quantidades de fase orgânica com $d_g = 116,8$ nm.....	84
Tabela 4.5 - Formulação, tamanho médio das gotas e composição das populações dos sistemas em estudo.....	90
Tabela 4.6 - Composição, em número e porcentagem, das gotas iniciais e das partículas presentes no sistema St-HDb.....	100

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CA - Álcool Cetílico
CMC - Concentração Micelar Crítica
CSTR - *Continuous Stirred-Tank Reactor*
HD - Hexadecano
KPS - Persulfato de Potássio
SLS - Lauril sulfato de sódio
St - Estireno
PFR - *Plug Flow Reactor*
PS - Poliestireno

LISTA DE SÍMBOLOS

Subscritos

Símbolo	Definição
<i>B</i>	População de gotas/partículas grandes denominadas <i>big</i>
<i>g</i>	Gota
<i>m; mic</i>	Micela
<i>p</i>	Partícula
<i>PS</i>	Poliestireno
<i>S</i>	População de gotas/partículas pequenas denominadas <i>small</i>
<i>St</i>	Estireno
<i>T; TOT</i>	Total
<i>w</i>	Água

Sobrescritos

Símbolo	Definição
<i>I</i>	Fase I – Fase Aquosa
<i>II</i>	Fase II – Fase Monomérica
<i>III</i>	Fase III – Fase Polimérica

Símbolo	Definição	Unidade
<i>A</i>	Área superficial	cm ²
<i>a_s</i>	Área superficial recoberta por mol de emulsificante	cm ² /mol
<i>CMC</i>	Concentração Micelar Crítica	g/cm ³
<i>d_p</i>	Diâmetro da partícula	cm
<i>D_P</i>	Coefficiente de difusão de um radical monomérico na fase polimérica	cm ² /s
<i>D_W</i>	Coefficiente de difusão de um radical monomérico na fase aquosa	cm ² /s
<i>[E]</i>	Concentração mássica de emulsificante	g/cm ³
<i>[E]_{ads}</i>	Concentração de emulsificante adsorvido na superfície	g/cm ²
<i>[E]_{ads}^{sat}</i>	Concentração de saturação de emulsificante adsorvido na superfície	g/cm ²
<i>f_d</i>	Fator de eficiência da formação de radicais oriundos da decomposição térmica do iniciador	[-]
<i>f_{ke}</i>	Fator de ajuste da equação	[-]

Símbolo	Definição	Unidade
f_{mic}	Número de moléculas de emulsificante por micela	[-]
j_{crit}	Número de meros na cadeia polimérica a partir do qual esta se torna uma partícula precursora da nucleação homogênea	[-]
k'	Coefficiente de adsorção da isoterma	cm ³ /mol
k_I^g	Coefficiente de partição do monômero entre as gotas e a fase aquosa	[-]
k_I^p	Coefficiente de partição do monômero entre as partículas e a fase aquosa	[-]
k_d	Constante de decomposição térmica do iniciador	1/s
k_{des}	Coefficiente de saída de radicais das partículas poliméricas	1/s
k_e	Coefficiente de entrada dos radicais	cm ³ /mol.s
k_f	Constante cinética de transferência de cadeia	cm ³ /mol.s
k_p	Constante cinética de propagação	cm ³ /mol.s
k_t	Constante cinética de terminação	cm ³ /mol.s
$[M_{CoE}]$	Concentração mássica de coestabilizador	g/cm ³
$[M_I]$	Concentração mássica de iniciador	g/cm ³
$[M_{St}]$	Concentração mássica de monômero	g/cm ³
$[M_{PS}]$	Concentração mássica de polímero	g/cm ³
$[M_W]$	Concentração mássica de água	g/cm ³
\bar{n}	Número médio de radicais por partícula	[-]
N_A	Constante de Avogadro	1/mol
N_g	Número de gotas	[-]
N_{mic}	Número de micelas	[-]
N_p	Número de partículas poliméricas	[-]
MM	Massa molar	g/mol
r	Raio	cm
$[R_h]$	Concentração molar de radicais com h meros na cadeia	mol/cm ³
$[St]$	Concentração molar de estireno	mol/cm ³
t	Tempo	s
T	Temperatura da polimerização	K
T_g	Temperatura de transição vítrea	K
v	Volume da partícula	cm ³
V	Volume da fase	cm ³
V_f	Volume livre	cm ³

Símbolo	Definição	Unidade
V_{fcr}	Volume livre crítico	cm^3
V_R	Volume reacional	cm^3
X	Conversão	[-]
z	Número de meros na cadeia polimérica a partir da qual o radical passa a poder entrar nas micelas, gotas e partículas	[-]

Letras gregas

Símbolo	Definição	Unidade
α	Coeficiente de expansão	1/K
β_E	Massa de emulsificante por micela	g
β_m	Probabilidade de um radical monomérico reagir na fase aquosa por propagação ou terminação	[-]
θ	Fração da superfície recoberta por emulsificante	[-]
ρ	Massa específica	g/cm^3
ϕ_p^p	Fração volumétrica de polímero nas partículas	[-]

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	27
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
2.1	POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO	29
2.2	POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO	32
2.2.1	Formulação e método de preparo do sistema	33
2.2.2	Distribuição do tamanho de gotas.....	34
2.2.3	Mecanismo de polimerização em miniemulsão.....	36
2.2.3.1	Nucleação das partículas	36
2.2.3.2	Intervalos da polimerização.....	38
2.2.4	Mecanismo cinético	38
2.2.4.1	Fenômenos cinéticos das reações de polimerização por crescimento em cadeia	40
2.2.4.1.1	<i>Efeito Gel</i>	40
2.2.4.1.2	<i>Efeito Vítreo</i>	41
2.2.5	Modelos matemáticos da polimerização em miniemulsão propostos na literatura.....	41
3	MODELAGEM MATEMÁTICA	47
3.1	BALANÇOS DE MASSA	48
3.1.1	Água.....	48
3.1.2	Iniciador	49
3.1.3	Emulsificante	49
3.1.4	Monômero	52
3.2	PARTIÇÃO DO MONÔMERO ENTRE AS FASES.....	53
3.3	BALANÇO DE RADICAIS NA FASE AQUOSA	55
3.4	NÚMERO MÉDIO DE RADICAIS POR PARTÍCULA	61
3.5	BALANÇO DE PARTÍCULAS.....	62
3.6	EFEITOS DIFUSIVOS	63
3.6.1	Efeito Gel.....	63
3.6.2	Efeito Vítreo.....	64

3.7	CONSTANTES CINÉTICAS E PARÂMETROS.....	64
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
4.1	MODELO MATEMÁTICO COM UMA POPULAÇÃO DE GOTAS.....	67
4.1.1	Validação do modelo.....	68
4.1.2	Efeito da temperatura.....	70
4.1.3	Efeito do tamanho médio inicial das gotas.....	72
4.1.4	Efeito da quantidade de emulsificante	76
4.1.5	Efeito da quantidade de iniciador.....	79
4.1.6	Efeito da quantidade de fase orgânica.....	83
4.1.7	Efeitos das variáveis do processo nas reações em estudo.	86
4.2	MODELO MATEMÁTICO COM DUAS POPULAÇÕES DE GOTAS COM TAMANHOS DIFERENTES.....	90
4.2.1	Validação do modelo.....	93
4.2.2	Análise da conversão nas diferentes populações	95
4.2.3	Análise do número médio de radicais por partícula	96
4.2.4	Análise do número de partículas	97
4.2.5	Análise da composição das populações.....	101
5	CONCLUSÕES	105
5.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	106
6	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	107

1 INTRODUÇÃO

A técnica de polimerização em miniemulsão possui uma característica singular, o mecanismo de nucleação das gotas submicrométricas, que permite a formação de nanopartículas em que diversos materiais podem ser incorporados *in situ* durante o processo de polimerização, permitindo também a utilização de reagentes altamente hidrofóbicos, pois não há necessidade de transferência de massa através da fase aquosa. Hoje em dia, estas nanopartículas poliméricas com diferentes espécies encapsuladas são de grande utilidade para uma série de aplicações, despertando assim o interesse tanto da comunidade acadêmica como da indústria. Algumas destas aplicações são: a obtenção de materiais híbridos orgânicos-inorgânicos que visam a combinação das propriedades de ambos os compostos, a encapsulação de partículas inorgânicas utilizadas como pigmentos ou cargas na indústria de tintas, a encapsulação de óleos vegetais e fragrâncias na produção de produtos de limpeza e cosméticos, e cada vez mais na área médica e farmacêutica com a encapsulação de fármacos para liberação modulada e direcionada.

Por se tratar de uma técnica relativamente nova, que começou a ser estudada na década de setenta, e mesmo com um grande número de trabalhos publicados na literatura, que crescem de forma exponencial, abordando os mais diferentes aspectos, os fenômenos envolvidos no processo ainda requerem um maior entendimento. A modelagem matemática, através de simulações, permite a análise do comportamento das variáveis do sistema em diferentes condições de reação e o estudo da influência de cada uma destas na polimerização, auxiliando assim no entendimento dos fenômenos envolvidos no processo. Além disso, a modelagem matemática confere economia de investimento e de tempo ao minimizar o número de experimentos necessários.

Em 1982 foi proposto o primeiro modelo matemático para a polimerização em miniemulsão do estireno (CHAMBERLAIN, NAPPER e GILBERT, 1982), e desde então, vários tem sido os trabalhos desenvolvidos nesta área. Entretanto, devido à complexidade do processo de polimerização em miniemulsão, os modelos disponíveis ainda apresentam algumas limitações.

A principal limitação da maioria dos modelos publicados na literatura é considerar que a distribuição do tamanho das gotas e partículas na polimerização em miniemulsão é monodispersa, mesmo que seja sabido que na maioria dos casos a distribuição é relativamente larga. Sood e Awasthi (2004a, b) publicaram o primeiro trabalho da

literatura que apresenta um modelo matemático para a polimerização em miniemulsão que leva em consideração as distribuições de tamanho de gotas e partículas, embora os dados experimentais usados para a validação do mesmo correspondessem a uma distribuição monodispersa.

A nucleação das gotas ainda é um tema polêmico entre os diferentes grupos de pesquisa de polimerização em miniemulsão, enquanto alguns autores relatam a nucleação da totalidade das gotas para alguns sistemas (ANTONIETTI e LANDFESTER, 2002) outros (BLYTHE, 1998 e MILLER 1995a, b, c) propõem que isto nem sempre acontece. Blythe (1998) e Miller (1995a, b, c) apresentaram relações para a dependência do número de partículas obtidas em função da concentração de iniciador utilizada, indicando que não há completa nucleação das gotas, e que um aumento na quantidade de iniciador aumenta o número de partículas obtidas. Mostrando que a nucleação depende do tipo de coestabilizador usado, HD ou CA, e que uma pequena fração de polímero pré-dissolvida utilizada como segundo coestabilizador facilita a completa nucleação das gotas, sugerindo que a presença do polímero contribui à estabilidade das gotas e que esta nova espécie seria mais eficiente na captura dos radicais provenientes da fase aquosa.

Pretendendo contribuir para o entendimento dos fenômenos envolvidos no processo de polimerização em miniemulsão e para avaliar a influência dos parâmetros operacionais nele envolvidos, o objetivo deste trabalho é desenvolver modelos matemáticos para representar de forma confiável o processo de homopolimerização em miniemulsão de estireno, utilizando um iniciador hidrossolúvel em um reator operado em batelada, descrever os mecanismos de nucleação das gotas, nucleação micelar e nucleação homogênea, e estudar a influência das variáveis do sistema (temperatura, tamanho inicial das gotas, composição das populações iniciais de gotas, quantidades empregadas de emulsificante, de iniciador e de fase orgânica) na conversão, no número médio de radicais por partícula e no tempo de nucleação das gotas. Além de analisar alguns dos aspectos pouco estudados ou divergentes, como a presença de gotas e partículas de diferentes tamanhos no sistema, a eficiência de entrada dos radicais nas gotas e partículas, e a nucleação das gotas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O objetivo deste capítulo é apresentar uma revisão geral sobre a técnica de polimerização em miniemulsão. Para discutir adequadamente esta técnica será necessário abordar previamente o mecanismo de polimerização em emulsão.

A polimerização em miniemulsão, foco deste trabalho, será detalhada apresentando as suas principais características e explicando seus mecanismos e suas particularidades. Tópicos como formulação e método de preparo, distribuição do tamanho das partículas, mecanismos de nucleação das partículas, mecanismo cinético e efeitos difusivos serão descritos em seguida.

Para finalizar, foi feita uma revisão sobre os modelos matemáticos existentes na literatura que descrevem o processo de polimerização em miniemulsão.

2.1 POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO

A polimerização em emulsão se desenvolveu como um processo largamente utilizado para a produção de látex sintéticos desde a sua primeira introdução em escala industrial em meados da década de 1930. Hoje, milhões de toneladas de látex de polímeros sintéticos são preparados pelo processo de polimerização em emulsão para utilização como polímeros *commodities* em uma ampla variedade de aplicações, tais como: borrachas sintéticas, polímeros de alto impacto, espumas, tintas, produtos para revestimentos de papel, suporte de tapetes, adesivos entre outras (LOVELL e EL-AASSER, 1997).

A polimerização em emulsão é caracterizada por ocorrer em sistemas heterogêneos onde a maior parte da reação de propagação da cadeia ocorre nas partículas poliméricas dispersas na fase aquosa (ARAÚJO, 1999).

Neste processo, o monômero é disperso em uma solução aquosa de emulsificante com concentração superior à concentração micelar crítica (CMC) e a polimerização é iniciada por meio de um iniciador (geralmente solúvel em água). Em princípio, as partículas de polímero podem ser formadas pela entrada do radical nas micelas (nucleação heterogênea ou micelar), pela precipitação dos oligômeros em crescimento na fase aquosa (nucleação homogênea), e pela entrada dos radicais nas gotas de monômero. As gotas de monômero são relativamente grandes (1-10 μm) em comparação ao tamanho das micelas inchadas com monômero (10-20 nm) mas, ao estar presentes no

sistema em maior número, a área superficial total das micelas é ordens de grandeza maior que a área superficial total das gotas de monômero. Consequentemente, a probabilidade do radical entrar nas gotas de monômero é muito baixa, e a maioria das partículas é formada pela nucleação heterogênea ou homogênea (ASUA, 2002).

Uma vez que são nucleadas, as partículas de polímero crescem substancialmente pela polimerização, e o monômero necessário para a polimerização tem de ser transportado a partir das gotas de monômero através da fase aquosa. Em alguns casos, isto representa uma grave limitação da polimerização em emulsão convencional. Esta necessidade de transporte de massa de monômero através da fase aquosa seria muito diminuída se todas, ou pelo menos uma grande fração das gotas de monômero fossem nucleadas. Uma predominante nucleação das gotas pode ocorrer apenas se a área de superfície das gotas de monômero for grande em comparação com a área de superfície das micelas, e isto requer que o tamanho das gotas seja submicrométrico (ASUA, 2002).

A primeira teoria qualitativa da polimerização em emulsão foi desenvolvida por Harkins (1945) e foi rapidamente quantificada por Smith e Ewart (1948). Embora a teoria só seja válida para o caso especial de monômeros com solubilidade extremamente baixa em água, é o ponto de partida comum para a maioria das outras teorias.

Harkins (1945) dividiu a reação de polimerização via emulsão em batelada em três intervalos. Inicialmente o sistema é composto por gotas de monômero estabilizadas pelo emulsificante, pelas micelas contendo monômero e pela fase aquosa. No Intervalo I (Nucleação das partículas), o iniciador se decompõe na fase aquosa em radicais livres, que iniciam a propagação na fase aquosa. Estes radicais oligoméricos entram nas micelas formando novas partículas poliméricas. Este intervalo se caracteriza pela formação de novas partículas e pelo aumento da taxa de reação que está relacionado ao aumento do número de partículas no sistema. O número de partículas se mantém constante durante as etapas seguintes.

O Intervalo II (Crescimento das partículas), inicia após a finalização da nucleação das partículas devido ao desaparecimento das micelas. Estão presentes no sistema as três fases: a fase aquosa, as gotas de monômero, e as partículas poliméricas. A concentração de monômero nas partículas poliméricas permanece constante durante a propagação no interior destas, pois o monômero vai migrando constantemente das gotas e é absorvido pelas partículas. Esta etapa termina quando as gotas de monômero desaparecem. A taxa de polimerização permanece constante, pois a concentração de monômero é constante e o número de partículas

permanece inalterado.

Smith e Ewart (1948) desenvolveram três casos limites para o Intervalo II baseado no balanço populacional para partículas contendo um número médio de radicais, que é determinado a partir das taxas de entrada, saída e terminação dos radicais na partícula. No Caso 1, a velocidade de saída dos radicais monoméricos é significativa (muito maior que a sua velocidade de entrada) e o número médio de radicais por partícula é muito menor que um, o qual é comum em monômeros com solubilidade um pouco mais elevada em água. O Caso 2 assume a terminação instantânea do radical existente com a entrada de um segundo radical. Neste caso, todas as partículas contêm zero ou um radical e o número médio de radicais por partícula torna-se 0,5. O estireno geralmente segue o Caso 2 (SCHORK *et al.*, 2005). O Caso 3 presume que tanto a saída como a terminação podem ser negligenciadas, e assim o número médio de radicais por partículas é muito maior que um.

O Intervalo III (Efeito gel e efeito vítreo) se caracteriza pelo acontecimento de efeitos difusivos no sistema. Com o desaparecimento das gotas de monômero, o consumo deste dentro das partículas aumenta a viscosidade, e a taxa de difusão dos radicais diminui. Isto provoca uma redução na taxa de terminação, que gera um aumento drástico na concentração de radicais, conhecido como efeito gel. Se a temperatura de reação for inferior à temperatura de transição vítrea do polímero e a quantidade de monômero na partícula diminuir o suficiente, o efeito vítreo pode tornar-se importante, fazendo com que a taxa de polimerização caia praticamente para zero porque a partícula se torna tão viscosa, essencialmente vítrea, que a difusão das moléculas de monômero e dos radicais torna-se limitada. A conversão na qual este intervalo começa varia para diferentes monômeros e sistemas, para o estireno é tipicamente próxima aos 40 a 50%.

Atualmente, são conhecidas pelo menos três diferentes técnicas de polimerização em emulsão, são elas: macroemulsão, miniemulsão e microemulsão. Mesmo que os nomes destas técnicas pareçam indicar uma correlação entre o processo e o tamanho final das partículas não é o caso, e estas técnicas são principalmente diferenciadas pelo processo de nucleação predominante ou pela estabilidade inicial do monômero na dispersão. A alusão ao tamanho diz respeito à população inicial de gotas de monômero presente no sistema.

A macroemulsão se refere normalmente à técnica de polimerização em emulsão tradicional descrita anteriormente. Se a concentração de emulsificante em uma macroemulsão é fortemente

umentada, e se a concentração de monômero é fortemente reduzida, se produzem as microemulsões, usualmente com o auxílio de um coestabilizador. As microemulsões são sistemas termodinamicamente estáveis em que todo o monômero reside dentro das micelas. A polimerização do monômero, com iniciador hidrossolúvel ou organossolúvel, na microemulsão é conhecida como polimerização em microemulsão (SCHORK *et al.*, 2005). Durante a polimerização em microemulsão, o aumento do tamanho das partículas de látex resulta em tamanhos de partícula na faixa de 5 a 50 nm, em coexistência com as micelas vazias (LANDFESTER, 2000). A polimerização em miniemulsão é intermediária entre a microemulsão e a macroemulsão ou emulsão convencional, sendo que a população inicial de gotas de monômero possui um tamanho na faixa de 50 a 500 nm (BLYTHE, 1998).

2.2 POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO

Ugelstad, El-Aasser e Vanderhoff (1973) foram os primeiros a demonstrar que, quando o tamanho das gotas é suficientemente pequeno, a nucleação das gotas pode representar uma parte importante das partículas de polímero formadas na polimerização em emulsão, percebendo que a adição de um álcool de cadeia longa (álcool cetílico) promove uma maior estabilidade da emulsão, quando baixas concentrações de emulsificante são usadas, levando à formação de uma fração adicional de partículas poliméricas. Foi a partir destas novas descobertas que a técnica de polimerização em miniemulsão começou a ser desenvolvida.

A polimerização em miniemulsão é uma técnica que utiliza as gotas nanométricas como lócus da polimerização, uma vez que o tamanho destas foi suficientemente reduzido em comparação à emulsão. Para a obtenção das gotas nanométricas o sistema, que é composto por uma fase aquosa contendo água e emulsificante e uma fase monomérica formada pelo monômero e o coestabilizador, sofre a ação de uma força de cisalhamento produzindo gotas relativamente estáveis numa faixa de tamanhos de 50 a 500 nm (LANDFESTER, 2003).

O látex formado na polimerização em miniemulsão é opaco e tem aparência de leite. O tamanho de cada partícula formada é basicamente determinado pelo processo de rompimento e de estabilidade da gota de monômero, e não através de parâmetros de polimerização (LANDFESTER *et al.*, 1999).

2.2.1 Formulação e método de preparo do sistema

Um sistema típico de polimerização em miniemulsão é composto por: água, monômero(s), emulsificante, coestabilizador e iniciador. Geralmente o monômero utilizado é pouco solúvel em água e gera um polímero insolúvel em água. Há casos, porém, em que se utilizam monômeros com diferentes graus de solubilidade na água. Os iniciadores normalmente utilizados são solúveis em água, assim eles se encontram principalmente na fase aquosa onde ocorre a sua decomposição térmica. Iniciadores solúveis na fase orgânica também podem ser utilizados.

Os iniciadores solúveis na fase orgânica são mais utilizados com monômeros que apresentam alta solubilidade ou com monômeros muito insolúveis na fase aquosa. No caso dos monômeros com alta solubilidade, o uso destes iniciadores tem como objetivo diminuir a nucleação homogênea. Para os monômeros insolúveis, esse tipo de iniciador é preferível, pois a concentração de monômero na água pode não ser suficiente para formar oligorradicais, a partir da decomposição do iniciador solúvel na fase aquosa, que entrem nas gotas (ANTONIETTI e LANDFESTER, 2002). Por outro lado, ao se utilizar um iniciador organossolúvel dois radicais gerados pela decomposição do iniciador dentro da partícula podem se recombinar antes de iniciar a polimerização (SCHORK *et al.*, 2005).

Devido à elevada área superficial das gotas da miniemulsão e, conseqüentemente, da elevada quantidade de emulsificante requerida para estabilizar esta superfície, a concentração total de emulsificante no meio reacional (na superfície das gotas e livre na fase aquosa) pode ser superior à concentração micelar crítica (CMC). Entretanto, a concentração de emulsificante livre na fase aquosa deve ser inferior a CMC, uma vez que nas reações de polimerização em miniemulsão o mecanismo de nucleação micelar é indesejado.

Segundo El-Aasser e Miller (1997) os emulsificantes utilizados para a polimerização em miniemulsão devem reunir os mesmos requisitos que os emulsificantes utilizados para a polimerização em emulsão, sendo eles: (i) possuir uma estrutura específica com grupos polares e não polares; (ii) ser mais solúvel na fase aquosa, bem como, estar prontamente disponível para adsorção na superfície das gotas; (iii) adsorver fortemente e não ser facilmente deslocado quando duas gotas colidirem; (iv) reduzir a tensão interfacial para $5 \cdot 10^{-3}$ N/m ou menos; (v) formar um potencial eletrocinético suficiente para as gotas em emulsão; (vi) trabalhar em pequenas concentrações; (vii) ser

relativamente barato, não tóxico e seguro para o manuseio.

O emulsificante mais amplamente utilizado nas reações de polimerização em miniemulsão é o lauril sulfato de sódio (SLS).

A concepção de uma miniemulsão envolve a geração de gotas nanométricas através da combinação do uso de um equipamento eficiente para a quebra da fase monomérica e da manipulação da estabilidade da interface monômero-água com a utilização de agentes emulsificantes e coestabilizadores. O método mais empregado consiste na mistura sob agitação de duas soluções, uma de emulsificante dissolvido em água e outra de coestabilizador dissolvido em monômero. Logo após, a mistura é submetida a um sistema de homogeneização a fim de se obter a miniemulsão.

Uma variedade de equipamentos de emulsificação está disponível no mercado. Dentre os mais importantes destacam-se o dispersor rotor-estator, o ultrassom e os homogenizadores de alta pressão (microfluidizador e Manton-Gaulin).

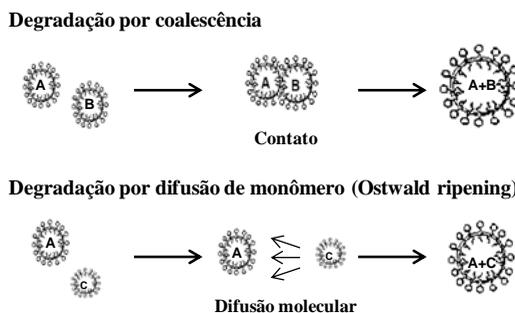
2.2.2 Distribuição do tamanho de gotas

A distribuição do tamanho das gotas é uma característica importante em uma miniemulsão porque afeta diretamente a estabilidade e a futura nucleação das gotas de monômero e, desta forma, as propriedades finais do polímero. Portanto, o entendimento dos mecanismos da polimerização em miniemulsão depende fortemente de um conhecimento preciso da distribuição do tamanho das gotas e dos fenômenos que a influenciam, ou ao menos, de valores de tamanho médio de gotas e de índice de polidispersão confiáveis.

De acordo com Asua (2002), durante o estágio de homogeneização, a distribuição do tamanho das gotas resulta da interação entre os seguintes fenômenos: (i) rompimento da gota que, dependendo do dispositivo de homogeneização utilizado, é causado pela turbulência, cavitação, força de extensão e forças de colisão; (ii) coalescência das gotas, que depende do padrão de escoamento utilizado pelo dispositivo de homogeneização e do emulsificante usado para estabilizar as gotas de monômero; (iii) degradação das gotas por difusão de monômero (*Ostwald ripening*). A difusão do monômero das gotas pequenas para as maiores é consequência da diferença de potencial químico entre estas. Por causa da contribuição da energia de superfície, o potencial químico do monômero nas gotas pequenas é maior que nas gotas maiores.

A Figura 2.1 ilustra os fenômenos de degradação das gotas por coalescência e difusão de monômero.

Figura 2.1 - Mecanismos de degradação presentes nas miniemulsões.



A taxa de degradação difusional depende do tamanho e da polidispersidade das gotas de monômero e da solubilidade da fase dispersa na fase contínua, no entanto, pode ser minimizada através da adição de um coestabilizador que cria uma pressão osmótica que contrapõe a pressão de Laplace nas gotas menores (ANTONIETTI e LANDFESTER, 2002; LANDFESTER, 2006).

Segundo Schork *et al.* (2005) os coestabilizadores tem que apresentar as seguintes propriedades: elevada solubilidade no monômero, baixa solubilidade na água e baixa massa molar. Normalmente utilizam-se coestabilizadores tais como hexadecano e álcool cetílico .

Blythe *et al.* (2000) estudaram o uso combinado de um coestabilizador (hexadecano ou álcool cetílico) com um polímero empregado como segundo coestabilizador e verificaram que o polímero pré-dissolvido influencia a taxa de polimerização e o número de gotas nucleadas, embora o efeito observado para o hexadecano fosse muito menor do que o observado para as miniemulsões formuladas usando álcool cetílico. Além disso, foi mostrado que a presença de polímero nas gotas iniciais prolonga o tempo de vida destas durante a polimerização, possibilitando que um número maior de gotas seja nucleado.

Uma vez formadas, as miniemulsões podem ser estocadas por algum tempo até serem polimerizadas. Durante este estágio, segundo Asua (2002), o tamanho das gotas pode aumentar por causa: (i) da degradação das gotas por difusão de monômero, que frequentemente é o

mecanismo mais importante para o aumento do tamanho das gotas de monômero e (ii) da coalescência das gotas, causada pela colisão das gotas devido ao movimento Browniano e as forças de Van der Waals.

O tamanho das gotas é fortemente afetado pela escolha do homogeneizador, e depois de obtida a miniemulsão depende principalmente da quantidade e tipo de emulsificante. O tamanho da gota diminui pelo incremento da concentração de emulsificante que minimiza a coalescência (ASUA, 2002).

2.2.3 Mecanismo de polimerização em miniemulsão

O processo de polimerização em miniemulsão se inicia com a formação da miniemulsão contendo gotas estáveis numa faixa de tamanhos de 50 nm a 500 nm, produto da dispersão de um sistema que contém a fase dispersa, a fase contínua, um emulsificante e um coestabilizador.

Em polimerizações em miniemulsão geralmente o iniciador é solúvel na fase aquosa e a polimerização ocorre principalmente pela entrada dos radicais oligoméricos, formados na fase aquosa, nas gotas de monômero. A entrada dos radicais nas gotas de monômero é favorecida pela grande área interfacial gerada pela presença das gotas nanométricas em grande quantidade.

Nas miniemulsões a tensão superficial se encontra, na maioria das vezes, bem acima da saturação da solução de emulsificante, isto é, não existem micelas presentes (LANDFESTER, 2001) visto que a formação de micelas neste processo é indesejável.

2.2.3.1 Nucleação das partículas

Segundo Asua (2002), a nucleação das partículas envolve uma série de processos paralelos. Quando utilizado um iniciador solúvel em água, esses processos são: (i) formação de radicais na fase aquosa pela decomposição do iniciador (estes radicais são muito hidrofílicos para entrar nas gotas de monômero ou micelas); (ii) polimerização dos radicais na fase aquosa para dar origem a oligômeros de crescente hidrofobicidade; (iii) uma vez que os oligômeros são suficientemente hidrofóbicos, eles podem entrar nas gotas de monômero (nucleação das gotas) e nas micelas (nucleação micelar) ou eles também podem crescer até um comprimento que os torne insolúveis na água e precipitem (nucleação homogênea); (iv) além da nucleação das gotas, as gotas de

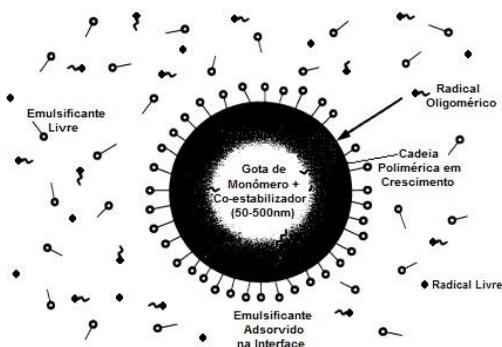
monômero podem desaparecer por coalescência com outras gotas ou partículas de polímeros, bem como pela degradação difusional.

A fração de partículas poliméricas obtidas a partir da nucleação das gotas depende do número de gotas e micelas presentes no sistema, do valor relativo das taxas de entrada dos radicais nas gotas e micelas e da taxa de propagação na fase aquosa (ASUA, 2002). Portanto, visando maximizar a obtenção de partículas poliméricas a partir da nucleação das gotas é necessário evitar a presença de micelas, lembrando que a presença das mesmas depende da quantidade de emulsificante utilizado e do procedimento de homogeneização empregado.

Devido à grande área superficial existente na miniemulsão, produto do elevado número de gotas de pequeno tamanho, a maior parte do emulsificante se encontra adsorvido nas gotas e resta pouco emulsificante disponível para formar micelas ou estabilizar a polimerização em fase aquosa. Esta grande área superficial é também responsável pela rápida entrada dos radicais formados na fase aquosa, diminuindo a nucleação homogênea, uma vez que os radicais entram antes de atingir o tamanho crítico a partir do qual ocorre a nucleação homogênea. É por este motivo que, o mecanismo de nucleação predominante na polimerização em miniemulsão é a nucleação das gotas.

A Figura 2.2 ilustra o processo de nucleação das gotas na polimerização em miniemulsão.

Figura 2.2 - Mecanismo de nucleação das gotas.



Fonte: Adaptado de Anderson (2002).

2.2.3.2 Intervalos da polimerização

Segundo Schork *et al.* (1999) e de acordo com a cinética clássica de Smith e Ewart (1948), a polimerização resultante da nucleação exclusiva das gotas não possui o Intervalo II, caracterizado pela taxa de reação constante, promovida pelo fim da nucleação das micelas e transporte de monômero para as partículas. Dessa forma, não existiria dependência com o transporte do monômero através da fase aquosa, o que pode limitar a taxa de reação em algumas polimerizações em macroemulsão. O Intervalo III, pode não ser tão distinguível em polimerizações via miniemulsão devido ao início precoce do efeito gel (SCHORK *et al.*, 2005).

2.2.4 Mecanismo cinético

O mecanismo cinético mais amplamente utilizado nas polimerizações em miniemulsão é o de polimerização em cadeia via radicais livres, embora também seja possível realizar polimerizações aniônicas (WEISS, ZIENER e LANDFESTER, 2007) e em etapas (TIARKS, LANDFESTER e ANTONIETTI, 2001; VALÉRIO, ARAÚJO e SAYER, 2013; VALÉRIO *et al.*, 2013).

Em comum com outros tipos de polimerização em cadeia, a polimerização via radicais livres pode ser dividida em três fases diferentes e bem definidas para a vida dos radicais poliméricos: iniciação, propagação e terminação, todas com velocidade e mecanismos diferentes.

Na primeira fase ou iniciação, o iniciador é utilizado para produzir radicais livres que reagem com o monômero para iniciar a polimerização. Geralmente ocorre em duas etapas, a primeira é a formação de radicais livres a partir do iniciador, e a segunda é a adição de um destes radicais livres a uma molécula de monômero. Existem diferentes tipos de iniciação, podendo ocorrer através de radiações eletromagnéticas, calor ou agentes químicos (LOVELL e EL-AASSER, 1997).

A fase de propagação envolve o crescimento da cadeia de polímero pela rápida e sequencial adição de moléculas de monômero ao centro ativo. Em consequência da adição de monômero, o centro ativo é transferido para a extremidade da cadeia em crescimento. O tempo necessário para cada adição de monômero é da ordem de um milésimo de segundo e assim vários milhares de adições podem ocorrer em alguns segundos (LOVELL e EL-AASSER, 1997).

Na fase de terminação, o crescimento da cadeia de polímero é finalizado. As duas reações de terminação mais comuns são a combinação e o desproporcionamento. Na terminação por combinação acontece a reação entre duas cadeias em crescimento. Na terminação por desproporcionamento há transferência de um átomo de hidrogênio de uma cadeia em crescimento para outra, saturando uma extremidade e criando uma ligação dupla na extremidade da outra cadeia (NOGUEIRA, MACHADO e SCHLISCHTING, 2002). Além da combinação e desproporcionamento, há outras reações que terminam o crescimento do radical, por exemplo a transferência de cadeia. A transferência de cadeia diz respeito à reação da cadeia em crescimento com as seguintes entidades químicas: (i) um monômero inativo; (ii) um polímero inativo; (iii) uma molécula de solvente e (iv) uma impureza. Quando a transferência de cadeia é feita em uma molécula de polímero inativa, o radical livre é gerado em qualquer ponto ao longo da macromolécula, ocasionando, subsequentemente, ramificações, e o processo chama-se ramificação (NOGUEIRA, MACHADO e SCHLISCHTING, 2002). Diferentemente das reações de terminação, nas quais dois radicais desaparecem a cada evento, na reação de transferência de cadeia o balanço de radicais permanece inalterado, pois o radical é transferido para outra entidade química.

Na Tabela 2.1 são apresentadas as etapas cinéticas consideradas na homopolimerização em miniemulsão do monômero genérico M para o processo de polimerização em cadeia via radicais livres.

Tabela 2.1 - Mecanismo cinético da polimerização via radicais livres.

Iniciação	$I \xrightarrow{k_d} 2 R \bullet$
	$R \bullet + M \xrightarrow{k_1} P_1 \bullet$
Propagação ($j \geq 1$)	$P_j \bullet + M \xrightarrow{k_p} P_{j+1} \bullet$
Transferência de cadeia para monômero	$P_j \bullet + M \xrightarrow{k_{fm}} P_1 \bullet + D_j$
Transferência de cadeia para polímero	$P_j \bullet + D_k \xrightarrow{k_{fp}} P_k \bullet + D_j$
Terminação por desproporcionamento	$P_j \bullet + P_k \bullet \xrightarrow{k_{td}} D_j + D_k$
Terminação por combinação	$P_j \bullet + P_k \bullet \xrightarrow{k_{tc}} D_{j+k}$

Sendo I o iniciador, R o radical primário, M o monômero, D_i o polímero morto com grau de polimerização i , P_i o radical polimérico em crescimento e k as constantes de velocidade das reações em questão.

2.2.4.1 Fenômenos cinéticos das reações de polimerização por crescimento em cadeia

Nas reações de polimerização por crescimento em cadeia podem ocorrer determinados fenômenos cinéticos que afetam principalmente as taxas de propagação e terminação, influenciando diretamente a conversão de monômero e a curva de distribuição das massas molares, afetando assim a qualidade do produto (CORTINA, 2007).

A seguir serão apresentados os principais fenômenos cinéticos das reações de polimerização por crescimento em cadeia, o efeito gel e o efeito vítreo.

2.2.4.1.1 Efeito Gel

No decorrer da reação o monômero dentro das partículas é consumido pela polimerização, portanto, a viscosidade dentro das partículas se eleva e a taxa de difusão das cadeias poliméricas ativas diminui. Isto provoca uma redução na taxa de terminação, o que corresponde a um aumento significativo na concentração dos radicais poliméricos. Este maior número de radicais dentro das partículas resulta em uma autoaceleração da taxa de polimerização (SCHORK *et al.*, 2005). Esta autoaceleração aumenta ainda mais a viscosidade e conseqüentemente agrava as condições que deram origem ao fenômeno.

O fenômeno de autoaceleração da reação também é conhecido como efeito gel e pode ser encontrado na literatura como efeito Trommsdorff (TULIG e TIRRELL, 1981; CHIU, CARRATT e SOONG, 1983; HUANG e JAMES LEE, 1989).

Segundo O'Neil, Wisnudel e Torkelson (1998) três teorias foram sugeridas para explicar quantitativamente o início do efeito gel, isoladamente ou em combinação uma com outra. De acordo com a primeira, a formação de cadeias emaranhadas desempenha um papel crucial na mobilidade da cadeia, levando à diminuição da constante de terminação. Uma segunda teoria afirma que a terminação em níveis intermediários de conversão é dominada pelas cadeias curtas que reagem com as cadeias ativas longas (emaranhadas), e o processo é regido pela difusão das cadeias mais curtas e móveis. Assim, o efeito gel pode eventualmente estar relacionado a um esgotamento de cadeias curtas no sistema. Mas, mesmo sendo uma ideia interessante, não consegue explicar a presença do efeito gel na ausência de emaranhados. Uma terceira teoria está relacionada ao volume livre. O volume livre é o espaço vazio em um líquido, isto é, o espaço não ocupado pelas

moléculas (FUJITA, 1993). A ideia essencial é que a mobilidade restrita associada com a diminuição do volume livre do monômero convertido em polímero é suficiente para explicar quantitativamente a diminuição observada na constante de terminação.

Como visto anteriormente, o efeito gel modifica a cinética da reação, portanto, torna-se necessário levá-lo em consideração nos modelos matemáticos que descrevem processos de polimerização por crescimento em cadeia. A literatura apresenta diversas correlações matemáticas que descrevem este efeito, mas a escolha depende da disponibilidade dos parâmetros necessários para o sistema de polimerização em estudo.

É comum modelar esta autoaceleração ou efeito gel diminuindo a taxa de terminação em várias ordens de magnitude como função da porcentagem de monômero na partícula (SCHORK *et al.*, 2005).

2.2.4.1.2 *Efeito Vítreo*

Se a polimerização é conduzida abaixo da temperatura de transição vítrea do polímero (T_g), existe a possibilidade de acontecer o fenômeno conhecido como efeito vítreo, no qual o meio reacional torna-se vítreo antes de atingir 100 % de conversão do monômero devido ao fato da propagação tornar-se controlada pela difusão (TEFERA, WEICKERT e WESTERTERP, 1997a). Com o aumento da conversão, acontece um aumento da temperatura de transição vítrea da mistura monômero-polímero e, dependendo do sistema, poderá existir então uma conversão crítica na qual a T_g da mistura será igual à temperatura de polimerização, o que resulta no estado vítreo. A partir deste momento, devido ao grande emaranhamento das cadeias, a mobilidade das moléculas de monômero e dos radicais poliméricos cessa por completo, fazendo com que a taxa de propagação sofra uma queda brusca (NOGUEIRA, MACHADO e SCHLISCHTING, 2002).

2.2.5 **Modelos matemáticos da polimerização em miniemulsão propostos na literatura**

Chamberlain, Napper e Gilbert (1982) foram os primeiros autores a desenvolver um modelo matemático para a polimerização em miniemulsão em um reator operado em batelada. O modelo assume que a distribuição do tamanho das gotas e das partículas é monodispersa, e que a formação das partículas ocorre unicamente pela nucleação das

gotas. Sendo que, as gotas não nucleadas foram consideradas como reservatórios de monômero para o crescimento das partículas poliméricas. A entrada dos radicais nas partículas foi considerada igual a uma constante, e a entrada dos radicais nas gotas diminuiu como função da área de superfície destas. Após a comparação das previsões do modelo com os dados experimentais, os autores concluíram que a entrada dos radicais nas gotas é ineficiente quando comparada a entrada dos radicais nas partículas poliméricas. Choi, 1986 (*apud* BLYTHE, 1998) tentou aprimorar o modelo proposto por Chamberlain, Napper e Gilbert (1982) considerando a taxa de entrada como função do número de radicais iniciadores provenientes da fase aquosa. Contudo, o modelo não foi capaz de prever o comportamento numa faixa de concentração inferior à estudada, e Choi precisou então recorrer ao ajuste do coeficiente de entrada por constantes arbitrárias.

El-Aasser e coautores (Delgado *et al.*, 1988; Asua *et al.*, 1990) publicaram uma série de artigos que abordam, principalmente, o transporte de monômero na modelagem matemática de processos de copolimerização em miniemulsão. Estes autores descreveram o transporte de monômero em termos de coeficientes de transferência de massa, no qual a força motriz é o gradiente entre as concentrações em um determinado momento e no equilíbrio, calculada a partir da energia livre parcial molar. Delgado *et al.* (1988) desenvolveram um modelo matemático para a copolimerização em miniemulsão em batelada do acetato de vinila e do acrilato de butila. Consideraram a distribuição de tamanho das gotas e partículas como sendo monodispersas, e o desaparecimento das gotas produto de três mecanismos: (i) a entrada do radical; (ii) a coalescência de duas gotas e (iii) a coalescência de uma gota com uma partícula. Também consideraram que a partição do monômero pode ser afetada pela presença do coestabilizador e controlada pela transferência de massa. As previsões do modelo foram comparadas aos dados experimentais, mostrando que o modelo foi capaz de calcular a evolução da composição do copolímero na polimerização em emulsão e miniemulsão. Asua *et al.* (1990) ampliaram o modelo de Delgado *et al.* (1988) considerando o transporte do coestabilizador por colisão e a formação de partículas por nucleação homogênea na copolimerização em miniemulsão de estireno e metacrilato de metila.

A eficiência da entrada dos radicais nas gotas e partículas é um tema abordado por diversos autores (Tang, 1991; Miller, 1994; Blythe, 1998). Tang, 1991 (*apud* BLYTHE, 1998) desenvolveu um modelo matemático utilizando balanços termodinâmicos e a entrada dos radicais baseou-se no balanço destes na fase aquosa, que incluiu a saída dos

radicais das partículas poliméricas em crescimento. Porém, embora o valor do coeficiente de entrada fora baseado na concentração dos radicais na fase aquosa, a constante usada para computar o coeficiente de entrada foi diminuída em comparação à entrada nas partículas poliméricas, para melhorar a concordância com os dados experimentais.

Miller, 1994 (*apud* BLYTHE, 1998) propôs um novo coeficiente de entrada dos radicais, que leva em consideração a fração da área total da fase composta pelas gotas de monômero e o balanço de radicais na fase aquosa. Mais uma vez, foi necessário considerar que a entrada dos radicais nas gotas de monômero é menos eficiente do que a entrada nas partículas de polímero e o modelo resultante previu com precisão a cinética de polimerização em miniemulsão em uma ampla faixa de concentração do iniciador.

Blythe (1998) elaborou um modelo matemático para prever a cinética da polimerização em miniemulsão de estireno, contendo 1% de polímero pré-dissolvido, usando como coestabilizador álcool cetílico. O modelo considerou que as partículas são formadas pela entrada do radical nas gotas e assumiu a igualdade de eficiência de captura de radicais por gotas e partículas. Foram utilizadas duas teorias para a entrada dos radicais, na primeira foi considerada que todos os radicais provenientes da decomposição do iniciador mais os radicais que saem das partículas poliméricas podem entrar nas gotas e partículas independente da espécie. A segunda teoria presume que o radical deve adicionar algumas unidades de monômero (z) antes de entrar nas gotas e partículas. Para representar os dados experimentais foi necessário assumir na primeira teoria que a eficiência do iniciador é bem menor que os valores usados em trabalhos anteriores de modelagem e que a nucleação das gotas ocorre até uma conversão de monômero maior à esperada. O valor de z que ajustou a predição do modelo aos dados experimentais esteve entre 3 e 4, quando considerado que a concentração de monômero na fase aquosa é a mesma que na ausência de álcool cetílico. Quando diminuído o valor da concentração o modelo ajustou-se aos dados experimentais com valores de z entre 2 e 3, apresentando uma fração de gotas nucleadas fortemente dependente do valor de z .

Fontenot e Schork (1992, 1993a) publicaram um modelo detalhado da polimerização em miniemulsão e macroemulsão, com iniciador hidrossolúvel, em um reator operado em batelada, indicando as diferenças entre os dois processos. O modelo matemático considerou a nucleação das gotas e a nucleação micelar, apresentando boa concordância com os dados experimentais. Samer e Schork (1997)

desenvolveram um modelo matemático de polimerização em miniemulsão para reatores contínuos de tanque agitado (CSTR) e para reatores tubulares (PFR). Os autores foram capazes de explicar a razão pela qual a velocidade de polimerização para a reação em miniemulsão em um CSTR é substancialmente maior do que para uma reação em macroemulsão no mesmo reator. Os resultados da simulação foram comparados a dados experimentais de polimerizações de metacrilato de metila e apresentaram uma concordância parcial.

Sood e Awasthi (2004a) publicaram o primeiro trabalho da literatura que apresenta um modelo matemático para a polimerização em miniemulsão que leva em consideração as distribuições de tamanho de gotas e partículas. O modelo foi desenvolvido baseado numa estrutura de balanço populacional e prevê a distribuição completa de tamanho das partículas. Sood e Awasthi (2004b) validaram o modelo com dados experimentais da polimerização de estireno em miniemulsão com iniciador hidrossolúvel obtidos da literatura obtendo boa concordância, embora os dados experimentais usados correspondessem a uma distribuição monodispersa.

Cortina (2007) desenvolveu um modelo matemático, para um reator operado em batelada, no qual considerou que o número inicial de partículas de polímero é igual ao número inicial das gotas de monômero, devido ao seu tamanho nanométrico e à presença do hidrófobo, que faz com que as gotas se comportem como partículas de polímero desde o início da reação. O modelo foi validado com os dados experimentais da literatura para a homopolimerização do metacrilato de metila utilizando um iniciador hidrossolúvel concluindo que quando utilizado um iniciador hidrossolúvel existe uma grande influência do diâmetro da partícula sobre o comportamento da reação.

Na área de modelagem matemática de processos de polimerização em miniemulsão também foram desenvolvidos diversos trabalhos para iniciadores organossolúveis. Chen, Gothjelpsen e Schork (1986) desenvolveram um modelo matemático para polimerização em miniemulsão em reator contínuo (CSTR), considerando que o sistema pode ser descrito por uma combinação de polimerização em suspensão e macroemulsão. Mas, o modelo não foi validado com dados experimentais. Rodriguez *et al.* (1991) publicaram um modelo de copolimerização semeada em batelada, para distribuição de tamanhos de gotas e partículas monodispersa. O modelo matemático considerou a transferência de massa de monômero das gotas para as partículas poliméricas pelos mecanismos de difusão molecular através da fase aquosa e colisão. Os autores concluíram que a reação de

copolimerização do estireno e do metacrilato de metila não é controlada pela transferência de massa do monômero da gota para a partícula e que a transferência de massa por colisão é importante. Rawlston *et al.* (2008) aplicaram o algoritmo de Monte Carlo para simular a polimerização em miniemulsão de estireno, concluindo que a saída dos radicais das partículas poliméricas é mais significativa para reações com partículas menores e temperaturas mais baixas. Costa (2013) desenvolveu um modelo matemático que incluiu uma descrição detalhada da entrada e saída dos radicais das partículas poliméricas. A validação do modelo, com dados experimentais, evidenciou que o modelo é adequado para representar tanto a cinética de polimerização quanto a massa molar dos polímeros obtidos. O modelo matemático proposto por Costa *et al.* (2013) foi capaz de prever a evolução da conversão e do número médio de radicais por partícula em reações de polimerização em miniemulsão para o metacrilato de metila, estireno e acrilato de butila, sem a necessidade de ajuste de parâmetros. Foi estudado o efeito do diâmetro da partícula na cinética da reação mostrando que partículas menores apresentam uma cinética mais rápida. Os resultados também mostraram que o aumento do tamanho das partículas diminui a influência da compartimentalização, e que a evolução da conversão e a concentração total de radicais nas partículas poliméricas se aproximam de uma polimerização em massa.

Além de existirem relativamente poucos trabalhos publicados na literatura sobre modelagem matemática de processos de polimerização em miniemulsão, a principal limitação da maioria dos modelos descritos anteriormente é considerar que as gotas da miniemulsão e, conseqüentemente, também as partículas poliméricas, tem o mesmo tamanho, apesar de frequentemente a distribuição de tamanhos inicial das gotas ser relativamente larga afetando a polimerização em miniemulsão. Na polimerização em miniemulsão muitos são os processos e parâmetros envolvidos e pequenas variações nas hipóteses assumidas podem ocasionar diferenças nas predições dos modelos. Existe, portanto, uma necessidade de novos modelos matemáticos que contribuam no entendimento dos fenômenos envolvidos no processo e que avaliem alguns aspectos pouco estudados ou divergentes como a presença de gotas e partículas de diferentes tamanhos no sistema e a eficiência de entrada dos radicais nas gotas e partículas.

3 MODELAGEM MATEMÁTICA

O objetivo deste capítulo é descrever os dois modelos matemáticos desenvolvidos para representar o processo de homopolimerização em miniemulsão de estireno, utilizando um iniciador hidrossolúvel em um reator operado em batelada.

O mecanismo cinético considerado nesta polimerização em miniemulsão é poliadicação via radicais livres, e os modelos assumem as seguintes hipóteses: (i) reações elementares e irreversíveis; (ii) mistura perfeita; (iii) sistema isotérmico; (iv) três fases diferenciadas no sistema: aquosa, monomérica e polimérica; (v) formação das partículas pelos mecanismos de nucleação das gotas, micelar e homogênea; (vi) transformação da gota de monômero em partícula polimérica em consequência da entrada de um radical na gota e posterior reação; (vii) constantes cinéticas independentes do tamanho da cadeia do polímero ou do radical livre; (viii) aproximação da cadeia longa (admite que a maior parte das moléculas de monômero é consumida em reações de propagação e que apenas uma pequena fração destas é consumida nas reações de iniciação e de transferência de cadeia); (ix) estado pseudoestacionário para os radicais poliméricos (assume que não há acúmulo desta espécie dentro do reator uma vez que os radicais livres são espécies muito reativas que são rapidamente consumidas após serem formadas); (x) saída dos radicais das partículas considerada unicamente para radicais monoméricos unitários; (xi) gotas de monômero e partículas poliméricas esféricas.

A diferença entre os dois modelos matemáticos propostos surge a partir da hipótese (xii), correspondente ao tamanho de gotas presentes no sistema, sendo que, enquanto o primeiro modelo assume distribuição monodispersa o segundo considera duas populações de diferentes tamanhos presentes no sistema.

Além das hipóteses anteriormente descritas, o segundo modelo assume ainda que, (xiii) as duas populações iniciais de gotas (denominadas *small* e *big*) são finitas, (xiv) que no processo de polimerização são geradas duas populações de partículas, uma população com tamanho de partículas pequenas, produto da nucleação da população de gotas *small*, da nucleação homogênea e micelar, e uma população com tamanho de partículas grandes, consequência da nucleação da população de gotas *big*, e (xv) que há transferência de massa instantânea entre as partículas pequenas e grandes, e portanto a concentração de monômero na fase polimérica é a mesma nas duas populações.

Ambos os modelos se baseiam em alguns trabalhos encontrados na literatura (ARAÚJO, 1999; CORTINA, 2007), mas as considerações levantadas nestes modelos, que os diferenciam dos modelos base, são principalmente as hipóteses (iv), (v) e (vi). Outra diferença importante, é a ideia de implementar um segundo modelo com duas populações de gotas/partículas diferentes, uma vez que as distribuições iniciais de tamanhos de gotas e as distribuições finais de tamanhos de partículas frequentemente são largas, e essas características não têm sido consideradas nos modelos apresentados na literatura (CHAMBERLAIN, NAPPER e GILBERT, 1982; CHOI, 1986 *apud* BLYTHE, 1998; CHEN, GOTHJELPSEN e SCHORK, 1986; DELGADO *et al.*, 1988; ASUA *et al.*, 1990; TANG, 1991 *apud* BLYTHE, 1998; RODRIGUEZ *et al.*, 1991; FONTENOT e SCHORK, 1992, 1993a; MILLER, 1994 *apud* BLYTHE, 1998; SAMER e SCHORK, 1997; BLYTHE, 1998; CORTINA, 2007; RAWLSTON *et al.*, 2008; COSTA, 2013; COSTA *et al.*, 2013), nos quais as distribuições têm sido sempre consideradas monodispersas, com exceção do trabalho de Sood e Awasthi (2004a, b).

Todas as equações apresentadas a seguir são deduzidas para o modelo cuja distribuição de tamanho de gotas/partículas é monodispersa, quando necessário, são deduzidas e apresentadas as equações para o modelo que considera duas populações de diferentes tamanhos presentes no sistema.

3.1 BALANÇOS DE MASSA

A seguir são apresentadas as equações dos balanços de massa dos compostos presentes no reator. Por se tratar de um regime operando em batelada, não há fluxos de entrada nem saída do reator, portanto, o acúmulo é definido como a diferença entre o gerado e o consumido no decorrer da reação.

3.1.1 Água

Não há geração nem consumo de água no reator, portanto, a concentração mássica de água é constante, e o balanço de massa é descrito pela equação a seguir.

$$\frac{d([M_W] \cdot V_R)}{dt} = 0 \quad (3.1)$$

3.1.2 Iniciador

A variação da massa do iniciador se deve à sua decomposição na fase aquosa. Portanto, pode ser representada pela Equação (3.2).

$$\frac{d([M_I] \cdot V^I)}{dt} = -k_d \cdot [M_I] \cdot V^I \quad (3.2)$$

3.1.3 Emulsificante

O emulsificante pode estar presente na fase aquosa (FASE I), livre ou sob a forma de micelas, ou pode se encontrar adsorvido tanto na superfície das gotas de monômero (FASE II), como nas partículas poliméricas (FASE III).

É importante lembrar que, na polimerização em miniemulsão o mecanismo de nucleação almejado é a nucleação das gotas, sendo indesejáveis a nucleação homogênea e a nucleação micelar, portanto, a quantidade de emulsificante utilizada deve ser suficiente para que as gotas e as partículas de polímero permaneçam estáveis, evitando o excesso de emulsificante que derive na formação de micelas.

A massa total de emulsificante no reator é dada pela soma da massa de emulsificante livre na fase aquosa ($V^I \cdot [E]^I$), da massa de emulsificante sob a forma de micelas ($\beta_E \cdot N_{mic}$), da massa de emulsificante adsorvida na superfície das gotas ($A_{gT} \cdot [E]_{ads}^{II}$) e da massa de emulsificante adsorvida na superfície das partículas ($A_{pT} \cdot [E]_{ads}^{III}$). O balanço de massa de emulsificante é descrito pela equação a seguir.

$$V_R \cdot [E] = V^I \cdot [E]^I + \beta_E \cdot N_{mic} + A_{gT} \cdot [E]_{ads}^{II} + A_{pT} \cdot [E]_{ads}^{III} \quad (3.3)$$

Sendo β_E a massa de emulsificante por micela, que pode ser calculada pela Equação (3.4):

$$\beta_E = \frac{MM_E \cdot f_{mic}}{N_A} \quad (3.4)$$

Sendo MM_E a massa molar do emulsificante, f_{mic} o número de moléculas de emulsificante por micela e N_A a constante de Avogadro. A área A_{gT} representa a área superficial total das gotas de monômero e é

calculada pela Equação (3.5), como o produto entre a área superficial da gota (A_g) e o número de gotas (N_g).

$$A_{gT} = A_g \cdot N_g \quad (3.5)$$

De forma análoga, a área A_{pT} representa a área superficial total das partículas e é calculada com o auxílio da Equação (3.6), que a define como o produto entre a área superficial da partícula (A_p) e o número de partículas (N_p).

$$A_{pT} = A_p \cdot N_p \quad (3.6)$$

Diferentemente do modelo com distribuição de tamanho de gotas/partículas monodispersas, o segundo modelo, leva em consideração o tamanho das duas populações e assim, torna-se necessário diferenciar o cálculo das áreas totais de gotas e partículas que são obtidas pelas Equações (3.7) e (3.10).

$$A_{gT} = A_{gTS} + A_{gTB} \quad (3.7)$$

Sendo, A_{gTS} a área superficial total da população de gotas *small* e A_{gTB} a área superficial total da população de gotas *big*, calculadas pelas Equações (3.8) e (3.9), respectivamente.

$$A_{gTS} = A_{gS} \cdot N_{gS} \quad (3.8)$$

$$A_{gTB} = A_{gB} \cdot N_{gB} \quad (3.9)$$

De forma análoga, a área superficial total da população de partículas é descrita pela Equação (3.10) e calculada com auxílio das Equações (3.11) e (3.12).

$$A_{pT} = A_{pTS} + A_{pTB} \quad (3.10)$$

$$A_{pTS} = A_{pS} \cdot N_{pS} \quad (3.11)$$

$$A_{pTB} = A_{pB} \cdot N_{pB} \quad (3.12)$$

A seguir serão analisados dois possíveis casos para o balanço de emulsificante dentro do reator. O primeiro caso considera que há excesso de emulsificante e portanto formação de micelas, e o segundo caso contempla a ausência destas no sistema

- Caso I: Excesso de emulsificante.

Neste caso, a concentração de emulsificante livre na fase aquosa é igual à concentração micelar crítica ($[E]^I = [E]_{CMC}$), a concentração de emulsificante adsorvido na superfície das partículas e na superfície das gotas é igual à concentração de saturação da fase ($[E]_{ads} = [E]_{ads}^{sat}$), e o emulsificante restante forma as micelas. Portanto, o balanço de emulsificante no reator pode ser escrito da seguinte forma:

$$V_R \cdot [E] = V^I \cdot [E]_{CMC} + \beta_E \cdot N_{mic} + A_{gT} \cdot [E]_{ads}^{sat II} + A_{pT} \cdot [E]_{ads}^{sat III} \quad (3.13)$$

Se o número de micelas (N_{mic}), calculado com auxílio da Equação (3.13), for menor ou igual a zero, não há emulsificante em excesso, recaindo-se portanto no caso 2.

- Caso II: Não há formação de micelas.

Neste caso, a concentração de emulsificante, tanto na superfície das gotas, como na superfície das partículas, é calculada por meio de uma isoterma de adsorção, sendo θ a fração de área recoberta pelo emulsificante. A isoterma de adsorção utilizada é uma isoterma de Langmuir e portanto restrita para adsorção em monocamada. A fração de área recoberta pelo emulsificante é definida pelas Equações (3.14) e (3.15) para gotas e partículas, respectivamente:

$$\theta_g = \frac{k'_g \cdot [E]^I}{1 + k'_g \cdot [E]^I} \quad (3.14)$$

$$\theta_p = \frac{k'_p \cdot [E]^I}{1 + k'_p \cdot [E]^I} \quad (3.15)$$

Sendo k'_g e k'_p os coeficientes de adsorção do emulsificante nas gotas e

partículas respectivamente.

A partir da obtenção da fração de área recoberta pelo emulsificante é possível calcular a concentração deste na superfície das gotas e das partículas com o auxílio da Equação (3.16):

$$[E]_{ads} = \frac{MM_E \cdot \theta}{a_s} \quad (3.16)$$

Sendo a_s a área superficial recoberta por mol de emulsificante.

Portanto, o balanço de emulsificante no reator pode ser reescrito da seguinte forma:

$$V_R \cdot [E] = V^I \cdot [E]^I + A_{gT} \cdot \frac{MM_E \cdot \theta_g}{a_{sg}} + A_{pT} \cdot \frac{MM_E \cdot \theta_p}{a_{sp}} \quad (3.17)$$

3.1.4 Monômero

A hipótese de aproximação da cadeia longa desconsidera o consumo de monômero na iniciação e na transferência de cadeia, portanto, o consumo deste é contabilizado pela propagação, tanto no interior das partículas quanto na fase aquosa como descreve a equação a seguir.

$$\frac{d([M_{St}] \cdot V_R)}{dt} = - \frac{\tilde{n} \cdot N_p \cdot [M_{St}]^{III} \cdot k_p^{III}}{N_A} - [R_{TOT}] \cdot [M_{St}]^I \cdot V^I \cdot k_p^I \quad (3.18)$$

Ao serem consideradas duas populações é necessário diferenciar o consumo de monômero por propagação em cada uma destas. Assim, a Equação (3.18) que apresenta um único termo de propagação no interior das partículas transforma-se na Equação (3.19) que diferencia a propagação nas duas populações.

$$\frac{d([M_{St}] \cdot V_R)}{dt} = - \frac{\tilde{n}_S \cdot N_{pS} \cdot [M_{St}]_S^{III} \cdot k_p^{III}}{N_A} - \frac{\tilde{n}_B \cdot N_{pB} \cdot [M_{St}]_B^{III} \cdot k_p^{III}}{N_A} - [R_{TOT}] \cdot [M_{St}]^I \cdot V^I \cdot k_p^I \quad (3.19)$$

Sendo N_{pS} o número de partículas provenientes da nucleação das gotas *small* e das micelas, acrescido das partículas formadas por nucleação homogênea e N_{pB} as partículas originárias da nucleação das gotas *big*.

O modelo assume que há transferência de massa instantânea entre as partículas e, portanto, a concentração de monômero na fase polimérica é a mesma nas duas populações ($[M_{St}]_S^{III} = [M_{St}]_B^{III}$).

3.2 PARTIÇÃO DO MONÔMERO ENTRE AS FASES

A concentração de monômero nas diferentes fases é calculada pelo algoritmo iterativo proposto por Omi *et al.*, 1985 (*apud* ARAÚJO, 1999) baseado nos coeficientes de partição. O balanço total de monômero dentro do reator é descrito pela Equação (3.20).

$$V_R \cdot [M_{St}] = V^I \cdot [M_{St}]^I + V^{II} \cdot [M_{St}]^{II} + V^{III} \cdot [M_{St}]^{III} \quad (3.20)$$

Os coeficientes de partição do monômero entre as fases são definidos pelas equações a seguir:

$$k_I^g = \frac{[M_{St}]^{II}}{[M_{St}]^I} \quad (3.21)$$

$$k_I^p = \frac{[M_{St}]^{III}}{[M_{St}]^I} \quad (3.22)$$

Portanto, é possível explicitar $[M_{St}]^I$ como sendo:

$$[M_{St}]^I = \frac{[M_{St}]^{III}}{k_I^p} \quad (3.23)$$

Analogamente, explicitando $[M_{St}]^{II}$ na Equação (3.21), obtém-se:

$$[M_{St}]^{II} = k_I^g \cdot [M_{St}]^I \quad (3.24)$$

Substituindo a Equação (3.23) na Equação (3.24) obtém-se a expressão para a concentração de monômero na fase monomérica em função da concentração de monômero na fase polimérica:

$$[M_{St}]^{II} = [M_{St}]^{III} \cdot \frac{k_I^g}{k_I^p} \quad (3.25)$$

Substituindo as Equações (3.23) e (3.25) na Equação (3.20) obtém-se a expressão para a concentração de monômero na fase polimérica:

$$[M_{St}]^{III} = \frac{V_R \cdot [M_{St}]}{\frac{V^I}{k_I^p} + V^{II} \cdot \frac{k_I^g}{k_I^p} + V^{III}} \quad (3.26)$$

O volume de fase aquosa (monômero + água) é dado por:

$$V_{i+1}^I = V_i^I \left[\frac{[M_{St}]^I}{\rho_{St}} + \frac{[M_W]}{\rho_w} \right] \quad (3.27)$$

Sendo que o índice i denota o valor inicial de V do procedimento iterativo e o índice $i+1$ denota o novo valor calculado.

De forma análoga, o volume da fase gotas (monômero + coestabilizador) é dado pela equação a seguir:

$$V_{i+1}^{II} = V_i^{II} \left[\frac{[M_{St}]^{II}}{\rho_{St}} + \frac{[M_{CoE}]^{II}}{\rho_{CoE}} \right] \quad (3.28)$$

O volume da fase polimérica (monômero + polímero + coestabilizador) é dado por:

$$V_{i+1}^{III} = V_i^{III} \left[\frac{[M_{St}]^{III}}{\rho_{St}} + \frac{[M_{PS}]^{III}}{\rho_{PS}} + \frac{[M_{CoE}]^{III}}{\rho_{CoE}} \right] \quad (3.29)$$

Sendo $[M_{PS}]^{III}$ calculado como:

$$[M_{PS}]^{III} = \frac{V_R}{V^{III}} \left[[M_{St}]^{alimentado} - [M_{St}] \right] \quad (3.30)$$

O balanço global para o coestabilizador é o seguinte:

$$V_R \cdot [M_{CoE}] = V^{II} \cdot [M_{CoE}]^{II} + V^{III} \cdot [M_{CoE}]^{III} \quad (3.31)$$

O método iterativo para o cálculo da partição do monômero entre as fases é executado de acordo com o seguinte procedimento:

1. Supõem-se valores iniciais de V^I , V^{II} e V^{III} ;

2. Calcula-se $[M_{St}]^{III}$ com a Equação (3.26) e $[M_{St}]^I$ e $[M_{St}]^{II}$ com as Equações (3.23) e (3.25) respectivamente;
3. Calculam-se V^I , V^{II} e V^{III} com as Equações (3.27), (3.28) e (3.29);
4. Itera-se até V^I , V^{II} e V^{III} convergirem.

3.3 BALANÇO DE RADICAIS NA FASE AQUOSA

Para realizar o balanço dos radicais na fase aquosa é necessário estabelecer uma classificação dos radicais segundo o comprimento de cadeia. Considera-se que o radical com tamanho z é o menor radical que pode entrar em uma micela, em uma gota ou em uma partícula. O radical de comprimento j_{crit-1} é o maior radical presente na fase aquosa, já que, quando o radical chega ao tamanho j_{crit} , este passa a ser uma partícula precursora da nucleação homogênea (GILBERT, 1995).

A concentração total de radicais na fase aquosa é dada pela soma da concentração de todos os radicais:

$$[R_{TOT}] = \sum_{h=1}^{j_{crit-1}} [R_h] \quad (3.32)$$

A variação de radicais de um único mero $[R_1]$ é dada pela contribuição da decomposição do iniciador, pelas reações de propagação e terminação e pela possibilidade de saída do radical de dentro da partícula polimérica para a fase aquosa, sendo expressa pela Equação (3.33) a seguir.

$$\frac{d[R_1]}{dt} = 2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I] - [R_1] \cdot k_p^I \cdot [St] - [R_1] \cdot k_t^I \cdot [R_{TOT}] + k_{des} \cdot \frac{\bar{n} \cdot N_p}{V^{III} \cdot N_A} \quad (3.33)$$

No modelo com duas populações se torna necessário computar a saída dos radicais unitários de cada uma destas, e a variação de radicais de um único mero $[R_1]$ é dada pela Equação (3.34).

$$\begin{aligned} \frac{d[R_1]}{dt} = & 2.f.k_d.[I] - [R_1].k_p^I.[St] - [R_1].k_t^I.[R_{TOT}] \\ & + k_{des,S} \cdot \frac{\tilde{n}_S \cdot N_{pS}}{V^{III} \cdot N_A} + k_{des,B} \cdot \frac{\tilde{n}_B \cdot N_{pB}}{V^{III} \cdot N_A} \end{aligned} \quad (3.34)$$

Segundo a estratégia de Asua *et al.* (1989), que assume que unicamente radicais com um mero podem sair, a taxa de saída dos radicais (k_{des}) pode ser calculada pela Equação (3.35).

$$k_{des} = k_f \cdot [St]^{III} \cdot \frac{k_0}{\beta_m \cdot k_0 + k_p \cdot [St]^{III}} \quad (3.35)$$

Sendo k_0 a taxa de difusão da saída dos radicais monoméricos das partículas e β_m a probabilidade de um radical monomérico reagir na fase aquosa por propagação ou terminação. Em ambos os modelos, considerou-se β_m igual a um. Como indica a Equação (3.35), estes radicais unitários são formados na fase polimérica por reações de transferência de cadeia.

Ainda segundo Nomura *et al.*, 1971 (*apud* BLYTHE, 1998) a taxa de difusão da saída dos radicais monoméricos das partículas (k_0) pode ser calculada pela Equação (3.36).

$$k_0 = \frac{12 \cdot D_W}{\overline{[k_t^p \cdot dp^2]}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{2 \cdot D_W}{k_t^p \cdot D_p}} \quad (3.36)$$

Sendo D_W e D_p os coeficientes de difusão do radical na fase aquosa e na fase polimérica respectivamente, apresentados na Tabela 3.2.

No modelo com duas populações de gotas são calculadas duas constantes de saída uma vez que esta depende do diâmetro das partículas.

Considerando o estado pseudoestacionário, explicita-se o termo $[R_1]$ das Equações (3.33) e (3.34) para se obter a concentração de radicais para uma (modelo 1) ou duas (modelo 2) populações de gotas/partículas, respectivamente.

$$[R_1] = \frac{2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I] + k_{des} \cdot \frac{\tilde{n} \cdot N_p}{V^{III} \cdot N_A}}{k_p^l \cdot [St] + k_t^l \cdot [R_{TOT}]} \quad (3.37)$$

$$[R_1] = \frac{2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I] + k_{des,S} \cdot \frac{\tilde{n}_S \cdot N_{pS}}{V^{III} \cdot N_A} + k_{des,B} \cdot \frac{\tilde{n}_B \cdot N_{pB}}{V^{III} \cdot N_A}}{k_p^l \cdot [St] + k_t^l \cdot [R_{TOT}]} \quad (3.38)$$

O balanço para os radicais com $h = 2; \dots; z - 1$, ou seja, os radicais que não entram nas micelas nem nas gotas nem nas partículas poliméricas, é dado pela Equação (3.39):

$$\frac{d[R_h]}{dt} = k_p^l \cdot [St]^l \cdot [R_{h-1}] - k_p^l \cdot [St]^l \cdot [R_h] - k_t^l \cdot [R_{TOT}] \cdot [R_h] \quad (3.39)$$

Considerando o estado pseudoestacionário, explicita-se o termo $[R_h]$:

$$[R_h] = \frac{k_p^l \cdot [St]^l \cdot [R_{h-1}]}{k_p^l \cdot [St]^l + k_t^l \cdot [R_{TOT}]} \quad (3.40)$$

Definem-se : $\lambda = k_p^l \cdot [St]^l$; $\psi = k_p^l \cdot [St]^l + k_t^l \cdot [R_{TOT}]$ e $\alpha = \frac{\lambda}{\psi}$.

A partir destas definições é possível reescrever $[R_h]$ como sendo:

$$[R_h] = [R_{h-1}] \cdot \alpha \quad (3.41)$$

Da mesma forma é possível escrever:

$$[R_{h-1}] = [R_{h-2}] \cdot \alpha \quad (3.42)$$

Substituindo a Equação (3.42) na Equação (3.41):

$$[R_h] = [R_{h-2}] \cdot \alpha \cdot \alpha \quad (3.43)$$

De forma recorrente é possível expressar a concentração dos radicais como:

$$[R_h] = [R_1] \alpha^{h-1} \quad (3.44)$$

Substituindo h por $z - 1$:

$$[R_{z-1}] = [R_1]\alpha^{z-2} \quad (3.45)$$

O balanço para os radicais com $h = z; \dots; j_{crit-1}$, ou seja, os radicais que podem entrar nas gotas, micelas e partículas poliméricas, é dado pelas Equações (3.46) e (3.47), respectivamente para os modelos com uma e duas populações de gotas/partículas.

$$\begin{aligned} \frac{d[R_h]}{dt} = & k_p^I \cdot [St]^I \cdot [R_{h-1}] - k_p^I \cdot [St]^I \cdot [R_h] - k_t^I \cdot [R_{TOT}] \cdot [R_h] \\ & - \frac{[R_h]}{V^I} \cdot k_{ep} \cdot \frac{N_p}{N_A} - \frac{[R_h]}{V^I} \cdot k_{em} \cdot \frac{N_{mic}}{N_A} \\ & - \frac{[R_h]}{V^I} \cdot k_{eg} \cdot \frac{N_g}{N_A} \end{aligned} \quad (3.46)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[R_h]}{dt} = & k_p^I \cdot [St]^I \cdot [R_{h-1}] - k_p^I \cdot [St]^I \cdot [R_h] - k_t^I \cdot [R_{TOT}] \cdot [R_h] \\ & - \frac{[R_h]}{V^I} \cdot k_{eps} \cdot \frac{N_{pS}}{N_A} - \frac{[R_h]}{V^I} \cdot k_{epB} \cdot \frac{N_{pB}}{N_A} \\ & - \frac{[R_h]}{V^I} \cdot k_{em} \cdot \frac{N_{mic}}{N_A} - \frac{[R_h]}{V^I} \cdot k_{egS} \cdot \frac{N_{gS}}{N_A} \\ & - \frac{[R_h]}{V^I} \cdot k_{egB} \cdot \frac{N_{gB}}{N_A} \end{aligned} \quad (3.47)$$

Substituindo nas Equações (3.46) e (3.47) os valores de λ e ψ anteriormente definidos são obtidas as Equações (3.48) e (3.49) respectivamente.

$$\begin{aligned} \frac{d[R_h]}{dt} = & \lambda \cdot [R_{h-1}] - \psi \cdot [R_h] - \frac{[R_h]}{V^I} \cdot k_{ep} \cdot \frac{N_p}{N_A} \\ & - \frac{[R_h]}{V^I} \cdot k_{em} \cdot \frac{N_{mic}}{N_A} - \frac{[R_h]}{V^I} \cdot k_{eg} \cdot \frac{N_g}{N_A} \end{aligned} \quad (3.48)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[R_h]}{dt} = & \lambda \cdot [R_{h-1}] - \psi \cdot [R_h] - \frac{[R_h]}{V^I} \cdot k_{eps} \cdot \frac{N_{ps}}{N_A} \\ & - \frac{[R_h]}{V^I} \cdot k_{epB} \cdot \frac{N_{pB}}{N_A} - \frac{[R_h]}{V^I} \cdot k_{em} \cdot \frac{N_{mic}}{N_A} \\ & - \frac{[R_h]}{V^I} \cdot k_{egS} \cdot \frac{N_{gS}}{N_A} - \frac{[R_h]}{V^I} \cdot k_{egB} \cdot \frac{N_{gB}}{N_A} \end{aligned} \quad (3.49)$$

Considerando o estado pseudoestacionário, explicita-se o termo $[R_h]$ para os dois modelos matemáticos.

$$[R_h] = \frac{\lambda \cdot [R_{h-1}]}{\psi + [k_{ep} \cdot N_p + k_{em} \cdot N_{mic} + k_{eg} \cdot N_g] \cdot \frac{1}{V^I \cdot N_A}} \quad (3.50)$$

$$[R_h] = \frac{\lambda \cdot [R_{h-1}]}{\psi + \left[\frac{k_{eps} \cdot N_{ps} + k_{epB} \cdot N_{pB} + k_{em} \cdot N_{mic}}{k_{egS} \cdot N_{gS} + k_{egB} \cdot N_{gB}} + \right] \cdot \frac{1}{V^I \cdot N_A}} \quad (3.51)$$

Define-se respectivamente:

$$\beta = \frac{\lambda}{\psi + [k_{ep} \cdot N_p + k_{em} \cdot N_{mic} + k_{eg} \cdot N_g] \cdot \frac{1}{V^I \cdot N_A}} \quad (3.52)$$

$$\beta = \frac{\lambda}{\psi + \left[\frac{k_{eps} \cdot N_{ps} + k_{epB} \cdot N_{pB} + k_{em} \cdot N_{mic}}{k_{egS} \cdot N_{gS} + k_{egB} \cdot N_{gB}} + \right] \cdot \frac{1}{V^I \cdot N_A}} \quad (3.53)$$

Portanto,

$$[R_h] = \beta \cdot [R_{h-1}] \quad (3.54)$$

Analogamente,

$$[R_{h-1}] = \beta \cdot [R_{h-2}] \quad (3.55)$$

Substituindo a Equação (3.55) em (3.54):

$$[R_h] = \beta \cdot \beta \cdot [R_{h-2}] \quad (3.56)$$

De forma recorrente,

$$[R_h] = \beta^n \cdot [R_{h-n}] \quad (3.57)$$

Fazendo: $h - n = z - 1$, então $n = h - z + 1$. Substituindo o valor de n na Equação (3.57), obtém-se:

$$[R_h] = \beta^{h-z+1} \cdot [R_{z-1}] \quad (3.58)$$

Portanto,

$$[R_h] = \beta^{h-z+1} \cdot [R_1] \cdot \alpha^{z-2} \quad (3.59)$$

E,

$$[R_{j_{crit-1}}] = \beta^{j_{crit}-z} \cdot [R_1] \cdot \alpha^{z-2} \quad (3.60)$$

A concentração total de radicais é dada por:

$$[R_{TOT}] = [R_1] \cdot \left[1 + \sum_{h=2}^{z-1} \alpha^{h-1} + \alpha^{z-2} \cdot \sum_{h=z}^{j_{crit-1}} \beta^{h-z+1} \right] \quad (3.61)$$

A concentração total de radicais que podem entrar nas partículas é dada por:

$$[R_{TOT}^{ent}] = [R_1] \cdot \alpha^{z-2} \cdot \sum_{h=z}^{j_{crit-1}} \beta^{h-z+1} \quad (3.62)$$

Por ser necessário um conhecimento prévio de uma das concentrações, escolhe-se para o cálculo de $[R_1]$ e $[R_{TOT}]$ o método iterativo de resolução, sendo ambas as concentrações calculadas até a convergência.

Os coeficientes de entrada nas gotas (k_{eg}), partículas poliméricas (k_{ep}) e micelas (k_{em}) indicam um controle difusivo na fase aquosa e uma disputa entre as populações de diferentes tamanhos. Os mesmos são calculados pelas equações a seguir.

$$k_{eg} = f_{keg} \cdot 4 \cdot \pi \cdot D_W \cdot N_A \cdot r_g \quad (3.63)$$

$$k_{ep} = f_{kep} \cdot 4 \cdot \pi \cdot D_W \cdot N_A \cdot r_p \quad (3.64)$$

$$k_{em} = f_{kem} \cdot 4 \cdot \pi \cdot D_W \cdot N_A \cdot r_m \quad (3.65)$$

Sendo r_g , r_p e r_m o raio das gotas de monômero, das partículas e das micelas respectivamente, e f_{keg} , f_{kep} e f_{kem} os fatores de ajuste das constantes de entrada, que representam a eficiência da entrada dos radicais poliméricos em cada uma das espécies (gotas, partículas e micelas) presentes no sistema.

Para o modelo com duas populações, será necessário definir novamente os coeficientes de entrada nas gotas e partículas, uma vez que estes dependem diretamente do tamanho das gotas e partículas. As Equações (3.66) a (3.69) apresentam os novos coeficientes de entrada, ressaltando que o coeficiente de entrada nas micelas permanece inalterado.

$$k_{egS} = f_{kegS} \cdot 4 \cdot \pi \cdot D_W \cdot N_A \cdot r_{gS} \quad (3.66)$$

$$k_{egB} = f_{kegB} \cdot 4 \cdot \pi \cdot D_W \cdot N_A \cdot r_{gB} \quad (3.67)$$

$$k_{epS} = f_{kepS} \cdot 4 \cdot \pi \cdot D_W \cdot N_A \cdot r_{pS} \quad (3.68)$$

$$k_{epB} = f_{kepB} \cdot 4 \cdot \pi \cdot D_W \cdot N_A \cdot r_{pB} \quad (3.69)$$

3.4 NÚMERO MÉDIO DE RADICAIS POR PARTÍCULA

Para o cálculo do número médio de radicais por partícula (\bar{n}) é utilizado o método da expansão em frações continuadas, sugerido por Ugelstad, Moek e Aasen (1967).

$$\bar{n} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\frac{a^2(v)}{4}}{m(v) + \frac{\frac{a^2(v)}{4}}{m(v) + 1 + \frac{\frac{a^2(v)}{4}}{m(v) + 2 + \dots}}} \quad (3.70)$$

Sendo v o volume de partícula e $a(v)$ e $m(v)$, respectivamente, os termos de comparação entrada/terminação e saída/terminação descritos pelas equações a seguir:

$$a^2(v) = \frac{8 \cdot k_{ep} \cdot [R_{TOT}^{ent}] \cdot N_A \cdot v}{k_t \cdot \phi_p^P} \quad (3.71)$$

$$m(v) = \frac{k_{des} \cdot N_A \cdot v}{k_t \cdot \phi_p^P} \quad (3.72)$$

Devido ao fato do número médio de radicais por partícula ser função do coeficiente de entrada (k_{ep}), do volume da partícula (v) e do coeficiente de saída (k_{des}) que dependem do tamanho da partícula se torna necessário no modelo com duas populações, o cálculo de dois \bar{n} , um para cada uma destas.

3.5 BALANÇO DE PARTÍCULAS

Os modelos matemáticos apresentados neste trabalho consideram a nucleação micelar, homogênea e das gotas. O número total de partículas no sistema é calculado através da Equação (3.73).

$$\frac{d[N_p \cdot V_R]}{dt} = Nuc. Gotas + Nuc. Micelar + Nuc. Homogênea \quad (3.73)$$

As taxas de nucleação das gotas e das micelas, produto da entrada dos radicais, são calculadas através das Equações (3.74) e (3.75), respectivamente. A nucleação homogênea é descrita pela Equação (3.76).

$$Nuc. Gotas = k_{eg} \cdot N_g \cdot [R_{TOT}^{ent}] \quad (3.74)$$

$$Nuc. Micelar = k_{em} \cdot N_{mic} \cdot [R_{TOT}^{ent}] \quad (3.75)$$

$$Nuc. Homogênea = N_A \cdot V^I \cdot [R_1] \cdot \alpha^{jz-2} \cdot \beta^{jcrit-jz} \cdot k_p^I \cdot [M_{St}]^I \quad (3.76)$$

No modelo matemático que considera duas populações a nucleação das gotas será calculada com auxílio das Equações (3.77) a (3.79).

$$Nuc. Gotas = Nuc. Gotas Small + Nuc. Gotas Big \quad (3.77)$$

$$Nuc. Gotas Small = k_{egS} \cdot N_{gS} \cdot [R_{TOT}^{ent}] \quad (3.78)$$

$$Nuc. Gotas Big = k_{egB} \cdot N_{gB} \cdot [R_{TOT}^{ent}] \quad (3.79)$$

3.6 EFEITOS DIFUSIVOS

A seguir, são apresentadas as correlações usadas para descrever o efeito gel e o efeito vítreo nos modelos matemáticos para a homopolimerização em miniemulsão do monômero estireno.

3.6.1 Efeito Gel

Em conversões intermediárias, quando as reações de terminação envolvendo os radicais poliméricos tornam-se controladas pela difusão, a constante efetiva da taxa de terminação decresce consideravelmente com o aumento da conversão do monômero e torna-se necessário descrever este fenômeno aplicando uma correlação que quantifique o efeito na taxa de terminação.

A correlação escolhida, uma das mais utilizadas nos trabalhos apresentados na literatura, foi a proposta por Hui e Hamielec (1972), válida entre 30 e 80% de conversão. A Equação (3.80) define a nova constante de terminação durante o efeito gel.

$$k_t = k_t^0 \exp[-2(A_1 \cdot X + A_2 \cdot X^2 + A_3 \cdot X^3)] \quad (3.80)$$

Sendo k_t^0 a constante de terminação inicial e X a conversão. No modelo com duas populações de partículas de tamanhos diferentes, a conversão poderá não ser igual em cada uma destas, logo, durante o efeito gel, as populações poderão apresentar diferentes valores para a constante de terminação. As constantes A_1 , A_2 e A_3 são calculadas pelas Equações (3.81) a (3.83), com T em Kelvin.

$$A_1 = 2,57 - 5,05 \cdot 10^{-3} \cdot T \quad (3.81)$$

$$A_2 = 9,56 - 1,76 \cdot 10^{-2} \cdot T \quad (3.82)$$

$$A_3 = -3,03 + 7,85 \cdot 10^{-3} \cdot T \quad (3.83)$$

3.6.2 Efeito Vítreo

Uma das equações mais utilizadas para o cálculo da taxa de propagação durante o efeito vítreo é a Equação (3.84) apresentada por Marten e Hamielec (1982).

$$k_p = k_p^0 \cdot \exp \left[-B \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{fcr}} \right) \right] \quad (3.84)$$

Sendo k_p^0 a constante de propagação inicial, V_{fcr} o volume livre crítico para o início do efeito vítreo, V_f o volume livre e B uma constante que, segundo Beuche (1962), adota valor unitário.

Para o cálculo do volume livre será adaptada a equação de Marten e Hamielec (1982), sendo o volume livre dado pela somatória dos volumes livres do polímero e do monômero presentes no meio reacional, conforme a Equação (3.85):

$$V_f = \left[0,025 + \alpha_{PS}(T - T_{gPS}) \right] \frac{V_{PS}}{V^{III}} + \left[0,025 + \alpha_{St}(T - T_{gSt}) \right] \frac{V_{St}}{V^{III}} \quad (3.85)$$

Sendo T a temperatura da polimerização, V_{PS} e V_{St} os volumes do polímero e do monômero na fase polimérica, V^{III} o volume da fase polimérica, T_g a temperatura de transição vítrea e α o coeficiente de expansão.

Assim, o valor da taxa de propagação (k_p) é mantido igual à taxa de propagação inicial (k_p^0) abaixo da conversão crítica e só passa a ser utilizada quando ocorre o início do efeito vítreo, isto é, quando o volume livre torna-se menor que o volume livre crítico ($V_f < V_{fcr}$).

3.7 CONSTANTES CINÉTICAS E PARÂMETROS

Nas Tabelas 3.1, 3.2 e 3.3 são apresentadas as propriedades físicas dos compostos presentes nas reações, os parâmetros e as constantes cinéticas empregados nos modelos.

Tabela 3.1 - Valores das massas molares e massas específicas dos compostos presentes nas formulações utilizadas e valores dos coeficientes de partição do monômero.

Parâmetro	Valor	Unidade
Massas molares		
MM_{St}	104,152 ^[1]	g/mol
MM_{KPS}	270,316 ^[2]	g/mol
MM_{SLS}	288,38 ^[1]	g/mol
MM_W	18,015 ^[2]	g/mol
Massas específicas		
ρ_{St}	$0,924-9,18 \cdot 10^{-4}(T-273,15)$ ^[3]	g/cm ³
ρ_{PS}	$1,084-0,000605(T-273,15)$ ^[4]	g/cm ³
ρ_W	0,976 ^[5]	g/cm ³
ρ_{HD}	0,773 ^{*a}	g/cm ³
ρ_{CA}	0,82 ^{*b}	g/cm ³
Coefficientes de partição do monômero		
k_I^p	1080 ^[6]	[-]
k_I^g	1810 ^[6]	[-]

^[1] Brandrup, Immergut e Grulke (1999); ^[2] Perry e Chilton (1980); ^[3] Marten e Hamielec (1982); ^[4] Tefera, Weickert e Westerterp (1997b); ^[5] Reid, Prausnitz e Poling (1987); ^[6] Gugliotta *et al.* (1995).

Obs.: ^{*a} Informado pela Vetec Química Fina Ltda; ^{*b} Informado pela Merck.

Tabela 3.2 - Valores dos comprimentos críticos e coeficientes de difusão dos radicais e dos parâmetros referentes ao emulsificante e às micelas.

Parâmetro	Valor	Unidade
Comprimento crítico dos radicais		
z	3 ^[1]	[-]
j_{crit}	5 ^[1]	[-]
Coefficientes de difusão dos radicais		
D_W	$1,55 \cdot 10^{-5}$ ^[1]	cm ² /s
D_P	$1,0 \cdot 10^{-7}$ ^[2]	cm ² /s
Parâmetros referentes ao emulsificante e às micelas		
r_m	$2,50 \cdot 10^{-7}$ ^[3]	cm
CMC	$0,003 \cdot 10^{-3}$ ^[1]	mol/cm ³
$a_{s,g}$	$4,29 \cdot 10^9$ ^[4]	cm ² /mol
$a_{s,p}$	$3,69 \cdot 10^9$ ^[5]	cm ² /mol
f_{mic}	60,0 ^[1]	[-]

^[1] Gilbert (1995); ^[2] Echeverría (1996); ^[3] Rawlings e Ray (1988); ^[4] Erdem *et al.* (2000); ^[5] Brandrup, Immergut e Grulke (1999).

Tabela 3.3 - Parâmetros do efeito vítreo e equações cinéticas utilizadas.

Parâmetro	Valor	Unidade
Parâmetros do efeito vítreo		
α_{PS}	$0,48 \cdot 10^{-3}$ ^[1]	1/K
α_{St}	$1,0 \cdot 10^{-3}$ ^[1]	1/K
$T_{g,PS}$	373 ^[1]	K
$T_{g,St}$	184,95 ^[2]	K
V_{fcr}	0,065 ^{*a}	[-]
Coefficientes cinéticos		
k_d	$8,0 \cdot 10^{15} \exp[-1,35 \cdot 10^5 / (R \cdot T)]$ ^{[3]*b}	1/s
f_d	1,0 ^[4]	[-]
k_p	$1,8 \cdot 10^{12} \exp[-1,04 \cdot 10^4 / (R \cdot T)]$ ^{[5]*c}	cm ³ /mol.s
k_f	$1,0 \cdot 10^{-5} \cdot k_p$ ^[4]	cm ³ /mol.s
k_t	$6,52 \cdot 10^{16} \exp[-8870 / (R \cdot T)]$ ^{[5]*c}	cm ³ /mol.s

^[1] Tefera, Weickert e Westerterp (1997b); ^[2] Marten e Hamielec (1982); ^[3] Gilbert (1995); ^[4] Paquet e Ray (1994); ^[5] Brandrup, Immergut e Grulke (1999).

Obs.: ^{*a} Parâmetro estimado; ^{*b} R=8,314 (J/mol.K); ^{*c} R=1,987 (cal/mol.K).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentadas as validações para os modelos propostos, através da comparação das previsões destes com dados experimentais extraídos da literatura (BLYTHE, 1998; SOOD e AWASTHI, 2004b; COLMÁN, 2008; MOREIRA, 2009). Também são exibidas as diferentes simulações realizadas para estudar o comportamento do processo perante variações das condições de operação, tais como temperatura, tamanho inicial das gotas, composição das populações, quantidade de emulsificante, de iniciador e de monômero utilizada.

Os programas contendo as equações matemáticas foram implementados em Fortran, e as equações diferenciais resolvidas com a utilização do pacote computacional DASSL. O código DASSL é uma ferramenta de resolução de sistemas de equações algébrico-diferenciais escritos na forma $f(t, y, y') = 0$. A sub-rotina DDASSL emprega fórmulas de diferenciação retroativa de ordens 1 a 5 para resolver os sistemas de equações algébrico-diferenciais para $y(t)$ e $y'(t)$. Os valores iniciais de $y(t_0)$ e $y'(t_0)$ devem ser fornecidos como dados de entrada e devem satisfazer a condição $f(t, y, y') = 0$. A sub-rotina resolve o sistema em intervalos de tempo (de t a t_{out}), mas resultados intermédios ou em t_{out} (tempo final de integração) adicional também podem ser facilmente obtidos (PETZOLD, 1982).

4.1 MODELO MATEMÁTICO COM UMA POPULAÇÃO DE GOTAS

As reações de polimerização em miniemulsão foram conduzidas a 70 °C, usando na fase dispersa estireno (monômero) e hexadecano (coestabilizador) e na fase contínua água, lauril sulfato de sódio (emulsificante), bicarbonato de sódio (agente tamponante) e persulfato de potássio (iniciador hidrossolúvel).

Considerando que o erro da medida do diâmetro médio das partículas poliméricas ao final da reação é menor que o das gotas iniciais de monômero e que o mecanismo predominante de nucleação é a nucleação das gotas, o diâmetro inicial das gotas foi calculado a partir do diâmetro final das partículas considerando a diferença de densidades do monômero e do polímero.

A Tabela 4.1 apresenta a composição e o diâmetro médio das gotas de monômero dos sistemas em estudo.

Tabela 4.1 - Composição e tamanho médio das gotas dos sistemas em estudo.

Reação	MiniSt*¹	MiniSt-Db*²	MiniSt-Mt*²
Formulação			
Fase Contínua		Massa(g)	
Água	50,443	50,161	50,033
Lauril sulfato de sódio	0,238	0,236	0,237
Bicarbonato sódio	0,010	0,018	0,01
Persulfato de potássio	0,035	0,067	0,018
Fase Dispersa		Massa(g)	
Estireno	11,800	11,814	12,045
Hexadecano	0,469	0,495	0,489
Tamanho das gotas			
Diâmetro médio (nm)	111,8	98,00	116,8

*¹ Dados experimentais extraídos do trabalho de Colmán (2008).

*² Dados experimentais extraídos do trabalho de Moreira (2009).

Na validação deste modelo, os fatores de ajuste (f_{keg} , f_{kem} , f_{kep}) das equações que calculam as constantes de entrada dos radicais nas gotas, micelas e partículas foram considerados iguais a um. Portanto, e como apresentado a seguir, este modelo representará os dados experimentais prescindindo da necessidade do fator de ajuste nas constantes de entrada dos radicais nas gotas, micelas e partículas.

4.1.1 Validação do modelo

As Figuras 4.1, 4.2 e 4.3, a seguir, apresentam a validação do modelo proposto para a polimerização em miniemulsão do estireno com iniciador hidrossolúvel e distribuição de tamanho de gotas/partículas monodispersa, mostrando que o modelo proposto representou adequadamente os dados experimentais.

O desvio ocorrido no final das reações pode ter sido ocasionado principalmente pela escolha das correlações matemáticas que representam os efeitos difusivos, uma vez que, as correlações utilizadas foram derivadas para outras técnicas de polimerização, devido à falta de correlações específicas para reações de polimerização em miniemulsão. É importante lembrar, que nas polimerizações em miniemulsão, ao contrário do que ocorre nas outras técnicas de polimerização, há a presença de um coestabilizador no *locus* de polimerização que pode afetar a viscosidade e, conseqüentemente, os efeitos difusivos.

Figura 4.1 - Validação do modelo matemático para a reação MiniSt:
Evolução da conversão.

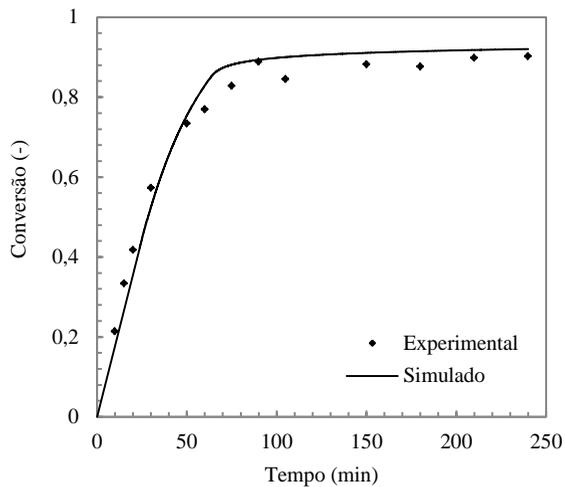


Figura 4.2 - Validação do modelo matemático para a reação MiniSt-Db:
Evolução da conversão.

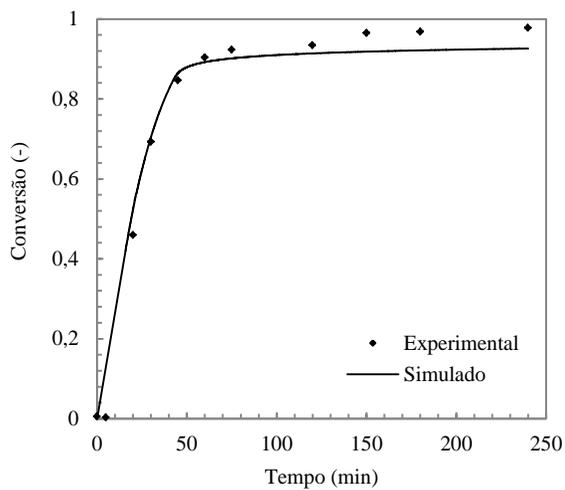
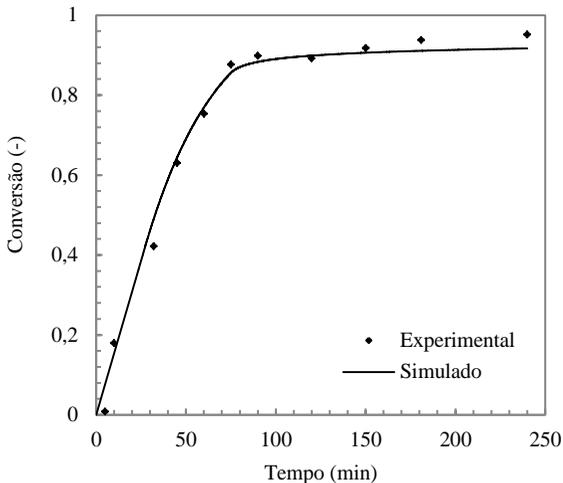


Figura 4.3 - Validação do modelo matemático para a reação MiniSt-Mt:
Evolução da conversão.



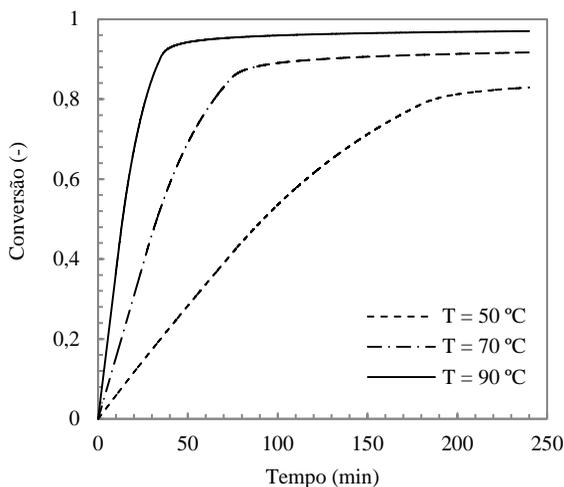
4.1.2 Efeito da temperatura

A temperatura é um parâmetro importante nos processos de polimerização em miniemulsão, pois a sua variação ocasiona mudanças nas propriedades físico-químicas do sistema, tais como: alteração da tensão interfacial, viscosidade das fases líquidas e solubilidade relativa dos componentes, que influenciam o tamanho médio e a distribuição do tamanho das gotas.

Além dos efeitos da temperatura nas propriedades físico-químicas do sistema, é preciso considerar os efeitos desta sobre a taxa de polimerização e o grau de polimerização, em termos das contribuições provenientes dos coeficientes cinéticos individuais (decomposição do iniciador, propagação, terminação e efeitos difusivos) que constituem a expressão da cinética global do processo, uma vez que estes coeficientes seguem a teoria de Arrhenius.

A seguir, a Figura 4.4 ilustra o efeito da variação da temperatura de reação, da formulação MiniSt-Mt, na polimerização em miniemulsão de estireno. Dado que nas simulações foi fixado o tamanho médio das gotas, o efeito evidenciado na figura é então consequência da influência da temperatura nas constantes cinéticas.

Figura 4.4 - Efeito da temperatura na evolução da conversão durante as reações de polimerização de estireno em miniemulsão com $d_g = 116,8$ nm.



Nota-se, como esperado, que para a temperatura de 90 °C a reação decorreu mais rapidamente, atingindo uma conversão de 70 % aos 21 min de reação, enquanto que a 70 °C isso ocorreu aos 51 min e somente aos 146 min de reação para a temperatura de 50 °C. Assim, um aumento na temperatura de reação acelera o processo de polimerização.

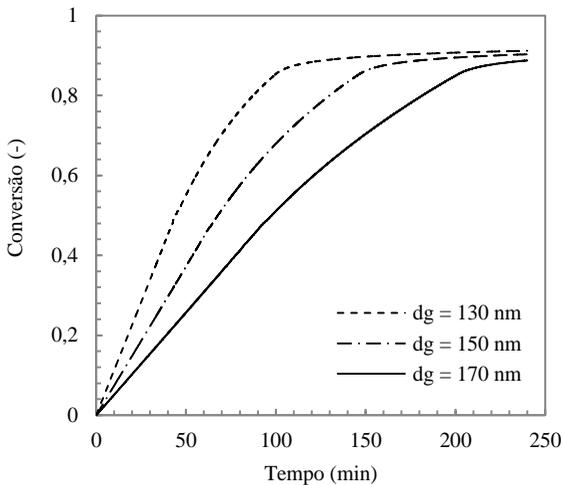
O comportamento das curvas ao final da reação indica que as conversões finais das reações dependem da temperatura na qual foram conduzidas. Aproximando o final da reação ao tempo de 240 min, obteve-se como conversões finais 82,9 %, 91,7 % e 97,0 % quando conduzidas em temperaturas de 50 °C, 70 °C e 90 °C respectivamente. De acordo com a Equação (3.85) o efeito vítreo se acentua à medida que a diferença entre a temperatura de reação e a temperatura de transição vítrea aumenta. Considerando que a temperatura de transição vítrea do poliestireno ($T_{g,PS}$) é próxima de 100 °C dos três casos estudados o que apresenta maior diferença entre as temperaturas, e por tanto um efeito vítreo mais acentuado, é a reação conduzida a 50 °C. O efeito vítreo diminui a taxa de propagação, reduzindo o valor da conversão final atingida. Portanto, quanto mais acentuado for o efeito vítreo menor a conversão final obtida.

4.1.3 Efeito do tamanho médio inicial das gotas

Tang *et al.* (1992) observaram que polimerizações de miniemulsões de estireno criadas pelo microfluidizador eram mais rápidas do que polimerizações de miniemulsões formadas pelo omni-mixer. Tang *et al.* (1991) atribuíram este comportamento principalmente à diferença de tamanho das gotas antes da polimerização. Sendo que, as gotas formadas pelo microfluidizador foram menores do que as formadas pelo omni-mixer. Assim, pode-se pensar que a cinética de polimerização é influenciada pelo tamanho das gotas.

Com o intuito de verificar e estudar o comportamento observado por Tang *et al.* (1992), são apresentados, a seguir, os efeitos da variação do tamanho médio inicial das gotas na evolução da conversão, no número médio de radicais por partícula e no tempo de nucleação das gotas ao longo da polimerização para o sistema MiniSt-Mt. Começando pelo efeito na velocidade de polimerização, obteve-se a Figura 4.5.

Figura 4.5 - Efeito do diâmetro médio inicial das gotas na evolução da conversão durante as reações de polimerização de estireno em miniemulsão.



A Figura 4.5 ilustra o efeito pronunciado do diâmetro das gotas/partículas (d_g/d_p) na velocidade de reação (R_p). Com a redução deste diâmetro de 170 nm para 130 nm o tempo necessário para atingir 80 % de conversão é reduzido de 182 min para 87 min.

Para uma mesma relação fase dispersa/fase contínua, N_p é

inversamente proporcional ao cubo do diâmetro da gota (d_g^3) logo, pequenas reduções em d_g resultam em um aumento mais acentuado de N_p .

Segundo Odian (2004), para um sistema formado por partículas uniformes, a equação da taxa de reação da polimerização pode ser derivada a partir da taxa de propagação em uma única partícula polimérica contendo ao menos um radical. Assim, a velocidade de uma reação de polimerização em miniemulsão é diretamente proporcional ao produto entre o número de partículas (N_p) e o número médio de radicais por partícula (\bar{n}) e é descrita pela Equação (4.1).

$$R_p = \frac{k_p \cdot [M]^{III} \cdot N_p \cdot \bar{n}}{N_A} \quad (4.1)$$

As Figuras 4.6 e 4.7, a seguir, elucidam o efeito do tamanho médio inicial das gotas/partículas no número médio de radicais por partícula (\bar{n}).

Figura 4.6 - Evolução no tempo do número médio de radicais por partícula para diferentes diâmetros médios iniciais de gotas durante as reações de polimerização de estireno em miniemulsão.

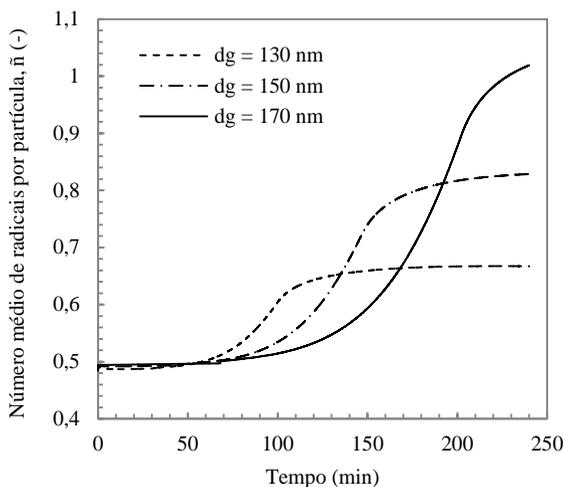
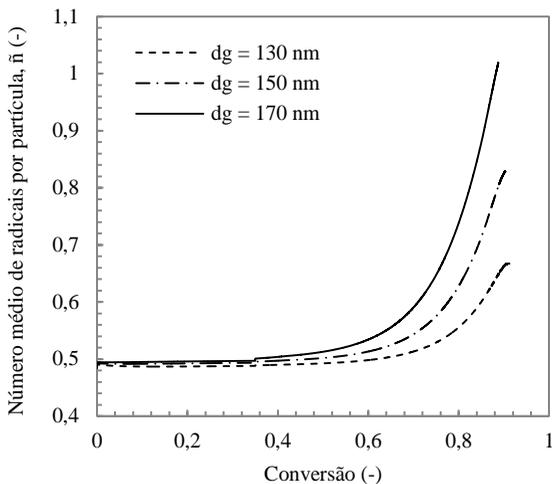


Figura 4.7 - Evolução na conversão do número médio de radicais por partícula para diferentes diâmetros médios iniciais de gotas durante as reações de polimerização de estireno em miniemulsão.



Em relação ao número médio de radicais por partícula (\bar{n}), nas reações que utilizam iniciadores hidrossolúveis, como é o caso das reações em estudo, os radicais são formados na fase aquosa, e \bar{n} depende da terminação bimolecular dos radicais nas partículas e das velocidades de entrada e de saída dos radicais nas partículas, que por sua vez são função da área superficial total destas. Para a faixa de diâmetros avaliada na Figura 4.6 a polimerização de estireno em miniemulsão com iniciador hidrossolúvel se comporta aproximadamente como o Caso 2 da teoria de polimerização em emulsão de Smith e Ewart (1948), o qual admite a terminação instantânea do radical existente na partícula com a entrada de um segundo radical. Neste caso, cada partícula contém zero ou um radical e dessa forma, o \bar{n} assume o valor de 0,5, como observado nas Figuras 4.6 e 4.7 para conversões até 35 a 60 %. Desta forma, até conversões entre 35 e 60 % a redução de d_g de 170 para 130 nm provoca um aumento em N_p que somado à ausência de efeito do \bar{n} , leva a um aumento na velocidade de polimerização. Após 35 a 60 % de conversão o número médio de radicais por partícula começa a aumentar devido ao efeito gel, no qual, por causa do aumento da viscosidade no interior das partículas, ocorre a diminuição da taxa de terminação dos radicais provocando assim o aumento acentuado na concentração destes (SCHORK *et al.*, 2005).

Na Figura 4.7 observa-se que o efeito gel se acentua com o aumento do tamanho das partículas. Além disso, o seu aparecimento depende do tamanho destas (BECHTHOLD e LANDFESTER, 2000; ANTONIETTI e LANDFESTER, 2002), sendo que, para as gotas de 170 nm de diâmetro inicia aos 35 % de conversão, para as gotas de 150 nm aos 50 % e para as gotas de 130 nm somente aos 60 % de conversão.

A Tabela 4.2, a seguir, apresenta o efeito do tamanho médio inicial das gotas no tempo de nucleação destas e o valor da conversão após 240 min de reação para a formulação MiniSt-Mt.

Tabela 4.2 - Tempo necessário para a nucleação das gotas e conversão para diferentes tamanhos médios de gota.

dg(nm)	t_{nuc.g.}(s)	t_{nuc.g.}^{*2}(s)	Conversão^{*3}(%)	Conversão^{*2,3}(%)
60	36	-	94,1	-
90	30	-	92,8	-
120	20	-	91,6	-
150	19	-	90,3	-
180	14	-	86,7	-
240	10	-	45,3	-
300 ^{*1}	6	-	23,2	-
360	38	3	93,6	13,6
400	258	2	95,6	10,0
500	789	2	96,2	5,39

*¹ Tamanho de gota a partir do qual começa a ocorrer nucleação micelar para o caso em estudo nas condições descritas.

*² Condição de ausência de micelas garantida pela diminuição, pela metade, da massa de emulsificante.

*³ Valor aos 240 min de reação.

Na análise dos dados da Tabela 4.2 são observados dois comportamentos opostos que tem como diâmetro limite 300 nm. Para gotas de tamanho maior que 300 nm, o aumento do diâmetro da gota aumenta o tempo para a nucleação das gotas e a conversão. Isto se deve ao fato de que para a formulação avaliada a partir do diâmetro inicial das gotas igual a 300 nm há a presença de micelas no sistema que competem com as gotas pelos radicais formados na fase aquosa, assim a nucleação das gotas torna-se mais lenta. Quanto maior o tamanho das gotas, maior a quantidade de emulsificante livre para a formação de micelas, e quanto maior o número de micelas maior a taxa de nucleação destas. Para gotas de tamanho menor que 300 nm, o tempo para a

nucleação das gotas e a conversão diminuem com o aumento do diâmetro da gota. Isto ocorre porque o número de gotas (N_g) é inversamente proporcional a d_g^3 e a taxa de nucleação é inversamente proporcional a d_g^2 , como descrito pelas Equações (3.63) e (3.74). Logo, na ausência de micelas, o tempo de nucleação das gotas ($t_{nuc,g}$) é inversamente proporcional a d_g . Quando a quantidade de emulsificante é reduzida pela metade não há a formação de micelas e o tempo de nucleação e conversão mantém a tendência decrescente para toda a faixa de diâmetros de gotas avaliada na Tabela 4.2.

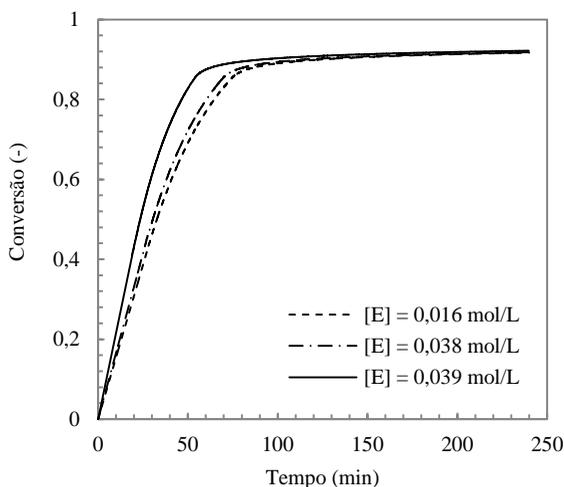
4.1.4 Efeito da quantidade de emulsificante

Com a finalidade de observar o efeito da concentração de emulsificante na reação de polimerização em miniemulsão foi analisada a evolução da conversão e o número de partículas em diferentes condições de reação nas quais foi variada a concentração de emulsificante utilizada, mantendo o restante da formulação da reação MiniSt-Mt e o diâmetro médio das gotas inalterado.

A evolução da conversão durante a reação para as diferentes concentrações de emulsificante simuladas pode ser observada na Figura 4.8. Da análise do gráfico pode-se concluir que a utilização de uma quantidade maior de emulsificante torna a reação mais rápida, uma vez que, com o aumento da concentração de 0,016 mol/L para 0,039 mol/L o tempo necessário para atingir 80 % de conversão é reduzido de 65 min para 47 min. Isto se deve ao fato de que, para concentrações iguais ou maiores a 0,038 mol/L há ocorrência de micelas no sistema. Quanto maior a concentração de emulsificante livre na fase aquosa, maior a formação de micelas, e quanto maior o número de micelas maior a taxa de nucleação destas e portanto, maior a velocidade de reação. Vale lembrar que o emulsificante pode estar presente na fase aquosa, livre ou sob a forma de micelas, ou pode se encontrar adsorvido na superfície das gotas e partículas. Para que aconteça a formação de micelas a concentração de emulsificante livre na fase aquosa deve ser superior à concentração micelar crítica. Porém, é possível trabalhar com concentrações de emulsificante no meio reacional maiores à concentração micelar crítica sem que ocorra a formação de micelas, isto devido à elevada área superficial das gotas e partículas que adsorve parte do emulsificante, restando pouco emulsificante livre na fase aquosa para a formação de micelas. As simulações realizadas mostraram que, nas condições experimentais avaliadas e trabalhando-se com uma

concentração micelar crítica de 0,003 mol/L, a formação de micelas ocorre com concentrações de emulsificante no meio reacional iguais ou superiores a 0,038 mol/L.

Figura 4.8 - Efeito da concentração de emulsificante na evolução da conversão durante as reações de polimerização de estireno em miniemulsão com $d_g = 116,8$ nm.



Segundo Fontenot e Schork (1993b), o tamanho da gota, nas miniemulsões monoméricas, é determinado pela massa específica do monômero, massa específica da fase aquosa, solubilidade do monômero, quantidade e tipo de emulsificante e quantidade de coestabilizador, sendo inicialmente uma função da quantidade de energia aplicada na dispersão. Assim, para uma mesma quantidade de fase orgânica, uma maior quantidade de emulsificante produz uma população mais numerosa e de gotas menores, e a velocidade da reação torna-se mais rápida como mostrado no item 4.1.3.

O programa implementado utiliza o diâmetro médio da gota obtido experimentalmente e não o coloca como sendo uma função da quantidade de emulsificante, do tempo e tipo de homogeneização utilizado. Portanto, os efeitos observados na variação da quantidade de emulsificante não dependem do tamanho inicial das gotas, uma vez que a reação de polimerização só inicia após a estabilização do sistema.

Assim, na faixa de concentração abaixo de 0,038 mol/L (concentração de emulsificante no meio reacional a partir da qual

começa a formação de micelas no sistema) não há efeito da quantidade de emulsificante na velocidade de reação e as velocidades observadas nesta faixa são iguais aquela descrita pela curva correspondente à concentração de emulsificante de 0,016 mol/L. O efeito observado na Figura 4.8, aumento da velocidade de reação com o aumento da concentração de emulsificante é consequência unicamente da formação e nucleação das micelas.

O número total de partículas obtidas na reação de polimerização em miniemulsão é a soma da contribuição das partículas formadas pelos três mecanismos de nucleação considerados no modelo, nucleação das gotas, homogênea e micelar. A Tabela 4.3 apresenta o número de partículas formadas por cada um dos mecanismos de nucleação e o número total de partículas, para as concentrações de emulsificante em estudo.

Tabela 4.3 - Número de partículas obtidas para as diferentes concentrações de emulsificante simuladas com $d_g = 116,8$ nm.

	[E]=0,016mol/L	[E]=0,038mol/L	[E]=0,039mol/L
$Np_{Nuc.Gotas}$	$1,7533.10^{16}$	$1,7533.10^{16}$	$1,7533.10^{16}$
$Np_{Nuc.Homo.}$	$7,8108.10^{11}$	$6,6057.10^{11}$	$3,5440.10^{11}$
$Np_{Nuc.Micelar}$	--	$1,3531.10^{15}$	$7,3783.10^{15}$
Np_{Total}	$1,7534.10^{16}$	$1,8887.10^{16}$	$2,4912.10^{16}$

O número de partículas provenientes da nucleação das gotas mantém-se inalterado com a variação da quantidade de emulsificante. Isto se deve à forma de implementação do raio da gota feita no modelo, no qual o seu valor foi fixado e não depende da quantidade de emulsificante utilizado, e porque foi verificada a completa nucleação das gotas nos três casos simulados.

O número de partículas obtidas pela nucleação homogênea diminui com o aumento da quantidade de emulsificante, pois o aumento de emulsificante aumenta o número de micelas, logo aumenta a área disponível para a entrada dos radicais formados na fase aquosa e, conseqüentemente, um número menor destes radicais chega a atingir o tamanho crítico na fase aquosa para precipitar formando partículas via nucleação homogênea. Na presença de gotas com diâmetro médio de 116,8 nm o número de partículas formadas por nucleação homogênea é quase desprezível comparado com o número de partículas formadas por nucleação das gotas.

Por último, o número de partículas produzidas por nucleação micelar torna-se maior com o aumento da concentração de emulsificante na fase aquosa, devido à maior formação de micelas disponíveis para a nucleação.

Nos casos em estudo, o número de partículas obtidas pela nucleação das gotas é independente da quantidade de emulsificante, pelo fato de fixar o diâmetro inicial das gotas, e o número de partículas produzidas por nucleação homogênea é desprezível quando comparado ao número total de partículas. Portanto, o efeito da quantidade de emulsificante no número de partículas assume o comportamento das partículas obtidas por nucleação micelar, sendo que, um aumento na quantidade de emulsificante aumenta o número de partículas.

4.1.5 Efeito da quantidade de iniciador

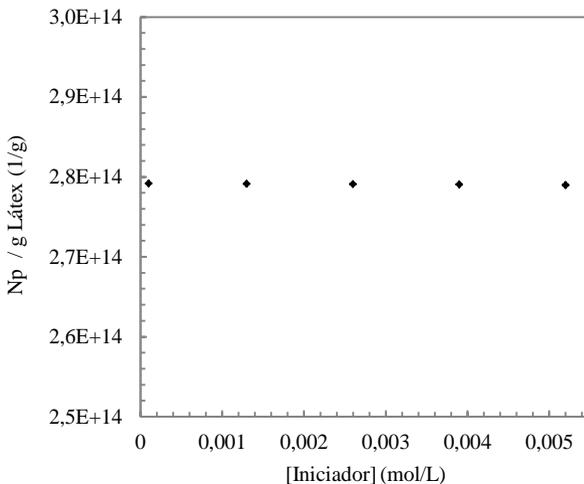
Com o intuito de se estudar o efeito da concentração de iniciador na reação de polimerização em miniemulsão de estireno foi analisado o número de partículas e a evolução da conversão e do número médio de radicais por partícula no sistema MiniSt-Mt, em diferentes condições operacionais nas quais foi variada a concentração de iniciador utilizada, mantendo-se inalterado o restante da formulação e o diâmetro médio das gotas.

A Figura 4.9, a seguir, obtida por meio de diferentes simulações coincide com o efeito descrito por Antonietti e Landfester (2002) para o sistema estireno/hexadecano, no qual a quantidade de iniciador não tem efeito sobre o número de partículas. Isto significa que a nucleação das gotas é o mecanismo predominante em toda a faixa de concentração de iniciador estudada. Caso não fosse assim, um aumento na concentração do iniciador poderia resultar em uma maior probabilidade de nucleação homogênea e assim, no aumento do número de partículas, principalmente em sistemas que empregam monômeros mais solúveis em água. Lembrando que no sistema em estudo (MiniSt-Mt) não há formação de micelas e, por conseguinte, não há nucleação micelar.

Esta independência do número final de partículas em relação à quantidade de iniciador empregada também sugere a completa nucleação das gotas em toda a faixa de concentração estudada, caso contrário, um aumento na quantidade de iniciador levaria a um aumento no número de gotas nucleadas e consequentemente a um aumento no número de partículas obtidas. A completa nucleação das gotas foi confirmada uma vez que, o número de partículas obtidas pela nucleação

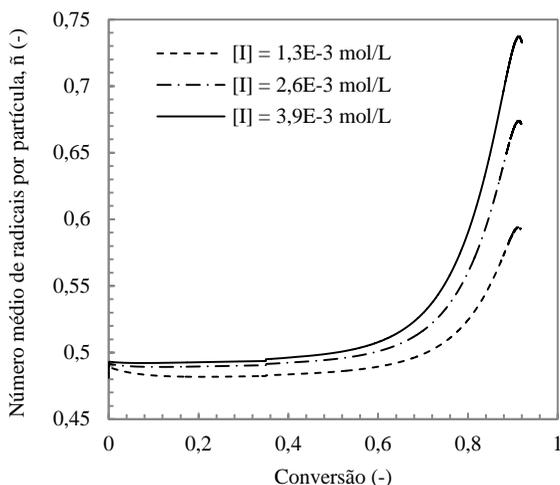
das gotas em todas as simulações coincide com o número inicial de gotas presentes na miniemulsão.

Figura 4.9 - Efeito da concentração de iniciador no número de partículas de reações de polimerização de estireno em miniemulsão com $d_g = 116,8$ nm.



No item 4.1.3 foi mencionado que o comportamento da reação em estudo se aproxima do comportamento descrito no Caso 2 da teoria de polimerização em emulsão de Smith e Ewart (1948) o qual admite a terminação instantânea do radical com a entrada de um segundo radical. Portanto, é de se esperar que, um aumento na quantidade de iniciador provoque um aumento na frequência de terminação, ou seja, haveria mais terminações por unidade de tempo, sem alterar o número médio de radicais por partícula que continuaria sendo próximo a 0,5 até o início dos efeitos difusivos quando o número médio de radicais por partícula começa a aumentar, como ilustra a Figura 4.10.

Figura 4.10 - Efeito da concentração de iniciador no número médio de radicais por partícula durante as reações de polimerização de estireno em miniemulsão com $d_g = 116,8$ nm.



Analisando os valores da Figura 4.10 é possível confirmar que os números médios de radicais por partícula até o início dos efeitos difusivos são muito próximos do valor 0,5, uma vez que, para a menor concentração de iniciador simulada, $1,3 \cdot 10^{-3}$ mol/L, o número médio de radicais por partícula se aproxima de 0,482, sendo que para a concentração de iniciador de $2,6 \cdot 10^{-3}$ mol/L, o \bar{n} assume um valor próximo a 0,489, enquanto que, assume um valor próximo de 0,493 quando a concentração simulada é de $3,9 \cdot 10^{-3}$ mol/L. Assim, à medida que a concentração de iniciador aumenta, o \bar{n} também aumenta, mas se mantém muito próximo do Caso 2 da teoria de polimerização de Smith e Ewart (1948) como esperado. Portanto, durante este intervalo o \bar{n} é praticamente independente da quantidade de iniciador, e o aumento da concentração de iniciador pode não resultar numa aceleração do processo de polimerização durante este intervalo. No final da reação se observa o efeito acentuado da concentração de iniciador no número médio de radicais por partícula, com o aumento da concentração de $1,3 \cdot 10^{-3}$ mol/L para $3,9 \cdot 10^{-3}$ mol/L o \bar{n} aumenta de 0,594 para 0,737. Assim, e como contemplado por Antonietti e Landfester (2002), o aparecimento do efeito gel depende da quantidade de iniciador. Quanto maior a concentração de iniciador mais cedo aparece o pico do efeito gel e mais pronunciado este é. De acordo com os autores esta observação

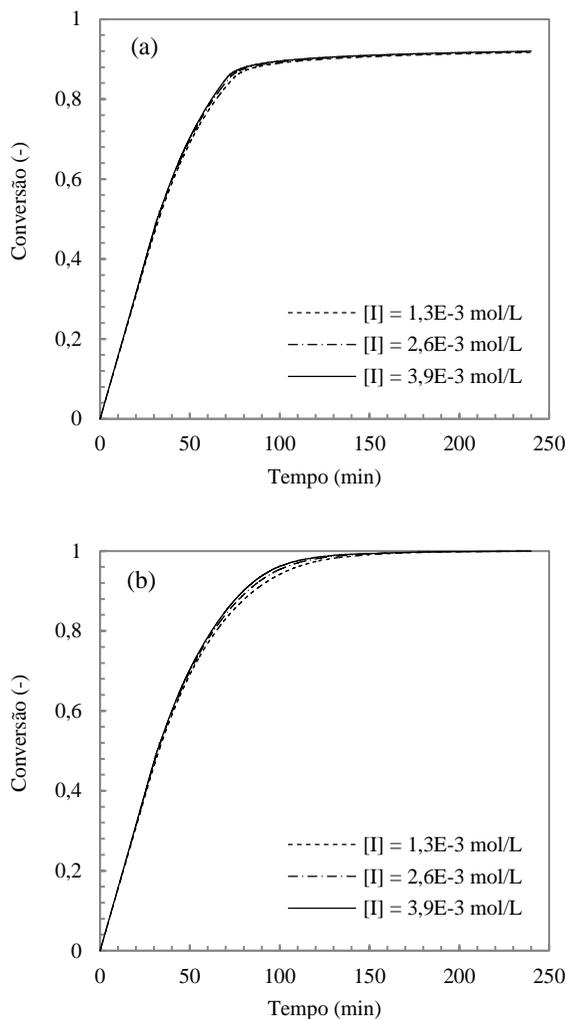
corresponde à presença de um maior fluxo de radicais através da interface.

Após avaliar o comportamento do número de partículas e do número médio de radicais por partícula é possível prever o comportamento da velocidade da reação de polimerização. Como mostrado anteriormente, o número de partículas é independente da quantidade de iniciador e o número médio de radicais por partícula até o início dos efeitos difusivos também se comporta quase que independentemente, para logo aumentar com o aumento da quantidade de iniciador. Portanto, é esperado que no início da reação, até o começo dos efeitos difusivos, a velocidade da mesma seja aproximadamente independente da quantidade de iniciador e que logo aumente com o aumento da quantidade deste.

Diferentemente do esperado, a Figura 4.11a apresenta um comportamento em que a velocidade da reação independe da quantidade de iniciador empregada não só até o começo dos efeitos difusivos mas durante eles também.

Suspeitando que o efeito vítreo poderia estar compensando o aumento de velocidade esperado durante o efeito gel como consequência do aumento no número médio de radicais por partícula, foi realizada uma simulação, cujo comportamento é apresentado na Figura 4.11b, na qual foi desconsiderado o efeito vítreo. Desta forma, é possível verificar que na ausência do efeito vítreo a velocidade da reação mantém-se independente da quantidade de iniciador até o início do efeito gel. Durante o efeito gel, quanto maior a quantidade de iniciador maior o número médio de radicais por partícula e portanto ligeiramente maior a velocidade de reação. Cabe ressaltar que, na ausência do efeito vítreo as conversões finais atingidas são maiores quando comparadas ao modelo que considera o efeito, uma vez que o efeito vítreo diminui a taxa de propagação, reduzindo o valor da conversão final atingida.

Figura 4.11 - Efeito da concentração de iniciador na evolução da conversão ($d_g = 116,8 \text{ nm}$) com (a) e sem (b) o efeito vítreo.



4.1.6 Efeito da quantidade de fase orgânica

Outra variável operacional que afeta a velocidade de reação das polimerizações em miniemulsão é a quantidade de fase orgânica

empregada, sendo considerada como fase orgânica o monômero e o coestabilizador.

Na Tabela 4.4 são apresentados o número inicial de gotas presentes na miniemulsão e o número de partículas obtidas pelos diferentes mecanismos de nucleação, para três casos simulados nos quais foi variada a quantidade de fase orgânica de maneira proporcional entre monômero e coestabilizador, o restante da formulação permanece inalterado e corresponde ao sistema MiniSt-Mt.

Tabela 4.4 - Número inicial de gotas e de partículas obtidas pelos mecanismos de nucleação considerados no modelo para as diferentes quantidades de fase orgânica com $d_g = 116,8$ nm.

Massa Fase Orgânica (g)	4,1780	12,534	37,602
N_g	$5,8444.10^{15}$	$1,7533.10^{16}$	$5,2599.10^{16}$
$N_{pNuc.Gotas}$	$5,8444.10^{15}$	$1,7533.10^{16}$	$5,2599.10^{16}$
$N_{pNuc.Homo.}$	$1,8981.10^{11}$	$7,8108.10^{11}$	$9,0156.10^{10}$
$N_{pNuc.Micelar}$	$2,4316.10^{16}$	--	--
N_{pTotal}	$3,0160.10^{16}$	$1,7534.10^{16}$	$5,2599.10^{16}$
$Np/g_{FaseOrgânica}$	$7,2188.10^{15}$	$1,3989.10^{15}$	$1,3988.10^{15}$

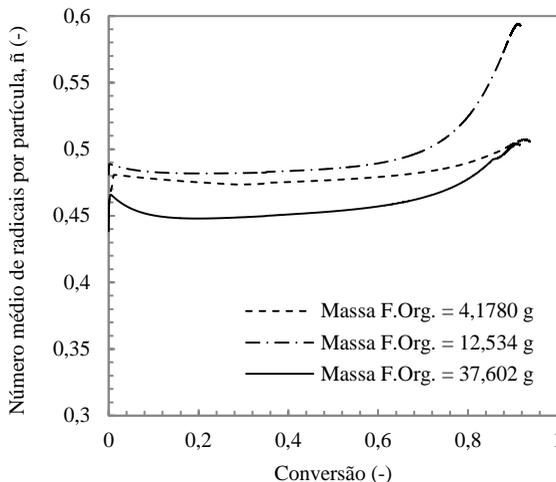
De forma evidente, o número de gotas aumenta com o aumento da quantidade de fase orgânica, e o número de partículas provenientes da nucleação das gotas, em todos os casos, foi igual ao número de gotas inicial. Portanto, a quantidade de iniciador foi suficiente para permitir a completa nucleação das gotas.

Quando a massa de fase orgânica foi reduzida para 4,1780 g a quantidade de emulsificante livre na fase aquosa foi suficiente para a formação de micelas, dando lugar à nucleação micelar e consequentemente ao aumento desproporcional do número de partículas total. Quando a nucleação das gotas é predominante e completa e não há nucleação micelar, como são os casos de 12,534 g e 37,602 g de fase orgânica, o número de partículas por grama de fase orgânica se mantém constante e a velocidade da reação passa a depender do número médio de radicais por partícula.

A Figura 4.12, a seguir, elucida o efeito da quantidade de fase orgânica no número médio de radicais por partícula, mostrando que para uma mesma quantidade de iniciador, o \bar{n} depende do número total de partículas presentes no sistema. Portanto, a reação com maior número de partículas terá o menor número de radicais por partícula. Assim, a reação com 37,602 g de fase orgânica atingiu um número médio de

radicais por partícula de 0,504, enquanto que a reação com 12,534 g de fase orgânica alcançou um \bar{n} de 0,594.

Figura 4.12 - Efeito da quantidade de fase orgânica no número médio de radicais por partícula durante as reações de polimerização de estireno em miniemulsão com $d_g = 116,8$ nm.



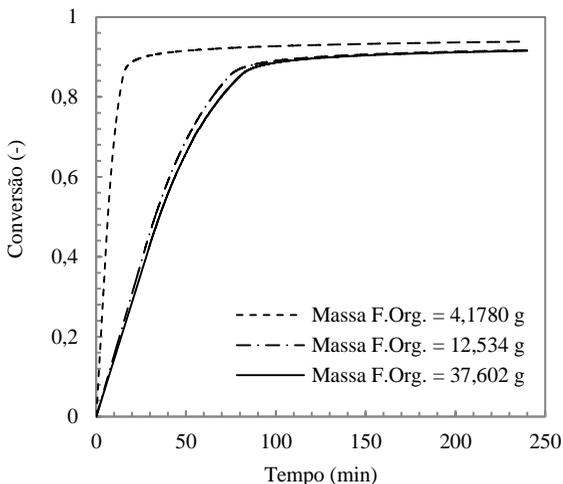
A velocidade de uma reação de polimerização em miniemulsão é diretamente proporcional ao produto entre o número de partículas por grama de fase orgânica e o número médio de radicais por partícula (\bar{n}).

Como as reações com 12,534 g e 37,602 g de fase orgânica possuem o mesmo número de partículas por grama de fase orgânica, o critério para a avaliação da velocidade é o número médio de radicais por partícula, e, portanto, a reação com 12,534 g e maior \bar{n} , é a mais rápida das duas. Para prever a velocidade da reação na qual há a presença de micelas, 4,1780 g de fase orgânica, é preciso avaliar os dois critérios. O número de partículas por grama de fase orgânica é muito maior que nas outras duas reações e o \bar{n} assumiu um valor intermediário de 0,506. Como a diferença entre o número de partículas é aproximadamente cinco vezes enquanto que a diferença entre os \bar{n} é bem menor, o efeito que predomina é o do número de partículas, tornando a reação com 4,1780 g de fase orgânica a mais rápida das três.

A seguir, a Figura 4.13 corrobora os efeitos anteriormente descritos para a influência da quantidade de fase orgânica na velocidade de reação. O menor tempo para atingir os 80 % de conversão é de

13 min para a reação com 4,1780 g de fase orgânica, sendo assim a reação mais rápida, seguida pela reação com 12,534 g e um tempo de 65 min, e por último e mais lenta a reação contendo 37,602 g de fase orgânica que demorou 70 min para atingir a conversão avaliada.

Figura 4.13 - Efeito da quantidade de fase orgânica na evolução da conversão durante as reações de polimerização de estireno em miniemulsão com $d_g = 116,8$ nm.



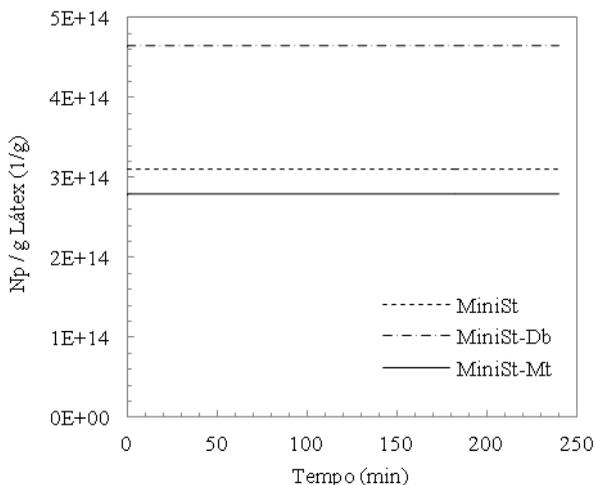
4.1.7 Efeitos das variáveis do processo nas reações em estudo

Uma vez que foi analisada a influência de cada uma das variáveis operacionais no processo, é possível avaliar a combinação dos efeitos destas nas reações em estudo. Assim, serão analisadas as predições do modelo para o número de partículas, para o número médio de radicais por partícula e para a velocidade de polimerização das três reações utilizadas para a validação do mesmo.

Cabe resaltar que, nas condições de operação, não houve formação de micelas e, por conseguinte, nucleação micelar, e que a nucleação das gotas foi completa, uma vez corroborado que o número de partículas formadas a partir da nucleação das gotas é igual ao número de gotas presentes na miniemulsão, nas três reações. Portanto, os mecanismos de nucleação presentes nas reações são a nucleação das gotas e a nucleação homogênea.

A Figura 4.14, a seguir, apresenta o número de partículas obtidas por grama de látex em função do tempo para as reações estudadas.

Figura 4.14 - Evolução do número de partículas nas reações de polimerização.



Como apresentado nos itens anteriores, são vários os fatores que podem influenciar o número de partículas. A seguir, cada um destes será analisado e seus efeitos serão somados a fim de elucidar o comportamento final apresentado.

Como não há formação de micelas, para os casos em estudo, e o programa implementado utiliza o diâmetro médio das gotas obtido experimentalmente, não o colocando como função da quantidade de emulsificante, o número de partículas não é influenciado pela quantidade de emulsificante.

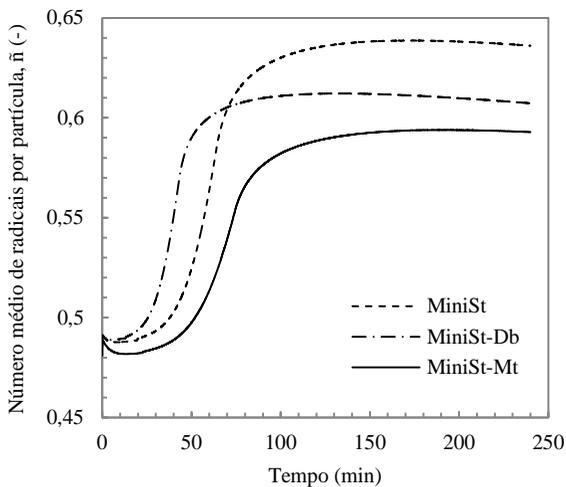
A diferença mais notória entre as três formulações é a quantidade de iniciador, sendo que foram utilizadas 0,035 g, 0,067g e 0,018 g de persulfato de potássio nas reações, MiniSt, MiniSt-Db e MiniSt-Mt, respectivamente. No item 4.1.5, foi mostrado que o número de partículas na polimerização em miniemulsão de estireno em estudo é independente da quantidade de iniciador, portanto a variação na quantidade de iniciador não alteraria o número final de partículas obtidas e o efeito no número de partículas não é explicado pela quantidade de iniciador.

Como a nucleação das gotas é completa, um fator importante para a obtenção do número de partículas é o número de gotas presentes na

miniemulsão. Por sua vez, o número de gotas obtidas, nas condições do modelo, é inversamente proporcional ao cubo do tamanho da gota (d_g^3) e diretamente proporcional à massa de fase orgânica. Portanto, a reação MiniSt-Db com um diâmetro médio inicial de gotas de 98,00 nm produz mais gotas, que logo serão completamente nucleadas e transformadas em partículas, que MiniSt com um d_g de 111,8 nm e que MiniSt-Mt com 116,8 nm de d_g . Analisando a quantidade de fase orgânica, a formulação que tem maior massa é a MiniSt-Mt com 12,534 g seguida pela MiniSt-Db com 12,309 g e pela MiniSt com 12,269 g. Como a diferença entre o tamanho das gotas foi mais acentuada, o maior número de partículas por grama de látex foi da reação MiniSt-Db com $4,6459 \cdot 10^{14}$ partículas, seguido por MiniSt com $3,1074 \cdot 10^{14}$ e finalizando com MiniSt-Mt com $2,7913 \cdot 10^{14}$ partículas por grama de látex.

A Figura 4.15 ilustra o comportamento do número médio de radicais por partícula no decorrer das reações.

Figura 4.15 - Evolução no tempo do número médio de radicais por partícula durante as reações de polimerização de estireno em miniemulsão.



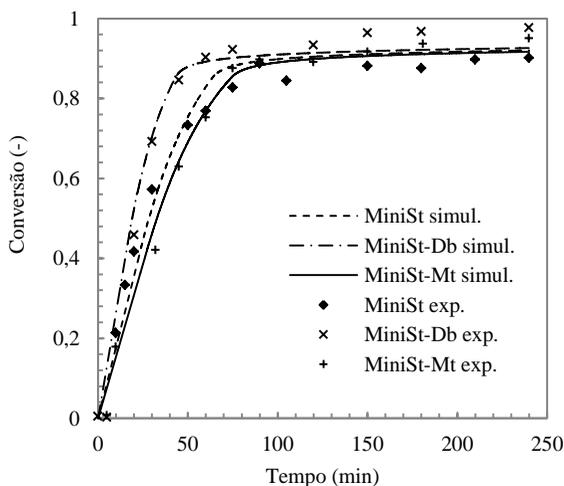
A priori, seria de esperar que o número médio de radicais por partícula, no final da reação, correspondesse à quantidade de iniciador utilizada, e portanto, a reação com maior concentração de iniciador apresentasse maior \bar{n} . Isto não está acontecendo na Figura 4.15 onde a reação MiniSt com uma massa de iniciador de 0,035 g atinge um \bar{n} de

0,636 enquanto que MiniSt-Db com 0,067 g de iniciador chega só aos 0,607 radicais por partícula.

Como nas reações em estudo além da quantidade de iniciador, o tamanho inicial das gotas e a quantidade de fase orgânica, e consequentemente o número inicial destas, também foram variados, somente o efeito do iniciador não é suficiente para explicar o comportamento da Figura 4.15. Mas ao considerar o número inicial de gotas presentes no sistema, $1,9568 \cdot 10^{16}$ em MiniSt, $2,9154 \cdot 10^{16}$ em MiniSt-Db e $1,7533 \cdot 10^{16}$ em MiniSt-Mt, é possível explicar o porquê do comportamento, e como MiniSt por ter formado menos gotas que MiniSt-Db, apresentou com uma menor quantidade de iniciador um maior número médio de radicais por partícula.

A Figura 4.16 ilustra o efeito pronunciado nas velocidades de reação, sendo o tempo necessário para atingir 80 % de conversão de 65 min para a reação MiniSt-Mt reduzido para 56 min na reação MiniSt e novamente diminuído para 38 min na reação MiniSt-Db. Portanto, dos efeitos estudados o efeito que prevaleceu e que explica este comportamento é o valor do número de partículas, sendo que a reação com maior número de partículas foi a mais rápida, MiniSt-Db. De forma análoga a que se comportou de forma mais lenta com um menor número de partículas foi MiniSt-Mt.

Figura 4.16 - Evolução da conversão das reações de polimerização em estudo.



4.2 MODELO MATEMÁTICO COM DUAS POPULAÇÕES DE GOTAS COM TAMANHOS DIFERENTES

A validação do modelo matemático com duas populações de gotas com tamanhos diferentes requer dados experimentais da distribuição do tamanho das gotas ou partículas. Portanto, como os artigos com as reações utilizadas para a validação do modelo matemático com uma população de gotas/partículas não disponibilizaram esta informação, foi necessário procurar na literatura novos dados experimentais. A Tabela 4.5 apresenta a formulação, o diâmetro médio das gotas iniciais de monômero e a composição das populações dos novos sistemas em estudo.

Tabela 4.5 - Formulação, tamanho médio das gotas e composição das populações dos sistemas em estudo.

Reação	St-CA*¹	St-HDa*²	St-HDb*²
Formulação			
Fase Contínua		Massa(g)	
Água	17,69 mL	1207,7	1207,7
Lauril sulfato de sódio	10 mM* ³	3,440	3,440
Persulfato de potássio	1,33mM* ³	0,213	0,213
Fase Dispersa		Massa(g)	
Estireno	5,66 mL	303,5	300,5
Poliestireno	-	-	3,04
Hexadecano	-	12,71	12,71
Álcool Cetílico	30 mM* ³	-	-
Tamanho das gotas		nm	
Diâmetro médio <i>small</i>	77,21	82,5	83,75
Diâmetro médio <i>big</i>	114,49	187,5	201,25
Composição das populações		%	
Em número de gotas			
População <i>small</i>	13	99	99
População <i>big</i>	87	1	1
Em massa			
População <i>small</i>	4,38	91,0	87,7
População <i>big</i>	95,62	9,00	12,3

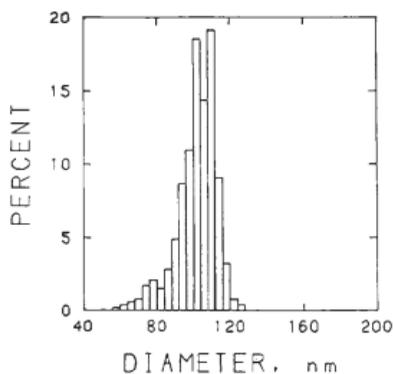
*¹Dados experimentais extraídos dos trabalhos de Choi *et al.*, 1985 e Choi, 1986 (*apud* SOOD e AWASTHI, 2004b).

*²Dados experimentais extraídos do trabalho de Blythe (1998).

*³Em relação à fase aquosa.

A Figura 4.17, a seguir, apresenta a distribuição dos tamanhos das partículas para o sistema denominado St-CA, realizada por Choi *et al.* (1985) a partir de micrografias obtidas usando o microscópio eletrônico de transmissão (TEM).

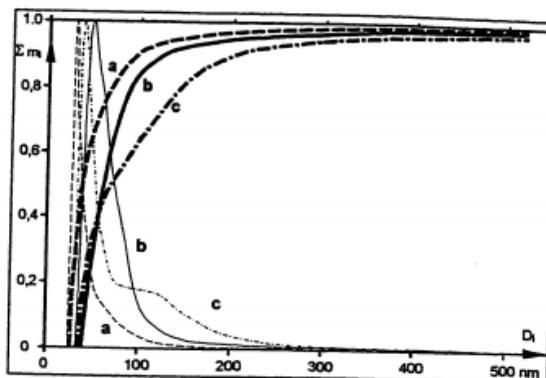
Figura 4.17 - Distribuição do tamanho das partículas do sistema denominado St-CA.



Fonte: Choi *et al.* (1985).

A Figura 4.18 apresenta a distribuição mássica dos tamanhos das gotas, para os sistemas denominados St-HDa e St-HDb, obtidas por Blythe (1998) com auxílio de uma ultracentrífuga analítica.

Figura 4.18 - Distribuição do tamanho das gotas dos sistemas denominados (b) St-HDa e (c) St-HDb.



Fonte: Blythe (1998).

Para a validação deste modelo foi necessário considerar que a entrada dos radicais nas gotas é menos eficiente quando comparada à entrada dos radicais nas micelas e partículas. Para tal finalidade, na constante de entrada dos radicais nas gotas adotou-se como valor do fator de ajuste (f_{kegs}, f_{kegB}) 1.10^{-3} . Assim, e diferentemente do primeiro modelo, o segundo modelo precisou ter a constante de entrada dos radicais nas gotas modificada. Como mostrado anteriormente, no item 4.1.3, a velocidade da reação é fortemente dependente do tamanho das gotas, portanto esta necessidade de ajuste pode ser explicada por meio da análise dos métodos utilizados na determinação dos tamanhos médios de gotas utilizados, já que além das reações de polimerização terem sido conduzidas de forma diferente, e em diferentes quantidades, a principal diferença entre elas se encontra na técnica de obtenção do tamanho médio das populações.

Na validação do primeiro modelo proposto, para os dados experimentais de Colmán (2008) e Moreira (2009), o diâmetro inicial das gotas foi calculado a partir do diâmetro final das partículas computando a diferença de densidades do monômero e do polímero. Foi considerado que o erro da medida do diâmetro médio das partículas poliméricas ao final da reação é menor que o das gotas iniciais de monômero e que o mecanismo predominante de nucleação é a nucleação das gotas. Além disso, o tamanho médio em intensidade das partículas foi determinado por meio do equipamento *Zetasizer Nano S (Malvern Instruments)* que utiliza a técnica de espalhamento dinâmico de luz. Para a correta utilização desta técnica as amostras de látex das reações de estireno foram diluídas em água saturada com estireno em uma proporção de 0,16 ml de látex para 1,8 ml de água saturada, a fim de evitar a difusão do monômero das gotas para o meio.

Por outro lado, os dados experimentais dos tamanhos médios das gotas no trabalho de Blythe (1998), foram obtidos com auxílio da ultracentrífuga analítica. Para aplicar esta técnica o autor precisou supor, na análise dos dados, que a curva de calibração utilizada para as partículas poliméricas pode ser empregada na análise das gotas de monômero. Da mesma forma que a técnica de espalhamento dinâmico de luz, a análise via ultracentrífuga analítica requer a diluição da amostra, e uma parte da miniemulsão foi diluída em cinco partes de uma solução de água e emulsificante para realizar a determinação.

Choi *et al.* (1985) obtiveram a distribuição do tamanho das partículas a partir de micrografias obtidas usando o microscópio eletrônico de transmissão (TEM), contando, pelo menos, 500 partículas

de forma a obter uma distribuição representativa. Para se obter o tamanho inicial das populações de gotas foi considerada a diferença de densidades do monômero e do polímero e aceita a hipótese de que o mecanismo predominante de nucleação é a nucleação das gotas.

Como exposto anteriormente, em todos os casos foi necessário realizar suposições na hora de determinar o tamanho médio das gotas. E nenhum dos métodos empregados é o suficientemente confiável na determinação deste. Portanto, somando esta condição experimental à forte influência do tamanho das gotas na velocidade de reação, é possível explicar a necessidade do ajuste no valor do coeficiente de entrada dos radicais nas gotas.

4.2.1 Validação do modelo

As Figuras 4.19, 4.20 e 4.21 exibem a validação do modelo proposto para a polimerização em miniemulsão do estireno com iniciador hidrossolúvel e duas populações iniciais de gotas de diferente tamanho, mostrando que de uma forma geral o modelo proposto se ajustou adequadamente aos dados experimentais.

Figura 4.19 - Validação do modelo matemático para a reação St-CA:
Evolução da conversão.

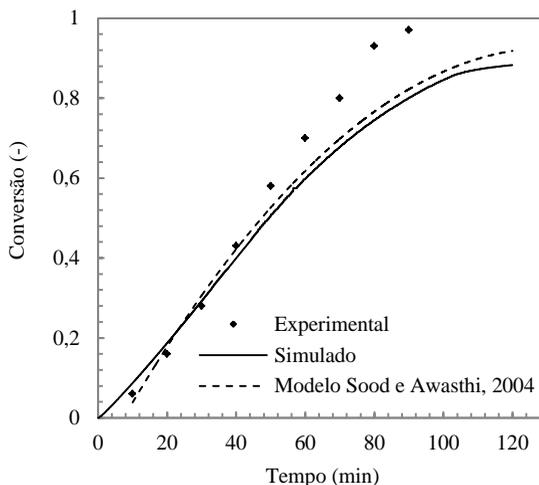


Figura 4.20 - Validação do modelo matemático para a reação St-HDA:
Evolução da conversão.

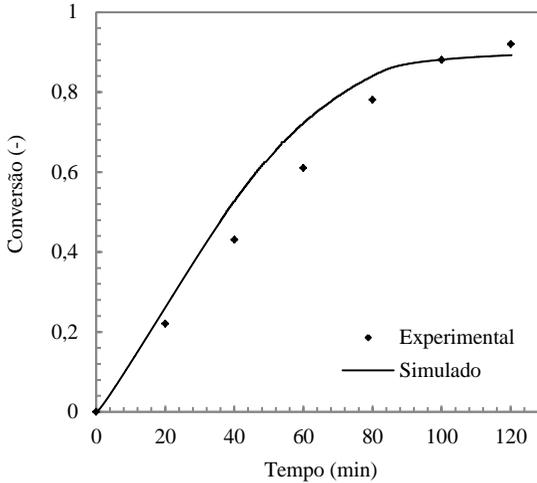
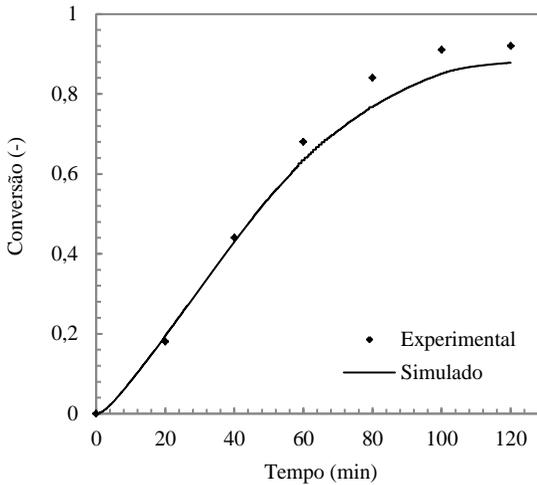


Figura 4.21 - Validação do modelo matemático para a reação St-HDb:
Evolução da conversão.



A Figura 4.19, que ilustra a validação do modelo com duas populações de gotas com tamanhos diferentes para os dados experimentais extraídos dos trabalhos de Choi *et al.*, 1985 e Choi, 1986

(*apud* SOOD e AWASTHI, 2004b) da polimerização em miniemulsão de estireno com iniciador hidrossolúvel e álcool cetílico como coestabilizador, apresenta uma boa concordância com as predições do modelo proposto por Sood e Awasthi (2004b). Destacando que, a boa concordância entre o modelo proposto por Sood e Awasthi (2004b) e o modelo desenvolvido neste trabalho ocorre apesar das diferenças existentes entre ambos. Entre as principais diferenças destacam-se: (i) a não inclusão do efeito gel por parte de Sood e Awasthi (2004b); (ii) o uso de diferentes teorias para descrever a entrada dos radicais, enquanto que o modelo proposto neste trabalho aplica a teoria difusional na qual os coeficientes de entrada são diretamente proporcionais ao raio da espécie, Sood e Awasthi (2004b) validam a teoria de colisão, sendo a entrada dos radicais diretamente proporcional ao quadrado do raio da espécie; (iii) o fator de eficiência da decomposição térmica do iniciador; (iv) os coeficientes cinéticos; e (v) o ajuste dos coeficientes de entrada dos radicais em gotas e partículas.

Com o intuito de analisar o desvio da predição do modelo em relação aos dados experimentais no final da reação St-CA, e conseqüentemente possibilitar uma otimização do ajuste, foram realizadas algumas modificações as quais finalmente não introduziram melhorias. A primeira delas foi a variação do valor do fator de ajuste na constante de entrada dos radicais nas gotas (f_{keGS}, f_{keGB}), sendo que os resultados obtidos utilizando valores diferentes do valor finalmente adotado (1.10^{-3}) perderam a boa representação exibida no começo da reação. A segunda tentativa foi a remoção do efeito vítreo, mas o resultado obtido não foi capaz de explicar o desvio. Por último, foi utilizada uma correlação para descrever o efeito gel baseada no volume livre, utilizada por Cavalcanti e Pinto (1997), que também não conseguiu melhorar a predição do modelo no final da reação.

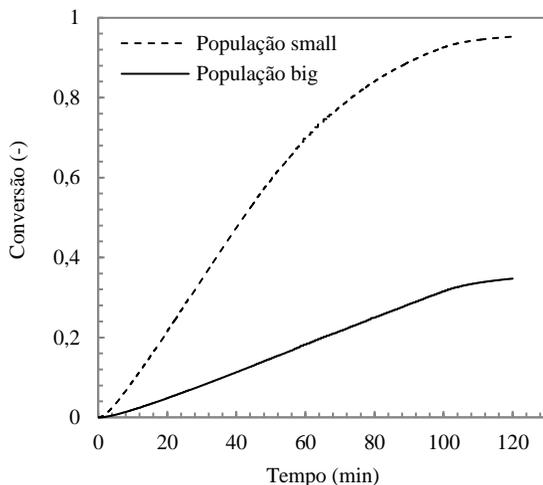
4.2.2 Análise da conversão nas diferentes populações

Como elucidado nos trabalhos de Tang *et al.* (1991; 1992), e comprovado pelo modelo monodisperso proposto, a cinética de polimerização é governada pelo número de gotas e, conseqüentemente, pelo tamanho destas. Portanto, a reação irá ocorrer mais rapidamente nas gotas menores (presentes em maior número), produzindo uma diferença de conversão entre as populações estudadas.

A Figura 4.22 ilustra a evolução da conversão no tempo para as duas populações de gotas/partículas. Após 120 minutos de reação, a

conversão da população *small* atingiu 93 % em quanto que a população *big* alcançou 32 %. Como previsto, a conversão da população com gotas menores foi maior que a conversão da população com tamanho de gotas maior.

Figura 4.22 - Evolução da conversão nas diferentes populações para a reação de polimerização de estireno em miniemulsão St-HDb.

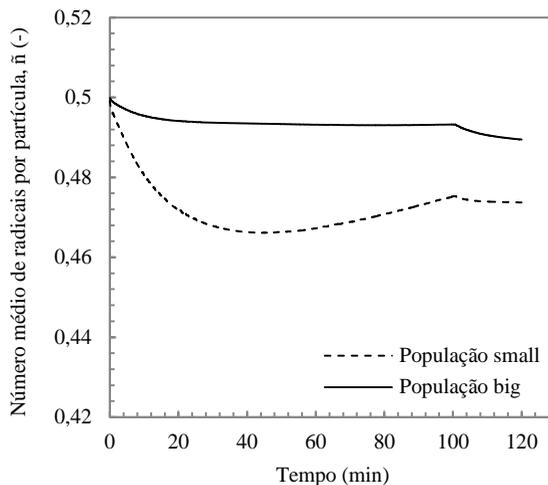


4.2.3 Análise do número médio de radicais por partícula

Segundo SCHORK *et al.* (2005) o monômero estireno adota o comportamento do Caso 2 da teoria da polimerização em emulsão desenvolvida por Smith e Ewart (1948). A Figura 4.6 mostrou a evolução no tempo do número médio de radicais por partícula para diferentes diâmetros médios iniciais de gotas, verificando o comportamento previsto pelo autor até o início do efeito gel quando o \bar{n} apresenta um aumento drástico.

A Figura 4.23 ilustra a evolução do número médio de radicais por partícula no tempo. Pelo fato das duas populações serem compostas por estireno, é de se esperar que o \bar{n} assumira a terminação instantânea do radical existente com a entrada de um segundo radical, adotando um valor próximo a 0,5, sendo porém um pouco menor nas partículas pequenas. Este comportamento é verificado na figura mencionada.

Figura 4.23 - Evolução do número médio de radicais por partícula no tempo para as duas populações na reação de polimerização de estireno em miniemulsão St-HDb.



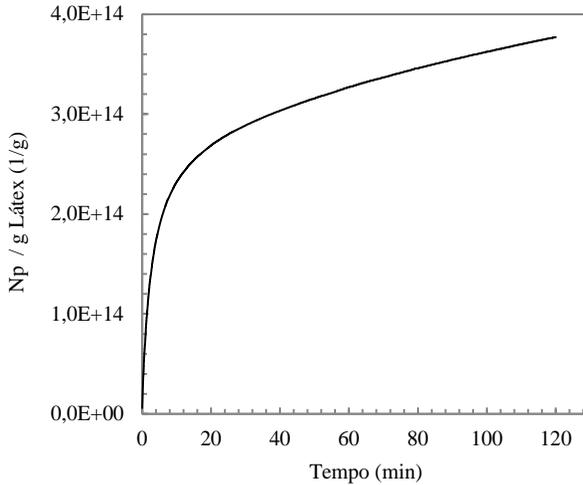
Em relação ao efeito gel, é notória a ausência deste na população *big*, pois como elucidado na Figura 4.22 a conversão não ultrapassa a conversão limite para começo do efeito, 40%, e portanto o efeito não acontece. Já a população *small* apresenta o típico pico do efeito, devido à redução da taxa de terminação. A pequena queda inicial no número médio de radicais por partícula se deve, possivelmente, ao rápido aumento do número de partículas formadas no começo da reação como será observado na Figura 4.24.

4.2.4 Análise do número de partículas

As figuras apresentadas neste item ilustram o comportamento dos fenômenos de nucleação, de forma conjunta e individualmente.

A Figura 4.24 descreve o comportamento do número total de partículas no decorrer da reação. A nucleação total, produto da soma da nucleação homogênea, micelar, das gotas *small* e das gotas *big*, se caracteriza por ser rápida no começo, atingindo aos 20 min 71 % do valor obtido aos 120 min de reação.

Figura 4.24 - Evolução do número de partículas no decorrer da reação de polimerização de estireno em miniemulsão St-HDb.



As Figuras 4.25, 4.26 e 4.27 representam cada um dos mecanismos de nucleação presentes no sistema, sendo eles: nucleação homogênea, nucleação das gotas *small* e nucleação das gotas *big*, respectivamente. Para a formulação em estudo, reação denominada St-HDb, não há formação de micelas, e por conseguinte nucleação micelar.

Figura 4.25 - Evolução do número de partículas formadas por nucleação homogênea no tempo para a reação de polimerização de estireno em miniemulsão St-HDb.

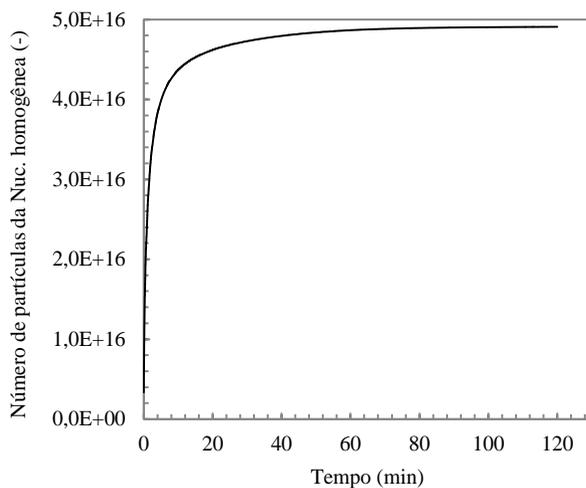


Figura 4.26 - Evolução do número de partículas formadas por nucleação das gotas *small* no tempo para a reação de polimerização de estireno em miniemulsão St-HDb.

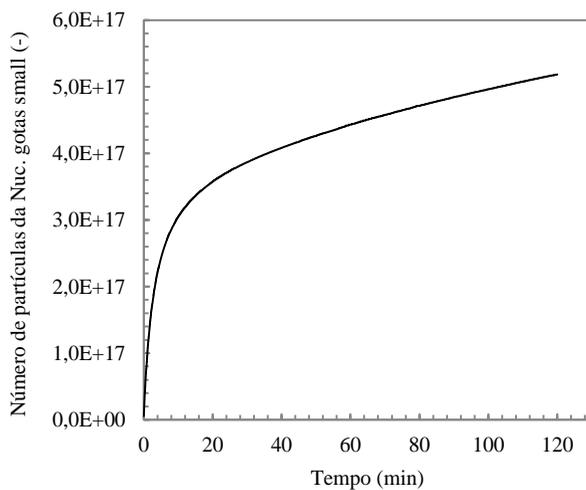
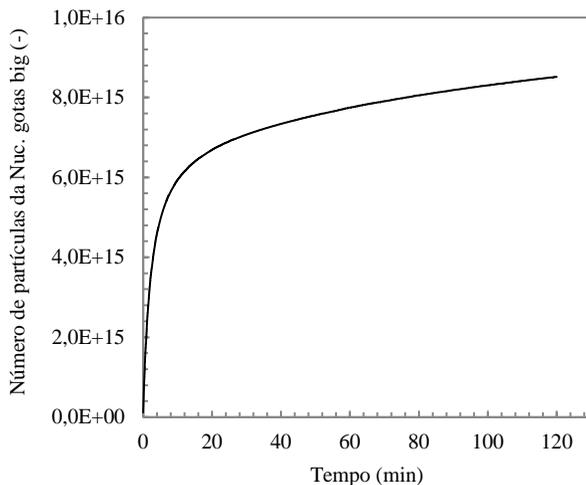


Figura 4.27 - Evolução do número de partículas formadas por nucleação das gotas *big* no tempo para a reação de polimerização de estireno em miniemulsão St-HDb.



A Tabela 4.6 apresenta a composição inicial do sistema, em número e porcentagem de gotas iniciais, e o número e porcentagem de partículas obtidas, pelos diferentes mecanismos de nucleação, após 120 min de reação.

Tabela 4.6 - Composição, em número e porcentagem, das gotas iniciais e das partículas presentes no sistema St-HDb.

Número de partículas* ¹			Número de gotas* ²		
$N_{pNuc.Homo.}$	$4,9081.10^{16}$	8,5 %			
$N_{pNuc.Gotas_{small}}$	$5,1845.10^{17}$	90 %	$N_{g_{small}}$	$1,0424.10^{18}$	99 %
$N_{pNuc.Gotas_{big}}$	$8,5150.10^{15}$	1,5 %	$N_{g_{big}}$	$1,0537.10^{16}$	1 %
N_{pTotal}	$5,7605.10^{17}$	--	N_{gTotal}	$1,0529.10^{18}$	--

*¹ Número de partículas obtidas após 120 min de reação.

*² Número inicial de gotas presentes no sistema.

Após 120 min de reação, a composição do número total de partículas obtidas é a seguinte: 90 % das partículas é produto da nucleação das gotas *small*, 8,5 % provenientes da nucleação homogênea e apenas 1,5 % formadas pela nucleação das gotas *big*. Relembrando que, a formulação utilizada na simulação é formada por 99% de gotas *small* e 1 % de gotas *big*. A nucleação das gotas *small*, representou o

50 % das gotas *small* iniciais enquanto que a nucleação das gotas *big* correspondeu aos 81 % da população *big* inicial.

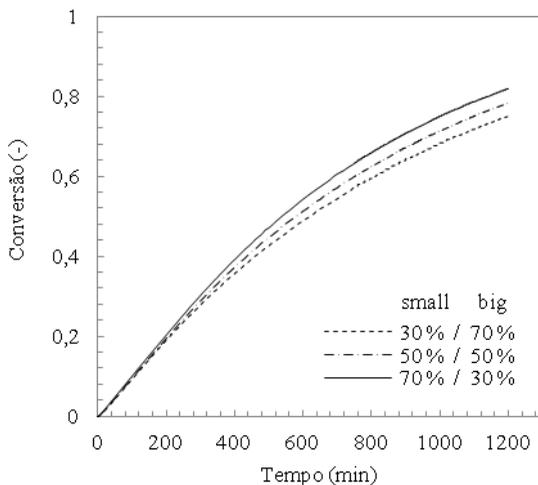
Diferentemente do modelo monodisperso, que apresentou uma rápida e total nucleação das gotas, o modelo que contempla duas populações iniciais de gotas descreveu uma nucleação mais lenta quando comparada ao modelo monodisperso, além de não apresentar uma completa nucleação das gotas. Isto se deve principalmente ao fator de ajuste utilizado na constante de entrada dos radicais nas gotas. O modelo monodisperso considerou o fator de ajuste na constante de entrada nas gotas como sendo igual à unidade e o segundo modelo precisou ajustar este valor para 1.10^{-3} . É importante ressaltar que, este ajuste não está relacionado ao modelo em si, mas muito provavelmente aos métodos de determinação dos tamanhos médios das gotas usados por cada um dos autores dos quais se obtiveram os dados experimentais para as validações dos modelos.

4.2.5 Análise da composição das populações

Com o intuito de estudar o efeito da variação da composição das populações foram simuladas diferentes combinações para dois tamanhos de gotas, sendo os diâmetros escolhidos 50 nm e 300 nm para as gotas *small* e *big*, respectivamente.

A Figura 4.28 apresenta a evolução da conversão no decorrer da reação, indicando que a velocidade de reação aumenta com o aumento da porcentagem em número de gotas da população *small*. Com o aumento da porcentagem de gotas *small* de 30 % para 70 % o tempo necessário para atingir 60 % de conversão é reduzido de 812 min para 690 min.

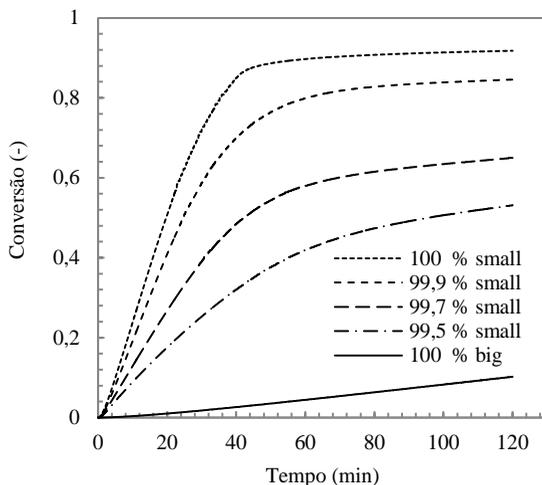
Figura 4.28 - Efeito da composição em número de gotas das populações na velocidade de reação.



É importante salientar na hora da análise do tempo total de reação, que as porcentagens em número de gotas diferem consideravelmente das porcentagens em massa. A composição em número de gotas de 30 % *small* e 70 % *big*, corresponde a uma composição mássica de 0,2 % de *small* para 99,8 % de *big*, enquanto que a composição em número de gotas de 70 % *small* e 30 % *big* se traduz em uma composição mássica de 1,1 % *small* e 98,9 % *big*. Isto evidencia que a composição em número de gotas é mais sensível que composição mássica e mesmo quando a maioria das gotas é pequena a quase totalidade de massa se encontra nas gotas maiores. É por esta razão então que a velocidade de reação de polimerização é baixa e o tempo de reação é elevado quando comparado a reações com gotas de tamanhos menores.

A Figura 4.29, estuda o comportamento da velocidade de reação para composições nas quais o número de partículas pequenas é muito maior que a quantidade de partículas maiores, apresentando também os casos extremos quando a composição é 100% de gotas pequenas ou grandes.

Figura 4.29 - Efeito da composição das populações na velocidade de reação.



É possível perceber como uma pequena variação na composição em número de gotas das populações afeta fortemente a velocidade de polimerização. Após 100 min de reação as conversões atingidas pelas populações 100 %, 99,9 %, 99,7 %, 99,5 % e 0 % de gotas *small* são 91,4 %, 83,9 %, 63,4 %, 50,6 % e 8,3 % respectivamente. Isso significa que uma pequena variação no número de gotas afeta de maneira significativa a distribuição da massa entre as populações. Assim, a distribuição com 99,9 % de gotas *small* contempla o 82 % da massa total enquanto que o 99,5 % contém o 48 % da massa. A conversão lenta, 10 % aos 120 min, da curva 100 % *big*, que representa o comportamento da população formada exclusivamente por gotas *big*, condiz com o efeito ilustrado na Figura 4.28 para distribuições bimodais nas quais de 98,9 % a 99,8 % da massa está localizada nas gotas maiores e a velocidade de reação diminui consideravelmente.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram desenvolvidos e avaliados dois modelos matemáticos para descrever o processo de homopolimerização em miniemulsão de estireno, utilizando um iniciador hidrossolúvel em um reator operado em batelada. O primeiro modelo matemático considerou uma única população de gotas e o segundo modelo contemplou duas populações de gotas com tamanhos diferentes.

Ambos os modelos propostos representaram bem os dados experimentais, e através das simulações feitas conclui-se que: (i) a velocidade da reação depende da temperatura na qual é conduzida; (ii) um aumento na temperatura de reação acelera o processo de polimerização; (iii) a conversão final depende da temperatura na qual a reação foi conduzida, pois o efeito vítreo se acentua na medida em que a diferença entre a temperatura de reação e a temperatura de transição vítrea aumenta; (iv) quanto mais acentuado for o efeito vítreo menor a conversão final obtida; (v) a velocidade da reação é fortemente dependente do diâmetro da gota e proporcional ao número de partículas; (vi) para uma mesma relação fase dispersa/fase contínua, quanto menores forem as gotas mais rápida será a reação; (vii) no início da reação, independentemente do tamanho das partículas, o número médio de radicais por partícula se mantém constante em torno de 0,5; (viii) quanto maior o tamanho das partículas mais cedo aparece o pico do efeito gel e (ix) durante o mesmo, quanto maior o tamanho das partículas maior será o número médio de radicais por partícula; (x) na presença de micelas, o tempo de nucleação das gotas aumenta com o aumento do tamanho das gotas, devido á competição entre gotas e micelas pela captura dos radicais; (xi) na ausência de micelas, o tempo de nucleação das gotas é inversamente proporcional ao tamanho delas; (xii) a velocidade da reação depende da quantidade de emulsificante livre para a formação de micelas; (xiii) quanto maior o número de micelas nucleadas maior a velocidade de reação; (xiv) na presença de micelas, o número de partículas provenientes da nucleação homogênea diminui devido ao aumento na área disponível para a entrada dos radicais; (xv) o número total de partículas no sistema aumenta com o aumento da quantidade de emulsificante empregada; (xvi) no início da reação, independentemente da quantidade de iniciador, o número médio de radicais por partícula se mantém constante em torno de 0,5; (xvii) após o começo dos efeitos difusivos o número médio de radicais por partícula depende da quantidade de iniciador; (xviii) a maior concentração de iniciador maior o número de radicais por partícula;

(xix) o aparecimento do efeito gel depende da quantidade de iniciador; (xx) quanto maior a concentração de iniciador mais cedo aparece o pico do efeito gel e mais pronunciado é este; (xxi) para uma mesma quantidade de iniciador o número médio de radicais por partícula depende do número total de partículas presentes no sistema; (xxii) a nucleação das gotas é o mecanismo de nucleação predominante nestas polimerizações em miniemulsão; (xxiii) a nucleação é rápida no começo da reação e (xxiv) a nucleação homogênea é pequena quando comparada à nucleação das gotas; (xxv) na presença de duas populações de tamanhos diferentes, a reação decorre mais rapidamente nas gotas pequenas (presentes em maior número), assim (xxvi) à medida que aumenta a porcentagem da população de gotas pequenas aumenta a velocidade de reação; (xxvii) as composições em número de gotas e em massa diferem consideravelmente; (xxviii) esta diferença aumenta na medida em que aumenta a diferença entre os tamanhos das espécies presentes nas populações; (xxix) dependendo dos tamanhos de gotas avaliados, mesmo quando a maioria das gotas é pequena a quase totalidade da massa de fase orgânica encontra-se nas gotas maiores; e (xxx) uma pequena variação na composição em número de gotas afeta fortemente a velocidade de polimerização; (xxxi) a falta de técnicas confiáveis para a determinação do tamanho médio e distribuição de tamanhos das gotas/partículas, afeta consideravelmente os resultados obtidos, pois a cinética da reação é fortemente dependente do tamanho das gotas. Acredita-se que é este o motivo pelo qual foi necessário o uso de diferentes valores de ajuste nos coeficientes de entrada dos radicais.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros sugere-se o estudo da cinética e dos efeitos das variáveis operacionais avaliadas neste trabalho para outros monômeros que apresentem diferente grau de solubilidade na água e que possam, portanto, vir a exibir diferentes características durante o processo de polimerização em miniemulsão. Sugere-se também, para o segundo modelo, o estudo do efeito da transferência de massa entre as partículas de diferentes populações, o que permitiria ampliar o número de populações consideradas, melhorando assim a representação da distribuição dos tamanhos de gotas e partículas.

6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDERSON, C. D.. **Nanosize latex particles via miniemulsion polymerization.** 2002. 188p. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Lehigh University, Bethlehem, 2002.

ANTONIETTI, M.; LANDFESTER, K.. Polyreactions in Miniemulsion. **Progress in Polymer Science**, v. 27, p. 689-757, 2002.

ARAÚJO, P. H. H.. **Distribuição de tamanho de partícula em sistemas heterogêneos de polimerização.** 1999. 273 p. Tese (Doutorado) - Programa de Engenharia Química, COPPE – UFRJ, Rio de Janeiro, 1999.

ASUA, J. M.; SUDOL, E. D.; EL-AASSER, M. S.. Radical desorption in emulsion polymerization. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 27, p. 3903-3913, 1989.

ASUA, J. M.; RODRIGUEZ, V. S.; SILEBI, C. A.; EL-AASSEER, M. S.. Miniemulsion copolymerization of styrene-methyl methacrylate: Effect of transport phenomena. **Makromol. Chem. Macromol Symp.**, v. 35-36, p. 59-85, 1990.

ASUA, José M.. Miniemulsion polymerization. **Progress in Polymer Science**, v. 27, p. 1283-1346, 2002.

BECHTHOLD, N.; LANDFESTER, K.. Kinetics of miniemulsion polymerization as revealed by calorimetry. **Macromolecules**, v. 33, p. 4682-4689, 2000.

BEUCHE, F.. **Physical properties of polymers.** New York: Interscience, 1962.

BLYTHE, P. J.. **Enhanced droplet nucleation in miniemulsion polymerization: a kinetic and mechanistic study.** 1998. 305 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Lehigh University, Bethlehem, 1998.

BLYTHE, P. J.; MORRISON, B. R.; MATHAUER, K. A.; SUDOL, E. D.; EL-AASSER, M. S.. Polymerization of miniemulsions containing

predissolved polystyrene and using hexadecane as costabilizer. **Langmuir**, v. 16, p. 898-904, 2000.

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

CAVALCANTI, M. J. R.; PINTO, J. C.. Modeling and optimization of suspension SAN polymerization reactors. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 65, p. 1683-1701, 1997.

CHAMBERLAIN, B. J.; NAPPER, D. H.; GILBERT, R. G.. Polymerization within styrene droplets. **J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1**, v. 78, p. 591-606, 1982.

CHEN, C. M.; GOTHJELPSEN, L.; SCHORK, F. J.. Computer simulation of continuous miniemulsion polymerization. **Polym. Process Engineering**, v. 4, p. 1-30, 1986.

CHIU, W. Y.; CARRATT, G. M.; SOONG, D. S.. A Computer model for the gel effect in free-radical polymerization. **Macromolecules**, v. 16, p. 348-357, 1983.

CHOI, Y. T.; EL-AASSER, M. S.; SUDOL, E. D.; VANDERHOFF, J. W.. Polymerization of styrene miniemulsions. **J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.**, v. 23, p. 2973-2987, 1985.

COLMÁN, Maria Magdalena Espínola. **Incorporação de poliestireno em reações de polimerização em miniemulsão**. 2008. 102p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

CORTINA, Fernanda. V. **Modelagem matemática da polimerização em miniemulsão utilizando iniciador hidrossolúvel e organo-solúvel**. 2007. 101 p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

COSTA, Cristiane. **Modelagem matemática e validação experimental de reações de polimerização em miniemulsão com iniciador organossolúvel**. 2013. 156p. Tese (Doutorado) - Programa de

Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

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.

DELGADO, J.; EL-AASSER, M. S.; SILEBI, C. A.; VANDERHOFF, J. W.; GUILLOT, J.. Miniemulsion copolymerization of vinyl acetate and butyl acrylate. 2. Mathematical model for the monomer transport. **J. Polym. Sci. Part. B: Polym. Phys**, v. 26, p. 1495-517, 1988.

ECHEVERRÍA, M. L. L. A.. **Estudios de los mecanismos involucrados en polimerización en emulsión de alto contenido en sólidos**. 1996. Tese (Doutorado) Universidad del País Vasco, 1996.

EL-AASSER, M. S.; MILLER, C. M.. Preparation of latexes using miniemulsion. In: ASUA, J. M. (Ed.) **Polymeric dispersions: Principles and Applications**. Dordrecht: Kluwer Academic Publ., p. 109-126, 1997.

ERDEM, B.; SULLY, Y.; SUDOL, E. D.; DIMONIE, V. L.; EL-AASSER, M. S.. Determination of miniemulsion droplet size via soap titration. **Langmuir**, v. 16, p. 4890-4895, 2000.

FONTENOT K.; SCHORK F. J.. Simulation of mini/macro emulsion polymerization. I. Development of the model. **Polym. Reaction Engineering**, v. 1, p. 75-109, 1992.

FONTENOT K.; SCHORK F. J.. Simulation of mini/macro emulsion polymerization. II. Sensitivities and experimental comparison. **Polym. Reaction Engineering**, v. 1, p. 289-342, 1993a.

FONTENOT, K.; SCHORK. J. F.. Sensitivities of droplets size and stability in monomeric emulsions. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 32, p. 373-385, 1993b.

FUJITA, H.. Comments on free volume theories for polymer-solvent systems. **Chemical Engineering Science**, v. 48, p. 3037-3042, 1993.

GILBERT, R. G.. **Emulsion polymerization: A mechanistic approach**. 1ed., London: Academic Press, 1995.

GUGLIOTTA, L. M.; AROTÇARENA, M.; LEIZA, J. R; ASUA, J. M.. Estimation of conversion and copolymer composition in semicontinuous emulsion polymerization using calorimetric data. **Polymer**, v. 36, p. 2019-2023, 1995.

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

HUANG, Y. J.; JAMES LEE L.. Optimization of diffusion-controlled free radical polymerizations in a distributed parameter system. **Chemical Engineering Science**, v. 44, n. 2, p. 363-376, 1989.

HUI, A. W.; HAMIELEC, A. E.. Thermal polymerization of styrene at high conversions and temperatures. **J. Applied Polym. Sci.**, v. 16, p. 749-762, 1972.

LANDFESTER, K.; BECHTHOLD, N.; TIARKS, F.; ANTONIETTI, M.. Formulation and stability mechanisms of polymerizable miniemulsions. **Macromolecules**, v. 32, p. 5222-5228, 1999.

LANDFESTER, K.. Recent developments in miniemulsions - Formation and stability mechanisms. **Macromol. Symp.**, v. 150, p. 171-178, 2000.

LANDFESTER, K.. Polyreactions in miniemulsions. **Macromol. Rapid Commun**, v. 22, p. 896-936, 2001.

LANDFESTER, K.. Miniemulsions for nanoparticle synthesis. **Top Curr Chem.**, v. 227, p. 75-123, 2003.

LANDFESTER, K.. Synthesis of colloidal particles in miniemulsions. **Annual Review of Materials Research**, v. 36, p. 231-279, 2006.

LOVELL, Peter A.; EL-AASSER, Mohamed S.. **Emulsion polymerization and emulsion polymers**. John Wiley & Sons, 1997.

MARTEN, F. L.; HAMIELEC, A. E.. High conversion diffusion controlled polymerization of styrene I. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 27, p. 489-505, 1982.

MILLER, C. M.; SUDOL, E. D.; SILEBI, C. A.; EL-AASSER, M. S.. Polymerization of miniemulsions prepared from polystyrene in styrene solutions. 1. Benchmarks and limits. **Macromolecules**, v. 28, p. 2754-2764, 1995a.

MILLER, C. M.; SUDOL, E. D.; SILEBI, C. A.; EL-AASSER, M. S.. Polymerization of miniemulsions prepared from polystyrene in styrene solutions. 2. Kinetics and mechanism. **Macromolecules**, v. 28, p. 2765-2771, 1995b.

MILLER, C. M.; SUDOL, E. D.; SILEBI, C. A.; EL-AASSER, M. S.. Polymerization of miniemulsions prepared from polystyrene in styrene solutions. 3. Potential differences between miniemulsion droplets and polymer particles. **Macromolecules**, v. 28, p. 2772-2780, 1995c.

MOREIRA, R. P. M.. **Modelagem e simulação de reações polimerização em miniemulsão**. Relatório de Iniciação Científica, LCP/EQA/UFSC, agosto de 2009.

NOGUEIRA, A. L.; MACHADO, R. A. F.; SCHLISTING, R.. **Polímeros e reações de polimerização**. LCP/EQA/UFSC. Florianópolis, 2002.

O'NEIL, G. A.; WISNUDEL, M. B.; TORKELESON J. M.. An evaluation of free volume approaches to describe the gel effect in free radical polymerization, **Macromolecules**, v. 31, p. 4537-4545, 1998.

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

PAQUET, D. A.; RAY, W. H.. Tubular reactors for emulsion polymerization: II. Model comparisons with experiments. **AIChE J.**, v. 40, n. 1, p. 73-87, 1994.

PERRY, R. H.; CHILTON, C. H.. **Manual de Engenharia Química**. 5 ed., Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1980.

PETZOLD, L. R.. A description of DASSL: A differential algebraic system solver. **Sandia National Laboratories**, Report # SAND82-8637, 1982.

RAWLINGS, J. B.; RAY, W. R.. The modeling of batch and continuous emulsion polymerization reactors. II. Comparison with experimental data from continuous stirred tank reactors. **Pol. Eng. Sci.**, v. 28, p. 257-274, 1988.

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.

REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E.. **The properties of gases and liquid**. Ed. McGraw-Hill, New York, 1987.

RODRIGUEZ, V. S.; ASUA, J. M.; EL-AASSER, M. S.; SILEBI, C. A. Mathematical modeling of seeded miniemulsion copolymerization for oil-soluble initiator. **J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.**, v. 29, p. 483-500, 1991.

SAMER, S. J.; SCHORK, F. J.. Dynamic modeling of continuous miniemulsion polymerization reactors. **Polymer Reaction Engineering**, v. 5, p. 85-124, 1997.

SCHORK, F. J.; POEHLEIN, G. W.; WANG, S.; REIMERS, J.; RODRIGUES, J.; SAMER, C.. Miniemulsion polymerization. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 153, p. 39-45, 1999.

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

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

SOOD, A.; AWASTHI, S. K.. Population balance model for miniemulsion polymerization. 1- Model development. **Macromolecular Theory and Simulations**, v. 13, p. 603-614, 2004a.

SOOD, A.; AWASTHI, S. K.. Population balance model for miniemulsion polymerization. 2 - Model resolution and validation. **Macromolecular Theory and Simulations**, v. 13, p. 615-628, 2004b.

TANG, P. L.; SUDOL, E. D.; SILEBI, C. A.; EL-AASSER, M. S.. Miniemulsion polymerization: a comparative study of preparative variables. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 43, p. 1059-1066, 1991.

TANG, P. L.; SUDOL, E. D.; ADAMS, M. E.; SILIBI, C. A.; EL-AASSER, M. S.. Miniemulsion polymerization. **ACS Symposium Series**, v. 492, p. 72-98, 1992.

TEFERA, N.; WEICKERT, G.; WESTERTERP, K. R.. Modeling of free radical polymerization up to high conversion. I. A method for the selection of models by simultaneous parameter estimation. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 63, p. 1649-1661, 1997a.

TEFERA, N.; WEICKERT, G.; WESTERTERP, K. R.. Modeling of free radical polymerization up to high conversion. II. Development of a mathematical model. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 63, p. 1663-1680, 1997b.

TIARKS, F.; LANDFESTER, K.; ANTONIETTI, M.. One-step preparation of polyurethane dispersions by miniemulsion polyaddition. **J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.**, v. 39, p. 2520-2524, 2001.

TULIG, T. J.; TIRRELL, M.. Toward a molecular theory of the Trommsdorff effect. **Macromolecules**, v. 14, p. 1501-1511, 1981.

UGELSTAD, J.; MOEK, P. C.; AASEN, J. O.. Kinetics of emulsion polymerization. **J. Pol. Sci.**, v. 5, p. 2281-2287, 1967.

UGELSTAD, J.; EL-AASSER, M. S.; VANDERHOFF, J. W.. Emulsion polymerization: Initiation of polymerization in monomer droplets. **Journal of Polymer Science**, v. 11, p. 503-513, 1973.

VALÉRIO, A.; ARAÚJO, P. H. H.; SAYER, C.. Preparation of poly(urethane-urea) nanoparticles containing açai oil by miniemulsion polymerization. **Polímeros**, vol. 23, n. 4, p. 451-455, 2013.

VALÉRIO, A.; DA ROCHA, S.R.P.; ARAÚJO, P. H. H.; SAYER, C.. Degradable polyurethane nanoparticles containing vegetable oils. **European Journal of Lipids Science and Technology**, 2013, *in press*.

WEISS, C. K., ZIENER, U., LANDFESTER, K.. A route to nonfunctionalized and functionalized poly(n-butylcyanoacrylate) nanoparticles: Preparation in miniemulsion. **Macromolecules**, v. 40, p. 928-938, 2007.