

Augusto César Santos de Lira

**AVALIAÇÃO DE DIFERENTES TÉCNICAS DE
DISPERSÃO PARA POLIMERIZAÇÃO EM
MINIEMULSÃO**

Dissertação submetida ao Programa
de Pós-graduação da Universidade
Federal de Santa Catarina para
obtenção do título de mestre em
Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Pedro Henrique
Hermes de Araújo

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

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

Florianópolis
2015

Augusto César Santos de Lira

AVALIAÇÃO DE DIFERENTES TÉCNICAS DE DISPERSÃO PARA POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO

Esta Dissertação de Mestrado foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Prof.^a Dr.^a Cintia Soares
Coordenadora do Curso

Prof. Dr. Pedro Henrique Hermes de Araújo
Orientador

Prof.^a Dr.^a Claudia Sayer
Coorientadora

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

Banca examinadora:

Dr.^a Aleksandra Valério

Prof. Dr. Marcelo Lanza

Prof. Dr. Marco Di Luccio

Este trabalho é dedicado
aos meus pais e a todos os
que contribuíram para que
eu pudesse realizá-lo.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente eu agradeço aos meus pais, Henrique e Margarida, por sempre me apoiarem e me incentivarem a ir cada vez mais longe, sou e serei eternamente grato.

À Caroline Alexandrino, que esteve ao meu lado e que mesmo quando estávamos distantes não deixou de me agradecer com seu carinho, seu amor e também sua atenção.

Aos meus orientadores Pedro H. H. Araújo, Claudia Sayer e Cristiane C. Bresolin, por dividirem seu tempo, experiência e conhecimentos comigo, além dos vários conselhos e apoio que me concederam.

Ao Professor Marco Di Luccio e também ao pessoal do Laboratório de Processos de Separação com Membranas (LABSEM), por me permitirem que realizasse parte dos meus experimentos lá, além da ótima recepção e também a ajuda prestada.

Ao pessoal do Laboratório de Controle e Processos Poliméricos (LCP), de modo especial os colegas do grupo de miniemulsão, pela recepção, pelos momentos de descontração e também a ajuda que me concederam direta ou indiretamente.

À amiga Tamara Agner, por toda a ajuda, as conversas, conselhos, pequenos puxões de orelha e pelo incentivo, enfim pela amizade. E também o aluno de iniciação científica Amadeo Zimmermann, pela ajuda.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina pela oportunidade de estar em um curso de excelência.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

RESUMO

A formação de gotas submicrométricas demanda grandes quantidades de energia aplicadas ao sistema de modo a criar uma alta taxa de cisalhamento. Esta energia pode ser proveniente de agitação mecânica, ondas de ultrassom ou até mesmo o bombeamento de um fluido através de uma membrana. Neste trabalho é apresentado um estudo de diferentes técnicas para a produção de miniemulsões, como agitação mecânica utilizando um equipamento do tipo rotor-estator, dispersão com ultrassom e emulsificação por meio de um sistema composto de membranas cerâmicas e bomba. O sistema escolhido para este estudo foi uma miniemulsão de metacrilato de metila em água, frequentemente utilizada para reações de polimerização em miniemulsão. Objetivou-se dessa forma avaliar e comparar a técnica de emulsificação por meio de membranas frente às outras técnicas mais comumente utilizadas. Foram avaliadas duas configurações para o sistema de membranas, utilizando duas bombas diferentes (bomba de diafragma ou de engrenagem), além de serem estudadas condições operacionais diferentes, como velocidade tangencial e pressão. Obtiveram-se miniemulsões com diâmetros médios de gota de 285 a 550 nm, estáveis por um período de até 7 dias. De modo comparativo, utilizando as outras técnicas de dispersão, obtiveram-se diâmetros médios de gota de 95 a 170 nm, também estáveis por 7 dias. Ao serem realizadas as reações de polimerização, as miniemulsões preparadas com rotor-estator e dispersor ultrassônico permaneceram estáveis durante toda a reação, não ocorrendo grande distinção entre os valores dos diâmetros médios de gotas e de partículas resultantes. Para o sistema de membranas avaliado, após a polimerização, as partículas poliméricas produzidas apresentaram diâmetros bem inferiores aos diâmetros das gotas das miniemulsões monoméricas, evidenciando a ocorrência de outros mecanismos de nucleação, além da nucleação das gotas. Entretanto, os tamanhos das partículas poliméricas foram similares aos obtidos nos ensaios empregando outras técnicas de dispersão, em torno de 100 nm, com distribuições estreitas (PDI abaixo de 0,1), mostrando que o sistema de membranas proposto foi eficiente para o processo avaliado.

Palavras-chave: polimerização em miniemulsão, membranas, estabilidade, técnicas de dispersão.

ABSTRACT

The formation of submicron droplets demand large amounts of energy applied to the system to create a high shear rate. This energy can be derived from mechanical agitation, ultrasonic waves, or even the pumping of fluid through a membrane. This work presents a study of different techniques for producing miniemulsions such as mechanical stirring using a rotor-stator type device, ultrasonic dispersion and emulsification using a system consisting of a pump and ceramic membranes. The system chosen for the development of this study was a methyl methacrylate miniemulsion in water, often used for miniemulsion polymerization reactions. The objective was to evaluate and compare the different emulsification techniques. Two configurations for the membrane system were evaluated using two different pumps (diaphragm and gear pump), besides of that different system's operating conditions were studied, such as tangential velocity and pressure. Miniemulsions were obtained with mean droplet diameters around 285 to 550 nm stable by a period of 7 days. In comparison, miniemulsions were prepared using other dispersion techniques yielding average droplet diameters around 95 to 170 nm also stable for a period of 7 days. When the polymerization reactions were carried out, the miniemulsions prepared with rotor-stator and ultrasonic disperser remained stable throughout the reaction. Significant distinction between the values of the average diameters of droplets and resulting particles was not observed. For the membrane system assessed after miniemulsion polymerization, the produced polymer particles presented lower diameters than the diameters of the monomeric miniemulsions' droplets, indicating the occurrence of other nucleation mechanisms in addition to droplets nucleation. However, the polymer particles sizes were similar to those obtained in the assays employing other dispersion techniques, around 100 nm, with narrow distributions (PDI below 0.1), showing that the proposed membrane system was efficient for the evaluated process.

Keywords: miniemulsion polymerization, membranes, stability, dispersion techniques.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema do processo de polimerização em miniemulsão....	26
Figura 2: Exemplos de rotor estator. (a) Turbotest Homogenizer; (b) Ultra-turrax.....	30
Figura 3: Esquema de funcionamento de homogeneizador de alta pressão.....	31
Figura 4: Esquema do processo de sonificação.....	32
Figura 5: Esquema do processo de emulsificação por membrana.....	33
Figura 6: Mecanismo de degradação por coalescência e degradação difusional.....	35
Figura 7: Esquema do sistema de membranas.....	38
Figura 8: Equipamentos utilizados para o preparo de miniemulsões: (a) membranas cerâmicas, (b) sistema de membranas.....	38
Figura 9: Equipamentos utilizados para o preparo da miniemulsão: (a) dispersor ultrassônico, (b) Ultra-Turrax.....	39
Figura 10: Diâmetro de gota (D_g) ao longo do tempo para o ensaio US-1.....	52
Figura 11: Diâmetro de gota (D_g) ao longo do tempo para o ensaio US-2.....	52
Figura 12: DTG ao longo do tempo para os ensaios US-1 (a) e US-2 (b).....	53
Figura 13: D_g ao longo do tempo para o ensaio UTT-1.....	55
Figura 14: D_g ao longo dos dias para o ensaio UTT-2.....	55
Figura 15: D_g ao longo do tempo para o ensaio UTT-3.....	56
Figura 16: DTG ao longo dos dias para os ensaios UTT-1 (a), UTT-2 (b) e UTT-3 (c).....	57
Figura 17: D_g ao longo do tempo para o ensaio MEM-1.....	59
Figura 18: DTG ao longo dos dias para o ensaio MEM-1.....	59
Figura 19: D_g ao longo do tempo para o ensaio MEM-3'.....	60
Figura 20: DTG ao longo dos dias para o ensaio MEM-3'.....	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros que influenciam o tamanho das gotas.....	34
Tabela 2: Formulações das miniemulsões produzidas, utilizando dispersor ultrassônico (US), Ultra-Turrax (UTT) ou sistema de membranas (MEM).....	40
Tabela 3: Condições de dispersão no preparo das miniemulsões, utilizando dispersor ultrassônico (US) e Ultra-Turrax (UTT).....	41
Tabela 4: Condições de operação no preparo das miniemulsões, utilizando o sistema de membranas (MEM).....	42
Tabela 5: Diâmetro de gotas (D_g) e polidispersidades (PDI) dos ensaios realizados utilizando o dispersor ultrassônico.	47
Tabela 6: Diâmetros de gotas (D_g) e polidispersidades (PDI), ensaios realizados utilizando o Ultra-Turrax.	48
Tabela 7: Diâmetros de gotas (D_g) e polidispersidades (PDI), ensaios realizados utilizando o sistema de membranas com bomba de engrenagem.....	49
Tabela 8: Diâmetros de gotas (D_g) e polidispersidades (PDI), ensaios realizados utilizando o sistema de membranas com bomba de diafragma.	50
Tabela 9: Resultados de estabilidade do experimento US-1.	51
Tabela 10: Resultados de estabilidade do experimento US-2.	51
Tabela 11: Resultados de estabilidade do experimento UTT-1.....	53
Tabela 12: Resultados de estabilidade do experimento UTT-2.....	54
Tabela 13: Resultados de estabilidade do experimento UTT-3.....	54
Tabela 14: Resultados de estabilidade do experimento MEM-1.....	58
Tabela 15: Resultados de estabilidade do experimento MEM-3'.....	60
Tabela 16: Resultados referentes à polimerização dos experimentos realizados com dispersor ultrassônico.....	61
Tabela 17: Número de gotas e de partículas por litro de dispersão obtidas em dispersor ultrassônico.	62
Tabela 18: Resultados referentes à polimerização dos experimentos realizados com dispersor mecânico (Ultra-Turrax).	63
Tabela 19: Número de gotas e de partículas por litro de dispersão realizadas em Ultra-Turrax.....	63
Tabela 20: Resultados referentes à polimerização dos experimentos realizados com sistema de membrana e bomba de engrenagem.....	64
Tabela 21: Número de gotas e de partículas por litro de dispersão realizadas no sistema de membranas com bomba de engrenagem.	65

Tabela 22: Resultados referentes à polimerização dos experimentos realizados com sistema de membrana e bomba de diafragma.....	65
Tabela 23: Número de gotas e de partículas por litro de dispersão realizadas no sistema de membranas com bomba de diafragma.	66

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DLS	Dispersão Dinâmica de Luz (<i>Dynamic Light Scattering</i>)
DTG	Distribuição de tamanho de gota
DTP	Distribuição de tamanho de partícula
HD	Hexadecano
KPS	Persulfato de potássio
MMA	Metacrilato de metila
SLS	Lauril sulfato de sódio
PDI	Polidispersidade

LISTA DE SÍMBOLOS

D_g	Diâmetro médio de gota (nm)
D_p	Diâmetro médio de partícula (nm)
N_g	Número de gotas
N_p	Número de partículas
$P_{Laplace}$	Pressão de Laplace (Pa)
P_{int}	Pressão no interior da gota (Pa)
P_{ext}	Pressão no exterior da gota (Pa)
r	Raio da gota (m)
V_{gota}	Volume das gotas de monômero (m ³)
$V_{mon.i}$	Volume de monômero do ensaio i (m ³)
$V_{partícula}$	Volume das partículas formadas (m ³)
V_{poli}	Volume de polímero do ensaio i (m ³)
X_i	Conversão do ensaio i
γ	Tensão superficial (N/m)
ρ_{pol}	Massa específica do polímero (g/cm ³)

SUMÁRIO

1.	Introdução.....	23
1.1	Objetivos.....	24
2.	Revisão Bibliográfica	45
2.1	Polimerização em miniemulsão	25
2.1.1	Mecanismos de nucleação.....	46
2.1.2	Coestabilizadores	27
2.2	Técnicas de Emulsificação	29
2.2.1	Dispersor mecânico Rotor-Estator.....	30
2.2.2	Homogeneizador de Alta Pressão.....	30
2.2.3	Equipamentos de emulsificação por ultrassom.....	51
2.2.4	Emulsificação por Membranas.....	52
2.3	Estabilidade das miniemulsões.....	54
3.	Material e Métodos.....	57
3.1.	Reagentes.....	57
3.2	Equipamentos utilizados para dispersão	57
3.3	Procedimento experimental.....	59
3.3.1	Obtenção das miniemulsões utilizando dispersor ultrassônico ou Ultra-Turrax	59
3.3.2	Obtenção das miniemulsões utilizando o sistema de membranas.....	61
3.3.3	Limpeza das membranas	62
3.3.4	Reações de polimerização em miniemulsão	62
3.4	Determinação da conversão por gravimetria.....	63
3.5	Determinação do tamanho médio das partículas.....	63
3.6	Cálculo do número de gotas e número de partículas	64
4.	Resultados e Discussão.....	47
4.1	Obtenção das miniemulsões	47
4.1.1	Dispersor Ultrassônico	47

4.1.2	Ultra-Turrax	68
4.1.3	Sistema de membranas.....	68
4.2	Estabilidade das dispersões	70
4.2.1	Estabilidade das dispersões obtidas em ultrassom	70
4.2.2	Estabilidade das dispersões obtidas em Ultra-Turrax.....	53
4.2.3	Estabilidade das dispersões obtidas com sistema de membranas	57
4.3	Reações de polimerização em miniemulsão	61
4.3.1	Ultrassom	61
4.3.2	Ultra-Turrax	62
4.3.3	Sistema de membranas.....	64
4.4	Comparativo	66
5.	Conclusão	67
5.1	Sugestões	68
Referências		69

1. INTRODUÇÃO

O processo de emulsificação está presente em diversas áreas das indústrias químicas, para produção de diversos bens de consumo, como cosméticos, produtos farmacêuticos, tintas, além da indústria alimentícia. Para a produção de polímeros não poderia ser diferente; uma técnica bastante estudada para a produção de dispersões poliméricas é a polimerização em miniemulsão, que teve seus primeiros estudos em meados dos anos 70.

Essa técnica de polimerização em miniemulsão tem se mostrado muito útil para diversas aplicações e apresenta como grande vantagem, comparada a outros métodos de polimerização, um mecanismo de nucleação das gotas em escala submicrométrica. Esse mecanismo permite a produção de látexes ou partículas que não seriam obtidas por outras técnicas de polimerização. Asua (2002) aponta algumas aplicações para essa técnica como: produção de partículas híbridas, encapsulação de sólidos inorgânicos, obtenção de partículas com morfologia diferenciada, entre outras.

A utilização dessa técnica requer a aplicação de elevada quantidade de energia ao sistema para que as gotas sejam formadas (LANDFESTER, 2003). Isso se torna uma grande desvantagem, quando se objetiva aumentar a escala de produção, pois se depara com a dificuldade em aplicar tamanha energia requerida em volumes muito maiores que os usualmente utilizados em escala laboratorial.

Existem diversos estudos na literatura sobre emulsificação de óleos em água através de membranas (HANCOCKS et. al, 2013; TRÄGÅRDH e JOSCELYNE, 2000; MARINO, 2010). No entanto, poucos trabalhos mostram a produção de emulsões monoméricas utilizando membranas (MA et. al 2004) e, especificamente para a polimerização em miniemulsão, praticamente não são encontrados trabalhos onde a miniemulsão foi produzida por essa técnica.

A utilização de técnicas que requerem uma menor aplicação de energia ao sistema é muito interessante para a escala industrial. No entanto deve-se considerar que o uso de bombas para compor os sistemas de membranas utilizados pode acrescer o gasto total de energia. De qualquer forma, uma técnica que permita obter as miniemulsões em uma escala maior que a laboratorial, pode trazer grandes vantagens para a produção, não somente de emulsões poliméricas, mas para a indústria como um todo.

Assim a realização deste trabalho, não somente é desafiadora e de certa forma inovadora, já que existe a tentativa de reproduzir algo

bastante estabelecido na literatura através de um método diferente do comumente utilizado. Espera-se que este trabalho incite a busca por outras maneiras de realizar e aprimorar os métodos estudados.

1.1 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo principal estudar a utilização de um sistema composto por bomba e membranas cerâmicas para obtenção de miniemulsões, para posterior polimerização, comparando com diferentes métodos de emulsificação.

Objetivos específicos:

- Avaliar o tamanho médio das gotas de miniemulsão formada utilizando dispersor ultrassônico, sistema do tipo rotor-estator e sistema de membranas;
- Avaliar diferentes condições operacionais utilizadas para a dispersão;
- Avaliar a estabilidade das miniemulsões produzidas;
- Avaliar a variação dos tamanhos médios de partícula após as reações de polimerização.

Para facilitar a apresentação, este trabalho foi dividido em cinco capítulos. O Capítulo 2 traz a fundamentação teórica necessária ao desenvolvimento deste trabalho, apresentando a descrição do processo de polimerização em miniemulsão e uma revisão bibliográfica sobre os processos de emulsificação, tipos de membranas, estabilidade das dispersões e miniemulsões. O Capítulo 3 apresenta os materiais e métodos experimentais conduzidos. O Capítulo 4, os resultados e discussões envolvidos nos experimentos realizados neste trabalho. O Capítulo 5 apresenta as conclusões obtidas e algumas sugestões para trabalhos futuros e, por fim, são listadas as referências bibliográficas utilizadas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Polimerização em miniemulsão

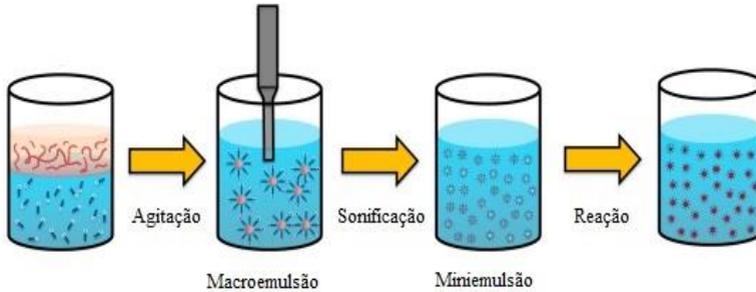
A polimerização em miniemulsão consiste em uma técnica em que dispersões submicrométricas de monômero em água são polimerizadas levando a formação de látexes com as mais variadas características. Segundo Asua (2002), esta técnica de polimerização é vantajosa para diversas aplicações, tais como: produção de partículas poliméricas híbridas, encapsulação de sólidos inorgânicos, incorporação de monômeros hidrofóbicos, produção de látexes com alto teor de sólidos e baixa viscosidade, polimerização em etapas em meio disperso aquoso, produção de polímero com baixa massa molar em meio disperso, produção de partículas com morfologia especial, entre outras.

Estas miniemulsões são formadas pela dispersão de uma fase orgânica (composta pelo monômero, coestabilizador e, muitas vezes, um composto hidrofóbico a ser encapsulado) na fase contínua (água com surfactante dissolvido), com o auxílio de equipamentos de alto cisalhamento, até alcançar o equilíbrio das taxas de rompimento e de coalescência. As gotas monoméricas formam uma miniemulsão que é termodinamicamente instável, mas cineticamente metaestável, ou seja, estável por um período que pode variar de algumas horas até alguns meses (BECHTHOLD; LANDFESTER, 2000; EL-AASSER; SUDOL, 2004; SAYER; ARAÚJO, 2010). Estas gotas apresentam tamanhos na faixa de 50-500 nm. O tamanho das gotas monoméricas depende principalmente da quantidade e tipo de surfactante utilizado, além do mecanismo de dispersão e sua intensidade. O diâmetro das gotas diminui conforme a concentração de surfactante utilizada aumenta. A tensão interfacial entre a gota e o meio aquoso é o fator limitante que determina o tamanho de gota mínimo que pode ser obtido na miniemulsão. Gotas menores requerem uma maior quantidade de surfactante, de modo a obter uma menor tensão interfacial. Em todos os casos, a densidade de carga da superfície deve ser suficientemente alta para manter a estabilidade coloidal do sistema (ANDERSON; SUDOL; EL-AASSER, 2002; VAN ZYL *et al.*, 2004).

As características da miniemulsão são função da formulação e do procedimento de dispersão adotado. A Figura 1 ilustra o processo de polimerização em miniemulsão. Em uma miniemulsão, as gotas apresentam uma distribuição de tamanho de gotas (DTG), que resulta da ação combinada entre os seguintes processos: rompimento das gotas, que depende do tipo de equipamento utilizado; coalescência das gotas,

que depende do padrão de fluxo do equipamento e do surfactante utilizado; e degradação das gotas causada pela difusão do monômero (ASUA, 2002).

Figura 1: Esquema do processo de polimerização em miniemulsão.



Fonte: adaptado de Dastoor *et. al.* (2014).

Na polimerização em miniemulsão podem ser utilizados iniciadores hidrossolúveis ou organossolúveis. No caso de iniciadores organossolúveis, o iniciador é dissolvido na fase orgânica e a reação inicia principalmente dentro das gotas. Este mecanismo é similar ao da polimerização em suspensão, em que a iniciação ocorre nas grandes gotas monoméricas dispersas. Um iniciador hidrossolúvel também pode ser utilizado para iniciar a polimerização a partir da fase aquosa, de forma similar à polimerização em emulsão convencional (LANDFESTER, 2003).

No caso dos iniciadores hidrossolúveis, os radicais oligoméricos formados na fase aquosa são facilmente capturados pelas gotas devido a sua grande área específica. Conforme ocorre a nucleação, as gotas monoméricas são transformadas em partículas poliméricas; além disso, a cinética da reação de polimerização é mais sensível à mudanças a nível de iniciador. Uma vez que iniciadores hidrossolúveis favorecem um aumento da taxa de polimerização, aumentando a nucleação homogênea, indicando uma maior eficiência de iniciação (CAPEK; CHERN, 2001).

2.1.1 Mecanismos de nucleação

Três tipos de nucleação das partículas podem ocorrer: nucleação micelar, nucleação homogênea e nucleação das gotas. O mecanismo de nucleação das gotas sugere que as partículas poliméricas são formadas diretamente a partir das gotas formadas na etapa de emulsificação. Neste

caso, a difusão de monômero não é requerida, uma vez que há monômero suficiente no *locus* da reação. Na nucleação homogênea, as partículas são formadas a partir de oligômeros presentes na fase aquosa e o monômero difunde das gotas para as partículas, alimentando o *locus* da polimerização. Este mecanismo de nucleação é sensível à concentração de iniciador utilizado e é dependente da solubilidade do monômero. Na nucleação micelar, os radicais adentram as micelas do surfactante, que são inchadas por monômero, reagindo com o monômero formando as cadeias poliméricas. O monômero difunde continuamente das gotas para as micelas, dando sequência à reação. Devido a sua natureza, este mecanismo ocorre somente se a concentração de surfactante estiver acima da concentração micelar crítica (BECHTOLD *et al.*, 2000).

Na polimerização em miniemulsão o tamanho das gotas é reduzido a tamanhos submicrométricos, portanto, o mecanismo de nucleação das gotas pode se tornar predominante sobre os demais. O grande aumento na área interfacial, ocasionado pela redução do tamanho das gotas, requer uma maior quantidade de surfactante para manter a estabilidade. O surfactante necessário para manter esta elevada área interfacial é oriundo da destruição de micelas de surfactante na fase aquosa. Assim, em uma miniemulsão preparada de forma adequada, todas as micelas são desfeitas para estabilizar a superfície das gotas (SCHORK *et al.*, 2005). Adicionalmente, como a maior parte do surfactante está adsorvida na superfície das partículas, há pouco surfactante livre para estabilizar partículas formadas na fase aquosa, diminuindo a probabilidade de ocorrer nucleação homogênea.

2.1.2 Coestabilizadores

As miniemulsões monoméricas apropriadas para a polimerização em miniemulsão são estabilizadas contra a degradação difusional e a coalescência das gotas, utilizando para isto um surfactante eficiente e um composto de baixa massa molar insolúvel em água, chamado coestabilizador (ASUA, 2002).

Uma das principais funções do coestabilizador é prevenir a desestabilização das gotas por degradação difusional, ou degradação de Ostwald. Para tanto, esse coestabilizador deve ter as seguintes propriedades: ser altamente solúvel no monômero, ser muito pouco solúvel em água e possuir baixa massa molar (SCHORK *et al.*, 2005). Os coestabilizadores geralmente usados são alcanos, sendo o hexadecano mais comumente utilizado. Como estes compostos

permanecem nas partículas poliméricas, após a reação de polimerização, podendo ter algum efeito sobre as propriedades do produto final. Por esse motivo, muitas vezes opta-se por usar um composto que, além da função de coestabilizador, tenha algum interesse funcional agregado ao polímero formado (AGARWAL; GRABE, 2011).

Polímeros obtidos do mesmo monômero da miniemulsão também podem ser utilizados como coestabilizadores. Embora não satisfaçam a condição de baixa massa molar, estes polímeros são altamente insolúveis em água e geralmente solúveis em seu próprio monômero. Alguns polímeros têm se mostrado tão eficientes quanto o hexadecano na estabilização das gotas, pelo período necessário para ocorrer a nucleação. O polímero apresenta como vantagem, ser totalmente inócuo ao produto final e, muitas vezes, os látexes preparados com coestabilizador polimérico apresentam menor polidispersidade que as miniemulsões estabilizadas com alcanos. Comonômeros hidrofóbicos como, por exemplo, hexanoato de vinila, *p*-metil estireno, decanoato de vinila, estearato de vinila, metacrilato de laurila e metacrilato de estearila, também podem ser usados como coestabilizadores. Neste caso, utilizam-se monômeros com massas molares maiores, para que não apresentem solubilidade em água, geralmente não sendo tão eficientes quanto o hexadecano (SCHORK *et al.*, 2005).

O uso de um agente de transferência de cadeia (ATC) como coestabilizador abre novas possibilidades para controle da massa molar. Como na polimerização em miniemulsão o ATC encontra-se no *locus* da polimerização, isso possibilita a escolha de vários tipos de ATC, sem efeitos relacionados à transferência de massa desse composto no sistema. Adicionalmente, vários trabalhos sobre polimerização em miniemulsão híbrida usam resinas alquídicas, poliésteres ou poliuretanas com ambas as funções de coestabilizador e componente da partícula híbrida. Estes materiais se mostram eficientes na estabilização das partículas, sendo usualmente adicionados em quantidades superiores as normalmente usadas para coestabilizadores (SCHORK *et al.*, 2005). Estas resinas podem também ser substituídas por óleos vegetais ou ácidos graxos insaturados (GUO; SCHORK, 2008).

Cardoso, Araújo e Sayer (2013) mostraram que óleos vegetais, óleo de jojoba e óleo de andiroba, podem substituir o hexadecano, quando utilizados em grandes quantidades para veiculação de compostos ativos hidrofóbicos. A utilização de óleos vegetais como coestabilizador é interessante para produção de nanocápsulas que requerem biodegradabilidade e biocompatibilidade. Além disso, estes óleos podem conferir características interessantes ao produto polimérico

final, a depender do óleo utilizado, que podem ser propriedades antioxidantes, anti-inflamatórias, emolientes, anestésicas, repelentes entre diversas outras.

2.2 Técnicas de Emulsificação

Os equipamentos utilizados para a dispersão podem ser sonificadores, homogeneizadores de alta pressão (como os microfluidizadores) e sistemas do tipo rotor-estator (LANDFESTER, 2003). Além desses equipamentos algumas dispersões podem ser obtidas a partir de sistemas contendo membranas cerâmicas ou membranas SPG (MARINO, 2010; STEINMACHER, 2014).

Para produção em larga escala, os equipamentos convencionalmente utilizados para emulsificação são, por exemplo, dispersores mecânicos, homogeneizadores de alta pressão e transdutores ultrassônicos. Esses aparelhos envolvem forças extensionais não homogêneas, além de requererem uma grande quantidade de energia por unidade de volume, para que haja a formação das gotas. Esses métodos normalmente formam emulsões com pequenos tamanhos de gota, mas com larga distribuição desses tamanhos.

Para promover a formação das gotas de emulsão, se faz necessária uma quantidade de energia significante, devido à deformação das gotas que se opõe a pressão de Laplace. A pressão de Laplace representa a diferença entre dois lados de uma interface curvada, devido a tensão superficial, e pode ser representada pela equação 1.

$$P_{Laplace} = P_{int} - P_{ext} = \frac{2\gamma}{r} \quad (1)$$

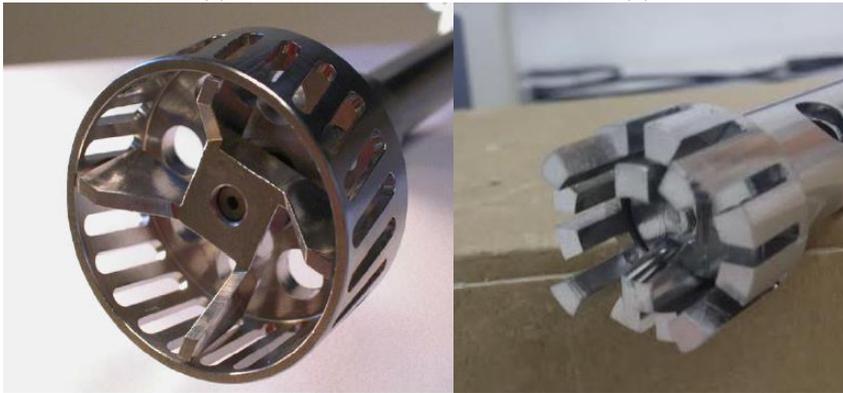
Onde γ é a tensão superficial e r o raio da gota. Para que seja formada uma gota com raio médio de 2 μm , por exemplo, o esforço necessário precisa superar uma pressão de 10^5 Pa (WALSTRA, 1993).

As técnicas de emulsificação têm uma grande desvantagem que é o grande desperdício de energia. Grande parte da energia aplicada ao sistema é convertida em calor ao invés de produzir as gotas. A perda de energia como forma de calor e uma parte gasta na coalescência das gotas pode ser superior a 80% do total de energia imposta ao sistema (MCKENNA et al, 2006).

2.2.1 Dispersor mecânico Rotor-Estator.

Dispersores mecânicos são frequentemente utilizados para reduzir o tamanho de gotas de uma fase líquida suspensa num outro líquido, onde as gotas são quebradas pela turbulência gerada num pequeno espaço entre o rotor e o estator. Os sistemas do tipo rotor-estator como, por exemplo, o Ultra-Turrax, promovem a emulsificação devido à turbulência. O tamanho de gota que pode ser obtido com este tipo de equipamento depende das dimensões do turbilhão formado, o que por sua vez depende da geometria do sistema e da velocidade de rotação. McKenna (2009), Schork (2005) e Hecht (2011) fizeram estudos de comparação entre dispersores mecânicos e outros equipamentos de emulsificação e mostraram a obtenção de miniemulsões estáveis. Exemplos de dispersores desse tipo podem ser vistos na Figura 2.

Figura 2: Exemplos de rotor estator. (a) Turbotest Homogenizer; (b) Ultra-turrax.



Fonte: McKenna *et.al* (2006)

Fonte: o autor (2015).

Os dispersores mecânicos são também indicados para sistemas em que a fase contínua possui alta viscosidade; uma dispersão com distribuição de tamanhos estreita pode ser obtida desde que a densidade de energia nos espaços entre o rotor e o estator seja bem controlada.

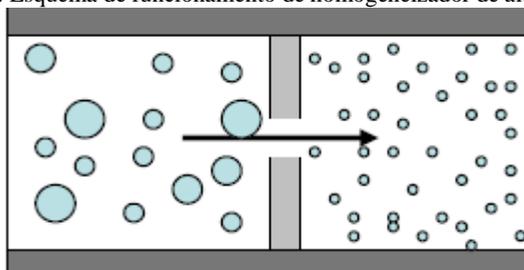
2.2.2 Homogeneizador de Alta Pressão.

Homogeneizadores de alta pressão são largamente utilizados em diversos segmentos da indústria. Nesta técnica, a emulsificação deve-se

principalmente às forças de cisalhamento, com alguma contribuição da cavitação e das forças de impacto.

Basicamente, uma pré-emulsão é empurrada por um pequeno orifício a altas pressões da ordem de 100-2000 bar. As gotas são então quebradas em gotas menores pela turbulência gerada e pela cavitação, processo que forma as gotas pelo rápido colapso de cavidades geradas no meio – sempre que a pressão formada nessa cavidade se torna negativa o líquido se rompe formando as gotas. Esse fenômeno gera uma dispersão boa, mas geralmente polidispersa. A Figura 3 ilustra o funcionamento de um equipamento como este.

Figura 3: Esquema de funcionamento de homogeneizador de alta pressão.



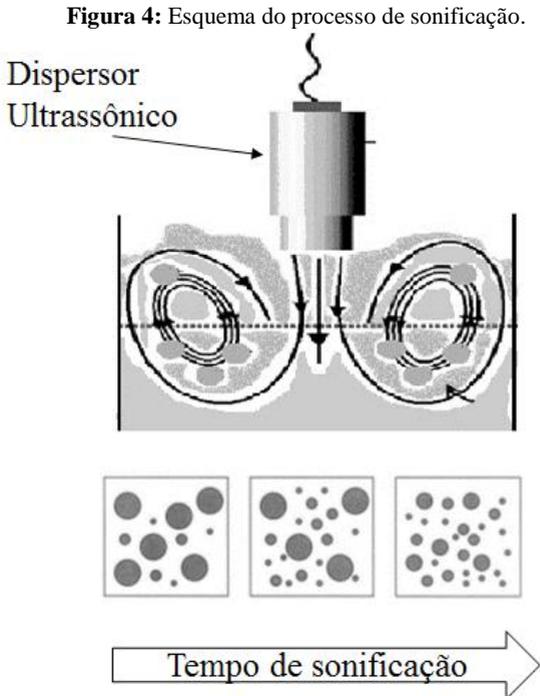
Fonte: Marino (2005).

2.2.3 Equipamentos de emulsificação por ultrassom

Equipamentos que utilizam ultrassom para promover a emulsificação são muito eficientes para a redução dos tamanhos de gota, porém somente quando utilizados em escalas pequenas; conseqüentemente são mais utilizados em escala de laboratório. O mecanismo de emulsificação por ultrassom é devido primariamente à cavitação. Um transdutor converte energia elétrica em vibração longitudinal em um transformador imerso no líquido (SCHORK, 2005), causando assim uma onda de choque que resulta na formação das gotas. Durante o ciclo de compressão, a distância média entre as moléculas diminui, enquanto que durante a rarefação a distância entre as moléculas aumenta. A rarefação resulta numa pressão negativa que pode causar a formação de vácuo ou bolhas de cavitação. Em ciclos de compressão sucessivos, as bolhas são forçadas a se contraírem, até desaparecerem totalmente. As ondas de choque produzidas com o colapso total das bolhas causam a quebra das gotas de monômero.

Neste sistema, apenas a região do fluido próxima ao sonificador é diretamente afetada pelas ondas de ultrassom, conforme mostrado na

Figura 4. O tamanho das gotas geralmente diminui com o tempo de sonificação, até certo tamanho limite, que depende do tipo e quantidade de surfactante utilizado, da energia aplicada e do volume reacional (ASUA, 2002).



Fonte: adaptado de Radziuk & Helmuth (2015)

Além da ponteira de ultrassom, existem outros equipamentos que podem transformar energia elétrica em vibrações mecânicas, dentre eles o transdutor piezoelétrico, transdutor magnetoelétrico, geradores eletromagnéticos e geradores de jato cavitante. Este último tem se tornado muito popular na indústria de emulsificadores e consiste de uma lâmina em alta vibração que quebra o líquido em pequenas gotas, devido à elevada cavitação.

2.2.4 Emulsificação por Membranas

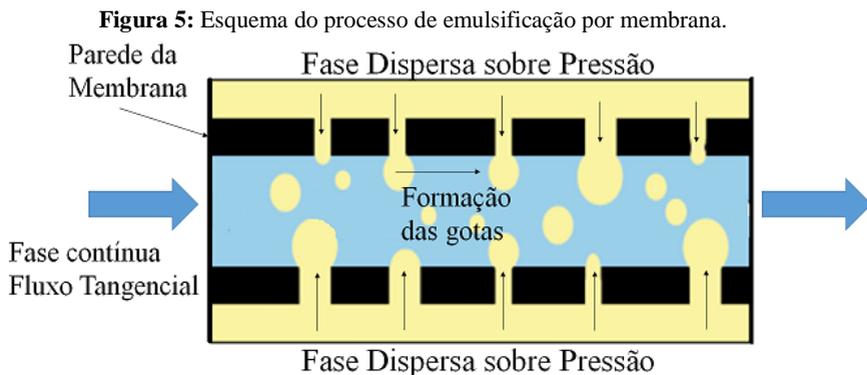
A emulsificação com membranas é uma técnica relativamente nova para a produção de gotas monoméricas. Numerosos estudos têm

sido feitos sobre a preparação de emulsões, na sua grande maioria, sobre emulsões óleo em água e água em óleo (CHARCOSSET, 2009). Estudos abordam a produção de esferas poliméricas usadas em cromatografia (MA et al., 2007), assim como alguns abordam o encapsulamento de fármacos e vitaminas em partículas poliméricas produzidas utilizando membranas SPG (CHARCOSSET, 2012; STEINMACHER, 2014).

Charcosset (2009) aponta alguns pontos de interesse em relação à técnica de emulsificação através de membranas, considerando algumas desvantagens como maior resistência à transferência de massa, fenômenos de incrustação na superfície da membrana e no interior dos poros acarretando em uma vida útil menor para esse tipo de equipamento. Mas as membranas também apresentam pontos positivos, como um menor requerimento de energia aplicada ao sistema, certa independência entre as fases até o momento da emulsificação e, a depender do tipo de membrana, pode ser utilizada diversas configurações visando a diminuição de incrustações e aumento de produtividade.

A técnica de emulsificação por membranas foi inicialmente proposta por Nakashima (1991), mas ganhou grande interesse uma vez que apresenta vantagens, além de apresentar um potencial de produzir emulsões monodispersas com gotas bem distribuídas.

Para preparar dispersões em membranas, a fase dispersa é forçada a passar pelos poros da membrana, na qual a passagem da fase contínua, em fluxo tangencial, realiza a quebra das gotas formando assim as dispersões. A Figura 3 ilustra como ocorre a produção das gotas em uma emulsificação por membrana.



Fonte: Adaptado de Charcosset (2004).

A fase dispersa deve ser pressionada sobre a fase contínua através de uma membrana porosa, com uma baixa pressão transmembrana. Essa pressão é contabilizada como a diferença entre as pressões das fases envolvidas (NAKASHIMA, 1991). As gotas são formadas nas aberturas dos poros da membrana até atingirem um certo tamanho no qual são arrancadas pelo fluxo da fase contínua (OMI; MA; NAGAI, 2000). Alguns parâmetros devem ser levados em conta na formação das gotas. A Tabela 1 enumera alguns desses parâmetros

Tabela 1: Parâmetros que influenciam o tamanho das gotas.

Parâmetros de membrana	Parâmetros de fase	Parâmetros do processo	Emulsificação
Média do tamanho de poro	Tensão interfacial	Tensão cisalhante	
Tamanho da distribuição dos poros	Tipo de surfactante e concentração	Temperatura	Tamanho da distribuição das gotas
Formato do poro		Diferencial de pressão	
Número de poros ativos	Viscosidades		Fluxo da fase dispersa
Porosidade	Densidades	Configuração do módulo da membrana	Porcentagem da fase dispersa
Molhabilidade			
Permeabilidade e espessura			

Fonte: Adaptado de Jun Wu (2006).

A polidispersidade dos poros da membrana também influencia no tamanho das gotas, pois poros mais grosseiros também formam gotas, sendo assim quanto mais estreita a distribuição dos tamanhos de poros mais monodispersa será a dispersão (VLADISAVLJEVIC; WILLIAMS, 2005).

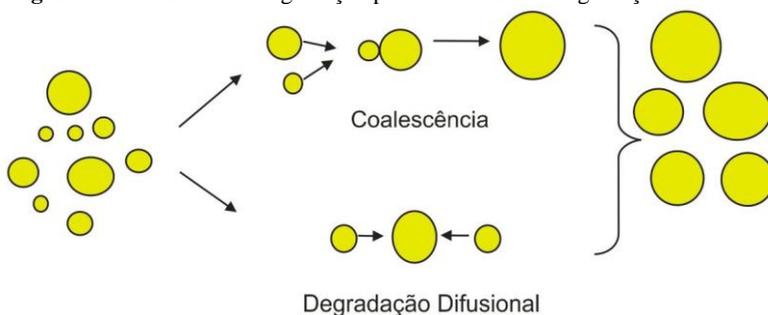
2.3 Estabilidade das miniemulsões.

Dois são os principais mecanismos que influenciam na desestabilização das dispersões, como degradação de Ostwald e coalescência. Estes dois mecanismos são representados

esquemáticamente na Figura 6. Evitar esses dois processos contribui para a formação de miniemulsões estáveis. A coalescência pode ser controlada através do uso de surfactantes. A coalescência ocorre devido às forças atrativas de van der Waals e resulta na fusão de duas ou mais gotas que colidem. A coalescência pode ser minimizada por uma cobertura de surfactante adequada na superfície das gotas, promovendo suficiente repulsão eletrostática e/ou estérica para neutralizar as forças de van der Waals.

No caso da degradação de Ostwald, esta pode ser diminuída pela adição de um agente hidrofóbico na fase dispersa, agente o qual não consegue se difundir de uma gota para outra, o que aumenta a pressão osmótica e contrabalança a pressão de Laplace (LANDFESTER, 2001). A degradação difusional das gotas é causada pelo transporte de monômero de gotas pequenas, através da água, para gotas maiores, com o objetivo de diminuir o gradiente de potencial químico. Isto resulta no aumento do tamanho médio das gotas e na redução da área interfacial total óleo/água. O uso de coestabilizador reduz a taxa de difusão do monômero das gotas para a água, diminuindo a degradação de Ostwald. Isto ocorre porque a saída de monômero das gotas que contêm coestabilizador causa o surgimento de um gradiente de concentração de coestabilizador entre as gotas pequenas e grandes, uma vez que as moléculas do coestabilizador são incapazes de difundir para fora das gotas devido a sua limitada solubilidade em água (CAPEK; CHERN, 2001).

Figura 6: Mecanismo de degradação por coalescência e degradação difusional.



Fonte: Romio (2011).

A adição de um coestabilizador não bloqueia completamente o crescimento das gotas, mas causa uma acentuada diminuição na ocorrência da degradação difusional. O estado final da miniemulsão é

dados pelo balanceamento entre a pressão osmótica e a pressão de Laplace. Sendo a pressão de Laplace, após a miniemulsificação, maior que a pressão osmótica, as gotas tendem a crescer numa escala de dias a semanas, o que pode ser controlado pela adição de mais coestabilizador ou até mesmo adicionando-se mais surfactante após a dispersão, neste caso, diminuindo a tensão superficial e a pressão de Laplace relacionada (LANDFESTER et al., 1999).

Alguns estudos mostram que miniemulsões de monômeros acrílicos podem ser estáveis por períodos de dias. Schork et al. (1993) utilizou dispersor ultrassônico para realizar miniemulsões de estireno, avaliando a estabilidade por alguns dias. Luo et al. (2006) avaliou a obtenção de dispersões de acrilato de butila/metacrilato de metila, realizadas em dispersor ultrassônico e Ultra-Turrax. Zhan et al., (2007) avaliou dispersões obtidas em dispersor ultrassônico, de metacrilato de laurila e metacrilato de metila. Brouwer et al. (2000) avaliou miniemulsões de estireno, metacrilato de n-butila e metacrilato de metila, observando que após 3 ou 4 dias, um aumento de condutividade elétrica indicava a desestabilização das miniemulsões.

3. MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo é apresentada a metodologia utilizada para conduzir as emulsificações e reações de polimerização em miniemulsão, realizadas com a finalidade de avaliar e comparar os diferentes métodos de emulsificação. Estes experimentos foram realizados no Laboratório de Controle de Processos (LCP) e no Laboratório de Processos de Separação com Membranas (LABSEM), do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, na Universidade Federal de Santa Catarina.

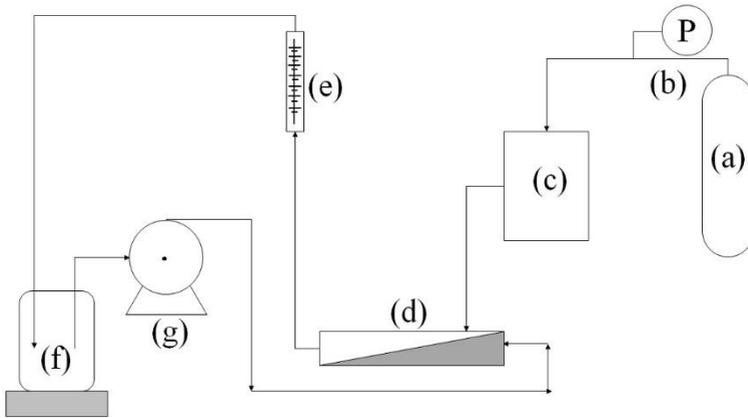
3.1. Reagentes

Para preparo das miniemulsões foi utilizado o monômero metacrilato de metila (MMA, Vetec, 99,5%), o coestabilizador hexadecano (HD, Vetec, >99%) e o surfactante lauril sulfato de sódio (SLS, Vetec, >90%). Água destilada foi utilizada como meio contínuo. Nas reações de polimerização em miniemulsão, utilizou-se o iniciador hidrossolúvel persulfato de potássio (KPS, Vetec, 99%) e hidroquinona (Nuclear) para parar a reação nas amostras coletadas.

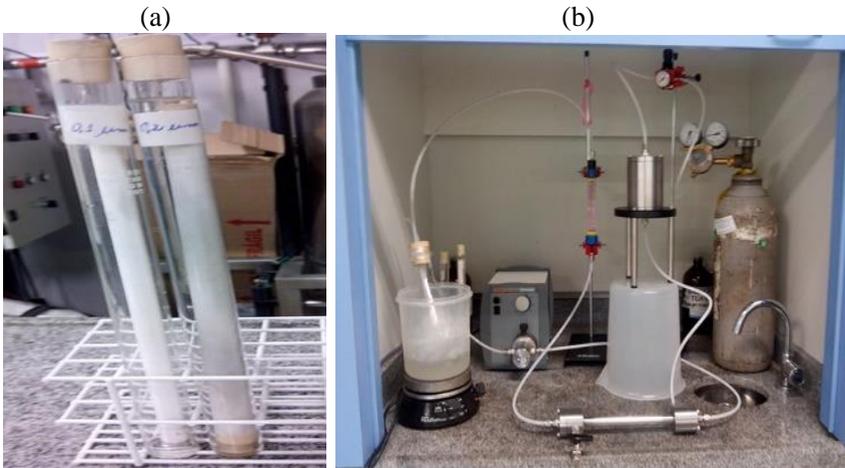
3.2 Equipamentos utilizados para dispersão

A Figura 7 mostra um fluxograma representativo do sistema de membranas. O sistema é composto de cilindro de N₂ pressurizado (a), manômetro para aferição da pressão aplicada ao monômero (b), tanque de alimentação de monômero (c), módulo de membrana (d), rotâmetro para aferir a velocidade tangencial do sistema (e), tanque de armazenagem da miniemulsão (f) e, nas diferentes configurações utilizadas, bomba de engrenagem ou bomba de diafragma (g).

Foram utilizadas membranas monocanal hidrofílicas, compostas de alumina (Ceraver, França) com área filtrante de aproximadamente 50 cm². As membranas tinham as seguintes dimensões: 10 mm de diâmetro externo, 8 mm de diâmetro interno e 250 mm de comprimento. De acordo com o fabricante, as membranas apresentam elevada dispersão de tamanho de poros além de uma alta porosidade, de aproximadamente 55%. As membranas utilizadas são mostradas na Figura 8 (a). A Figura 8 (b) representa o sistema de membranas utilizado.

Figura 7: Esquema do sistema de membranas.

Fonte: o autor (2015).

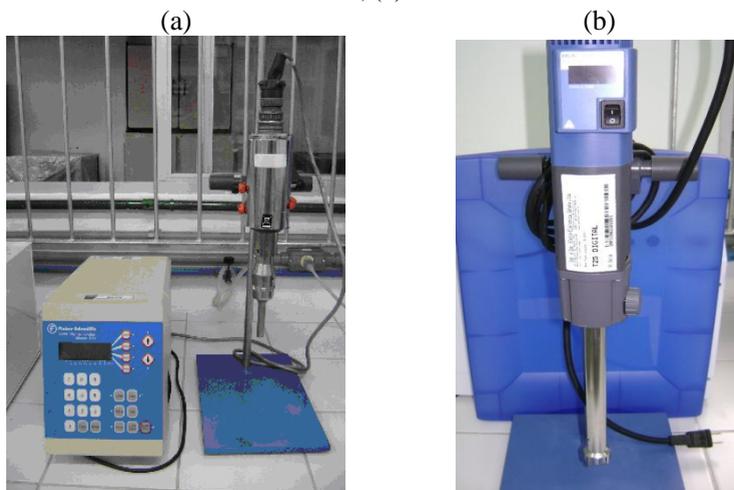
Figura 8: Equipamentos utilizados para o preparo de miniemulsões: (a) membranas cerâmicas, (b) sistema de membranas.

Fonte: o autor (2015).

Para avaliação do sistema de membranas proposto e comparação com outras técnicas de emulsificação, foram conduzidas dispersões utilizando um equipamento de ultrassom e um homogeneizador do tipo rotor-estator. Foi utilizado o dispersor ultrassônico Ultrasonic Dismembrator modelo 500, Fisher Scientific – 400 W. O homogeneizador do tipo rotor-estator utilizado foi o Ultra-Turrax,

modelo T25 digital, IKA. Estes equipamentos estão apresentados na Figura 9.

Figura 9: Equipamentos utilizados para o preparo da miniemulsão: (a) dispersor ultrassônico, (b) Ultra-Turrax.



Fonte: Bresolin (2013).

3.3 Procedimento experimental

3.3.1 Obtenção das miniemulsões utilizando dispersor ultrassônico ou Ultra-Turrax

Inicialmente a fase orgânica foi preparada, misturando-se coestabilizador e monômero, sob agitação magnética por 20 minutos. A fase aquosa foi então preparada pela mistura de água, iniciador e surfactante, com agitação magnética por 5 minutos. Após a solubilização do surfactante, a fase aquosa foi adicionada à fase orgânica e a mistura foi mantida sob agitação por 20 minutos, formando uma macroemulsão. As formulações das miniemulsões são apresentadas na Tabela 2. Nestas formulações a concentração de surfactante na fase aquosa foi mantida abaixo da concentração micelar crítica (CMC), a fim de evitar a nucleação micelar durante a reação de polimerização em miniemulsão. Vale ressaltar que, para todos os ensaios realizados, foram utilizadas as mesmas concentrações de HD e SLS, e o mesmo conteúdo total de sólidos.

Tabela 2: Formulações das miniemulsões produzidas, utilizando dispersor ultrassônico (US), Ultra-Turrax (UTT) ou sistema de membranas (MEM).

<i>Ensaio</i>	<i>MMA (g)</i>	<i>HD (g)</i>	<i>KPS (g)</i>	<i>SLS(g)</i>	<i>Água (g)</i>
US-1a			0,010		
US-1b	2	0,12	0,020	0,02	18
US-2a			0,010		
US-2b			0,020		
UTT-1a			0,015		
UTT-1b			0,030		
UTT-2a	15	0,9	0,015	0,15	135
UTT-2b			0,030		
UTT-3a			0,015		
UTT-3b			0,030		
MEM-1a			0,125		
MEM-1b			0,250		
MEM-2			*		
MEM-3a			0,125		
MEM-3b	25	1,5	0,250	0,25	225
MEM-4a			0,125		
MEM-4b			0,250		
MEM-5			*		
MEM-6a			0,125		
MEM-6b			0,250		

a e b significam reações com 0,5% e 1% (em massa) de iniciador, respectivamente; *amostras não polimerizadas.

Realizou-se, então, a dispersão para obtenção da miniemulsão, utilizando o dispersor ultrassônico ou Ultra-Turrax. As condições da dispersão – tempo e amplitude da sonificação ou tempo e velocidade da agitação do Ultra-Turrax – variaram para cada ensaio, conforme a Tabela 3, com o objetivo de resultar na formação de gotas com diferentes tamanhos médios. O Ultra-Turrax foi utilizado para obtenção de uma miniemulsão estável com gotas maiores que as obtidas com o sonificador. Para evitar que a reação fosse iniciada durante a dispersão, devido ao aquecimento da emulsão, a dispersão foi realizada em um frasco imerso em banho de gelo.

Tabela 3: Condições de dispersão no preparo das miniemulsões, utilizando dispersor ultrassônico (US) e Ultra-Turrax (UTT).

<i>Ensaio</i>	<i>Dispersor ultrassônico</i>			<i>Ultra-Turrax</i>	
	<i>Amplitude (%)</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Pulso ON/OFF (s)</i>	<i>Velocidade (rpm)</i>	<i>Tempo (min)</i>
US-1	70	4	10/5	-	-
US-2	70	2	10/5	-	-
UTT-1	-	-	-	10.000	18
UTT-2	-	-	-	15.000	10
UTT-3	-	-	-	15.000	18

3.3.2 Obtenção das miniemulsões utilizando o sistema de membranas

Miniemulsões foram produzidas utilizando o sistema de membranas, operando em escoamento tangencial, em que o monômero é forçado pelos poros da membrana, sendo assim fracionado em pequenas gotículas. Para esses ensaios foi utilizada uma membrana com tamanho médio de poro de 0,2 μm . A fase aquosa (fase contínua) foi preparada misturando-se água e surfactante e a fase orgânica (fase dispersa) foi obtida após mistura do monômero e coestabilizador, sob agitação magnética por 20 minutos, em banho de gelo. As formulações utilizadas são apresentadas na Tabela 2. A fase contínua, composta de água e surfactante, foi mantida sob agitação magnética em um erlenmeyer de 1000 mL. A fase dispersa foi alimentada ao sistema, através de um tanque de aço inox de aproximadamente 300 mL pressurizado com nitrogênio gasoso. Com a aplicação adequada da pressão o monômero permeava através da membrana formando a miniemulsão. Os experimentos foram realizados em banho de gelo, para inibir uma possível volatilização do monômero. As condições de operação do sistema de filtração, como pressão e velocidade tangencial estão descritos na Tabela 4. Apenas após o término da emulsificação foi adicionado o iniciador à miniemulsão, a fim de evitar a polimerização dentro dos poros da membrana.

Tabela 4: Condições de operação no preparo das miniemulsões, utilizando o sistema de membranas (MEM).

	<i>Ensaio</i>	<i>Pressão (bar)</i>	<i>Velocidade tangencial (m/s)</i>
Bomba de Engrenagem	MEM-1	2,0	0,083
	MEM-2	2,5	0,083
	MEM-3	3,0	0,083
Bomba de Diafragma	MEM-4	2,0	0,058
	MEM-5	2,5	0,058
	MEM-6	2,5	0,083

3.3.3 Limpeza das membranas

Ao término de cada experimento realizado no sistema de filtração, foi realizada a limpeza das membranas, inicialmente com solução de água destilada e detergente alcalino (pH 10,5, Vetec), por um período de 30 minutos.

As membranas foram imersas em solução de hidróxido de sódio 0,1 mol/L, pH 12, por 30 minutos, sendo novamente enxaguadas. Na sequência, foram imersas em solução de ácido fosfórico 0,01%, pH 0,2, novamente, por 30 minutos. Após um novo enxague, as membranas foram mantidas imersas em água destilada até que fossem novamente utilizadas. Antes do uso, foram submetidas a um banho de ultrassom (Unique, 100 W), por 30 minutos a fim de eliminar possíveis bolhas de ar presas nos poros das membranas.

Além disso, uma limpeza mais acentuada foi realizada utilizando um produto comercial composto na sua maioria por percarbonato de sódio e carbonato de sódio (VANISH[®], Reckitt Benckiser), segundo seu fabricante. Sendo uma solução aquecida de água saturada, com esse produto, circulada pelo sistema de membranas por cerca de 30 minutos.

3.3.4 Reações de polimerização em miniemulsão

Depois de obtidas as miniemulsões, uma alíquota foi separada para que fosse feito o acompanhamento da estabilidade e a quantidade restante foi transferida para tubos de vidro com tampa para condução das reações de polimerização. No caso do experimento com dispersor ultrassônico, em virtude do menor volume obtido, foi produzida uma nova miniemulsão para acompanhamento da estabilidade. Uma alíquota da miniemulsão foi também reservada para análise da conversão por

gravimetria, a fim de confirmar que a reação não havia iniciado durante o preparo da miniemulsão. Os tubos foram então colocados em um banho termostático aquecido a 70°C. Cada tubo, que continha 2 mL da miniemulsão, foi retirado do banho. Adicionaram-se três gotas de uma solução aquosa 1% de hidroquinona e a amostra seguiu para caracterização. As reações foram feitas em duplicata.

3.4 Determinação da conversão por gravimetria

A conversão gravimétrica é a razão entre a massa de polímero presente na amostra e a massa de monômero inicial da amostra. A massa de polímero foi calculada a partir da massa de resíduo seco, obtido após secagem das amostras de látex em uma estufa de convecção forçada a 60°C por 7 dias (tempo necessário para assegurar a volatilização completa da água e do hexadecano presente na amostra). As medidas foram realizadas em triplicata.

3.5 Determinação do tamanho médio das partículas

O tamanho médio das gotas de miniemulsão (D_g), bem como das partículas poliméricas (D_p) foi determinado por Espalhamento Dinâmico da Luz (Dynamic Light Scattering – DLS), utilizando o equipamento Zetasizer, Nano Series da Malvern. Este equipamento avalia o diâmetro médio em intensidade (D_{p_z}) das partículas a partir da taxa de difusão das partículas através do fluido. A amostra é iluminada por um feixe de luz com comprimento de onda de 633 nm e a luz espalhada pelas partículas é captada por um cabo de fibra ótica colocado em um ângulo de 173° e transmitida para o tubo fotomultiplicador e pulso amplificador/discriminador, onde é transformada em um sinal elétrico. Como as partículas mudam de posição no fluido e em respeito às demais devido ao movimento Browniano, estas interferem na intensidade de luz captada pelo detector. As partículas maiores mudam de posição mais devagar e causam uma lenta flutuação de intensidade, ao contrário das partículas menores, que se movem mais rapidamente e causam rápidas flutuações de intensidade. Estas flutuações na intensidade contêm informações sobre a velocidade de difusão das partículas. Conhecendo-se o coeficiente de difusão com a equação de Stokes-Einstein, obtém-se o tamanho de partícula.

A análise do diâmetro médio das partículas foi realizada para as amostras coletadas logo após o preparo da miniemulsão, ao longo dos ensaios de estabilidade e após a polimerização. As amostras foram

diluídas em uma razão volumétrica aproximadamente igual a 1:20, com água destilada saturada com o respectivo monômero. Após a diluição, uma alíquota de 2 mL foi colocada em uma cubeta de vidro para leitura no equipamento. As medidas foram realizadas em triplicata.

3.6 Cálculo do número de gotas e número de partículas

Para os cálculos aproximados do número de gotas e do número de partículas presentes na miniemulsão, foram feitas algumas considerações, como: (1) – As gotas de monômero formadas nas dispersões são esféricas e uniformes; (2) – As partículas poliméricas resultantes da reação de polimerização são esféricas e uniformes.

Para encontrar o número de gotas, é necessário encontrar o volume de cada gota (V_{gota}) formada nas dispersões:

$$V_{gota} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \left(\frac{D_g}{2} \right)^3 \quad (2)$$

Sendo assim, o número de gotas (N_g) em cada dispersão:

$$N_g = \frac{V_{mon,i}}{V_{gota}} \quad (3)$$

Sendo $V_{mon,i}$ o volume de monômero utilizado em cada ensaio.

Para encontrar o número de partículas, se faz necessário encontrar o volume de cada partícula formada após a reação de polimerização ($V_{partícula}$):

$$V_{partícula} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \left(\frac{D_p}{2} \right)^3 \quad (4)$$

Assim o número de partículas é dado por:

$$N_p = \frac{V_{poli}}{V_{partícula}} \quad (5)$$

Onde, o volume de polímero em cada ensaio i é obtido através de:

$$V_{poli} = \frac{m_{mon.i} \cdot X_i}{\rho_{pol}} \quad (6)$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Obtenção das miniemulsões

4.1.1 Dispersor Ultrassônico

As dispersões obtidas utilizando a técnica de miniemulsificação por ultrassom apresentaram valores para os diâmetros de gota e polidispersidades dentro do esperado, tamanhos de gota em torno de 100 nm e polidispersidades próximas ou menores que 0,2. Na Tabela 5 são apresentados os valores para os diâmetros de gota e polidispersidade obtidos para tais dispersões.

Tabela 5: Diâmetro de gotas (Dg) e polidispersidades (PDI) dos ensaios realizados utilizando o dispersor ultrassônico.

	Dg (nm)	PDI
US-1a	112 ± 5	$0,145 \pm 0,001$
US-1a'	95 ± 0	$0,114 \pm 0,004$
US-1b	99 ± 0	$0,202 \pm 0,002$
US-1b'	97 ± 0	$0,165 \pm 0,030$
US-2a	106 ± 2	$0,104 \pm 0,006$
US-2b	106 ± 0	$0,114 \pm 0,010$

a' e b' correspondem a duplicatas dos experimentos a e b.

Fonte: o autor (2015).

Pode-se notar pelos dados apresentados na Tabela 5, que os valores de diâmetros das gotas se mantêm similares em todas as duplicatas realizadas, mostrando uma reprodutibilidade acentuada. Além disso, a polidispersidade das dispersões obtidas, por ser baixa, indica a formação de dispersões com distribuições de tamanho de gotas bastante estreitas, o que pode ser muito vantajoso para várias aplicações em que se requer partículas com tamanho uniforme e contribui para reduzir a desestabilização do sistema. O tamanho das gotas obtidas não apresentou variação significativa com a diminuição do tempo de dispersão de 4 (ensaios US-1a/b) para 2 minutos (ensaios US-2a/b). Este resultado indica que há necessidade de uma alteração mais acentuada nas condições da dispersão para obtenção de gotas com maiores diâmetros, sem alterar a formulação.

4.1.2 Ultra-Turrax

Nos ensaios realizados no dispersor mecânico do tipo rotor-estator (Ultra-turrax), também foram obtidas gotas com valores de diâmetro dentro da faixa usualmente apresentada para miniemulsões: 50-500 nm (SCHORK et al, 2005). Além disso, as polidispersidades também apresentaram valores baixos, indicando assim dispersões com estreita distribuição de tamanho de gotas. Tais valores de diâmetro de gotas e polidispersidades são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Diâmetros de gotas (Dg) e polidispersidades (PDI), ensaios realizados utilizando o Ultra-Turrax.

	Dg (nm)	PDI
UTT-1a	169 ± 1	0,159 ± 0,006
UTT-1b	168 ± 1	0,149 ± 0,016
UTT-2a	125 ± 0	0,128 ± 0,016
UTT-2b	124 ± 0	0,112 ± 0,018
UTT-3a	105 ± 0	0,160 ± 0,014
UTT-3b	105 ± 0	0,160 ± 0,014

Fonte: o autor (2015).

Vale salientar que para as diferentes condições utilizadas para a produção dessas dispersões foram obtidos diâmetros de gota diferentes. Por exemplo, aumentando o número de rotações por minuto de 10.000 para 15.000 rpm, o diâmetro das gotas foi reduzido de 168-169 nm para 105 nm (ensaios UTT-1 e UTT-2, respectivamente). Da mesma forma, aumentando-se o tempo de dispersão de 10 para 18 min, houve redução do tamanho das gotas em cerca de 20 nm. Observou-se, portanto, que para o sistema estudado o tamanho de gota produzido pode ser facilmente alterado mudando-se as condições de dispersão.

4.1.3 Sistema de membranas

Os resultados obtidos para diâmetro de gotas e polidispersidades para o sistema de membranas se divide em duas seções, uma vez que foram utilizados dois tipos de bomba para a circulação da fase contínua.

4.1.3.1 Bomba de Engrenagem

Os diâmetros e polidispersidades obtidos no sistema de membranas com a configuração utilizando a bomba de engrenagem são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7: Diâmetros de gotas (Dg) e polidispersidades (PDI), ensaios realizados utilizando o sistema de membranas com bomba de engrenagem.

	Dg (nm)	PDI
MEM-1	384 ± 6	0,228 ± 0,010
MEM-2	464 ± 12	0,358 ± 0,018
MEM-2'	547 ± 5	0,174 ± 0,122
MEM-3	520 ± 45	0,279 ± 0,015
MEM-3'	434 ± 6	0,230 ± 0,004

Fonte: o autor (2015).

Pode-se notar que os valores para os diâmetros das gotas formadas nessas dispersões estão entre 384 e 547 nm, o que os deixa muito próximos, ou pouco superiores, ao limite superior da faixa de tamanhos comumente usada para definir as miniemulsões, que é de 50 a 500 nm (SCHORK et al, 2005). A formação dessas gotas se dá na combinação de alguns fatores operacionais do sistema, como velocidade tangencial e pressão aplicada ao monômero. Caso a pressão seja muito grande, mais monômero será empurrado através da membrana fazendo com que gotas maiores sejam formadas pela circulação da fase contínua. No ensaio MEM-2, que foi realizado com pressão superior ao ensaio MEM-1, foram obtidos também diâmetros médios de gota superiores. No entanto, o ensaio MEM-3 apresentou um comportamento anômalo, que mesmo sendo realizado a uma pressão maior, formaram-se gotas com diâmetros médios menores que o ensaio MEM-2. Porém, para as duas condições, obteve-se uma grande variação dos diâmetros nas duplicatas dos ensaios realizados, tornando difícil a comparação dos resultados em função da pressão aplicada.

Além disso, ao serem analisados os índices de polidispersidade de cada uma das dispersões obtidas, notou-se uma variação muito grande desde valores pouco abaixo de 0,2 até valores superiores a 0,3, indicando uma variabilidade acentuada do sistema que prejudica a reprodutibilidade dos resultados. Os resultados também mostram que tais dispersões apresentam distribuições de tamanho de gotas mais

largas que as obtidas no dispersor ultrassônico e Ultra-Turrax, além de diâmetros maiores.

4.1.3.2 Bomba de diafragma

Para a configuração do sistema de membranas utilizando bomba de diafragma, foram obtidas dispersões com diâmetros de gotas e polidispersidades como listadas na Tabela 8.

Tabela 8: Diâmetros de gotas (Dg) e polidispersidades (PDI), ensaios realizados utilizando o sistema de membranas com bomba de diafragma.

	Dg (nm)	PDI
MEM-4	363 ± 8	0,288 ± 0,018
MEM-4'	285 ± 11	0,275 ± 0,032
MEM-4''	459 ± 16	0,315 ± 0,038
MEM-5	298 ± 5	0,336 ± 0,038
MEM-6	406 ± 6	0,279 ± 0,012

Fonte: o autor (2015).

Pode-se notar que, para essa configuração, os diâmetros variaram de 285 a 459 nm, e de forma análoga à configuração com a bomba de engrenagem, não foi possível encontrar uma correlação direta entre os fatores que implicam na formação das gotas (pressão e velocidade tangencial) e o tamanho das mesmas. Os índices de polidispersidade variam de valores pouco abaixo de 0,3 até valores ligeiramente acima de 0,3, mostrando que o sistema também é bastante variável e que também apresenta dificuldades quanto à reprodutibilidade.

4.2 Estabilidade das dispersões

A estabilidade das dispersões, obtidas pelos diferentes métodos de miniemulsificação estudados, foi analisada pelo período de 7 dias, preservando as amostras em ambiente refrigerado e medindo-se os diâmetros de gota e índices de polidispersidade diariamente.

4.2.1 Estabilidade das dispersões obtidas em ultrassom

A estabilidade das dispersões produzidas por ultrassom foi avaliada para os ensaios US-1 e US-2, em que os tempos de dispersão foram diferentes (4 e 2 min, respectivamente). Os valores dos diâmetros

de gota, ao longo dos dias, para os ensaios supracitados, estão dispostos nas Tabelas 9 e 10.

Tabela 9: Resultados de estabilidade do experimento US-1.

Dia	Dg (nm)	PDI
0	99 ± 0	$0,144 \pm 0,002$
1	115 ± 2	$0,105 \pm 0,008$
2	114 ± 0	$0,098 \pm 0,008$
3	113 ± 1	$0,100 \pm 0,003$
5	123 ± 1	$0,086 \pm 0,023$
6	123 ± 0	$0,073 \pm 0,002$
7	123 ± 0	$0,079 \pm 0,015$
8	123 ± 0	$0,084 \pm 0,009$

Fonte: o autor (2015).

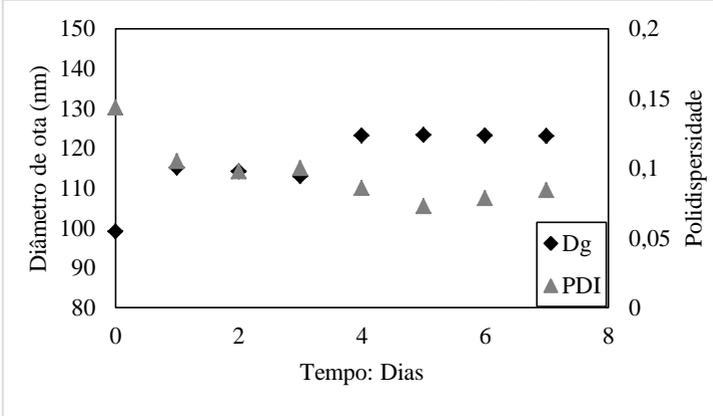
Tabela 10: Resultados de estabilidade do experimento US-2.

Dia	Dg (nm)	PDI
0	106 ± 2	$0,104 \pm 0,006$
1	105 ± 0	$0,094 \pm 0,022$
2	116 ± 1	$0,094 \pm 0,016$
4	117 ± 1	$0,085 \pm 0,027$
5	116 ± 0	$0,088 \pm 0,005$
6	117 ± 0	$0,085 \pm 0,020$
7	117 ± 0	$0,087 \pm 0,005$

Fonte: o autor (2015).

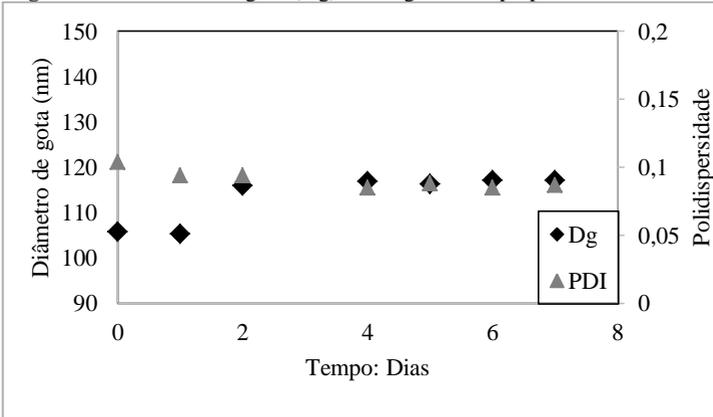
Os valores de Dg, em ambos os casos, aumentaram ligeiramente ao longo do tempo, como pode ser notado nas Figuras 10 e 11, mostrando que os mecanismos de desestabilização, por coalescência e degradação, foram realmente evitados pelo uso do surfactante e coestabilizador, mantendo a estabilidade das dispersões por alguns dias (LANDFESTER et al., 1999). Ainda pode-se salientar que, à medida que os dias passaram, os índices de polidispersidade diminuíram. Para as distribuições de tamanho de gotas (DTG), em ambos os casos, que com a passagem dos dias as dispersões mantiveram DTGs estreitas, como ilustrado na Figura 12 (a) e (b) para os ensaios US-1 e US-2.

Figura 10: Diâmetro de gota (Dg) ao longo do tempo para o ensaio US-1.

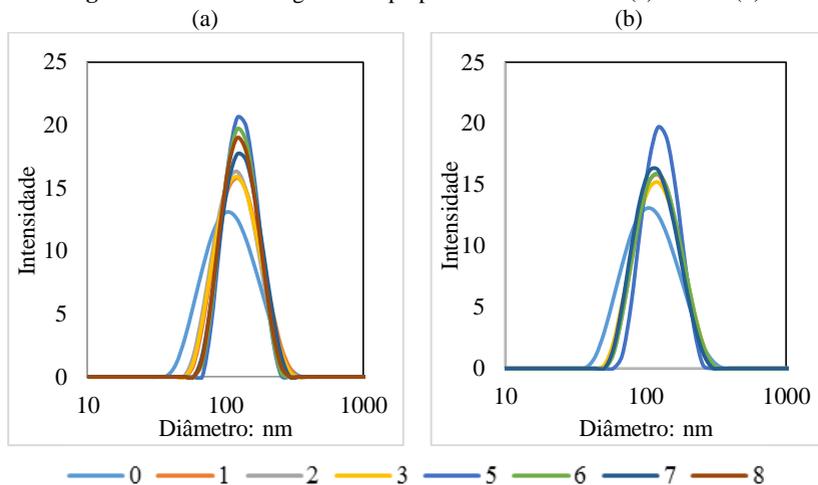


Fonte: o autor (2015).

Figura 11: Diâmetro de gota (Dg) ao longo do tempo para o ensaio US-2.



Fonte: o autor (2015).

Figura 12: DTG ao longo do tempo para os ensaios US-1 (a) e US-2 (b).

Fonte: o autor (2015).

4.2.2 Estabilidade das dispersões obtidas em Ultra-Turrax.

De forma semelhante ao que foi realizado para os ensaios feitos com o dispersor ultrassônico, a avaliação da estabilidade das dispersões obtidas por dispersão mecânica, com Ultra-Turrax, foi feita para três ensaios: UTT-1, UTT-2 e UTT-3 (tempos de dispersão e número de rotações por minuto diferentes, como exposto na Tabela 3). Nas Tabelas 11, 12 e 13 são mostrados os valores de diâmetro das gotas e índices de polidispersidade medidos ao longo de 7 dias para os ensaios UTT-1, UTT-2 e UTT-3, respectivamente.

Tabela 11: Resultados de estabilidade do experimento UTT-1.

Dia	Dg (nm)	PDI
0	169 ± 1	0,159 ± 0,006
1	169 ± 1	0,149 ± 0,009
2	170 ± 1	0,151 ± 0,002
3	180 ± 5	0,111 ± 0,001
4	178 ± 2	0,123 ± 0,045
5	177 ± 0	0,127 ± 0,004
6	178 ± 2	0,119 ± 0,006
7	179 ± 0	0,123 ± 0,012

Fonte: o autor (2015).

Tabela 12: Resultados de estabilidade do experimento UTT-2.

Dia	Dg (nm)	PDI
0	125 ± 1	0,128 ± 0,016
1	125 ± 1	0,110 ± 0,009
2	126 ± 0	0,104 ± 0,022
3	127 ± 0	0,098 ± 0,015
4	129 ± 0	0,103 ± 0,007
5	129 ± 0	0,121 ± 0,018
6	130 ± 0	0,113 ± 0,009

Fonte: o autor (2015).

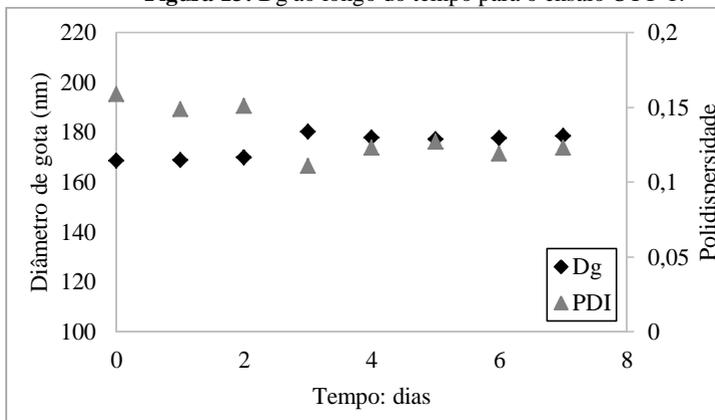
Tabela 13: Resultados de estabilidade do experimento UTT-3.

Dia	Dg (nm)	PDI
0	105 ± 0	0,160 ± 0,014
1	105 ± 0	0,150 ± 0,009
2	106 ± 0	0,146 ± 0,012
3	106 ± 0	0,135 ± 0,008
4	108 ± 0	0,150 ± 0,009
5	109 ± 0	0,147 ± 0,008
6	110 ± 0	0,139 ± 0,012

Fonte: o autor (2015).

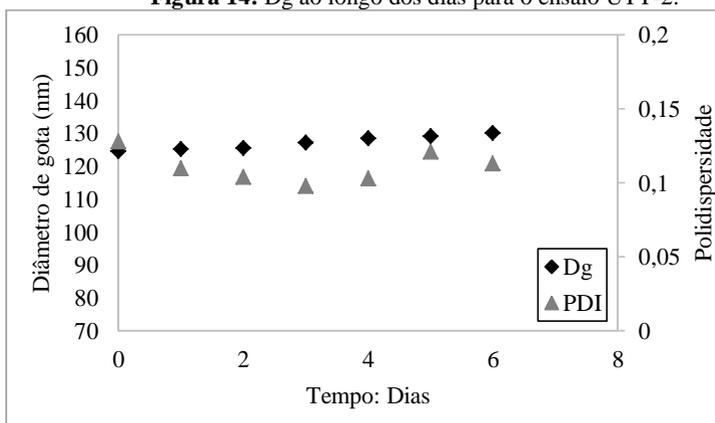
Observou-se uma boa estabilidade das dispersões obtidas com Ultra-Turrax, com um leve aumento no diâmetro das gotas (5-10nm) após 6 ou 7 dias. A estabilidade destas miniemulsões é confirmada pelos baixos valores de polidispersidade, observando-se inclusive a diminuição do PDI com o tempo. Estes efeitos podem ser melhor visualizados nas Figuras 13, 14 e 15, em que é mostrada a evolução de Dg e PDI ao longo do tempo.

Figura 13: Dg ao longo do tempo para o ensaio UTT-1.



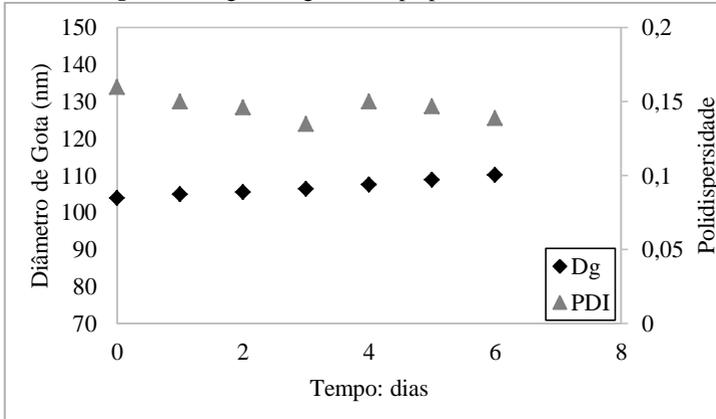
Fonte: o autor (2015).

Figura 14: Dg ao longo dos dias para o ensaio UTT-2.



Fonte: o autor (2015).

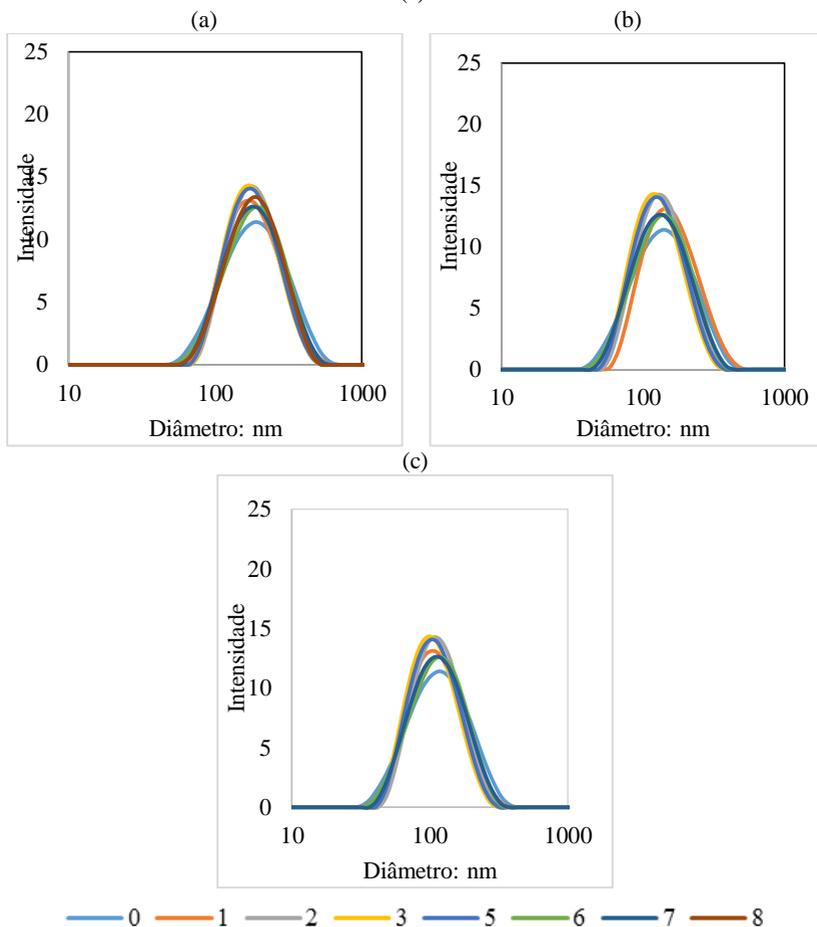
Figura 15: Dg ao longo do tempo para o ensaio UTT-3.



Fonte: o autor (2015).

A Figura 16 (a), (b) e (c) ilustra como foram as distribuições de tamanho de gota ao longo do período de medição da estabilidade dos ensaios UTT-1, UTT-2 e UTT-3, respectivamente. Nesses gráficos pode-se notar que as DTGs se mantiveram estreitas ao longo do tempo, mostrando ausência de os efeitos de desestabilização do sistema.

Figura 16: DTG ao longo dos dias para os ensaios UTT-1 (a), UTT-2 (b) e UTT-3 (c).



Fonte: o autor (2015).

4.2.3 Estabilidade das dispersões obtidas com sistema de membranas

Para a avaliação da estabilidade das dispersões produzidas no sistema de membranas foram escolhidos os ensaios MEM-1, e MEM-3', conduzidos com a bomba de diafragma, com pressões de 2,0 e 3,0 bar, respectivamente. Os valores de diâmetro de gota e índices de

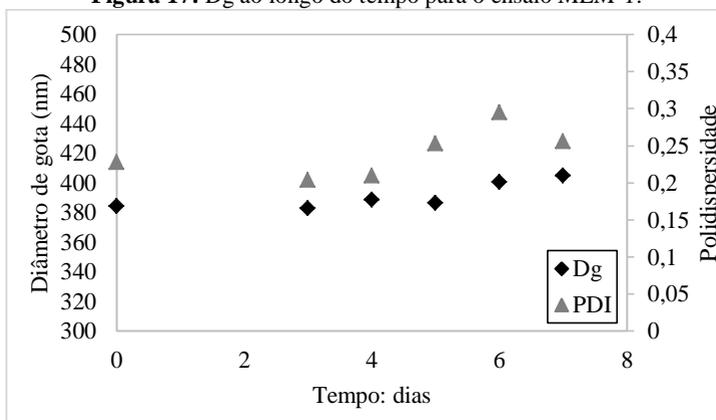
polidispersidade medidos ao longo dos dias para os ensaios MEM-2 e MEM-3^o estão descritos nas tabelas 14 e 15, respectivamente.

Tabela 14: Resultados de estabilidade do experimento MEM-1.

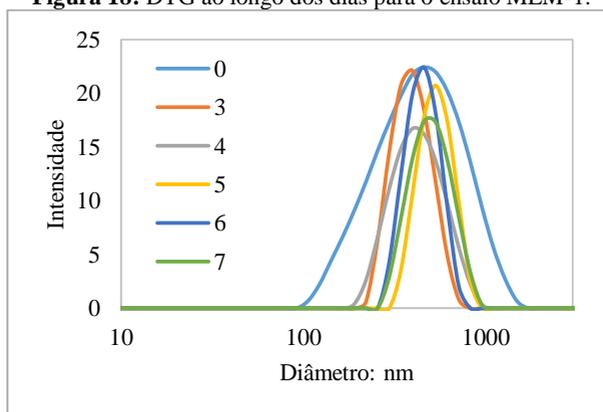
Dia	Dg (nm)	PDI
0	384 ± 6	0,228 ± 0,010
3	383 ± 7	0,204 ± 0,024
4	389 ± 6	0,210 ± 0,063
5	386 ± 3	0,253 ± 0,022
6	401 ± 8	0,295 ± 0,011
7	405 ± 14	0,256 ± 0,006

Fonte: o autor (2015).

Na tabela 14 pode-se notar que os diâmetros de gotas obtidos ao longo do tempo mantiveram-se com valores próximos entre si, apresentando um ligeiro aumento nos dias 6 e 7, o que pode ser visto também na Figura 17. Nota-se ainda que os índices de polidispersidade, apesar de elevados, variaram pouco com o tempo. Entretanto, as DTGs apresentadas na Figura 18 mostram redução da largura das distribuições com o tempo, o que pode ser resultado de efeitos difusivos no sistema geralmente controlados pelo uso de um coestabilizador. O coestabilizador, por possuir baixa solubilidade em água e ser incapaz de difundir para fora das gotas, atua criando uma pressão osmótica que dificulta o processo de transferência de monômero entre as gotas pequenas e grandes (CAPEK; CHERN, 2001). Isso pode indicar uma baixa eficiência do coestabilizador no sistema, embora tenha sido mantida a estabilidade da dispersão. Também se pode observar que não houve coagulação do sistema, portanto o surfactante utilizado atuou de forma eficiente mantendo a dispersão estável.

Figura 17: Dg ao longo do tempo para o ensaio MEM-1.

Fonte: o autor (2015).

Figura 18: DTG ao longo dos dias para o ensaio MEM-1.

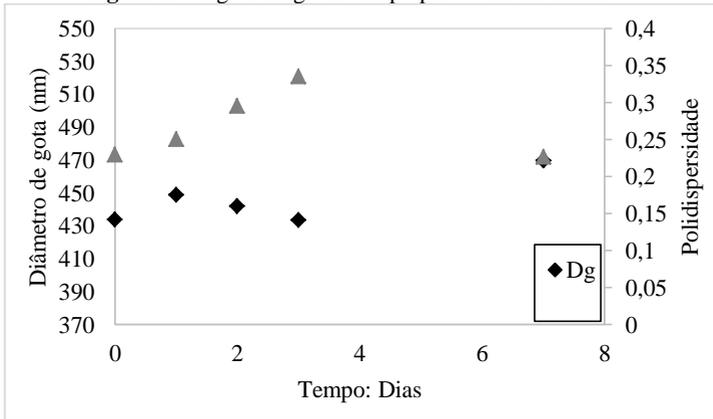
Fonte: o autor (2015).

O experimento MEM-3', apresentou valores de diâmetros de gota que mostraram uma pequena variação ao longo do tempo, como pode ser visto tanto na Tabela 15 como na Figura 19. O índice de polidispersidade também apresentou ligeira variação durante a avaliação da estabilidade, apesar das distribuições não serem muito estreitas.

Tabela 15: Resultados de estabilidade do experimento MEM-3'.

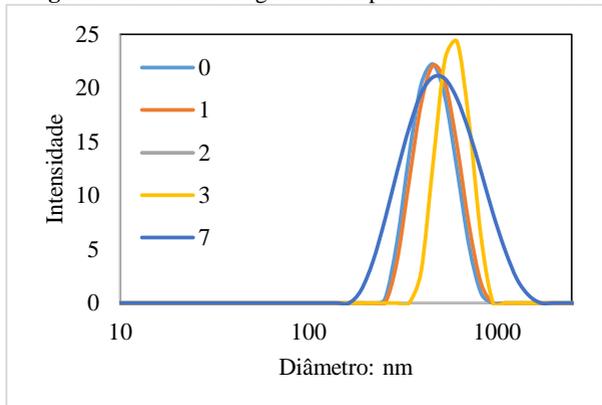
Dia	Dg (nm)	PDI
0	434 ± 9	0,229 ± 0,065
1	449 ± 7	0,251 ± 0,112
2	442 ± 14	0,296 ± 0,029
3	434 ± 3	0,336 ± 0,034
7	470 ± 7	0,227 ± 0,037

Fonte: o autor (2015).

Figura 19: Dg ao longo do tempo para o ensaio MEM-3'.

Fonte: o autor (2015).

Na Figura 20, pode-se notar a evolução das distribuições dos tamanhos de gotas para o experimento MEM-3', com alargamento da distribuição até o 3º dia de ensaio e redução da largura da distribuição após 7 dias. Estes resultados indicam a ocorrência de algum efeito degradativo nesta dispersão, levando, entretanto, a DTGs mais estreitas que as iniciais.

Figura 20: DTG ao longo dos dias para o ensaio MEM-3'.

Fonte: o autor (2015).

4.3 Reações de polimerização em miniemulsão

4.3.1 Ultrassom

Os dados de tamanho de partícula, índice de polidispersidade, conversão e a relação entre o diâmetro de partícula e o diâmetro de gota para as reações de polimerização em miniemulsão conduzidas utilizando as dispersões obtidas com o dispersor ultrassônico estão dispostos na Tabela 16.

Tabela 16: Resultados referentes à polimerização dos experimentos realizados com dispersor ultrassônico.

	Dp (nm)	PDI	Conversão	Dp/Dg
US-1a	111 ± 0	0,032 ± 0,006	0,922 ± 0,009	0,995
US-1a'	100 ± 0	0,028 ± 0,002	0,911*	1,053
US-1b	88 ± 1	0,086 ± 0,039	0,927 ± 0,007	0,883
US-1b'	88 ± 1	0,124 ± 0,027	0,919 ± 0,014	0,905
US-2a	81 ± 0	0,040 ± 0,003	0,912 ± 0,003	0,763
US-2b	76 ± 1	0,085 ± 0,073	0,923 ± 0,012	0,713

*a' e b' correspondem a duplicatas dos experimentos a e b. * única conversão não calculada em triplicata. Fonte: o autor (2015).*

Observa-se que os valores médios medidos para o diâmetro das partículas formadas pela reação de polimerização, ficaram entre 76 e 111 nm, com índices de polidispersidade muito baixos indicando uma distribuição bem estreita. Além disso, as conversões obtidas em todas as

reações foram superiores a 90%. Ao analisarmos a relação entre o diâmetro das partículas poliméricas e o diâmetro das gotas (D_p/D_g) pode-se notar que não houve muita alteração de tamanho após a polimerização, indicando que ocorreu majoritariamente nucleação nas gotas (BECHTOLD *et al.*, 2000). Sendo que os experimentos US-2a e US-2b, em que se utilizou um menor tempo de dispersão, foram os que apresentaram maior variação no diâmetro após a reação.

Pode-se perceber um ligeiro aumento no número de partículas por litro de dispersão produzidas por ultrassom, como apresentado na Tabela 17. Tais valores indicam que pode ter ocorrido nucleação micelar ou homogênea em pequena proporção, mas que houve majoritariamente nucleação das gotas durante a reação.

Tabela 17: Número de gotas e de partículas por litro de dispersão obtidas em dispersor ultrassônico.

		Ng/L	Np/L
US-1	a	$3,97 \times 10^{17}$	$1,89 \times 10^{18}$
	a'	$5,38 \times 10^{17}$	$2,43 \times 10^{18}$
	b	$8,07 \times 10^{17}$	$3,14 \times 10^{18}$
	b'	$7,96 \times 10^{17}$	$3,87 \times 10^{18}$
US-2	a	$8,08 \times 10^{17}$	$4,56 \times 10^{18}$
	b	$1,26 \times 10^{18}$	$6,51 \times 10^{19}$

a' e b' correspondem a duplicatas dos experimentos a e b.

Fonte: o autor (2015).

4.3.2 Ultra-Turrax

Na Tabela 18 são mostrados os valores obtidos após a polimerização das dispersões obtidas com o dispersor mecânico Ultra-Turrax. Os tamanhos médios de partícula obtidos apresentaram valores diferentes quando levadas em conta as diferentes condições de emulsificação, o que é o esperado. Porém, para os casos em que se utilizou o mesmo número de rotações por minuto, foram obtidos diâmetros com valores muito próximos após a reação. As distribuições de diâmetro de partículas foram bastante estreitas, com polidispersidades inferiores às obtidas para as gotas monoméricas.

Tabela 18: Resultados referentes à polimerização dos experimentos realizados com dispersor mecânico (Ultra-Turrax).

	Dp (nm)	PDI	Conversão	Dp/Dg
UTT-1a	144 ± 2	0,026 ± 0,003	0,932 ± 0,001	0,854
UTT-1b	141 ± 1	0,038 ± 0,009	0,928 ± 0,004	0,843
UTT-2a	110 ± 0	0,034 ± 0,016	0,901 ± 0,003	0,882
UTT-2b	108 ± 0	0,042 ± 0,012	0,912 ± 0,010	0,868
UTT-3a	103 ± 0	0,031 ± 0,016	0,923 ± 0,013	0,986
UTT-3b	101 ± 2	0,031 ± 0,022	0,914 ± 0,017	0,964

Fonte: o autor (2015).

Neste caso também foram obtidas conversões elevadas, acima de 90%. Além disso, pode-se notar que a relação entre o diâmetro de partícula e de gota foi pouco inferior a 1, mostrando que houve uma leve diminuição no tamanho dessas gotas após a polimerização. Isto pode ser explicado pelo maior número de partículas formadas durante a reação, por algum outro mecanismo de nucleação que não o de nucleação das gotas. Como observado na Tabela 19, o número de partículas poliméricas obtidas foi maior que o número inicial de gotas monomérica, para todos os ensaios realizados com Ultra-Turrax. Embora a quantidade de surfactante utilizada ($3,85 \times 10^{-6}$ mol/cm³) tenha sido pouco superior à concentração micelar crítica (CMC), de $2,43 \times 10^{-6}$ mol/cm³ (UNZUETA; FORCADA, 1997) em todos os experimentos realizados, a quantidade de surfactante na fase aquosa foi bem inferior à CMC. A quantidade de surfactante na fase aquosa pode ser calculada utilizando a área superficial total das gotas monoméricas, a partir do diâmetro médio medido (COLMÁN, 2013). Portanto, como não deve ocorrer nucleação micelar, sugere-se que houve uma pequena nucleação homogênea durante as reações, levando à formação destas novas partículas.

Tabela 19: Número de gotas e de partículas por litro de dispersão realizadas em Ultra-Turrax.

		Ng/L	Np/L
UTT-1	a	$2,82 \times 10^{17}$	$1,28 \times 10^{18}$
	b	$2,98 \times 10^{17}$	$1,17 \times 10^{18}$
UTT-2	a	$4,71 \times 10^{17}$	$1,97 \times 10^{18}$
	b	$5,03 \times 10^{17}$	$2,04 \times 10^{18}$
UTT-3	a	$5,89 \times 10^{17}$	$2,60 \times 10^{18}$
	b	$6,17 \times 10^{17}$	$2,74 \times 10^{18}$

Fonte: o autor (2015).

4.3.3 Sistema de membranas

As reações de polimerização das dispersões realizadas no sistema de membranas apresentam resultados divididos, entre as configurações diferentes do sistema, ou seja, a utilização de dois tipos de bombeamento diferentes.

Para a configuração do sistema de membranas utilizando bomba de engrenagem, foram obtidos valores médios de diâmetro de partícula próximos dos 100 nm, como pode ser visto na Tabela 20. E também pode ser visto que as distribuições do tamanho dessas partículas foram bastante estreitas.

Tabela 20: Resultados referentes à polimerização dos experimentos realizados com sistema de membrana e bomba de engrenagem.

	Dp (nm)	PDI	Conversão	Dp/Dg
MEM-2a	99 ± 1	0,055 ± 0,002	0,916 ± 0,002	0,214
MEM-2b	93 ± 2	0,054 ± 0,005	0,929 ± 0,003	0,200
MEM-2'a	108 ± 2	0,038 ± 0,006	0,889 ± 0,003	0,181
MEM-2'b	98 ± 3	0,046 ± 0,007	0,907 ± 0,006	0,164
MEM-3a	108 ± 1	0,067 ± 0,010	0,911 ± 0,004	0,208
MEM-3b	103 ± 2	0,051 ± 0,003	0,936 ± 0,012	0,198

Fonte: o autor (2015).

Pode-se notar que a maior parte do monômero utilizado nas dispersões foi convertida em polímero durante a reação de polimerização. No entanto, a relação entre o diâmetro de partícula e de gota (Dp/Dg) apresenta valores muito baixos indicando que a miniemulsão ocorreu uma forte nucleação homogênea durante a reação (BECHTOLD *et al.*, 2000; CHERN; LIU, 1999). Uma vez que o iniciador utilizado foi o persulfato de potássio, que é hidrossolúvel e se decompõe gerando radicais na fase aquosa, a probabilidade da nucleação homogênea ocorrer aumenta quando a área superficial total das gotas é diminuída (ou seja, o tamanho das gotas monoméricas é aumentado) (CUNNINGHAM, 2002). Portanto, novas partículas são formadas na fase aquosa, levando ao aumento pronunciado do número total de partículas, em relação ao número de gotas iniciais, como pode ser visto na Tabela 21. Vale ressaltar que, neste caso, também não deve ter ocorrido nucleação micelar.

Tabela 21: Número de gotas e de partículas por litro de dispersão realizadas no sistema de membranas com bomba de engrenagem.

		Ng/L	Np/L
MEM2	a	$2,36 \times 10^{15}$	$1,75 \times 10^{18}$
	b	$2,40 \times 10^{15}$	$2,22 \times 10^{18}$
MEM2'	a	$1,16 \times 10^{15}$	$1,36 \times 10^{18}$
	b	$1,13 \times 10^{15}$	$2,00 \times 10^{18}$
MEM3	a	$1,80 \times 10^{15}$	$1,47 \times 10^{18}$
	b	$1,88 \times 10^{15}$	$1,82 \times 10^{18}$

Fonte: o autor (2015).

Utilizando a outra configuração do sistema de membranas, com bomba de diafragma, os valores médios de tamanho de partícula obtidos foram entre 145 e 170 nm, conforme a Tabela 22. Observa-se que as partículas obtidas utilizando esta bomba foram maiores que as obtidas com a bomba de engrenagem, embora o tamanho das gotas não tenha apresentado diferença significativa para as duas bombas. Pode-se também observar que as distribuições de tamanho de partículas foram bastante estreitas.

Tabela 22: Resultados referentes à polimerização dos experimentos realizados com sistema de membrana e bomba de diafragma.

	Dp (nm)	PDI	Conversão	Dp/Dg
MEM4a	170 ± 2	$0,082 \pm 0,017$	$0,923 \pm 0,003$	0,467
MEM4b	165 ± 1	$0,040 \pm 0,029$	$0,930 \pm 0,008$	0,453
MEM6a	145 ± 1	$0,094 \pm 0,016$	$0,915 \pm 0,004$	0,320
MEM6b	145 ± 1	$0,070 \pm 0,033$	$0,934 \pm 0,006$	0,317

Fonte: o autor (2015).

A relação entre o diâmetro de partícula e o diâmetro das gotas apresenta valores baixos, indicando que, nesse caso também ocorreu outro tipo de nucleação além da nucleação das gotas (BECHTOLD *et al.*, 2000). De forma análoga aos resultados apresentados para a bomba de engrenagem, os valores de número de partículas e número de gotas calculados (Tabela 23) mostram a ocorrência de outros tipos de nucleação, provavelmente nucleação homogênea.

Tabela 23: Número de gotas e de partículas por litro de dispersão realizadas no sistema de membranas com bomba de diafragma.

		Ng/L	Np/L
MEM4	a	$3,92 \times 10^{15}$	$3,56 \times 10^{18}$
	b	$6,17 \times 10^{15}$	$3,67 \times 10^{18}$
MEM6	a	$9,10 \times 10^{14}$	$1,13 \times 10^{18}$
	b	$1,03 \times 10^{15}$	$3,98 \times 10^{18}$

Fonte: o autor (2015).

4.4 Comparativo

Ao compararmos os diâmetros de gota obtidos utilizando as três técnicas de emulsificação avaliadas, nota-se que as dispersões realizadas com o dispersor ultrassônico apresentaram um diâmetro menor, na maioria dos experimentos. Os diâmetros das dispersões obtidos com o Ultra-Turrax, sistema do tipo rotor-estator, mostraram-se um pouco maiores em comparação com os da sonicação, também na maioria dos experimentos. Os únicos casos em que os diâmetros foram muito semelhantes entre esses dois equipamentos, foram os casos em que o tempo de sonicação foi de 2 min (experimentos US-2) e a dispersão no Ultra-Turrax foi realizada por 18 min a 15.000 rpm (experimentos UTT-3). A comparação entre as polidispersidades, das dispersões obtidas com esses dois equipamentos, mostra que em ambos foram obtidas distribuições de tamanhos de partículas estreitas, como pode ser visto nos gráficos de distribuição de tamanho (seção 4.2).

Em contrapartida, os diâmetros obtidos pelo sistema de membrana, como técnica de média energia, mostraram-se maiores que ambos os casos descritos acima, e que ao comparadas com os resultados de ultrassom, por exemplo, podem chegar a valores de 2 a 5 vezes maiores. A polidispersidade, em comparação aos métodos acima citados, mostrou-se com valores sempre superiores - valores próximos a 0,3, na maioria dos casos. Este maior valor de polidispersidade é devido à obtenção de DTG mais largas utilizando a técnica de membranas. Entretanto, todas as DTG obtidas foram unimodais, não sendo observado para nenhum experimento distribuição bimodal ou presença de gotas micrométricas, o que é geralmente observado quando a técnica de miniemulsificação não é eficiente (LANDFESTER et al., 2007).

Ao comparar a relação D_p/D_g dentre todos os experimentos realizados, nota-se que os menores valores para essa relação foram obtidos nos experimentos realizados no sistema de membranas, indicando uma maior formação de partículas poliméricas por nucleação homogênea.

5. CONCLUSÃO

Este trabalho avaliou diferentes técnicas de emulsificação para a produção de miniemulsões com base na aplicação de energia ao sistema, como ultrassonificação, forte agitação mecânica e emulsificação por membranas, em que se buscou através desse último uma alternativa aos métodos de alta energia que são largamente mais utilizados.

Com relação aos diâmetros de gotas obtidos através das três técnicas estudadas, pôde-se observar que as dispersões realizadas utilizando as técnicas de alta energia, mais difundidas, apresentaram valores que reproduziram resultados encontrados na literatura. Os diâmetros das dispersões produzidas pela técnica de emulsificação por membranas, em contrapartida, apresentaram diâmetros de gotas médios superiores, quando comparados com os outros métodos, mas mesmo assim não invalidando esse tipo de abordagem.

De modo a avaliar melhor a utilização dessa técnica, foram produzidas diversas dispersões variando-se as condições de emulsificação nos diferentes casos, como tempo de ultrassonificação, número de rotações por minuto empregadas ao dispersor mecânico e também um parâmetro relacionado com a operação do sistema de membranas, a pressão de injeção de monômero ao sistema. Pôde-se notar que a variação no tempo de emulsificação e quantidade de rotações trouxeram alterações aos diâmetros médios obtidos. Enquanto que para o sistema de membrana observou-se que para determinadas pressões nas configurações utilizadas houveram condições mais propícias em cada caso, por exemplo para a bomba de engrenagem a pressão de injeção que melhor se adequou ao processo foi de 2,5 bar. Para a bomba de diafragma, a melhor pressão avaliada foi de 2 bar. Vale salientar que o sistema de membranas se mostrou bastante sensível a pequenas alterações e pequenos erros na operação do sistema.

As dispersões produzidas no sistema de membrana apresentaram distribuições de tamanhos de gota mais largas quando comparados aos outros métodos estudados, indicando que essas gotas podem ter sofrido coalescência ou terem sido quebradas em gotas muito menores durante a circulação e recirculação da miniemulsão pelo sistema.

As dispersões produzidas no sistema de membrana apresentaram boa estabilidade, não apresentando, na maioria dos casos, desestabilização antes das reações de polimerização. Quando comparadas às dispersões realizadas pelas outras técnicas aplicadas, houve maior variação dos tamanhos médios de gota ao longo de uma semana de avaliação.

Os resultados obtidos após as reações de polimerização mostraram que, apesar de as dispersões terem se mostradas estáveis e de certa forma dentro do que comumente é esperado, ocorreu outro mecanismo de nucleação além da nucleação das gotas. Os diâmetros finais das partículas poliméricas obtidas foram, no entanto, similares ao obtidos com as outras técnicas avaliadas, mostrando a eficiência do sistema proposto.

5.1 Sugestões

Como sugestões para trabalhos futuros, pode-se mencionar os seguintes pontos.

Avaliar outras condições de pressão e velocidade tangencial, verificando o efeito nas dispersões produzidas;

Considerar a utilização de outros tipo ou quantidades de surfactantes e coestabilizadores, visando uma melhor adequação ao sistema;

REFERÊNCIAS

- AGARWAL, S.; GRABE, N. Use of Reactive and Functional Hydrophobes (Hydrophobins) in the Miniemulsion Polymerization of Styrene and Methyl Methacrylate. *Macromol. Chem. Phys.*, v.212, p.391-400, 2011.
- ANDERSON, C. D.; SUDOL, E. D.; EL-AASSER, M. S. 50 nm Polystyrene Particles via Miniemulsion Polymerization. *Macromolecules*, v.35, p.574-576, 2002.
- ASUA, J. M. Miniemulsion Polymerization. *Prog. Polym. Sci.*, v.27, p.1283-1346, 2002.
- BECHTHOLD, N.; LANDFESTER, K. Kinetics of Miniemulsion Polymerization As Revealed by Calorimetry. *Macromolecules*, v.33, p.4682-4689, 2000.
- BECHTOLD, N.; TIARKS, F.; WILLERT, M.; LANDFESTER, K.; ANTONIETTI, M. Miniemulsion PolymeRization: Applications and New Materials. *Macromol. Symp.*, v.151, p.549-555, 2000.
- BRESOLIN, C. C. *Modelagem Matemática E Validação Experimental De Reações De Polimerização Em Miniemulsão Com Iniciador Organossolúvel*. (Tese) Departamento de Eng. Química e Eng. de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.
- BROUWER, H.; TSAVALAS, J. G.; SCHORK, F. J.; MONTEIRO, M. J. Living Radical Polymerization in Miniemulsion Using Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer. *Macromolecules*, v.33, p.9239-9246, 2000.
- CAPEK, I.; CHERN, C.-S. Radical Polymerization in Direct Mini-Emulsion Systems. *Adv. Polym. Sci.*, v.155, p.105-164, 2001.
- CARDOSO, P. B.; ARAUJO, P. H. H.; SAYER, C. Encapsulation of Jojoba and Andiroba Oils by Miniemulsion Polymerization. Effect on Molar Mass Distribution. *Macromol. Symp.*, v.324, p.114-123, 2013.

CHARCOSSET, C., A review of membrane processes and renewable energies for desalination, *Desalination*, v.245, Issues 1–3, p.214-231, 2009

CHARCOSSET, C.; LIMAYEM, I.; FESSI, H. The membrane emulsification process—A review. *Journal Chem Tech Biotech*, v79, p.209–218, 2004.

CHARCOSSET, C. A. LAOUINI, H. FESSI, Preparation of nano-emulsions using SPG Membrane Emulsification -Application to Vitamin E Encapsulation, *Procedia Engineering*, v.44, p.740-742, 2012.

CHERN, C. -S. AND LIOU, Y. C. Styrene miniemulsion polymerization initiated by 2,2'-azobisisobutyronitrile. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, v. 37, p. 2537–2550, 1999.

COLMÁN, M. M. E. *Monitoramento da Polimerização de Acrilamida em Miniemulsão Inversa por Espectroscopia RAMAN e NIR.* (Tese) Departamento de Eng. Química e Eng. de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

CUNNINGHAM, M. F. Living/controlled radical polymerizations in dispersed phase systems. *Prog. Polym. Sci.* v. 27, p. 1039-1067, 2002.

DASTOOR, P.; XIAOJING ZHOU, X.; BELCHER, W.. Solar Paint: From Synthesis to Printing. *Polymers*. v.6, p.2832-2844, 2014.

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

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

HANCOCKS, R.D.; SPYROPOULOS F.; NORTON, I.T. Comparisons between membranes for use in cross flow membrane emulsification. *Journal of Food Engineering*, v.116, p.382–389, 2013.

HECHT, L. L.; WAGNER, C.; LANDFESTER, K; SCHUCHMANN H. P. Surfactant Concentration Regime in Miniemulsion Polymerization for

the Formation of MMA Nanodroplets by High-Pressure Homogenization. *Langmuir* v.27, p.2279-2285, 2011.

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

LANDFESTER, K. The Generation of Nanoparticles in miniemulsions. *Adv. Mater.*, v.13, p.765-768, 2001.

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

LANDFESTER K.; MUSYANOVYCH A.; ROSSMANITH R.; TONTSCH, C. Effect of Hydrophilic Comonomer and Surfactant Type on the Colloidal Stability and Size Distribution of Carboxyl- and Amino-Functionalized Polystyrene Particles Prepared by Miniemulsion Polymerization. *Langmuir*, v.23, p.5367-5376, 2007

LANDFESTER, K. Miniemulsion Polymerization and the Structure of Polymer and Hybrid Nanoparticles. *Angew. Chem. Int. Ed.*, v.48, p.4488-4507, 2009.

LUO, Y.; XU H.; ZHU, B. The influence of monomer types on the colloidal stability in the miniemulsion copolymerization involving alkoxy silane monomer. *Polymer* v.47 p.4959–4966, 2006

MA G.; SONE H.; OMI S., Preparation of Uniform-Sized Polystyrene-Polyacrylamide Composite Microspheres from a W/O/W Emulsion by Membrane Emulsification Technique and Subsequent Suspension Polymerization. *Macromolecules*, v.37, p.2954-2964, 2004.

MA, G.; ZHOU, Q.; WANG, L.; SU, Z., Preparation of uniform-sized agarose beads by microporous membrane emulsification technique, *Journal of Colloid and Interface Science*, v.311, p.118-127, 2007.

MARINO H. *Phase Inversion Temperature Emulsification: From Batch to Continuous Process* (Tese). Department of Chemical Engineering, University of Bath, Bath, Somerset, Inglaterra, 2010.

MCKENNA, T.; OUZINEB, K.; LORD, C.; LESAUZE, N.; GRAILLAT, C.; TANGUY, P. A., Homogenisation devices for the production of miniemulsions, *Chemical Engineering Science*, v.61, p.2994-3000, 2006.

MCKENNA, T.; EL-JABY, U.; CUNNINGHAM, M. Comparison of Emulsification Devices for the Production of Miniemulsions. *Ind. Eng. Chem. Res.* v.48, p.10147–10151, 2009.

NAKASHIMA, T.; SHIMIZU M.; KUKIZAKI, M. Membrane emulsification by microporous glass. *Key Eng Mater* 61/ 62:513–516, 1991.

OMI, S.; MA, G.H.; NAGAI, M. Membrane emulsification – a versatile tool for the synthesis of polymeric microspheres. *Macromol. Symp.* v.151, p.319–330, 2000.

RADZIUK, D.; MÖHWALDA H. Ultrasonically treated liquid interfaces for progress in cleaning and separation processes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015.

ROMIO, A. P. *Encapsulação de nanopartículas de níquel obtidas a partir da técnica de polimerização em miniemulsão direta e inversa.* (Tese), Departamento de Eng. Química e Eng. de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

SAYER, C.; ARAÚJO, P. H. H. Synthesis of Polymer Particles with Core-Shell Morphologies. In: MITTAL, V. *Advanced Polymer Nanoparticles: Synthesis and Surface Modifications.* Londres: Taylor & Francis Group, CRC Press, 2010. p.29-59.

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

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

STEINMACHER, F. R. *Encapsulação Simultânea De Compostos Hidrofílicos E Hidrofóbicos Em Micropartículas*

Multicompartimentadas De Plla E Amido Reticulado. (Tese), Departamento de Eng. Química e Eng. de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.

TRÄGÅRDH, G.; JOSCELYNE, S. M. Membrane Emulsification – A literature Review. *Journal of Membrane Science*, v. 169, p.107-117, 2000.

UNZUETA, E.; FORCADA, J., Modeling the Effect of Mixed Emulsifier Systems in Emulsion Copolymerization, *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 66, p. 445-458, 1997.

VAN ZYL, A. J. P.; WET-ROOS, D. D.; SANDERSON, R. D.; KLUMPERMAN, B. The role of surfactant in controlling particle size and stability in the miniemulsion polymerization of polymeric nanocapsules. *Eur. Polym. J.*, v.40, p.2717-2725, 2004.

VLADISAVLJEVIC, G. T.; WILLIAMS, R. A. Recent developments in manufacturing emulsions and particulate products using membranes. *Advances In Colloid And Interface Science*, V.113, p.1-20, 2005.

WALSTRA, P., Principles of Emulsion Formation. *Chemical Engineering Science*. v.48(2), p. 333-349, 1993

WU, J; JING, W.; JIN, W.; XING, W.; XU, N. Monodispersed W/O emulsion prepared by hydrophilic ceramic membrane emulsification. *Desalination*. v.191, p.219–222. 2006.

ZHAN, X.; ZHANG, Q.; CHEN, F. Miniemulsion Polymerization of a Fluorinated Acrylate Copolymer: Kinetic Studies and Nanolatex Morphology Characterization. *Applied Polymer Science*. v.104, p.641-647, 2007.