



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E
ENGENHARIA DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA**

**MONITORAMENTO DA POLIMERIZAÇÃO DE ACRILAMIDA
EM MINIEMULSÃO INVERSA POR ESPECTROSCOPIA
RAMAN E NIR.**

MARIA MAGDALENA ESPINOLA COLMÁN

Florianópolis

2013

Maria Magdalena Espinola Colmán

**Monitoramento da Polimerização de Acrilamida em Miniemulsão
Inversa por Espectroscopia Raman e NIR.**

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

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Claudia Sayer
Coorientador: Prof. Dr. Pedro Henrique Hermes de Araújo
Coorientador: Prof. Dr. Reinaldo Giudici

Florianópolis

2013

Maria Magdalena Espinola Colmán

**MONITORAMENTO DA POLIMERIZAÇÃO DE ACRILAMIDA
EM MINIEMULSÃO INVERSA POR ESPECTROSCOPIA
RAMAN E NIR.**

Tese de doutoramento exigida como requisito para obtenção do título de **Doutor em Engenharia Química**, área de concentração Otimização e Controle de Processos Químicos, aprovado na sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 4 de junho de 2013.

Prof^a. Dr^a. Claudia Sayer
Orientadora

Prof. Dr. Pedro H.H. Araújo.
Co-Orientador

Prof. Dr. Reinaldo Giudici
Co-Orientador

Prof. Dr. Ricardo Antônio Francisco Machado
Coordenador do CPENQ

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Fabricio M. Silva
Universidade de Brasília

Prof. Dr. Marcelo Kaminski
Lenzi
Universidade Federal do
Paraná.

Dr^a. Cristiane Nunes Lopes
Universidade Federal de Santa
Catarina

Prof^a. Dr^a. Cíntia Soares
Universidade Federal de Santa
Catarina

Prof. Dr. Antônio Augusto
Ulson de Souza
Universidade Federal de Santa
Catarina

A Deus,
Aos meus pais Ignácio e Antonia Vicela.

AGRADECIMENTOS

A DEUS, por estar presente na minha vida, aos meus pais pelo exemplo de luta, perseverança, e carinho. Aos meus irmãos pelo apoio, ao meu sobrinho Juan Ignácio pelo exemplo de luta e motivação, às minhas tias especialmente a Nena, Blanca, Muñeca[†] e Teresa. Em fim, a toda minha família pela compreensão e carinho que sempre tiveram comigo.

Aos meus amigos do LCP e aos que sempre me acompanharam: Se por um instante Deus esquecesse de que somos uma marionete de pano e nos presenteasse com mais um pouco de vida ao teu lado, possivelmente não diríamos tudo o que pensamos, mas definitivamente pensaríamos em tudo o que dissemos. Por tanto, pensando no que dissemos, fizemos e sentimos, percebemos que os momentos de história que realizamos juntos foram mais grandiosos do que pequenos. Trabalhamos, mas também rimos muito, e podemos dizer que se Deus nos concedesse mais um pouco de vida ao seu lado, morreríamos de tanto rir.

Neste momento palavras perdem o sentido diante das lágrimas contidas nas saudades que iremos sentir, mas sorriso é o que te demonstrarei neste instante por ser o motivo deste ATÉ LOGO, e a realização de mais vitórias em nossas vidas
(*Desconhecido*)

A minha orientadora Claudia Sayer pela oportunidade de trabalhar no grupo de pesquisa de Miniemulsão, pelas ideias concedidas, paciência e colaboração durante todo o projeto.

Aos professores Pedro e Reinaldo pelas importantes observações e cooperação para o desenvolvimento da Tese.

Ao Prof. Ricardo pela oportunidade de fazer parte do Laboratório de Controle de Processos (LCP) e pelo apoio de sempre.

A Universidade Federal de Santa Catarina e a Universidade de São Paulo, pelos recursos oferecidos e espaço físico para o desenvolvimento do trabalho.

Aos colegas e amigos da USP.

A todas as pessoas que me ajudaram direta ou indiretamente para a realização da Tese.

A CAPES pela ajuda financeira.

Ainda que eu falasse as línguas dos homens e dos anjos, e não tivesse amor,
seria como o metal que soa ou como o sino que tine.
E ainda que tivesse o dom de profecia, e conhecesse todos os mistérios e toda a
ciência, e ainda que tivesse toda a fé, de maneira tal que transportasse os
montes, e não tivesse amor, nada seria.

1 Coríntios 13:1-2.

RESUMO

A acrilamida é um monômero sólido, hidrossolúvel, precursor da poliacrilamida com diferentes aplicações, todavia existem poucos estudos em sistemas bifásicos das reações da acrilamida. O objetivo deste trabalho consiste em monitorar reações de homopolimerização de acrilamida em miniemulsão inversa utilizando as técnicas de espectroscopia infravermelho próximo (NIR) e Raman. Acompanhando variáveis de processo, tais como: concentração de monômero, conversão e diâmetro de partículas. Foram realizadas reações de polimerização de acrilamida em miniemulsão inversa nas temperaturas 55 °C, 60 °C, 63 °C e 65 °C usando iniciadores hidrossolúvel, KPS, ou organossolúvel, AIBN, e dois tipos de surfactantes (PGPR e Span 60) com e sem insaturações. A coleta em linha de espectros NIR com o auxílio de uma sonda imersa no meio reacional foi realizada. Paralelamente foram retiradas amostras para o cálculo da conversão gravimétrica, para análise *offline* utilizando a técnica de espectroscopia Raman, e diâmetro de partículas (DLS). Para obtenção dos resultados da espectroscopia Raman foi utilizada a área do pico da dupla ligação do monômero e o grupo metil, relacionando com a área de um grupo funcional (carbonila ou amida) para o cálculo da conversão. Para a espectroscopia NIR foi utilizado o método PLS para elaborar o modelo de calibração usando a concentração de monômero e diâmetro de partículas como referência. Para isto, foi utilizado o pacote computacional OPUS, próprio do equipamento, por meio da ferramenta QUANT. Os resultados experimentais mostraram altas velocidades de reação com iniciador organo- e hidrossolúvel, acentuada redução do diâmetro médio das partículas com iniciador KPS nas reações realizadas. A espectroscopia Raman se mostrou apropriada para a obtenção de dados de conversão das reações de polimerização de acrilamida em miniemulsão inversa usando iniciador hidrossolúvel (KPS) e ambos os surfactantes a partir dos espectros coletados durante as reações. Como melhores resultados apresentados na escolha do pré-tratamento para a elaboração do modelo de calibração multivariada NIR, utilizando o método PLS foram, a segunda derivada com 25 pontos de alisamento e a primeira derivada com 17 pontos de alisamento mais vetor normalização, para a concentração de monômero e diâmetros de partículas respectivamente. A validação do modelo de calibração mostrou previsão de variações ao longo do processo para o monitoramento por espectroscopia NIR da concentração de monômero, conversão e diâmetro médio de partículas durante polimerizações de acrilamida em miniemulsão inversa, usando

diferentes concentrações e tipos de iniciador, KPS e AIBN, e realizadas a distintas temperaturas, concordando razoavelmente com os dados experimentais. A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) apresentou picos característicos da poli(acrilamida), bem como a banda característica do surfactante com dupla ligação. A microscopia de transmissão eletrônica (MET) mostrou ampla distribuição de tamanhos de partículas. Foi verificado que as técnicas de espectroscopia NIR e Raman conseguem prever variações durante o processo, sendo uma ferramenta interessante para uso em meio industrial, possibilitando rápidas tomadas de decisões sob alguns distúrbios operacionais.

Palavras chaves: acrilamida, polimerização, miniemulsão inversa, monitoramento em linha, espectroscopia, NIR, Raman.

ABSTRACT

Acrylamide monomer is a solid, water-soluble precursor of polyacrylamide with various applications, however there are few studies of the reactions in biphasic systems of acrylamide.

The objective of this work is to monitoring polymerization of acrylamide in inverse miniemulsion reactions using the techniques of near-infrared spectroscopy (NIR) and Raman spectroscopy. Following the process variables such as monomer concentration, conversion and particle diameter. The reactions were performed in inverse miniemulsion polymerization of acrylamide in temperature 55 ° C, 60 ° C, 63 ° C and 65 ° C using initiators water - soluble (dispersed phase) type, KPS, or oil - soluble (continuous phase), AIBN, and two types of surfactants (PGPR and SPAN 60) with and without unsaturations along the chain. The in line collection of NIR spectra using an immersion probe (transflectance mode) into the reaction medium. Simultaneously samples were taken for calculation of the conversion gravimetric for offline analysis using Raman spectroscopy and particle diameter (DLS). To obtain the results of the Raman spectroscopy of the peak area of the double bond and methyl group of the monomer was used, related to of a functional group (carbonyl or amide) for calculation of conversion. For the NIR spectroscopy the PLS was used to develop the calibration model using the monomer concentration and particle diameter as a reference. For this, we used the computer software OPUS integrated with QUANT tool. The results show high rates of reaction with the water-soluble and organo-soluble initiators, pronounced reduction of the average diameter particles with KPS, reactions carried out in. Raman spectroscopy was shown appropriate for obtaining data conversion reactions of miniemulsion polymerization of acrylamide using water soluble initiator (KPS), both of the surfactants from the spectra collected during the reaction. As shown good results the choice of pretreatment for developing the NIR calibration model using the PLS method was the second derivative with 25 point-smoothing filter and the first derivative with 17 point-smoothing filter for the monomer concentration and particle diameters respectively.

The validation of the model calibration prediction showed variations during the process for NIR spectroscopy for monitoring the concentration of monomer conversion and average particle diameter during inverse miniemulsion polymerization of acrylamide, using different types and concentrations of initiator KPS and AIBN, and carried to different temperatures and agreement reasonably with the

experimental data. The spectroscopy, Fourier Transform Infrared (FTIR) showed characteristic peaks of poly (acrylamide) as well as the characteristic band of the double bond surfactant. The Transmission Electron Microscopy (TEM) showed polydisperse particles. It was found that the techniques of Raman and NIR spectroscopy unable to predict variations in the process, being an interesting tool for use in the industrial environment enabling rapid decision making under some operational disturbances.

Keywords: Inverse Miniemulsion, Acrylamide, Polymerization, Online Monitoring, Spectroscopy, NIR, Raman.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Processo de nucleação das gotas de miniemulsão inversa.	36
Figura 2.2 - Mecanismos de degradação na polimerização em miniemulsão (COLMÁN, 2008).....	37
Figura 2.3 - Esquema do processo de homogeneização para a formação de uma miniemulsão quando utilizado o equipamento Ultra Turrax.	39
Figura 2.4 - Prováveis mecanismos na miniemulsão inversa usando AIBN como iniciador organossolúvel (-----) camada hipotética formada pelo surfactante. Fonte: Adaptado de Capek (2010).	42
Figura 2.5 - Prováveis mecanismos na miniemulsão inversa usando KPS como iniciador hidrossolúvel (-----) camada hipotética formada pelo surfactante. Fonte: Adaptado de Capek (2010).	43
Figura 2.6 - Coeficiente de correlação em função do tempo. Fonte: Domenici et al. (2012)	50
Figura 2.7 - Esquema básico da espectroscopia NIR.	55
Figura 2.8 - Esquema dos mecanismos de espalhamento na espectroscopia Raman. Adaptado de Skoog et al., (2001).....	59
Figura 3.1 - Fórmula empírica dos compostos que pertence a reação de miniemulsão inversa da acrilamida.	67
Figura 3.2 - Fluxograma geral do processo de preparo das miniemulsões inversas de acrilamida e das reações de polimerização.	70
Figura 3.3 - Homogeneizador tipo rotor estator modelo IKA T25 digital ULTRA TURRAX.	71
Figura 3.4 - Esquema da unidade experimental com reator tipo tanque agitado encamisado.	72
Figura 3.5 - Processo de polimerização e aquisição de dados <i>offline</i> via espectroscopia Raman.	78
Figura 3.6 - Processo de polimerização e aquisição de dados <i>online</i> com a sonda de imersão NIR até a etapa de tratamento de dados.....	80
Figura 4.1 - Diâmetro de gotas em função do tempo de homogeneização no Ultra Turrax.	90
Figura 4.2 - Medida da tensão interfacial da gota de água em ciclohexano e na miniemulsão.	91
Figura 4.3 - Perfil de evolução: (a) conversão (X); (b) diâmetro de gotas e partículas (Dp) com relação ao efeito da temperatura de reação; (c) conversão (X), (d) Diâmetro de gotas e partículas em relação a quantidade de iniciador KPS nas reações polimerização de acrilamida em miniemulsão inversa.	94
Figura 4.4 - Perfil de evolução: (a) conversão (X); (b) diâmetro de gotas e partículas (Dp) com relação ao efeito da temperatura de reação; (c) conversão (X), (d) Diâmetro de gotas e partículas em relação a quantidade	

de iniciador KPS nas reações de polimerização de acrilamida em miniemulsão inversa.....	95
Figura 4.5 - Reações de polimerização de acrilamida em miniemulsão inversa usando o iniciador organossolúvel AIBN: (a) evolução da conversão (X); (b) evolução do diâmetro das gotas e partículas (Dp).....	97
Figura 4.6 - Reações de polimerização de acrilamida em miniemulsão inversa usando o iniciador hidrossolúvel KPS e Span 60 como surfactante (a) Evolução da Conversão (X) (b) Evolução do diâmetro de gotas e partículas (Dp).....	99
Figura 4.7 - Orientação esquemática de duas moléculas de PGPR (a) e três moléculas de Span 60 (b) em um sistema água em óleo. Fonte: Adaptada de Taylor (2011).....	101
Figura 4.8 - Espectros dos componentes acrilamida pura; ciclohexano; surfactante PGPR e água/acrilamida que fazem parte das reações de acrilamida na reação em miniemulsão inversa. Faixa de 2600 – 3400 cm ⁻¹ (a); Faixa espectral da área (1) da faixa 3000 – 3250 cm ⁻¹ ; (b) Faixa espectral 0 – 2000 cm ⁻¹ ; (c) Faixa espectral da área (2) 1500 – 1800 cm ⁻¹ (d); Faixa espectral da área (3) 800 – 1400 cm ⁻¹ (e).....	103
Figura 4.9 - Limites da área do grupo de CH ₂ e da dupla ligação carbono-carbono (3038 cm ⁻¹ e 1630 cm ⁻¹) consideradas para o cálculo da conversão para a polimerização MiniTur_61 de acrilamida em miniemulsão inversa.....	107
Figura 4.10 - Resultados obtidos com Espectrometria Raman. Coluna da esquerda: normalização das áreas de CH ₂ ou dupla ligação C=C; Coluna da direita: evolução da conversão. (a) a (n) polimerização de acrilamida em miniemulsão inversa (A/O) e (o) e (p) polimerização de estireno em miniemulsão direta (O/A).....	109
Figura 4.11 - Espectros NIR dos componentes das reações de polimerização de acrilamida em miniemulsão inversa.....	116
Figura 4.12 - Faixa de identificação espectral do consumo da dupla ligação vinílica da acrilamida escolhidos para o modelo de calibração a) faixa 5855 cm ⁻¹ – 6250 cm ⁻¹ ; b) 4000 cm ⁻¹ - 4500 cm ⁻¹ . Estes espectros correspondem à reação que faz parte do modelo de calibração para o consumo de monômero MiniTur_57.....	117
Figura 4.13 - Evolução da conversão gravimétrica (<i>offline</i>) durante as reações de polimerização de acrilamida em miniemulsão inversa que compõem o grupo: calibração (a) e de validação (b).....	119
Figura 4.14 - Gráfico de paridade da validação cruzada (a); Erro médio de validação cruzada vs número de componentes principais (b); Coeficiente de determinação (R ²) vs Número de Componentes principais (c), das reações MiniTur_57, MiniTur_58 e MiniTur_59 para elaboração do modelo de calibração da concentração de monômero das polimerizações de acrilamida em miniemulsão inversa.....	121

Figura 4.15 - Validação externa do modelo de calibração NIR para a concentração de acrilamida (a), (c), (e), (g), (i), (k) e (m) e da conversão de acrilamida (b), (d), (f), (h), (j), (l) e (n) das reações de polimerização em miniemulsão inversa.	122
Figura 4.16 - Evolução do diâmetro de partículas determinadas <i>offline</i> (DLS) (-----) Conjunto de calibração.	127
Figura 4.17 - Gráfico de paridade da validação cruzada (a); Erro médio de validação cruzada vs componentes principais (b); Coeficiente (R^2) vs componentes principais (c) das reações MiniTur_57, MiniTur_56, MiniTur_63 e MiniTur_64 para elaboração do modelo de calibração do diâmetro de partículas das reações de polimerização de acrilamida em miniemulsão inversa.	128
Figura 4.18 - Validação externa do modelo NIR de calibração para o tamanho de partículas das reações de polimerização de acrilamida em miniemulsão inversa.	130
Figura 4.19 - Espectros NIR antes e após a reação de polimerização de acrilamida em miniemulsão inversa. MiniTur_67 (a), MiniTur_68 (b). ..	132
Figura 4.20 - Comportamento dos espectros NIR variando a velocidade de agitação na miniemulsão de acrilamida sem reação na temperatura de 65,5 °C.	133
Figura 4.21 - Espectros de infravermelho do polímero formado nas reações MiniTur_61 com surfactante PP1 (verde) e MiniTur_64 com surfactante Span 60 (preto).	134
Figura 4.22 - Micrografias MET correspondentes às reações de polimerização de acrilamida em miniemulsão inversa.	136
Figura 4.23 - Distribuição de tamanho final das partículas em intensidade (DLS).	137
Figura 4.24 - Reações de polimerização de acrilamida em miniemulsão inversa. Evolução da conversão (a); evolução do diâmetro de gotas no começo da reação e partículas (b).	137
Figura 4.25 - Micrografias MET – Presença de cristais, correspondente a reação MiniTur_58 na polimerização de acrilamida em miniemulsão inversa.	138

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Determinação do método de separação do polímero.....	45
Tabela 2.2 - Métodos de determinação do tamanho de partículas em polimerizações em miniemulsão inversa.....	48
Tabela 2.3 - Características das espectroscopias NIR e Raman.	53
Tabela 3.1 - Reagentes usados nos experimentos para desenvolvimento do projeto	65
Tabela 3.2 – Valores dos parâmetros usados na nas equações para o cálculo da conversão gravimétrica.....	76
Tabela 4.1 - Formulação em massa das miniemulsões para os ensaios de estabilidade.	88
Tabela 4.2 - Diâmetros de gotas e PDI.....	89
Tabela 4.3 - Formulação das reações de polimerização de acrilamida em miniemulsão inversa.	93
Tabela 4.4 - Valores das constantes cinéticas de decomposição, solubilidades e tempo de meia vida dos iniciadores usados neste trabalho.	98
Tabela 4.5 - Formulação das reações com Span 60 e os iniciadores KPS e AIBN a diferentes temperaturas.....	99
Tabela 4.6 - Número de ondas (cm^{-1}) das bandas características para o monômero acrilamida.	106
Tabela 4.7 - Número de ondas (cm^{-1}) das bandas características para o monômero estireno.....	108
Tabela 4.8 - Formulação das reações de polimerização de acrilamida em miniemulsão inversa caracterizadas por Espectroscopia Raman.	108
Tabela 4.9 - Porcentagem de cada componente nas reações em miniemulsão inversa acompanhadas por Espectroscopia Raman.	109
Tabela 4.10 - Reações que compõem o grupo de calibração e validação externa.....	115
Tabela 4.11 - Escolha da faixa espectral aplicando a segunda derivada com 25 pontos de alisamento como método de pré-processamento.	120
Tabela 4.12 - Conjunto de reações que pertencem aos grupos de calibração e de validação no monitoramento do diâmetro médio de partículas.	126
Tabela 4.13 - Pré-tratamento espectral para a elaboração do modelo de calibração para o diâmetro de partículas das reações de polimerização de acrilamida em miniemulsão inversa.	127

LISTA DE ABREVIATURAS

AAM	Acrilamida
AIBN	2,2'-azo-bis-isobutironitrila
ANN	Redes Neurais Artificiais
APS	Persulfato de amônio
C	Calibração
CH	Ciclohexano
CMC	Concentração Micelar Critica
CP	Componentes Principais
DLS	Dynamic Light Scattering
DTP	Distribuição de Tamanhos de Partículas
FD	Fase Dispersa
FC	Fase Contínua
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
G	Gramas
HD	Hexadecano
HLB	Balanco Hidrofílico Lipofílico
H ₂ O	Água
I	Intensidade
KPS	Persulfato de potássio
K	Kelvin
M	Metros
nm	Nanômetros
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MLR	Regressão Linear Múltipla
MSC	Correção de Espalhamento Múltiplo
NaCl	Cloreto de Sódio
NIR	Infravermelho próximo
°C	Graus Celsius
PCA	Análise de Componentes Principais
PCR	Regressão em Componentes Principais
PDI	Índice de polidispersidade
PLS	Mínimos Quadrados Parciais
PGPR	Políglicerol Poliricinoleato
PS	Poliestireno
PVP	Polivinilpirrolidona
R ²	Coefficiente de Determinação
RMSECV	Erro Médio Quadrático por Validação Cruzada

RPM	Rotações por minuto
S	Estireno
SCO	Substraction Constant Offset
SLS	Lauril éter sulfato de sódio
t _r	Tempo de reação (min)
T	Temperatura
US	Ultra – Som
UT	Ultra Turrax
u.a.	Unidade de Absorbância
V	Validação
VN	Vetor Normalização

LISTA DE VARIÁVEIS

D_g	Diâmetro de gota (média z) (nm)
D_p	Diâmetro de gota (média z) (nm)
d_h	Diâmetro hidrodinâmico
$[E]^{CMC}$	Concentração crítica micelar (gmol/cm^3)
X	Conversão
$M_{\text{sólido seco}}$	Massa de sólido seco (g)
M_{latex}	Massa de amostra coletada (g)
$M_{\text{sólidos não poliméricos}}$	Massa de sólidos não poliméricos (g)
φ	Fração mássica de monômero da reação
φ_s	Fração mássica de surfactante
T	Tempo (minutos)
t_o	Tempo inicial (minutos)
K_d	Constante de decomposição s^{-1}
K_p	Constante de propagação ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)
ρ_{AAM}	Densidade da acrilamida (g/cm^3)
ρ_{PAAM}	Densidade da poli(acrilamida) (g/cm^3)
MM_{AAM}	Massa Molar da acrilamida (g/mol)
D	Coefficiente de Difusão (m^2/s)
H	Viscosidade ($\text{N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$)
Σ	Constante de Boltzmann $\text{m}^2 \text{kg s}^{-2} \text{K}^{-1}$
$G(t)$	Função auto-correlação.
A'	Constante da linha base
B'	Constante de intercepção
Γ	Constante de decaimento
Q	Vetor de onda de espalhamento da luz
N	Índice de refração
Θ	Ângulo de espalhamento
λ_0	Comprimento de onda (nm)
ν_o	Frequência da luz incidente
ν_m	Frequência de uma molécula
ν_1	Frequência
I_ν	Intensidade Raman
I_o	Intensidade da radiação excitada
$I_{\nu 1,i}$	Intensidade da frequência ν_1
c	Concentração da amostra (g/cm^3)

c_{Ai}	Concentração do componente A, na amostra i
K_v	Constante característica de cada banda
V	Volume da amostra iluminada
$c_{A,t}$	Concentração do componente A, no tempo t
$c_{A,initial}$	Concentração do componente A, inicial.
$A_{v1-n,t}$	Área da banda no tempo t
$A_{v1-n,initial}$	Área da banda no tempo inicial
$y_{i,NIR}$	Valor predito pelo modelo de calibração da propriedade
\overline{y}_{exp}	Média de todos os valores medidos experimentalmente
$y_{i,exp}$	Valor medido experimental
L	Número de amostras do conjunto de calibração
K	Número de fatores ou componentes principais.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	31
1.1	OBJETIVOS GERAIS.....	33
1.1.1	Objetivos Específicos.....	33
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	35
2.1	POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO.....	35
2.1.1	Mecanismos envolvidos - Degradação de Ostwald e Coalescência – Tipo de Co-estabilizador e Surfactante.	37
2.1.2	Preparo da Miniemulsão - Tipos de dispersores.....	39
2.1.3	Iniciadores.....	41
2.1.4	Determinação da conversão.....	44
2.1.5	Determinação do diâmetro de partículas.....	48
2.2	TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICA.....	51
2.2.1	Espectroscopia vibracional no infravermelho próximo.	54
2.2.1.1	Calibração do modelo.....	56
2.2.1.2	Pré – processamento dos dados espectrais.....	57
2.2.1.3	Métodos de calibração estatísticos multivariados.....	58
2.2.2	Espectroscopia Raman.....	58
2.2.3	Monitoramento de reações de polimerização.....	60
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	65
3.1	REAGENTES.....	65
3.2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	68
3.3	UNIDADE EXPERIMENTAL.....	70
3.3.1	Preparo das miniemulsões inversas.....	70
3.3.2	Reações de polimerização em miniemulsão Inversa.....	71
3.3.3	Caracterização.....	73
3.3.3.1	Análise da tensão interfacial.....	73
3.3.3.2	Análise gravimétrica para determinação da conversão.....	74
3.3.3.3	Determinação do diâmetro médio das partículas.....	77

3.3.3.4	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	77
3.3.3.5	Técnicas espectroscópicas.....	77
3.3.3.5.1	Espectroscopia Vibracional Raman.....	78
3.3.3.5.2	Espectroscopia de Infravermelho Próximo – NIR.....	79
3.3.3.5.3	Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	80
4.4	TRATAMENTO DE DADOS.....	81
3.4.1	Espectroscopia Raman.....	81
3.4.2	Espectroscopia NIR.....	83
3.4.2.1	Classificação do grupo de calibração e validação.....	84
3.4.2.2	Avaliação da faixa espectral.....	84
3.4.2.3	Pré-processamento de dados espectrais.....	84
3.4.2.4	Avaliação dos parâmetros quimiométricos.....	84
3.4.2.5	Validação.....	86
4	RESULTADOS.....	87
4.1	REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO DE ACRILAMIDA EM MINIEMULSÃO INVERSA.....	87
4.1.1	Efeito do tempo e da frequência de rotação do dispersor mecânico Ultra Turrax na estabilidade da miniemulsão inversa.....	87
4.1.2	Efeito da temperatura e do tipo de iniciador nas reações de polimerização de acrilamida em miniemulsão inversa.....	92
4.1.3	Reações de polimerização de acrilamida em miniemulsão inversa usando Span 60 como surfactante.	98
4.2	ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL RAMAN.....	102
4.2.1	Identificação das bandas espectrais.....	102
4.2.2	Normalização das áreas e evolução das curvas de conversão.....	108
4.3	ESPECTROSCOPIA NIR.....	114
4.3.1	Escolha da faixa espectral.....	115
4.3.2	Elaboração do modelo de calibração NIR para a concentração e a conversão da acrilamida em polimerizações em miniemulsão inversa.....	118

4.3.3	Validação do modelo de calibração NIR da concentração e conversão da acrilamida em polimerizações em miniemulsão inversa.....	121
4.3.4	Elaboração do modelo de calibração NIR para o diâmetro de partículas em polimerizações de acrilamida em miniemulsão inversa.....	125
4.3.5	Validação do modelo de calibração NIR do diâmetro médio de partículas em polimerizações de acrilamida em miniemulsão inversa.....	129
4.3.6	Efeito da temperatura e da velocidade de agitação sobre espectros NIR do meio reacional de acrilamida em miniemulsão inversa.....	131
4.3.7	Análise da poliacrilamida sintetizada em miniemulsão inversa por meio da Espectroscopia Infravermelho e Microscopia de Transmissão Eletrônica.....	133
5	CONCLUSÕES.....	139
	REFERÊNCIAS.....	145

1 – INTRODUÇÃO

“O importante é não parar de questionar. A curiosidade tem sua própria razão de existir.” – Albert Einstein

Polímeros hidrofílicos apresentam numerosas aplicações que representam um mercado que movimentam aproximadamente um bilhão de dólares a cada ano (QI et al., 2009). A poliacrilamida se encontra entre os polímeros hidrossolúveis e possui uma grande variedade de aplicações industriais, dentre estas cita-se: floculantes, adesivos, agente de controle de viscosidades para extração de petróleo, produtos químicos para a indústria de papel, processos de mineração (Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2000, p. 260). Quando por exemplo o polímero é utilizado como floculante no tratamento de água residual, o desempenho do polímero é uma função da composição química e da estrutura química do mesmo (CAPEK, 2010).

Para a produção deste tipo de polímeros são utilizadas técnicas como polimerização em solução (PABON et al., 1999; LIN, 2001; KIM E HAMIELEC, 1984; KURENKOV, 1991), polimerização em emulsão inversa (PABON et al., 1999, BARAJAS-HERNÁNDEZ et al., 1997, KURENKOV e MYAGCHENKOV 1991; BENDA, 1997; BARARI, 2011), polimerização em microsuspensão inversa (HUNKELER, 1991, HERNÁNDEZ-BARAJAS; HUNKELER, 1995) e polimerização em microemulsão inversa (BARTON; STILLHAMMEROVÁ, 1996; BARTON, 1996). No entanto, na literatura ainda são poucos os estudos em relação a polimerização em miniemulsão inversa (água em óleo) (CAPEK, 2010).

A polimerização em miniemulsão, principalmente em miniemulsão direta (óleo em água), vem sendo estudada há alguns anos. A compartimentalização dos radicais nas gotas/partículas submicrométricas confere algumas vantagens em relação às polimerizações em solução e massa, tais como: maior velocidade de reação e uma distribuição mais ampla das massas molares; o produto resultante é um látex e existem menores problemas de monômero residual devido às altas taxas de conversão. Adicionalmente, devido ao mecanismo de nucleação das gotas, não há dependência da cinética de polimerização em relação ao transporte de monômero através da fase contínua quando um iniciador solúvel na fase dispersa (gotas) é aplicado, o que pode ser um fator limitante em sistemas como a polimerização em emulsão (CAPEK, 2010). Esta técnica permite a

aplicação tanto de iniciadores organo- quanto hidrossolúvel, iniciadores de superfície ativa, radiação e luz ultravioleta (MITTAL, 2011) pelo fato das gotas atuarem como *locus* de polimerização. Assim, elas atuam como nanoreatores para a polimerização. Para isto, a estabilidade das nanogotas monoméricas deve ser garantida. Para tanto, um surfactante retarda a coalescência das gotas e um co-estabilizador minimiza um mecanismo de degradação difusional, também conhecido como *Ostwald Rippening*, devido ao equilíbrio osmótico dentro das gotas.

A polimerização em miniemulsão inversa é composta por um monômero polar, água e um co-estabilizador, também chamado de lipófilo, os quais compõem a fase dispersa ou gotas e a fase contínua apolar que contém o surfactante, geralmente não iônico, onde as gotas são dispersas (LANDFESTER, 2000).

A polimerização da acrilamida possui características como elevada relação entre as constantes de propagação e de terminação, resultando em polímeros com altas massas molares, elevada viscosidade, elevada taxa de liberação de calor de reação, conduzindo a problemas de mistura e transferência de calor quando operada em escala industrial (LOVELL et al., 1997). Com o intuito de obter um produto para determinada aplicação, se faz necessário caracterizar o mesmo para garantir a sua qualidade e aceitabilidade. Entretanto, na maioria dos casos, as análises envolvidas são realizadas somente no final da produção, sem a possibilidade de controle das propriedades do polímero durante o processo. O controle das propriedades do polímero durante a reação é relevante para eliminar ou reduzir variações na qualidade do produto ou outros tipos de falhas durante o processo, tornando importante o desenvolvimento de instrumentos capazes de distinguir alguma variabilidade. Há mais de 30 anos existem grandes progressos no desenvolvimento de fibras óticas, as quais colocam as técnicas espectroscópicas no infravermelho próximo (NIR) e Raman em posição de destaque para monitorar processos (WOLFBEIS; WEIDGNAS, 2004). Além disso, estas técnicas têm como vantagens a facilidade de manuseio, medições rápidas e, a possibilidade de monitoramento simultâneo de diferentes propriedades poliméricas (REIS et al., 2004), além de diferentes processos, no caso da espectroscopia NIR com sistema multiplexador. Neste sentido, a área de monitoramento por técnicas espectroscópicas é impulsionada pela necessidade de melhorar a tecnologia existente para reduzir custos e aumentar a segurança de processos, manter ou melhorar a qualidade do produto, reduzir a quantidade de compostos orgânicos voláteis residuais, já que a análise convencional é demorada e não é facilmente adaptada para medições em

tempo real (BAUER et al., 2000). A espectroscopia Raman tem como vantagem um forte espalhamento para bandas vinílicas e fraca para a água (LASERNA apud REIS et al., 2005). A região NIR compreende a região visível de 12500 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} , contém principalmente sobretons e bandas de combinação (PATNAIK; PRADYOT, 2004). A técnica de Raman fornece informações qualitativas sobre uma grande variedade de compostos químicos, por outro lado esta técnica se mostra favorável para sistemas heterogêneos aquosos devido a fraca intensidade da água no espectro Raman (BAUER et al., 2000). Adicionalmente o desenvolvimento destes equipamentos para a utilização, no monitoramento de processos requer a elaboração de modelos de calibração para relacionar os espectros com as propriedades de interesse (REIS et al., 2005) como, por exemplo, a concentração do monômero, conversão global, diâmetros de gotas no começo da reação e partículas ao longo da reação.

Ambas as técnicas oferecem a facilidade de manuseio da amostra. No caso da espectroscopia NIR, a aquisição de informações físicas e químicas é rápida (CHICOMA et al., 2010).

1.1 OBJETIVOS GERAIS

Este trabalho tem como objetivo avaliar o monitoramento de variáveis de interesse, tais como concentração de monômero, conversão, diâmetro de partículas, durante reações de polimerização de acrilamida em miniemulsão inversa utilizando as técnicas de espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR) e espectroscopia Raman.

1.1.1 Objetivos Específicos

Para atingir o objetivo do trabalho, foram propostos os seguintes objetivos específicos:

- ✓.....investigação das condições experimentais e formulação adequadas, compreendendo o ajuste de variáveis, como: velocidade de rotação do dispersor para obtenção de gotículas que se enquadrem na faixa da técnica de miniemulsão (50 – 500 nm), quantidade e tipo de surfactante, e quantidade de co-estabilizador;
- ✓.....realização de reações de polimerização de acrilamida em miniemulsão inversa avaliando o efeito da temperatura do meio reacional e do tipo e concentração de iniciador. Durante estas

reações serão coletados espectros de espectroscopia NIR em linha e amostras para análise *offline*, espectros Raman, gravimetria, difração dinâmica de luz. Estes dois últimos serão utilizados como dados de referência para a elaboração dos modelos de calibração multivariada NIR;

- ✓análise dos espectros Raman e cálculo da conversão usando as áreas das bandas de interesse sem a utilização de modelo de calibração e sem a necessidade de dados de referências;
- ✓elaboração e validação dos modelos de calibração multivariados utilizando a metodologia por mínimos quadrados parciais (PLS) para relacionar a variação dos espectros, adquiridos através da sonda de imersão NIR no reator, com os dados de referência (concentração de monômero utilizando dados gravimétricos), assim como os diâmetros de partículas medidos pela técnica de difração dinâmica de luz. (Modelo Multivariado).

É importante destacar que a parte experimental usando as espectroscopias NIR e Raman, foi realizada no Laboratório de Simulação e Controle de Processos da Universidade de São Paulo.

Para uma melhor compreensão, este trabalho foi organizado em seis capítulos. O Capítulo 1 compreende uma breve Introdução. No Capítulo 2 se encontra a Revisão Bibliográfica, a qual apresenta os fundamentos teóricos para a realização do trabalho e o estado da arte do assunto. O Capítulo 3 apresenta Material e Métodos utilizados no processo de polimerização, assim como a descrição das metodologias utilizadas para o tratamento dos espectros em cada técnica espectroscópica, Raman e NIR. No Capítulo 4 são apresentados os Resultados obtidos, tanto para a polimerização da acrilamida, como para as espectroscopias *offline* via Raman e *online* por meio do uso da sonda NIR. E, por último, no Capítulo 5 são apresentadas as conclusões do trabalho.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

“Uma vez que não podemos ser universais e saber tudo quanto se pode acerca de tudo, é preciso saber-se um pouco de tudo, pois é muito melhor saber-se alguma coisa de tudo do que saber-se tudo apenas de uma coisa.” Blaise Pascal.

2.1 POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO

A polimerização em miniemulsão é uma técnica que utiliza nanogotas como prováveis “lócus da polimerização”. Para a formação destas nanogotas monoméricas o sistema, que é composto por uma fase aquosa e uma fase monomérica, sofre ação de uma força de cisalhamento produzindo gotículas relativamente estáveis numa faixa de tamanhos de 50 – 500 nm. O mecanismo envolvido no rompimento das gotas depende fortemente do tipo de dispositivo de homogeneização utilizado: entre os principais se encontram o sonificador (Ultra-som), estator - rotor (Ultra Turrax, Omni Mixer), e homogeneizadores de alta pressão (Microfluidizador, Manton Gaulin) (ALDUCIN et al., 2002).

O processo é realizado na presença de um surfactante para minimizar a coalescência entre as gotas e de um co-estabilizador para minimizar o mecanismo de degradação difusional (Ostwald ripening), através do qual as gotas menores e termodinamicamente instáveis se difundem para as gotas maiores até alcançar o equilíbrio (HIGUCHI e MISRA, 1962).

Neste tipo de polimerização podem ser utilizados diferentes tipos de iniciadores, pois, como a reação acontece nas gotas submicrométricas com elevada área superficial total, estes podem ser solúveis tanto na fase dispersa como na fase contínua.

Adicionalmente, a polimerização das próprias gotas de monômero permite a incorporação dos mais diversos compostos, como por exemplo, dióxido de titânio (ERDEM et al., 2000); nanopartículas de fosfato de alumínio (DA COSTA, 2010); magnetita (LANDFESTER; RAMIREZ, 2003; NUNES et al., 2006); polímero reciclado (CLAUDIA SAYER 2009, “Processo de reciclagem de poliestireno via polimerização em miniemulsão”); fármacos (RAJOT et al., 2003; BERNARDY et al., 2010; STEINMACHER et al., 2010; LEIMANN et al., 2010; PERES, 2012) nas nanopartículas poliméricas produzidas via miniemulsão direta (oleo/água). Alguns trabalhos recentes também abordam a encapsulação de nanopartículas de níquel via polimerização

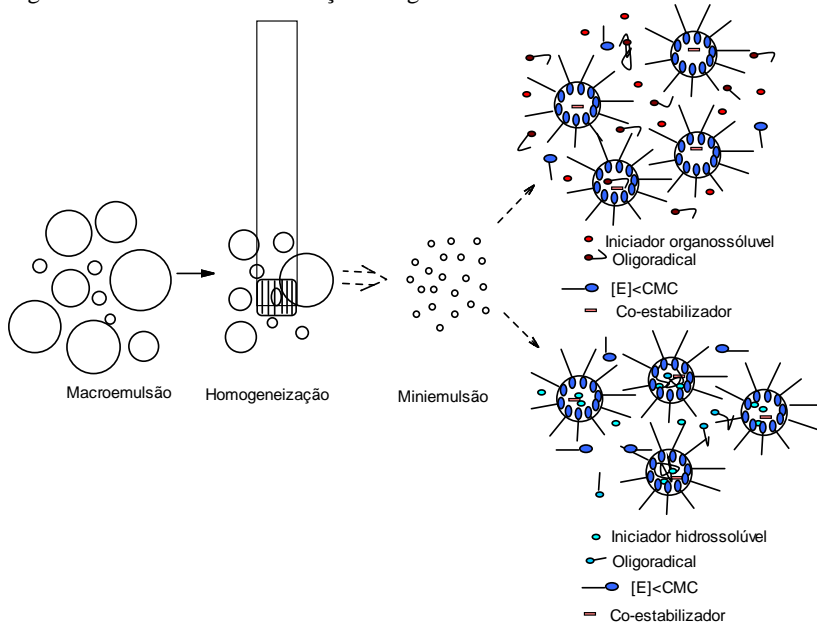
em miniemulsão inversa (Romio et al., 2013), e nanopartículas de prata (CRESPY et al., 2007).

A polimerização em miniemulsão direta vem sendo estudada há vários anos utilizando água como fase contínua, além de um surfactante dissolvido na mesma fase, um monômero e um co-estabilizador hidrofóbico como fase dispersa (onde acontece a nucleação das gotas). Para a formação das nanogotas é usado um dispositivo de homogeneização. Na miniemulsão inversa as fases contínua e dispersa são invertidas, isto é, as gotas são formadas por água, monômero hidrossolúvel e co-estabilizador lipofóbico, sendo a fase contínua composta por uma fase oleosa contendo o surfactante não iônico. (LANDFESTER; WILLERT; ANTONIETTI, 2000; QI et al., 2009).

Segundo Capek (2010), existe uma lacuna de conhecimento em relação à cinética das reações de polimerização em miniemulsão inversa, destacando a importância de estudos mais aprofundados.

Na Figura 2.1 é representado o processo de nucleação das gotas na polimerização em miniemulsão inversa utilizando um iniciador organossolúvel ou um iniciador hidrossolúvel.

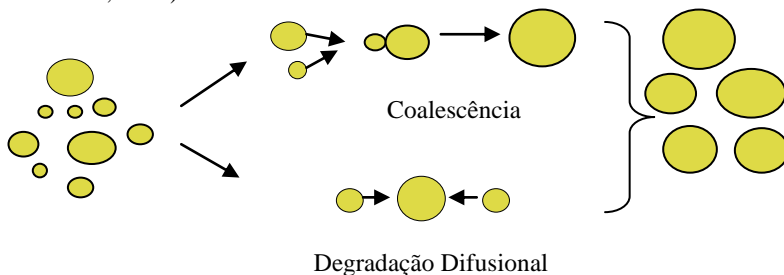
Figura 2.1 - Processo de nucleação das gotas de miniemulsão inversa.



2.1.1 Mecanismos envolvidos - Degradação de Ostwald e Coalescência – Tipo de Co-estabilizador e Surfactante

Tanto na miniemulsão direta como na miniemulsão inversa os mecanismos envolvidos são os mesmos (LANDFESTER; WILLERT; ANTONIETTI, 2000). A taxa de degradação difusional (Ostwald ripening), que envolve a difusão dos compostos presentes nas gotas menores para as maiores (Figura 2.2), depende da polidispersidade e da solubilidade da fase dispersa na fase contínua e pode ser retardada através da adição de um co-estabilizador. A baixa solubilidade do co-estabilizador não permite que este se difunda para a fase contínua. A migração do monômero das gotas pequenas para as maiores acarretará no aumento na concentração de co-estabilizador nas gotas menores e também da energia livre. Desta forma, o uso de co-estabilizadores irá retardar e minimizar a degradação difusional, ajudando, assim, a manter estáveis as gotas pequenas durante a polimerização.

Figura 2.2 - Mecanismos de degradação na polimerização em miniemulsão (COLMÁN, 2008).



Segundo Schork et al. (2005), os co-estabilizadores têm que apresentar as seguintes propriedades: elevada solubilidade no monômero, baixa solubilidade na fase contínua (água) e baixa massa molar, isto para miniemulsões diretas. Entretanto, as mesmas características devem ser apresentadas pelos co-estabilizadores utilizados para monômeros polares (miniemulsões inversas), onde o co-estabilizador, necessariamente, deve apresentar baixa solubilidade na fase contínua apolar, ou seja, deve ter a característica de lipóforo (LANDFESTER; WILLERT; ANTONIETTI, 2000; CAPEK, 2010). Os co-estabilizadores mais utilizados em reações de polimerização em miniemulsão inversa são: cloreto de sódio (NaCl) (LANDFESTER; WILLERT; ANTONIETTI, 2000; WILLERT; LANDFESTER, 2002;

CRESPY et. al., 2007; OLIVEIRA et al., 2011; UTAMA; STENZEL; ZETTERLUND, 2013); sulfato de sódio (Na_2SO_4) (ROTUREAU et al., 2008, QI et al., 2009); sulfato de magnésio (MgSO_4) (QI et al., 2007); nitrato de sódio (NaNO_3), nitrato de zinco hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), nitrato de lítio (LiNO_3), cloreto de lítio (LiCl) (ROMIO, 2011). Além da difusão molecular da fase dispersa também pode ocorrer uma desestabilização da emulsão por processos de colisão e coalescência. Este mecanismo ocorre quando duas ou mais gotas se encontram próximas o suficiente para permitir um contato entre elas e, assim, tendem a se juntar formando uma gota maior. Para retardar a coalescência das gotas adiciona-se um surfactante apropriado.

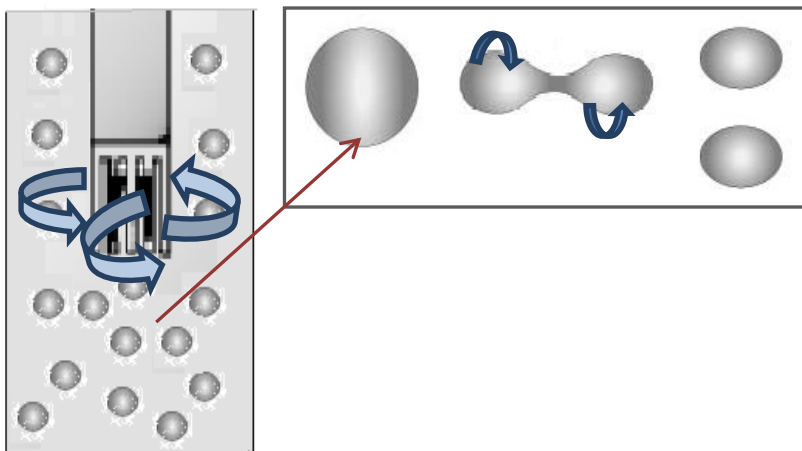
Os surfactantes podem ser iônicos (catiônicos e aniônicos) e não iônicos (estéricos) para a estabilização das miniemulsões diretas. Para a dispersão de monômeros polares em solventes apolares são requeridos surfactantes não iônicos com um baixo valor do Balanço Hidrofílico Lipofílico (HLB) (QI et al., 2009). Portanto, como na miniemulsão inversa são utilizados surfactantes estéricos, o comportamento cinético pode ser diferente do que quando estabilizado ionicamente na miniemulsão direta. Landfester, Willert e Antonietti (2000) utilizaram sistemas como octadecil monodecil éter ($\text{C}_{10}\text{E}_{18}$), dioctil-sulfosuccinato de sódio (AOT) e copolímeros de blocos não iônicos, como poli(etileno-co-butileno)-b-óxido de polietileno ($M_w=6600$ g/mol; EO= 44 %) (KLE3729) e Span 80. Este último também foi reportado nos trabalhos de Ouyang et al. (2011) e Oliveira et al. (2011). Outro surfactante de cadeia longa utilizado na síntese de polianilina foi o poli(etileno-co-butileno)-b-óxido de polietileno (M_w (bloco E-B)=3700 g/mol; M_w (bloco EO)=3600 g/mol; EO=49 % P(B/E-b-EO) (MARIE et al., 2003).

Em outros trabalhos envolvendo polimerização em miniemulsão inversa foram utilizados Sorbitan monoocatadecanoate (Span 60) (BLAGODATSKIKH, 2006); copolímero de blocos não iônico B246SF (UNIQEMA) (QI et al., 2009; OUYANG et al., 2011). Outro surfactante utilizado por Willert e Landfester (2002) para produzir copolímeros anfifílicos foi um copolímero de blocos TEGO EBE 45 que consiste em um bloco de poliestireno e outro de óxido de polietileno. No trabalho de Capek (2003) foram reportados os surfactantes não iônicos Slovasol 2430 (alquil poli-oxietileno éter: $\text{C}_{24}\text{H}_{49}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{29}\text{CH}_2\text{CH}_3$), Slovasol 2520 ($\text{C}_{25}\text{H}_{51}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{CH}_2\text{CH}_3$), Slovanik 1070/7 (copolímero de oxi etileno / óxido de propileno) e Sloviol P88-08 (poli (acetato de vinila)).

2.1.2 Preparo da Miniemulsão - Tipos de dispersores

As miniemulsões podem ser obtidas por meio de diferentes métodos. Nos primeiros trabalhos publicados, o agitador mecânico foi utilizado (UGELSTAD; EL-AASSER; VANDERHOFF, 1973). Atualmente, estão disponíveis comercialmente diferentes equipamentos para a emulsificação. Os mais importantes são sistemas como ultra-som, do tipo rotor-estator e homogeneizadores de alta pressão. Nestes últimos a dispersão é realizada através da utilização de uma bomba que força o meio através de uma abertura estreita em alta velocidade. O ultra-som, por sua vez, produz ondas ultra-sônicas que quebram as gotas por cavitação. O mesmo geralmente é utilizado para pequenos volumes devido ao reduzido campo de atuação das ondas ultra-sônicas. A Figura 2.3 mostra um esquema do dispersor tipo estator-rotor (Ultra Turrax).

Figura 2.3 - Esquema do processo de homogeneização para a formação de uma miniemulsão quando utilizado o equipamento Ultra Turrax.



Abismail et al. (1999) avaliaram o efeito do tipo de dispersor, rotor-estator (Ultra Turrax) e ultra-som (Misonic Sonicator), no preparo de miniemulsões e observaram a formação de miniemulsões mais estáveis com o ultra-som.

O trabalho realizado por Ouzineb et al. (2006) relata uma comparação da homogeneização de miniemulsões com misturadores estáticos, rotor-estator e ultra-som. Os autores observaram o decréscimo

dos diâmetros médios das gotas com o aumento do tempo de dispersão para todos os dispersores e relataram a importância da formulação (surfactante e co-estabilizador) para a estabilização do sistema. Dentre os sistemas de dispersão avaliados, o ultra-som resultou nos menores diâmetros médios das gotas, em torno de 200 nm, em um tempo significativamente mais curto (1 minuto), enquanto os misturadores estáticos resultaram em diâmetros médios próximos dos obtidos com o sistema rotor-estator, em torno de 400 nm em 100 minutos.

Em miniemulsões monoméricas diretas (óleo em água) o tamanho médio das gotas é determinado pela massa específica do monômero, massa específica da fase aquosa, solubilidade do monômero, quantidade e tipo de surfactante e quantidade e tipo de co-estabilizador e pela quantidade de energia aplicada na dispersão (FONTENOT et al., 1993).

De acordo com Landfester et al. (1999) o processo de homogeneização pelo ultra-som deve ser precedido pela agitação magnética ou mecânica para alcançar tamanhos da gota aproximadamente dez vezes maiores que o tamanho final das gotas após o ultrasonicação. Durante a ultrasonicação, a diminuição dos tamanhos das gotas é constante até ser alcançado um tamanho de equilíbrio. No início da homogeneização, a polidispersidade das gotas ainda é elevada, mas, por processos constantes de fusão e fissão, ocorre a diminuição da polidispersidade. A miniemulsão alcança, então, um estado pseudo-estacionário. Entretanto, alguns trabalhos reportaram que o aumento no tempo de dispersão pode resultar na redução do diâmetro de partículas e no aumento da área superficial total das gotas e, conseqüentemente, na insuficiência da quantidade de surfactante para recobrir as gotas (COLMÁN, 2008, DA COSTA, 2010; HUANG et al., 2006).

Por último pode-se mencionar o trabalho de Do Amaral (2003), o qual verificou a possibilidade de preparo de miniemulsões diretas com elevado teor de fase orgânica e boa estabilidade através da utilização do homogeneizador Manton-Gaulin. Este homogeneizador é vantajoso do ponto de vista industrial, pois possibilita a ampliação de escala do processo produtivo.

Deve-se ressaltar a possibilidade de utilização de todos estes tipos de homogeneizadores no preparo de miniemulsões inversas. Porém a maioria dos trabalhos encontrados na literatura faz uso, principalmente, do ultra-som, Landfester, Willert e Antonietti (2000); Qi et al. (2009), Luo et al. (2009), Xu et al. (2004), Marie et al. (2003), Romio et al. (2013). Capek (2003) usou o dispersor tipo estator-rotor (Ultra Turrax) para preparo da miniemulsão inversa para

copolimerização e terpolimerização da acrilamida, N-metileno bis acrilamida e ácido metacrílico. Este sistema obteve um diâmetro inicial igual a 190 nm, aumentando continuamente até 283 nm e, após 6 horas, foi observado uma separação de fase (aparecimento da fase água no fundo).

2.1.3 Iniciadores

Na polimerização em miniemulsão podem ser utilizados diferentes tipos de iniciadores, pois como a reação acontece nas gotas submicrométricas com elevada área superficial total, estes podem ser solúveis tanto na fase contínua como na fase dispersa. Na polimerização de miniemulsão direta, os iniciadores organossolúveis podem ajudar a minimizar o mecanismo da degradação de Ostwald e a nucleação de partículas por outros mecanismos, além da nucleação das gotas (COLMÁN et al., 2008). Na miniemulsão inversa, os iniciadores solúveis na fase aquosa (dispersa) podem minimizar a nucleação homogênea e o uso de iniciadores organossolúveis pode aumentar a ocorrência desta (CAPEK, 2010).

Os mecanismos básicos que acontecem para dar início ao processo de polimerização de miniemulsão inversa foram relatados por Capek (2010):

- geração dos radicais livres em ambas as fases, contínua ou dispersa, dependendo do tipo de iniciador utilizado;
- entrada de radicais nas gotas quando utilizado iniciador organossolúvel;
- propagação dos macroradicais dentro das partículas, podendo ocorrer reações de transferência de cadeia e de terminação;
- dessorção dos radicais livres das partículas.

Na Figura 2.4 são representados os prováveis mecanismos quando utilizado o iniciador organossolúvel AIBN. O mesmo autor descreveu este fato em duas etapas. A primeira etapa consiste na decomposição do iniciador AIBN na fase contínua e propagação com moléculas de monômero solúveis na fase contínua formando oligoradicais hidrofílicos ou anfifílicos. A segunda etapa compreende a entrada destes oligoradicais nas gotas de monômero dando início a polimerização (nucleação da gota). Os radicais poliméricos dentro das gotas podem continuar propagando, terminar com outro radical ou serem transferidos para uma molécula de monômero formando radicais menores que, por sua vez, podem sair das partículas. Quando utilizado iniciador hidrossolúvel, no caso o persulfato de potássio (KPS), a

polimerização inicia dentro da gota por meio da decomposição do iniciador (Figura 2.5). O efeito gaiola ou a saída do radical primário pode desfavorecer o começo da reação de polimerização. Além disso, trabalhos experimentais (CAPEK, 2010) indicam que houve pouca influência do efeito gaiola em polimerizações de acrilamida com peróxido de amônio (APS) com tamanho de gota de 100 nm ou acima deste. A forte repulsão eletrostática do $\text{SO}_4^{(-)}$ pode ser responsável pela sobrevivência destes radicais dentro das partículas e o acúmulo de radicais individuais pode conduzir ao aumento na taxa de polimerização. Por último, a frequência de entrada de radicais ou saída pode ser maior em partículas com pequeno tamanho, podendo afetar as taxas de polimerização.

Figura 2.4 - Prováveis mecanismos na miniemulsão inversa usando AIBN como iniciador organossolúvel (-----) camada hipotética formada pelo surfactante. Fonte: Adaptado de Capek (2010).

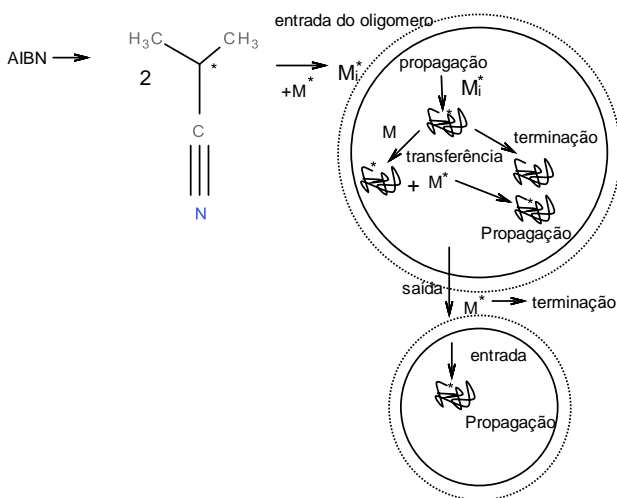
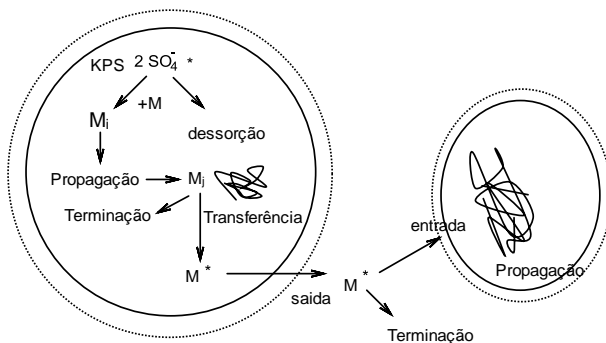


Figura 2.5 - Prováveis mecanismos na miniemulsão inversa usando KPS como iniciador hidrossolúvel (-----) camada hipotética formada pelo surfactante. Fonte: Adaptado de Capek (2010).



Landfester, Willert e Antonietti (2000) utilizaram dois tipos de iniciadores e verificaram que independentemente do tipo de iniciador, o aumento na quantidade de surfactante partículas menores foram formadas. Entretanto obtiveram menores diâmetros quando foi utilizado o iniciador organossolúvel 2,2'-azo-bis-isobutironitrila (AIBN) do que o azo-iniciador poli(etilene glicol) (PEGA200) solúvel na fase monomérica na polimerização do metacrilato de hidroxietila para a produção de partículas PHEMA. No mesmo trabalho utilizaram o AIBN para a produção de partículas de poli(acrilamida), assim como na polimerização do ácido acrílico.

Qi, Jones e Schork (2007) estudaram a polimerização da acrilamida utilizando agente RAFT (da siglas em inglês Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer), testando dois tipos de iniciadores, o AIBN solúvel no ciclohexano (fase contínua), e o 4,40-azobis(4-ácido cianoaléxico), ABCP, solúvel na fase dispersa (gotas). Ambas as reações obtiveram boa estabilidade coloidal, porém a massa molar do polímero com AIBN foi maior que com o ABCP. Baade e Reichert (1984) observaram que o AIBN não afetou a velocidade de polimerização da acrilamida dentro da faixa de concentração estudada. Estes autores sugeriram a ocorrência de reações de transferência de cadeia de impurezas no monômero ou iniciador, e às características específicas do processo de iniciação. Relataram que a decomposição do iniciador organossolúvel pode se dar na fase contínua, neste caso o tolueno, ou na interface (tolueno/gota). No primeiro caso, os radicais podem reagir com o monômero dissolvido na fase contínua e, no

segundo caso, os radicais podem se difundir para dentro da gota. assim, a concentração dos radicais dentro da gota é inferior em comparação quando são usados iniciadores solúveis na fase aquosa (gota). Portanto, os iniciadores organossolúveis podem conduzir ao aumento no peso molecular do polímero.

Capek (2003b) utilizou o persulfato de amônio (APS) nas reações de polimerização e copolimerização da acrilamida, n- metileno bis acrilamida e o ácido metacrílico resultando em reações muito rápidas. Além disso, foi observado um forte decréscimo na taxa de polimerização quando adicionado o ácido metacrílico. Provavelmente a maior solubilidade do ácido metacrílico na fase contínua, conduziu a uma maior saída de radicais, assim como o aumento da terminação biradicalar.

Kobitskaya (2008) verificou baixas conversões e pouca estabilidade quando utilizadas baixas concentrações de AIBN nas reações de polimerização da acrilamida em miniemulsão inversa a 60 °C, mesmo aumentando a quantidade de surfactante (Span 60). Uma vez aumentada a concentração de AIBN foram observado baixas conversões no começo até aproximadamente 100 minutos e, em seguida um abrupto aumento da conversão.

Gromov, Osmanov e Glazcova (1988) observaram uma autoaceleração após um estágio lento da reação de acrilamida em polimerização em emulsão com iniciador AIBN. Estes autores afirmaram que este comportamento segue a mesma tendência em reações com alta concentração de acrilamida (7,45 mol/L). Os autores explicaram estas características pela redistribuição dos componentes da reação entre as fases, observada experimentalmente pela difusão parcial do AIBN da fase contínua (heptano) para a fase aquosa. Este efeito manifesta-se consideravelmente na presença de uma grande quantidade de acrilamida.

Segundo Capek (2010), a diferença entre as taxas de polimerização dos iniciadores persulfato de amônio (APS) e AIBN também podem ser explicadas pelas suas constantes de decomposição (k_d) e da taxa de terminação dos radicais de iniciador na fase contínua.

2.1.4 Determinação da conversão

A Tabela 2.1 apresenta trabalhos encontrados na literatura com os respectivos métodos usados para a obtenção da conversão gravimétrica.

Tabela 2.1 - Determinação do método de separação do polímero

Método	Monômero	Processo de polimerização	Referência
Centrifugação	Acrilamida	Miniemulsão inversa	Qi et al. (2009)
Centrifugação	Acido metacrílico	Miniemulsão inversa	Oliveira et al. (2011)
Centrifugação	Acido Acrílico	Miniemulsão inversa	Luo et al. (2009)
Extração Soxhlet.	Acrilamida/redox	Miniemulsão inversa	Blagodatskikh et al. (2006)
Extração Soxhlet	Acrilamida	Miniemulsão inversa	Kobitskaya, (2008)
Cromatografia de exclusão de tamanho (SEC)	Acrilamida	Miniemulsão inversa	Qi et al. (2007)
Diálise	Acrilamida/n-metileno-bis-acrilamida/acido metacrílico	Miniemulsão inversa	Capek (2003b)
Precipitação	Acrilamida	Emulsão	Vanderhoff (1984)
Filtração	Acrilamida	Precipitação, Suspensão, Emulsão.	Kurenkov e Myagchenkov(1991)
GPC	Acrilamida	Emulsão	Hernandez-Barajas e Hunkeler (1997).
UV/vis	Acrilamida	Meio supercrítico	Ohde, Way e Rodriguez (2007)
UV/vis	Acrilamida	Solução	Kreft e Reed (2009)
UV/vis	Acrilamida	Emulsão	Alb et al. (2006)

Como descrito anteriormente, a técnica de polimerização em miniemulsão inversa vem sendo investigada por vários grupos de pesquisa. Entretanto, ainda existe uma lacuna de conhecimento,

principalmente no que se refere ao mecanismo de polimerização, já relatado por Capek (2010). Várias são as técnicas utilizadas para a determinação da conversão, já que este monômero é sólido e solúvel na água, dificultando a separação do polímero.

Para a medida da conversão na polimerização em miniemulsão inversa da acrilamida, Qi, et al. (2009) relataram a retirada de amostras de 3 mL de miniemulsão, precipitadas com acetona fria contendo 0,1 % de hidroquinona. Após este processo, o polímero foi lavado várias vezes com acetona e separado por centrifugação. As amostras de polímero foram seca à vácuo a 70 °C por 48 horas. Para reações que continham agente RAFT no começo da reação, os autores afirmaram que o polímero possui peso molecular baixo o suficiente para conduzir a erros pelo método gravimétrico. Desta forma, os mesmos utilizaram a cromatografia de permeação em gel (GPC) para a medida da conversão. É importante destacar que as curvas de conversão apresentadas por estes autores sem agente RAFT não atingiram 100 % de conversão. Oliveira et al. (2011) utilizaram do mesmo modo a centrifugação para a separação do polímero por 15 min a 7500 rpm. Porém as amostras foram secas a vácuo na temperatura ambiente. Luo et al. (2009) também utilizaram a centrifugação como método de separação do poliácido acrílico, porém as amostras sofreram várias lavagens com ciclohexano e levadas para o processo de secagem a vácuo a 95 °C até peso constante. Blagodatskikh et al. (2006) precipitaram o polímero com grande quantidade de acetona e, em seguida, foram feitas lavagens com acetona quente por meio do sistema Soxhlet.

Kobitskaya (2008) utilizou o processo de extração Soxhlet para a lavagem do polímero por 24 horas. Antes deste processo, as amostras foram precipitadas com excesso de acetona e lavadas com acetona quente. Após, as amostras foram secas a vácuo na temperatura de 40 °C até atingir o peso constante.

Qi et al. (2007) determinaram a conversão por meio da cromatografia de exclusão de tamanho GPC comparando as áreas dos sinais do detector de índice de refração correspondentes ao polímero e ao monômero. Ouyang, Wang e Shork (2011) verificaram a polimerização do ácido acrílico (hidrossolúvel) em miniemulsão inversa e determinaram a conversão pelo mesmo método. Capek (2003b) determinou a conversão lavando as amostras com etanol, e posteriormente, separando o polímero por meio de diálise.

Outros trabalhos da literatura, utilizando diferentes técnicas de reação da acrilamida, são relatados a seguir.

Vanderhoff et al. (1984) obtiveram a conversão da acrilamida de reações de polimerização em emulsão inversa retirando, amostras para determinação a conversão em função do tempo de polimerização. As alíquotas foram lavadas em água gelada e 4-*tert*-butilbenzeno-1,2-diol foi adicionado para interromper a polimerização. Pesou-se a alíquota e acetona foi adicionada para precipitar o polímero. A água foi adicionada para auxiliar na coagulação do polímero. Este polímero foi lavado várias vezes com acetona e a secagem foi realizada sob vácuo (cerca de 10^{-3} torr) na temperatura de 60 °C no período de 24 a 48 horas. As amostras foram, então, resfriadas até à temperatura ambiente, sob vácuo, seladas e pesadas para determinar a quantidade de polímero formado. Qualquer coágulo formado durante a polimerização foi recuperado por filtração, depois lavado, seco e pesado.

Kurenkov e Myagchenkov (1991) relataram, na polimerização por precipitação da acrilamida, a determinação da conversão por meio da técnica de gravimetria. O polímero precipitado é filtrado e seco na temperatura de 50 °C a 60 °C, ou lavado com metanol, e levado para a estufa a vácuo na temperatura de 60 °C.

Hernandez-Barajas e Hunkeler (1997) determinaram a conversão de acrilamida na polimerização em emulsão por meio de inversão de fases usando o surfactante Tergitol TMN-10 e água deionizada com agitação vagarosa. O monômero foi separado do polímero por GPC utilizando uma fase móvel micelar. O detector ultravioleta (UV) (Hitachi L-4000H, Tóquio, Japão), que opera em um comprimento de onda de 214 nm, foi usado para medir a absorção de monómeros. A altura do pico foi utilizada para construir uma tabela de calibração e para a análise das amostras desconhecidas. Amostras de uma dada experiência foram sempre analisados em conjunto dentro de um período de 10 horas.

Ohde, Way e Rodriguez (2007) sintetizaram a poliacrilamida em meio de dióxido de carbono supercrítico. Estes autores acompanharam a reação através do desaparecimento de acrilamida na absorção de UV/vis.

Alb et al. (2006) utilizaram o equipamento ACOMP (das siglas em inglês Automatic continuous online monitoring of polymerization reactions) (adaptado) para monitorar automática e continuamente (*online*) reações de polimerização de acrilamida em polimerização em emulsões inversa. Esta foi a primeira aplicação do ACOMP para polimerização heterogênea. A evolução da conversão e a reduzida viscosidade monitorada continuamente por inversão de fases, diluindo um pequeno fluxo de amostra do reator e uma solução de surfactante de quebra, seguido por absorção de UV e detecção do viscosimétrico. Esta

inversão de fases de uma pequena quantidade da emulsão estável de polímero / surfactante foi realizada em dezenas de segundos, produzindo soluções diluídas contendo acrilamida, poli(acrilamida), gotículas de óleo, e pequenas quantidades de surfactante, iniciador e outros resquícios, e os compostos de baixo peso molecular. Depois que os autores estabeleceram os meios adequados para efetuar medições ACOMP, uma primeira aplicação do método foi realizado para resolver alguns problemas cinéticos envolvidos na polimerização em emulsão, incluindo a evolução do peso molecular e a ação simultânea de um segundo surfactante chamado por eles de iniciador "intrínseco" e um iniciador químico adicionado.

Kreft e Reed (2009) determinaram a conversão pela redução do sinal da acrilamida UV/Vis na polimerização de acrilamida em solução.

Por meio dos trabalhos relatados acima, podemos concluir que com exceção da técnica de UV/vis aplicada a polimerização em solução, as demais técnicas tais como precipitação, filtração, centrifugação ou no caso da aplicação de UV/vis para sistemas heterogêneos requerem de um elevado tempo de análise para a determinação da concentração de monômero e a conversão de polímero. Portanto não se adequam para o monitoramento destas variáveis em linha.

2.1.5 Determinação do diâmetro de partículas

Para avaliar o tamanho da gota/partícula durante a reação de polimerização inversa, e assim verificar a estabilidade das miniemulsões foram investigados quais os métodos mais utilizados na literatura. Na Tabela 1.2 estão listados alguns trabalhos que foram objeto de estudo e referência para a elaboração desta tese.

Tabela 2.2 - Métodos de determinação do tamanho de partículas em polimerizações em miniemulsão inversa

Método	Monômero	Referência
<i>SLS</i>	Acrilamida	Lanfester, Willert e Antonietti (2000)
<i>DLS</i>	Acrilamida/par redox	Blagodatskikh et al. (2006)
<i>DLS</i>	Acrilamida e comonomeros	Kobistkaya (2008)
<i>DLS</i>	Acido Acrílico	Luo, Dai e Chiu (2009)

<i>DLS</i>	Acrilamida/Raft	Qi et. al. (2009)
<i>DLS</i>	Metacrilato etil – 2 dimetilamina/ Raft	Oliveira et al. (2011)
<i>DLS</i>	Terpolimerização Acrilamida/N,N metilenobis (acrilamida), Acido metacrilico	Capek (2003b)
<i>DLS</i>	Acrilamida	Capek (2003a)

SLS- static light scattering – Espalhamento estático de luz.

DLS- dynamic light scattering – Espalhamento dinâmico de luz.

A técnica de espalhamento dinâmico de luz se baseia no movimento browniano. As partículas com menor tamanho se movem com maior velocidade do que as partículas grandes e, portanto, possuem coeficiente de difusão (D) maior (Manual Técnico, Malvern). Para uma dispersão de partículas esféricas, com viscosidade η , à temperatura T constante, o coeficiente de difusão D é inversamente proporcional ao diâmetro hidrodinâmico d_h das partículas, como mostra a equação de Stokes-Einstein:

$$D = \frac{\sigma \cdot T}{3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot d_h} \quad (2.1)$$

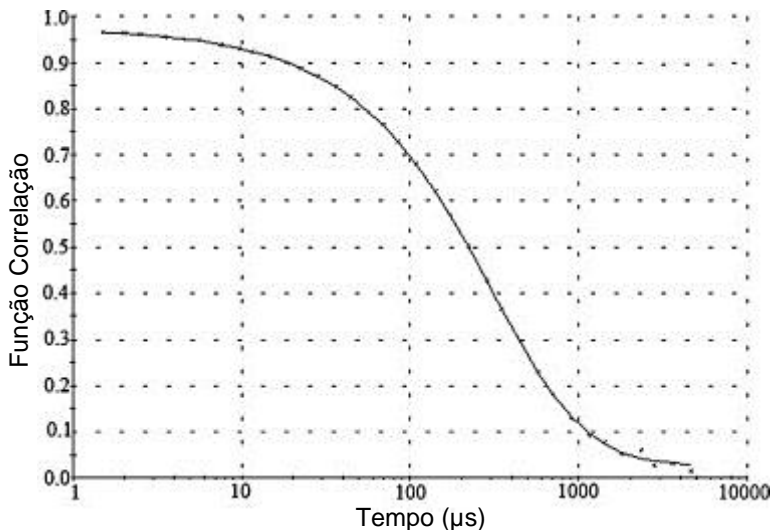
onde σ é a constante de Boltzmann. Devido ao movimento Browniano, a intensidade da luz espalhada por um conjunto de partículas sofre flutuações ao longo do tempo e a intensidade da luz que atinge o detector irá flutuar por causa do movimento das partículas. Quando o tamanho das partículas for menor, essa flutuação espalhada irá aumentar, pois as partículas vão se movimentar mais rapidamente e irão passar pelo detector mais vezes dentro de um intervalo de tempo. Portanto, existe uma relação entre a velocidade de flutuação da luz espalhada e o coeficiente de difusão das partículas, e uma auto-correlação da intensidade da luz espalhada. No caso de partículas pequenas essa função de auto-correlação entre as intensidades diminui ligeiramente, do que no caso das partículas grandes.

A função de auto-correlação, $G(t)$, mostrada na equação 2.2 é:

$$G(t) = \langle I(t_o) + I(t_o + t) \rangle \quad (2.2)$$

onde $I(t_0)$ e $I(t_0 + t)$ são as intensidades de luz espalhada nos instantes t_0 e $(t_0 + t)$, respectivamente. No tempo $t = t_0 = 0$, a intensidade de espalhamento é $I(0)$ e a função de auto-correlação possui um valor máximo. Com o passar do tempo, a intensidade de espalhamento em um tempo $(t_0 + t)$ terá cada vez menos correlação com a intensidade de espalhamento inicial, e a média sobre os produtos das intensidades, que é $G(t)$, tende a zero. Normalmente admite-se que $G(t)$ decai exponencialmente em função do tempo, conforme é mostrado na Figura 2.6.

Figura 2.6 - Coeficiente de correlação em função do tempo. Fonte: Domenici et al. (2012)



Para partículas esféricas e monodispersas o $G(t)$ é dado pela equação (2.3):

$$G(t) = A' e^{-2\Gamma t} + B' \quad (2.3)$$

onde A' é a constante da linha base e B' é a constante de intercepção, ambas da função de auto-correlação. Γ é a constante de decaimento da curva exponencial gerada pela função de auto-correlação, definida pela equação (2.4):

$$\Gamma = D \cdot q^2 \quad \dots\dots\dots (2.4)$$

sendo que D é a constante de difusão translacional das partículas, q é o vetor de onda de espalhamento da luz, o qual é dada pela equação (2.5)

$$q = \left(4 \cdot \pi \cdot n / \lambda_0 \right) \cdot \text{sen}(\Theta/2) \dots\dots\dots (2.5)$$

onde n é o índice de refração do dispersante, Θ é o ângulo de espalhamento e λ_0 é o comprimento de onda da luz incidente.

Para o cálculo das equações apresentadas anteriormente o equipamento usado para a medida do diâmetro de partículas utiliza um software próprio do equipamento, o qual encontra a curva que melhor se ajusta aos pontos originados pela função de auto-correlação, ou seja, encontra um valor apropriado para Γ . Logo, se substitui Γ na equação (2.4) no qual resulta um valor para D . Por fim, por meio da equação (2.1), se obtém como resultado o diâmetro hidrodinâmico médio das partículas (Technical Manual Malvern Instruments, 2013).

Finalmente, esta técnica foi utilizada para a análise de diâmetro de partículas sintetizadas nas reações deste projeto. Esta metodologia requer um tempo razoável para a diluição da amostra mais a análise. Portanto, esta técnica não pode ser utilizada para fins de monitoramento online de tamanho de partículas.

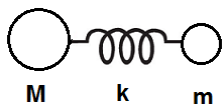
2.2 TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS

A utilização de técnicas espectroscópicas na região do infravermelho próximo (NIR) e Raman permite o monitoramento em linha (*in situ*) e em tempo real e, também, são técnicas não destrutivas.

Para o monitoramento de reações de polimerização via radical livre estas técnicas se mostram adequadas, pois possibilitam a quantificação da conversão do monômero em polímero pelo acompanhamento da variação da absorbância da dupla ligação C=C (presente no monômero). Além disso, já foi mostrado que estas técnicas também são sensíveis a variações no diâmetro das partículas. (SANTOS; LIMA; PINTO, 1999; SANTOS et al., 2004; REIS et al., 2003)

As duas técnicas possuem o mesmo princípio físico: absorção de bandas na região do espectro NIR e Raman como consequência das vibrações moleculares dos compostos químicos (SIESLER et al., 2002). Considerando um oscilador diatômico simples com frequência vibracional ν (equação 2.6) (baseado em um oscilador harmônico) pode ser correlacionado como parâmetro molecular (SKOOG, 2001):

Oscilador harmônico



$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}} \dots\dots\dots (2.6)$$

onde f é a força exercida entre a ligação dos corpos de m e M de massa reduzida representada na equação 2.7:

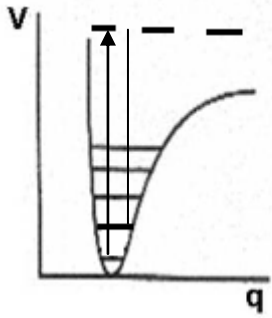
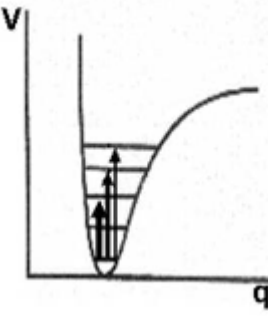
$$\mu = \frac{mM}{m + M} \dots\dots\dots (2.7)$$

Assim, as frequências vibracionais dos compostos são muito sensíveis e podem ser aplicadas a espectroscopia Raman para esclarecer a estrutura do composto de interesse. Além disto, devido as diferentes condições de excitação das espectroscopias NIR e Raman, a relação entre as intensidades de absorção e a funcionalidade da molécula em questão varia significativamente. Desta forma, devido as características específicas de cada técnica espectroscópica, pode-se obter respostas diferentes quando aplicada a uma mesma molécula.

A principal diferença entre as técnicas Raman e NIR é a forma de análise: Raman utiliza a técnica de detecção de luz espalhada e NIR absorção. Assim, na espectroscopia NIR se opera com luz policromática na qual as moléculas absorvem frequências específicas correspondentes a transição vibracional molecular (*overtones* e bandas de combinação). Na espectroscopia Raman a amostra é irradiada por meio de uma luz de laser monocromática, cuja frequência pode variar desde o espectro visível até o NIR. Esta radiação pode excitar a molécula para um estado virtual de energia muito acima dos níveis de vibração do oscilador hanarmônico para um espectro visível e no intervalo de altos sobretons da excitação NIR. A partir deste nível de energia de excitação, a molécula pode retornar ao estado fundamental pelo espalhamento elástico, o qual o fóton incidente tem a mesma frequência que a luz espalhada (Rayleigh), que tem a mesma frequência que a linha de excitação e não contém informações em termos de vibração molecular.

A Tabela 2.3 apresenta aspectos qualitativos e quantitativos das duas técnicas espectroscópicas estudadas neste trabalho.

Tabela 2.3 - Características das espectroscopias NIR e Raman.

Raman	NIR
	
Fundamental (4000 - 50 cm ⁻¹)	Overtones e combinações (12500 - 4000 cm ⁻¹)
Técnica do espalhamento de luz	Técnica de absorção
Fonte de radiação monocromática (Laser VIS-NIR)	Fonte de radiação policromática dispersada (tungstênio)
Informação contida na radiação dispersa	Informação contida na radiação
Radiação espalhada	Radiação absorvida
Moléculas homonucleares e polares.	C-H, O-H, N-H
Alta seletividade estrutural	Baixa seletividade estrutural
$I_{\text{Raman}} \sim c$	$\log \frac{I}{I_o} = A = a \cdot b \cdot c$ (Lei de Beer)
Não requer preparo prévio da amostra	
Pequeno volume (μl) ou espessura (μm) da amostra	Grande volume ou espessura (até cm) da amostra

Fonte: Siesler et al. (2002).

O efeito Raman define-se pela colisão inelástica e, dependendo da absorção ou perda de energia das moléculas, são chamadas de linhas Stokes e anti-Stokes, respectivamente, que serão explicadas mais detalhadamente na seção da espectroscopia Raman. Outro fator interessante da espectroscopia Raman é a dependência da intensidade

Raman I_{Raman} com a frequência de excitação ν_{exc} sendo igual a $I_{\text{Raman}} = \nu_{\text{exc}}^4$. A espectroscopia NIR, como já relatado, se baseia na absorção de *overtones* e bandas de combinação. Devido a absorção ser menos intensa, as intensidades decrescem de 10 -100 vezes para cada nível do fundamental e o primeiro estado excitado (SIESLER et al., 2002).

A espectroscopia Raman é diretamente proporcional a concentração do composto em estudo, a espectroscopia NIR se baseia na Lei de Beer.

A sobreposição de bandas e diferentes *overtones* em NIR pode causar uma baixa seletividade estrutural comparada com Raman. Entretanto, os espectros NIR podem ser atribuídos em detalhes com referência a sua molécula original, o que lhe permite a aplicação em pesquisas relacionando-os com métodos de avaliação quimiométricos (SIESLER et al., 2002).

Finalmente, uma observação bastante atrativa das duas técnicas para a utilização em rotina industrial, é o fato das amostras não requerem preparação prévia para análises e a possibilidade de utilização de fibras óticas para a análise (SIESLER et al., 2002).

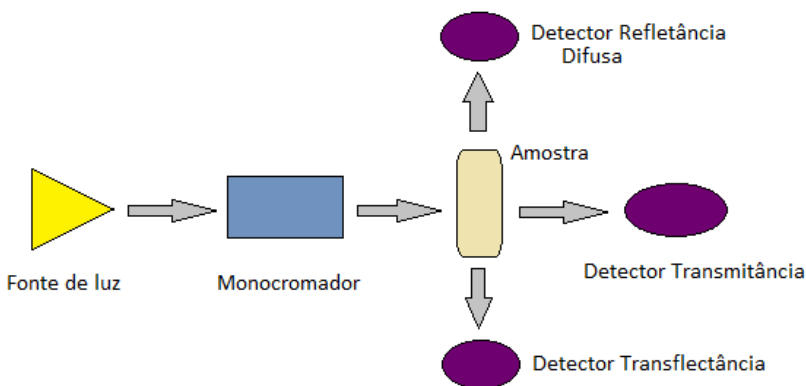
2.2.1 Espectroscopia vibracional no infravermelho próximo

A região do infravermelho próximo (NIR), como listado na Tabela 2.2, compreende a região 12500 cm^{-1} até 4000 cm^{-1} , que contém principalmente sobretons e bandas de combinação C-H, N-H e O-H, as quais são adequadas para o estudo de muitos compostos orgânicos. Os instrumentos utilizados nesta técnica combinam ótica de quartzo tanto com prisma de quartzo ou detectores de grade monocromador ou fotocondutor. A mesma utiliza lâmpada halogênio/tungstênio que converte a faixa de 4000 a 14000 cm^{-1} (PATNAIK; PRADYOT 2004).

A técnica de espectroscopia NIR está mais próxima da espectrofotometria ultravioleta e visível do que infravermelho, geralmente são utilizadas células com comprimento de caminho ótico de 0,1 a 10 cm e soluções diluídas. As células usadas para análise podem ser de quartzo, vidro, ou corex até $2,4 \mu\text{m}$. Grades de sílica também são disponíveis para o uso até $3 \mu\text{m}$. Em razão da nitidez das bandas de absorção na região do infravermelho próximo, é desejável usar uma alta resolução para trabalho quantitativo, isto é, a largura da fenda espectral na ordem de poucos números de onda. (PATNAIK; PRADYOT, 2004).

A Figura 2.7 apresenta um esquema básico da espectroscopia NIR.

Figura 2.7 - Esquema básico da espectroscopia NIR.



A espectroscopia NIR apresenta alguns modos de medição o qual a análise pode ser afetada dependendo do tipo de analito. Estes modos NIR são: transmitância, refletância, transflectância, e interação.

No modo transmitância, a luz incide sobre um lado da amostra e a luz transmitida do outro lado para o detector sendo mais utilizado para líquidos. No caso de refletância, a luz incide sobre a superfície da amostra e é refletida difusamente para o detector (Siesler et al. 2002). A transflectância combina os modos transmitância e refletância. Este modo de medição é utilizado quando são usados feixes de fibras óticas e possui um caminho ótico duplo pelo qual o feixe de radiação passa duas vezes através da amostra (Simões 2008). Esta técnica é usada para a medição de emulsões (Chicoma, 2009).

A espectroscopia NIR é uma ferramenta importante para determinação quantitativa de componentes (Siesler et al. 2002). Devido a sensibilidade desta técnica frente a diversos grupos funcionais no espectro NIR e compatível com sondas de fibras óticas para a transmissão de sinais, o qual permite o uso para análise em processos *in-situ* e *online*. Segundo Simões (2008) esta técnica possui algumas características, como:

- .. análise simultânea de vários parâmetros;
- .. não destrutiva e não invasiva;
- .. possuem alta velocidade de processamento das informações e rápido fornecimento de resultados quantitativos;
- .. não consome reagentes químicos nocivos ao meio ambiente;

- ..as amostras não precisam de preparação e baixo custo na amostragem e na análise.

Entretanto, as medidas NIR não são diretas e geralmente quando a água forma parte da amostra pode resultar em bandas largas e sobrepostas necessitando, portanto, de métodos de calibração.

2.2.1.1 Calibração do modelo

Devido a grande quantidade de informações contidas nos espectros, e a sobreposição de sinais analíticos se faz necessária a utilização de ferramentas quimiométricas para a análise quantitativa.

A calibração pode ser definida como o conjunto de procedimentos necessários para selecionar e correlacionar, por meio de modelos empíricos, os dados disponibilizados por um instrumento e por um método de referência, de modo a fazer com que o sinal do instrumento sob calibração indique de forma acurada alguma variação ou propriedade física da amostra. (VIEIRA, 2001).

Alguns procedimentos são necessários para a obtenção de um modelo de calibração robusto, preciso e capaz abranger a inclusão de novas amostras no grupo de treinamento.

Seguem algumas recomendações para a escolha do grupo de calibração:

- .os espectros devem ser coletados quanto possível durante o processo real;
- . as amostras selecionadas devem ser analisadas por um método de referência Se possível deve ser evitado algum tipo de degradação;
- .devem ser selecionadas amostras que introduzam variações espectrais significativas no grupo de calibração,
- . escolha das amostras de calibração que cobrem uma ampla faixa de concentração que mais tarde serão analisadas na validação. Isso ajuda a criar um modelo mais estável para a análise;
- .conter um número suficiente de amostras para definir estatisticamente a relação entre as variáveis espectrais e a concentração ou propriedade do componente a ser modelada (SIMÕES, 2008);
- . com relação à coleta dos dados espectrais das amostras, variações no tamanho da partícula e nas condições do processo que são esperadas durante as análises devem ser reproduzidas e representativas nas amostras no conjunto de calibração (SIMÕES, 2008).
- .

2.2.1.2 Pré – processamento dos dados espectrais

Uma vez escolhido o conjunto de amostras de calibração se faz necessário o processamento dos espectros. Os espectros são normalmente adquiridos para determinar a reprodutibilidade para cada amostra de calibração. Se espectros da mesma amostra não forem idênticos, o pré-processamento de dados deve ser escolhido para torná-los semelhantes. Chicoma (2009) definiu algumas variações que podem ocorrer durante a aquisição dos espectros para um sistema em emulsão:

- ✧. interação complexa entre os componentes da amostra (gotas de monômero, formação das partículas, interação entre as fases aquosa, monomérica e polimérica);
- ✧. dispersão de luz em amostras sólidas ou líquidos túrvos (partículas, formação do látex);
- ✧. moderada ou pobre reprodutibilidade das medições (aquisição em linha dos espectros selecionados);
- ✧. distorções espectrais causadas pelo hardware do equipamento (deslocamento de linha base, deslocamento de comprimento de onda, efeitos de não linearidade do detector, ruído no detector etc.).

Estes efeitos podem ser eliminados fazendo um pré-processamento dos espectros para garantir uma boa correlação entre os dados espectrais e valores de interesse como concentração e tamanho das partículas.

Os métodos mais utilizados são SCO (*substraction constant offset*), vetor de normalização, correção de espalhamento múltiplo, e o cálculo da segunda derivada para melhorar os espectros (CHICOMA, 2009; VIEIRA, 2000).

A seguir serão definidos os métodos mais utilizados.

Substraction Constant Offset: desloca o espectro a fim de definir o valor mínimo da absorbância para zero.

Vetor Normalização (VN): este método calcula o valor médio das intensidades e a subtração deste valor do espectro. Então, a soma dos quadrados das intensidades (Y) é calculada e o espectro é dividido pela raiz quadrada dessa soma. Este método é utilizado para medições por transmitância, para eliminar a influencia das diferenças na trajetória ótica.

Correção de espalhamento múltiplo (MSC): executa uma transformação linear de cada espectro para corresponder melhor à média do conjunto de espectros. Este método é utilizado frequentemente para espectros medidos com reflexão difusa.

Segunda Derivada: este método de pré-processamento calcula a segunda derivada do espectro, enfatizando as variações mais íngremes do espectro. Assim, oscilações de linha base são eliminadas e picos sobrepostos são resolvidos (Vieira, 2001).

2.2.1.3 Métodos de calibração estatísticos multivariados

Os métodos de calibração multivariados encontrados na literatura são: Regressão Linear Múltipla (MLR) (VASCONCELOS, 2011; SIMÕES, 2008), Análise de Componentes Principais/Regressão em Componentes Principais (PCA/PCR), Mínimos Quadrados Parciais (PLS) (DA SILVA, et al., 2007; CHICOMA 2009; VIEIRA, 2001; FÉVOTTE 2002; REIS et al., 2004) e Redes Neurais Artificiais (ANN). Nesta etapa do trabalho será relatado sobre o PLS, o qual foi utilizado para elaboração do modelo de calibração.

O método PLS é semelhante ao método PCA/PCR. Estes dois métodos utilizam o espectro inteiro ou amplas regiões do espectro para a análise e requer somente a variável do analito de interesse no conjunto de calibração. São considerados mais eficientes para lidar com ruídos experimentais, colinearidades e não linearidades (SENA; POPPI, 2000). Todas as variáveis relevantes são incluídas nos modelos via PCR ou PLS, tornando a calibração mais simples podendo ser realizada mesmo com interferentes, sem necessidade de conhecimento do número e natureza dos mesmos. O PLS e PCR são robustos. Desta forma, mesmo com a inclusão de novas amostras no modelo de calibração seus parâmetros praticamente não se alteram (FERREIRA et al., 1999).

O método PLS tem se tornado uma ferramenta extremamente útil em muitos campos da química, como a físico-química, a química analítica, a química medicinal, ambiental e ainda no controle de muitos processos industriais (FERREIRA et al., 1999).

2.2.2 Espectroscopia Raman

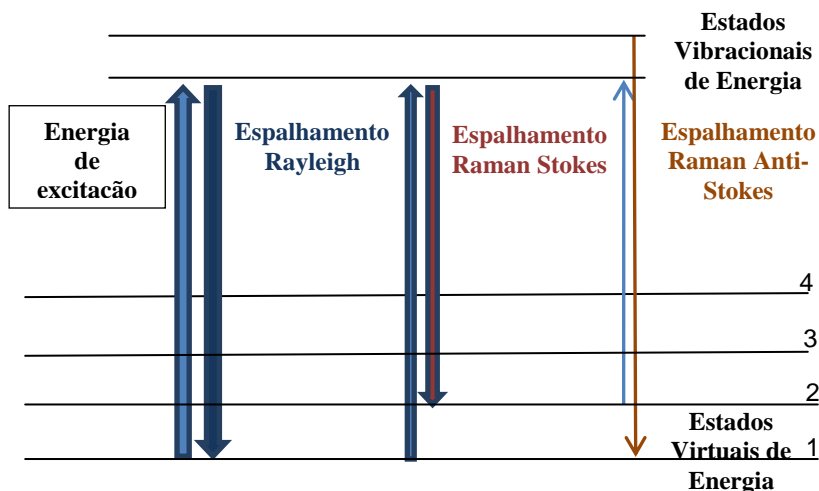
A espectroscopia Raman é uma técnica fotônica. A análise se baseia na luz monocromática com determinada frequência e, quando esta incide sobre o material de interesse a luz dispersada tem a mesma frequência daquela incidente. Apenas uma pequena parte da luz é dispersa inelasticamente, sofrendo algumas mudanças de frequência, devido a interação da luz com o material, e independe da frequência da luz incidente. Esta técnica utiliza uma alta resolução que proporciona, em curto intervalo de tempo, informação química e estrutural de quase

qualquer material, composto orgânico ou inorgânico na forma líquida ou sólida e facilmente examinada permitindo assim sua identificação (SIESLER, et al., 2002).

Adicionalmente, amostras gasosas podem ser analisadas em condições especiais. Normalmente uma quantidade mínima de amostra é necessária para a análise, na ordem de décimos de grama (PATNAIK; PRADYOT, 2004).

O experimento de Raman consiste em uma amostra iluminada por uma alta energia monocromática. Alguns fótons incidentes colidem com moléculas da amostra que são espalhados em todas as direções sem mudança no nível de energia, isto é, a maioria das colisões é elástica com a frequência da luz espalhada (ν) sendo a mesma da luz original (ν_0). Este efeito é conhecido como *Rayleigh scattering*. Entretanto, um segundo efeito pode ocorrer conhecido como efeito Raman, que pode ser explicado pela colisão inelástica entre o fóton incidente e a molécula. Esta excitação da molécula pode levar a um aumento no estado da energia vibracional (linhas de Stokes) ou a perda de energia (linha de anti-Stokes). A diferença entre a radiação incidente e a radiação dispersa Raman produz o espectro vibracional de interesse (PATNAIK; PRADYOT, 2004). A Figura 2.8 mostra o esquema dos mecanismos de espalhamento correspondentes à espectroscopia Raman.

Figura 2.8 - Esquema dos mecanismos de espalhamento na espectroscopia Raman. Adaptado de Skoog et al., (2001).



2.2.3 Monitoramento de reações de polimerização .

As técnicas espectroscópicas vibracionais Raman e na região do infravermelho NIR podem ser utilizadas para avaliar e auxiliar no controle de variáveis e propriedades importantes em processos de polimerização, como conversão e diâmetro de partículas, visando obter um produto com as características desejadas para determinado uso.

Santos, Lima e Pinto (1999) utilizaram a técnica de espectrofotometria para a determinação em linha do diâmetro de partículas na polimerização em suspensão do estireno. Estes autores verificaram que os espectros NIR são sensíveis a modificações nas condições de operação e, desta forma, puderam obter informações sobre a evolução da distribuição de tamanho de partículas e da estabilidade da suspensão.

Vieira (2001) verificou a viabilidade de utilização de monitoramento NIRS em linha das concentrações de monômeros residuais de metacrilato de metila (MMA) e acrilato de butila (BuA) e do polímero durante polimerização em emulsão via radicais livres. A técnica foi utilizada com sucesso para a implementação de técnicas de controle em malha fechada destas reações de copolimerização em emulsão.

Févotte (2002) utilizou a técnica de espectroscopia NIR para monitorar a conversão em linha da polimerização em solução do metacrilato de metila. O modelo empírico foi gerado utilizando regressão de mínimos quadrados parciais (PLS) para relacionar os dados espectrais NIR com a conversão medida por gravimetria. Os resultados de conversão mostraram que o monitoramento *online* utilizando a técnica NIR foi preciso, robusto, versátil e adequado para o uso em uma planta industrial de polimerização.

Um estudo sobre monitoramento em linha de reações de copolimerização em emulsão de acetato de vinila e acrilato de butila em um reator contínuo pulsado de pratos perfurados usando espectroscopia NIR foi realizado por Chicoma (2009). Os resultados apresentados por este autor mostraram a possibilidade de monitoramento em linha, *in situ* e em tempo real de diferentes variáveis no processo de copolimerização. Foi possível detectar a ocorrência de alguns distúrbios no processo, como paradas de alimentação de reagentes, verificando a sensibilidade de detecção de problemas em tempo real, e os desvios produzidos pela perturbação operacional.

Timothy, Mccaffery e Durant (2001) acompanharam a reação de copolimerização em miniemulsão direta do estireno e acrilato de butila

com a espectroscopia Raman de baixa resolução. Para o preparo da miniemulsão utilizaram o ultrasonificador Branson 450. Este equipamento foi acoplado a um recipiente, o qual era alimentado continuamente para a homogeneização. Após esta etapa a miniemulsão era dividida em duas partes, uma alimentada ao reator com um agitador mecânico ou magnético (para baixo teor de sólidos) e a sonda Raman, e a outra parte era misturada com uma alimentação da emulsão original e novamente homogeneizada continuamente. Este esquema foi criado com o objetivo da obtenção de uma miniemulsão livre de gotas grandes e capaz de criar gotas menores do que a emulsão original. A metodologia usada para o tratamento dos dados espectrais foi por meio da integração dos picos da dupla ligação vinílica em relação ao grupo funcional (anel benzênico) e o decréscimo desta curva. Assim, para obter um perfil da conversão, relacionando com dados espectrais, utilizaram a relação de picos do espectro ($C=C/\text{grupo funcional}$) e a conversão determinada por gravimetria. Este método apresentou bons resultados utilizando o anel aromático como referência para o cálculo da conversão independentemente de mudanças na intensidade do espalhamento e da intensidade de excitação do laser. Finalmente, estes autores concluíram que a técnica de espectroscopia Raman tem potencial para monitorar reações de polimerização. Este potencial é factível com baixa resolução utilizando a quimiometria.

Santos et al. (2004) apresentaram um trabalho referente ao monitoramento da polimerização em suspensão do estireno utilizando espectroscopia Raman. Estes autores mostraram a possibilidade de monitorar a conversão da polimerização utilizando a técnica pela variação da absorbância da dupla ligação em relação ao grupo funcional. Além disso, verificaram a possibilidade de obter informações sobre a distribuição de tamanho de partículas, pois os espectros foram afetados.

Reis et al. (2004) compararam as técnicas espectroscópicas NIR e RAMAN monitorando reações de homopolimerização e copolimerização em emulsão, sob as reais condições utilizadas na indústria, como baixo sinal e ruído e a sonda imersa no meio reacional. Os resultados mostraram que ambas as técnicas apresentaram bons resultados para estimar a concentração de monômero, isto é, associado com a forma representativa da calibração do modelo. Uma característica importante reportada por tais autores que diferencia ambas as técnicas foi a baixa relação sinal/ruído na técnica de Raman para uma rápida aquisição dos espectros. Entretanto, este problema foi resolvido com sucesso pelo uso de um filtro dinâmico.

Santos et al., (2005) relataram o uso da espectroscopia NIR como uma técnica alternativa para o monitoramento e controle de processos de polimerização. Estes autores apresentaram uma revisão dos princípios teóricos, as técnicas de calibração mais frequentemente utilizadas para o desenvolvimento e implementação de controle. As aplicações da espectroscopia NIR como ferramenta para o controle e monitoramento online e offline de processos de polimerização tais como: massa, suspensão, solução e emulsão.

Jallapuram et al. (2008) investigaram a taxa de polimerização de um fotopolímero baseado em acrilamida utilizando a espectroscopia Raman. Estes autores verificaram a taxa de polimerização de acrilamida e metileno-bis-acrilamida por meio das alterações dos picos característicos destes compostos a 1284 cm^{-1} e 1607 cm^{-1} , correspondentes à ligação CH e duplas ligações C=C de acrilamida, e no pico característico em 1629 cm^{-1} , correspondente à ligação dupla carbono-carbono de metileno-bis-acrilamida. A conversão do monômero foi estudada em função do tempo, no qual a amostra foi exposta ao feixe de laser (processo holográfico) do espectrômetro Raman. A comparação com um fotopolímero comercialmente disponível mostrou que a taxa de polimerização das reações sintetizadas por estes autores foi mais rápida.

Alb et al., (2006) fizeram a primeira aplicação do monitoramento automático online (ACOMP) de reações de polimerização em emulsão inversa da acrilamida. Este trabalho foi descrito detalhadamente na seção 2.1.4.

Alb e Reed (2008) estudaram reações de polimerização em emulsão direta (óleo/água) utilizando o monitoramento *online* automático contínuo de reações de polimerização (ACOMP). Este método foi aplicado em reações via radicais livre na homopolimerização do metacrilato de metila e acrilato de butila em uma ampla faixa de concentração de monômero, com e sem estabilização do surfactante. Os resultados alcançados foram satisfatórios para uma emulsão livre de surfactante com 15% de sólidos, conduzindo a emulsões estáveis sem separação de fases e formação de coágulos. As características do polímero foram comparadas com a distribuição das partículas coloidais e o modelo de transferência de massa a partir das grandes gotas (microns) de monômero às partículas muito menores (nanômetros), nucleadas, esta difusão de massa foi confirmada. Estes resultados foram comparados com a cromatografia de exclusão de tamanho, espalhamento dinâmica de luz, e microscopia eletrônica de transmissão com tratamento criogênico.

Kreft e Reed (2009) monitoraram a massa molar e a cinética da conversão durante a síntese da homopolimerização em solução da acrilamida via radicais livres por meio de múltiplos detectores acoplados ao GPC. Neste trabalho os reagentes foram alimentados no reator durante a reação. A alimentação do monômero foi alimentada de forma a manter constante a massa molar e uma rampa crescente da massa, ao contrário das reações em batelada, onde a massa decresce. Três tipos de alimentação do iniciador foram realizados para produzir cinéticas de conversão previsíveis e distribuições de massa: (i) alimentação constante do iniciador, (ii) alimentação para produzir cinética de conversão de Gaussiana, e (iii) doses de reforço para produzir massas multi-modais. O equipamento ACOMP foi utilizado para acompanhar a evolução da conversão e a distribuição da massa molar média e o multi-detector GPC foi usado para verificação cruzada dos resultados e medir as distribuições de produtos finais. Em geral, houve uma boa concordância entre as previsões e os resultados.

No transcurso deste capítulo foi visto que as reações de acrilamida se caracterizam por uma elevada taxa de reação. Entretanto, ainda existe uma lacuna de conhecimento sobre a cinética da reação de acrilamida, principalmente na técnica de polimerização em miniemulsão inversa. Neste contexto, por meio das técnicas de caracterização relatadas na literatura, não é possível monitorar parâmetros de reação como conversão, pois, a obtenção desta variável compreende várias etapas, tais como: precipitação, lavagem do polímero, separação por meio alguns métodos (filtração, centrifugação) e secagem da amostra requerendo um tempo razoável e restringindo o número de amostragem. Do mesmo modo, a determinação do diâmetro de partículas necessita de diluição da amostra e análise. Foram reportados alguns trabalhos de monitoramento de variáveis de interesse com as espectroscopias NIR e Raman com resultados promissores para a obtenção de dados de reação. Por último, não foram reportados trabalhos na literatura de monitoramento de reações em miniemulsão inversa da acrilamida com técnicas espectroscópicas NIR e Raman. Portanto, em decorrência ao relatado neste capítulo, propõe-se a elaboração desta tese, com o intuito de estudar o comportamento das reações de acrilamida em polimerização em miniemulsão inversa utilizando as técnicas espectroscópicas NIR e Raman. Esta técnica tem algumas vantagens com relação às demais técnicas como emulsão, massa, solução, como já foi descrito anteriormente: possibilita a encapsulação de materiais devido ao mecanismo de nucleação das partículas poliméricas, baixa

viscosidade do meio heterogêneo, isto, em relação às técnicas de polimerização em massa e solução.

3 – MATERIAIS E MÉTODOS

*“Algo só é impossível até que alguém duvide e resolva provar ao contrário” -
Albert Einstein*

O objetivo principal deste capítulo é apresentar as metodologias adotadas nas reações de polimerização em miniemulsão, bem como a caracterização realizada, reagentes e equipamentos utilizados no transcurso da realização dos experimentos. Além disso, a caracterização do polímero foi realizada utilizando técnicas como Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Neste capítulo também serão discutidos os métodos utilizados para os tratamentos de dados dos espectros, tanto para a Espectroscopia NIR, como para a espectroscopia Raman.

3.1 REAGENTES

As emulsões foram preparadas com os reagentes listados na Tabela 3.1

Tabela 3.1 - Reagentes usados nos experimentos para desenvolvimento do projeto

	Reagente	Marca	Grau de pureza
Fase Contínua	Ciclohexano (CH) 2,2'-azo-bis- isobutironitrila (AIBN)	VE TEC Dupont	99 % 99,5 %
	Surfactantes		
	Lecitina Poliglicerol Poliricinoleato Span 60	Alfa Aesar Daymers Sigma Aldrich	P.A
Fase Dispersa	Co-estabilizadores		
	Cloreto de sódio Polivinil Pirrolidona (PVP) Água destilada Acrilamida (AAm) Persulfato de potássio (KPS)	SYNTH Sigma Aldrich Sigma Aldrich VE TEC	P.A 98 % 99 %

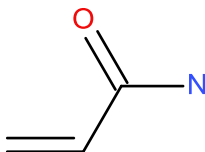
Tolueno da marca VETEC usado para dissolver o iniciador organossolúvel AIBN, e acetona da empresa SYNTH utilizado para precipitar o polímero e fazer as lavagens.

As emulsões foram preparadas utilizando como fase contínua o Ciclohexano (CH). Como surfactantes foram testados lecitina, Poliglicerol Poliricinoleato (PGPR) e SPAN 60. A fase dispersa é composta de água destilada, cloreto de sódio (NaCl), Polivinil Pirrolidona (PVP), usados como co-estabilizadores, para prevenir a degradação de Ostwald, de acordo com o trabalho de Landfester 2000, cloreto de sódio (NaCl) foi usado como co-estabilizador, o qual é misturado na fase dispersa para a formação das gotas aumentando a pressão osmótica dentro delas evitando o processo de fusão/fissão das gotas. O monômero acrilamida (AAm). Como iniciador organossolúvel foi utilizado 2,2'-azo-bis-isobutironitrila (AIBN) e hidrossolúvel o persulfato de potássio (KPS). O tolueno foi utilizado para dissolver o iniciador organossolúvel. Acetona foi utilizada nas etapas de lavagem e precipitação do polímero. Cabe destacar que nesta etapa do trabalho foi um desafio a escolha do surfactante adequado para elaboração das reações de polimerização de acrilamida em miniemulsão inversa, pois como foi relatado na seção 2.1.1 a maioria dos trabalhos reportados utilizam surfactantes produzidos em escala laboratorial ou que não se encontram disponível comercialmente. A fórmula empírica dos principais reagentes utilizados nas reações de miniemulsão inversa se encontram na Figura 3.1.

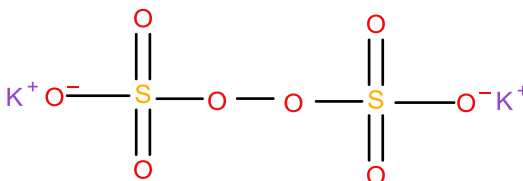
Na reação de miniemulsão direta a fase dispersa foi composta pelo estireno (S) como monômero fornecido pela empresa BASF, poliestireno (PS) comercial para aumentar a viscosidade do meio, hexadecano (HD) como co-estabilizador com grau de pureza superior a 99% da marca VETEC. A fase dispersa foi formada por lauril éter sulfato de sódio (SLS) como surfactante, da marca VETEC e água destilada. O iniciador usado na miniemulsão direta foi o persulfato de potássio (KPS) dissolvido em uma alíquota de água com o agente tamponante bicarbonato de sódio (NaHCO_3). Os reagentes apresentados acima foram utilizados como recebidos.

Figura 3.1 - Fórmula empírica dos compostos que pertence a reação de minuemulsão inversa da acrilamida.

FASE DISPERSA:

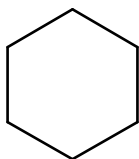


Acrilamida

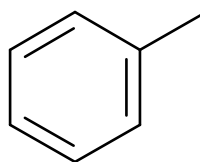


Persulfato de potássio (KPS)

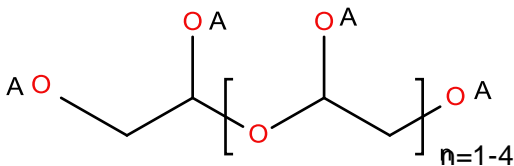
FASE CONTINUA:



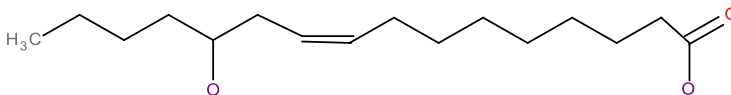
Ciclohexano



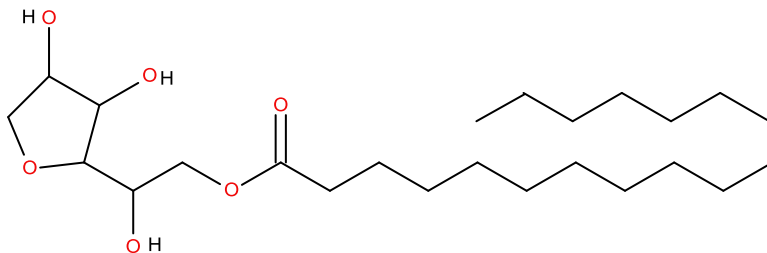
Tolueno



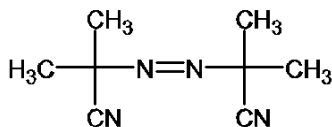
onde A é:



Poliglicerol Poliricinoleato (surfactante)



Span 60 (surfactante)



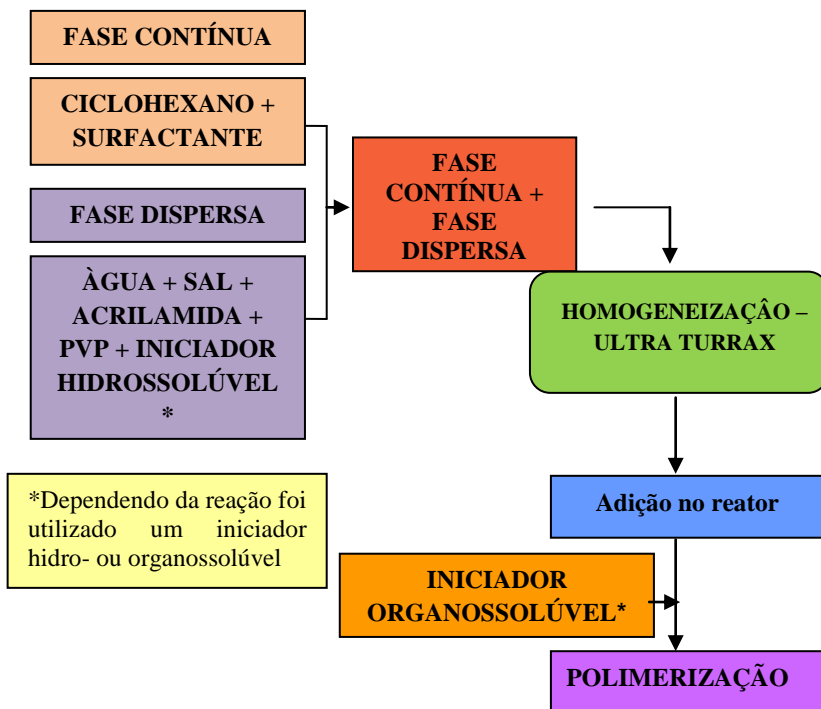
2,2'-azo-bis-isobutyronitrila (AIBN)

3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Primeiramente o surfactante poliglicerol poliricinoleato (PGPR) foi dissolvido em ciclohexano (CH) por meio de agitação magnética na temperatura ambiente por 30 minutos. Quando o Span 60 foi utilizado essa agitação foi realizada em um banho de água a 50°C por 10 minutos. Paralelamente foi preparada a fase dispersa dissolvendo acrilamida (AAm) em água destilada através de agitação magnética por 20 minutos. Após a dissolução do monômero, foi incorporado o sal (NaCl), o PVP e, por último, o iniciador hidrossolúvel (KPS) com agitação magnética em um banho de gelo (aproximadamente 10 °C) por 20 minutos, cada um separadamente até a dissolução. Após este processo as duas fases foram misturadas mantendo-se agitadas magneticamente por 30 minutos. Quando o iniciador hidrossolúvel estava presente nas gotas de monômero, as fases eram misturadas em uma banho a uma temperatura um pouco superior a 10 °C, pois abaixo de 10 °C tem-se do ponto de

congelamento do ciclohexano. O processo de homogeneização foi feito utilizando o dispersor mecânico Ultra Turrax (IKA T25) por 5 minutos a 20000 rpm, condição determinada a partir de vários testes (ver Capítulo 4). Este processo foi realizado em um frasco de vidro em formato de béquero com volume de 500 mL imerso em banho de gelo para minimizar a elevação da temperatura do meio reacional. Finalmente, a miniemulsão foi adicionada em um reator de 250 mL com agitação magnética, munido de um condensador para evitar a evaporação do ciclohexano, um banho termocriostático para a circulação de água na camisa do reator na temperatura da reação, a qual foi variada entre 55 °C e 65 °C. Todas as reações foram purgadas com nitrogênio durante todo o processo com o objetivo de eliminar o oxigênio do sistema, que pode inibir a reação de polimerização. Nas reações realizadas com o iniciador organossolúvel AIBN, a solução de AIBN em tolueno só foi adicionada ao meio reacional após ser atingida a temperatura de reação. Para comparação com as reações de polimerização em miniemulsão inversa (água/óleo) foram realizadas reações de polimerização em miniemulsão direta (óleo/água) de estireno. As fases óleo e aquosa foram preparadas separadamente e, então, misturadas por meio de agitação magnética. A fase aquosa compreende o surfactante lauril éter sulfato de sódio (SLS) dissolvido com agitação magnética por 15 minutos. Em seguida 1% de poliestireno (em relação a massa de estireno) foi dissolvido no monômero. Após este processo, o co-estabilizador hexadecano foi adicionado à mesma solução (monômero + poliestireno) e misturados. Para todos os casos foi utilizada agitação magnética. A reação de polimerização em miniemulsão direta foi realizada a temperatura de 70 °C. A Figura 3.2 mostra um esquema representativo do processo de preparo das miniemulsões e da reação de polimerização.

Figura 3.2 - Fluxograma geral do processo de preparo das miniemulsões inversas de acrilamida e das reações de polimerização.



3.3 UNIDADE EXPERIMENTAL

Nesta seção serão apresentados os equipamentos utilizados no preparo das miniemulsões, bem como o sistema para a realização das reações.

3.3.1 Preparo das miniemulsões inversas

O homogeneizador do tipo mecânico (rotor estator) modelo IKA T25 digital ULTRA TURRAX foi utilizado para o preparo das miniemulsões. Este equipamento é constituído por um sistema de cisalhamento que produz um fluxo turbulento com velocidade de rotação na faixa de 4000 até 24000 rpm. Na Figura 3.3 pode ser

observado o homogeneizador utilizado para a realização das reações de polimerização em miniemulsão inversa.

Figura 3.3 - Homogeneizador tipo rotor estator modelo IKA T25 digital ULTRA TURRAX.



As miniemulsões diretas (estireno em fase aquosa) foram preparadas com o mesmo equipamento.

3.3.2 Reações de polimerização em miniemulsão Inversa

Para as reações de polimerização em miniemulsão inversa foi utilizado um sistema constituído de:

- reator de vidro de borossilicato (DIST), tipo tanque agitado, encamisado, com volume interno de 250 mL;
- banho termocriostático (MQBTCA – 100) para controle da temperatura do meio reacional realizado pela circulação de água na camisa do reator;
- agitador magnético para a mistura do meio reacional;
- termômetro acoplado em um dos bocais de entrada do reator, podendo ser de mercúrio ou digital;
- o sistema de alimentação de nitrogênio gasoso foi acoplado a um dos bocais de alimentação e sua vazão foi manipulada por uma válvula manual. O nitrogênio tem a função de remover o oxigênio, que atua como inibidor das reações de polimerização, do meio reacional;
- condensador com o objetivo de evitar o arraste da fase contínua (neste caso o ciclohexano, com temperatura de ebulição de aproximadamente 80°C) (Lide, 2004).

A Figura 3.4 mostra uma imagem da unidade experimental utilizada nas reações realizadas no reator de 250 mL, contendo o látex da reação de acrilamida em miniemulsão, logo após uma figura do látex no começo e após um determinado tempo de reação MiniTur_16.

Figura 3.4 - Esquema da unidade experimental com reator tipo tanque agitado encamisado (a); miniemulsão no começo da reação (b) miniemulsão após um determinado tempo de reação (c) da reação MiniTur_16.

(a)



(b)



(c)



As reações de polimerização de estireno em miniemulsão direta (estireno em fase aquosa) foram realizadas na mesma unidade experimental.

3.3.3 Caracterização

A caracterização das partículas poliméricas produzidas utilizando a técnica de polimerização em miniemulsão inversa possui um papel importante neste trabalho, visto que auxiliaria na avaliação da influência de parâmetros da reação, como concentração de reagentes, temperatura etc., nas características finais do polímero. A análise detalhada por meio dos métodos de caracterização permite entender se as reações de fato aconteceram em condições experimentais adequadas, além de extrair informações sobre o processo (conversão e diâmetro de partículas) para a utilização como dados de referência para a elaboração e validação dos modelos de calibração NIR e comparação com os resultados da espectroscopia Raman.

Ao longo do processo de polimerização, 5 mL de amostras foram coletadas em intervalos de 5 minutos até a primeira hora de reação, de 15 minutos até a segunda hora, de 60 minutos na terceira hora, até às quatro horas de reação. Logo, foram coletadas aproximadamente 16 amostras (gravimetria, difração dinâmica de luz e espectroscopia Raman).

3.3.3.1 Análise da tensão interfacial

Para verificar se nas condições adotadas neste trabalho havia a presença de micelas na fase contínua foi determinada a tensão interfacial entre o ciclohexano/água, em diferentes concentrações de surfactante no sistema ciclohexano/água. Além disso, foi avaliada a tensão de uma gota de água suspensa na miniemulsão (experimento padrão realizado neste trabalho) seguindo o procedimento de Landfester, Willert e Antonietti (2000). Foi utilizado um tensiômetro/goniômetro da marca Ramé-Hart, modelo 250. O método adotado foi o da gota pendente.

Neste método, uma gota de água foi formada na borda de um tubo capilar dentro de uma cubeta de vidro contendo a solução de interesse. Neste caso, foi utilizado o ciclohexano com diferentes concentrações de surfactante ou a miniemulsão utilizada nas reações de polimerização. Usando uma câmera, a forma da gota é registrada em função do tempo e a tensão interfacial é, então, calculada pelo ajuste da equação de Laplace. Foram realizadas, no mínimo, três análises independentes para garantir a confiabilidade dos resultados.

3.3.3.2 Análise gravimétrica para determinação da conversão

A conversão do monômero em polímero foi determinada utilizando a análise gravimétrica. No entanto, a obtenção de dados utilizando esta técnica foi complexa uma vez que a acrilamida é sólida (ela é dissolvida em água antes da polimerização). Esta metodologia foi baseada nos trabalhos de Blagodatskikh et al. (2006) e Qi et al. (2009). Para isto, foi pesada uma alíquota de látex, precipitada em solução fria de acetona com 0,1 % de hidroquinona e levadas para uma centrífuga da marca EPPENDORF CENTRIFUGE 580 4R, onde foram realizadas mais duas lavagens com acetona (sem hidroquinona) para retirada dos sólidos não poliméricos solúveis na acetona. Em cada lavagem as amostras foram centrifugadas a 3000 rpm por 5 minutos. Uma vez lavadas, as amostras foram colocadas em uma estufa da marca MARCONI, modelo MA 030 provida de ventilação forçada na temperatura de 60 °C por 24 horas, tempo suficiente para atingir a massa constante. As amostras foram pesadas e esta massa foi utilizada para o cálculo da conversão através da equação (3.1) para amostras coletadas enquanto a temperatura de reação estava entre 25 °C e 45 °C:

$$X = \frac{M_{\text{sólido seco}}}{\varphi M_{\text{látex}} + \varphi_s M_{\text{látex}}} \dots\dots\dots (3.1)$$

ou pela equação (3.2) para amostras coletadas quando a temperatura de reação estava acima de 45 °C:

$$X = \frac{M_{\text{sólido seco}} - M_{\text{sólidos não poliméricos}}}{\varphi M_{\text{látex}} + \varphi_s M_{\text{látex}}} \quad (3.2)$$

onde, $M_{\text{sólido seco}}$ = massa de amostra seca – massa de hidroquinona - massa da ampola; φ é a fração mássica inicial de monômero da reação; φ_s é a fração mássica de surfactante utilizada na reação; $M_{\text{látex}}$ é a massa da amostra coletada do reator; $M_{\text{sólidos não poliméricos}}$ = massa de sal + massa de iniciador + massa de PVP.

Estas etapas de precipitação e centrifugação podem aumentar muito o erro da medida da conversão gravimétrica. Isto pode ser observado nos resultados “ruidosos” da conversão destas reações.

As equações 3.1 e 3.2 foram baseadas no trabalho de Hunkeler (1990) que, devido a presença de duplas ligações no surfactante sorbitan monooleato (Span 80), considerou que os radicais livres poderiam reagir com o surfactante e, portanto, incluiu o surfactante com dupla ligação no cálculo da conversão. Como o surfactante usado neste trabalho, poliglicerol poliricinoleato, contém de 4 (quatro) a 7 (sete) insaturações por molécula (seção 3.1), este também foi incluído no cálculo da conversão (tentativas sem esta inclusão resultaram em valores de conversão acima de 100 %). Outra observação importante se refere à faixa de temperatura do meio reacional, pois observou-se que acima de 45 °C, devido a elevada taxa de reação e as consequentes elevadas conversões e viscosidades dentro das partículas de polímero, não era possível remover com acetona parte dos componentes (sal + PVP + iniciador) de dentro das partículas de polímero. Desta forma, leva-se em consideração a massa destes compostos dentro das partículas no cálculo da conversão. Para temperaturas mais baixas, no começo das reações, a conversão é mais baixa e estes compostos são removidos durante as sucessivas etapas de lavagem. Para o cálculo da conversão com o surfactante que não contém duplas ligações (como no caso o Span 60) não foi considerada a massa deste surfactante nas equações 3.3 e 3.4, pois este não compete com os radicais do iniciador e não participa da reação. No entanto, foi considerado também neste caso o uso de cada uma das equações de acordo com a faixa de temperatura da reação. A equação 3.3 na faixa de temperatura de 25 °C a 45 °C:

$$X = \frac{M_{\text{sólido seco}}}{\phi M_{\text{látex}}} \dots\dots\dots (3.3)$$

e a equação 3.4 acima de 45 °C:

$$X = \frac{M_{\text{sólido seco}} - M_{\text{sólidos não poliméricos}}}{\phi M_{\text{látex}}} \dots\dots\dots (3.4)$$

onde, $M_{\text{sólido seco}}$ = massa de amostra seca – massa de hidroquinona – massa da ampola; ϕ é a fração mássica inicial de monômero na reação; $M_{\text{látex}}$ é a massa da amostra coletada do reator; $M_{\text{sólidos não poliméricos}}$ = massa de sólidos não poliméricos = massa de sal + massa de iniciador + massa de PVP.

Na técnica em miniemulsão direta a massa de polímero foi calculada a partir do resíduo seco obtido pela evaporação de uma

amostra de látex em uma estufa da marca MARCONI, modelo MA 030 provida de ventilação forçada na temperatura de 60 °C por 24 horas. Para calcular a massa de polímero seco se faz necessário subtrair a massa de sólidos não poliméricos (emulsificantes, co-estabilizadores, iniciadores, agentes tamponantes) e a massa de hidroquinona adicionada para parar a reação.

$$X = \frac{M_{\text{sólido seco}} - M_{\text{massa dos sólidos não poliméricos}}}{\varphi M_{\text{látex}}} \quad (3.5)$$

onde, $M_{\text{sólido seco}}$ = massa de amostra seca – massa de hidroquinona - massa da cápsula; φ é a fração mássica inicial de monômero na reação; $M_{\text{látex}}$ é a massa da amostra coletada do reator; $M_{\text{massa sólidos não poliméricos}}$ = massa de hexadecano + massa de poliestireno+ massa de iniciador.

De acordo com o trabalho de Marinangelo (2010), foi utilizada a equação (3.6) para o cálculo da concentração de monômero nas partículas, o qual considera o intervalo III do processo da polimerização em emulsão, onde decresce a concentração de monômero. Estes valores de concentração serão utilizados posteriormente para a elaboração do modelo de calibração para correlacioná-los com os espectros NIR e em seguida a validação da robustez do modelo.

$$c = \frac{(1 - X)}{\left[\frac{1 - X}{\rho_{\text{AMM}}} + \frac{X}{\rho_{\text{PAMM}}} \right]} MM_{\text{AAM}} \quad (3.6)$$

onde, ρ_{AMM} é a densidade da acrilamida; ρ_{PAMM} a densidade da poli-acrilamida; MM_{AAM} é a massa molar da acrilamida; e X a conversão de monômero em polímero medida experimentalmente utilizando dados gravimétricos calculadas com as equações 3.1, 3.2, 3.3 e 3.4. Na Tabela 3.2 se encontram os valores dos parâmetros utilizados na equação 3.6 para a obtenção da concentração usando dados de gravimetria.

Tabela 3.2 – Valores dos parâmetros usados na nas equações para o cálculo da conversão gravimétrica.

Parâmetro	Valor	Unidade	Referência
ρ_{AAM}	1,13	g/cm ³	Daughton (1988)

ρ_{PAAM}	1,11	g/cm^3	MSDS
MM_{AAM}	71,08	g/mol	Daughton (1988)

3.3.3.3 Determinação do diâmetro médio das partículas

O tamanho médio das partículas foi determinado por meio dos equipamentos Malvern Instruments, Zeta Sizer Nano S (médio z) e Beckman Coulter, Coulter N4 Plus (média e intensidade), os quais utilizam a técnica de espalhamento dinâmico de luz. A preparação das amostras para análise do diâmetro de gotas e partículas no Zeta Sizer se deu por meio da diluição em ciclohexano, na proporção de 0,15 mL de látex para 1,5 mL de ciclohexano. Para a preparação das amostras para análise no Coulter N4 Plus, as mesmas foram diluídas de acordo a concentração adequada a faixa de leitura do equipamento. Entretanto, esta concentração de látex no ciclohexano é muito inferior a utilizada no Zeta Sizer.

3.3.3.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Para o estudo da morfologia das partículas sintetizadas nas reações de polimerização de acrilamida em miniemulsão inversa as amostras de látex foram manipuladas antes de serem analisadas. Para isto, o látex sintetizado foi diluído em ciclohexano de acordo com o trabalho de Romio (2011). A diluição utilizada foi de 1 ml de amostra para 10 ml de ciclohexano. Após esta diluição, a amostra foi depositada em uma grade de cobre de 200 mesh e 3,05 cm de diâmetro e recoberta com filme de carbono. Esta análise foi realizada por meio do equipamento da marca JEOL, modelo JEM 1011 a 80 kV, que se encontra no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica – LCME, da Universidade Federal de Santa Catarina.

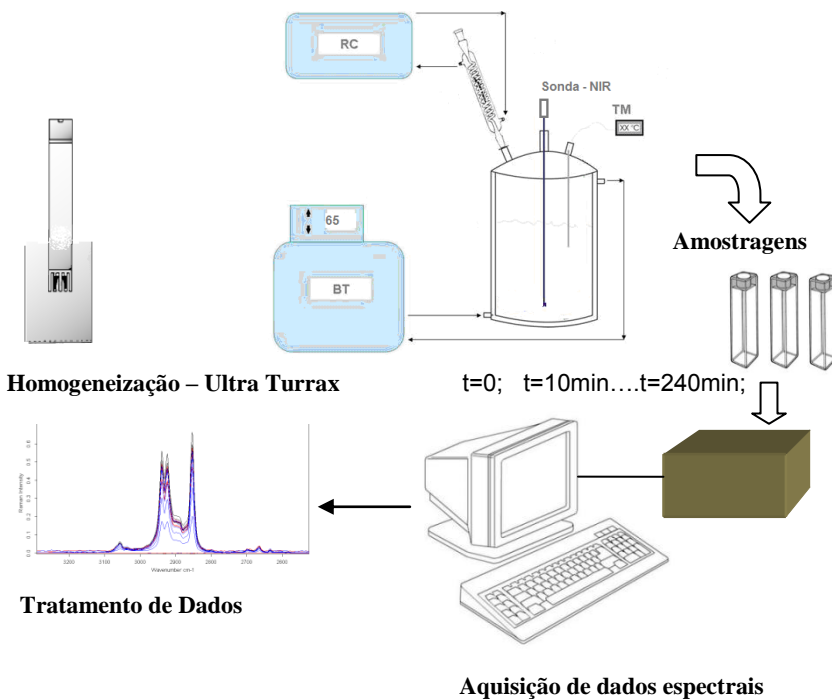
3.3.3.5 Técnicas espectroscópicas

As técnicas de espectroscopia vibracional Raman e infravermelho próximo NIR foram usadas para acompanhar as reações de polimerização da acrilamida em miniemulsão inversa, e a técnica de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para analisar a composição do látex sintetizado nas reações de polimerização. Estes experimentos foram conduzidos no Laboratório de Simulação e Controle de Processos (LSCP) do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

3.3.3.5.1 Espectroscopia Vibracional Raman.

O espectrômetro utilizado foi da marca BRUKER (modelo IFS 28/N) equipado com um divisor de feixe de quartzo. Os espectros de Raman com transformada de Fourier foram adquiridos em um módulo FRA 106/S. A faixa espectral compreende de 100 a 4000 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} . A frequência do laser foi de 9395,4 cm^{-1} e a potência de 510 mW. Foi coletado 1 mL de látex em intervalos de tempo de reação para análise *offline*. Para análise no espectrômetro foram usadas células em formato cilíndrico com diâmetro de 2 mm. As leituras dos espectros foram baseadas em 512 varreduras para cada espectro (15 minutos). A Figura 3.5 mostra o processo de polimerização e a coleta de amostras para análise por espectroscopia Raman.

Figura 3.5 - Processo de polimerização e aquisição de dados *offline* via espectroscopia Raman.

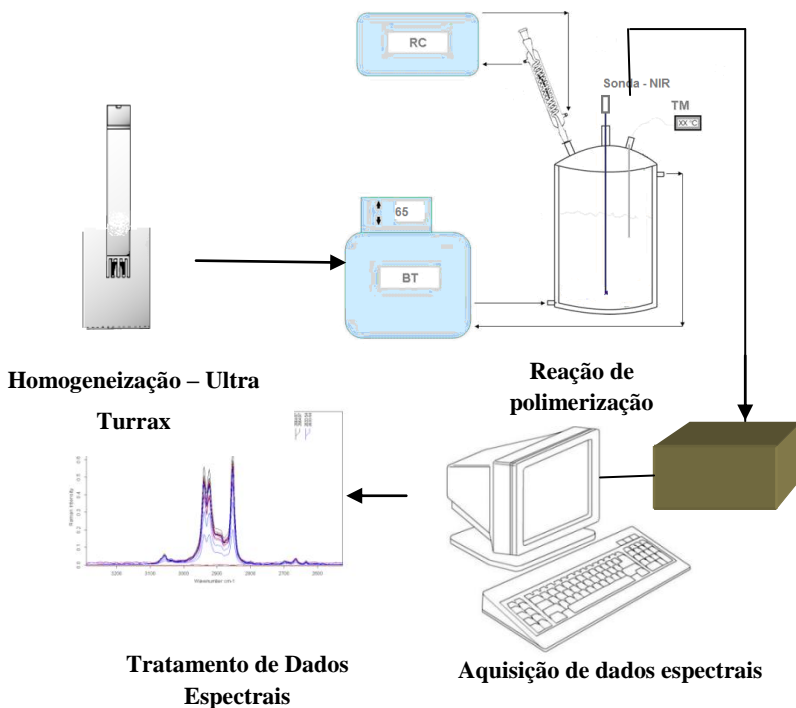


3.3.3.5.2 Espectroscopia de Infravermelho Próximo – NIR.

O equipamento utilizado foi o mesmo utilizado na seção 3.3.3.5.1, da marca BRUKER modelo IFS 28/N, equipado com um divisor de feixe de quartzo da marca SUPRASIL 300, e uma sonda NIR da marca Hellma modelo 661.622 que utiliza o sistema de transflectância, isto é, a combinação dos modos transmitância e refletância, no qual um feixe de luz atravessa o meio reacional contido no caminho ótico, onde é refletido por um espelho que se encontra na extremidade oposta, passando novamente no sentido contrário através da miniemulsão. Um feixe de fibras óticas encaminha para o espectrofotômetro a parte da luz transmitida e refletida pela miniemulsão. O caminho ótico total usado foi de 2 mm. As dimensões da sonda utilizada são: 6 mm de diâmetro e 235 mm de comprimento,

O laser, constituído de Hélio-Neon, possui uma potência de 1 MW com faixa de frequência $13000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ e uma resolução de 32 cm^{-1} . A velocidade de varredura do equipamento é de 3 espectros/minuto. As informações foram coletadas e tratadas em um computador. Para o processamento de dados espectrais, como a manipulação dos espectros para a elaboração dos modelos de calibração utilizando pré- processamento de dados espectrais e validação (interna e externa), foi utilizado o *software* OPUS (versão 3.1) que pertence ao equipamento, através da ferramenta QUANT 2. Ao longo do processo de reação, a sonda NIR foi submersa no meio reacional possibilitando a caracterização *online*. Foram coletados em média 3 espectros NIR por minuto. Desta forma, foram obtidos, aproximadamente, 620 espectros para uma reação de 4 horas e 900 espectros para a reação de 6 horas. A Figura 3.6 mostra o processo para a aquisição de dados *online*.

Figura 3.6 - Processo de polimerização e aquisição de dados *online* com a sonda de imersão NIR até a etapa de tratamento de dados.



3.3.3.5.3 Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As amostras de polímero seco (produto das reações de polimerização de acrilamida em miniemulsão inversa) foram preparadas misturando-se com brometo de potássio (KBr) numa proporção de 1:100. Esta mistura foi moída em um almofariz com um pistilo e prensada a alta pressão para a formação de uma pastilha translúcida pela qual passa a luz. Esta análise foi realizada no equipamento IRPRESTIGE – 21 SHIMADZU, alocado no prédio Semi-Industrial do Departamento de Engenharia Química da Universidade de São Paulo.

3.4 TRATAMENTO DE DADOS

3.4.1 Espectroscopia Raman

Na espectroscopia Raman, a amostra é irradiada com raio laser intensa na região de UV-visível (ν_o), e a luz dispersada é normalmente observada na direção perpendicular ao feixe incidente. A luz dispersa consiste em dois tipos: uma chamada de *Rayleigh Scattering*, ou inelástica, que é forte e tem a mesma frequência que o feixe incidente (ν_o) e o outro, chamado *Raman Scattering*, que é muito fraco ($\sim 10^{-5}$ do feixe incidente) e tem frequências $\nu_o \pm \nu_m$, onde ν_m é a frequência de vibração de uma molécula. O $\nu_o - \nu_m$ e $\nu_o + \nu_m$ são chamadas de linhas Stokes e anti-Stokes, respectivamente. Assim, na espectroscopia Raman, medimos a frequência vibracional (ν_m) como uma mudança da frequência do feixe incidente (ν_o). (FERRARO; NAKAMOTO; BROWN, 2003).

O procedimento adotado neste trabalho segue aquele descrito por Santos et al. (2004).

Em geral, a intensidade Raman pode ser expressa pela Lei de Lambert - Beer dada pela equação (3.7):

$$I_\nu = cI_oVK_\nu \dots\dots\dots(3.7)$$

onde I_ν é a intensidade da banda Raman, c é a concentração da amostra, I_o é intensidade da radiação excitada, V é o volume da amostra iluminada e K_ν é a constante característica para cada banda.

Em termos matemáticos, a intensidade de espalhamento Raman na frequência ν_1 é linear com a concentração do componente ativo A para a amostra i.

$$I_{\nu_1,A,i} = c_{A,i}\phi_{\nu_1,A} \dots\dots\dots(3.8)$$

onde $\phi_{\nu_1,A} = I_oVK_{\nu_1,A}$ é uma constante característica do componente A na concentração $c_{A,i}$, na frequência ν_1 .

Para a quantificação da espectroscopia Raman, pode-se elaborar um modelo linear ou uma curva de calibração com o conjunto de dados conhecidos. O modelo linear corresponde à equação (3.9) partindo da equação (3.8).

$$\frac{I_{\nu 1,A,i}}{\phi_{\nu 1,A}} = c_{A,i} \dots\dots\dots (3.9)$$

Para polimerizações em batelada, a conversão do monômero pode ser estimada diretamente partindo da equação (3.10), e relacionando com a equação (3.9), a qual resulta na equação (3.11), onde a intensidade de Raman I_{ν} corresponde a ligação C=C do monômero no tempo t, e no tempo zero (inicial da reação), do componente A, da amostra i e X é a conversão do monômero (SANTOS et. al, 2004).

$$X = 1 - \frac{c_{A,t}}{c_{A,inicial}} \dots\dots\dots (3.10)$$

$$X = 1 - \frac{\frac{I_{\nu 1,A,i,t}}{\phi_{\nu 1,A,i,t}}}{\frac{I_{\nu 1,A,i,inicial}}{\phi_{\nu 1,A,i,inicial}}} \rightarrow X = 1 - \frac{I_{\nu 1,A,i,t}}{I_{\nu 1,A,i,inicial}} \dots\dots\dots (3.11)$$

Cada espectro Raman pode ser representado pela equação (3.12), onde $I_{\nu 1,i}$ $I_{\nu n,i}$ são as intensidades das frequências ν_1 até ν_n , $\phi_{\nu 1,A} \dots \phi_{\nu n,A}$ as constantes características do componente A e $c_{A,i}$ a concentração das frequências $\nu_1 \dots \nu_n$.

$$I_{\nu 1,A,i}, I_{\nu 2,A,i} \dots I_{\nu n,A,i} = c_{A,i} (\phi_{\nu 1,A}, \phi_{\nu 2,A} \dots \phi_{\nu n,A}) \dots\dots\dots (3.12)$$

Para reduzir a influência do ruído em cada banda é possível utilizar a área sob a curva correspondente a ligação C=C. Tal área pode ser calculada usando a equação (3.13) e relacionada na equação (3.14) para o cálculo da conversão:

$$(I_{\nu 1,i}, I_{\nu 2,i} \dots I_{\nu n,i}) \begin{pmatrix} \Delta\nu \\ \Delta\nu \\ \vdots \\ \Delta\nu \end{pmatrix}_{n \times 1} = c_{A,i} (\phi_{\nu 1,A}, \phi_{\nu 2,A} \dots \phi_{\nu n,A}) \begin{pmatrix} \Delta\nu \\ \Delta\nu \\ \vdots \\ \Delta\nu \end{pmatrix}_{n \times 1}$$

$$A_{\nu 1-n,i} = c_{A,i} \Theta_{\nu 1-n,i} \dots\dots\dots (3.13)$$

Onde essa área corresponde à dupla ligação C=C do espectro da amostra i do componente A, $\Theta_{\nu 1-n,i}$ é a constante característica da banda do espectro.

$$X = 1 - \frac{A_{\nu 1-n,t}}{A_{\nu 1-n,\text{inicial}}} \dots\dots\dots (3.14)$$

A equação (3.14) foi utilizada para comparação com as curvas calculadas segundo dados gravimétricos. É importante mencionar que a área do pico C=C foi normalizada em relação à área dos picos dos grupos funcionais (o grupo carboxila (C=O) e o grupo amida (NH₂)) que não variam durante a polimerização, servindo, portanto, como "padrão interno".

3.4.2 Espectroscopia NIR

PLS do inglês *Partial least squares* é definido como método de regressão o qual aprimora as dificuldades do PCR que leva em consideração somente as informações espectrais sem utilizar informações provenientes de variáveis de interesse para a obtenção de fatores ou componentes principais, ao contrário do PLS que utiliza as informações de referências, isto é, variáveis de interesse como concentração e diâmetro de partículas, para a elaboração do modelo de calibração, mas neste caso estes dados precisam ser confiáveis. (FERREIRA, et al, 1999). O método da regressão por mínimo quadrado parciais (PLS) foi escolhido neste trabalho para a elaboração do modelo de calibração, pois ele é indicado para sistemas complexos, isto é, com muitas fontes de interferências. (VIEIRA, 2000; CHICOMA, 2009). O processo em estudo é a polimerização de acrilamida em miniemulsão, que condiz com a descrição do método.

Para a elaboração do modelo de calibração multivariado foi necessário seguir as seguintes etapas:

3.4.2.1 Classificação do grupo de calibração e validação

Escolha das reações químicas que irão compor o conjunto de calibração e validação, este ultimo conjunto não participa da etapa de construção do modelo, este procedimento será relatado no Capítulo 4.

3.4.2.2 Avaliação da faixa espectral

Nesta etapa é importante determinar a faixa espectral adequada onde exista boa correlação entre as mudanças nos espectros e a propriedade de interesse, no presente trabalho podemos citar tais variáveis como a concentração de monômero e o diâmetro de partículas. O resultado de uma escolha apropriada conduz a um bom modelo de calibração. O fator R^2 pode ser levado em consideração para avaliação deste critério (CHICOMA, 2009).

3.4.2.3 Pré-processamento de dados espectrais

Nesta seção serão avaliadas algumas técnicas de pré-processamento já definidas anteriormente no Capítulo 2. Estas técnicas são usadas para remover ou reduzir fonte irrelevante de variações (aleatória ou sistemática) nos espectros. Cabe ressaltar que a escolha de uma ferramenta de pré-processamento é crítica, pois irá influenciar positiva ou negativamente na análises final de dados. (BEEBE, 1998)

3.4.2.4 Avaliação dos parâmetros quimiométricos

Uma vez obtido o modelo de calibração é necessária a avaliação da qualidade do modelo obtido. Entretanto, existem parâmetros quimiométricos que podem ser relacionados às características de validação fundamentais que são requeridas para qualquer método analítico (SIMÕES, 2008). Assim, as amostras do grupo de calibração são submetidas à predição e os valores experimentais e estimados são comparados. A seguir serão descritos os parâmetros utilizados para avaliação do modelo obtido neste trabalho.

✓Coeficiente de determinação (R^2): deve ser aproximadamente 1, gera uma reta de ajuste entre os valores preditos e os valores experimentais. A equação 3.13 define este parâmetro. (REFERENCE MANUAL OPUS, 2013)

✓

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^L \left(y_{i,NIR} - \bar{y}_{\text{exp}} \right)^2}{\sum_{i=1}^L \left(y_{i,\text{exp}} - \bar{y}_{\text{exp}} \right)^2} \quad (3.15)$$

✓.....RMSECV: este é o erro médio quadrático por validação cruzada, no caso quando for realizada a validação interna. Este valor é uma medida quantitativa para determinar a exatidão em que a amostra é predita durante a validação (refere-se à proximidade do valor predito pelo modelo do valor experimental). A equação 3.14 representa este parâmetro.

$$RMSECV = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^L \left(y_{\text{exp}} - y_{i,NIR} \right)^2}{L}} \quad \dots\dots\dots (3.16)$$

onde $y_{i,NIR}$ é o valor predito pelo modelo de calibração da propriedade;

$y_{i,\text{exp}}$ é o valor medido experimental, \bar{y}_{exp} é a média de todos os valores medidos experimentalmente, e L o número de amostras do conjunto de calibração. (REFERENCE MANUAL OPUS, 2013).

Nesta etapa também é possível avaliar o reconhecimento de *outliers* ou pontos discrepantes em relação aos demais dados. Quando for avaliado é importante determinar se a retirada destes pontos pode influenciar nos resultados finais (CHICOMA, 2009). É importante obter um conjunto de amostras homogêneas, removendo as amostras que se encontram distantes ou solitárias, para a detecção destes pontos também são usadas grandezas tais como *leverage* e resíduo de Student. (FERREIRA et al., 1999).

Distância Mahalanobis ou *leverage*: serve para quantificar os outliers. Durante o cálculo dos mínimos quadrados parciais (PLS) é determinada a distância Mahalanobis de cada espectro que participou da calibração. A partir destes valores é obtido o limite da distância Mahalanobis. Espectros de amostras desconhecidas podem ser analisados com confiabilidade utilizando a função de calibração de Mahalanobis se sua distância estiver dentro deste limite. (REFERENCE MANUAL OPUS, 2013)

3.4.2.5 Validação

O objetivo da validação consiste em testar a capacidade preditiva do modelo obtido na calibração. Para isto devem ser usados dados que não participaram do conjunto de calibração. usadas na etapa de elaboração do modelo (Ferreira, 1999). Assim, o modelo prevê as concentrações, diâmetros de partículas ou alguma outra variável de interesse (dados que não participaram do modelo de calibração) utilizando os dados preditos, para conferir se de fato irá refletir o comportamento da propriedade de interesse.

Durante a etapa de validação dois fatores devem ser considerados:

✖O número de fatores ou componentes principais (k) a ser utilizado no modelo (número de componentes principais ou variável latente);

✖Detecção de *outliers* (amostras anômalas).

Desta forma, pode ser utilizado o método de validação cruzada para a escolha do número de componentes principais baseada na avaliação da magnitude dos erros de previsão de um dado modelo de calibração. Esta avaliação é feita pela comparação das previsões previamente conhecidas. O método consiste em:

1- Remove-se uma ou mais amostras i do conjunto de calibração e constrói-se o modelo;

2- Usa-se o novo modelo para prever os dados removidos;

3- Calcula-se o erro de predição e o RMSECV; o menor erro corresponderá a escolha do número de componentes principais do modelo de calibração.

4 – RESULTADOS

*“O único lugar aonde sucesso vem antes do trabalho é no dicionário”
Albert Einstein*

O objetivo deste capítulo é apresentar os resultados das reações de polimerização de acrilamida em miniemulsão inversa, assim como o monitoramento *online* via Espectroscopia NIR e *offline* por meio da Espectroscopia Raman. Na primeira parte serão apresentados os primeiros ensaios para a obtenção de uma formulação estável, bem como as condições reacionais utilizadas. Em seguida, será apresentado o estudo dos efeitos do tipo de iniciador, temperatura de reação e tipo de surfactante. A terceira parte compreende a etapa de monitoramento das reações utilizando as técnicas espectroscópicas NIR e Raman. Por último, a análise da composição por meio da espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e da morfologia das partículas sintetizadas será apresentada.

4.1 REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO DE ACRILAMIDA EM MINIEMULSÃO INVERSA

4.1.1 Efeito do tempo e da frequência de rotação do dispersor mecânico Ultra Turrax na estabilidade da miniemulsão inversa.

Visando a obtenção de uma miniemulsão inversa estável, inicialmente foram realizados vários ensaios para a determinação das condições de preparo da miniemulsão acompanhando o diâmetro médio das gotas. Nestes ensaios foi avaliado o efeito da quantidade e do tipo de surfactante, fixando a quantidade de co-estabilizador, conforme apresentado na Tabela 4.1. Os ensaios foram denominados MiniTur e nesta tabela foram representadas pela letra M. Adicionalmente, foi variada a velocidade, o tempo de dispersão, além da frequência das paradas durante a dispersão encontrando-se na Tabela 4.2.

Tabela 4.1 - Formulação em massa das miniemulsões para os ensaios de estabilidade.

Teste	H ₂ O	NaCl	AAm	L*	PGPR	CH	T*	AIBN
M 1	6,03	1,16	4,50	----	2,34 ^a	40,5	7,5	0,15
M 2	6,00	1,17	4,50	----	2,95 ^b	41,4	7,6	0,15
M 3	6,05	1,17	4,51	----	2,94 ^b	40,5	7,5	0,15
M 4	6,04	1,17	4,50	2,92 ^b	----	40,5	----	----
M 5	6,00	1,16	4,50	4,08 ^d	----	40,5	----	----
M5_2	10,1	1,96	7,53	5,84 ^c	----	67,6	----	----
M 6	10,0	1,95	7,52	----	5,82 ^c	67,5	12,6	0,25
M 6A	10,0	1,95	7,50	----	5,84 ^c	67,5	12,5	0,25
M 7	10,1	1,95	7,51	----	5,88 ^c	67,5	12,5	0,25
M 8	10,1	1,96	7,53	----	5,84 ^c	67,6	12,6	0,25

^a-20% em relação a fase dispersa (água+AAm+NaCl)

^b-25% em relação a fase dispersa (água+AAm+NaCl)

^c-30% em relação a fase dispersa (água+AAm+NaCl)

^d-35% em relação a fase dispersa (água+AAm+NaCl)

L* Lecitina

T** Tolueno

MiniTur_1, 2, 3, 4, 5 foram homogeneizados em proveta de 100 ml com diâmetro interno de 3 cm.

MiniTur_5_2, 6A, 7 e 8 foram homogeneizados em proveta de 250 ml, com diâmetro interno de 4,4 cm.

Na Tabela 4.2 e na Figura 4.1 são apresentados os valores dos diâmetros médios (média z) e dos índices de polidispersão (PDI) das distribuições de tamanhos de partículas das formulações apresentadas na Tabela 4.1.

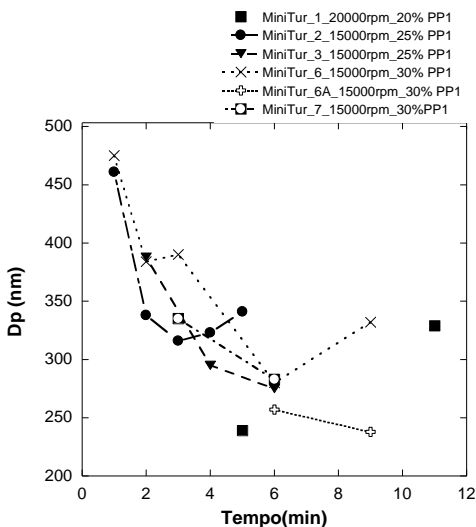
Tabela 4.2 - Diâmetros de gotas e PDI.

Teste	Tempo total (min)	Tempo entre paradas (min)	Velocidade (RPM)	Diâmetro (nm)	PDI
MiniTur_1 20 % PGPR	5	5	20000	239	0,299
	11	5	20000	329	0,444
Minitur_2 25 % PGPR	1	1	15000	461	0,465
	2	1	15000	338	0,227
	3	1	15000	316	0,345
	4	1	15000	323	0,301
	5	1	15000	341	0,438
MiniTur_3 25 % PGPR	2	2	15000	388	0,491
	4	2	15000	295	0,325
	6	2	15000	275	0,335
MiniTur_6 30 % PGPR	1	1	15000	475	0,533
	2	1	15000	384	0,207
	3	1	15000	390	0,45
	6	3	15000	280	0,224
	9	3	15000	332	0,396
MiniTur_6 A 30 % PGPR	6	3	15000	257	0,271
	9	3	15000	238	0,304
MiniTur_7 30 % PGPR	3	3	15000	335	0,398
	6	3	15000	283	0,193
MiniTur_8 30 % PGPR	9	9	15000	240	0,323
MiniTur_4 25 % Lec	1	1	15000	*	*
	2	1	15000	*	*
	3	1	15000	*	*
	6	3	15000	*	*
MiniTur_5_2 30 % Lec	3	3	15000	*	*
	6	3	15000	*	*
	9	3	15000	*	*
	12	3	15000	*	*
MiniTur_5 35 % Lec	1	1	15000	*	*
	2	1	15000	*	*
	3	1	15000	*	*
	4	1	15000	*	*
	5	1	15000	*	*
	8	3	15000	*	*
	11	3	15000	*	*

*sem qualidade nas leituras no Nano Sizer.

Na Figura 4.1 estão os valores dos diâmetros médios conforme o tempo de dispersão para as formulações apresentadas na Tabela 4.1. Pode ser observado que o diâmetro médio das gotas diminui com o aumento do tempo de dispersão até atingir um valor mínimo a partir do qual o tamanho das gotas volta a aumentar. Este comportamento também foi verificado em um trabalho anterior em miniemulsão direta (o/a). Colmán, (2008) observaram que a aplicação de um excesso de energia na miniemulsão pode conduzir a redução da estabilidade do meio. Provavelmente devido a formação de gotas muito pequenas com área superficial total muito elevada fazendo com que a quantidade de surfactante no meio seja insuficiente para recobrir as gotas. Isto também foi observado por Da Costa (2010) e Huang et al. (2006). Além disso, os menores diâmetros foram alcançados nos ensaios MiniTur_1 (5 min a 20000 rpm com 20% de surfactante PGPR), MiniTur_6A e MiniTur_8 (9 min a 15000 rpm com 30% de surfactante PGPR). Diante disto, para evitar a formação de micelas foi escolhido trabalhar nas próximas reações com a condição da MiniTur_1, com concentração mais baixa de surfactante.

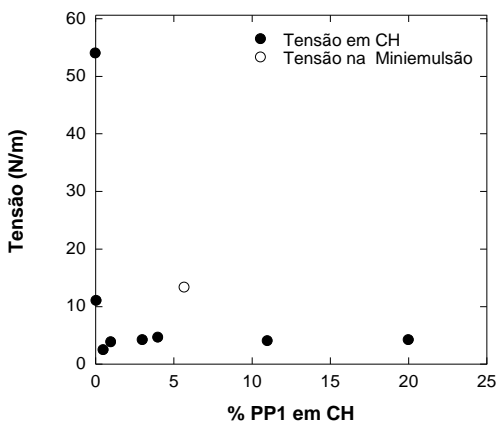
Figura 4.1 - Diâmetro de gotas em função do tempo de homogeneização no Ultra Turrax.



Para verificar se a concentração de surfactante usada na reação MiniTur_1 se encontra abaixo da concentração micelar crítica micelar

(CMC), foram realizadas medidas de tensão interfacial. A Figura 4.2 mostra a tensão interfacial entre uma gota de água e o ciclohexano como sendo 55 N/m, estando de acordo com a literatura (LANDFESTER; WILLERT; ANTONIETTI, 2000). Foram dissolvidas diferentes concentrações de PGPR em ciclohexano onde houve um decaimento da tensão interfacial entre uma gota de água suspensa em ciclohexano com diferentes concentrações de PGPR, mantendo-se estável em aproximadamente 4 N/m a partir de 1 % de PGPR. No entanto, também foi medida a tensão interfacial entre uma gota de água suspensa em miniemulsão contendo 5,76 % (p/p) de PGPR em relação a massa de ciclohexano, concentração usada na MiniTur_1, e obtido 13,3 N/m, o que confirma que a concentração de surfactante livre na fase contínua se encontra abaixo da CMC.

Figura 4.2 - Medida da tensão interfacial da gota de água em ciclohexano e na miniemulsão.



Para as reações usando 25, 30 e 35 % de lecitina em relação a fase contínua como surfactante não foi possível obter uma miniemulsão estável, ocorrendo separação de fases. O balanço hidrofílico lipofílico (HLB) da lecitina pode variar entre 4 e 9 e para obter uma miniemulsão inversa estável valores de HLB são requeridos entre 4 e 6 (CAPEK, 2010).

4.1.2 Efeito da temperatura e do tipo de iniciador nas reações de polimerização de acrilamida em miniemulsão inversa

As formulações utilizadas nas reações em miniemulsão inversa estão listadas na Tabela 4.3. Na mesma se encontram reações realizadas em diferentes temperaturas, 55 °C, 60 °C, 63 °C e 65 °C e dois tipos de iniciadores. O iniciador organossolúvel (AIBN) é solubilizado em tolueno para ser adicionado ao reator. Neste caso, a formação de radicais livres ocorre na fase contínua e, portanto, fora das gotas de monômero (lócus de polimerização). O iniciador hidrossolúvel (KPS), por sua vez, é solubilizado na fase dispersa, formando radicais livres dentro das gotas de monômero. Portanto, as reações com iniciador KPS possuem um teor de sólidos 2 % maior que as reações com AIBN, pois como mencionado anteriormente, o AIBN foi dissolvido em tolueno (não utilizado nas reações com KPS). O procedimento para elaboração dos experimentos foi descrito no Capítulo 3. Cabe destacar que foi usada maior concentração molar de AIBN (2,5 vezes maior) do que com KPS.

Tabela 4.3 - Formulação das reações de polimerização de acrilamida em miniemulsão inversa.

Reagentes (g)	MiniTur						
	61, 62	58	57	56	59	67	68
Água	15,1	15,2	15,3	15,1	15,0	15,0	15,9
AAm	11,2	11,2	11,2	11,2	11,2	11,2	11,2
NaCl ^a	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9
PVP ^b	0,95	0,94	0,94	0,98	0,98	0,91	0,90
KPS	0,23	0,23	0,23	0,23	0,11	---	---
CH	101,3	101,3	101,2	101,3	101,3	101,2	101,2
PPI ^c	6,05	6,05	6,08	6,08	6,06	6,04	6,06
Tolueno	---	---	---	---	---	18,7	18,4
AIBN	---	---	---	---	---	0,33	0,33
T (°C)	55	60	63	65	65	60	55

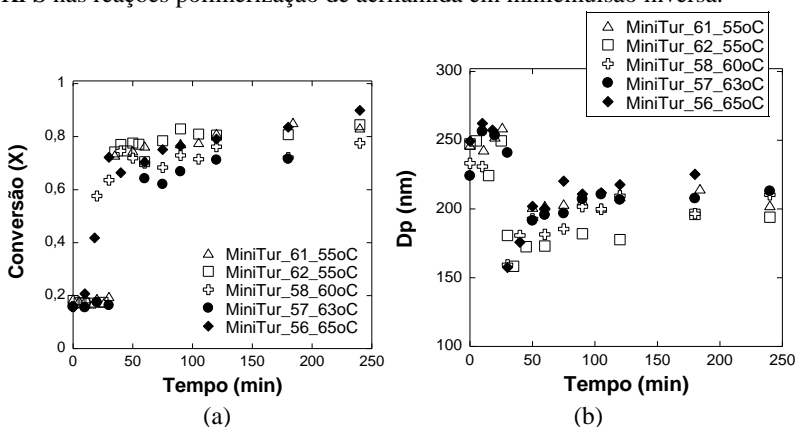
^a 10 % p/p em relação a fase dispersa (Água+monômero+NaCl)

^b 3 % p/p em relação a fase dispersa (Água+ monômero +NaCl)

^c 6 % p/p em relação ao Ciclohexano.

Como pode ser observado nos resultados apresentados na Figura 4.3 (a) todas as reações com iniciador hidrossolúvel começam aproximadamente entre 17 % a 20 % de conversão. O valor elevado da constante de propagação da acrilamida, $k_p = 4,3 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (QI et al., 2009) a 60°C , combinado com seu alto calor de polimerização $82,8 \text{ kJ/mol}$, pode ter contribuído para o início prematuro das reações durante o processo de homogeneização no Ultra Turrax, uma vez que o iniciador KPS é utilizado. O mesmo é dissolvido na fase monomérica antes do processo de homogeneização onde acontece a altas velocidades de rotação elevando a temperatura do meio reacional, apesar do recipiente contendo a miniemulsão ficar submerso em um banho de gelo. Após este processo foram feitas medidas de temperatura do meio obtendo como resultado de temperatura em torno de 30°C . Foi calculada a porcentagem de persulfato de potássio consumida a 30°C e 60°C após 5 minutos (tempo de dispersão no Ultra Turrax) e estes valores foram 0,0013 % e 0,335 % respectivamente. Logo, na temperatura menor esta porcentagem é muito baixa para justificar esta conversão inicial.

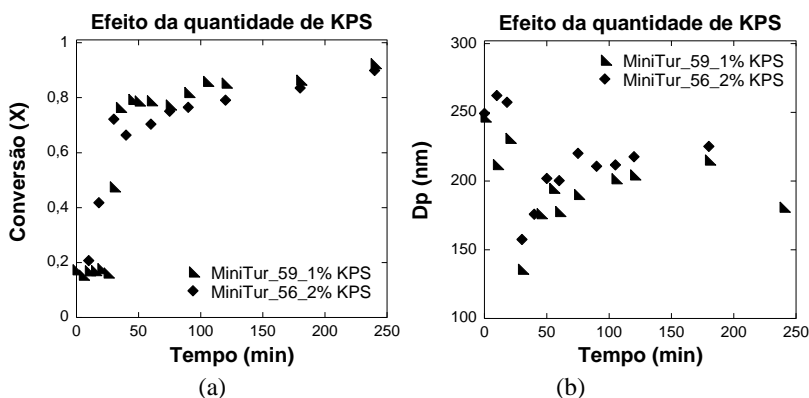
Figura 4.3 - Perfil de evolução: (a) conversão (X); (b) diâmetro de gotas e partículas (Dp) com relação ao efeito da temperatura de reação; (c) conversão (X), (d) Diâmetro de gotas e partículas em relação a quantidade de iniciador KPS nas reações de polimerização de acrilamida em miniemulsão inversa.



Apesar da conversão prematura, estas reações sofreram um tempo de indução nos primeiros minutos de reação. Provavelmente o processo de homogeneização e a transferência do meio reacional para o reator contribuíram para que houvesse traços de oxigênio (inibidor desta polimerização) na miniemulsão ocasionando este tempo de indução. Por outro lado, a presença de impurezas também pode contribuir para que

aconteça este tempo de indução (CAPEK, 2010; QI et al., 2007). Apenas nas reações MiniTur_58, MiniTur_56 este tempo foi praticamente suprimido. Esta última reação foi realizada na condição de maior taxa de geração de radicais (temperatura e concentração de iniciador altas). A Figura 4.4 (a) e (b) compara os resultados de conversão da reação MiniTur_56 com a da reação MiniTur_59 realizada com concentração mais baixa de iniciador, ambas realizadas na mesma temperatura (65 °C).

Figura 4.4 - Perfil de evolução: (a) conversão (X); (b) diâmetro de gotas e partículas (Dp) com relação ao efeito da temperatura de reação; (c) conversão (X), (d) Diâmetro de gotas e partículas em relação a quantidade de iniciador KPS nas reações polimerização de acrilamida em miniemulsão inversa.



Após o período inicial de indução, as reações apresentaram uma taxa de reação extremamente elevada, sendo atingidas conversões acima de 60% de conversão em poucos minutos. Esta elevada taxa de conversão se deve ao alto valor da constante de propagação (k_p) da acrilamida. Segundo Vanderhoff e colaboradores (1984), o valor desta constante é trinta vezes maior do que a do estireno ($295 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, BRANDUP et al., 1999). Adicionalmente, na polimerização de acrilamida o efeito gel é acentuado quando as conversões atingem 20 % a 40 % de conversão. Capek (2003a) verificou que a massa molecular alcançada logo após o início da polimerização da acrilamida é elevada ($M_w=10^6 \text{ g/mol}$) devido ao abrupto incremento da viscosidade do meio, contribuindo para a redução da taxa de terminação das cadeias (efeito gel). O sistema reacional de Vanderhoff et al. (1984) foi composto por

acrilamida como monômero, o-xileno como fase contínua e como surfactante Span 60. Os mesmos pesquisadores relataram que estas polimerizações de acrilamida com peróxido de benzoíla como iniciador apresentam forte autoaceleração. Este mesmo comportamento foi observado nas reações com KPS como apresentado na Figura 4.3 (a) e (c). Estas exibem elevadas conversões em curtos intervalos de tempo.

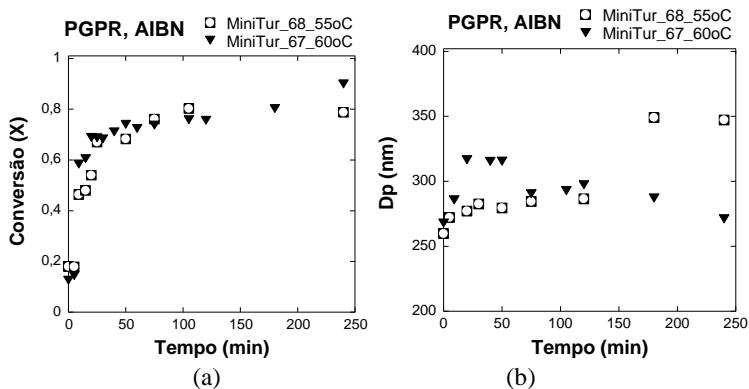
Devido ao período inicial de indução das reações seguido pelo rápido aumento da conversão, não é possível observar uma tendência da taxa de conversão e da conversão final com o aumento da temperatura de reação. A reação MiniTur_59 a 65 °C de temperatura de reação e menos iniciador alcançou conversões ligeiramente maiores.

Em relação ao tamanho das gotas/partículas, as reações com KPS apresentam inicialmente um diâmetro médio das gotas em torno de ~230 nm (MiniTur_58 e MiniTur_57) e ~250 nm (MiniTur_61, 62, 56 e 59). Durante os primeiros 20 a 30 minutos, período de indução das reações, estes valores são mantidos e, em seguida, o diâmetro médio das gotas/partículas diminui de forma acentuada (principalmente a reação MiniTur_59) e, após este período ocorre a estabilização em ~200 nm. Provavelmente a acentuada redução do diâmetro da reação da MiniTur_59 conduziu a maior velocidade de reação devido a maior quantidade de partículas. Esta redução de D_p no começo das reações indica que, possivelmente, ocorreu a formação de novas partículas durante a reação por outro mecanismo, além da nucleação das gotas, apesar do uso de iniciador solúvel na fase dispersa. A acentuada aceleração da velocidade da reação aproximadamente aos 30 minutos de reação coincide com o momento de diminuição de D_p para todas as reações, e está de acordo com a formação de novas partículas pelo mecanismo de nucleação homogênea, além da nucleação das gotas, já que como foi visto na seção 4.1.1, este sistema está abaixo da CMC. Portanto não ocorreu a nucleação micelar.

A Figura 4.5, a seguir, mostra a evolução da conversão e do diâmetro médio das partículas das reações realizadas a 55 °C e 60 °C usando AIBN como iniciador. Estas reações, assim como no caso das reações com KPS, iniciaram com aproximadamente 17 % a 20 % de conversão. Porém, neste caso não houve tempo de indução, pois nestas reações houve um tempo morto durante o qual a miniemulsão foi purgada com N_2 até ser alcançada a temperatura de reação. Somente depois foi adicionado o iniciador para dar início à reação de polimerização. Entretanto, a possibilidade de interferência de outras impurezas não pode ser descartada. Conforme esperado, a reação a MiniTur_67, realizada a temperatura mais alta, apresenta taxa de reação

e conversão final de aproximadamente 90 % maiores que a reação MiniTur_68. O diâmetro médio das partículas aumentou durante os primeiros 50 minutos das duas reações. Porém, este aumento foi mais acentuado na MiniTur_67, realizada a temperatura mais elevada. Nesta reação, após este aumento inicial, ocorreu uma redução no diâmetro médio das partículas resultando em um diâmetro final de 271 nm. Na MiniTur_68 o aumento do diâmetro médio das partículas foi gradativo e, após 120 minutos de reação, ocorreu um aumento mais acentuado do diâmetro alcançando e mantendo-se em 349 nm.

Figura 4.5 - Reações de polimerização de acrilamida em miniemulsão inversa usando o iniciador organossolúvel AIBN: (a) evolução da conversão (X); (b) evolução do diâmetro das gotas e partículas (Dp).



Nestas reações foi avaliado o efeito da temperatura de reação e do tipo de iniciador, hidro- ou organossolúvel, nas reações de polimerização de acrilamida em miniemulsão inversa. Foi observado também que a determinação da conversão por técnica gravimétrica é dificultada pela alta velocidade de reação nos primeiros minutos de reação, perdendo parte desses dados gravimétricos com o iniciador KPS. A determinação da conversão por técnica gravimétrica pode conduzir a erros pelo fato do monômero ser sólido (ele é dissolvido em água antes da polimerização). Por isso, após a retirada de amostras do reator estas são pesadas, o polímero é precipitado com uma solução 0,1 % de hidroquinona em acetona fria, a amostra é centrifugada e lavada várias vezes com acetona e depois o polímero é seco e pesado e sua massa é relacionada com a massa inicial para cálculo da conversão utilizando as equações 3.1 e 3.2. Estas etapas de precipitação e centrifugação podem aumentar o erro da medida da conversão gravimétrica. Por último, o

AIBN possui uma constante de decomposição maior do que a do KPS. Portanto o valor da constante de decomposição pode explicar o comportamento das reações com AIBN comparadas com as do KPS. Além disso, há ocorrência de altas velocidades para as reações com AIBN devido a maior número de mols (2,5 vezes maior do que o KPS) nas reações de miniemulsão inversa. Na Tabela 4.4 se encontram listados os valores das constantes cinéticas dos iniciadores KPS e AIBN.

Tabela 4.4 - Valores das constantes cinéticas de decomposição, solubilidades e tempo de meia vida dos iniciadores usados neste trabalho.

<i>Constantes*</i>	<i>KPS</i>	<i>AIBN</i>
k_d (1/s)	$5,33 \times 10^{-6}{}^a$	$9,8 \times 10^{-6}{}^b$
Solubilidade g/100g H ₂ O	4,7 ^b	0,04 ^c
t(1/2)(h)	36,11	19,64

^a – Gilbert (1995). ^b - Brandrup et al. (1999). ^c – Alduncin, Forcada e Asua (1994).

*as constantes foram calculadas para a temperatura de 60 °C.

4.1.3 Reações de polimerização de acrilamida em miniemulsão inversa usando Span 60 como surfactante

Na seção anterior foram apresentadas reações com o surfactante PGPR, o qual possui insaturações na cadeia havendo possibilidade dos radicais livres reagirem formando radicais pouco reativos.

Para ponderar tal comportamento, foram realizadas reações com o surfactante Span 60 que não possui insaturações na cadeia. Portanto, foram realizadas reações com o iniciador organossolúvel AIBN, já que o mesmo é solubilizado na mesma fase onde se encontra o surfactante (fase contínua) para avaliar o efeito na estabilidade da miniemulsão antes e durante a reação. A fim de comparar os efeitos, foram realizadas também reações utilizando o iniciador hidrossolúvel KPS, o qual se encontra nas gotas de monômero. Na Tabela 4.5 se encontram as formulações de cada experimento.

Tabela 4.5 - Formulação das reações com Span 60 e os iniciadores KPS e AIBN a diferentes temperaturas.

Reagentes (g)	MiniTur	MiniTur	MiniTur	MiniTur
	63	64*	65	66
Água	15,0	22,7	15,4	15,4
Acrilamida	11,2	16,8	11,2	11,2
NaCl ^a	2,9	4,4	3,2	2,9
PVP ^b	---	1,4	0,9	0,9
KPS	0,13	0,17	---	---
CH	103,3	151,9	103,1	101,8
Span 60 ^c	5,85	8,8	6,05	6,04
Tolueno	---	---	18,9	19,0
AIBN	---	---	0,33	0,33
T (°C)	60	60	60/65	65

^a-10% p/p em relação a fase dispersa (Água+monômero+NaCl)

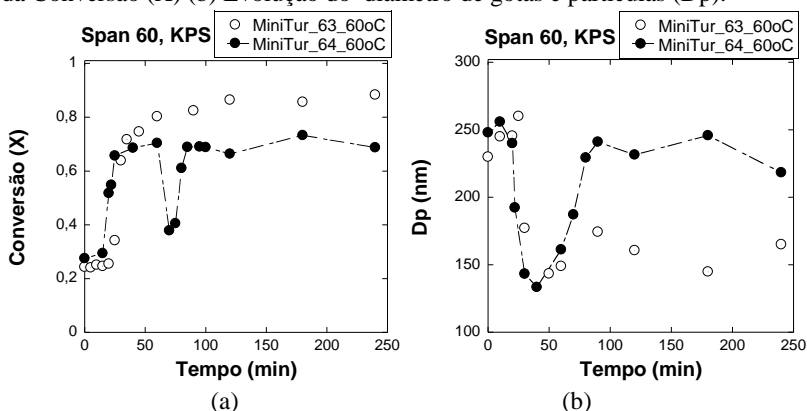
^b-3% p/p em relação a fase dispersa (Água+ monômero +NaCl)

^c6% p/p em relação ao Ciclohexano.

* Na reação MiniTur_64 foi adicionado 50% da massa total da miniemulsão aos 70 minutos de reação.

A Figura 4.6 mostra a evolução da conversão e do diâmetro de gotas/partículas das reações MiniTur_63 e MiniTur_64. Estas reações foram realizadas com o surfactante Span 60 o qual não possui duplas ligações carbono-carbono na cadeia.

Figura 4.6 - Reações de polimerização de acrilamida em miniemulsão inversa usando o iniciador hidrossolúvel KPS e Span 60 como surfactante (a) Evolução da Conversão (X) (b) Evolução do diâmetro de gotas e partículas (Dp).



A MiniTur_64 foi realizada com uma perturbação operacional, neste caso, aos 70 minutos foi alimentada ao meio reacional 50 % da massa total experimental. Pode ser observada a evolução da conversão para a reação MiniTur_63 (Figura 4.6 (a)). Esta apresentou maior período de indução aproximadamente até 35 minutos de reação comparando com a MiniTur_64, após este intervalo de tempo a taxa aumenta e, se mantém estável, alcançando 88 % de conversão. Entretanto, na reação MiniTur_64 observou-se maiores conversões no começo da reação e aos 70 minutos ocorre o decréscimo da conversão decorrente da alimentação da segunda fração de miniemulsão (50 % p/p da massa total de miniemulsão). Em seguida a conversão volta a aumentar até se estabilizar em aproximadamente 70 % de conversão. Cabe destacar que as maiores conversões obtidas na MiniTur_63 podem ser devido a maior quantidade de iniciador: 1,16 % de iniciador em relação a massa de monômero frente a 1 % de iniciador na reação MiniTur_64. Estas reações sofreram uma autoaceleração na velocidade de reação, como as demais reações apresentadas anteriormente. A diminuição no diâmetro de partícula da MiniTur_63 apresenta também o mesmo comportamento, com um diâmetro médio final aproximado de 160 nm o qual está um pouco abaixo do diâmetro médio final das reações anteriores com KPS. Este ligeiro decréscimo no tamanho das partículas da reação MiniTur_63 pode ser atribuído a ausência de PVP na fase dispersa, resultando em uma menor viscosidade e ao uso de outro tipo de surfactante (Span 60, ao invés de PGPR). A mudança do tipo de surfactante pode afetar a quantidade de surfactante disponível para estabilizar novas partículas, além do tempo necessário para as moléculas de surfactante migrarem parcialmente das gotas para as partículas recém nucleadas (nucleação homogênea). Desta forma, pode-se concluir que nestas reações com Span 60 também houve outro tipo de mecanismo de nucleação, além da nucleação das gotas.

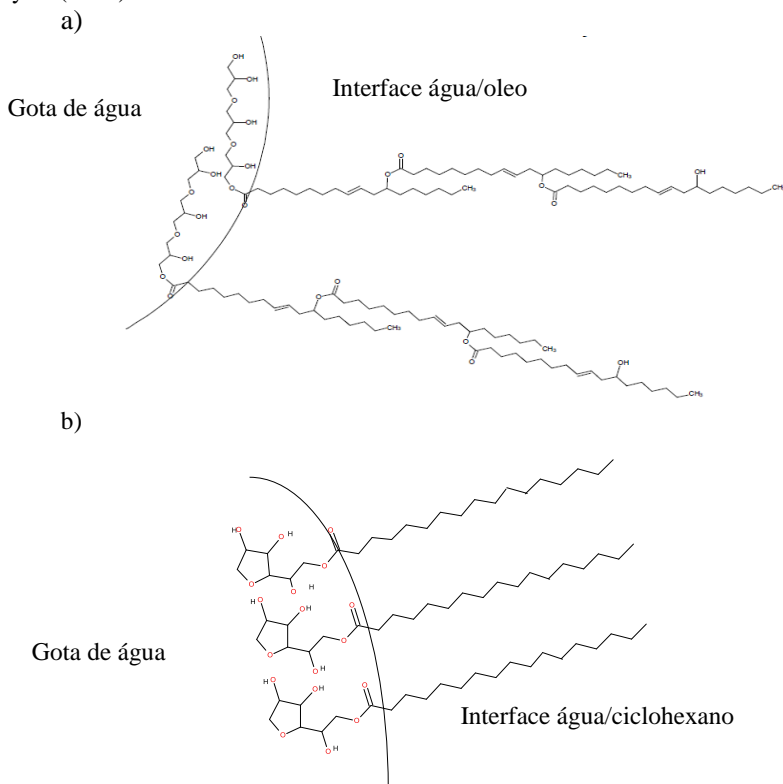
A reações MiniTur_65 e MiniTur_66 utilizando o iniciador organossolúvel AIBN não apresentaram estabilidade.

Desta forma, o Span 60 não proporcionou estabilidade suficiente nas reações com AIBN. Taylor (2011) estudou a estabilidade de emulsões usando PGPR e Span 80 e obteve emulsões mais estáveis e diâmetros de gotas menores com PGPR. Cabe ressaltar que o Span 80 possui uma dupla ligação na cadeia em relação ao Span 60 e possuem massas molares próximas, com valores de 428,60 g/mol e 430,62 g/mol, respectivamente. Taylor (2011) verificou o excesso da concentração na superfície (Γ_m) do Span 80 e PGPR como sendo $1,02 \times 10^{-6}$ mol/m² e $0,9 \times 10^{-6}$ mol/m² e a área ocupada por molécula de surfactante como $a_s =$

163 e 185 \AA^2 (estes foram dissolvidos em óleo de mamona em diferentes concentrações frente a água). Kobitskaya (2008) relatou o excesso de concentração na superfície para o Span 60 como sendo $44,8 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^2$ para solução de 1 % de acrilamida em ciclohexano e a

área ocupada por molécula de surfactante igual a $3,7 \text{ \AA}^2$. Taylor (2011) relatou que embora o Span 80 tenha uma concentração por metro quadrado ligeiramente maior que o PGPR, o volume molar do PGPR é quase duas vezes maior que o do Span 80, podendo contribuir para a sua atuação diferenciada (Figura 4.7), o que poderia ser atribuído também ao Span 60 devido à similaridade de ambas as moléculas.

Figura 4.7 - Orientação esquemática de duas moléculas de PGPR (a) e três moléculas de Span 60 (b) em um sistema água em óleo. Fonte: Adaptada de Taylor (2011).



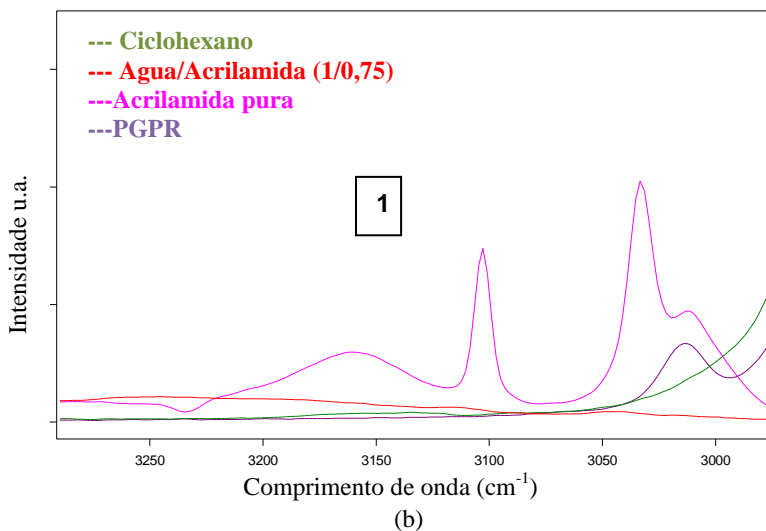
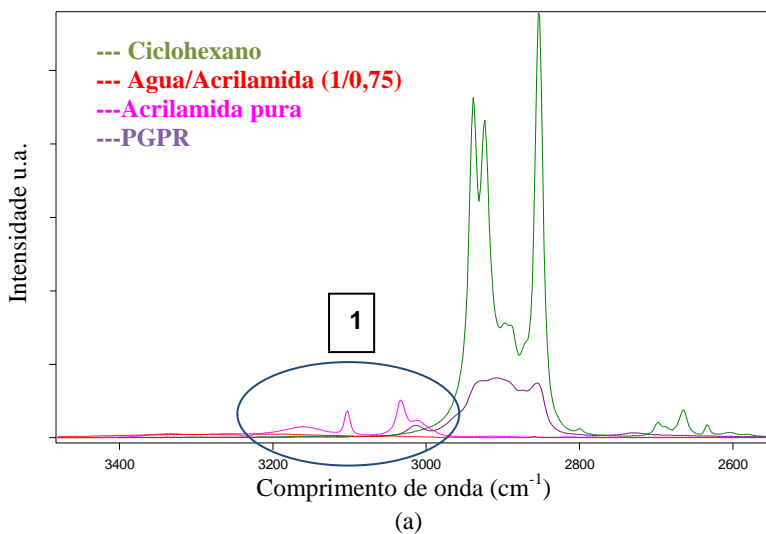
4.2 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL RAMAN

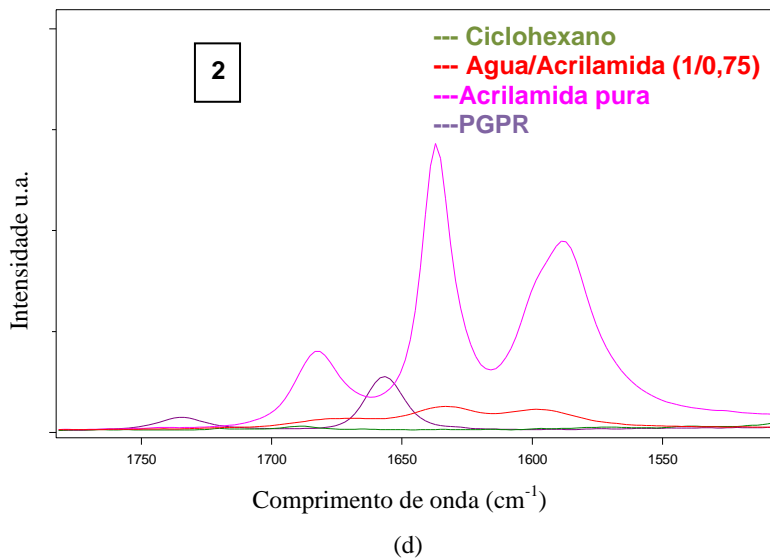
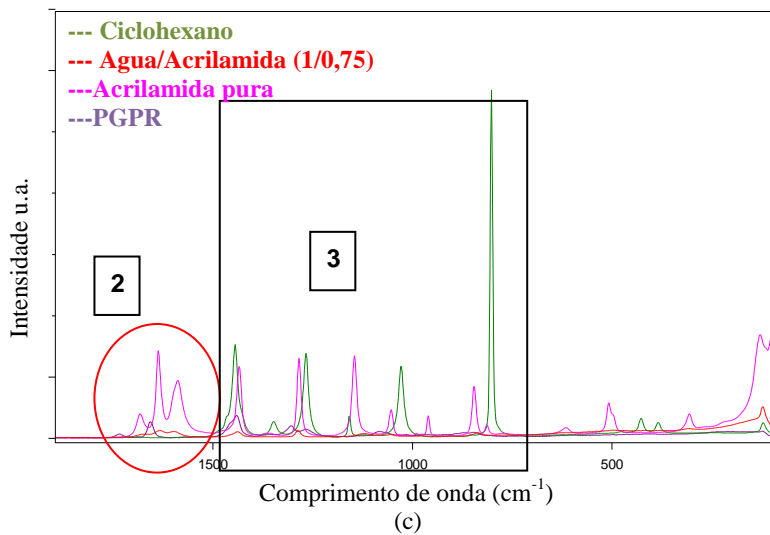
A intensidade do espectro Raman para a vibração de alongamento da ligação C=C fornece uma vantagem para a utilização da mesma no estudo da polimerização, pois a concentração da dupla ligação vinílica diminui durante reações de polimerização em batelada via radicais livres. Adicionalmente, a fraca intensidade Raman para a água torna a técnica Raman particularmente bem adaptada para o estudo de sistemas heterogêneos, tais como emulsões aquosas (BAUER et al., 2000). Desta forma, esta técnica muitas vezes permite utilizar os picos ou as áreas dos picos de interesse para o estudo da evolução da reação com o tempo (SVENSSON; JOSEFSON; LANGKILDE, 1999). Portanto, o objetivo desta seção é apresentar os resultados a partir dos espectros Raman utilizando uma metodologia que não necessita de método de referência para a elaboração dos cálculos das curvas de conversão, calculada por meio da equação (3.14) utilizando a normalização das áreas dos picos de interesse.

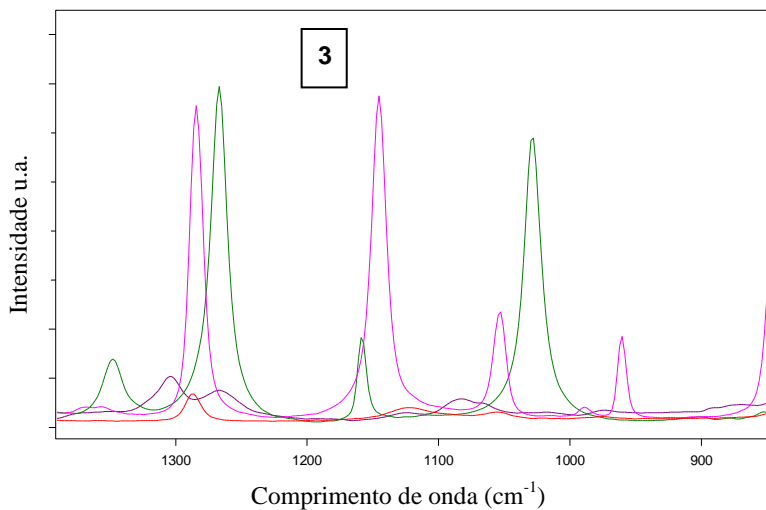
4.2.1 Identificação das bandas espectrais

Para obter informações a respeito de cada composto foi realizada identificação das bandas por meio da leitura no espectrômetro Raman dos componentes e picos de maior interesse os quais fazem parte da polimerização de acrilamida em miniemulsão inversa. A Figura 4.8 mostra os espectros do ciclohexano, (cor verde), do surfactante PGPR (cor lilás), os quais pertencem à fase contínua do sistema, monômero acrilamida puro (cor rosa) e monômero dissolvido na água (mesma proporção da reação 1:0, 75, cor vermelho). Este último sistema corresponde a fase dispersa. Na Figura 4.8 (d) observa-se que o par água/acrilamida tem a intensidade fraca comparada com a da acrilamida pura, mas em geral apresenta o mesmo comportamento para os principais picos característicos da acrilamida.

Figura 4.8 - Espectros dos componentes acrilamida pura; ciclohexano; surfactante PGPR e água/acrilamida que fazem parte das reações de acrilamida na reação em miniemulsão inversa. Faixa de 2600 – 3400 cm^{-1} (a); Faixa espectral da área (1) da faixa 3000 – 3250 cm^{-1} ; (b) Faixa espectral 0 – 2000 cm^{-1} ; (c) Faixa espectral da área (2) 1500 – 1800 cm^{-1} (d); Faixa espectral da área (3) 800 – 1400 cm^{-1} (e)







(e)

A Tabela 4.6 mostra valores de referência utilizados para caracterizar as bandas de interesse lidas nos experimentos deste trabalho. Além disso, esta tabela também lista os valores obtidos na análise dos espectros Raman da acrilamida deste trabalho. A Figura 4.8 (a) mostra o espectro Raman do monômero acrilamida puro utilizado nas reações deste trabalho. Foi possível encontrar ao longo do espectro os picos de interesse de NH₂ entre 3160 cm⁻¹, 1582 cm⁻¹ e 955 cm⁻¹, porém, nas amostras das reações, somente os picos em 1600 e 990 cm⁻¹ permitem melhor visualização, visto que nas outras bandas esses picos são inferiores e sobrepostos por bandas próximas do ciclohexano. A banda de C=O foi localizada bem próximo aos dados da literatura (1687 cm⁻¹) e o valor para a ligação C=C se encontra em, aproximadamente, 1636 cm⁻¹. Para a ligação CH₂ os dados também concordaram com os da literatura, como visto na Tabela 4.6.

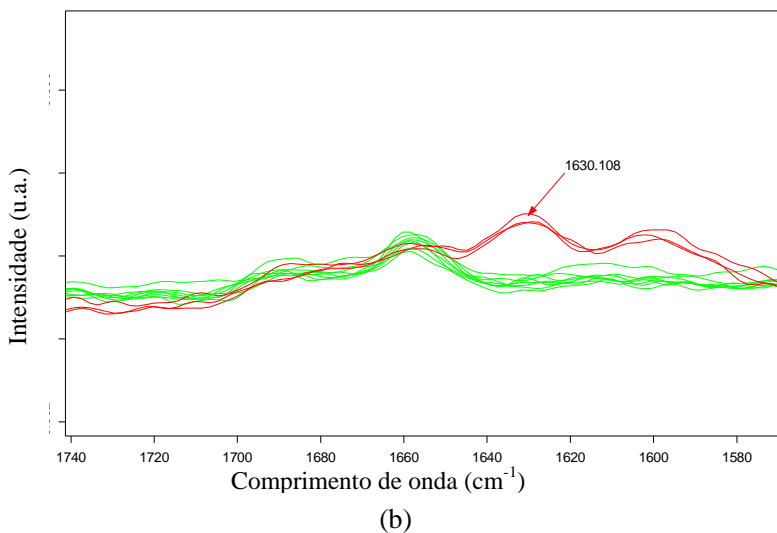
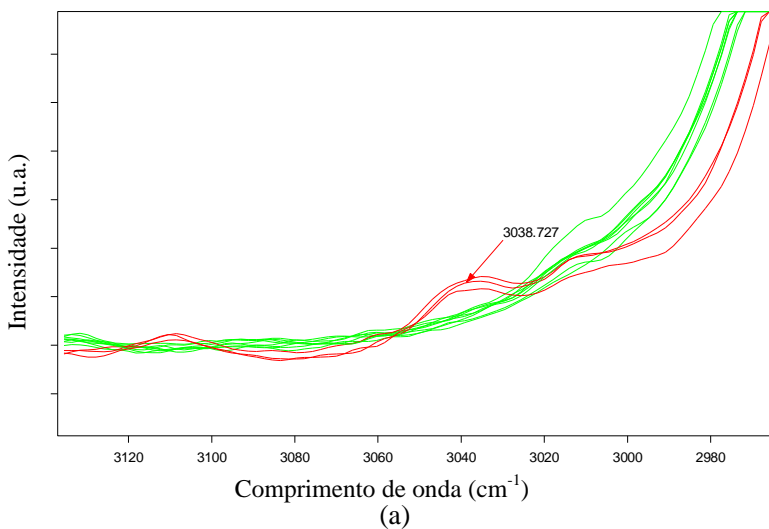
Tabela 4.6 - Número de ondas (cm^{-1}) das bandas características para o monômero acrilamida.

CH₂	C=O	C=C	NH₂	Referência
3097, 3030, 3020, 1143, 1047	1678, 505	1636, 1280	3160, 1600, 1582, 955	Este trabalho
3105, 963	1684	1638	3349, 3161, 1590	Duarte e Amorim Da Costa (2005)
3103, 3030, 1149, 1052	1685	1639	3342, 3163, 1350, 1280, 990, 1622*, 1210*, 990*	Murugan, Mohan e Bigotto (1998)
1057, 3050, 3119	1673	1636	1602, 1125, 839, 613	Jonathan (1961)
3045, 3115		1280, 1430, 1615		Golubeva e Velikanov, 1990

*valores lidos para a poli(acrilamida).

A Figura 4.9 apresenta a evolução dos espectros Raman durante uma polimerização de acrilamida em miniemulsão inversa (Minitur_61), onde são destacados os dois picos de interesse da dupla C=C (1630 cm^{-1}) e CH₂ (3038 cm^{-1}). Como é visto, existe um pequeno desvio das bandas. Porém, a Figura 4.9 mostra nitidamente a diminuição dos picos das ligações CH₂ e C=C. Neste caso, os espectros vermelhos correspondem ao começo da reação e os verdes ao final do tempo de reação. Conforme descrito no Capítulo 3, os espectros Raman foram coletados “*offline*” a partir de amostras retiradas do reator em intervalos de tempo predeterminados e as medidas foram efetuadas após 24 horas.

Figura 4.9 - Limites da área do grupo de CH_2 e da dupla ligação carbono-carbono (3038 cm^{-1} e 1630 cm^{-1}) consideradas para o cálculo da conversão para a polimerização MiniTur_61 de acrilamida em miniemulsão inversa.



Adicionalmente, foi realizada uma polimerização em miniemulsão direta (água/óleo) com coleta dos espectros Raman

seguindo a mesma metodologia utilizada nas reações de miniemulsão inversa, com o objetivo de comparação. Na Tabela 4.7 se encontram os valores dos picos utilizados do estireno para o cálculo da área e a elaboração da curva de conversão.

Tabela 4.7 - Número de ondas (cm^{-1}) das bandas características para o monômero estireno.

C=C	CH ₂	Anel aromático	C-H	Referência
1631	2860	1450, 1002	775	Workman (2001)

4.2.2 Normalização das áreas e evolução das curvas de conversão

Esta seção mostra os resultados obtidos a partir dos espectros Raman, bem como as comparações com as curvas de conversão obtidas pelo método gravimétrico. As formulações destas reações são apresentadas na Tabela 4.8. e as características de cada uma delas na Tabela 4.9.

Tabela 4.8 - Formulação das reações de polimerização de acrilamida em miniemulsão inversa caracterizadas por Espectroscopia Raman.

Fases	Reagentes (g)	Massa (g)
Fase Dispersa (FD)	Água	15,0
	Acrilamida	11,2
	NaCl ^a	2,920
	PVP	0,94/1,2
Fase Contínua (FC)	Ciclohexano	101,2
	PGPR ou SPAN	6,02
	60	

^a 10% em relação à Água+monômero+NaCl

Tabela 4.9 - Porcentagem de cada componente nas reações em miniemulsão inversa acompanhadas por Espectroscopia Raman.

Ensaio	KPS (%) ^a	AIBN (%) ^a	PVP (%) ^b	PGPR (%) ^c	SPAN 60 (%) ^c	T (°C)
MiniTur_53	2	---	4	6	---	60
MiniTur_54	2	---	2	6	---	60
MiniTur_57	2	---	3	6	---	63
MiniTur_58	2	---	3	6	---	60
MiniTur_59	1	---	3	6	---	65
MiniTur_61	2	---	3	6	---	55
MiniTur_63	1	---	---	---	6	60

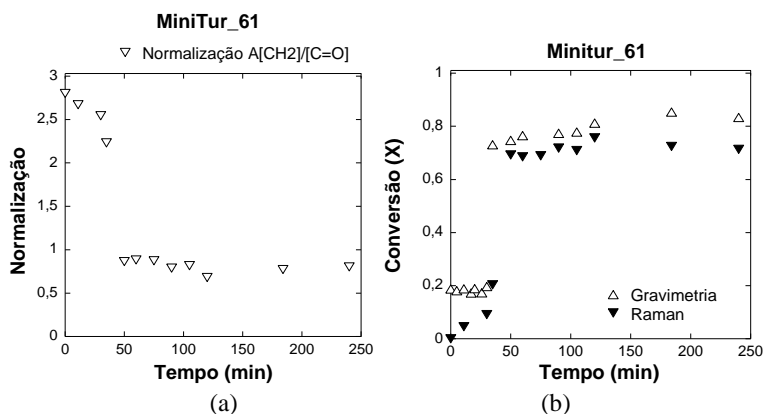
^a- p/p em relação a massa de monômero

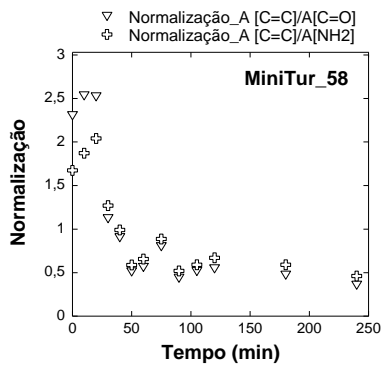
^b- p/p em relação à massa de Água+monômero+NaCl

^c- p/p em relação à massa de Ciclohexano

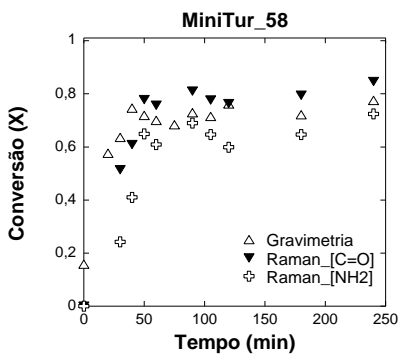
A Figura 4.10 mostra os resultados obtidos com a Espectroscopia Raman para as diferentes reações. Como pode ser observado, as curvas das áreas normalizadas correspondentes a ligação C=C e CH₂ apresentam comportamento semelhante entre as reações: decréscimo da área normalizada até atingir um patamar acima de zero, confirmando a conversão incompleta da acrilamida determinada por gravimetria.

Figura 4.10 - Resultados obtidos com Espectrometria Raman. Coluna da esquerda: normalização das áreas de CH₂ ou dupla ligação C=C; Coluna da direita: evolução da conversão. (a) a (n) polimerização de acrilamida em miniemulsão inversa (A/O) e (o) e (p) polimerização de estireno em miniemulsão direta (O/A).

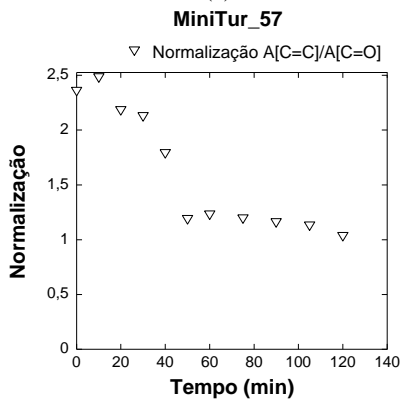




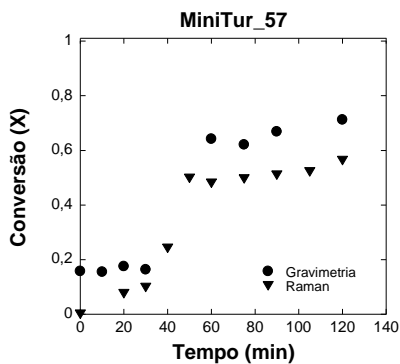
(c)



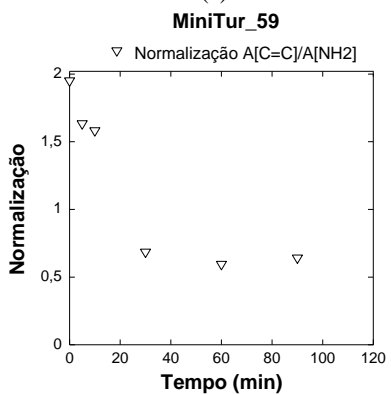
(d)



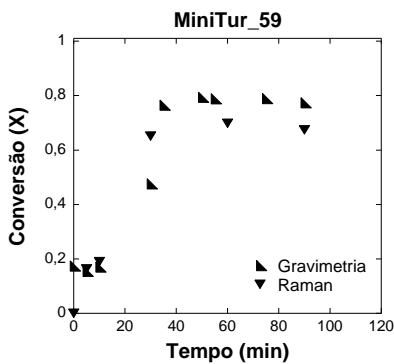
(e)



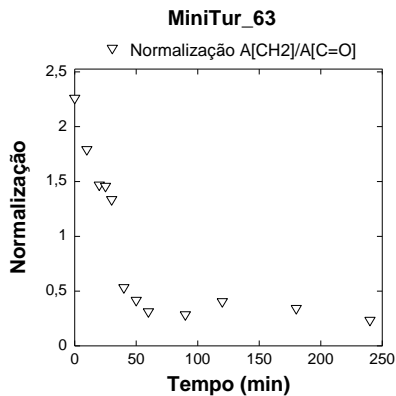
(f)



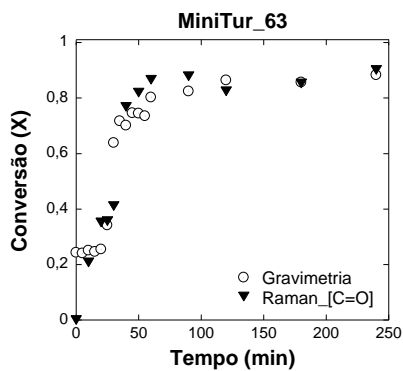
(g)



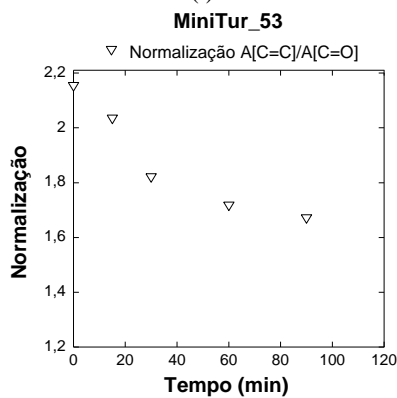
(h)



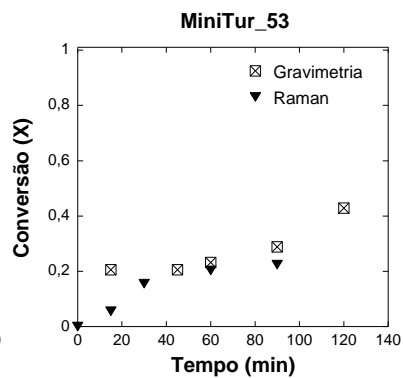
(i)



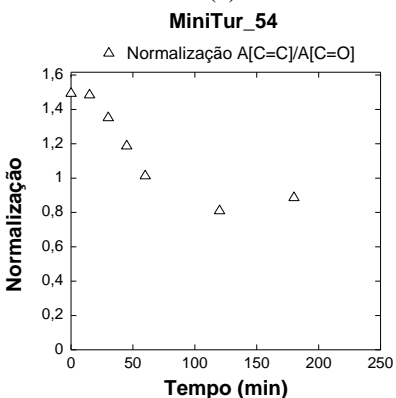
(j)



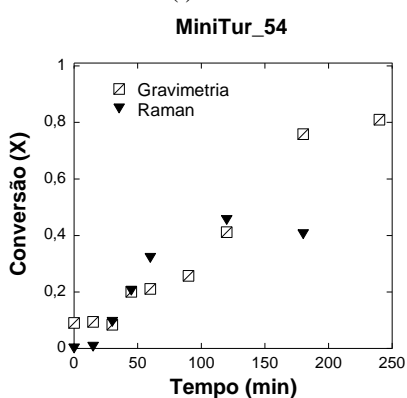
(k)



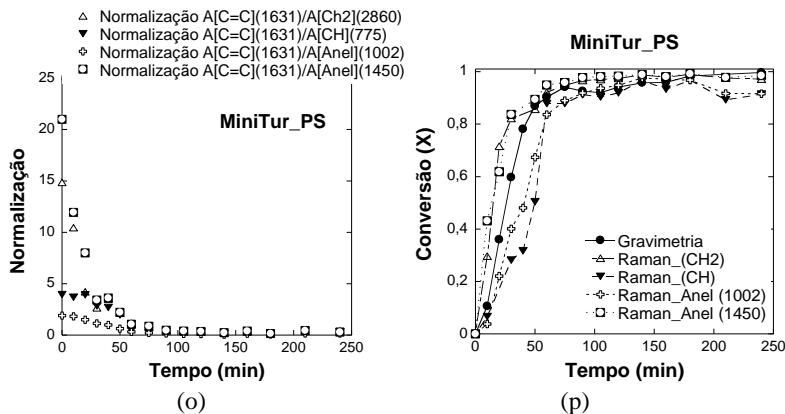
(l)



(m)



(n)



Os resultados obtidos da reação MiniTur₅₈ se encontram nas Figuras 4.10 (c) e (d) as quais apresentam a área normalizada e as curvas de conversão gravimétrica e Raman, respectivamente. Para comparação, a normalização das áreas está representada tanto para o grupo carboxila como para o grupo amida, notando-se perfis semelhantes. As curvas de conversão apresentam semelhança. Todavia, a curva de conversão calculada com o grupo carboxila atinge valores maiores. É importante ressaltar que, para as reações MiniTur₆₁ e MiniTur₅₈, foram escolhidos, para a determinação das áreas da ligação CH₂, o pico aproximado a 3020 cm⁻¹, e do grupo carboxila, o pico que se encontra aproximadamente em 1680 cm⁻¹, e do grupo amida no valor de 1600 cm⁻¹ (vide Tabela 4.6).

A Figura 4.10 (e) apresenta a curva de normalização da MiniTur₅₇, a qual diminui até 50 minutos e logo estabiliza em valores acima de 1. Quando comparadas a conversão gravimétrica e calculada a partir dos espectros (Figura 4.10 (f)) observa-se que o comportamento foi semelhante, porém a conversão determinada a partir dos espectros Raman resultou em valores inferiores. Isto pode ser atribuído a erros na determinação baseada nos espectros Raman devido a eventual perda de estabilidade das amostras coletadas, já que as leituras Raman foram feitas 24 horas após a reação, além do erro presente na determinação gravimétrica devido as etapas de precipitação, separação e lavagem do polímero formado.

Os resultados obtidos na reação MiniTur₅₉ (Figura 4.10 (g) e (h)) apresentaram um perfil das curvas de conversão razoável.

A Figura 4.10 (i) apresenta o perfil da curva normalizada para a reação MiniTur₆₃: o CH₂ foi relacionado com o grupo carboxila, sendo

os picos de interesse em 3010 cm^{-1} e 1680 cm^{-1} , respectivamente, indicando valores finais próximos de zero. As curvas gravimétrica e calculada com base nos espectros (Figura 4.10 (j)) também apresentaram uma boa concordância. Este fato também pode ser atribuído a alta estabilidade da miniemulsão, favorecendo o alcance de altas conversões (menor oscilação de pontos na conversão gravimétrica) e também aos picos de interesse se encontrarem afastados, minimizando a sobreposição das bandas para o cálculo das áreas.

A reação MiniTur_53 apresentou pouca estabilidade do meio reacional, o que foi comprovado a partir dos espectros Raman (Figura 4.10 (k) (l)). As curvas de normalização não apresentam um declínio razoável, o que conduz a uma baixa conversão. Além disso, foram obtidos poucos espectros representativos para serem analisados. Embora a MiniTur_53 tenha sido realizada com KPS e PGPR na sua formulação, esta reação apresentou pouca estabilidade, interferindo nas medidas dos espectros Raman. Cabe ressaltar que cada medida Raman foi realizada com 512 varreduras, equivalendo a 15 minutos de análise, tempo suficiente para que uma amostra “pouco estável” desestabilize totalmente durante a medição.

Os resultados da MiniTur_54 da Figura 4.10 (m) e (n) mostram que a curva normalizada sofreu um decaimento até aproximadamente 125 minutos, o qual concorda com o tempo em que a curva de conversão gravimétrica sofre um aumento. Porém a falta de dados espectrais após este tempo impossibilitou prosseguir com a comparação. É possível que esta falta de informação seja em decorrência da falta de estabilidade na miniemulsão, já que as bandas de interesse utilizadas foram 1280 cm^{-1} e 1680 cm^{-1} do grupo vinil e carboxila, respectivamente, suficientemente afastadas para ocorrer qualquer interferência no cálculo.

Com a finalidade de verificar se esta maior dificuldade na predição adequada da conversão com base nos espectros Raman, observada em algumas das reações realizadas, se deve a menor estabilidade das miniemulsões inversas comparadas com as diretas, foi realizada uma reação de polimerização de estireno em miniemulsão direta. Na Figura 4.10 (o) observa-se a curva das áreas normalizadas do grupo vinil em relação aos grupos funcionais característicos do estireno, mostrando claramente a redução nas áreas normalizadas até valores próximos de zero, conduzindo a resultados próximos no cálculo da conversão Raman (Figura 4.10 (p)). Todavia, observa-se claramente que o resultado das predições Raman depende do grupo funcional da banda usado para a normalização (anel aromático em 1002 cm^{-1} e grupo CH).

Santos et al. (2004) relataram um comportamento similar em reações de polimerização de estireno em suspensão monitoradas com espectroscopia Raman. Os autores atribuíram esta variabilidade a heterogeneidade do meio, já que a área de incidência do laser Raman pode ser limitada por uma partícula de polímero ou um conjunto de partículas ou apenas pela fase aquosa. Quando as partículas apresentaram baixa viscosidade (começo da reação) estas poderiam se aderir na parede do reator (na análise online com sonda conectada a janela do reator) ou da cubeta (na análise *offline*) durante um curto período de tempo, aumentando o sinal do espectro Raman e melhorando a estimativa da concentração. Outro fator relatado foi o erro no cálculo da área da banda C=C em conversões acima de 75 % de conversão, pois esta área torna-se bastante pequena, reduzindo, portanto, a relação sinal/ruído em comparação com o começo da reação.

No caso das polimerizações em miniemulsão inversa os picos de interesse e característicos da acrilamida se encontram muito próximos. Em alguns casos, foi possível observar uma redução da banda CH₂ próximo a 3010 cm⁻¹, podendo relacionar com o grupo carboxila em 1680 cm⁻¹ ou ainda com o grupo amida localizado em, aproximadamente, 1600 cm⁻¹ evitando sobreposições de bandas. Porém, nem todos os casos apresentaram essa redução das bandas características da ligação C=C separadas dos grupos funcionais.

Os resultados indicaram que foi possível estimar a conversão das reações de polimerização de acrilamida em miniemulsão inversa a partir dos espectros Raman coletados durante as reações sem requerer modelo de calibração (ou método de referência). Entretanto, os resultados devem ser medidos imediatamente após ou no transcurso da reação (*at-line*) para evitar erros devido a perda de estabilidade das amostras. Outra possibilidade bastante promissora é o uso de sonda Raman (*in-line*) sem a necessidade de amostragem e com a possibilidade de coleta de maior número de espectros durante a reação. Por outro lado, nestas reações que podem apresentar períodos de taxa de reação muito elevada deverá ser reduzido o tempo de análise, que por sua vez se reflete na redução do número de varreduras e conseqüente diminuição da relação sinal ruído.

4.3 ESPECTROSCOPIA NIR

A espectrometria no infravermelho próximo (NIR) se baseia na absorção da luz infravermelha próxima pelo analito de interesse, resultando na medida do comprimento de onda e intensidade da absorção de luz infravermelha. Como mencionado anteriormente, esta

técnica é caracteristicamente usada para medição quantitativa de grupos funcionais orgânicos, especialmente O-H, N-H, e C=O (PATNAIK; PRADYOT, 2004).

Nesta parte do trabalho serão apresentados os resultados referentes à aplicação da técnica de espectroscopia no infravermelho próximo no monitoramento *online* da conversão de monômero e diâmetros de partículas. Para a construção e validação do modelo de calibração, foi utilizado o programa computacional OPUS. O mesmo possui a ferramenta QUANT2, baseada na técnica de regressão por mínimos quadrados parciais (PLS). As reações foram realizadas seguindo o procedimento descrito no Capítulo 3 com a formulação apresentada na Tabela 4.8. As reações que compõem os conjuntos de calibração e de validação se encontram a seguir na Tabela 4.10, a qual descreve as particularidades de cada um dos experimentos para obtenção de dados usados como dados de referência dos modelos calibração e utilizados para comparação com os preditos por estes modelos de conversão do polímero e concentração de monômero.

Tabela 4.10 - Reações que compõem o grupo de calibração e validação externa.

Reações		Iniciadores		Surfactantes		T (°C)
		KPS (%) ^a	AIBN (%) ^a	PGPR	Span 60	
Conjunto de Calibração	MiniTur_57	2	---	X	---	63
	MiniTur_58	2	---	X	---	60
	MiniTur_59	1	---	X	---	65
Conjunto de Validação	MiniTur_56	2	---	X	---	65
	MiniTur_61	2	---	X	---	55
	MiniTur_62	2	---	X	---	55
	MiniTur_63*	1	---	---	X	60
	MiniTur_64	1	---	---	X	60
	MiniTur_67	---	3	X	---	60
	MiniTur_16*	---	3	X	---	65

^a% p/p em relação a massa de monômero

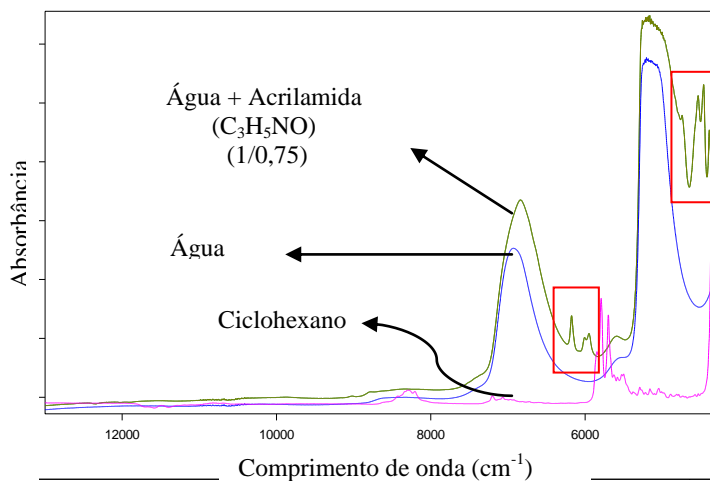
* Não foi usado PVP na sua composição.

4.3.1 Escolha da faixa espectral

As faixas espectrais foram escolhidas de acordo com a intensidade das regiões de absorção das ligações de interesse presentes na acrilamida, as quais se encontram nas regiões de 4000 - 4500; 5855 -

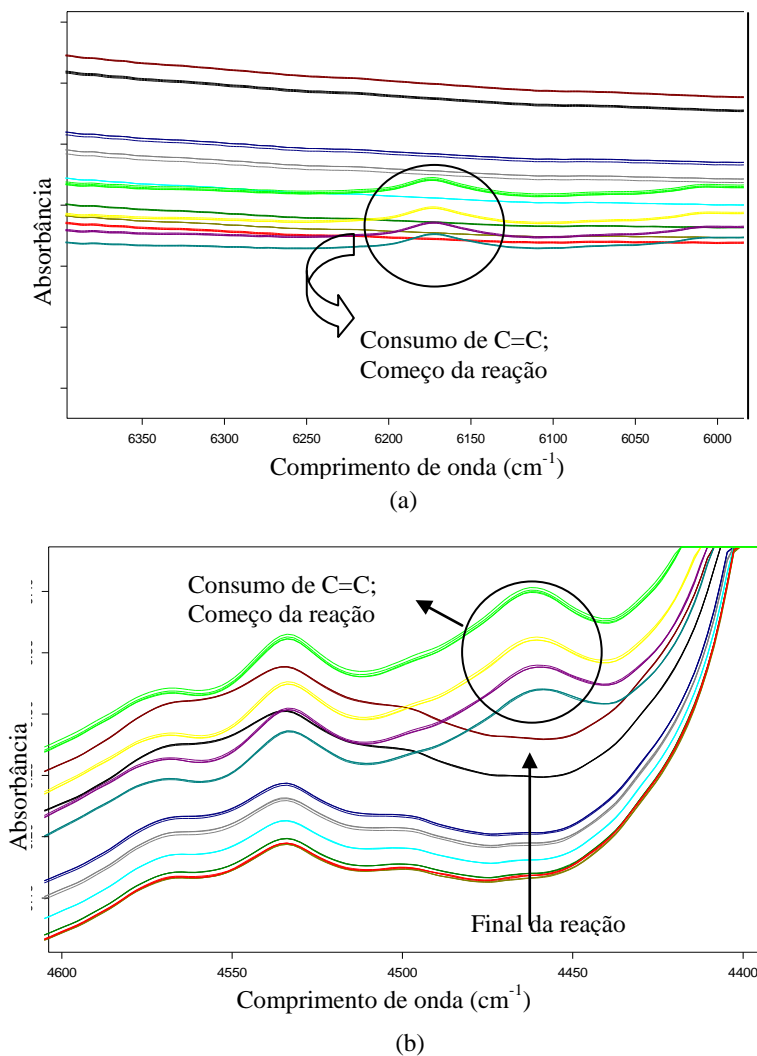
6250 cm^{-1} da ligação C=C; adicionalmente também foi avaliada toda a região do espectro de 12500 até 4250 cm^{-1} . Na Figura 4.11 são mostrados os espectros NIR de cada componente: água, ciclohexano e acrilamida dissolvida em água que compõem o sistema reacional. O monômero acrilamida é sólido, assim, para análise espectroscópica, foi dissolvido em água na mesma proporção da reação (11,2 g acrilamida em 15 g de água). Na espectroscopia NIR a absorção da ligação O-H da água é intensa. No espectrograma estas bandas correspondem aos estiramentos de combinação em aproximadamente 5160 cm^{-1} e do primeiro sobretom em 6900 cm^{-1} , o que pode dificultar a visualização das bandas da acrilamida próximas, uma vez que nestas reações a fase dispersa é formada por água e acrilamida. Desta forma, foi fundamental observar os espectros da água, da água com monômero e do ciclohexano (fase contínua) para verificação se as absorções da acrilamida não estariam sobrepostas ou próximas da banda da ligação O-H ou do ciclohexano que se encontra em maior proporção nas reações. Este último composto possui os picos do estiramento C-H em 5680 e 5784 cm^{-1} . Todavia, os picos da acrilamida são vistos parcialmente próximos a banda de combinação e o primeiro sobretom da água.

Figura 4.11 - Espectros NIR dos componentes das reações de polimerização de acrilamida em miniemulsão inversa.



A Figura 4.12 apresenta a faixa espectral de 5855 cm^{-1} até 6250 cm^{-1} e 4400 cm^{-1} até 4600 cm^{-1} durante uma polimerização de acrilamida em miniemulsão inversa, sendo observado o decréscimo absorvância devido ao consumo das duplas ligações vinílicas.

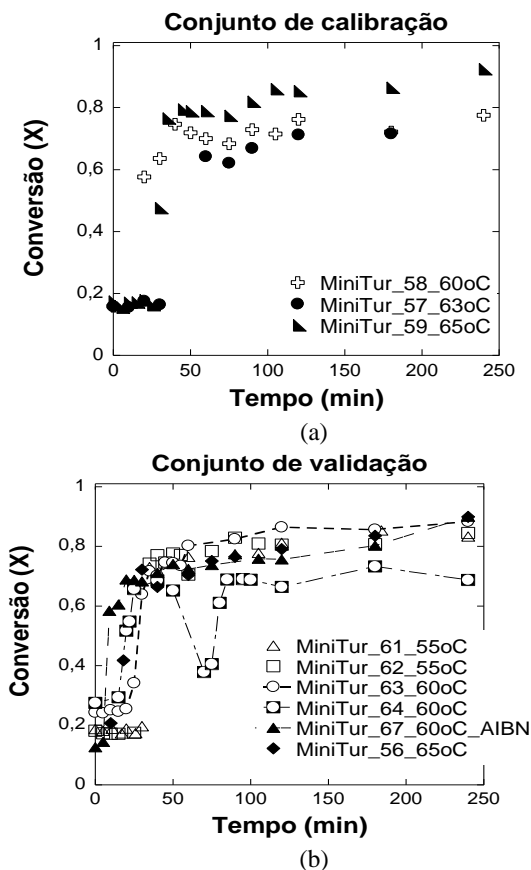
Figura 4.12 - Faixa de identificação espectral do consumo da dupla ligação vinílica da acrilamida escolhidos para o modelo de calibração a) faixa 5855 cm^{-1} – 6250 cm^{-1} ; b) 4000 cm^{-1} - 4500 cm^{-1} . Estes espectros correspondem à reação que faz parte do modelo de calibração para o consumo de monômero MiniTur_57.



4.3.2 Elaboração do modelo de calibração NIR para a concentração e a conversão da acrilamida em polimerizações em miniemulsão inversa.

Para a elaboração dos modelos de calibração foram escolhidas as reações apresentadas na seção 4.3.1. A formulação deste grupo de experimentos está apresentada na Tabela 4.8. Estas reações foram monitoradas em linha utilizando uma sonda de imersão com caminho ótico total igual a 2 mm. Como o modelo de calibração relaciona a mudança nos espectros com os valores de concentração de monômero (valores de referência), foram retiradas aproximadamente 5 mL de amostras em intervalos de tempo determinados, em geral a cada 5 minutos na primeira hora, a cada 15 minutos na segunda hora e nas duas últimas horas foram retiradas duas amostras e realizadas as medidas de conversão pela técnica de referência (gravimetria). Esta medida compreende as etapas de precipitação do polímero com a solução de acetona com 0,1 % de hidroquinona, lavagens com acetona (para a retirada de surfactante, sal e monômero não reagido) e centrifugação para separação do polímero. Após estas etapas o polímero precipitado foi levado para a estufa por 24 horas, pesado e relacionado usando as Equações (3.1) até (3.4), para o cálculo da conversão, e a equação 3.6 para o cálculo da concentração de monômero usando dados de conversão gravimétrica. Para cada reação foram coletados aproximadamente 3 espectros por minuto. Na maioria das reações foram coletados um total de, aproximadamente, 650 espectros. A seleção do conjunto de reações para a calibração do modelo visou incluir aquelas que abrangiam uma faixa maior de conversão (Figura 4.13). O conjunto de calibração e validação se encontram na Figura 4.13 (a) e (b) respectivamente.

Figura 4.13 - Evolução da conversão gravimétrica (*offline*) durante as reações de polimerização de acrilamida em miniemulsão inversa que compõem o grupo: calibração (a) e de validação (b).



Para aumentar a qualidade do modelo de calibração, se faz necessário tratar os dados espectrais com algumas técnicas de pré-processamento. Esta etapa visa remover distúrbios produzidos pela mudança da linha base dos espectros. O método utilizado foi a segunda derivada com 25 pontos de alisamento (*smoothing*) através do método Savitzky - Golay, pois é o mais utilizado para este tipo de sistema heterogêneo (VIEIRA, 2000, CHICOMA, 2009). Foi utilizado o pacote computacional OPUS 3.1. Para o tratamento dos dados se faz necessário escolher uma faixa adequada de comprimento de onda na

qual exista mudança do espectro relacionado com a concentração de monômero e ou polímero, como relatado na seção 4.3.1 e vistas na Figura 4.12 (a) e (b).

Portanto, foram escolhidas três faixas para aplicar o método de processamento e verificar qual delas apresentava melhor concordância (seção 4.3.1). Cabe ressaltar que foi utilizada a metodologia de validação cruzada para a escolha do número de componentes principais. Na Tabela 4.11 são apresentados os resultados comparando cada faixa espectral utilizando a segunda derivada com 25 pontos de alisamento.

Tabela 4.11 - Escolha da faixa espectral aplicando a segunda derivada com 25 pontos de alisamento como método de pré-processamento.

Faixa Espectral (cm^{-1})	Componentes Principais	R^2	RMSECV
4500 - 4000	18	94,95	0,0097
6250 - 5855	7	99,42	0,0003
12500 - 4250	13	98,57	0,0005

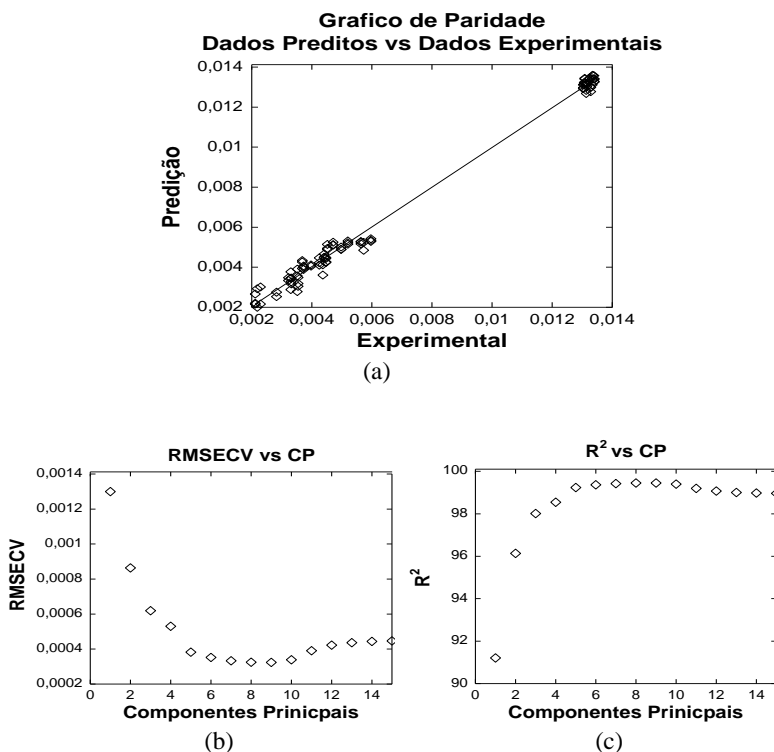
Pode-se concluir, observando os resultados apresentados na Tabela 4.11, que as análises para a faixa espectral do primeiro sobretudo 5855 - 6250 cm^{-1} com maior $R^2 = 99,4$, menor erro médio quadrático de validação cruzada (RMSECV) e menor quantidade de componentes principais (7) apontou como melhor resultado.

É importante destacar que, para obter os resultados da Tabela 4.11, os dados foram analisados detalhadamente observando os critérios para a exclusão de dados anômalos também chamados de “*outliers*” ou pontos divergentes da linha de tendência. Para isto foram analisados, criteriosamente gráficos decorrentes da calibração do modelo, como a diferença entre o valor da concentração prevista e o valor da concentração experimental (resíduo) em função deste último termo. Assim como a distância *Mahanalobis* que é uma medida da similaridade entre o espectro analisado e o espectro de calibração. Além disso, é importante mencionar que um número maior de componentes principais pode conduzir a um sobre ajuste (*overfitting*) na calibração incorporando ruído nas informações (REFERENCE MANUAL OPUS, 2013).

Na Figura 4.14 (a) os valores de concentração preditos pelo modelo de calibração da faixa escolhida (6250 – 5855 cm^{-1}) são comparados com a concentração calculada a partir dos dados gravimétricos, assim como do erro médio de validação cruzada Figura

4.14 (b) e o R^2 em função do número de componentes principais Figura 4.14 (c).

Figura 4.14 - Gráfico de paridade da validação cruzada (a); Erro médio de validação cruzada vs número de componentes principais (b); Coeficiente de determinação (R^2) vs Número de Componentes principais (c), das reações MiniTur_57, MiniTur_58 e MiniTur_59 para elaboração do modelo de calibração da concentração de monômero das polimerizações de acrilamida em miniemulsão inversa.



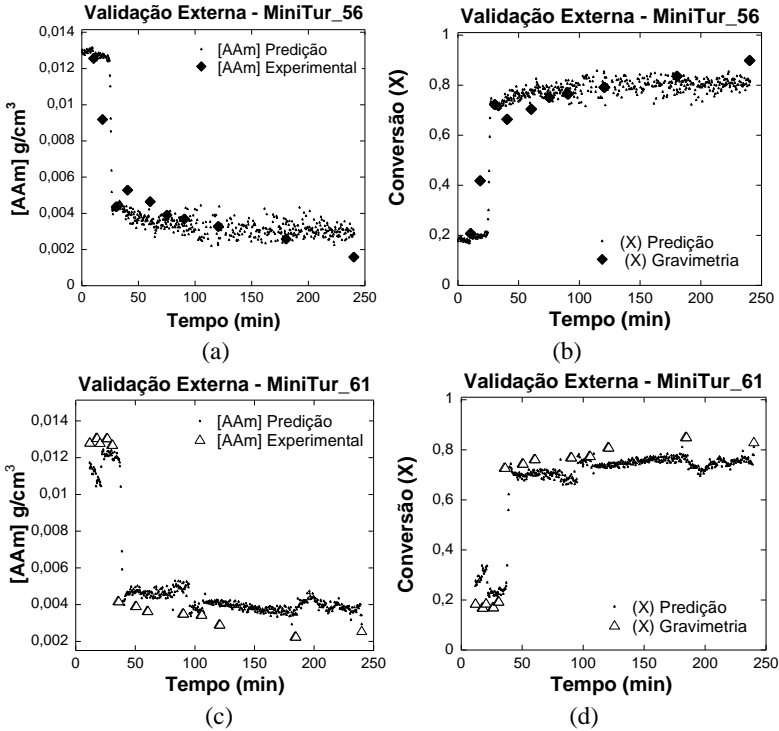
4.3.3 Validação do modelo de calibração NIR da concentração e conversão da acrilamida em polimerizações em miniemulsão inversa.

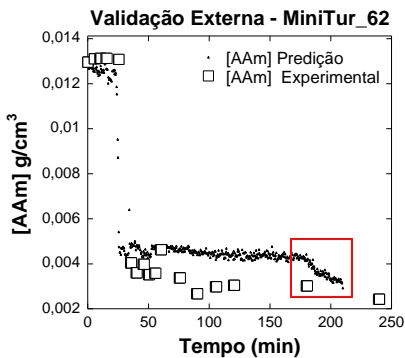
Nesta etapa do trabalho é verificada a validade do modelo de calibração escolhido na etapa anterior. Para a validação foram utilizados dados de reações que não participaram do grupo de calibração. Assim,

será avaliado se os dados previstos pelo modelo tem uma boa concordância com os dados experimentais.

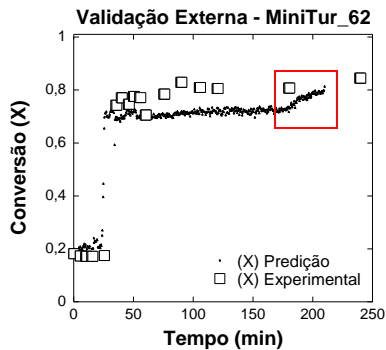
A Figura 4.15 (a) até (n) mostra os resultados da validação externa para as reações monitoradas com espectroscopia NIR para a concentração de monômero e conversão de polímero.

Figura 4.15 - Validação externa do modelo de calibração NIR para a concentração de acrilamida (a), (c), (e), (g), (i), (k) e (m) e da conversão de acrilamida (b), (d), (f), (h), (j), (l) e (n) das reações de polimerização em miniemulsão inversa.

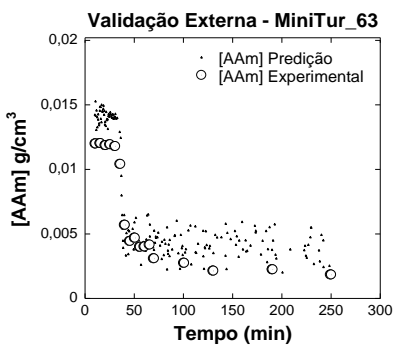




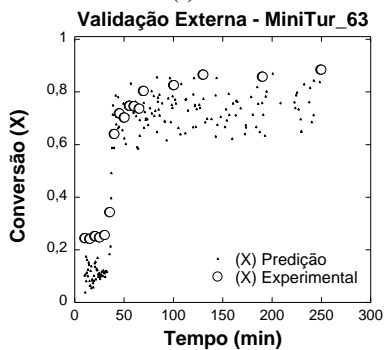
(e)



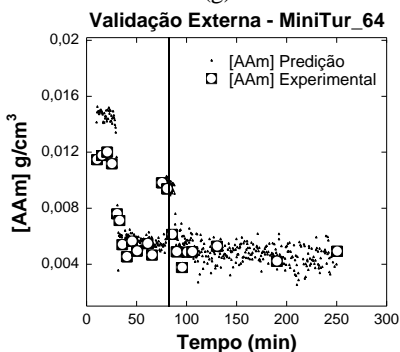
(f)



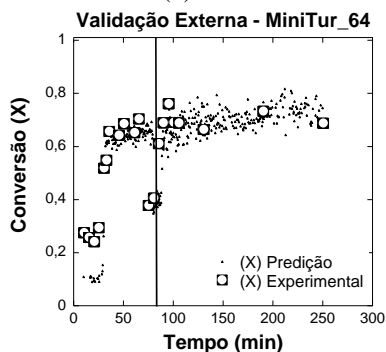
(g)



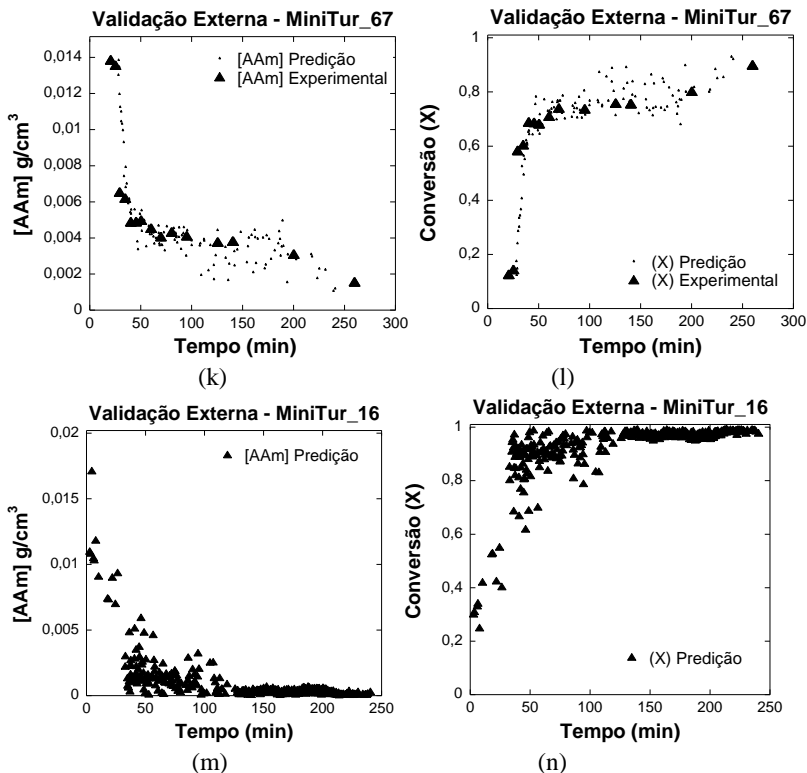
(h)



(i)



(j)



Pode-se observar que os resultados da validação externa foram bastante satisfatórios. A MiniTur_62 (Figura 4.15 (e) e (f)) apresenta um ligeiro desvio para ambas validações de concentração de monômero e conversão de polímero. Todavia neste experimento, foi aumentada a temperatura na última hora de reação e o modelo conseguiu detectar este distúrbio operacional. Na Figura 4.15 (i) e (j) se encontram os resultados da MiniTur_64 durante a qual, aos 70 minutos de reação, foi alimentada 50 % da massa total do meio reacional. Neste caso, o modelo foi capaz de detectar tal perturbação, e isto foi confirmado pela variável medida experimentalmente. Nas reações MiniTur_63, 67 e 16 a tendência dos resultados preditos foi razoável, porém apresentaram bastante ruído. As reações MiniTur_67 e MiniTur_16 foram ambas realizadas com o iniciador AIBN, solúvel na fase contínua (ciclohexano), e a MiniTur_16 sem PVP, diferente daquelas usadas no modelo de calibração (com PVP e iniciador KPS), o que pode ajudar a explicar o maior ruído observado nestas reações. Na reação MiniTur_63 a sonda de imersão NIR foi

colocada em uma posição diferente dentro do reator comparada com as demais reações. Adicionalmente esta reação foi realizada com Span 60 como surfactante, enquanto que em todas as reações usadas para a elaboração do modelo de calibração foi usado o surfactante PGPR. Os dados preditos da reação MiniTur_16 não foram comparados com dados gravimétricos pois a curva gravimétrica apresentou comportamento oscilatório e incoerente. Cabe ressaltar que a obtenção da curva gravimétrica dessa reação foi realizada por meio de filtração e não de centrifugação como nas demais reações.

Finalmente, pode-se concluir que, de acordo com os resultados obtidos, o monitoramento por espectroscopia NIR, usando o modelo de calibração elaborado, foi capaz de prever satisfatoriamente as variáveis de interesse, acusando variações e perturbações ocasionadas experimentalmente.

4.3.4 Elaboração do modelo de calibração NIR para o diâmetro de partículas em polimerizações de acrilamida em miniemulsão inversa.

Para avaliar a viabilidade do monitoramento NIR em relação ao diâmetro de gotas/partículas durante reações de polimerização de acrilamida em miniemulsão inversa foi escolhida a faixa espectral compreendida entre 9500 cm^{-1} – 12500 cm^{-1} , de acordo com o trabalho de Chicoma (2009). De acordo com Chicoma (2009), a linha base dos espectros sofre desvios significativos, atribuídos ao espalhamento da luz em relação a outras regiões NIR onde a absorbância é predominante.

Para a construção do modelo de calibração para o diâmetro de partículas foi adotado o mesmo critério da concentração de monômero, isto é, abranger uma ampla faixa de tamanhos de partículas, capaz de abarcar diferentes tamanhos ao longo do processo. Para isto, as reações apresentadas nas seções 4.1.2 e 4.1.3 foram classificadas e listadas na Tabela 4.12, com os seus respectivos tamanhos iniciais e finais, e utilizados também como dados de referência para o conjunto de calibração e para validação do modelo. Estes diâmetros foram medidos por meio da técnica de espalhamento dinâmico de luz (*offline*) durante a coleta de dados dos espectros NIR através da sonda de imersão no transcurso das reações de polimerização de acrilamida em miniemulsão inversa. As duas metodologias se encontram descritas no Capítulo 3. O modelo de calibração que relaciona os dados espectrais com os dados de referência (D_p) foi elaborado utilizando o pacote computacional OPUS

3.6 próprio do equipamento usando a ferramenta QUANT 2 relacionando as técnicas PCA e PLS.

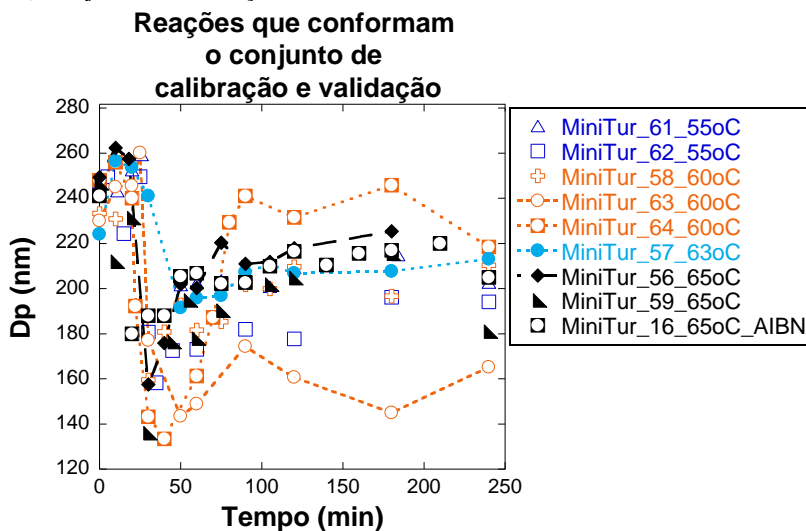
Para a escolha do modelo de calibração foram avaliados diferentes pré-tratamentos espectrais, com base no trabalho de Chicoma (2009). Entre eles, a primeira derivada com 17 pontos de alisamento; a mesma em conjunto com os métodos de vetor normalização (VN) e *multiplicative scattering correction* (MSC) usados na validação cruzada ou interna.

A Tabela 4.12 apresenta o conjunto de calibração e validação das reações para o modelo de diâmetros médios das gotas de monômero e partículas de polímero. A Figura 4.16 apresenta a evolução dos diâmetros de partículas no decorrer das reações.

Tabela 4.12 - Conjunto de reações que pertencem aos grupos de calibração e de validação no monitoramento do diâmetro médio de partículas.

Reações		Dp Inicial	Dp Final
Conjunto de Calibração	MiniTur_56	249	225
	MiniTur_57	224	213
	MiniTur_63	230	165
	MiniTur_64	248	218
Conjunto de Validação	MiniTur_59	246	215
	MiniTur_61	246	202
	MiniTur_62	247	194
	MiniTur_58	233	210
	MiniTur_16	241	204

Figura 4.16 - Evolução do diâmetro de partículas determinadas *offline* (DLS) (---) Conjunto de calibração.



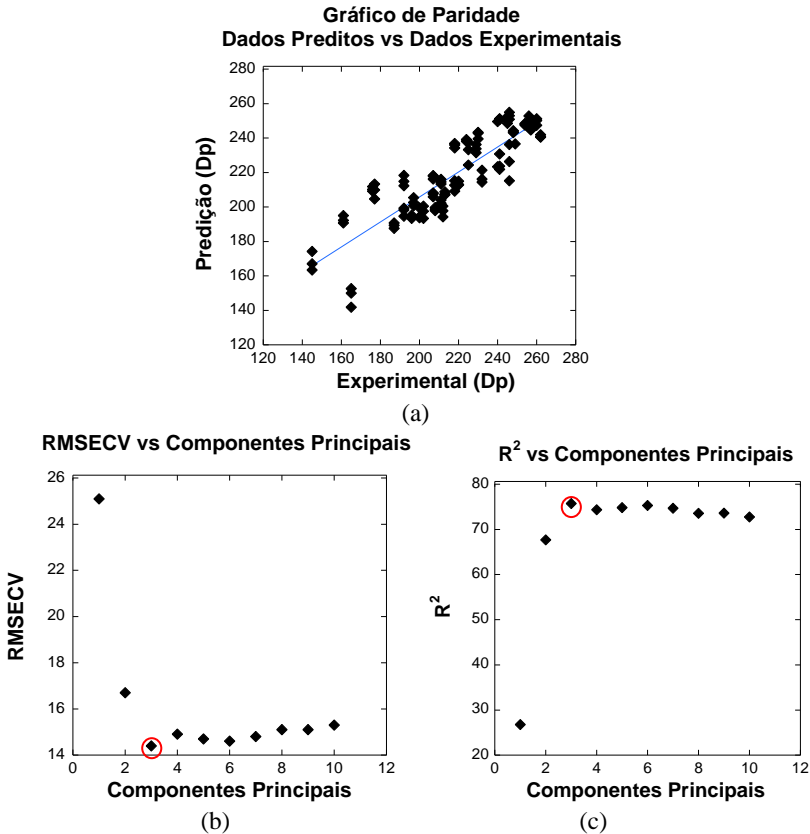
A Tabela 4.13 apresenta os resultados das técnicas de pré-processamento: primeira derivada com 17 pontos de alisamento em conjunto com o VN e MSC para elaboração do modelo de calibração para o diâmetro de partícula. Além disso, nessa tabela também se encontram os valores dos critérios avaliados para a escolha do modelo, tais como número de componentes principais (k), erro de predição por validação cruzada (RMSECV) e R^2 .

Tabela 4.13 - Pré-tratamento espectral para a elaboração do modelo de calibração para o diâmetro de partículas das reações de polimerização de acrilamida em miniemulsão inversa.

Pré-processamento espectral	Componentes Principais	RMSECV	R^2
1ª derivada + 17 pontos	2	34	14,39
1ª derivada + VN + 17 pontos	3	14,4	76
1ª derivada + MSC + 17 pontos	2	32	20

O pré-processamento selecionado foi a primeira derivada e vetor normalização (VN) com 17 pontos de alisamento, 3 componentes principais, com R^2 igual a 76 e um erro médio de validação cruzada de 14,4 obtido como melhor resultado. Cabe ressaltar que o modelo de validação cruzada levou em consideração uma amostra retirada para ser validada (*sample leaving out*). A seguir são mostrados os gráficos de paridade, erro médio de validação cruzada e o coeficiente (R^2) em função do número de componentes principais (Figura 4.17).

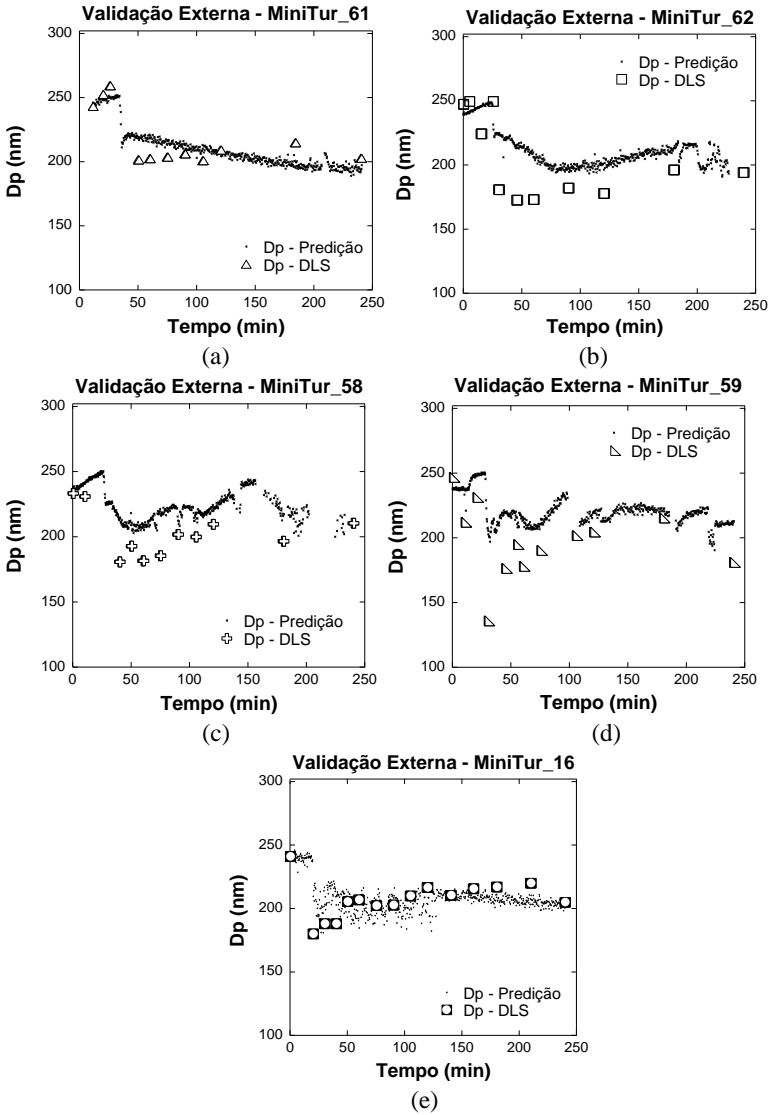
Figura 4.17 - Gráfico de paridade da validação cruzada (a); Erro médio de validação cruzada vs componentes principais (b); Coeficiente (R^2) vs componentes principais (c) das reações MiniTur_57, MiniTur_56, MiniTur_63 e MiniTur_64 para elaboração do modelo de calibração do diâmetro de partículas das reações de polimerização de acrilamida em miniemulsão inversa.



4.3.5 Validação do modelo de calibração NIR do diâmetro médio de partículas em polimerizações de acrilamida em miniemulsão inversa

O modelo de calibração elaborado anteriormente foi avaliado frente as reações que compõem o grupo de validação externa. Como pode ser visto nos resultados apresentados na Figura 4.18, o modelo NIR concorda satisfatoriamente com os dados de D_p determinados *offline* por difração dinâmica de luz. Não obstante, é possível observar a existência de pequenos desvios no comportamento predito pelo modelo, principalmente quando acontece a queda abrupta do diâmetro da partícula, o qual é um indicativo de nucleação de novas partículas. Para as reações MiniTur_61, 62 e 16 a diminuição do diâmetro acontece aproximadamente aos 30 minutos de reação. Após este tempo, o tamanho permanece constante e a predição do modelo consegue detectar esse comportamento. As reações MiniTur_58 e 59 seguiram o mesmo comportamento nos primeiros 50 minutos da reação, um decaimento no diâmetro de partículas. Contudo, após este tempo, houve um aumento no tamanho da partícula na faixa entre 180 a 200 nm. Reis et al. (2004) relataram sobre a coalescência nas reações de copolimerização de estireno/acrilato de butila em emulsão. Quando ocorre o aumento do tamanho das partículas de polímero, estas podem ficar incrustadas no caminho ótico da sonda de imersão NIR conduzindo a desvios na estimativa dos diâmetros de partículas até que estes agregados sejam liberados novamente do caminho ótico e as estimativas retornem ao valor correto. Estes resultados indicam a viabilidade da espectroscopia NIR para monitorar o tamanho das partículas. Além disso, esta técnica consegue prever fenômenos complexos, como a coalescência ou nucleação de novas partículas, afetando os espectros NIR, podendo auxiliar na tomada de decisões frente algum tipo de alteração durante o processo de polimerização.

Figura 4.18 - Validação externa do modelo NIR de calibração para o tamanho de partículas das reações de polimerização de acrilamida em miniemulsão inversa.



4.3.6 Efeito da temperatura e da velocidade de agitação sobre espectros NIR do meio reacional de acrilamida em miniemulsão inversa.

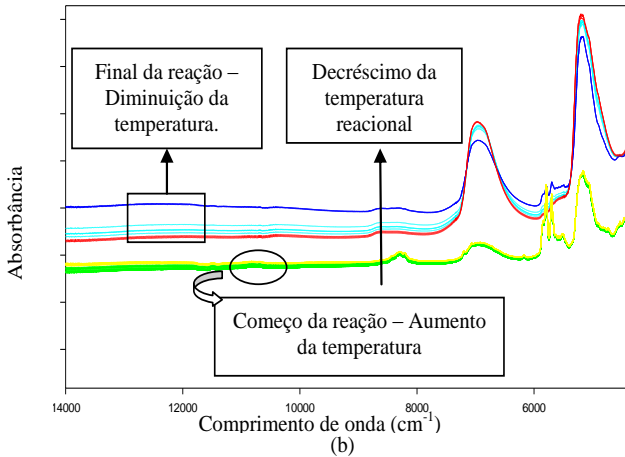
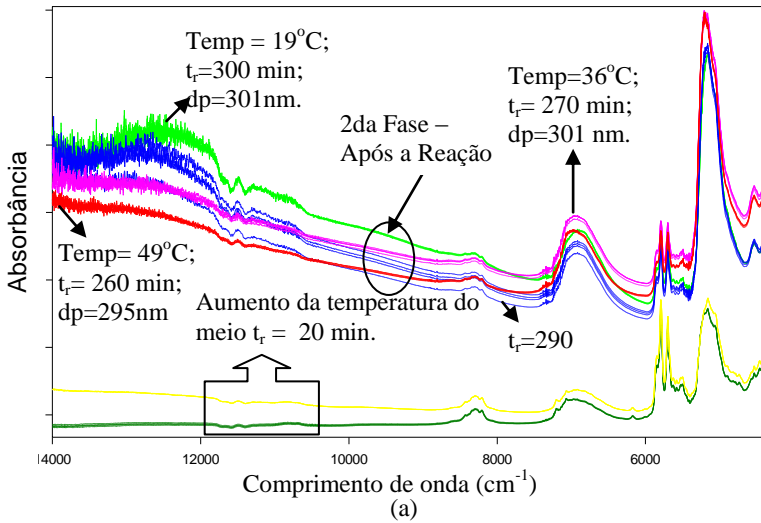
Com o intuito de verificar como a temperatura e a velocidade de agitação do meio reacional afetam o comportamento dos espectros NIR e se há ocorrência de histerese, foram feitas medidas *online* utilizando a sonda de imersão NIR. Durante o monitoramento das reações MiniTur_67 e MiniTur_68, foram coletados espectros antes do começo da reação, no transcurso do aumento da temperatura do meio reacional, isto é, antes da adição do iniciador AIBN, até atingir a temperatura desejada e ser dada a partida da reação de polimerização (primeira fase). Logo após o término da reação no decorrer da redução da temperatura do meio reacional.

Observa-se na Figura 4.19 (a) que durante o transcurso do tempo de aumento da temperatura (antes da reação) e após a reação existe um deslocamento desses espectros aumentando de intensidade e, no final, aproximadamente em 300 minutos, houve um aumento de diâmetro de partícula (~301 nm) em relação ao começo da reação (~267 nm; T=60 °C) e final da reação (~271 nm; T=60 °C). Cabe ressaltar que em 300 minutos a temperatura do meio era de 19 °C.

Na Figura 4.19 (b), que corresponde a reação MiniTur_68, se observa o mesmo perfil crescente nos espectros com o aumento da temperatura, porém em menor intensidade. Neste contexto pode-se levar em consideração que houve algum tipo de interferência, possivelmente coalescência, ocasionando incrustação no caminho ótico da sonda NIR. O diâmetro final deste experimento foi de aproximadamente 330 nm.

Foi observada a mesma tendência dos espectros da MiniTur_67 nas reações MiniTur_64, 65 e 66 no processo de aumento da temperatura do meio reacional e no final da reação. Todavia, os espectros são afetados pela temperatura, e se este parâmetro oscila durante o transcurso das reações de polimerização é provável que aumente o ruído das predições.

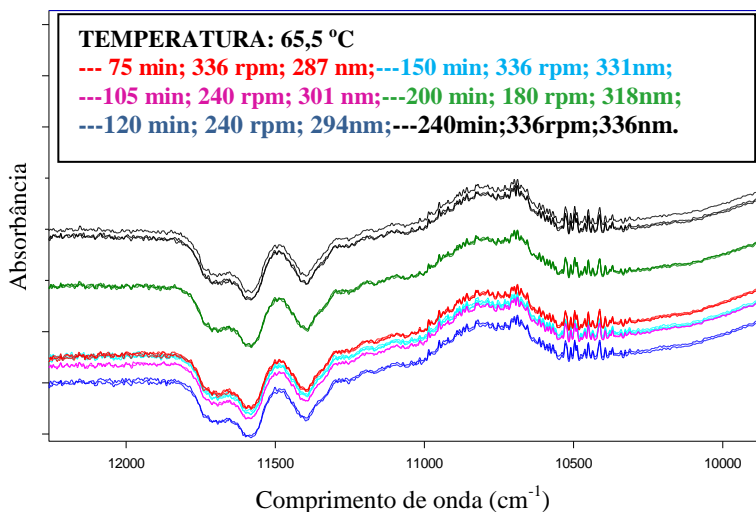
Figura 4.19 - Espectros NIR antes e após a reação de polimerização de acrilamida em miniemulsão inversa. MiniTur_67 (a), MiniTur_68 (b).



A Figura 4.20 mostra como as diferentes velocidades de agitação em uma miniemulsão sem reação (MiniTur_60) refletem nos espectros NIR na temperatura de 65,5 °C. Após o processo de homogeneização no Ultra Turrax, a miniemulsão foi adicionada ao reator e várias velocidades de agitação foram avaliadas variando a temperatura no meio. Neste caso é mostrado fixando a temperatura do meio em 65,5 °C

no tempo em que foi variada a velocidade de agitação. Conforme mostra a Figura 4.20 os espectros são afetados pela velocidade de agitação da miniemulsão (sem reação). Portanto, se houver mudança na viscosidade do meio (durante a polimerização), os espectros NIR também serão afetados pela velocidade de agitação.

Figura 4.20 - Comportamento dos espectros NIR variando a velocidade de agitação na miniemulsão de acrilamida sem reação na temperatura de 65,5 °C.

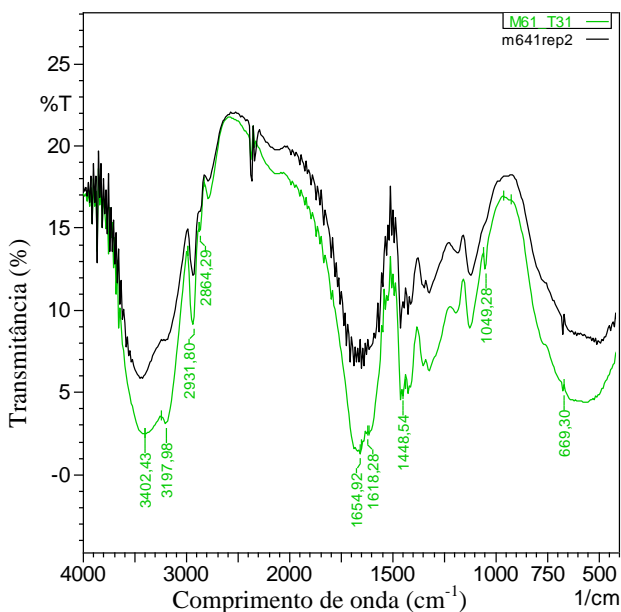


4.3.7 Análise da poli(acrilamida) sintetizada em miniemulsão inversa por meio da Espectroscopia Infravermelho e Microscopia de Transmissão Eletrônica

Na Figura 4.21 se encontram os espectros de FTIR de duas amostras de poli(acrilamida) sintetizadas neste trabalho pela técnica de polimerização em miniemulsão inversa. A MiniTur_61 se diferencia da MiniTur_64 pelo uso do surfactante poliglicerol poliricínoleato, o qual possui insaturações ao longo da cadeia. O surfactante usado na reação MiniTur_64 foi o Span 60, que não apresenta insaturações. A análise da composição destas amostras mostrou coerência em relação a dados da literatura (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005; SADICOFF et al., 2001, DUARTE; AMORIM DA COSTA; AMADO, 2005) e confirmou a presença das ligações C-O-C em 1049 cm⁻¹ (deformação axial simétrica) segundo Silverstein, Webster e Kiemle (2005)

correspondente ao surfactante poliglicerol poliricinooleato na amostra da reação MiniTur_62, o qual não se verifica na reação MiniTur_64. Adicionalmente, as duas amostras apresentaram bandas características da poli(acrilamida) aproximadamente em 3197 cm^{-1} e 3400 cm^{-1} da deformação axial N-H amida primária em ligação de hidrogênio. Os picos entre 2800 cm^{-1} e 2931 cm^{-1} correspondem a ligação C-H. A deformação axial da ligação C=O se encontra em 1684 cm^{-1} , característica da poli(acrilamida), assim como a deformação angular da ligação N-H em 1618 cm^{-1} . Em 1448 cm^{-1} se observa o pico da ligação C-N e, por último, se apresenta também o pico da deformação angular fora do plano da ligação N-H em 667 cm^{-1} .

Figura 4.21 - Espectros de infravermelho do polímero formado nas reações MiniTur_61 com surfactante PP1 (verde) e MiniTur_64 com surfactante Span 60 (preto).



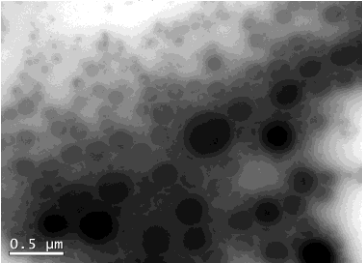
A análise morfológica das partículas de poli(acrilamida) está relacionada com a estabilidade da miniemulsão, pois neste método de polimerização existem dois mecanismos característicos: a degradação difusional e a coalescência das gotas, que podem alterar o tamanho das gotas/ partículas e os mecanismos de nucleação (nucleação das gotas,

nucleação homogênea e nucleação micelar). A nucleação micelar é pouco provável nas reações com PGPR como surfactante, pois na seção 4.1.1 foi verificado que a concentração do PGPR livre na fase contínua se encontra abaixo da CMC no início das reações. Desta forma, foi verificada a morfologia das partículas a partir da análise por meio da técnica de microscopia eletrônica de transmissão. Na Figura 4.22 (a), (b), (c) (d) (e), (f) e (g) podem ser vistas as micrografias das reações MiniTur_50 (formulação semelhante da Minitur_56), MiniTur_56, realizadas a 65 °C, e MiniTur_57 e MiniTur_58 com temperatura de reação a 63 °C e 60°C, respectivamente. Observando-se as micrografias das reações verifica-se que foram obtidas partículas muito polidispersas, a maioria com tamanhos inferiores a 200 nm. Porém, também é notada a presença, em menor quantidade, de partículas com tamanho aproximado de 500 nm (Figura 4.22 (a), (b) e (c)), o que concorda razoavelmente com as distribuições (em intensidade) do diâmetro de partículas determinadas por DLS (Figura 4.23). Cabe ressaltar que a diluição do látex para a medida do tamanho de partículas no Coulter N4 Plus é bastante alta, o que poderia conduzir a erros na medida. Na Figura 4.23 nota-se uma larga distribuição de tamanhos para a MiniTur_56 e 57 estando de acordo com as micrografias. As duas distribuições mais estreitas e parecidas entre si foram obtidas para as reações MiniTur_50 e MiniTur_58 realizadas na temperatura 65 °C e 60 °C respectivamente, decorrente dos menores tempos de indução observado para estas reações, principalmente para a reação MiniTur_50 (Figura 4.24 (a)).

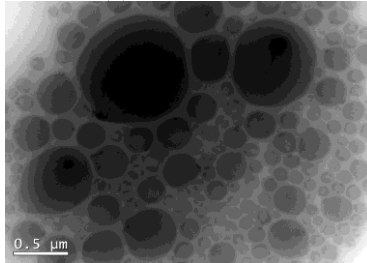
Todas as reações apresentaram a presença de grande número de partículas com diâmetros pequenos (<200nm), o que condiz com o decréscimo do tamanho de partículas observado na Figura 4.24 (b), confirmando que, além da nucleação das gotas durante o processo de homogeneização, também ocorreu o mecanismo de nucleação homogênea durante a reação de polimerização.

Figura 4.22 - Micrografias MET correspondentes às reações de polimerização de acrilamida em miniemulsão inversa.

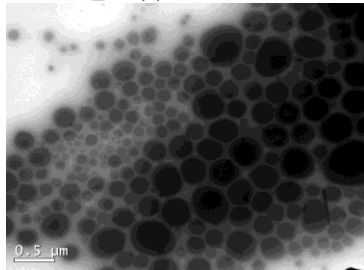
MiniTur_50 (a)



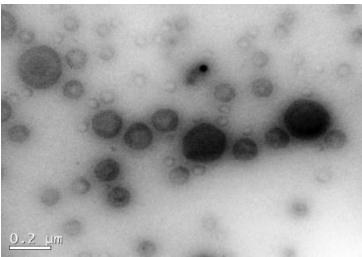
MiniTur_57(b)



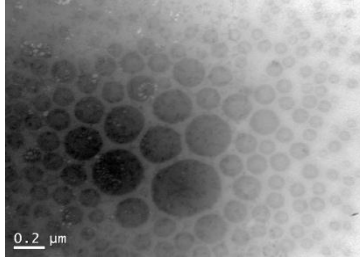
MiniTur_58 (c)



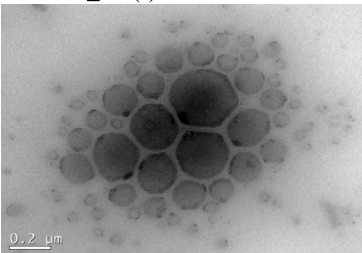
MiniTur_50 (d)



MiniTur_56 (e)



MiniTur_57 (f)



MiniTur_58 (g)

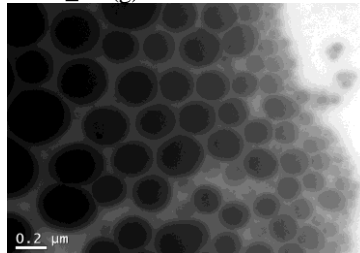


Figura 4.23 - Distribuição de tamanho final das partículas em intensidade (DLS).

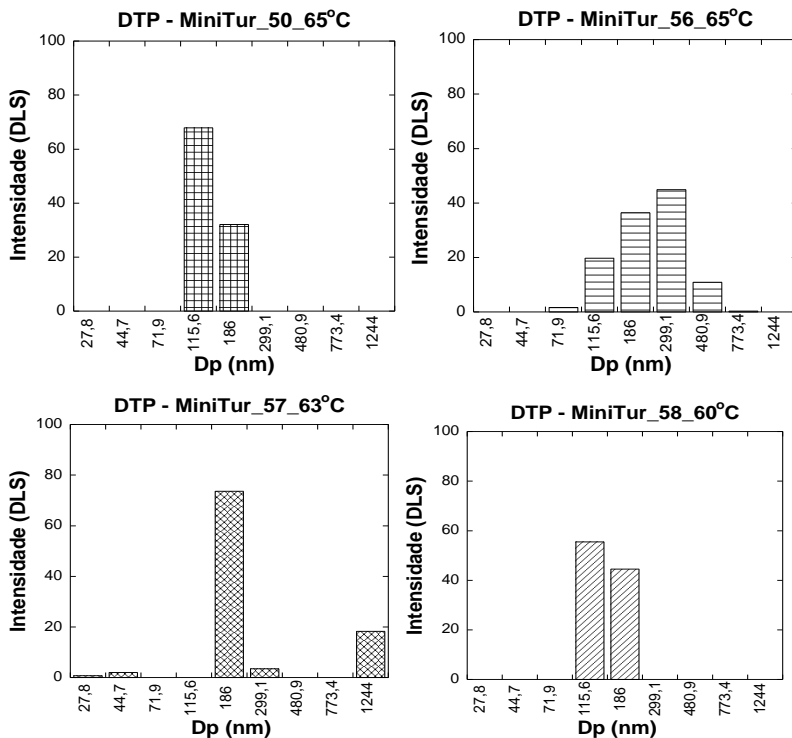
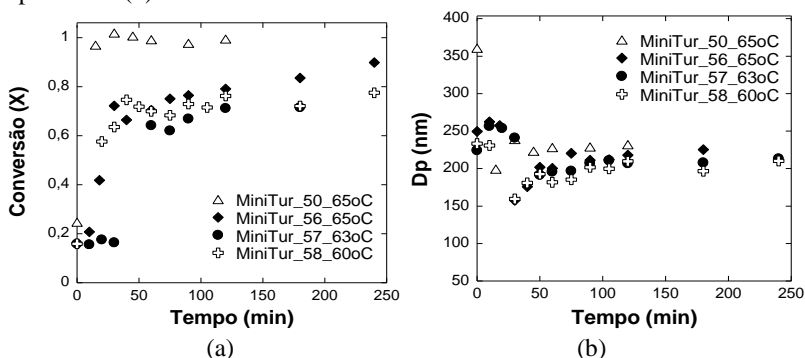


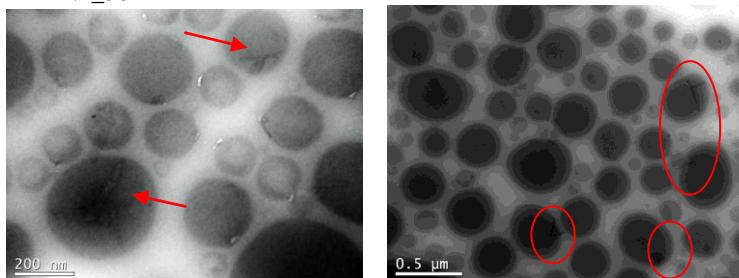
Figura 4.24 - Reações de polimerização de acrilamida em miniemulsão inversa. Evolução da conversão (a); evolução do diâmetro de gotas no começo da reação e partículas (b).



Outro aspecto interessante observado nas imagens de MET, Figura 4.25, foi a visualização de cristais no interior das partículas, possivelmente o cloreto de sódio utilizado como co-estabilizador nas reações em miniemulsão, já que para esta análise o látex foi diluído em ciclohexano, gotejado sobre o grid e seco para posterior análise (Capítulo 3, seção 3.3.3.4). Finalmente, em todas as imagens podem ser observadas partículas com núcleo mais claro rodeado por uma casca mais escura.

Figura 4.25 - Micrografias MET – Presença de cristais, correspondente a reação MiniTur_58 na polimerização de acrilamida em miniemulsão inversa.

MiniTur_58



5 – CONCLUSÕES

“Tinha uma pedra no meio do caminho; no meio do caminho tinha uma pedra”.
Carlos Drummond de Andrade

Para alcançar os objetivos propostos neste projeto foram realizadas reações de polimerização de acrilamida em miniemulsão inversa. A fim de garantir uma boa estabilidade da miniemulsão foram obtidos alguns parâmetros por meio de testes, tais como tipo de surfactante, velocidade e tempo de homogeneização no equipamento Ultra Turrax. Estes foram fundamentais para planejar as etapas futuras do trabalho. Foi visto que o aumento do tempo de homogeneização resultou em uma reduzida estabilidade do meio reacional e as reações com o surfactante lecitina apresentaram pouca estabilidade. Portanto os parâmetros escolhidos foram 20000 rpm de velocidade e 5 minutos de tempo de homogeneização com 20 % de surfactante poliglicerol poliricinoleato (PGPR) necessários para obter uma miniemulsão estável com tamanhos de partículas na faixa estabelecida da técnica de miniemulsão. Uma vez que o principal mecanismo de nucleação são as gotas na técnica de miniemulsão, foi verificada se as condições estabelecidas, a partir dos testes iniciais, se encontravam abaixo da concentração crítica micelar. Posteriormente constatou-se que a quantidade de surfactante utilizado se encontrou abaixo da concentração crítica micelar.

Um dos maiores desafios deste trabalho foi a obtenção dos dados de gravimetria, já que a acrilamida é um monômero sólido e, de acordo a literatura, existem diversas metodologias para a obtenção destes dados. No começo do projeto foram realizadas reações utilizando as etapas de precipitação do polímero com acetona e posterior filtração, porém estes dados ficaram bastante ruidosos. Após, foram experimentadas as etapas de precipitação do polímero com acetona e, em seguida, a centrifugação. Esta última metodologia foi bastante razoável. Contudo, as etapas de precipitação e centrifugação do polímero, requeridas para determinação da conversão por técnica gravimétrica, podem conduzir a erros na medida da conversão. É importante destacar a necessidade de dados de gravimetria assim como a determinação do diâmetro de partícula, bastante confiáveis, pois são usados como dados de referência para elaboração do modelo de calibração NIR.

Para obtenção de uma grande quantidade de informações sobre variáveis de interesse (concentração de monômero e diâmetro de

partículas) foram realizadas reações com diferentes parâmetros (temperatura, tipo e concentração de iniciador e surfactante), uma vez que foi utilizada a sonda NIR imersa no meio reacional obtendo simultaneamente os espectros. Paralelamente, foram realizadas as amostragens (*offline*) para determinação de dados gravimétricos, diâmetro de partícula e análise com espectroscopia Raman. Esta última técnica não utiliza dados de referência para obtenção da curva de conversão.

A partir do efeito da temperatura de reação (55 °C, 60 °C, 63 °C e 65 °C) e do tipo de iniciador solúvel na fase dispersa (hidrossolúvel), KPS, ou solúvel na fase contínua (organossolúvel), AIBN com surfactante PGPR, nas reações de polimerização de acrilamida em miniemulsão inversa. Foram observadas altas velocidades de reação para as polimerizações com iniciador KPS e um início prematuro das reações. Isto provavelmente ocorreu devido ao elevado valor da constante de propagação da acrilamida combinado com alto calor de polimerização. Além disso, também ocorreu um tempo de indução nos primeiros minutos de reação. A acentuada redução do diâmetro médio das partículas nas reações realizadas com iniciador solúvel na fase dispersa, no mesmo tempo de reação em que ocorreu o aumento da velocidade de reação, indicou a ocorrência da formação de novas partículas pelo mecanismo de nucleação homogênea, visto que não havia micelas neste sistema, além da nucleação das gotas. Devido às altas velocidades de reação com o iniciador KPS houve dificuldade na determinação da conversão gravimétrica nos primeiros minutos da reação. Nas reações com iniciador organossolúvel AIBN também foram observadas altas taxas de polimerização. Entretanto, a constante de propagação do AIBN, é maior que a do KPS, combinados com uma maior concentração molar utilizadas nestas reações (2,5 vezes mais AIBN), pode explicar as elevadas taxas de reação das reações com iniciador organossolúvel. As reações a 65 °C com AIBN atingiram aproximadamente 90 % de conversão. Foi visto um aumento gradativo no diâmetro médio das partículas das duas reações a 60 °C e 65 °C com AIBN, porém este aumento foi mais acentuado na reação realizada a temperatura mais elevada. Na reação a 65 °C e AIBN, após este aumento inicial, ocorreu uma redução no diâmetro médio das partículas. Na reação a 60 °C e iniciador organossolúvel, o aumento do diâmetro médio das partículas foi gradativo e no final da reação ocorreu um aumento mais acentuado do diâmetro.

As reações com iniciador hidrossolúvel e surfactante Span 60 mostraram também um tempo de indução e a ocorrência de uma

conversão prematura. Ambas as reações foram realizadas a 60 °C. Foi verificada maior conversão com o experimento que continha mais 0,16 % de iniciador em relação a massa de monômero. Nestas reações também foi observada a ocorrência de uma autoaceleração, como nas demais reações com AIBN e KPS utilizando surfactante PGPR. As reações com AIBN e Span 60 apresentaram pouca estabilidade, provavelmente devido a menor cobertura de surfactante na interface da gota.

Para obtenção dos resultados com a espectroscopia Raman foi utilizada a área normalizada do pico de interesse C=C ou CH₂ em relação à área de um grupo funcional (C=O ou NH₂). Adicionalmente foi realizado também o cálculo para uma miniemulsão direta (o/a). Os resultados obtidos por meio dos espectros Raman apresentaram boa concordância, com o decréscimo da área normalizada da ligação dupla carbono-carbono em relação a um grupo funcional (C=O ou NH₂) até atingir um patamar acima de zero, confirmando a conversão incompleta da acrilamida nas reações de polimerização em miniemulsão inversa. A partir desta foram altas velocidades de reação e reações que apresentaram pouca estabilidade. Também foram obtidos bons resultados de previsão da conversão da reação de estireno na miniemulsão direta (oleo/água). Os resultados mostraram que a técnica Raman conseguiu prever comportamentos próximos aos dados experimentais sem necessidade de dados de referência ou método de calibração em reações de acrilamida em miniemulsão inversa. Todavia, estas análises devem ser realizadas imediatamente após ou no transcurso da reação (*at-line*) para evitar erros decorrentes da perda de estabilidade das amostras. Além disso, é viável a utilização de uma sonda Raman (*in-line*) sem necessidade de amostragem e com possibilidade de coleta de maior número de espectros no transcurso da reação. Por outro lado, devido à alta taxa de polimerização das reações de polimerização de acrilamida em miniemulsão inversa, deverá o tempo de análise ser reduzido, que por sua vez reflete na redução do número de varreduras e, consequentemente, a diminuição sinal/ruído.

Para a construção do modelo de calibração multivariado (PLS) da espectroscopia NIR da concentração de monômero, foram escolhidas as reações que abrangeram uma ampla faixa de concentração. Este mesmo princípio foi utilizado para a escolha de reações para a elaboração do modelo de diâmetro de partículas. O modelo obtido apresentou bons resultados para o monitoramento da concentração de monômero durante a polimerização de acrilamida em miniemulsão inversa usando diferentes concentrações do iniciador hidrossolúvel (KPS), e realizadas

nas temperaturas de 60 °C, 63 °C e 65 °C. Foi escolhido como melhor pré-tratamento a segunda derivada com 25 pontos de alisamento para a faixa espectral 6250 cm^{-1} – 5855 cm^{-1} . De acordo com a validação externa do modelo de calibração das reações que não participaram da elaboração do modelo, os resultados foram positivos, prevendo algumas perturbações no processo, como alimentação de reagentes ou variações de temperatura. Mesmo as reações realizadas com surfactantes e iniciadores diferentes daquelas usadas no modelo de calibração obtiveram boa tendência em relação aos dados experimentais, porém o modelo apresentou dados ruidosos. No modelo de calibração do diâmetro de partículas foi selecionado como melhor pré-processamento espectral a primeira derivada com 17 pontos de alisamento mais vetor normalização para a faixa espectral de 9500 cm^{-1} a 12500 cm^{-1} . O modelo NIR concorda satisfatoriamente com os dados de D_p determinados *offline* por difração dinâmica de luz. Não obstante, foi verificada a existência de pequenos desvios no comportamento predito pelo modelo, principalmente quando ocorre a queda abrupta do diâmetro da partícula, o qual é um indicativo de nucleação de novas partículas.

Por meio de testes da variação da velocidade de agitação e temperatura do meio reacional foi possível constatar que os espectros NIR variam conforme a aplicação de perturbações, tanto na temperatura como na velocidade de agitação.

De acordo com a espectroscopia de infravermelho foi possível observar os picos referentes a poliacrilamida. Além disso, foi confirmada a presença do pico característico C-O-C do surfactante PGPR. Portanto, uma porção deste surfactante participa da reação de polimerização, já que não foi verificado este pico quando utilizado o surfactante Span 60.

A microscopia de transmissão eletrônica (MET) mostrou partículas polidispersas, concordando com a distribuição de tamanho de partículas obtidas pela técnica de difração dinâmica de luz (DLS). Por outro lado, foi possível observar a presença de cristais dentro da amostra, provavelmente o cloreto de sódio utilizado como co-estabilizador dissolvido na fase dispersa ou gotas.

Estes resultados indicam a viabilidade das espectroscopias Raman e NIR como ferramenta para a utilização de monitoramento de reações de polimerização de acrilamida em miniemulsão inversa. O monitoramento da concentração de monômero, conversão e tamanho das partículas, consegue prever perturbações durante o processo e fenômenos complexos como a coalescência ou nucleação de novas partículas, afetando os espectros NIR, o qual pode auxiliar na tomada de

decisões frente algum tipo de alteração durante o processo de polimerização. Entretanto, o uso da espectroscopia Raman possibilita a obtenção de dados importantes das reações de polimerização sem necessidade de dados de referência.

Sugestões para trabalhos futuros:

- Realização de reações com sonda Raman (in-line) para a coleta de maior número de espectros; adicionalmente podem ser feitos reações *offline*, porém com menor tempo de análise para garantir a estabilidade das amostras;
- Elaboração de formulações com iniciador redox para diminuir a temperatura do meio reacional, já que foram vistas altas taxas de polimerização da acrilamida, possibilitando maior número de amostragens;
- Realização de experimentos com outros tipos de iniciadores como BPO (organossolúvel) ou APS (hidrossolúvel) e surfactantes como Span 80 visando a comparação de comportamentos das reações de acrilamida usando cada composto.

REFERÊNCIAS

ABISMAIL, B.; CANSELIER, J. P.; WILHELM, A. M.; DELMAS, H.; GOURDON, C. Emulsification by Ultrasound: Drop Size Distribution and Stability. **Ultrason Sonochem**, 6, p. 75-83, 1999.

ALB, A. M.; FARINATO, R.; CALBICK, J.; REED, W. F. Online Monitoring of Polymerization Reactions in Inverse Emulsions. **Langmuir**, 22, p. 831 – 840, 2006.

ALB, A. M.; REED, W. F. Simultaneous Monitoring of Polymer and Particle Characteristics during Emulsion Polymerization. **Macromolecules**., 41, p. 2406-2414, 2008.

ALDUNCIN J.A.; FORCADA J.; ASUA J.M. Miniemulsion Polymerization Using Oil-Soluble Initiators. **Macromolecules**, 27, p. 2256 - 2261, 1994.

ALDUNCIN J.A.; FORCADA J.; ASUA J.M. Miniemulsion Polymerization Using Oil-Soluble Initiators. **Macromolecules**, 27, p. 2256-2261, 1994.

ASUA, J.M. Miniemulsion Polymerization. **Prog. Polym. Sci**, 27, p. 1283 – 1346, 2002.

BAADE, W., REICHERT, K.H. Kinetics of the dispersion of acrylamide. **Eur. Polym. J.**, 20, p. 505-512, 1984.

BARARI, M.; ABDOLLAHI, M.; HEMMATI A. Synthesis and Characterization of High Molecular Weight Polyacrylamide Nanoparticles by Inverse-emulsion Polymerization. **Iranian Polymer Journal**., 20, p. 65 - 76, 2011.

BARTON, J.; STILLHAMMEROVÁ, M. Effect of Polymer Additive on Inverse Microemulsion Polymerization of Acrylamide. **Chem. Papers**, 50, p. 41 - 44, 1996.

BARTON, J. Free – radical polymerization in inverse microemulsion. **Prog. Polym Sci**, 21, p. 399 - 438, 1996.

BAUER C.; AMRAM B.; AGNELY M.; CHARMOT D.; SAWATZKI J.; DUPUY N.; HUVENNE J. P. On-Line Monitoring of a Latex Emulsion Polymerization by Fiber-Optic FT-Raman Spectroscopy. Part I: Calibration. **Applied Spectroscopy**, 54, p. 528 - 535, 2000.

BEEBE, K.R. *Chemometrics a practical guide*. Jonh Willey & Sons. 1998.

BENDA, D.; SNUPÁREK. J; CÉRMAK, V. Inverse emulsion polymerization of acrylamide and salts of acrylic acid. **Eur. Polym. J.** 33, p. 1345-1352, 1997.

BERNARDY, N.; ROMIO, A.P.; BARCELOS, E.I.; DAL PIZZOL, K.; DORA, C.L.; LEMOS – SENNA, E.; ARAÚJO, P.H.H.; SAYER, C. Nanoencapsulation of Quercetin via Miniemulsion Polymerization. **J. Biomed. Nanotechnol**, 6, p. 1 – 6, 2010.

BLAGODATSKIKH, I.; TIKHONOV, V.; IVANOVA, E.; LANDFESTER, K.; KHOKHLOV, A. New Approach to the Synthesis of Polyacrylamide in Miniemulsified Systems. **Macromol. Rapid Commun.** 27, p 1900 – 1905, 2006.

BRANDRUP J.; IMMERGUT E. H.; GRULKE E. A.; BLOCH D. **Polymer Handbook**, 4th Edition, 1999.

CAPEK, I. The inverse mini-emulsion polymerization of acrylamide. **Designed Monomers and Polymers**, 6, p. 399 – 409, 2003. (a)

CAPEK, I. On the Inverse Miniemulsion Copolymerization and Terpolymerization of Acrylamide, N, N'- methylenebis (acrylamide) and Methacrylic Acid. **Central Europ. J. Chem.**, 3, p. 291 - 304, 2003. (b)

CAPEK, I. On Inverse Miniemulsion Polymerization of Conventional Water – Soluble Monomers. **Adv. Colloid Interf. Sci.**, 156, p. 35 - 61, 2010.

CHICOMA, D.L. Monitoramento em Linha de Reações de Copolimerização em Emulsão de Acetato de Vinila e Acrilato de Butila em um Reator Contínuo Pulsado de Pratos Perfurados usando

Espectroscopia Nir. 2009. 233f. **Tese de Doutorado**. Engenharia Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

CHICOMA, D., CARRANZA, V., SAYER, C., GIUDICI, R. In Line Monitoring of VAc-BuA Emulsion Polymerization Reaction in a Continuous Pulsed Sieve Plate Reactor using NIR Spectroscopy. **Macromol. Symp**, 289, p. 140–148, 2010.

COLMAN, M. M. E.; DO AMARAL, M.; ARAÚJO, P.H.H.; SAYER, C. Análise do Efeito de Diferentes Iniciadores Hidrossolúveis e Organossolúveis na Polimerização de Estireno em Miniemulsão. **XII Congresso Aplicado a Engenharia Química**. Recife – Pernambuco. Setembro, 2008.

COLMÁN, M. M. E. INCORPORAÇÃO DE POLIESTIRENO EM REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO. 2008. 102 f. **Dissertação de Mestrado**. Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

CRESPY, D.; STARK, M.; RICHTER-HOFFMANN, C.; ZIENER, U.; LANDFESTER, K. Polymeric Nanoreactors for Hydrophilic Reagents Synthesized by Interfacial Polycondensation on Miniemulsion Droplets. **Macromolecules**, 40, p. 3122-3135, 2007.

DA COSTA, L.A. Encapsulação de Nanopartículas de Fosfato de Alumínio pela Técnica de Miniemulsão. 2010. 140 f. Tese de Doutorado. Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

DA SILVA, F. E. B.; SABIN, SABIN, G. P.; MÜLLER, E. I.; FLORES, E. M. M.; FERRÃO, M. F. Aplicação da Regressão por Mínimos Quadrados Parciais por Intervalo para Otimização de Métodos para Quantificação de Sulfametoxazol e Trimetoprima em Medicamentos. **XXVII Encontro Nacional de Engenharia de Produção**. Foz de Iguaçu – Paraná. Outubro, 2007.

DO AMARAL, M. Industrial Aspects of Miniemulsion Polymerization. Tese de Doutorado. 2003. 333 f. Engenharia Química. Universidad Del País Vasco, España, 2003.F.

DOMENICI, F.; CASTELLANO C.; F. DELL'UNTO, F.; CONGIU, A. Temperature-dependent structural changes on DDAB surfactant

assemblies evidenced by energy dispersive X-ray diffraction and dynamic light scattering. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, 95, p. 170– 177, 2012.

DUARTE, A. S. R., AMORIM DA COSTA, A. M., AMADO, A.M. On the conformation of neat acrylamide dimers a study by ab initio calculations and vibrational spectroscopy. **J. Molecular Structure: Theochem**, 723, p. 63 – 68, 2005.

ERDEM, B. E.; SUDOL, D.; DIMONIE, V L.; EL-AASSER, M. S. Encapsulation of Inorganic Particles via Miniemulsion Polymerization. **Macromolecular Symposia**, 155, p. 181 – 198, 2000.

FERRARO, J. R.; NAKAMOTO, K.; BROWN, C. W. Introductory Raman Spectroscopy. Elsevier. Second edition. 2003.

FERREIRA, M.C.M.; ANTUNES, A.M.; MELGO, M.S.; VOLPE P.L.O. Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial. **Química Nova**, 22, p. 724-731, 1999.

FÉVOTTE, A.C.G. On-line Conversion Monitoring of the Solution Polymerization of Methyl Methacrylate Using Near - Infrared Spectroscopy. **Macromol. Chem. Phys.**, 203, p. 1188 – 1193, 2002.

FONTENOT, K.; SCHORK. J.F. Sensitivies of Droplets Size and Stability in Monomeric Emulsions. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.32, p. 373 – 385, 1993.

FORATO, L. A.; FILHO, R. B.; COLNAGO, L. A.. Estudo de Métodos de Aumento de Resolução de Espectros de Ftir para Análise de Estruturas Secundárias de Proteínas. **Química Nova**, 21, p 14-150,1997.
GANS, P.; GILL, B. On the Analysis of Raman Spectra by Curve Resolution. **Applied Spectroscopy**, 31, p 451-455, 1977.

GILBERT, R., G. **Emulsion Polymerization: A Mechanistic Approach**, 1° Ed., Academic Press, London, San Diego, 1995.

GOLUBEVA, N. G.; VELIKANOV, A. O. Raman Spectroscopy Study of the Process of Polymerization of Polyacrylamide gel. Translated form zhurnal Prikladnoi Spektroskopii, 53, p. 954 – 957, 1990.

- GROMOV, V. F., OSMANOV, T. O., GLAZCOVA, I. V. Emulsion polymerization of acrylamide. **Polymer Science U.S.S.R.**, 30, p. 1210-1215, 1988.
- HERNANDEZ-BARAJAS, J.; HUNKELER, D. Use of block copolymer surfactants in the inverse – suspension polymerization of acrylamide. **John Wiley & Sons Ltda.**, 6, p. 509-517, 1995.
- HERNANDEZ-BARAJAS, J.; HUNKELER, D. Inverse emulsion polymerization of acrylamide using block copolymeric surfactants: mechanisms, kinetics and modelling. **Polymer**, 38, p. 437-447, 1997.
- HIGUCHI, W.I.; MISRA, J. Physical Degradation of Emulsions via the Molecular diffusion route and the Possible Prevention Thereof. **J. Pharmac. Sci**, 51, p. 459 - 466, 1962.
- HUANG, X.; SUDOL, E. D.; DIMONIE, V. L.; ANDERSON, C. D.; EL-AASSER, M. S. Stability in Styrene/HD Miniemulsions Containing a RAFT Agent. **Macromolecules**, 39, p. 6944, 2006.
- HUNKELER, D. J. Acrylic water soluble polymers. **Tesis de Doutorado**. Engenharia Quimica. Mc Master University. Canadá, 1990.
- HUNKELER, D. Mechanism and Kinetics of the Persulfate-Initiated Polymerization of Acrylamide. **Macromolecules**. 24, p. 2160 - 217, 1991.
- JALLAPURAM, R.; NAYDENOVA, I.; BYRNE, H.J.; MARTIN, S.; HOWARD. R.; TOAL, V. Raman spectroscopy for the characterization of polymerization rate in an acrylamide-based photopolymer. **Applied Optics**, 47, p. 206-212, 2008.
- JONATHAN, N. The Infrared and Raman Spectra and Struture of Acrylamide. **J. Molecular Spectroscopy**. 6, p 205-214, 1961.
- KENNETH, B. Chimiometrics, A Pratical Guides. Canadá. **John Wiley and Sons** ,1998.
- KIM, C. J.; HAMIELEC A. E. Polymerization of acrylamide with diffusion controlled termination. **Polymer**, 25, p. 845 - 849, 1984.

KOBITSKAYA, E. Synthesis of Hydrophobically Modified Polyacrylamide in Inverse Miniemulsion. **Dissertação de mestrado**. 2008. 86 f. Universidade ULM. ULM, 2008.

KREFT, T.; REED, W.F. Predictive Control and Verification of Conversion Kinetics and Polymer Molecular Weight in Semi-Batch Free Radical Homopolymer Reactions. **Europ. Polym. J.**, 45, p. 2288 – 2303, 2009.

KURENKOV, V.F.; MYAGCHENKOV, V.A. Heterophase Polymerization of Acrylamide. **Polym.-Plast. Technol. Eng.**, 30, p. 367-404, 1991.

LANDFESTER, K.; BECHTHOLD, N.; TIARKS, F.; ANTONIETTI, M. Formulation and Stability Mechanisms of Polymerizable Miniemulsions. **Macromolecules**, 32, p. 5222 - 5228, 1999.

LANDFESTER, K.; WILLERT, M.; ANTONIETTI, M. Preparation of Polymer Particles in Nonaqueous Direct and Inverse Miniemulsions. **Macromolecules**, 33, p. 2370 – 2376, 2000.

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

LANDFESTER, K.; RAMIREZ, L. P. Encapsulated Magnetite Particles for Biomedical Application. **J. Phys.: Condens. Matter**, 15, p. S1345 - S1361, 2003.

LASERNA, J.J. Modern Techniques in Raman Spectroscopy. **John Wiley & Sons Ltd.**, UK (1996).

LEIMANN, F. V.; MUSYANOVYCH, A. ; SAYER, C. ; LANDFESTER, K. ; ARAUJO, P. H. H. PHBV Nanoparticles Prepared via Miniemulsion Technique: Influence of Temperature and Molecular Weight on the Degradation. In: XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, XVIII COBEQ, 2010, Foz do Iguaçu, PR. Anais do XVIII COBEQ, 2010.

LOVELL, P. A., EL-ASSER, M. S. **Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers**. Chichester: J. Wiley, c1997.

LIDE, D.R. **Handbook of Chemistry and Physics**, 84th Edition, 2003 – 2004.

LIN, H. Solution polymerization of acrylamide using potassium persulfate as an initiator: kinetics studies, temperature, and pH dependence. **European Polymer Journal.**, 37, p. 1507-1510, 2001.

LUO, Y.D.; DAI, C.A.; CHIU, W.Y. P (AA–SA) latex particle synthesis via inverse miniemulsion polymerization–nucleation mechanism and its application in pH buffering. **J. Colloid Interf. Sci.**, 330, p. 170 - 174, 2009.

MARIE, E.; ROTHE, R.; ANTONIETTI, M.; LANDFESTER, K.; Synthesis of Polyaniline Particles via Inverse and Direct Miniemulsion. **Macromolecules.** 36, p. 3967 - 3973, 2003.

MARINANGELO, G. Copolimerização em emulsão de estireno e acrilato de butila com alto teor de sólidos: estudo experimental e modelagem matemática do processo em reator semicontínuo. **Tese de Doutorado.** 2010. 151f. Universidade de São Paulo. São Paulo, 2010.

MITTAL, V. **Miniemulsion Polymerization Technology**, Editor John Wiley & Sons, p 311, (2011).

MURUGAN, R.; MOHAN, S.; BIGOTTO, A. FTIR and Polarised Raman Spectra of Acrylamide and Polyacrilamide. **J. Korean Physical Soc.**, 32, p. 505-512, 1998.

NUNES, J.S.; DE VASCONCELOS, C.L.; CABRAL, F.A.O.; DE ARAÚJO, J.H.; PEREIRA, M.R.; FONSECA, J.L.C. Synthesis and characterization of poly(ethyl methacrylate-co-methacrylic acid) magnetic particles via miniemulsion polymerization. **Polymer**, 47, p. 7646 - 7652, 2006.

OHDE, H.; WAI, C. M.; RODRIGUEZ, J. M. The synthesis of polyacrylamide nanoparticles in supercritical carbon dioxide. **Colloid Polym Sci.**, 285, p. 475 – 478, 2007.

ODIAN, G. **Principles of Polymerizations**. Fourth Edition. Staten Island, New York. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken. 2004.

OUZINEB, K.; LORD, C.; LESAUZE, N.; GRAILLAT, C.; TANGUY, P.A.; MCKENNA, T. Homogenisation devices for the production of miniemulsions. **Chem. Eng. Sci.**, 61, p. 2994 – 3000, 2006.

OLIVEIRA, M. A. M., BOYER, C., NELE, M., PINTO J. C., ZETTERLUND P. B., DAVIS T. P. Synthesis of Biodegradable Hydrogel Nanoparticles for Bioapplications Using Inverse Miniemulsion RAFT Polymerization. **Macromolecules**, 44, p. 7167 – 7175, 2011.

OUYANG L., WANG L., SCHORK F. J. RAFT Inverse Miniemulsion Polymerization of Acrylic Acid and Sodium Acrylate. **Macromol. React. Eng.** 5, p 163 –169, 2011.

PABON, M., SELB J., CANDAU F., GILBERT, R. G. Polymerization of acrylamide in solution and inverse emulsion: number molecular weight distribution with chain transfer agent. **Polymer**, 40, p. 3101–3106, 1999.

PATNAIK; PRADYOT. Dean's Analytical Chemistry Handbook. 2nd Edition. McGraw-Hill. 2004. 1143f.

PEPERS, M. On-line Monitoring and Control of Copolymerizations. 2004. **Tese de Doutorado**. Technische Universiteit. Eindhoven. 2004.

PERES, B.L. OBTENÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE PLLA E NANOPARTÍCULAS BLENDAS PLLA/PMMA E PLLA/PS PARA ENCAPSULAÇÃO DE FÁRMACOS. 2012. 139f. Dissertação de mestrado. Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina. 2012.

QI, G.; JONES C. W.; SCHORK, F. J. RAFT Inverse Miniemulsion Polymerization of Acrylamide. **Macromol. Rapid Commun**, 28, p 1010–1016, 2007.

QI, G.; ELEAZER, B.; JONES, C.W.; SCHORK, F.J. Mechanistic Aspects of Sterically Stabilized Controlled Radical Inverse Miniemulsion Polymerization. **Macromolecules**, 42, p 3906 – 3916, 2009.

RAJOT, I.; BÔNE, S.; GRAILLAT, C.; HAMAIDE, T.H. The Nonionic Nanoparticles by Miniemulsion Polymerization of Vinyl Acetate with Oligocaprolactone Macromonomer or Miglyol as Hidrofobe.

Application to the Encapsulation of Indomethacin. **Macromolecules**, 36, p. 7484-7490, 2003.

REIS, M. M.; ARAÚJO, P. H.H.; SAYER, C.; GIUDICI, R. Evidences of correlation between polymer particle size and Raman scattering. **Polymer** 44, P. 6123 – 6128, 2003.

REIS, M.M.; ARAÚJO, P.H.H.; SAYER, C.;GIUDICI, R. In Situ Near-Infrared Spectroscopy for Simultaneous Monitoring of Multiple Process Variables in Emulsion Copolymerization. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 43, p. 7243-7250, 2004.

REIS, M.M.; ARAÚJO, P.H.H.; SAYER, C.;GIUDICI, R. Comparing Nir Infrared and Raman Spectroscopy for On-line Monitoring of Emulsion Copolymerization Reactions. **Macromol. Symp.**, 206, p. 165-178, 2004.

REIS, M.M.; ULIANA, M.; SAYER, C.; ARAÚJO, P.H.H.; GIUDICI, R. Monitoring Emulsion Homopolymerization Reactions Using FT-RAMAN Spectroscopy. **Brazilian J. Chem. Eng.**, 22, p. 61-74, 2005.

REFERENCE MANUAL OPUS. Disponível em: http://shaker.umh.es/investigacion/OPUS_script/OPUS_5_BasePackage.pdf. Acesso em: 20/05/2013.

ROMIO, A.P. Encapsulação de Nanopartículas de Níquel Obtida a partir da Técnica de Polimerização em Miniemulsão Direta e Inversa. 2011. 196f. **Tese de Doutorado**. Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

ROMIO, A P.; RODRIGUES, H. H.; PERES, A.; VIEGAS, D. C. A.; KOBITSKAYA, E. ; ZIENER, U.; LANDFESTER, K.; SAYER, C.; ARAÚJO, P. H. H. Encapsulation of Magnetic Nickel Nanoparticles via Inverse Miniemulsion Polymerization. **J. APPL. POLYM. SCI.**, 129, p. 1426 – 1433, 2013

ROTUREAU, E.; RAYNAUD, J.; CHOQUENET, B.; MARIE, E.; NOUVEL, C.; SIX.J.-L.; DELLACHERIE,E.; DURAND, A. Application of amphiphilic polysaccharides as stabilizers in direct and inverse free-radical miniemulsion polymerization. **Colloids and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects.**, 331, p. 84 – 90, 2008.

SADICOFF, L.B.; BRANDÃO, E.M.; LUCAS, E.F.; AMORIM, M.C.V. Copolimerização Micelar de Poli (Acrilamida-g-Óxido de Propileno): Avaliação Reológica e Caracterização de suas Soluções. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 11, p. 41-50, 2001.

SANTOS, A.F.; LIMA, E.L.; PINTO, J.C. Determinação em Linha de Tamanho de Partículas na Polimerização em Suspensão. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, 9, p. 39 – 45, 1999.

SANTOS, J.C.; REIS, M.M.; MACHADO, R.A.F.; BOLZAN, A.; SAYER, C.; GIUDICI, R.; ARAÚJO, P.H.H. On-line Monitoring of Suspension Polymerization Reactions Using Raman Spectroscopy. **Ind. Eng.Chem. Res.**, 43, p. 7282-7289, 2004.

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

SAYER, C.; COLMÁN, E. M.M.; ARAÚJO, P.H.H.; DO AMARAL, M. Processo de reciclagem de poliestireno via polimerização em miniemulsão. PI0904242-3A2. 14/09/2009. Instituto Nacional de Propriedade Industrial.

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.

SENA, M. M. D.; POPPI, R. J. Avaliação do uso de métodos quimiométricos em análise de solos. **QUÍMICA NOVA**, 23, p. 547 – 556, 2000.

SIESLER, H. w.; OZAKI, Y.; KAWATA, S.; HEISE, H. M. Near-Infrared Spectroscopy. Principles, Instruments, Applications. Wiley – VCH. First Edition. 2002.

SILVERSTEIN, M. R.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. Spectrometryc identification of organic compunds. Seventh edithion. John Willey & Sons, INC. 2005.

SIMÕES, S.D.S. Desenvolvimento de métodos validados para a determinação de captopril usando espectrometria NIR e calibração multivariada. 2008. Tese de Doutorado. Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa – PB. 2008.

SKOOG A. D.; HOLLER J. F.; NIEMAN A. T. PRINCÍPIOS DE ANÁLISIS INSTRUMENTAL. Quinta edición. MCGRAW-HILL. 2001.

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

SVENSSON, O.; JOSEFSON, M.; LANGKILDE F. W. Reaction monitoring using Raman spectroscopy and Chemometrics. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 49, p. 49 – 66, 1999.

TAYLOR, M. S. Stabilisation of water-in-oil emulsions to improve the emollient properties of Lipstick. **Dissertation MRes Chemical Engineering**. University of Birmingham. 2011.

TECHNICAL NOTE MALVERN INSTRUMENTS. Dynamic Light Scattering: An Introduction in 30 minutos. Disponível em: <http://www3.nd.edu/~rroeder/ame60647/slides/dls.pdf>. Acesso em: 20/05/2013.

TIMOTHY, R.; MCCAFFERY, DURANT, Y. G. Application of Low-Resolution Raman Spectroscopy to Online Monitoring of Miniemulsion Polymerization. **J. Appl. Polym. Sci.**, 86, p. 1507–1515, 2002.

ULLMAN'S Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, Wiley-VCH, p. 8190, 2000.

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

UTAMA, R. H.; STENZEL, M. H.; ZETTERLUND, P. B. Inverse Miniemulsion Periphery RAFT Polymerization: A Convenient Route to Hollow Polymeric Nanoparticles with an Aqueous Core. **Macromolecules**, 46, p. 2118 – 2127, 2013.

VANDERHOFF, J.W.; DISTEFANO F.V.; EL-AASSER M.S.; O'LEARY R.; SHAFFER O.M.; VISIOLI D.L. Inverse emulsion polymerization of acrylamide: polymerization kinetics and process development. **Journal of Dispersion Science and Technology**, 5, p 323-363, 1984.

VASCONCELOS, F.V.C. Uso da região espectral de sobretons para determinação do teor de biodiesel e classificação de misturas diesel/biodiesel adulteradas com óleo vegetal. 2011. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa – PB. 2011.

VIEIRA, R.A.M. Monitoramento e Controle em Linha de Reação de Polimerização em Emulsão. 2000. 200f. **Dissertação de Mestrado**. Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2001.

WILLERT, M.; LANDFESTER, K. Amphiphilic Copolymers Miniemulsified **Systems**. **Macromol. Chem. Phys**, 203, p. 825 - 836, 2002.

WOLFBEIS, O. S.; WEIDGANS, B.M.; Fiber Optic Chemical Sensors and Biosensor: A view back. In: BALDINI, F. CHESTER, A. N.; HOMOLA, J.; MARTELLUCCI, S. **Optical Chemical Sensors**. Erice, Italy: 2004. Cap 2, p. 17-44.

WORKMAN, J. The Handbook of Organic Compounds: NIR, IR, Raman, and UV-Vis Spectra Featuring Polymers and Surfactants. (a 3-volume set) Elsevier Inc. 2001.

XU, Z.Z; WANG, C.C.; YANG, W.L.; DENG, Y.H.; FU, S.K. Encapsulation of nanosized magnetic iron oxide by polyacrylamide via inverse miniemulsion polymerization. **J. Magnetism and Magnetic Materials**. 277, p. 136–143, 2004.