

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

Fernando Bellincanta Begnini

**MODELAGEM MATEMÁTICA DE REAÇÕES DE
POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO E SIMULAÇÃO DE
REAÇÕES SOB IRRADIAÇÃO MICRO-ONDAS**

Florianópolis
2017

Fernando Bellincanta Begnini

**MODELAGEM MATEMÁTICA DE REAÇÕES DE
POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO E SIMULAÇÃO DE
REAÇÕES SOB IRRADIAÇÃO MICRO-ONDAS**

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Claudia Sayer
Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Cristiane da Costa Bresolin
Coorientador: Prof. Dr. Pedro Henrique Hermes de Araújo

Florianópolis
2017

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

Begnini, Fernando Bellincanta

Modelagem matemática de reações de polimerização em miniemulsão e simulação de reações sob irradiação micro-ondas / Fernando Bellincanta Begnini ; orientadora, Claudia Sayer, coorientadora, Cristiane da Costa Bresolin, coorientador, Pedro Henrique Hermes de Araújo, 2017.

171 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2017.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Modelagem matemática. 3. Polimerização em miniemulsão. 4. Reator micro ondas. 5. Massa molar média. I. Sayer, Claudia. II. Bresolin, Cristiane da Costa. III. Araújo, Pedro Henrique Hermes de IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. V. Título.

Fernando Bellincanta Begnini

**MODELAGEM MATEMÁTICA DE REAÇÕES DE
POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO E SIMULAÇÃO DE
REAÇÕES SOB IRRADIAÇÃO MICRO-ONDAS**

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, aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 17 de novembro de 2017.

Prof^ª. Dr^ª. Claudia Sayer (UFSC)
Orientadora

Prof^ª. Dr^ª. Cristiane da Costa
Bresolin (UFSC) – Coorientadora

Prof. Dr. Pedro H. H. Araújo
(UFSC) – Coorientador

Prof^ª. Dr^ª. Cíntia Soares (UFSC)
Coordenadora do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Bruno Augusto Mattar
Carciofi (UFSC)

Prof. Dr. Alexandre Ferreira
Santos (UFPR)

Este trabalho é dedicado a meus pais, a
minha irmã e a meus amigos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha família, em especial a meus pais, Clodomir Begnini e Marcia Cristina Bellincanta, e a minha irmã, Maria Fernanda, que me deram e me dão o suporte necessário para toda a minha educação.

Aos professores Claudia Sayer, Cristiane da Costa Bresolin e Pedro Henrique Hermes de Araújo, pela orientação do trabalho. Obrigado pelas aulas e reuniões para compartilhar o conhecimento.

À Universidade Federal de Santa Catarina e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, pela oportunidade de desenvolvimento deste trabalho, e ao Laboratório de Controle de Processos, pela infraestrutura sem a qual tal desenvolvimento não teria sido possível.

Ao André Luís Zanella, por esses anos todos de amizade. À Juliana Petry Lima, pelo incentivo tão necessário. Aos colegas do LCP, por me ajudarem a entender um pouco dessa vasta área da Ciência.

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

Obrigado.

“O mundo mudou mais nos últimos cem anos do que em qualquer século precedente. O motivo não foram novas doutrinas políticas ou econômicas, mas os vastos progressos na tecnologia tornados possíveis pelos avanços na ciência básica.”
(Stephen Hawking, 2001)

RESUMO

A polimerização em miniemulsão destaca-se pelas inúmeras possibilidades de aplicação, especialmente graças ao mecanismo de nucleação das gotas. O aquecimento do sistema por micro-ondas (MO) traz vantagens como o aumento da taxa de reação, mas suas causas não são muito claras. Como forma de tentar esclarecer esse processo, neste trabalho desenvolveu-se um modelo matemático para descrever a cinética e a massa molar média da polimerização em miniemulsão com iniciador organossolúvel, prevendo a formação de nanocápsulas. Validou-se o modelo com resultados experimentais a 70 °C de reações de metacrilato de metila (MMA) com iniciador 2,2'-azobis-isobutironitrila (AIBN) sob aquecimento convencional (CH). A massa molar média foi calculada a partir de um balanço desenvolvido segundo a Técnica dos Momentos, feito sobre os radicais e as cadeias inativas na fase orgânica. Posteriormente, realizaram-se simulações na tentativa de prever o comportamento de reações com aquecimento por micro-ondas, em que se variou exclusivamente o coeficiente cinético de decomposição do iniciador (k_d), estimado para ambos os modos de aquecimento. Sua estimativa foi feita a 60, 70 e 80 °C com dados da reação de decomposição do iniciador em n-butanol e forneceu um valor até 48 vezes maior para o aquecimento dielétrico. As simulações das reações de polimerização resultaram em um aumento da taxa da reação com MO, assim como a diminuição da massa molar média do polímero, os mesmos efeitos do aumento da fração de iniciador na formulação inicial, também previstos pelo modelo. No entanto, as massas molares médias simuladas ficaram uma ordem de grandeza menores que as experimentais no caso do aquecimento por micro-ondas, mostrando que seus efeitos não modificam somente k_d . Adicionalmente, foi avaliado se o comportamento observado nas reações com MO pode ser atribuído à influência das ondas em outros coeficientes cinéticos.

Palavras-chave: Modelagem matemática. Polimerização em miniemulsão. Reator micro-ondas. Massa molar média. Iniciador organossolúvel.

ABSTRACT

Miniemulsion polymerization stands out for its many possible applications, mainly because of the droplet nucleation mechanism. The microwave heating (MO) of the system has advantages such as the increase of the rate of polymerization. However, its causes are not yet well understood. As an effort to clarify this issue, this work has developed a mathematical model to predict the kinetics and the average molar mass of miniemulsion polymerization using oil-soluble initiator, accounting for the formation of nanocapsules. The model has been validated with experimental results from reactions with methyl methacrylate (MMA) and 2,2'-azobis-isobutyronitrile (AIBN) under conventional heating (CH) at 70 °C. The average molar mass has been calculated from a balance developed using the Method of Moments for both radical and dead chains. Later, simulations have been carried out as an effort to predict the behavior of the microwave-assisted reactions. The theoretical assumption was that the only effect of microwaves on the reaction is the increase in the initiator decomposition rate constant, k_d . The estimation of this parameter, carried out for 60, 70, and 80 °C using data from initiator decomposition reactions in n-butanol, resulted in values for MO greater than those for CH by a factor between 22 and 48. The simulations of the reactions of polymerization predicted an increase of the rate of reaction using MO, as well as a decrease of the average molar mass of the polymer. These are the same effects of the increase of the initiator fraction in the initial formulation, also predicted by the model. Nonetheless, the average molar masses simulated are smaller than the experimental ones for MO by one order of magnitude, showing that its effects are not restricted to modifying exclusively k_d . In addition, it was evaluated whether the behavior of the reactions under MO may be attributed to the influence of the waves on other rate constants.

Keywords: Mathematical modeling. Miniemulsion polymerization. Microwave reactor. Average molar mass. Oil-soluble initiator.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Mecanismos de degradação em miniemulsões.	39
Figura 2.2 – Esquema do processo de polimerização em miniemulsão.	39
Figura 2.3 – Representação esquemática de nanopartículas. a) Composto ativo dissolvido no núcleo oleoso das nanocápsulas; b) composto adsorvido na superfície das nanocápsulas; c) composto retido na matriz polimérica das nanoesferas; d) composto adsorvido ou disperso molecularmente na matriz polimérica das nanoesferas.	42
Figura 2.4 – Representação dos intervalos cinéticos típicos de polimerização em miniemulsão.	46
Figura 2.5 – Efeito do campo elétrico na orientação das moléculas: a) sem o campo; b) com um campo contínuo; c) com um campo alternado.	48
Figura 3.1 – Fluxograma do processo iterativo para o cálculo da partição do monômero entre as fases polimérica e aquosa.	69
Figura 3.2 – Morfologia das partículas de PMMA para a reação CH2.	70
Figura 3.3 – Esquema da segregação de fases no interior da partícula polimérica.	72
Figura 4.1 – Reator MO Synthos 3000 da Anton Paar. a) Visão externa do reator; b) interior da cavidade do reator com o rotor; c) rotor com os frascos.	86
Figura 4.2 – Fluxograma da resolução do modelo matemático.	91
Figura 5.1 – Concentração calculada em função da concentração experimental da decomposição do iniciador: a) CH a 60 °C, b) MO a 60 °C, c) CH a 70 °C, d) MO a 70 °C, e) CH a 80 °C, f) MO a 80 °C.	102
Figura 5.2 – Número médio de radicais por partícula em função da conversão da reação CH3 com $f = 0,4$ e $0,6$	104
Figura 5.3 – Conversão da reação CH3 com $f = 0,4$ e $0,6$	105
Figura 5.4 – Massa molar média numérica (M_n) e ponderal (M_w), experimentais e simuladas, em função da conversão da reação CH3 com $f = 0,4$ e $0,6$	105

Figura 5.5 – Número de partículas com um radical em função da conversão da reação CH3 com $f = 0,4$ e $0,6$	106
Figura 5.6 – Conversão da reação CH3 considerando a formação de nanocápsulas.....	107
Figura 5.7 – Efeito do kp na conversão da reação CH3. Valores dos coeficientes a 70 °C, em $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	108
Figura 5.8 – Efeito do kp na massa molar média do polímero para a reação CH3.....	108
Figura 5.9 – Efeito do kt no número médio de radicais por partícula para a reação CH3. Valores dos coeficientes a 70 °C, em $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	109
Figura 5.10 – Efeito do kt na conversão da reação CH3. Valores dos coeficientes a 70 °C, em $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	110
Figura 5.11 – Efeito do kfM na massa molar média do polímero para a reação CH3. Valores dos coeficientes a 70 °C, em $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. ..	111
Figura 5.12 – Fração de volume livre em função da conversão para diferentes correlações, para a reação CH3.....	112
Figura 5.13 – Conversão da reação CH3 para diferentes correlações para a fração de volume livre.	113
Figura 5.14 – Efeito do diâmetro de partícula na conversão da polimerização para a reação CH3.	114
Figura 5.15 – Efeito do diâmetro de partícula na massa molar média do polímero para a reação CH3.	114
Figura 5.16 – Efeito do diâmetro de partícula no número de partículas com um radical para a reação CH3.....	115
Figura 5.17 – Número médio de radicais por partícula em função da conversão para a reação CH3 com diferentes n_{max}	116
Figura 5.18 – Conversão da reação CH3 com diferentes n_{max}	116
Figura 5.19 – Conversão das reações CH com diferentes formulações. CH2: 0,47% e $D_{pv} = 221 \text{ nm}$; CH3: 0,62% e $D_{pv} = 213 \text{ nm}$; CH4: 0,90% e $D_{pv} = 206 \text{ nm}$; CH5: 1,56% e $D_{pv} = 198 \text{ nm}$	118

- Figura 5.20 – Conversão das reações CH com diferentes formulações e mesmo diâmetro final de partícula, 198 nm. CH2: 0,47%; CH3: 0,62%; CH4: 0,90%; CH5: 1,56%..... 120
- Figura 5.21 – Número de partículas com diferentes números de radicais: 0 (N0), 1 (N1), 2 (N2), 3 (N3), 5 (N5), 10 (N10) e 20 (N20), para diferentes reações CH com o mesmo diâmetro final de partícula, 198 nm. 121
- Figura 5.22 – Número médio de radicais de reações CH com diferentes formulações e mesmo diâmetro final de partícula, 198 nm. 122
- Figura 5.23 – Massa molar média das reações CH com diferentes formulações. CH2: 0,47% e $D_{pv} = 221 \text{ nm}$; CH3: 0,62% e $D_{pv} = 213 \text{ nm}$; CH4: 0,90% e $D_{pv} = 206 \text{ nm}$; CH5: 1,56% e $D_{pv} = 198 \text{ nm}$ 123
- Figura 5.24 – Massa molar média das reações CH com diferentes formulações e mesmo diâmetro final de partícula, 198 nm. CH2: 0,47%; CH3: 0,62%; CH4: 0,90%; CH5: 1,56%..... 124
- Figura 5.25 – Conversão das reações MO com diferentes formulações. MO2: 0,43% e $D_{pv} = 220 \text{ nm}$; MO3: 0,61% e $D_{pv} = 223 \text{ nm}$; MO4: 0,85% e $D_{pv} = 225 \text{ nm}$; MO5: 1,53% e $D_{pv} = 211 \text{ nm}$. 126
- Figura 5.26 – Número de partículas com diferentes números de radicais: 0 (N0), 1 (N1), 2 (N2), 3 (N3), 5 (N5), 10 (N10) e 20 (N20), para diferentes reações MO com o mesmo diâmetro final de partícula, 198 nm. 128
- Figura 5.27 – Massa molar média das reações MO com diferentes formulações. MO2: 0,43% e $D_{pv} = 220 \text{ nm}$; MO3: 0,61% e $D_{pv} = 223 \text{ nm}$; MO4: 0,85% e $D_{pv} = 225 \text{ nm}$; MO5: 1,53% e $D_{pv} = 211 \text{ nm}$ 129
- Figura 5.28 – Comparação da conversão entre reações CH e MO. CH2: 0,47% e $D_{pv} = 221 \text{ nm}$; MO2: 0,43% e $D_{pv} = 220 \text{ nm}$; CH3: 0,62% e $D_{pv} = 213 \text{ nm}$; MO3: 0,61% e $D_{pv} = 223 \text{ nm}$; CH4: 0,90% e $D_{pv} = 206 \text{ nm}$; MO4: 0,85% e $D_{pv} = 225 \text{ nm}$; CH5: 1,56% e $D_{pv} = 198 \text{ nm}$; MO5: 1,53% e $D_{pv} = 211 \text{ nm}$ 131
- Figura 5.29 – Comparação do número médio de radicais por partícula entre CH3 e MO3..... 132

Figura 5.30 – Massa molar média numérica e ponderal em função da fração molar de iniciador em relação ao monômero, para CH e MO.	133
Figura 5.31 – Número de partículas com um radical (N_1) em função da conversão, para CH3 e MO3.	133
Figura 5.32 – Conversão das reações MO com diferentes formulações, considerando a influência das micro-ondas sobre diferentes coeficientes cinéticos. MO2: 0,43% e $Dpv = 220\text{ nm}$; MO3: 0,61% e $Dpv = 223\text{ nm}$; MO4: 0,85% e $Dpv = 225\text{ nm}$; MO5: 1,53% e $Dpv = 211\text{ nm}$	136
Figura 5.33 – Massa molar média das reações MO com diferentes formulações, considerando a influência das micro-ondas sobre diferentes coeficientes cinéticos. MO2: 0,43% e $Dpv = 220\text{ nm}$; MO3: 0,61% e $Dpv = 223\text{ nm}$; MO4: 0,85% e $Dpv = 225\text{ nm}$; MO5: 1,53% e $Dpv = 211\text{ nm}$	137

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Mecanismo cinético considerado no modelo matemático.	61
Tabela 4.1 – Formulação básica das reações de polimerização com aquecimento convencional e por micro-ondas.	87
Tabela 4.2 – Percentual molar de iniciador (xI), diâmetro médio em volume (Dpv) e tempo total (t) das reações de polimerização com aquecimento convencional e por micro-ondas.	89
Tabela 4.3 – Parâmetros utilizados no modelo referentes ao iniciador, ao coestabilizador, ao surfactante e à água. T em Kelvin.	92
Tabela 4.4 – Parâmetros utilizados no modelo referentes ao monômero e ao polímero. T em Kelvin.	93
Tabela 4.5 – Parâmetros utilizados no modelo inicial. T em Kelvin.	94
Tabela 4.6 – Pares (Xa , Xb) avaliados no estudo de formação de nanocápsulas.	97
Tabela 4.7 – Coeficientes de propagação, terminação e transferência de cadeia para monômero avaliados para as reações de polimerização com aquecimento convencional. Unidade: $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. T em Kelvin.	98
Tabela 4.8 – Correlações avaliadas para a fração de volume livre.	99
Tabela 5.1 – Coeficientes de decomposição do iniciador estimados para CH e MO.	101
Tabela 5.2 – kd para aquecimento convencional a 70 °C.	103
Tabela 5.3 – Parâmetros determinados nas etapas anteriores de estimação, ajuste e seleção.	117
Tabela 5.4 – Raiz do erro quadrático médio (RMSE) das reações CH.	119
Tabela 5.5 – Raiz do erro quadrático médio (RMSE) das reações MO.	127
Tabela 5.6 – Massa molar média numérica final para todas as reações ($Mn \cdot 10 - 3/g \cdot mol - 1$).	134
Tabela 5.7 – Massa molar média ponderal final para todas as reações ($Mw \cdot 10 - 3/g \cdot mol - 1$).	134

Tabela 5.8 – Valores para os parâmetros influenciados pelas micro-ondas.	135
Tabela 5.9 – Raiz do erro quadrático médio (RMSE) das reações MO considerando a influência das micro-ondas sobre diferentes coeficientes cinéticos.....	136
Tabela 5.10 – Massas molares médias finais para as reações MO considerando a influência das micro-ondas sobre diferentes coeficientes cinéticos ($M \cdot 10^{-4} / g \cdot mol^{-1}$).....	137

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AIBN	2,2'-azobis-isobutironitrila
ATC	Agente de transferência de cadeia
BC	Bloco Conversão
BM	Bloco Massa Molar
CE	Coestabilizador
CH	Aquecimento convencional (<i>conventional heating</i>)
DLS	Difração dinâmica de luz
DTG	Distribuição de tamanho de gotas
DTP	Distribuição de tamanho de partículas
KPS	Persulfato de potássio
MMA	Metacrilato de metila
MO	(aquecimento por) Micro-ondas
PDI	Índice de polidispersão
PMMA	Poli(metacrilato de metila)
RMSE	Raiz do erro quadrático médio (<i>root mean square error</i>)
TC	Transferência de cadeia
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Fator pré-exponencial da Equação de Arrhenius
ATC	Quantidade de matéria de agente de transferência de cadeia (mol)
$ATC\bullet$	Quantidade de matéria de radical de agente de transferência de cadeia (mol)
CE	Quantidade de matéria de coestabilizador (mol)
$CE\bullet$	Quantidade de matéria de radical de coestabilizador (mol)
D_{Ih}	Difusividade do radical de iniciador na camada de surfactante ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)
D_{Ip}	Difusividade do radical de iniciador na fase polimérica ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)
D_{Iw}	Difusividade do radical de iniciador na fase aquosa ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)
D_{Mh}	Difusividade do radical monomérico na camada de surfactante ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)
D_{Mp}	Difusividade do radical monomérico na fase polimérica ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)
D_{Mw}	Difusividade do radical monomérico na fase aquosa ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)
D_{pf}	Diâmetro final de partícula (nm)
D_{pi}	Diâmetro médio em intensidade (nm)
D_{pv}	Diâmetro médio em volume (nm)
E_a	Energia de ativação ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)
f	Fator de eficiência da taxa de decomposição do iniciador (adimensional)
gp	Fator de diminuição do coeficiente cinético de propagação (adimensional)
gt	Fator de diminuição do coeficiente cinético de terminação (adimensional)
i, j	Comprimento da cadeia (inativa ou radical) (adimensional)
I	Quantidade de matéria de iniciador (mol)
$[I]$	Concentração molar de iniciador ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$)
$I\bullet$	Quantidade de matéria de radical de iniciador (mol)
$[I\bullet]$	Concentração molar de radical de iniciador ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$)
k	Ordem do momento (adimensional)
k_a	Coefficiente cinético de entrada de radicais poliméricos em uma partícula ($\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)
$k_{ai(n)}$	Coefficiente cinético de entrada de radicais de iniciador em uma partícula com n radicais ($\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)

$k_{aM(n)}$	Coeficiente cinético de entrada de radicais monoméricos em uma partícula com n radicais ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
k_d	Coeficiente cinético de decomposição do iniciador (s^{-1})
$k_{d0(n)}$	Coeficiente cinético de formação de um par de radicais de iniciador nas partículas com n radicais, seguido de sua saída imediata (s^{-1})
$k_{d1(n)}$	Coeficiente cinético de formação de radicais de iniciador unitários nas partículas com n radicais (s^{-1})
$k_{d2(n)}$	Coeficiente cinético de formação de um par de radicais de iniciador nas partículas com n radicais (s^{-1})
k_{fATC}	Coeficiente cinético de transferência de cadeia para agente de transferência de cadeia ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
k_{fCE}	Coeficiente cinético de transferência de cadeia para coestabilizador ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
k_{fM}	Coeficiente cinético de transferência de cadeia para monômero ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
k_{fP}	Coeficiente cinético de transferência de cadeia para polímero ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
k_i	Coeficiente cinético de iniciação ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
k_p	Coeficiente cinético de propagação de radicais poliméricos ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
k_{pM}	Coeficiente cinético de propagação de radicais monoméricos ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
$k_{sI(n)}$	Coeficiente cinético de saída de radicais de iniciador de uma partícula com n radicais (s^{-1})
$k_{sM(n)}$	Coeficiente cinético de saída de radicais monoméricos de uma partícula com n radicais (s^{-1})
k_t	Coeficiente cinético de terminação entre dois radicais poliméricos ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
k_{tc}	Coeficiente cinético de terminação por combinação bimolecular ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
k_{td}	Coeficiente cinético de terminação por desproporcionamento ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
k_{tI}	Coeficiente cinético de terminação entre dois radicais de iniciador ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
k_{tI*}	Coeficiente cinético de terminação entre um radical de iniciador e um polimérico ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
k_{tM}	Coeficiente cinético de terminação entre um radical monomérico e um monomérico ou de iniciador ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

k_{tM^*}	Coefficiente cinético de terminação entre um radical monomérico e um polimérico ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
K_{IWP}	Coefficiente de partição do iniciador entre as fases aquosa e polimérica (adimensional)
K_{MWP}	Coefficiente de partição do monômero entre as fases aquosa e polimérica (adimensional)
K_{RIWP}	Coefficiente de partição do radical de iniciador entre as fases aquosa e polimérica (adimensional)
M	Quantidade de matéria de monômero (mol)
$[M]$	Concentração molar de monômero ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$)
$M \bullet$	Quantidade de matéria de radical monomérico (mol)
$[M \bullet]$	Concentração molar de radical monomérico ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$)
MM	Massa molar ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)
M_n	Massa molar média numérica ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)
M_w	Massa molar média ponderal ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)
n	Número de radicais totais (monoméricos, de iniciador e poliméricos) em uma partícula (adimensional)
\tilde{n}	Número médio de radicais por partícula (adimensional)
N_A	Número de Avogadro (mol^{-1})
N_n	Número de partículas com n radicais (adimensional)
N_p	Número total de partículas (adimensional)
$P_i \bullet$	Número de radicais com i unidades monoméricas (adimensional)
$P_i^n \bullet$	Número de radicais com i unidades monoméricas em todas as partículas com n radicais (adimensional)
$P_{I(n)}$	Probabilidade de o radical de iniciador sair de uma partícula com n radicais (antes de se propagar ou terminar) (adimensional)
$P_{tot} \bullet$	Quantidade de matéria de todos os radicais poliméricos (mol)
$[P_{tot} \bullet]$	Concentração molar de todos os radicais poliméricos ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$)
r_p	Raio das partículas poliméricas (cm)
R	Constante universal dos gases ideais ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
R_I	Quantidade de matéria da espécie resultante da recombinação de dois radicais de iniciador (mol)
R_p	Taxa de polimerização ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$)
t	Tempo (s)
T	Temperatura (K, °C)
T_{fCE}	Temperatura de fusão do coestabilizador (K)

T_{gM}	Temperatura de transição vítrea do monômero (K)
T_{gP}	Temperatura de transição vítrea do polímero (K)
v_p	Volume de uma partícula (cm ³)
V	Volume do meio reacional (cm ³)
V_f	Fração de volume livre (adimensional)
X	Conversão de monômero (adimensional)
X_a	Conversão do início da segregação das fases orgânicas (adimensional)
X_b	Conversão do fim da segregação das fases orgânicas (adimensional)

Letras gregas

α	Coefficiente de expansão térmica (K ⁻¹)
δ	Espessura da camada de surfactante na superfície da partícula (nm)
ϵ'	Constante dielétrica (F·m ⁻¹)
ϵ''	Fator de perdas dielétricas (F·m ⁻¹)
λ_k	Momento de ordem k das cadeias inativas (adimensional)
Λ_i	Número de cadeias inativas com i unidades monoméricas (adimensional)
Λ_i^n	Número de cadeias inativas com i unidades monoméricas em todas as partículas com n radicais (adimensional)
μ_k^n	Momento de ordem k dos radicais numa partícula com n radicais (adimensional)
ρ	Massa específica (g·cm ⁻³)
φ	Fração volumétrica (adimensional)

Subscritos

CE	Coestabilizador
$crit$	Crítico
I	Iniciador
M	Monômero
max	Quantidade máxima
p	Fase polimérica
P	Polímero
w	Fase aquosa
W	Água

Sobrescritos

<i>aq</i>	Fase acuosa
<i>c</i>	Casca
<i>n</i>	Núcleo
<i>p</i>	Fase polimérica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	33
1.1	OBJETIVOS	35
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	37
2.1	POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO	37
2.1.1	Nucleação	40
2.1.2	Nanocápsulas	41
2.2	POLIMERIZAÇÃO VIA RADICAIS LIVRES	42
2.2.1	Iniciadores.....	46
2.3	MICRO-ONDAS	47
2.3.1	Efeitos térmicos e não térmicos.....	50
2.3.2	Aplicação da tecnologia micro-ondas	51
2.3.2.1	Decomposição do iniciador.....	51
2.3.2.2	Polimerização em emulsão.....	52
2.3.2.3	Polimerização em miniemulsão	54
2.4	MODELAGEM MATEMÁTICA DE POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO	55
3	MODELO PROPOSTO	59
3.1	CONSIDERAÇÕES INICIAIS.....	59
3.2	MECANISMO CINÉTICO.....	61
3.3	BALANÇOS MATERIAIS	62
3.3.1	Iniciador.....	62
3.3.2	Monômero.....	62
3.3.3	Radicais na fase aquosa	63
3.3.4	Balanco populacional.....	66

3.4	PARTIÇÃO	67
3.5	NANOCÁPSULAS	70
3.6	EFEITOS DIFUSIVOS.....	72
3.6.1	Efeito gel	72
3.6.2	Efeito vítreo	73
3.7	FLUXO DE RADICAIS ENTRE AS FASES	73
3.8	MASSA MOLAR	75
3.8.1	Balanco de radicais poliméricos	75
3.8.2	Balanco de cadeias inativas.....	81
4	MATERIAIS E MÉTODOS	85
4.1	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	85
4.1.1	Decomposição do iniciador.....	85
4.1.2	Polimerização em miniemulsão	87
4.2	SOLUÇÃO NUMÉRICA	89
4.3	PARÂMETROS.....	91
4.4	ESTIMAÇÃO E AJUSTE DE PARÂMETROS	94
4.4.1	Coefficiente de decomposição do iniciador	95
4.4.2	Fator de eficiência do iniciador	96
4.4.3	Nanocápsulas.....	96
4.4.4	Coefficientes cinéticos de propagação, terminação e transferência de cadeia para monômero.....	97
4.4.5	Volume livre	98
4.4.6	Diâmetro de partícula.....	99
4.4.7	Número máximo de radicais em uma partícula	100
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	101
5.1	ESTIMAÇÃO E AJUSTE DE PARÂMETROS	101
5.1.1	Coefficiente de decomposição do iniciador	101
5.1.2	Fator de eficiência do iniciador	103

5.1.3	Nanocápsulas	106
5.1.4	Coefficientes cinéticos de propagação, terminação e transferência de cadeia para monômero	107
5.1.5	Volume livre.....	111
5.1.6	Diâmetro de partícula.....	113
5.1.7	Número máximo de radicais em uma partícula	115
5.2	EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE INICIADOR EM POLIMERIZAÇÕES COM CH E MO	117
5.2.1	Aquecimento convencional.....	118
5.2.2	Aquecimento por micro-ondas.....	125
5.2.3	Comparação entre CH e MO	130
5.2.4	Coefficientes cinéticos	134
6	CONCLUSÃO	139
	REFERÊNCIAS.....	141
	APÊNDICE – Desenvolvimento dos balanços dos momentos	153

1 INTRODUÇÃO

Desenvolvida nos anos 70, a técnica da polimerização em miniemulsão tem sido muito estudada nas últimas décadas, destacando-se pelas inúmeras possibilidades de aplicação. Um dos fatores que a diferencia das outras técnicas de polimerização é o fato de a nucleação predominante ser a das gotas, o que permite, entre outras aplicações, a produção de partículas poliméricas híbridas, incorporação de monômeros hidrofóbicos, polimerização catalítica, aniônica ou em etapas em meio disperso, e alta eficiência na preparação de nanocápsulas (ASUA, 2002; LANDFESTER, 2009).

Um dos mecanismos utilizados com a técnica da miniemulsão é a polimerização via radicais livres, em que comumente se emprega um iniciador ativado termicamente, que reage sucessivamente com moléculas de monômero até a interrupção do crescimento da cadeia, por terminação ou transferência de cadeia. Uma vantagem da polimerização em miniemulsão é a possibilidade de se utilizarem iniciadores tanto hidro- como organossolúveis.

Iniciadores hidrossolúveis proporcionam em geral taxas de reação maiores e são mais eficientes (DUNN, 1997), sendo os mais utilizados na polimerização em miniemulsão. Por outro lado, os iniciadores organossolúveis, como 2,2'-azobis-isobutironitrila (AIBN), possuem vantagens como favorecer a nucleação das gotas, diminuindo a nucleação homogênea; aumentar a mobilidade dos radicais dentro das partículas, uniformizando sua morfologia (RAWLSTON et al., 2008); e ser mais eficiente com o uso de monômeros altamente hidrofóbicos (LANDFESTER, 2003).

Um dos polímeros obtidos pela polimerização em miniemulsão é o poli(metacrilato de metila) (PMMA), a partir do metacrilato de metila (MMA). Ele é um poliéster da família dos acrílicos, termoplástico de fácil reciclagem, atático, amorfo, biocompatível e transparente (PARRA; GONZALEZ; ALBANO, 2005), com alta condução luminosa, resistente a intempéries, luz solar, álcalis, ácidos diluídos e solventes alifáticos. Possui aplicações em adesivos, óculos protetores, lentes, faróis de veículos, aquários, boxes para banheiros, janelas, telas de LCD, fibras ópticas, próteses dentárias, sondas cirúrgicas e sistemas de liberação de fármacos (MARINHO, 2005).

Devido a suas propriedades e numerosas aplicações, há um intenso estudo sobre o PMMA, com trabalhos que envolvem a obtenção de nanocápsulas (ROMIO, 2007; STEINMACHER et al., 2010), polimerização sob irradiação micro-ondas (MISHRA; SEN, 2011;

ALVES, 2015), copolimerização (BROWN et al., 1993; DEUS, 2003), síntese de blendas poliméricas (TON-THAT; SHARD; BRADLEY, 2002; GONÇALVES et al., 2008), obtenção de partículas orgânicas-inorgânicas (YANG; NELSON, 2004; STAUDT et al., 2013); modelagem matemática (COSTA et al., 2013; CAPELETTO, 2015); trabalhos que envolvem técnicas como emulsão (LEE; JANG, 1996; CHOI et al., 2001), miniemulsão (COLMÁN et al., 2011; SANTOS, 2013), suspensão (HUANG; BRITAIN, 2001; ZHU et al., 2008) e solução (WANG; WANG; CHEN, 2005; HUSKIC; ZIGON, 2007), com iniciadores hidro- e organossolúveis.

Nas reações de polimerização em miniemulsão conduzidas pelo mecanismo radicalar, usualmente promove-se o aquecimento do meio reacional por banho termostático para decomposição do iniciador e geração de radicais livres que iniciarão a reação. Um método de aquecimento de reações que vem se desenvolvendo desde a década de 80 é a utilização de micro-ondas (MO), devido a vantagens como aquecimento mais rápido, uniforme e seletivo, e aumento das taxas de reação (MISHRA; VATS; CLARK, 2016).

As micro-ondas agem por mecanismos complexos, o que gera muitas controvérsias na literatura sobre conclusões a respeito de seus efeitos. Embora não se conheçam exatamente suas causas, uma consequência bem conhecida das micro-ondas é o aumento do coeficiente cinético de decomposição do iniciador (CORREA; GONZALEZ; DOUGAR, 1998; PERREUX; LOUPY, 2001; LI et al., 2007; COSTA, 2009; ERGAN; BAYRAMOGLU, 2013), o que aumenta a taxa de reação e diminui o tempo de polimerização. Uma das possíveis causas desse efeito é a existência de pontos quentes, que possuem uma temperatura maior que a medida para a amostra (BERLAN, 1995).

Processos de polimerização heterogênea, como em miniemulsão, apresentam grande complexidade de mecanismos cinéticos, sendo muitas vezes difícil a previsão e compreensão da influência da variação de certos parâmetros sobre o sistema. A modelagem matemática e a simulação deste fenômeno mostram-se ferramentas importantes para sua compreensão, facilitando sua futura otimização.

Desde o trabalho pioneiro de Chamberlain, Napper e Gilbert (1982), que constitui o primeiro modelo de polimerização em miniemulsão, muitos modelos foram desenvolvidos para tentar descrever reações em miniemulsão sob diferentes condições. Entretanto, a maioria desses modelos é aplicada a iniciadores hidrossolúveis, mais comumente utilizados com essa técnica. Além disso, muitos modelos aplicam-se somente a sistemas específicos. Não foram encontrados trabalhos que

tentam avaliar, com um modelo matemático, a influência do aquecimento por micro-ondas sobre a polimerização em miniemulsão.

Assim, este trabalho visa a desenvolver um modelo matemático para descrever reações de polimerização em miniemulsão via radicais livres, utilizando iniciador organossolúvel. Com o modelo desenvolvido, avalia-se a hipótese de a mudança apenas do coeficiente cinético de decomposição do iniciador ser suficiente para representar a influência das micro-ondas sobre a conversão e a massa molar média do polímero. O modelo foi baseado no desenvolvido por Costa et al. (2013). Para validar o modelo ajustado, foram utilizados dados experimentais obtidos por Alves (2015) para a polimerização de MMA com AIBN, para a temperatura de 70 °C, utilizando-se aquecimento convencional (CH) ou por micro-ondas (MO).

1.1 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi desenvolver, propor solução numérica e validar um modelo matemático para descrever a polimerização em miniemulsão via radicais livres, utilizando iniciador organossolúvel, incluindo a cinética da reação, a população de partículas com diferentes números de radicais e a massa molar média.

Os objetivos específicos são:

- i) Desenvolver um modelo matemático para prever a cinética de reações de polimerização em miniemulsão, assim como a massa molar média dos polímeros obtidos, e validá-lo com resultados experimentais de reações a 70 °C. Calcular a massa molar média pelo balanço dos momentos de radicais e de cadeias inativas.
- ii) Estimar o coeficiente cinético de decomposição do iniciador (k_d) a partir de dados experimentais de reações de decomposição do AIBN para aquecimento convencional (CH) e por micro-ondas (MO), nas temperaturas de 60, 70 e 80 °C.
- iii) Avaliar os valores que melhor descrevem as reações de aquecimento convencional para os seguintes parâmetros: coeficientes cinéticos de propagação, terminação e transferência de cadeia para monômero; fator de eficiência do iniciador; parâmetros relacionados à formação de nanocápsulas; parâmetro relacionado ao coestabilizador na correlação da fração de volume livre.
- iv) Avaliar os efeitos que a utilização de micro-ondas no aquecimento do sistema durante a reação de polimerização possui sobre a taxa de reação e a massa molar média do polímero.

- v) Avaliar se os efeitos do aquecimento por micro-ondas de um sistema de polimerização em miniemulsão com iniciador organossolúvel podem ser representados apenas pelo aumento do coeficiente cinético de decomposição do iniciador, ou pelo aumento simultâneo de outros coeficientes cinéticos.

O texto desta dissertação foi estruturado em seis capítulos, sendo o primeiro esta introdução. O capítulo 2 fornece a fundamentação teórica e o estado da arte dos assuntos abordados ao longo do trabalho, que incluem a polimerização em miniemulsão, a cinética de polimerização via radicais livres, o uso da tecnologia micro-ondas nessas reações, e a modelagem matemática desse processo. O capítulo 3 apresenta o modelo matemático proposto, enquanto o capítulo 4 descreve as abordagens para se alcançarem os objetivos do trabalho, incluindo o método de solução numérica do modelo. No capítulo 5 são apresentados os resultados das simulações e sua discussão. O último capítulo apresenta então as conclusões, assim como sugestões para trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta uma revisão da literatura sobre os assuntos desenvolvidos neste trabalho: polimerização em miniemulsão, cinética da polimerização via radicais livres, e a aplicação de micro-ondas em tais reações. Por fim, são apresentados trabalhos já realizados sobre modelagem matemática de polimerização em miniemulsão, e a modelagem de polimerização com aquecimento por micro-ondas.

2.1 POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO

A polimerização em miniemulsão é uma técnica de polimerização heterogênea cujo sistema inicial é formado por gotas de 50 a 500 nm de diâmetro de uma fase orgânica dispersas em uma fase contínua (BECHTHOLD; LANDFESTER, 2000).

Essa técnica possui algumas vantagens em relação à polimerização em emulsão convencional, como a possibilidade de se utilizarem iniciadores organossolúveis e de se obter uma distribuição de tamanhos de partícula homogênea; a maior área específica das gotas em relação à emulsão garante que o surfactante se encontre predominantemente adsorvido na superfície das partículas poliméricas, melhorando as propriedades mecânicas do produto (CAPEK; CHERN, 2001). Além disso, o predomínio da nucleação das gotas confere a essa técnica algumas vantagens em relação a outras polimerizações heterogêneas, como a produção de partículas poliméricas híbridas, incorporação de monômeros hidrofóbicos, produção de látices (dispersão coloidal estável de um polímero em um líquido) com alto teor de sólidos e baixa viscosidade, polimerização catalítica, aniônica ou em etapas em meio disperso, entre outras aplicações (ASUA, 2002). Essa técnica também pode ser utilizada na preparação de nanocápsulas, obtendo-se alta eficiência de encapsulação em uma única etapa (LANDFESTER, 2009).

Dispersões poliméricas, como as resultantes da polimerização em miniemulsão, são usadas numa ampla gama de aplicações, como borrachas, tintas, adesivos, aditivos para papel, tratamento de couro, floculantes, e também em aplicações biomédicas e farmacêuticas (ASUA, 2002).

Um dos desafios da polimerização em miniemulsão consiste em alcançar uma estabilidade suficiente da dispersão inicial para que ela se mantenha durante a polimerização. Para isso, utilizam-se compostos como surfactantes e coestabilizadores.

Surfactantes (ou tensoativos) impedem a coalescência das gotas, que ocorre devido à sua proximidade entre si, às forças de van der Waals e ao movimento browniano, causando a fusão de duas ou mais gotas que colidem. O surfactante atua na superfície das gotas, conferindo-lhes repulsão eletrostática e/ou estérica, dificultando sua aproximação e, conseqüentemente, o choque entre elas (CAPEK; CHERN, 2001). Asua (2002) apresenta uma tabela com exemplos de reações que utilizaram diferentes surfactantes para diversas combinações de monômero e iniciador, como lauril sulfato de sódio (SLS) para a homopolimerização de estireno, usando-se o iniciador hidrossolúvel persulfato de potássio (KPS). Alves (2015) utilizou lecitina de soja na polimerização em miniemulsão de metacrilato de metila (MMA) com o iniciador organossolúvel 2,2'-azobis-isobutironitrila (AIBN); as vantagens desse surfactante incluem biocompatibilidade e baixo custo.

Além da coalescência, outro mecanismo desestabilizador possível é a degradação difusional (degradação de Ostwald, *Ostwald ripening*), que causa a migração de moléculas de monômero das gotas pequenas para as grandes através da água, a fim de diminuir o gradiente de potencial químico, que é maior nas gotas menores (SCHORK et al., 2005). Para impedir esse mecanismo, utilizam-se compostos de baixa massa molar, com baixa solubilidade em água e alta solubilidade na fase monomérica, como álcoois e alcanos, chamados coestabilizadores. Quando o monômero sai das gotas que contêm coestabilizador, gera-se um gradiente da concentração deste entre as gotas pequenas e grandes, já que ele, por ser hidrofóbico, não consegue se transferir para a fase aquosa; isso causa uma pressão osmótica que dificulta a continuidade da degradação difusional (CAPEK; CHERN, 2001). Miller et al. (1994) mostraram que o tamanho das gotas em miniemulsões estabilizadas com álcool cetílico (*n*-hexadecanol) aumentou com o tempo, enquanto as gotas de miniemulsões estabilizadas com hexadecano, composto ainda mais hidrofóbico, permaneceram com o mesmo tamanho. O uso de iniciadores organossolúveis também dificulta a degradação de Ostwald, em relação a iniciadores hidrossolúveis (ALDUNCIN et al., 1994). Alves (2015) utilizou como coestabilizador o Crodamol GTCC, um triglicerídeo de cadeia média derivado dos ácidos octanoico (caprílico) e decanoico (cáprico), ambos de cadeia saturada.

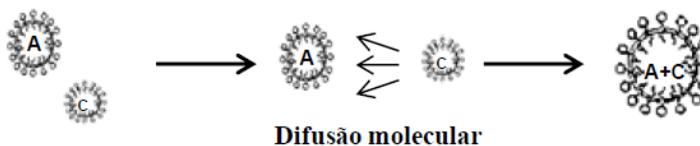
Apesar de possuírem mecanismos diferentes, ambos os processos de degradação possuem a consequência semelhante de aumentar o volume das partículas ao diminuir sua quantidade, como ilustra a Figura 2.1.

Figura 2.1 – Mecanismos de degradação em miniemulsões.

Degradação por coalescência



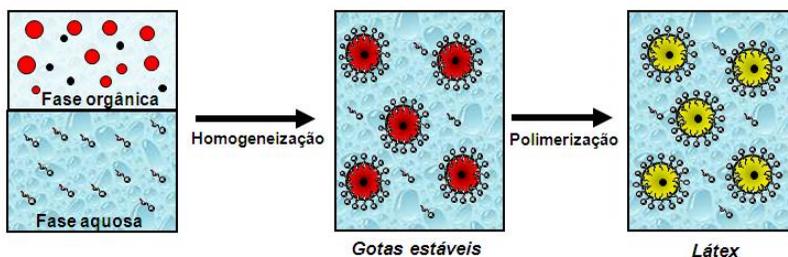
Degradação por difusão de monômero (Ostwald ripening)



Fonte: Miguez (2013).

Para formar uma miniemulsão estável, usam-se equipamentos que aplicam uma alta quantidade de energia, sob a forma de ondas de ultrassom (sonificadores), cavitação (homogeneizadores de alta pressão) e/ou turbulência (sistemas do tipo rotor-estator) à mistura previamente preparada (LANDFESTER, 2003). A Figura 2.2 ilustra o processo de polimerização em miniemulsão.

Figura 2.2 – Esquema do processo de polimerização em miniemulsão.



Fonte: adaptado de Landfester (2009).

Durante a homogeneização, competem processos como rompimento, coalescência e degradação difusional das gotas, cada um com sua taxa; o cisalhamento ocorre então até se alcançar o equilíbrio dessas taxas. Disso resulta um sistema com uma distribuição de tamanho de gotas (DTG), já que elas não possuem todas o mesmo tamanho.

Durante a polimerização, as gotas de monômeros são nucleadas, sendo o número e a distribuição de tamanho das partículas resultantes semelhante ao das gotas (ASUA, 2002), considerando desprezíveis os outros tipos de nucleação e fenômenos como coalescência e degradação difusional. A DTG é uma característica importante em uma miniemulsão, por afetar diretamente sua estabilidade e a nucleação das gotas de monômero, assim como as propriedades finais do polímero (MIGUEZ, 2013).

O diâmetro das gotas resultantes desse processo de dispersão depende da quantidade e identidade do surfactante utilizado, assim como do mecanismo de dispersão e sua intensidade. Tipicamente, esse diâmetro está entre 50 e 500 nm, o que gera uma miniemulsão termodinamicamente instável, mas cineticamente metaestável, podendo durar de algumas horas a meses, tempo em que pode ficar reservada para posterior polimerização (BECHTHOLD; LANDFESTER, 2000). Quanto menor for o diâmetro desejado das gotas, maior deve ser a quantidade de surfactante adicionada ao sistema, para diminuir a tensão interfacial entre a gota e o meio aquoso e aumentar a estabilidade coloidal do sistema (ANDERSON; SUDOL; EL-AASSER, 2002; VAN ZYL et al., 2004).

2.1.1 Nucleação

Partículas poliméricas podem ser formadas, em polimerizações heterogêneas, por entrada de radicais em micelas (nucleação micelar, ou heterogênea), por precipitação na fase aquosa de radicais em crescimento que adquiriram hidrofobicidade suficiente (nucleação homogênea), ou por nucleação direta das gotas, quer pela decomposição de um iniciador organossolúvel no interior das gotas, quer pela entrada de um radical da fase aquosa. Na polimerização em emulsão, com gotas grandes (1 – 10 μm) em relação ao tamanho das micelas com monômeros (10 – 20 nm), a superfície total de gotas não é expressiva, tornando preferível a entrada de radicais nas micelas. No entanto, conforme se diminui o diâmetro das gotas, sua superfície total aumenta, e a nucleação das gotas começa a ser mais frequente (ASUA, 2002).

Além de aumentar a probabilidade de entrada de radicais nas gotas, esse aumento da área interfacial exige uma quantidade maior de surfactante para manter a estabilidade do sistema; o surfactante é então provido pela destruição de micelas na fase aquosa, diminuindo a nucleação micelar (SCHORK et al., 2005). Diminui-se também a nucleação homogênea quando há pouco surfactante livre para estabilizar partículas formadas na fase aquosa, já que a maior parte dessa substância está adsorvida na superfície das gotas nucleadas (BRESOLIN, 2013).

Assim, diferentemente da polimerização em emulsão, em que predominam as nucleações homogênea e micelar, a polimerização em miniemulsão ocorre com a nucleação das gotas, devido a seu reduzido volume na dispersão inicial em relação à emulsão.

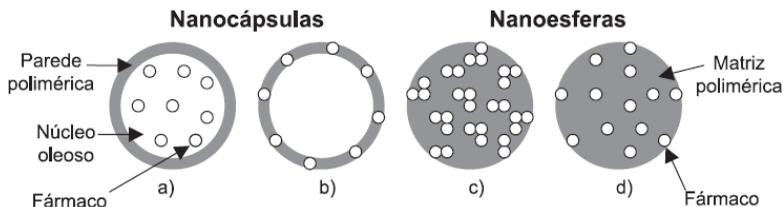
Ugelstad, El-Aasser e Vanderhoff (1973) foram os primeiros a demonstrar que a nucleação das gotas de monômero é significativa quando o sistema inicial é formado por gotas suficientemente pequenas. Essas descobertas deram início ao desenvolvimento da técnica da polimerização em miniemulsão.

Uma vantagem de se ter a nucleação das gotas como mecanismo predominante é que o monômero já se encontra desde o início onde ele reage: nas gotas. Isso dispensa a necessidade de transferência de monômero para a fase aquosa, o que poderia gerar uma limitação difusional e é, inclusive, uma das desvantagens da polimerização em emulsão convencional. Assim, a polimerização em miniemulsão permite a utilização de monômeros mais hidrofóbicos, não usuais na emulsão. Essa característica permite a obtenção de produtos que não podem ser obtidos por outras técnicas. Além disso, quanto menor a solubilidade do monômero em água, menores são os efeitos da degradação difusional e nucleação homogênea (ASUA, 2002).

2.1.2 Nanocápsulas

O sistema resultante da polimerização em miniemulsão possui nanopartículas que podem ter a estrutura de nanocápsulas ou nanoesferas. As nanoesferas são formadas por uma matriz polimérica sólida, em que compostos ativos podem se encontrar adsorvidos na superfície ou dispersos (RAO; GECKELER, 2011). Nanocápsulas, por sua vez, são estruturas compostas de um núcleo oleoso ou aquoso circundado por uma casca polimérica que podem conter substâncias, como fármacos, adsorvidas em sua membrana ou dispersas (LARA, 2008). Sua formação depende da segregação de fases no interior da partícula à medida que ocorre a polimerização, quando o polímero, se não dissolvido pela mistura monômero-coestabilizador, pode migrar para a superfície da partícula, resultando na formação de duas fases distintas: a casca polimérica e o núcleo oleoso (LANDFESTER, 2009). A Figura 2.3 ilustra os dois tipos de nanopartículas.

Figura 2.3 – Representação esquemática de nanopartículas. a) Composto ativo dissolvido no núcleo oleoso das nanocápsulas; b) composto adsorvido na superfície das nanocápsulas; c) composto retido na matriz polimérica das nanoesferas; d) composto adsorvido ou disperso molecularmente na matriz polimérica das nanoesferas.



Fonte: Schaffazick et al. (2003).

As nanocápsulas podem, graças a sua morfologia e grande área superficial, aumentar a solubilidade de um composto ativo nela incorporada, proteger o composto da degradação precoce e melhorar o direcionamento de sua distribuição (SCHAFFAZICK et al., 2003; KUMARI; YADAV; YADAV, 2010), sendo utilizadas, por exemplo, como carreadores para a liberação controlada de fármacos, com aplicações biomédicas e cosméticas. Podem-se encapsular materiais como perfumes, fármacos, cosméticos, corantes e lubrificantes (SAMYN et al., 2012).

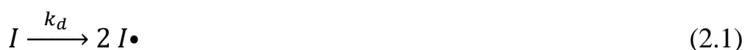
A polimerização em miniemulsão se apresenta como um método eficiente para encapsulação de compostos porque estes, assim como o monômero, encontram-se, desde o início da reação, no *locus* da polimerização (LANDFESTER, 2009).

2.2 POLIMERIZAÇÃO VIA RADICAIS LIVRES

A polimerização via radicais livres, um dos mecanismos bastante utilizados com a técnica da miniemulsão, caracteriza-se por possuir monômeros suscetíveis de sofrer um ataque químico em que uma ligação π se rompe formando um centro ativo na molécula, capaz de reagir com outras moléculas insaturadas, as quais, por sua vez, geram um novo centro ativo, que dá prosseguimento ao processo de polimerização (MARINHO, 2005). Exemplos de monômeros que podem ser polimerizados via radicais livres são acrilatos, metacrilatos, estirênicos e acrilamidas (LANDFESTER, 2009).

Esse mecanismo apresenta três etapas consecutivas e simultâneas: iniciação, propagação e terminação. A maneira mais comum de conduzir

a etapa de iniciação é pela adição de pequenas quantidades de um composto chamado *iniciador* I , que, durante a reação, se decompõe em duas espécies reativas $I\bullet$. Comumente, o método de decomposição do iniciador é térmico, o que geralmente exige aquecimento do sistema para dar início à reação. Essa etapa também inclui a reação do radical de iniciador com o primeiro monômero M que formará a cadeia polimérica, gerando um radical primário $P_1\bullet$ (MARINHO, 2005), conforme mostram as Equações 2.1 e 2.2.



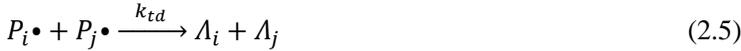
em que k_d é o coeficiente cinético de decomposição do iniciador, e k_i , o coeficiente cinético de iniciação.

A propagação é a segunda etapa, na qual cadeias poliméricas $P_i\bullet$ com i unidades monoméricas (seu grau de polimerização) crescem por sucessivas adições de novas moléculas de monômero, regida pelo coeficiente cinético de propagação k_{p_i} :



Como cada cadeia polimérica pode apresentar um comprimento diferente, existe um coeficiente cinético k_{p_i} para cada uma das reações de propagação representadas pela Equação 2.3. No entanto, constata-se que todas as reações possuem um coeficiente que tende a um valor k_p conforme o comprimento da cadeia aumenta, e isso ocorre já com um baixo grau de polimerização (ODIAN, 2004).

A última etapa é a terminação, que ocorre quando o crescimento da cadeia é interrompido pela reação bimolecular de radicais poliméricos. Essa etapa pode ocorrer por dois mecanismos: por combinação bimolecular (Equação 2.4), o produto é apenas uma molécula inativa de polímero, de comprimento igual à soma dos comprimentos dos dois radicais; por desproporcionamento, ocorre a transferência de um átomo de hidrogênio de um radical a outro, formando naquele uma ligação dupla, e como produto há duas cadeias inativas, cada uma com o comprimento do seu respectivo radical (Equação 2.5) (MARINHO, 2005).



em que k_{tc} é o coeficiente cinético de terminação por combinação bimolecular, e k_{td} , o coeficiente cinético de terminação por desproporcionamento.

A reação de terminação em muitos casos é muito mais rápida que a de propagação, mas sua probabilidade de ocorrer, no início, é muito baixa, porque há poucas cadeias poliméricas em crescimento em relação a monômeros (COUTINHO; OLIVEIRA, 2006). De fato, no caso da polimerização de MMA, Beuermann e Buback (2002) fornecem k_p na ordem de $10^6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, e k_t , de $10^{10} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (ambos a 70°C).

Dependendo do tipo de monômero e de coestabilizador utilizados, podem ocorrer com mais ou menos frequência reações paralelas de transferência de cadeia (TC) para monômero, polímero, coestabilizador (CE), ou agente de transferência de cadeia (ATC), que interrompem a cadeia em crescimento e influenciam a cinética se o novo radical formado apresentar reatividade diferente do radical original. Essas reações são representadas, respectivamente, pelas Equações de 2.6 a 2.9 (LOVELL, 1997).



em que k_{fM} , k_{fP} , k_{fCE} e k_{fATC} são os coeficientes cinéticos de transferência de cadeia para monômero, polímero, CE e ATC, respectivamente.

Para um sistema formado por partículas uniformes, a taxa de polimerização R_p , dada pela Equação 2.10, é proporcional à concentração de monômeros nas partículas poliméricas ($[M]^p$) e ao número total de radicais, que pode ser calculado pelo produto entre o número médio de radicais por partícula (\bar{n}) e o número total de partículas (N_p) (ODIAN, 2004).

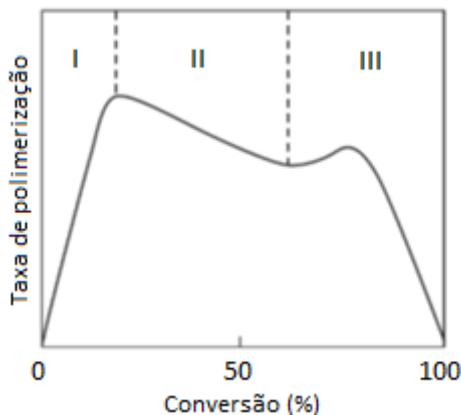
$$R_p = k_p \cdot [M]^p \cdot \frac{\tilde{n} \cdot N_p}{N_A} \quad (2.10)$$

Observando-se essa taxa de polimerização em função da conversão, Harkins (1945) propôs a divisão do processo de polimerização em macroemulsão em três intervalos; posteriormente, essa teoria foi estendida para a miniemulsão, também com três etapas, como ilustrado pela Figura 2.4.

O intervalo I corresponde à nucleação das gotas, o que aumenta o número de partículas do sistema e, conseqüentemente, a velocidade da reação. Após a nucleação, a velocidade da reação diminui, conforme o monômero presente nas partículas é consumido, o que caracteriza o intervalo II; nota-se que, diferentemente da polimerização em emulsão, não há, na miniemulsão, um período de velocidade de reação constante, porque não há um reservatório de monômero para repor o que foi consumido nas partículas.

O aumento da concentração de polímero no *locus* da polimerização (partículas) observado durante o intervalo II aumenta a viscosidade das partículas, causando o *efeito gel*: o movimento dos radicais poliméricos é dificultado, o que diminui sua terminação e aumenta, portanto, o número médio de radicais por partícula e a massa molar (CAPEK; CHERN, 2001; SCHORK et al., 2005). Isso caracteriza o intervalo III, em que se observa um leve aumento na taxa da reação. Esse consumo mais acelerado de monômero continua a aumentar a viscosidade do sistema, o que intensifica o efeito gel.

Figura 2.4 – Representação dos intervalos cinéticos típicos de polimerização em miniemulsão.



Fonte: adaptado de Antonietti e Landfester (2002).

Conforme se produz polímero, a temperatura de transição vítrea da mistura na partícula aumenta e pode alcançar a temperatura da reação, ocasionando o *efeito vítreo*, que diminui ainda mais a mobilidade das moléculas, inclusive a dos monômeros, diminuindo drasticamente a taxa de propagação (LOVELL, 1997).

2.2.1 Iniciadores

Uma vantagem da polimerização em miniemulsão é a possibilidade de utilização de iniciadores tanto hidro- quanto organossolúveis. No primeiro caso, o iniciador se dissolve na fase aquosa e os radicais ali formados entram nas gotas, devido a sua grande superfície total. No caso dos organossolúveis, o iniciador se dissolve na fase orgânica e a reação se inicia principalmente dentro das gotas (LANDFESTER, 2003).

Iniciadores organossolúveis são interessantes porque favorecem a nucleação das gotas e dispensam a necessidade de o monômero se transferir para a fase aquosa, sendo essa característica particularmente interessante em dois casos: para monômeros altamente hidrofóbicos, já que sua concentração na fase aquosa pode não ser suficiente para a formação de radicais oligoméricos para nuclear as gotas; e, ao contrário, para monômeros com alta solubilidade em água, como o metacrilato de metila (MMA), o que tenderia a favorecer a nucleação homogênea (LANDFESTER, 2003). Iniciadores organossolúveis também são

desejáveis quando não se quer a presença de polímeros com unidades terminais iônicas (DUNN, 1997).

Apesar dessas vantagens, Dunn (1997) afirma que os iniciadores organossolúveis, como AIBN, são menos eficientes que os hidrossolúveis, como KPS, porque os dois radicais formados pela decomposição de uma molécula de iniciador têm uma alta probabilidade de se recombinarem se produzidos no pequeno volume de uma gota ou partícula. Assim, para os dois radicais de iniciador recém-formados não terminarem entre si e conseguirem iniciar uma cadeia polimérica, eles precisam ser isolados, e há duas teorias conforme as quais isso pode ocorrer: ou o iniciador se decompõe na gota e um dos radicais sai imediatamente, deixando o outro isolado (ASUA et al., 1989); ou o iniciador se decompõe na fase aquosa, e os radicais entram em gotas diferentes, suprimindo a terminação bimolecular (NOMURA; FUJITA, 1989); dessa maneira, somente a fração do iniciador presente na fase aquosa seria significativa para a iniciação. Considerando-se essa compartimentalização dos radicais, em que o número médio de radicais por partícula é igual a ou menor que um, a quantidade total de radicais é alta, o que resulta em maiores velocidades de reação. Além disso, radicais isolados possuem um tempo de vida maior, o que leva a maiores massas molares (ASUA, 2003; SCHORK et al., 2005).

2.3 MICRO-ONDAS

Um método bastante comum de decomposição do iniciador é o térmico, que exige o aquecimento do sistema até a temperatura do processo, para que então as moléculas de iniciador gerem seus radicais. Geralmente, usa-se uma fonte externa de calor, como banho de água ou óleo, ou manta de aquecimento, para elevar a temperatura do sistema por condução e convecção, o que pode ser chamado de aquecimento convencional (CH). No entanto, desde o trabalho pioneiro de Gedye et al. (1986), vem se utilizando na química orgânica o aquecimento por micro-ondas (MO) como uma fonte de energia não convencional.

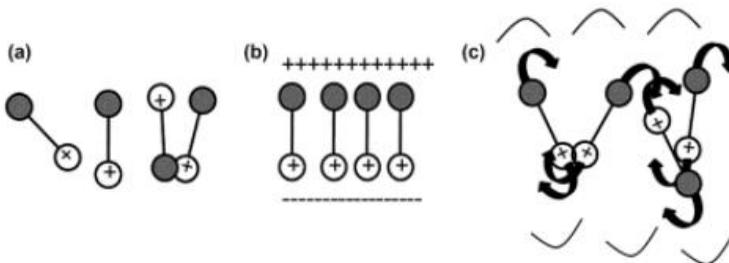
Apesar de as micro-ondas serem ondas eletromagnéticas cuja frequência pode variar de 0,3 a 300 GHz, usualmente, para aplicações domésticas e em laboratório, utiliza-se uma frequência fixa de 2,45 GHz, que não interfere nas ondas aplicadas em telecomunicações (KAPPE, 2004).

No aquecimento convencional, o calor é transmitido da superfície do sistema para seu interior por condução e convecção; já com as micro-ondas o aquecimento é volumétrico, já que as ondas conseguem atingir

todos os pontos do material, cujas propriedades dielétricas são importantes para determinar a intensidade da conversão da energia eletromagnética em energia térmica, pelos mecanismos de perda dielétrica e condução iônica. Materiais absorvem micro-ondas com intensidades diferentes dependendo de sua composição, de seu estado físico, da frequência da onda e da temperatura do sistema, já que todas essas variáveis mudam as propriedades dielétricas do material (KAPPE, 2004).

Mesmo moléculas eletricamente neutras podem ter uma distribuição de cargas assimétrica, sendo dipolos elétricos por natureza. Em um sistema livre de campos elétricos, um conjunto de moléculas está aleatoriamente distribuído, não havendo uma orientação preferencial dos dipolos. Quando uma onda eletromagnética atinge o material, no entanto, ela organiza as moléculas, alinhando-as no sentido do campo; assim, o campo elétrico induz uma polarização das cargas, como mostra a Figura 2.5. Quando o campo se anula, as moléculas perdem esse alinhamento, o que é conhecido como relaxação dielétrica. Esse movimento dissipa a energia do campo em energia térmica, que aquece o material, e o aquecimento é mais intenso quanto mais frequente for a oscilação da direção do campo elétrico alternado; nas aplicações usuais, isso ocorre com uma ordem de grandeza de 10^9 vezes por segundo (PERREUX; LOUPY, 2001).

Figura 2.5 – Efeito do campo elétrico na orientação das moléculas: a) sem o campo; b) com um campo contínuo; c) com um campo alternado.



Fonte: Mishra, Vats e Clark (2016).

A propriedade permissividade elétrica determina como um material afeta e é afetado pelo campo elétrico. Sendo uma grandeza complexa, ela possui duas partes: a *constante dielétrica* (ϵ'), que mede a habilidade de um material de polarizar e armazenar energia elétrica; já o *fator de perdas dielétricas* (ϵ'') mede a capacidade de um material para

dissipar essa energia armazenada. A razão entre o fator de perdas dielétricas e a constante dielétrica é definida como *fator de dissipação*, que quantifica a fração da energia absorvida que pode ser transformada em energia térmica (ESTEL et al., 2003).

Mantendo-se a frequência da radiação constante, para a maioria dos líquidos polares, o aumento da temperatura causa uma diminuição das propriedades dielétricas e, portanto, uma eficiência de aquecimento dielétrico menor (STUERGA; DELMOTTE, 2002).

O aquecimento por micro-ondas também pode ocorrer pelo fenômeno de condução iônica, expressivo em materiais de alta condutividade elétrica; esse mecanismo gera calor por perdas por fricção que ocorrem pelo movimento de íons (cargas livres) (STUERGA; DELMOTTE, 2002).

Todas essas características das micro-ondas proporcionam-lhes algumas vantagens em relação ao aquecimento convencional, que incluem (CLARK; FOLZ; WEST, 2000; SANSEVERINO, 2002; DE LA HOZ; DÍAZ-ORTIZ; MORENO, 2005; MISHRA; VATS; CLARK, 2016):

- Aquecimento rápido e uniforme: como as ondas conseguem atingir até o centro do material, há potencialmente mais uniformidade no aquecimento, ocorrendo inclusive transferência de calor invertida (do centro para o exterior).

- Aumento das taxas de reação: o que, assim como o aquecimento rápido, diminui o tempo de reação.

- Não há contato direto entre a fonte de energia e o material.

- Seletividade: alguns materiais são transparentes em relação às micro-ondas, o que significa que não sofrem perdas dielétricas. Assim, pode-se usar um solvente transparente às micro-ondas e catalisadores que se aquecem por perdas dielétricas. Da mesma forma, podem-se escolher recipientes que não se aquecem sob MO.

- Melhor controle da energia aplicada.

- Possibilidade de maiores rendimentos.

- Mais barato: o menor tempo do processo e a maior eficiência do aquecimento contribuem para diminuir os gastos energéticos, assim como o preço final do produto.

- Aquecimento ambientalmente amigável: por não utilizar fluidos para aquecimento e, em algumas aplicações, utilizar pouca ou nenhuma quantidade de solvente.

2.3.1 Efeitos térmicos e não térmicos

Os efeitos da irradiação micro-ondas em reações químicas, embora observáveis e potencialmente vantajosos na aplicação em reações de polimerização, não estão totalmente esclarecidos; discute-se qual é a origem desses “efeitos micro-ondas”, podendo-se dividi-los em térmicos e não térmicos.

Apesar de as ondas eletromagnéticas conseguirem atingir todo o material, isso não ocorre de maneira uniforme, devido à heterogeneidade do campo micro-ondas e também do material, que pode possuir valores distintos das propriedades dielétricas em diferentes pontos. Disso decorre que podem surgir pontos com uma temperatura maior que a medida para a amostra, denominados “pontos quentes” (BERLAN, 1995). Este é um efeito térmico das micro-ondas, que pode inclusive gerar produtos por reações que não são observadas sob aquecimento convencional a uma mesma temperatura do meio. Outros efeitos térmicos incluem a transferência de calor invertida e a absorção seletiva de energia por compostos polares, que podem aquecer um líquido acima de seu ponto de ebulição normal, o que é difícil de reproduzir com aquecimento convencional (DE LA HOZ; DÍAZ-ORTIZ; MORENO, 2005).

Evidências da existência de pontos quentes foram observadas por diversos estudos (BERLAN et al., 1991; GALEMA, 1997; ZHANG; HAYWARD; MINGOS, 1999; DE LA HOZ; DÍAZ-ORTIZ; MORENO, 2005; COSTA, 2009). Por exemplo, Zhang, Hayward e Mingos (1999) estudaram a decomposição de ácido sulfídrico (H_2S) catalisada por sulfetos metálicos em suporte de γ -alumina sob MO. Os autores estimaram que a temperatura dos pontos quentes excedeu de 100 a 200 °C a temperatura do meio e possuíam até 1000 μm . Essa maior temperatura foi determinada baseando-se em algumas transformações observadas que só ocorrem a temperaturas maiores que a do meio, como a transição de γ -para α -alumina e a fusão do catalisador dissulfeto de molibdênio.

No entanto, alguns resultados obtidos sob MO não podem ser explicados somente pelos efeitos térmicos, como mudanças na reatividade e na seletividade de reações. Isso levou muitos autores a discutirem a existência de efeitos não térmicos, que surgem das interações entre o campo e o material, e não podem ser analisados separadamente dos efeitos térmicos (CADDICK, 1995; DE LA HOZ; DÍAZ-ORTIZ; MORENO, 2005). Por exemplo, Perreux e Loupy (2001) propuseram que os parâmetros termodinâmicos da Equação de Arrhenius (Equação 2.11) variam sob a ação de um campo eletromagnético.

$$k_d = A. \exp\left(-\frac{E_a}{R.T}\right) \quad (2.11)$$

sendo T a temperatura, R a constante universal dos gases ideais, A o fator pré-exponencial, e E_a a energia de ativação.

O fator pré-exponencial representa a probabilidade de impactos moleculares e pode ser aumentado pela ação das micro-ondas, pelo fato de a orientação das moléculas favorecer a eficiência das colisões. Além disso, em uma reação induzida por micro-ondas, a variação de entropia é maior do que com aquecimento convencional, devido à polarização, o que contribui para a diminuição da energia de ativação da reação (PERREUX; LOUPY, 2001).

2.3.2 Aplicação da tecnologia micro-ondas

As inúmeras vantagens das micro-ondas incentivam seu uso em reações de polimerização. No entanto, como a água interage fortemente com as micro-ondas, o uso desse método de aquecimento em polimerização em solução e em massa é limitado para vários monômeros orgânicos, como acrilatos e estireno. Assim, a polimerização heterogênea se mostra promissora para a aplicação das micro-ondas (HOLTZE; ANTONIETTI; TAUER, 2006). Para a emulsão, vários estudos (ZHANG; GAO; WU, 1997; HOLTZE; ANTONIETTI; TAUER, 2006; JUNG et al., 2007; LI et al., 2007; SANTOS, 2013; ALVES, 2015) apontam um aumento nas taxas de reação e maiores conversões. Para a miniemulsão, em especial, os estudos ainda são poucos.

2.3.2.1 Decomposição do iniciador

A seguir são discutidos resultados encontrados na literatura para a decomposição do iniciador organossolúvel 2,2'-azobis-isobutironitrila (AIBN) sob MO.

Kwak, Mathers e Matyjaszewski (2012) estudaram a decomposição de AIBN em DMSO e não encontraram diferenças significativas na comparação entre CH e MO, a 70 °C e com potência máxima de 300 W.

Ergan e Bayramoglu (2013) analisaram a decomposição de AIBN em n-butanol sob MO, com potência (150 – 250 W.dm⁻³ de volume reacional) e temperatura (75 – 100 °C) constantes; para tal, foi necessária a recirculação do volume reacional por um sistema de troca de calor. Os

autores constataram que as micro-ondas aumentaram entre 2 e 13 vezes o valor do fator pré-exponencial de Arrhenius, em relação a CH; por outro lado, observaram apenas um aumento sutil na energia de ativação; e ambas as propriedades aumentaram com o aumento da potência aplicada, até o limite de 200 W.dm⁻³. Os autores avaliaram diferentes modelos e concluíram que a temperatura, a potência aplicada e as propriedades dielétricas do iniciador e do solvente influenciam o coeficiente de decomposição do iniciador.

Alves (2015) utilizou AIBN dissolvido em n-butanol para avaliar sua decomposição tanto em CH quanto em MO. A autora manteve temperaturas constantes (60 – 80 °C), mas com potência das ondas variada (com o valor máximo de 1200 W). A autora encontrou um coeficiente de decomposição de 20 a 46 vezes maior para MO em relação a CH, e que todas as reações apresentaram um comportamento condizente com uma reação de primeira ordem. Esse aumento do valor do coeficiente foi atribuído a pontos quentes, formados por causa das propriedades dielétricas do solvente utilizado (n-butanol) e da alta potência aplicada no início do experimento.

Costa et al. (2015) estimaram os parâmetros cinéticos da decomposição térmica de persulfato de potássio (KPS) e 2,2'-azobis(2-metilpropionamida) (V-50) sob aquecimento convencional e por micro-ondas. Ambos os parâmetros de Arrhenius foram estimados e foram, comparando-se MO com CH, maiores para o V-50, e menores para o KPS; em ambos os casos, no entanto, o coeficiente cinético resultante foi maior sob aquecimento dielétrico. Assumindo-se que não há mudança na cinética em MO, calculou-se a temperatura e o volume dos pontos quentes exigidos para explicar esse aumento. Para o KPS, considerando-se que se 1% do volume total for de pontos quentes, a diferença de temperatura deles em relação à temperatura medida para o sistema que explica os resultados é 30 °C; essa temperatura aumenta a média do sistema em apenas 0,3 °C, diferença dificilmente detectada pelos equipamentos. Para o V-50, essa mesma fração volumétrica de pontos quentes precisaria de uma diferença de 65 °C da temperatura medida para o sistema, não incomum em condições de reatores fechados. Os autores veem esses resultados como prova da importância dos efeitos térmicos sobre os não térmicos nas reações aquecidas com micro-ondas.

2.3.2.2 Polimerização em emulsão

Vários autores estudaram a polimerização em emulsão conduzida em micro-ondas. De forma geral, os resultados mostram que a irradiação

micro-ondas provoca um aumento nas taxas de reação e na conversão e permite a obtenção de polímeros com menores tamanhos de partícula, e que as taxas da reação são influenciadas pela potência da irradiação aplicada, polaridade dos monômeros e presença de íons na solução. A seguir são apresentados resultados de alguns trabalhos.

Correa, Gonzalez e Dougar (1998) polimerizaram estireno em emulsão, utilizando MO, e conseguiram um tempo de reação 70 vezes menor e uma massa molar média ponderal 20% maior em relação a CH. Atribuiu-se essa maior velocidade a efeitos térmicos, já que o aumento da quantidade de água no sistema reduziu ainda mais o tempo de reação. Os autores também observaram uma maior velocidade quando adicionaram dióxido de titânio no sistema, o que modificou os parâmetros dielétricos do meio.

Zhu et al. (2003) relataram a obtenção de partículas de PMMA com diâmetros menores quando utilizada irradiação micro-ondas pulsada de alta potência, devido à maior taxa de decomposição do iniciador. A conversão foi maior para MO e os autores atribuíram esse resultado a efeitos não térmicos, que aumentam a atividade do monômero e promovem sua decomposição.

Bao e Zhang (2004) conseguiram produzir um sistema monodisperso de nanopartículas de PMMA a partir da polimerização em emulsão sob irradiação micro-ondas sem surfactante. Os autores conseguiram uma taxa de polimerização maior com MO em comparação com CH na mesma temperatura (70 °C), o que foi explicado pela aceleração da reação de decomposição do iniciador KPS; a energia de ativação dessa reação foi diminuída de 128,3 para 106,0 kJ·mol⁻¹ quando se usou MO, com uma potência máxima de 700 W.

Ngai e Wu (2005) conduziram uma polimerização em emulsão de estireno em uma mistura de água/acetona sem surfactante, sob irradiação micro-ondas. Em comparação ao aquecimento convencional, obteve-se uma maior taxa de reação e nanopartículas estáveis com uma estreita distribuição de tamanho de partículas (DTP). A acetona alterou a polaridade do meio, o que afetou os resultados obtidos, obtendo-se menores taxas de reação com maiores frações de acetona. Zhang, Gao e Wu (1997) também estudaram a polimerização de estireno sem emulsificante com MO, e obtiveram, além de uma estreita DTP, um tempo de reação 20 vezes menor que em CH.

Em um sistema de polimerização em emulsão de MMA, Sierra, Palacios e Vivaldo-Lima (2006) conseguiram uma taxa de reação, massa molar média numérica e número de partículas maiores para as reações em MO em relação a CH. O índice de polidispersão variou entre 1,18 e 1,83

para as reações em MO, menores do que geralmente se consegue com CH. Esses resultados se devem a uma maior taxa de iniciação e de propagação.

Costa (2009) estudou a homopolimerização em emulsão de MMA, estireno e acrilato de butila, com iniciadores KPS e 2,2'-azobis(2-metilpropionamida) (V50); foram utilizados dois procedimentos de aquecimento com micro-ondas: a temperatura constante (70 ou 80 °C) e a potência constante (500, 1000 ou 1400 W). Para todas as reações estudadas, a taxa de reação foi maior usando MO em comparação com CH. Para o MMA, obteve-se um aumento da massa molar quando utilizado MO. A autora atribuiu esses resultados a pontos superaquecidos dentro da amostra, que aumentaram a decomposição do iniciador.

2.3.2.3 Polimerização em miniemulsão

A polimerização em miniemulsão possui como mecanismo predominante de geração de partículas a nucleação das gotas. Se todas as gotas forem nucleadas, o diâmetro e o número de partículas independem da taxa de reação de radicais, sendo a DTP semelhante à DTG, diferentemente do que ocorre na polimerização em emulsão. De fato, estudos mostraram que o modo de aquecimento não influencia o tipo de nucleação das partículas na polimerização em miniemulsão (SANTOS, 2013; ALVES, 2015), enquanto o superaquecimento, na emulsão convencional, pode ser utilizado para reduzir o tamanho das nanopartículas (AN et al., 2006). Assim, os efeitos micro-ondas podem ser melhor isolados quando aplicados a um sistema de polimerização em miniemulsão.

Holtze, Antonietti e Tauer (2006) não encontraram diferenças na conversão e na massa molar entre a polimerização em miniemulsão de estireno com CH e MO, com iniciador AIBN, a temperatura constante utilizando irradiação MO pulsada de alta potência.

Li et al. (2007) estudaram a polimerização em miniemulsão de estireno com KPS e observaram uma maior taxa de reação, polímeros com médias mássicas menores e uma distribuição de tamanho de partículas mais estreita para MO em relação a CH.

Santos (2013) avaliou a influência das micro-ondas na homopolimerização em miniemulsão de MMA e de estireno, com o iniciador hidrossolúvel KPS, com potência variável, sendo a máxima de 1400 W. Para os experimentos com MMA, o tempo de batelada foi reduzido pela metade em comparação a CH; para o estireno, foi reduzido para cerca de 1/3. Além disso, a autora também conduziu reações com potência constante de 1400 W e com ciclos de aquecimento e

resfriamento, o que reduziu o tempo de processo para cerca de 1/8. Concluiu-se também que o modo de aquecimento não influenciou o mecanismo de nucleação.

Alves (2015) estudou a polimerização em miniemulsão de MMA com AIBN a 70 °C em CH e MO (com potência máxima de 1200 W), usando cinco formulações com diferentes razões mol AIBN/mol MMA, de 0,1% a 1,5%; para favorecer a formação de nanocápsulas, a razão mássica de MMA/CE foi 1. Para cada reação, a autora observou uma maior taxa nas reações usando MO e que o efeito das micro-ondas sobre a cinética da reação é maior à medida que a concentração de AIBN diminui entre as reações. A autora atribuiu essa maior taxa de reação ao aumento da taxa de decomposição do iniciador. O diâmetro final das partículas encontrado é muito semelhante ao das gotas para todas as reações, o que reforça o mecanismo de nucleação das gotas como nucleação predominante; no entanto, concluiu-se que o modo de aquecimento não influenciou o diâmetro final, a quantidade nem a morfologia das nanopartículas. Quanto à massa molar, observou-se que as reações MO apresentam valores mais baixos, e esse efeito é mais acentuado à medida que a concentração de iniciador aumenta. A autora explica essa diminuição da massa molar devido à maior taxa de geração dos radicais, o que aumenta a taxa de terminação.

2.4 MODELAGEM MATEMÁTICA DE POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO

Modelos matemáticos são importantes ferramentas para a Engenharia, porque permitem a visualização do sistema como um todo, para isolar o que é realmente importante e o que ajuda a entender sua natureza; previsão dos resultados do processo sem ter que preparar o sistema, o que economiza, em muitos casos, tempo, recursos humanos e financeiros, além de diminuir os riscos; flexibilidade quanto à mudança de parâmetros; previsão da influência de perturbações; visualização do estado do sistema de maneiras não usuais com a aparelhagem real, como seu perfil tridimensional de temperatura; uso de algoritmos para a otimização do processo (PINTO; LAGE, 1997).

A polimerização em miniemulsão, sendo um processo de polimerização heterogênea, apresenta uma grande complexidade de mecanismos; um modelo para descrever tal processo deve considerar o mecanismo das reações (como via radicais livres), a partição dos compostos entre as diferentes fases, os mecanismos de nucleação, a entrada e a saída de radicais das partículas, os efeitos difusivos e a

estabilidade do sistema. Por causa dessa complexidade, poucos trabalhos relatam a modelagem matemática de reações de polimerização em miniemulsão (BRESOLIN, 2013), sendo ainda mais escassos os que empregam iniciador organossolúvel. A seguir são apresentados alguns desses trabalhos.

O primeiro modelo de polimerização em miniemulsão foi desenvolvido por Chamberlain, Napper e Gilbert (1982), que consideraram a polimerização em batelada de estireno com iniciador hidrossolúvel, com gotas e partículas monodispersas. Para representar que o único mecanismo de nucleação é o das gotas, consideraram que, em cada instante, a soma do número de gotas e o de partículas é igual à quantidade inicial de gotas.

Ao longo dos anos, modelos mais complexos foram desenvolvidos, geralmente representando sistemas específicos que não permitem a extrapolação para outras condições; esses trabalhos incluem: uso de iniciador organossolúvel em processo contínuo (CHEN; GOTHJELPSEN; SCHORK, 1986); copolimerização com coalescência (DELGADO et al., 1988); transporte de monômero entre gotas de estireno e de metacrilato de metila (RODRIGUEZ et al., 1989); polimerização semeada, usando iniciador organossolúvel (RODRIGUEZ et al., 1991); comparação entre mini e macroemulsão (FONTENOT; SCHORK, 1993); reações em CSTR e PFR (SAMER; SCHORK, 1997); distribuição de tamanho de partículas e de gotas (SOOD; AWASTHI, 2004); balanço populacional de partículas, com uma distribuição de radicais por partícula (AUTRAN; DE LA CAL; ASUA, 2007); iniciação térmica do monômero (BENTEIN et al., 2012).

Apesar de existirem trabalhos sobre modelos de polimerização em miniemulsão que contemplam diferentes casos, não foram encontrados trabalhos que consideram miniemulsão com aquecimento por micro-ondas. A seguir são apresentados alguns trabalhos que contemplam modelagem de polimerização em miniemulsão, e alguns de polimerização em emulsão sob MO.

Shang e Shan (2012) avaliaram o coeficiente de partição do iniciador isobutironitrila (IBN) entre estireno e água ($St/IBN/W$), e entre poliestireno e água ($PSt/IBN/W$), num sistema de miniemulsão. Com o uso de um modelo, concluiu-se que não se deve usar o mesmo coeficiente de partição para o iniciador e para o seu radical. Além disso, concluiu-se que a partição do radical não é afetada por temperatura, diâmetro de partícula, quantidade de coestabilizador, natureza do coestabilizador, razão óleo/água, ou pH da fase aquosa, e que ela diminui com o aumento

da conversão, indicando que no início a desorção do radical de iniciador é mais intensa.

Miguez (2013) modelou a polimerização em miniemulsão de estireno com iniciador hidrossolúvel em um sistema com duas populações de gotas com tamanhos diferentes e concluiu que a velocidade da reação é fortemente dependente do diâmetro da gota, sendo mais rápida nas gotas pequenas, presentes em maior número. A autora também observou que, no início da reação, independentemente do tamanho das partículas, o número médio de radicais por partícula se manteve constante em torno de 0,5; após o aparecimento do efeito gel, no entanto, quanto maior o tamanho das partículas maior é essa média.

Bresolin (2013) desenvolveu um modelo de polimerização em miniemulsão com iniciador organossolúvel com uma descrição detalhada da entrada e saída de radicais das partículas, usado para simular polimerizações de MMA, estireno e acrilato de butila. Um de seus objetivos foi avaliar as duas teorias encontradas na literatura sobre o local da geração de radicais a partir do iniciador organossolúvel, e os resultados mostraram que a quantidade de radicais de iniciador formados na fase aquosa não afeta a cinética da reação, sendo importante a geração de radicais isolados dentro das gotas. Além disso, a autora simulou reações de MMA com incorporação de óleos vegetais e observou que o modelo conseguiu reproduzir bem os resultados, como a variação da taxa da reação em função da quantidade de ligações duplas do óleo utilizado.

A distribuição de massa molar de um polímero é um dos fatores mais importantes relacionado a sua aplicação porque afeta suas propriedades mecânicas, reológicas e térmicas. No entanto, apesar de a modelagem ser uma ferramenta muito útil para este fim, poucos são os modelos que descrevem a distribuição de massa molar nas polimerizações em miniemulsão. O modelo de Capeletto (2015) considera a formação de nanocápsulas e prevê a cinética e a distribuição de massa molar em sistemas de polimerização em miniemulsão com iniciadores organossolúveis, validado com dados experimentais da polimerização de MMA e estireno com grandes quantidades de coestabilizador. Segundo seu modelo, o aumento da temperatura e da concentração de iniciador levam ao aumento da velocidade de reação e à diminuição das massas molares. Já o aumento do tamanho das partículas diminui tanto a cinética quanto a massa molar, até o diâmetro-limite a partir do qual a polimerização passa a se comportar como *bulk*.

Aldana-García, Palacios e Vivaldo-Lima (2005) desenvolveram um modelo que prediz a conversão e a massa molar média da polimerização em emulsão de estireno, usando aquecimento por micro-

ondas. Para descrever o efeito micro-ondas, considerou-se um segundo iniciador hipotético, cuja concentração é dada pela intensidade da irradiação MO, e cujo coeficiente cinético da taxa de decomposição é relacionado à razão entre a concentração de monômero e a taxa da irradiação absorvida.

Gao e Wu (2005) desenvolveram um modelo capaz de calcular o tamanho de partícula na polimerização em emulsão e em microemulsão de estireno com iniciador KPS, a 70 °C, sob MO. Além disso, o modelo conseguiu prever a dependência da concentração de monômero com o número final de partículas.

3 MODELO PROPOSTO

Este capítulo apresenta o modelo desenvolvido, com suas hipóteses e equações, tanto para a conversão quanto para a massa molar. Primeiramente, apresentam-se as hipóteses e limitações em torno das quais se construiu o modelo. Em seguida é apresentado o mecanismo cinético, o balanço material dos compostos do sistema e o balanço populacional de partículas. Na sequência, são apresentadas as equações utilizadas para calcular a partição do monômero e do iniciador entre as fases, a formação de nanocápsulas, os efeitos difusivos e o fluxo de radicais entre as fases. Por fim, apresentam-se os balanços dos radicais e das cadeias inativas para a fase polimérica utilizados com a Técnica dos Momentos para calcular as massas molares médias.

3.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

O modelo matemático desenvolvido neste trabalho se refere a um sistema de polimerização em miniemulsão via radicais livres em batelada utilizando iniciador organossolúvel. Ele se baseia no modelo proposto por Costa et al. (2013). As reações simuladas compreendem as substâncias iniciais: monômero metacrilato de metila (MMA), iniciador 2,2'-azobisisobutironitrila (AIBN) (organossolúvel), coestabilizador (CE) Crodamol GTCC, e água destilada.

Para validar o modelo, foram utilizados os resultados experimentais apresentados por Alves (2015), que possui dados da conversão, da distribuição da massa molar e da morfologia das partículas para reações de MMA com AIBN a diferentes concentrações, para aquecimento convencional (CH) e por micro-ondas (MO).

O modelo possui as seguintes limitações:

- i) Sistema isotérmico.
- ii) Gotas e partículas esféricas.
- iii) Inicialmente, as gotas possuem apenas uma fase, e todas têm a mesma composição.
- iv) O único mecanismo de nucleação presente é o das gotas. A quantidade de surfactante utilizada nos experimentos foi selecionada para evitar a formação de micelas. Além disso, o uso de iniciadores organossolúveis desfavorece a nucleação homogênea (LANDFESTER, 2003).

- v) Não há mecanismos desestabilizadores, como coalescência e degradação difusional, sendo o número de partículas constante durante a polimerização. Assim, o número final de partículas é igual ao número inicial de gotas.
- vi) Não há distribuição de tamanho de partículas, sendo todas do mesmo tamanho. Dessa maneira, o modelo se aplica a distribuições estreitas e unimodais. O índice de polidispersão (PDI) obtido experimentalmente foi de 0,1 a 0,2, caracterizando distribuições moderadas (ALVES, 2015).
- vii) A transferência entre as fases aquosa e orgânica ocorre apenas para os radicais. Além disso, apenas os radicais monoméricos e de iniciador podem sair das partículas, já que os poliméricos apresentam hidrofobicidade elevada (AUTRAN; DE LA CAL; ASUA, 2007).
- viii) Inicialmente, há partição entre as fases orgânica e aquosa somente para monômero e iniciador. Assim, todo o coestabilizador se encontra nas partículas.
- ix) Não há iniciação térmica do monômero. Para o caso do MMA, a decomposição térmica é expressiva a partir de 100 °C (NISING et al., 2005).
- x) Não há transferência de cadeia para polímero, porque para o PMMA ela pode ser desprezada (ODIAN, 2004).
- xi) O único mecanismo de terminação considerado para as cadeias poliméricas é por desproporcionamento, predominante na polimerização do MMA (YOUNG; LOVELL, 1991).
- xii) Não ocorre despolimerização.
- xiii) O coestabilizador, por ser um triglicerídeo de ácidos graxos saturados, não sofre reação química. Da mesma maneira, não há reação com solvente, surfactante e oxigênio. Alves (2015) utilizou, nos experimentos, purga com nitrogênio, para diminuir o contato com oxigênio.
- xiv) Estado pseudoestacionário para os radicais, devido a sua alta reatividade.
- xv) A reatividade dos radicais poliméricos independe do grau de polimerização. A reatividade dos radicais monoméricos e de iniciador, por outro lado, é considerada diferente da reatividade dos radicais poliméricos, possuindo alguns coeficientes cinéticos maiores (SHANG; SHAN, 2012).

- xvi) Para os balanços materiais, faz-se distinção da natureza do radical (polimérico, monomérico ou de iniciador) apenas na fase aquosa (AUTRAN; DE LA CAL; ASUA, 2007; COSTA et al., 2013; CAPELETTO, 2015).

Apesar de a modelagem envolvendo micro-ondas poder conter as equações diferenciais parciais que comumente aparecem quando se lida com ondas eletromagnéticas (CURET et al., 2015; GULATI; ZHU; DATTA, 2016; WANG et al., 2017), este modelo avalia a hipótese de que a única influência das micro-ondas no sistema de polimerização é a modificação do coeficiente cinético de decomposição do iniciador, como proposto por Perreux e Loupy (2001).

3.2 MECANISMO CINÉTICO

O mecanismo cinético considerado é apresentado na Tabela 3.1, que possui reações envolvendo os três radicais considerados: poliméricos, monoméricos e de iniciador. Cada reação possui seu coeficiente cinético devidamente indicado.

Tabela 3.1 – Mecanismo cinético considerado no modelo matemático.

Iniciação química	$I \xrightarrow{k_d} 2 I\bullet$
	$I\bullet + M \xrightarrow{k_i} P_1\bullet$
Propagação dos radicais monoméricos	$M\bullet + M \xrightarrow{k_{pM}} P_2\bullet$
Propagação das cadeias poliméricas	$P_i\bullet + M \xrightarrow{k_p} P_{i+1}\bullet$
Transferência de cadeia para monômero	$P_i\bullet + M \xrightarrow{k_{fM}} \Lambda_i + M\bullet$
Terminação por desproporcionamento	$P_i\bullet + P_j\bullet \xrightarrow{k_{td}} \Lambda_i + \Lambda_j$
Terminação dos radicais unitários	$M\bullet + M\bullet \xrightarrow{k_{tM}} \Lambda_1 + \Lambda_1$
	$M\bullet + I\bullet \xrightarrow{k_{tM}} \Lambda_1 + R_I$
	$I\bullet + I\bullet \xrightarrow{k_{tI}} R_I$
	$P_i\bullet + M\bullet \xrightarrow{k_{tM^*}} \Lambda_i + \Lambda_1$
	$P_i\bullet + I\bullet \xrightarrow{k_{tI^*}} \Lambda_i + R_I$

Fonte: autor (2017).

3.3 BALANÇOS MATERIAIS

Para calcular a variação da quantidade dos compostos presentes no sistema, foram feitos balanços materiais de iniciador e de monômero; de radicais de iniciador, monoméricos e poliméricos, todos para a fase aquosa. Além disso, fez-se um balanço populacional para representar o número de partículas com n radicais (N_n).

3.3.1 Iniciador

O balanço material de iniciador (Equação 3.1) considera seu consumo quando ele se decompõe na fase orgânica e na fase aquosa.

$$\frac{dI}{dt} = -k_d \cdot ([I]^p \cdot V^p + [I]^{aq} \cdot V^{aq}) \quad (3.1)$$

Os sobrescritos p e aq se referem à fase polimérica e à aquosa, respectivamente. I e $[I]$ representam, respectivamente, a quantidade de matéria e a concentração molar de iniciador; k_d é o coeficiente cinético de decomposição do iniciador; e V é o volume da fase.

3.3.2 Monômero

O monômero, assim como o iniciador, está presente nas duas fases, e seu balanço material (Equação 3.2) considera seu consumo devido à propagação na fase polimérica e na fase aquosa, e à reação de iniciação.

$$\begin{aligned} \frac{dM}{dt} = & - \frac{\sum_{n=1}^{n_{max}} (n \cdot N_n)}{N_A} \cdot [M]^p \cdot k_p^p \\ & - (k_i^{aq} \cdot [I \cdot]^{aq} + k_{pM}^{aq} \cdot [M \cdot]^{aq} \\ & + k_p^{aq} \cdot [P_{tot \cdot}]^{aq}) \cdot [M]^{aq} \cdot V^{aq} \end{aligned} \quad (3.2)$$

em que $[M]$, $[M \cdot]$, $[I \cdot]$, $[P_{tot \cdot}]$ representam as concentrações molares de monômero, radical monomérico, radical de iniciador e radical polimérico; M é a quantidade de matéria de monômero; n é o número de radicais totais (de iniciador, monoméricos e poliméricos) em uma partícula, e n_{max} representa o número máximo de radicais admitidos em uma partícula; N_n

é o número de partículas com n radicais; k_i é o coeficiente cinético de iniciação, k_p , o de propagação, e k_{pM} , o de propagação de radicais monoméricos; N_A é o número de Avogadro.

3.3.3 Radicais na fase aquosa

No balanço material de monômero surgem como fatores as concentrações molares dos três radicais considerados na fase aquosa: de iniciador, monomérico e polimérico.

O balanço dessas espécies químicas possui não só termos de reação (geração ou consumo devido a iniciação, propagação ou terminação), mas também termos referentes à transferência do composto entre as fases (entrada ou saída das partículas).

O balanço para o radical de iniciador na fase aquosa (Equação 3.3) considera sua taxa de decomposição na fase aquosa; decomposição na fase orgânica com imediata saída dos dois radicais ou de apenas um radical; os demais termos representam a entrada da espécie em uma partícula, e seu consumo pela reação de iniciação, terminação com radicais monoméricos e com radicais poliméricos.

$$\begin{aligned} \frac{dI \cdot^{aq}}{dt} = & 2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I]^{aq} \cdot V^{aq} + 2 \sum_{n=0}^{n_{max}} \frac{k_{d0(n)} \cdot N_n}{N_A} + \sum_{n=0}^{n_{max}} \frac{k_{d1(n)} \cdot N_n}{N_A} \\ & - \sum_{n=0}^{n_{max}} \frac{k_{ai(n)} \cdot N_n \cdot [I \cdot]^{aq}}{N_A} \\ & - (k_i^{aq} \cdot [M]^{aq} + 2 \cdot k_{tI}^{aq} \cdot [I \cdot]^{aq} + k_{tM}^{aq} \cdot [M \cdot]^{aq} \\ & + k_{tI^*}^{aq} \cdot [P_{tot} \cdot]^{aq}) \cdot [I \cdot]^{aq} \cdot V^{aq} \end{aligned} \quad (3.3)$$

em que f é o fator de eficiência da taxa de decomposição do iniciador; $k_{ai(n)}$ é o coeficiente cinético de entrada de radicais de iniciador em uma partícula com n radicais, e k_{tM}^{aq} , o de terminação entre um radical monomérico e um monomérico ou de iniciador.

$k_{tI^*}^{aq}$ é o coeficiente cinético de terminação entre um radical de iniciador e um polimérico, e é dado pela média geométrica dos coeficientes de terminação entre radicais de iniciadores (k_{tI}) e entre radicais poliméricos (k_t) (Equação 3.4).

$$k_{tI^*}^{aq} = \sqrt{k_{tI}^{aq} \cdot k_t^{aq}} \quad (3.4)$$

$k_{d0(n)}$ é o coeficiente cinético de formação de um par de radicais de iniciador nas partículas com n radicais, seguido de sua saída imediata; $k_{d1(n)}$ é o coeficiente cinético de formação de radicais de iniciador unitários nas partículas com n radicais; também se define $k_{d2(n)}$, o coeficiente cinético de formação de um par de radicais de iniciador nas partículas com n radicais, dados pelas Equações de 3.5 a 3.7.

$$k_{d0(n)} = f \cdot k_d \cdot ([I]^p \cdot v_p \cdot N_A) \cdot P_{I(n)}^2 \quad (3.5)$$

$$k_{d1(n)} = f \cdot k_d \cdot ([I]^p \cdot v_p \cdot N_A) \cdot 2 \cdot P_{I(n)} \cdot (1 - P_{I(n)}) \quad (3.6)$$

$$k_{d2(n)} = f \cdot k_d \cdot ([I]^p \cdot v_p \cdot N_A) \cdot (1 - P_{I(n)})^2 \quad (3.7)$$

sendo v_p o volume da partícula polimérica, e $P_{I(n)}$ a probabilidade de o radical de iniciador sair de uma partícula com n radicais antes de se propagar ou terminar. Essa probabilidade é calculada pela razão entre a taxa de saída dos radicais da partícula e a de geração de radicais dentro da partícula (Equação 3.8).

$$P_{I(n)} = \frac{\text{taxa de saída}}{\text{taxa de geração}} = \frac{k_{sI(n)}}{2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I]^p \cdot v_p \cdot N_A} \quad (3.8)$$

sendo $k_{sI(n)}$ o coeficiente cinético de saída de radicais de iniciador de uma partícula com n radicais.

No balanço material para os radicais monoméricos (Equação 3.9), a única contribuição positiva para sua quantidade de matéria é sua entrada na fase aquosa (saída das partículas); os outros termos tendem a diminuir essa quantidade pela entrada nas partículas, propagação dos radicais monoméricos, ou sua terminação (com radicais monoméricos, de iniciador ou poliméricos).

$$\begin{aligned}
\frac{dM_{\bullet}^{aq}}{dt} = & \sum_{n=0}^{n_{max}} \frac{k_{sM(n)} \cdot n \cdot N_n}{N_A} - \sum_{n=0}^{n_{max}} \frac{k_{aM(n)} \cdot N_n \cdot [M_{\bullet}]^{aq}}{N_A} \\
& - (k_{pM}^{aq} \cdot [M]^{aq} + 2 \cdot k_{tM}^{aq} \cdot [M_{\bullet}]^{aq} + k_{tM}^{aq} \cdot [I_{\bullet}]^{aq} \\
& + k_{tM^*}^{aq} \cdot [P_{tot\bullet}]^{aq}) \cdot [M_{\bullet}]^{aq} \cdot V^{aq}
\end{aligned} \tag{3.9}$$

em que $k_{sM(n)}$ é o coeficiente cinético de saída de radicais monoméricos de uma partícula com n radicais, e $k_{aM(n)}$, o de entrada de radicais monoméricos em uma partícula com n radicais.

Analogamente à Equação 3.4, a Equação 3.10 define o coeficiente cinético de terminação entre um radical monomérico e um polimérico como uma média geométrica:

$$k_{tM^*}^{aq} = \sqrt{k_{tM}^{aq} \cdot k_t^{aq}} \tag{3.10}$$

O balanço de radicais poliméricos na fase aquosa (Equação 3.11) considera sua geração pelas reações de iniciação e de propagação de radicais monoméricos; sua entrada nas partículas; e seu consumo pelas reações de terminação com radicais de iniciador, monoméricos ou outros poliméricos. Da hipótese vii, radicais poliméricos não podem sair das partículas (são altamente hidrofóbicos).

$$\begin{aligned}
\frac{dP_{tot\bullet}^{aq}}{dt} = & k_i^{aq} \cdot [I_{\bullet}]^{aq} \cdot [M]^{aq} \cdot V^{aq} + k_{pM}^{aq} \cdot [M_{\bullet}]^{aq} \cdot [M]^{aq} \cdot V^{aq} \\
& - \sum_{n=0}^{n_{max}} \frac{k_a \cdot N_n \cdot [P_{tot\bullet}]^{aq}}{N_A} \\
& - (k_{tI^*}^{aq} \cdot [I_{\bullet}]^{aq} + k_{tM^*}^{aq} \cdot [M_{\bullet}]^{aq} \\
& + 2 \cdot k_t^{aq} \cdot [P_{tot\bullet}]^{aq}) \cdot [P_{tot\bullet}]^{aq} \cdot V^{aq}
\end{aligned} \tag{3.11}$$

sendo k_a o coeficiente cinético de entrada de radicais poliméricos em uma partícula.

3.3.4 Balanço populacional

Nos balanços materiais anteriores, aparece o fator N_n , que representa o número de partículas com n radicais. Para obter o valor dessa variável, foi usado um balanço populacional, que relaciona N_n a N_{n-1} , N_{n-2} , N_{n+1} e N_{n+2} , para $2 \leq n \leq (n_{max} - 2)$.

Assim, o balanço populacional aqui descrito e baseado no apresentado por Autran, de la Cal e Asua (2007) considera todos os eventos que modificam o número de radicais dentro da partícula, que são: i) entrada de radicais de iniciador; ii) entrada de radicais monoméricos; iii) entrada de radicais poliméricos; iv) saída de radicais monoméricos; v) geração de um par de radicais de iniciador; vi) geração de um radical isolado; vii) terminação.

$$\begin{aligned}
 \frac{dN_n}{dt} = & \\
 & + k_{al(n-1)} \cdot [I\bullet]^{aq} \cdot N_{n-1} - k_{al(n)} \cdot [I\bullet]^{aq} \cdot N_n \\
 & + k_{aM(n-1)} \cdot [M\bullet]^{aq} \cdot N_{n-1} - k_{aM(n)} \cdot [M\bullet]^{aq} \cdot N_n \\
 & + k_a \cdot [P_{tot}\bullet]^{aq} \cdot N_{n-1} - k_a \cdot [P_{tot}\bullet]^{aq} \cdot N_n \\
 & + k_{sM(n+1)} \cdot (n+1) \cdot N_{n+1} - k_{sM(n)} \cdot n \cdot N_n \\
 & + k_{d2(n-2)} \cdot N_{n-2} - k_{d2(n)} \cdot N_n \\
 & + k_{d1(n-1)} \cdot N_{n-1} - k_{d1(n)} \cdot N_n \\
 & + \frac{k_t^p}{2 \cdot N_A \cdot v_p} \cdot (n+2) \cdot (n+1) \cdot N_{n+2} - \frac{k_t^p}{2 \cdot N_A \cdot v_p} \cdot n \cdot (n-1) \cdot N_n
 \end{aligned}
 \tag{3.12}$$

Por fim, com o sistema de EDOs resolvido, calcula-se a conversão X de monômero:

$$X(t) = \frac{M_0 - M(t)}{M_0}
 \tag{3.13}$$

sendo M_0 a quantidade de matéria inicial de monômero.

3.4 PARTIÇÃO

O modelo considera que o monômero e o iniciador estão presentes na fase aquosa e na polimérica. Para calcular essa partição, usou-se uma simplificação do algoritmo iterativo proposto por Omi et al. (1985 apud GUGLIOTTA et al., 1995), com coeficientes de partição entre fases obtidos na literatura.

O coeficiente de partição do monômero entre as fases aquosa e polimérica (K_{Mwp}) é definido pela Equação 3.14.

$$K_{Mwp} = \frac{[M]^p}{[M]^{aq}} = \frac{\varphi_M^p}{\varphi_M^{aq}} \quad (3.14)$$

em que $[M]$ e φ_M representam a concentração e a fração volumétrica do monômero, e os sobrescritos p e aq , as fases polimérica e aquosa, respectivamente.

Além disso, a quantidade de matéria de monômero no sistema é simplesmente a sua soma em cada fase:

$$M = M^p + M^{aq} = V^p \cdot [M]^p + V^{aq} \cdot [M]^{aq} \quad (3.15)$$

Manipulando-se as Equações 3.14 e 3.15, obtêm-se as expressões para as concentrações molares de monômero nas diferentes fases:

$$[M]^{aq} = \frac{M}{V^p \cdot K_{Mwp} + V^{aq}} \quad (3.16)$$

$$[M]^p = [M]^{aq} \cdot K_{Mwp} \quad (3.17)$$

O volume ocupado pelo monômero em cada fase é então calculado por:

$$V_M^{aq} = V^{aq} \cdot [M]^{aq} \cdot \frac{MM_M}{\rho_M} \quad (3.18)$$

$$V_M^p = V^p \cdot [M]^p \cdot \frac{MM_M}{\rho_M} \quad (3.19)$$

sendo ρ_M a massa específica e MM_M a massa molar do monômero.

Assumindo-se que o volume de uma fase é dado pela soma dos volumes de seus componentes, ele pode ser calculado pelas Equações 3.20 e 3.21 para as duas fases. Para a fase aquosa, considerou-se apenas a contribuição volumétrica da água (W) e do monômero (M); para a polimérica, há monômero, polímero (P) e coestabilizador (CE). O volume do iniciador é desconsiderado, devido a sua baixa fração mássica no sistema.

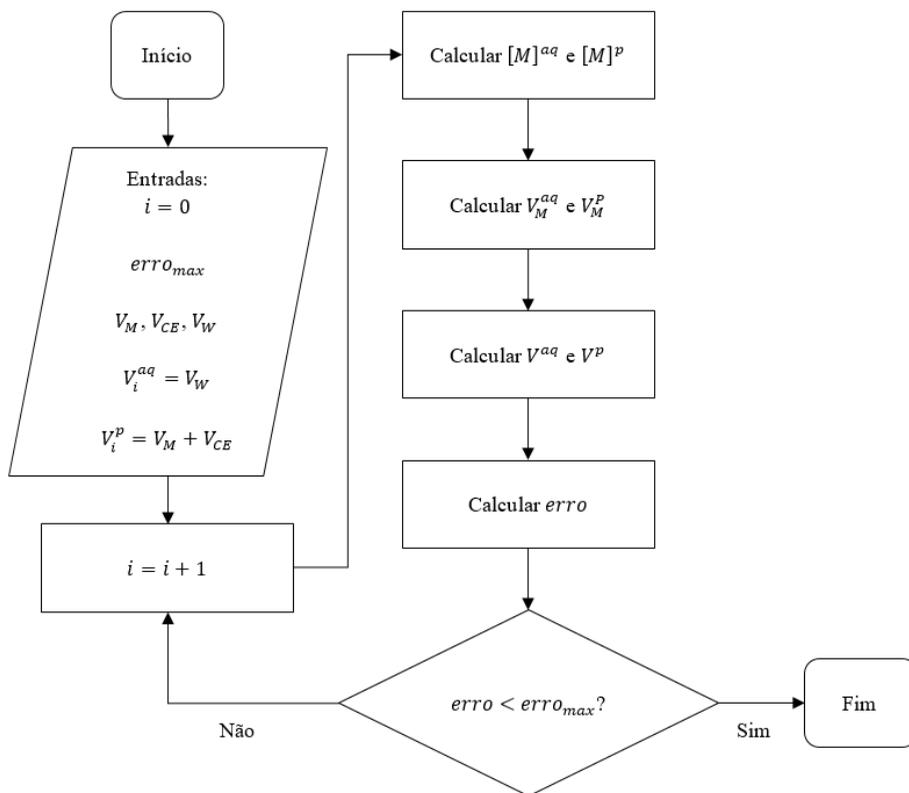
$$V_{i+1}^{aq} = V_{M,i}^{aq} + V_W^{aq} \quad (3.20)$$

$$V_{i+1}^p = V_{M,i}^p + V_P^p + V_{CE}^p \quad (3.21)$$

em que i representa o número da iteração.

O processo iterativo está representado na Figura 3.1 e ocorre até que o erro calculado para cada fase seja menor que o erro máximo estipulado. O erro foi definido como a diferença absoluta entre o volume calculado na iteração i e o calculado na iteração $(i - 1)$. O erro máximo foi estipulado como $(10^{-6} \cdot V^p)$ e $(10^{-6} \cdot V^{aq})$.

Figura 3.1 – Fluxograma do processo iterativo para o cálculo da partição do monômero entre as fases polimérica e aquosa.



Fonte: autor (2017).

Após a convergência, usam-se os volumes encontrados para cada fase no cálculo da partição do iniciador, utilizando-se as Equações 3.22 e 3.23, análogas às equações deduzidas para o monômero.

$$[I]^{aq} = \frac{I}{V^p \cdot K_{Iwp} + V^{aq}} \quad (3.22)$$

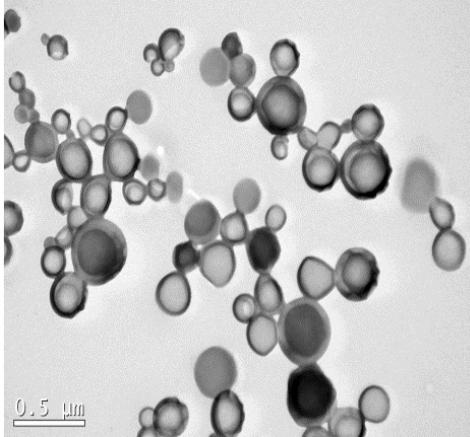
$$[I]^p = [I]^{aq} \cdot K_{Iwp} \quad (3.23)$$

em que K_{Iwp} é o coeficiente de partição do iniciador entre as fases aquosa e polimérica.

3.5 NANOCÁPSULAS

O modelo considera a formação de nanocápsulas durante a polimerização, devido à alta fração de coestabilizador dos experimentos utilizados para validar o modelo (aproximadamente 1:1 g CE / g MMA). A Figura 3.2 apresenta a morfologia das partículas de PMMA obtidas por Alves (2015) para a reação CH2 (aquecimento convencional, com 0,47% mol AIBN / mol MMA), mostrando a estrutura de nanocápsulas, com uma casca rica em polímero e um núcleo rico em coestabilizador.

Figura 3.2 – Morfologia das partículas de PMMA para a reação CH2.



Fonte: Alves (2015).

Se essa segregação de fases não for considerada no modelo e o coestabilizador ficar igualmente distribuído no interior da partícula ao longo de toda a reação, ele atuará como plastificante do polímero, atrasando o início dos efeitos gel e vítreo, ou mesmo impedindo sua

ocorrência, o que afeta a cinética da polimerização e a massa molar do produto.

Para simular a formação de nanocápsulas, usaram-se as equações propostas por Capeletto (2015), que descrevem a saída do coestabilizador da fase rica em polímero ao longo de determinado intervalo da reação, no qual o coestabilizador passa de completamente distribuído na partícula para completamente separado no núcleo. As seguintes hipóteses foram assumidas:

- Não ocorre polimerização no núcleo, somente na casca.
- O coestabilizador está igualmente distribuído na fase orgânica (coestabilizador, monômero e polímero) até o momento do início da nucleação da fase óleo, que ocorre no valor de conversão X_a .
- A partir de X_a , o coestabilizador começa a migrar da fase polimérica (casca, c) para a fase óleo (núcleo, n), até a conversão X_b , a partir da qual não há mais coestabilizador na casca. A Figura 3.3 ilustra essa migração, com o gradual aumento do núcleo, de raio final R_b .
- O monômero se distribui igualmente em ambas as fases, ou seja, $\varphi_M^n = \varphi_M^c$.
- Em nenhum momento há polímero ou iniciador na fase óleo, ou seja, $\varphi_P^n = 0$ e $\varphi_I^n = 0$.

Matematicamente, a separação de fases pode ser expressa como uma variação das frações volumétricas de monômero, polímero e coestabilizador na casca, redefinidas conforme as Equações de 3.24 a 3.26.

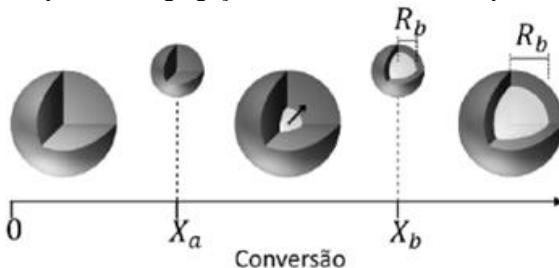
$$\varphi_{CE}^c = \varphi_{CE}^p \frac{X_b - X}{X_b - X_a}; X_a \leq X \leq X_b \quad (3.24)$$

$$\varphi_{CE}^c = 0; X_b < X \quad (3.25)$$

$$\varphi_P^c = 1 - \varphi_M^c - \varphi_{CE}^c \quad (3.26)$$

em que X é a conversão de monômero.

Figura 3.3 – Esquema da segregação de fases no interior da partícula polimérica.



Fonte: Capeletto (2015).

3.6 EFEITOS DIFUSIVOS

O modelo considera a diminuição das taxas de propagação e de terminação na fase polimérica pelos efeitos difusivos, cujas correlações se baseiam no volume livre da fase polimérica.

A fração de volume livre (V_f) pode ser definida como o espaço existente no meio que não é ocupado por moléculas, e pode representar bem as resistências à difusão. Ele é afetado pela temperatura, viscosidade e densidade do meio reacional (MACHADO; LIMA; PINTO, 2007).

A fase polimérica apresenta os componentes monômero, polímero e coestabilizador, cujas propriedades são utilizadas para o cálculo do volume livre (Equação 3.27), baseando-se na equação apresentada por Wang e Zhu (2003).

$$V_f = [0,025 + \alpha_P \cdot (T - T_{gP})] \cdot \varphi_P + [0,025 + \alpha_M \cdot (T - T_{gM})] \cdot \varphi_M + [0,025 + \alpha_{CE} \cdot (T - T_{fCE})] \cdot \varphi_{CE} \quad (3.27)$$

em que T é a temperatura do meio reacional, T_{gP} e T_{gM} são as temperaturas de transição vítrea do polímero e do monômero, e T_{fCE} é a temperatura de fusão do coestabilizador; α e φ representam o coeficiente de expansão térmica e a fração volumétrica, e os subscritos P , M e CE indicam polímero, monômero e coestabilizador.

3.6.1 Efeito gel

Para representar a diminuição da taxa de terminação devido ao efeito gel, multiplicou-se o coeficiente dessa taxa inicial por um fator, gt , que varia de 0 a 1 (Equação 3.28).

$$k_t^p = k_{t_0}^p \cdot gt \quad (3.28)$$

Esse fator é calculado pela correlação apresentada por Ross e Laurence (1977 apud SCHMIDT; RAY, 1981):

$$gt = 0,10575 \cdot \exp[17,15 \cdot V_f - 0,01715 \cdot (T - 273,15)], \quad \text{se } V_f > V_{fcrit};$$

$$gt = 2,3 \cdot 10^{-6} \cdot \exp(75 \cdot V_f), \quad \text{se } V_f \leq V_{fcrit} \quad (3.29)$$

sendo T em Kelvin, e V_{fcrit} o volume livre crítico, dado por:

$$V_{fcrit} = 0,1856 - 2,965 \cdot 10^{-4} \cdot (T - 273,15) \quad (3.30)$$

3.6.2 Efeito vítreo

A representação da diminuição da taxa de propagação pelo efeito vítreo é análoga à do efeito gel, como mostra a Equação 3.31.

$$k_p^p = k_{p_0}^p \cdot gp \quad (3.31)$$

em que gp é dado pela correlação de Ross e Laurence (1977 apud SCHMIDT; RAY, 1981):

$$gp = 1, \quad \text{se } V_f > 0,05$$

$$gp = 0,71 \cdot 10^{-4} \cdot \exp(171,53 \cdot V_f), \quad \text{se } V_f \leq 0,05 \quad (3.32)$$

3.7 FLUXO DE RADICAIS ENTRE AS FASES

Para obter o valor dos coeficientes cinéticos de entrada e saída dos radicais unitários das partículas, Asua (2003) e Autran, de la Cal e Asua (2007) propuseram as equações descritas nesta seção, obtidas a partir do balanço desses radicais nas partículas poliméricas considerando suas resistências à difusão.

Os coeficientes das taxas de entrada de radicais de iniciador e monomérico, para partículas com n radicais, são dados pelas Equações 3.33 e 3.34, enquanto para a saída usam-se as Equações 3.35 e 3.36.

$$k_{al(n)} = \lambda_{I(n)} \cdot N_A \quad (3.33)$$

$$k_{aM(n)} = \lambda_{M(n)} \cdot N_A \quad (3.34)$$

$$k_{SI(n)} = \frac{\lambda_{I(n)} \cdot \gamma_I \cdot N_A}{\eta_{I(n)} \cdot K_{RIWp}} \quad (3.35)$$

$$k_{SM(n)} = \frac{\lambda_{M(n)} \cdot \gamma_M \cdot N_A}{\eta_{M(n)} \cdot K_{Mwp}} \quad (3.36)$$

sendo K_{RIWp} o coeficiente de partição do radical de iniciador entre as fases aquosa e polimérica. Os parâmetros λ , η , γ são definidos pelas Equações de 3.37 a 3.42.

$$\lambda_{I(n)} = \frac{4 \cdot \pi \cdot D_{Iw} \cdot r_p}{1 + \frac{D_{Iw} \cdot \delta}{D_{Ih} \cdot r_p} + \frac{D_{Iw}}{D_{Ip} \cdot K_{RIWp} \cdot (r_p \cdot \sqrt{\eta_{I(n)}} \cdot \coth(r_p \cdot \sqrt{\eta_{I(n)}}) - 1)}} \quad (3.37)$$

$$\lambda_{M(n)} = \frac{4 \cdot \pi \cdot D_{Mw} \cdot r_p}{1 + \frac{D_{Mw} \cdot \delta}{D_{Mh} \cdot r_p} + \frac{D_{Mw}}{D_{Mp} \cdot K_{Mwp} \cdot (r_p \cdot \sqrt{\eta_{M(n)}} \cdot \coth(r_p \cdot \sqrt{\eta_{M(n)}}) - 1)}} \quad (3.38)$$

$$\eta_{I(n)} = \left(k_i \cdot [M]^p + \frac{2 \cdot k_{tI} + k_{tI^*} \cdot n}{v_p \cdot N_A} \right) \cdot \frac{1}{D_{Ip}} \quad (3.39)$$

$$\eta_{M(n)} = \left(k_{pM} \cdot [M]^p + \frac{k_{tM^*} \cdot n}{v_p \cdot N_A} \right) \cdot \frac{1}{D_{Mp}} \quad (3.40)$$

$$\gamma_I = \frac{2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I]^p}{D_{Ip}} \quad (3.41)$$

$$\gamma_M = \frac{k_{fM} \cdot [M]^p}{v_p \cdot N_A \cdot D_{Mp}} \quad (3.42)$$

em que r_p é o raio das partículas poliméricas, δ é a espessura da camada de surfactante na superfície da partícula, e D_{jh} , D_{jp} e D_{jw} são as difusividades do radical na camada de surfactante, na fase polimérica e na fase aquosa, respectivamente.

3.8 MASSA MOLAR

Para calcular a massa molar média do polímero, usou-se a Técnica dos Momentos aplicada ao balanço material dos radicais totais e das cadeias inativas para a fase orgânica, apresentadas nesta seção. O Apêndice apresenta o desenvolvimento dessas equações.

Diferentemente do balanço dos radicais poliméricos na fase aquosa, para o cálculo da massa molar é necessário discriminar os radicais por comprimento (i) e por quantidade de radicais (n) presentes na mesma partícula, já que o comprimento da cadeia está diretamente ligado a sua massa (e conseqüentemente à do polímero final), e o número de radicais presentes na mesma partícula influencia as taxas de entrada e saída de radicais das partículas. Assim, cada radical polimérico é representado por $P_i^n \bullet$.

3.8.1 Balanço de radicais poliméricos

No balanço dos radicais $P_i^n \bullet$ na fase polimérica, devem ser considerados todos os fenômenos que causam a variação de sua quantidade no volume de controle (partícula), como a transformação de uma espécie não radicalar em radical, e vice-versa. Além disso, como cada radical é descrito por dois índices, i e n , obtém-se um radical diferente sempre que qualquer um desses índices varia.

Dessa maneira, distinguem-se duas classes de eventos. A primeira, dos efeitos diretos, inclui os que envolvem o próprio radical avaliado, aumentando ou diminuindo sua quantidade na partícula, seja por propagação, transferência de cadeia para monômero, decomposição de iniciador, terminação, entrada na partícula ou saída dela. A segunda classe considera os fenômenos que variam o número n de radicais da partícula ao gerar ou consumir radicais diferentes daquele considerado no balanço: entrada, saída, geração (pela decomposição de iniciador) e terminação de

radicais; são os eventos indiretos, já que eles afetam a quantidade de $P_i^n \bullet$ mesmo agindo sobre um $P_j^n \bullet$.

As Equações 3.43 e 3.44 referem-se ao balanço de radicais $P_1^n \bullet$ e $P_i^n \bullet$, $i > 1$.

$$\begin{aligned}
 \frac{dP_1^n \bullet}{dt} = & -k_p^p \cdot [M]^p \cdot P_1^n \bullet + k_{fM}^p \cdot [M]^p \cdot \sum_{j=1}^{\infty} P_j^n \bullet - k_{fM}^p \cdot [M]^p \cdot P_1^n \\
 & + k_{al(n-1)} \cdot [I \bullet]^{aq} \cdot (P_1^{n-1} \bullet + N_{n-1}) - k_{al(n)} \cdot [I \bullet]^{aq} \cdot P_1^n \bullet \\
 & + k_{aM(n-1)} \cdot [M \bullet]^{aq} \cdot (P_1^{n-1} \bullet + N_{n-1}) - k_{aM(n)} \cdot [M \bullet]^{aq} \cdot P_1^n \bullet \\
 & + k_a \cdot [P_{tot} \bullet]^{aq} \cdot P_1^{n-1} \bullet + k_a \cdot [P_1 \bullet]^{aq} \cdot N_{n-1} - k_a \cdot [P_{tot} \bullet]^{aq} \cdot P_1^n \bullet \\
 & + k_{sM(n+1)} \cdot \frac{1}{N_{n+1}} \cdot P_1^{n+1} \bullet \cdot \sum_{j=1}^{\infty} P_j^{n+1} \bullet - k_{sM(n+1)} \cdot \sum_{j=1}^{\infty} P_j^{n+1} \bullet \\
 & - k_{sM(n)} \cdot \frac{1}{N_n} \cdot P_1^n \bullet \cdot \sum_{j=1}^{\infty} P_j^n \bullet \\
 & + k_{d2(n-2)} \cdot (P_1^{n-2} \bullet + 2 \cdot N_{n-2}) - k_{d2(n)} \cdot P_1^n \bullet \\
 & + k_{d1(n-1)} \cdot (P_1^{n-1} \bullet + N_{n-1}) - k_{d1(n)} \cdot P_1^n \bullet \\
 & + \frac{k_t^p}{2 \cdot N_A \cdot v_p} \cdot P_1^{n+2} \bullet \cdot \left(\frac{1}{N_{n+2}} \cdot \sum_{j=1}^{\infty} P_j^{n+2} \bullet - 1 \right) \cdot \left(\frac{1}{N_{n+2}} \cdot \sum_{j=1}^{\infty} P_j^{n+2} \bullet - 2 \right) \\
 & - \frac{k_t^p}{2 \cdot N_A \cdot v_p} \cdot P_1^n \bullet \cdot \frac{1}{N_n} \cdot \sum_{j=1}^{\infty} P_j^n \bullet \cdot \left(\frac{1}{N_n} \cdot \sum_{j=1}^{\infty} P_j^n \bullet - 1 \right)
 \end{aligned}
 \tag{3.43}$$

$$\begin{aligned}
\frac{dP_i^{n\bullet}}{dt} &= k_p^p \cdot [M]^p \cdot P_{i-1}^{n\bullet} - k_p^p \cdot [M]^p \cdot P_i^{n\bullet} - k_{fM}^p \cdot [M]^p \cdot P_i^{n\bullet} \\
&+ k_{al(n-1)} \cdot [I\bullet]^{aq} \cdot P_i^{n-1\bullet} - k_{al(n)} \cdot [I\bullet]^{aq} \cdot P_i^{n\bullet} \\
&+ k_{aM(n-1)} \cdot [M\bullet]^{aq} \cdot P_i^{n-1\bullet} - k_{aM(n)} \cdot [M\bullet]^{aq} \cdot P_i^{n\bullet} \\
&+ k_a \cdot [P_{tot}\bullet]^{aq} \cdot P_i^{n-1\bullet} + k_a \cdot [P_i\bullet]^{aq} \cdot N_{n-1} - k_a \cdot [P_{tot}\bullet]^{aq} \cdot P_i^{n\bullet} \\
&+ k_{sM(n+1)} \cdot \frac{1}{N_{n+1}} \cdot P_i^{n+1\bullet} \cdot \sum_{j=1}^{\infty} P_j^{n+1\bullet} - k_{sM(n)} \cdot \frac{1}{N_n} \cdot P_i^{n\bullet} \cdot \sum_{j=1}^{\infty} P_j^{n\bullet} \\
&+ k_{d2(n-2)} \cdot P_i^{n-2\bullet} - k_{d2(n)} \cdot P_i^{n\bullet} + k_{d1(n-1)} \cdot P_i^{n-1\bullet} - k_{d1(n)} \cdot P_i^{n\bullet} \\
&+ \frac{k_t^p}{2 \cdot N_A \cdot v_p} \cdot P_i^{n+2\bullet} \cdot \left(\frac{1}{N_{n+2}} \cdot \sum_{j=1}^{\infty} P_j^{n+2\bullet} - 1 \right) \cdot \left(\frac{1}{N_{n+2}} \cdot \sum_{j=1}^{\infty} P_j^{n+2\bullet} - 2 \right) \\
&- \frac{k_t^p}{2 \cdot N_A \cdot v_p} \cdot P_i^{n\bullet} \cdot \frac{1}{N_n} \cdot \sum_{j=1}^{\infty} P_j^{n\bullet} \cdot \left(\frac{1}{N_n} \cdot \sum_{j=1}^{\infty} P_j^{n\bullet} - 1 \right)
\end{aligned} \tag{3.44}$$

O momento de ordem k dos radicais é definido por:

$$\mu_k^n = \sum_{i=1}^{\infty} i^k \cdot P_i^{n\bullet} \tag{3.45}$$

Assim, com as equações do balanço de radicais na fase polimérica, obtém-se a soma dos infinitos balanços de radicais; após a manipulação dos somatórios, geram-se os momentos de ordem k :

$$\begin{aligned}
 \frac{d\mu_k^n}{dt} = & k_p^p \cdot [M]^p \cdot \sum_{i=2}^{\infty} i^k \cdot P_{i-1}^n \cdot \bullet - k_p^p \cdot [M]^p \cdot \mu_k^n \\
 & + k_{fM}^p \cdot [M]^p \cdot \mu_0^n - k_{fM}^p \cdot [M]^p \cdot \mu_k^n \\
 & + k_{al(n-1)} \cdot [I\bullet]^{aq} \cdot (N_{n-1} + \mu_k^{n-1}) - k_{al(n)} \cdot [I\bullet]^{aq} \cdot \mu_k^n \\
 & + k_{aM(n-1)} \cdot [M\bullet]^{aq} \cdot (N_{n-1} + \mu_k^{n-1}) - k_{aM(n)} \cdot [M\bullet]^{aq} \cdot \mu_k^n \\
 & + k_a \cdot [P_{tot}\bullet]^{aq} \cdot (N_{n-1} + \mu_k^{n-1}) - k_a \cdot [P_{tot}\bullet]^{aq} \cdot \mu_k^n \\
 & + k_{sM(n+1)} \cdot \mu_0^{n+1} \cdot \left(\frac{\mu_k^{n+1}}{N_{n+1}} - 1 \right) - k_{sM(n)} \cdot \mu_0^n \cdot \frac{\mu_k^n}{N_n} \\
 & + k_{d2(n-2)} \cdot (2 \cdot N_{n-2} + \mu_k^{n-2}) - k_{d2(n)} \cdot \mu_k^n \\
 & + k_{d1(n-1)} \cdot (N_{n-1} + \mu_k^{n-1}) - k_{d1(n)} \cdot \mu_k^n \\
 & + \frac{k_t^p}{2 \cdot N_A \cdot v_p} \cdot \mu_k^{n+2} \cdot \left(\frac{\mu_0^{n+2}}{N_{n+2}} - 1 \right) \cdot \left(\frac{\mu_0^{n+2}}{N_{n+2}} - 2 \right) \\
 & - \frac{k_t^p}{2 \cdot N_A \cdot v_p} \cdot \mu_k^n \cdot \frac{\mu_0^n}{N_n} \cdot \left(\frac{\mu_0^n}{N_n} - 1 \right)
 \end{aligned}
 \tag{3.46}$$

Geralmente, os três primeiros momentos são utilizados para calcular as massas molares médias do polímero (RAY, 1972). Admitindo-se estado pseudoestacionário para os radicais (hipótese xiv), o sistema de equações dos momentos resultante contém apenas equações algébricas (Equações de 3.47 a 3.49) para cada população de partículas.

$$\begin{aligned}
\mu_0^n = & \left[k_{aI(n-1)} \cdot [I\bullet]^{aq} \cdot (N_{n-1} + \mu_0^{n-1}) \right. \\
& + k_{aM(n-1)} \cdot [M\bullet]^{aq} \cdot (N_{n-1} + \mu_0^{n-1}) \\
& + k_a \cdot [P_{tot}\bullet]^{aq} \cdot (N_{n-1} + \mu_0^{n-1}) \\
& + k_{sM(n+1)} \cdot \mu_0^{n+1} \cdot \left(\frac{\mu_0^{n+1}}{N_{n+1}} - 1 \right) \\
& + k_{d2(n-2)} \cdot (2 \cdot N_{n-2} + \mu_0^{n-2}) \\
& + k_{d1(n-1)} \cdot (N_{n-1} + \mu_0^{n-1}) \\
& \left. + \frac{k_t^p}{2 \cdot N_A \cdot v_p} \cdot \mu_0^{n+2} \cdot \left(\frac{\mu_0^{n+2}}{N_{n+2}} - 1 \right) \cdot \left(\frac{\mu_0^{n+2}}{N_{n+2}} - 2 \right) \right] \\
\cdot & \left[k_{aI(n)} \cdot [I\bullet]^{aq} + k_{aM(n)} \cdot [M\bullet]^{aq} + k_a \cdot [P_{tot}\bullet]^{aq} + k_{sM(n)} \cdot \frac{\mu_0^n}{N_n} + k_{d2(n)} \right. \\
& \left. + k_{d1(n)} + \frac{k_t^p}{2 \cdot N_A \cdot v_p} \cdot \frac{\mu_0^n}{N_n} \cdot \left(\frac{\mu_0^n}{N_n} - 1 \right) \right]^{-1}
\end{aligned} \tag{3.47}$$

$$\begin{aligned}
\mu_1^n = & \left[k_p^p \cdot [M]^p \cdot \mu_0^n + k_{fM}^p \cdot [M]^p \cdot \mu_0^n + k_{aI(n-1)} \cdot [I\bullet]^{aq} \cdot (N_{n-1} + \mu_1^{n-1}) \right. \\
& + k_{aM(n-1)} \cdot [M\bullet]^{aq} \cdot (N_{n-1} + \mu_1^{n-1}) \\
& + k_a \cdot [P_{tot}\bullet]^{aq} \cdot (N_{n-1} + \mu_1^{n-1}) \\
& + k_{sM(n+1)} \cdot \mu_0^{n+1} \cdot \left(\frac{\mu_1^{n+1}}{N_{n+1}} - 1 \right) \\
& + k_{d2(n-2)} \cdot (2 \cdot N_{n-2} + \mu_1^{n-2}) \\
& + k_{d1(n-1)} \cdot (N_{n-1} + \mu_1^{n-1}) \\
& \left. + \frac{k_t^p}{2 \cdot N_A \cdot v_p} \cdot \mu_1^{n+2} \cdot \left(\frac{\mu_0^{n+2}}{N_{n+2}} - 1 \right) \cdot \left(\frac{\mu_0^{n+2}}{N_{n+2}} - 2 \right) \right] \\
\cdot & \left[k_{fM}^p \cdot [M]^p + k_{aI(n)} \cdot [I\bullet]^{aq} + k_{aM(n)} \cdot [M\bullet]^{aq} + k_a \cdot [P_{tot}\bullet]^{aq} \right. \\
& + k_{sM(n)} \cdot \frac{\mu_0^n}{N_n} + k_{d2(n)} + k_{d1(n)} \\
& \left. + \frac{k_t^p}{2 \cdot N_A \cdot v_p} \cdot \frac{\mu_0^n}{N_n} \cdot \left(\frac{\mu_0^n}{N_n} - 1 \right) \right]^{-1}
\end{aligned} \tag{3.48}$$

$$\begin{aligned}
\mu_2^n = & \left[2 \cdot k_p^p \cdot [M]^p \cdot \mu_1^n + k_p^p \cdot [M]^p \cdot \mu_0^n + k_{fM}^p \cdot [M]^p \cdot \mu_0^n \right. \\
& + k_{aI(n-1)} \cdot [I\bullet]^{aq} \cdot (N_{n-1} + \mu_2^{n-1}) \\
& + k_{aM(n-1)} \cdot [M\bullet]^{aq} \cdot (N_{n-1} + \mu_2^{n-1}) \\
& + k_a \cdot [P_{tot}\bullet]^{aq} \cdot (N_{n-1} + \mu_2^{n-1}) \\
& + k_{sM(n+1)} \cdot \mu_0^{n+1} \cdot \left(\frac{\mu_2^{n+1}}{N_{n+1}} - 1 \right) \\
& + k_{d2(n-2)} \cdot (2 \cdot N_{n-2} + \mu_2^{n-2}) \\
& + k_{d1(n-1)} \cdot (N_{n-1} + \mu_2^{n-1}) \\
& \left. + \frac{k_t^p}{2 \cdot N_A \cdot v_p} \cdot \mu_2^{n+2} \cdot \left(\frac{\mu_0^{n+2}}{N_{n+2}} - 1 \right) \cdot \left(\frac{\mu_0^{n+2}}{N_{n+2}} - 2 \right) \right] \\
\cdot & \left[k_{fM}^p \cdot [M]^p + k_{aI(n)} \cdot [I\bullet]^{aq} + k_{aM(n)} \cdot [M\bullet]^{aq} + k_a \cdot [P_{tot}\bullet]^{aq} \right. \\
& + k_{sM(n)} \cdot \frac{\mu_0^n}{N_n} + k_{d2(n)} + k_{d1(n)} \\
& \left. + \frac{k_t^p}{2 \cdot N_A \cdot v_p} \cdot \frac{\mu_0^n}{N_n} \cdot \left(\frac{\mu_0^n}{N_n} - 1 \right) \right]^{-1}
\end{aligned} \tag{3.49}$$

3.8.2 Balanço de cadeias inativas

Uma cadeia inativa Λ_i^n pode ser gerada ou consumida por eventos diretos ou indiretos, tal que todos os fenômenos que mudam a quantidade de radicais da partícula também devem estar presentes no balanço das cadeias inativas. No entanto, como se deseja saber a massa molar média do sistema como um todo e não de cada população de partículas, e como o fator Λ_i^n não surge no balanço de radicais, não se faz necessária a discriminação das cadeias inativas por população de partículas, somente por comprimento. Assim, cada cadeia inativa pode ser expressa por Λ_i e todos os eventos indiretos se anulam.

Portanto, o balanço de cadeias inativas inclui apenas os eventos diretos de transferência de cadeia para monômero e terminação de radicais:

$$\frac{d\Lambda_i}{dt} = k_{fM}^p \cdot [M]^p \cdot \sum_{n=1}^{n_{max}} P_i^n \cdot + \frac{k_{td}^p}{N_A \cdot \nu_p} \cdot \sum_{n=2}^{n_{max}} \left[P_i^n \cdot \left(\frac{1}{N_n} \cdot \sum_{j=1}^{\infty} P_j^n \cdot - 1 \right) \right] \quad (3.50)$$

Os momentos das cadeias inativas são definidos pela Equação 3.51, que é usada para gerar o balanço dos momentos das cadeias inativas (Equação 3.52).

$$\lambda_k = \sum_{i=1}^{\infty} i^k \cdot \Lambda_i \quad (3.51)$$

$$\frac{d\lambda_k}{dt} = k_{fM}^p \cdot [M]^p \cdot \sum_{n=1}^{n_{max}} \mu_k^n + \frac{k_{td}^p}{N_A \cdot \nu_p} \cdot \sum_{n=2}^{n_{max}} \left[\mu_k^n \cdot \left(\frac{\mu_0^n}{N_n} - 1 \right) \right] \quad (3.52)$$

Os momentos de ordem 0, 1 e 2 são então obtidos:

$$\frac{d\lambda_0}{dt} = k_{fM}^p \cdot [M]^p \cdot \sum_{n=1}^{n_{max}} \mu_0^n + \frac{k_{td}^p}{N_A \cdot \nu_p} \cdot \sum_{n=2}^{n_{max}} \left[\mu_0^n \cdot \left(\frac{\mu_0^n}{N_n} - 1 \right) \right] \quad (3.53)$$

$$\frac{d\lambda_1}{dt} = k_{fM}^p \cdot [M]^p \cdot \sum_{n=1}^{n_{max}} \mu_1^n + \frac{k_{td}^p}{N_A \cdot \nu_p} \cdot \sum_{n=2}^{n_{max}} \left[\mu_1^n \cdot \left(\frac{\mu_0^n}{N_n} - 1 \right) \right] \quad (3.54)$$

$$\frac{d\lambda_2}{dt} = k_{fM}^p \cdot [M]^p \cdot \sum_{n=1}^{n_{max}} \mu_2^n + \frac{k_{td}^p}{N_A \cdot \nu_p} \cdot \sum_{n=2}^{n_{max}} \left[\mu_2^n \cdot \left(\frac{\mu_0^n}{N_n} - 1 \right) \right] \quad (3.55)$$

Por fim, após o cálculo de cada momento, as massas molares médias numérica e ponderal são obtidas pelas Equações 3.56 e 3.57.

$$M_n = \frac{\lambda_1}{\lambda_0} \cdot MM_M \quad (3.56)$$

$$M_w = \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \cdot MM_M \quad (3.57)$$

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo contém informações sobre como foram feitos os experimentos utilizados para validar o modelo, assim como sobre os métodos utilizados para atingir os objetivos do trabalho. Isso inclui: solução numérica do modelo, estimação do coeficiente de decomposição do iniciador, ajuste e escolha de outros parâmetros importantes para a conversão e a massa molar da polimerização.

4.1 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Os experimentos aqui brevemente descritos foram realizados por Alves (2015) no Laboratório de Controle de Processos (LCP), do Departamento de Engenharia Química e de Engenharia de Alimentos (EQA) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), e no Núcleo de Estudo em Sistemas Coloidais (NUESC), do Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP) da Universidade de Tiradentes (UNIT). Mais informações sobre as reações e as análises dos resultados podem ser encontradas na referência original.

4.1.1 Decomposição do iniciador

Para estudar a influência da irradiação micro-ondas sobre a decomposição do iniciador 2,2'-azobis-isobutironitrila (AIBN), realizou-se essa reação em batelada sob aquecimento convencional (CH) e por micro-ondas (MO). Como solvente, foi utilizado n-butanol, devido à baixa solubilidade do AIBN em água.

Para a análise em CH, 100 mL da solução de AIBN, a uma concentração de 50 mmol/L, foram preparados em um balão de vidro de 200 mL e aquecidos por uma chapa de aquecimento com agitação magnética (IKA RCT) até a temperatura desejada (60, 70 ou 80 °C), instante considerado o início da reação. Durante todo o processo, através de uma entrada no balão, manteve-se uma baixa vazão de nitrogênio gasoso, para garantir uma atmosfera inerte. Uma segunda entrada ligava o balão a um condensador, para evitar a perda de massa do meio reacional por volatilização dos compostos.

Amostras puderam ser coletadas durante a reação por uma terceira entrada, e elas foram imersas em banho de gelo para a interrupção da reação. Quando atingiram a temperatura ambiente, as amostras seguiram para a etapa de análise.

Para conduzir as reações sob aquecimento dielétrico, utilizou-se o reator micro-ondas Synthos 3000 da Anton Paar, operando a uma frequência de 2,45 GHz e alimentado por um gerador de energia máxima de 1200 W. A unidade é composta por um rotor com oito frascos de quartzo de 80 mL cada, que possuem um agitador magnético que pode promover velocidades de agitação de até 600 rpm. A temperatura foi monitorada por um sensor a gás e o reator possui um sistema de controle que permitiu executar condições de temperatura e potência programadas previamente. A Figura 4.1 apresenta o reator MO, o rotor e os frascos de quartzo.

Figura 4.1 – Reator MO Synthos 3000 da Anton Paar. a) Visão externa do reator; b) interior da cavidade do reator com o rotor; c) rotor com os frascos.



Fonte: Alves (2015).

15 mL da solução de AIBN em n-butanol a 50 mmol/L foram adicionados em cada um dos frascos de quartzo do reator MO. Antes de iniciar o aquecimento, nitrogênio gasoso foi borbulhado no topo dos

frascos por 2 min. Então, para aquecer as amostras, foi utilizada uma potência de 1200 W, aplicada até se atingir a temperatura desejada, que foi mantida durante toda a reação pela diminuição da potência.

Como o reator não permite retirar amostras durante a reação, foram feitos vários experimentos com tempo total diferente, ao fim do qual as amostras foram imediatamente resfriadas em banho de gelo, para posterior análise.

A concentração de AIBN foi medida por espectrofotômetro de UV-visível.

4.1.2 Polimerização em miniemulsão

O sistema de polimerização em miniemulsão em batelada é composto por: metacrilato de metila (MMA) como monômero, água destilada como fase contínua, AIBN como iniciador, Crodamol GTCC como coestabilizador, e lecitina de soja como surfactante.

Para CH, foram utilizadas ampolas de vidro de 10 mL de capacidade, em que se colocaram 2 mL de miniemulsão. Devido ao pequeno volume e à geometria do reator, não foi necessário agitar o sistema. Nitrogênio gasoso foi injetado por 2 min antes de o volume reacional ser introduzido nas ampolas. Para MO, o reator é o mesmo utilizado nas reações de decomposição do iniciador.

Quanto à formulação (Tabelas 4.1 e 4.2), variou-se a fração molar de iniciador (de 0,08% a 1,56% em relação ao monômero), mantendo-se aproximadamente constantes a fase dispersa (20% em massa), a fração mássica de lecitina em relação ao monômero (3%) e a razão mássica monômero/coestabilizador (1:1). Para cada modo de aquecimento, foram realizadas reações com cinco formulações diferentes. Cada reação é identificada pelo modo de aquecimento (CH ou MO), seguido de um número de 1 a 5, conforme a fração de iniciador; reações com o mesmo número possuem aproximadamente a mesma fração de iniciador.

Tabela 4.1 – Formulação básica das reações de polimerização com aquecimento convencional e por micro-ondas.

Aquecimento	Massa dos componentes (g)			
	Água	MMA	Crodamol	Lecitina
CH	40,2	5,0	5,0	0,1
MO	120,6	14,7	14,7	0,4

Fonte: Alves (2015).

Para preparar a miniemulsão, primeiramente se misturaram AIBN, Crodamol e lecitina de soja, sob agitação magnética por cerca de 40 min, tendo sido adicionado MMA nos últimos 5 min. Em seguida, as fases orgânica e aquosa foram misturadas por 20 min com agitação magnética de 1000 rpm em banho de gelo. Essa pré-emulsão foi então submetida a uma miniemulsificação com ponteira de ultrassom.

Após a etapa de ultrassonificação, a miniemulsão foi transferida para o reator adequado e a temperatura da reação foi mantida constante a 70 °C. Ao fim da reação, para cessá-la instantaneamente, foi utilizada uma solução de hidroquinona.

A caracterização do látex incluiu a determinação da conversão do monômero, a massa molar do polímero, o diâmetro de partícula, assim como a dispersão, o número, o potencial zeta e a morfologia das partículas.

Calculou-se a conversão do monômero por gravimetria. Para determinar o tamanho das partículas e sua dispersão, utilizou-se a técnica de difração dinâmica de luz (DLS), que fornece o diâmetro médio em intensidade (D_{pi}), e a microscopia eletrônica de transmissão (TEM), que fornece o diâmetro médio em volume (D_{pv}).

A Tabela 4.2 mostra os resultados obtidos por Alves (2015) para o diâmetro médio em volume de cada reação, assim como outros parâmetros que variaram conforme as reações: percentual molar de iniciador em relação ao monômero e tempo total de reação.

Tabela 4.2 – Percentual molar de iniciador (x_I), diâmetro médio em volume (D_{pv}) e tempo total (t) das reações de polimerização com aquecimento convencional e por micro-ondas.

Reação	x_I (%)	D_{pv} (nm)	t (min)
CH1	0,08	218	390
CH2	0,47	221	180
CH3	0,62	213	180
CH4	0,90	206	180
CH5	1,56	198	180
MO1	0,09	204	90
MO2	0,43	220	90
MO3	0,61	223	90
MO4	0,85	225	60
MO5	1,53	211	90

Fonte: Alves (2015).

A distribuição da massa molar foi determinada por cromatografia de permeação em gel (GPC), a partir de uma curva de calibração baseada em padrões de poliestireno (PS) com massas molares entre 580 e $3,8 \cdot 10^6$ g/mol.

Como foi utilizada uma curva de calibração construída com padrões de PS para associar os tempos de eluição com as massas de PMMA, estas precisaram ser corrigidas pela equação de Mark-Houwink-Sakurada, que relaciona os dois polímeros com a Equação 4.1.

$$K_1 \cdot MM_1^{a_1+1} = K_2 \cdot MM_2^{a_2+1} \quad (4.1)$$

em que MM_i é a massa molar do polímero i , K_i e a_i são os parâmetros de Mark-Houwink-Sakurada, sendo: $K_{PMMA} = 7,5 \cdot 10^{-3}$ mL/g e $K_{PS} = 11,0 \cdot 10^{-3}$ mL/g, $a_{PMMA} = 0,72$ e $a_{PS} = 0,725$ (valores para o eluente THF) (KURATA; TSUNASHIMA, 1998).

4.2 SOLUÇÃO NUMÉRICA

Para resolver o sistema de equações algébrico-diferenciais resultante dos balanços materiais, o modelo matemático foi implementado no *software* MATLAB (The MathWorks, Inc.), versão

8.5.0 (R2015a). Utilizou-se a função *ode15s*, um método multipasso que soluciona os sistemas de equações que apresentam rigidez numérica baseado em fórmulas de diferenciação numérica (NDFs) de ordem variável (THE MATHWORKS, 2015).

O sistema de equações foi dividido em dois grupos: o Bloco Conversão (BC), contendo os balanços de iniciador, monômero, radicais na fase aquosa e de partículas com n radicais; e o Bloco Massa Molar (BM), com os balanços de momentos de radicais e de cadeias inativas na fase polimérica. O código pôde ser estruturado de maneira que o BC seja resolvido independentemente do BM (como ilustra a Figura 4.2), já que não se necessita conhecer a quantidade de cadeias inativas, cujo balanço está presente no BM, para resolver os demais balanços.

Para resolver o BC, primeiramente são definidos os dados de entrada: formulação, tempo e temperatura da reação, propriedades dos materiais, coeficientes cinéticos, diâmetro final da partícula, número máximo de radicais em uma partícula, parâmetros numéricos e condições iniciais.

Os parâmetros numéricos incluem o passo de integração e as tolerâncias absoluta e relativa; estas indicam o erro máximo admissível na integração. Antes da resolução do sistema, as variáveis foram adimensionalizadas, tal que o intervalo de tempo varia entre 0 e 1, com um passo de integração 10^{-3} . A tolerância relativa também vale 10^{-3} , e a absoluta (*AbsTol*) foi particularizada para cada variável (Equação 4.2).

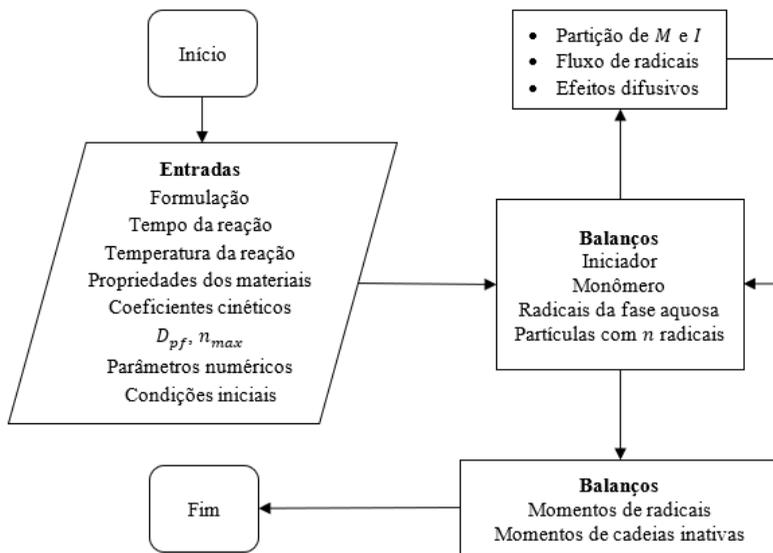
$$AbsTol = 10^{-6} \cdot y_0 \quad (4.2)$$

sendo y_0 o valor da variável y na condição inicial.

Com os dados de entrada, o programa chama a função *ode15s* para a resolução do sistema de equações e calcula, para cada passo de integração, a partição do monômero e do iniciador, o fluxo de radicais e os efeitos difusivos.

Os resultados são então salvos em matrizes, que são acessadas pelo BM para resolver os balanços dos momentos.

Figura 4.2 – Fluxograma da resolução do modelo matemático.



Fonte: autor (2017).

O tempo computacional necessário para resolver os dois blocos variou entre 3 e 300 minutos, dependendo principalmente de n_{max} (entre 50 e 2150), em uma máquina com processador Intel(R) Core(TM) i5-7500 de 3,4 GHz e memória RAM de 8 GB.

4.3 PARÂMETROS

A seguir são apresentados os parâmetros utilizados no modelo, referentes ao monômero (MMA), polímero (PMMA), iniciador (AIBN), coestabilizador (Crodamol GTCC), surfactante (lecitina de soja) e solvente (água).

Tabela 4.3 – Parâmetros utilizados no modelo referentes ao iniciador, ao coestabilizador, ao surfactante e à água. T em Kelvin.

Símbolo	Valor	Unidade	Fonte
D_{Ih}	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	[1]
D_{Ip}	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	[1]
D_{Iw}	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	[1]
k_{tI}	$2 \cdot 10^{12}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	[1]
K_{Iwp}	120	–	[2]
K_{RIwp}	10,98	–	[3]
MM_I	164,21	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	[4]
T_{fCE}	268	K	[5]
α_{CE}	0,001	K^{-1}	*
δ	5	nm	[1]
ρ_{CE}	0,95	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	[5]
ρ_W	$17,863$ $+ 58,606 \cdot (1 - T/647,096)^{0,35}$ $- 95,396 \cdot (1 - T/647,096)^{2/3}$ $+ 213,89 \cdot (1 - T/647,096)$ $- 141,26 \cdot (1$ $- T/647,096)^{4/3} \cdot 18,015 \cdot 10^{-3}$	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	[6]

Fonte: [1] Autran, de la Cal e Asua (2007); [2] Nomura e Suzuki (2004); [3] Shang e Shan (2012); [4] Cortina (2007); [5] Croda (2015); [6] Poling et al. (2008). *Como o valor para esse parâmetro não foi encontrado na literatura, usou-se o valor igual ao do monômero.

Tabela 4.4 – Parâmetros utilizados no modelo referentes ao monômero e ao polímero. T em Kelvin.

Símbolo	Valor	Unidade	Fonte
D_{Mh}	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	[1]
D_{Mp}	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	[2]
D_{Mw}	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	[3]
k_a	$1,0 \cdot 10^9$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	[1]
k_i	$8 \cdot k_p$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	[4]
k_{pM}	$4 \cdot k_p$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	[5]
k_{tM}	$3 \cdot k_t$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	[1]
K_{Mwp}	43	–	[6]
MM_M	100,12	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	[7]
T_{gM}	167	K	[8]
T_{gP}	387	K	[8]
α_M	0,001	K^{-1}	[9]
α_P	0,00048	K^{-1}	[9]
ρ_M	$0,9654 - 0,00109 \cdot (T - 273,15)$ $- 9,7 \cdot 10^{-7} (T - 273,15)^2$	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	[10]
ρ_P	$\rho_M / (0,754$ $- 9 \cdot 10^{-4} (T - 343,15))$	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	[10]

Fonte: [1] Autran, de la Cal e Asua (2007); [2] Hansen e Ugestald (1979); [3] Alhamad, Romagnoli e Gomes (2005); [4] Shang e Shan (2012); [5] Gilbert (1995); [6] Sayer (1999); [7] Poling et al. (2008); [8] Pinto e Ray (1995); [9] Ross e Laurence (1977 apud SCHMIDT; RAY, 1981); [10] Schmidt, Clinch e Ray (1984).

A primeira simulação realizada considera apenas aquecimento convencional e utiliza o modelo desenvolvido por Costa et al. (2013) sem modificações, para avaliar se ele se aplica às condições dos experimentos de Alves (2015). Esse modelo inicial não considera a formação de nanocápsulas e utiliza os parâmetros da Tabela 4.5 além dos anteriormente apresentados.

Tabela 4.5 – Parâmetros utilizados no modelo inicial. T em Kelvin.

Símbolo	Valor	Unidade	Fonte
f	0,6	–	[1]
k_{fM}	$0,893 \cdot \exp[-2240/(1,987 \cdot T)]$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	[2]
k_p	$2,67 \cdot 10^9 \cdot \exp[-22400 / (8,314 \cdot T)]$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	[3]
k_t	$10^{(11,33-291/T)}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	[3]

Fonte: [1] Autran, de la Cal e Asua (2007); [2] Mahabadi e O’Driscoll (1977); [3] Beuermann e Buback (2002).

4.4 ESTIMAÇÃO E AJUSTE DE PARÂMETROS

Nesta seção são apresentadas as abordagens para a escolha de determinados parâmetros, como o coeficiente de decomposição do iniciador, de propagação e de terminação, além dos parâmetros pertinentes à formação de nanocápsulas, e as correlações que representam o volume livre.

Todas as análises de reações de polimerização para o ajuste de parâmetros foram feitas com a formulação da reação CH3 a 70 °C.

Além das reações consideradas nesse sistema, apresentadas na Tabela 3.1, são comuns na polimerização via radicais livres reações de inibição, que impedem a formação de polímero durante um período, conhecido como tempo de indução. Isso ocorre devido à presença de inibidores no sistema, como as substâncias adicionadas ao monômero para seu armazenamento seguro, ou o próprio oxigênio, cuja quantidade pode ser minimizada pela purga com nitrogênio. Essas substâncias reagem com os primeiros radicais formados, tal que o tempo de indução será tão maior quanto menor a velocidade de geração de radicais que consomem todo o inibidor (MANO; MENDES, 1999). Para o presente sistema, outro fator importante que contribui para o tempo de indução é o período necessário para se atingir a temperatura de polimerização (70 °C); assim, com uma temperatura menor no início da reação, a taxa de polimerização também é menor.

Dessa maneira, o tempo de indução foi descontado nos dados experimentais, 5 min para as reações CH2 e CH3 (com uma menor quantidade de iniciador) e 4 min para as reações CH4 e CH5. Para as reações realizadas com aquecimento dielétrico, não se considerou um tempo de indução, porque a geração de radicais é rápida o suficiente para que esse tempo seja desprezível.

Para avaliar os resultados obtidos pelo modelo para a conversão, utilizou-se a raiz do erro quadrático médio (RMSE, Equação 4.3), comumente usada para expressar a exatidão de resultados numéricos. A RMSE apresenta valores do erro nas mesmas unidades da variável analisada e é mais sensível aos grandes erros, por elevar ao quadrado as diferenças individuais (HALLAK; FILHO, 2011).

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n (X_{sim_i} - X_{exp_i})^2} \quad (4.3)$$

sendo n o número de pontos experimentais, X_{sim} e X_{exp} a conversão simulada e a experimental, respectivamente.

Para a massa molar média, como os experimentos possuem apenas dados do fim da reação, usou-se a Equação 4.4. Para a maioria das reações comparadas, a conversão experimental foi maior que a simulada; assim, nesses casos as massas molares foram comparadas após o mesmo tempo de reação, e não na mesma conversão.

$$erro\% = \frac{MM_{sim} - MM_{exp}}{MM_{exp}} \cdot 100\% \quad (4.4)$$

sendo MM_{sim} e MM_{exp} a massa molar média simulada e a experimental, respectivamente.

4.4.1 Coeficiente de decomposição do iniciador

Um importante parâmetro para prever a evolução da conversão de reações de polimerização via radicais livres é o coeficiente cinético de decomposição do iniciador, k_d . Num sistema homogêneo, o balanço de iniciador é dado pela Equação 4.5.

$$\frac{d[I]}{dt} = -k_d \cdot [I] \quad (4.5)$$

A integração da Equação 4.5 fornece a concentração de iniciador em função do tempo:

$$[I](t) = [I]_0 \cdot \exp(-k_d \cdot t) \quad (4.6)$$

A literatura fornece valores para esse parâmetro para diferentes temperaturas e solventes usando aquecimento convencional. Com aquecimento por micro-ondas, no entanto, os dados são escassos. Assim, para ambos os modos de aquecimento, estimou-se esse parâmetro utilizando dados experimentais obtidos por Alves (2015) de concentração em função do tempo da decomposição isotérmica do iniciador AIBN em solvente n-butanol, a três temperaturas (60, 70 e 80 °C).

A estimação foi realizada com o *software* MATLAB (The MathWorks, Inc.), versão 8.5.0 (R2015a), pelo método dos mínimos quadrados não lineares, devido ao fato de o coeficiente que se quer estimar ser não linear.

4.4.2 Fator de eficiência do iniciador

Além do coeficiente de decomposição do iniciador, outro parâmetro associado a sua decomposição e, portanto, importante para o balanço dessa espécie (Equação 3.3) é o fator de eficiência f . Este está relacionado às reações paralelas do iniciador, que não levam à iniciação da polimerização, como a sua decomposição e imediata recombinação. Ele possui um valor entre 0 e 1 e é muitas vezes considerado constante durante a polimerização (COUNTINHO; OLIVEIRA, 2006).

Para avaliar qual é o melhor fator de eficiência para este sistema, foram feitas simulações com $f = 0,4$ e $0,6$, utilizando o k_d estimado para CH.

4.4.3 Nanocápsulas

Os experimentos utilizados para a validação do modelo não possuem dados que possibilitem saber em qual conversão começa a formação das nanocápsulas e em qual ela termina.

Para decidir os melhores parâmetros, foram simuladas dez reações com diferentes pares (X_a, X_b) , organizados segundo a Tabela 4.6, enquanto os demais parâmetros foram mantidos constantes.

Tabela 4.6 – Pares (X_a , X_b) avaliados no estudo de formação de nanocápsulas.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
X_a	0,3	0,3	0,5	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,7
X_b	0,4	0,5	0,6	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,8	0,9

Fonte: autor (2017).

4.4.4 Coeficientes cinéticos de propagação, terminação e transferência de cadeia para monômero

Na literatura encontra-se uma ampla gama de valores para parâmetros cinéticos das reações de polimerização, como os coeficientes cinéticos de propagação, terminação e transferência de cadeia para monômero. Antes de serem estudadas as reações realizadas sob aquecimento por micro-ondas, foi escolhido o conjunto desses parâmetros que melhor representa os resultados de conversão e de massa molar da reação CH3.

Na Tabela 4.7 estão os valores avaliados para esses parâmetros, sendo que, para o estudo de cada um deles, o valor dos outros parâmetros permaneceu constante.

Tabela 4.7 – Coeficientes de propagação, terminação e transferência de cadeia para monômero avaliados para as reações de polimerização com aquecimento convencional. Unidade: $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. T em Kelvin.

Símbolo	Valor	Fonte
k_p	$2,67 \cdot 10^9 \cdot \exp[-22400/(8,314 \cdot T)]$	[1]
	$2,66 \cdot 10^{10} \cdot \exp[-22300/(8,314 \cdot T)]$	[2]
	$4,92 \cdot 10^8 \cdot \exp[-4353/(1,987 \cdot T)]$	[3]
	$7 \cdot 10^9 \cdot \exp[-6300/(1,987 \cdot T)]$	[4]
k_t	$10^{(11,33-291/T)}$	[1]
	$9,8 \cdot 10^{10} \cdot \exp[-701/(1,987 \cdot T)]$	[3]
	$1,76 \cdot 10^{12} \cdot \exp[-2800/(1,987 \cdot T)]$	[4]
k_{fM}	$0,893 \cdot \exp[-2240/(1,987 \cdot T)]$	[3]
	$1,81 \cdot 10^{-5} \cdot k_p$	[5]
	$1 \cdot 10^{-10}$	*

Fonte: [1] Beuermann e Buback (2002); [2] Beuermann et al. (1997); [3] Mahabadi e O'Driscoll (1977); [4] Pinto e Ray (1995); [5] Stickler e Meyerhoff (1978). *Usou-se um valor muito menor que os encontrados na literatura para representar a ausência de transferência de cadeia para monômero.

4.4.5 Volume livre

Como o coestabilizador está em grande quantidade na fase orgânica, sua contribuição para a fração de volume livre não pode ser desprezada, porque isso afeta a concentração de monômero e o efeito vítreo, ambos importantes para o cálculo da taxa de propagação. Para representar essa influência, Bresolin (2013) adaptou uma equação de Wang e Zhu (2003) (Equação 3.27), em que os fatores relacionados ao solvente foram substituídos pelos pertencentes ao coestabilizador.

A correlação adaptada possui três termos ξ_i (Equação 4.7), um para cada uma das substâncias em maior quantidade na fase orgânica: polímero, monômero e coestabilizador.

$$\xi_i = [0,025 + \alpha_i \cdot (T - T_i)] \cdot \varphi_i \quad (4.7)$$

em que T_i substitui T_{gP} , T_{gM} ou T_{fCE} .

Outras três correlações foram avaliadas variando os termos relacionados ao coestabilizador, como disposto na Tabela 4.8, incluindo o caso em que a quantidade de coestabilizador não é usada para o cálculo do volume livre (B).

Tabela 4.8 – Correlações avaliadas para a fração de volume livre.

Valor	Código	Fonte
$\xi_P + \xi_M + [0,025 + \alpha_{CE} \cdot (T - T_{fCE})] \cdot \varphi_{CE}$	A	[1]
$\xi_P + \xi_M$	B	*
$\xi_P + \xi_M + [0,025 + \alpha_{CE}/2 \cdot (T - T_{fCE})] \cdot \varphi_{CE}$	C	*
$\xi_P + \xi_M + 0,025 \cdot \varphi_{CE}$	D	*

Fonte: [1] Bresolin (2013). *Adaptado de Wang e Zhu (2003).

4.4.6 Diâmetro de partícula

Nas simulações utiliza-se o diâmetro médio inicial das gotas de monômero para calcular a quantidade total de partículas no sistema, constante durante a reação. Esse diâmetro é calculado a partir do diâmetro médio final das partículas de polímero, medido experimentalmente, levando em consideração a contração volumétrica do meio orgânico que ocorre durante a reação. Como ele é usado para calcular um volume, o diâmetro médio mais indicado para esse cálculo é o volumétrico, D_{pv} . Entretanto, o diâmetro médio medido durante as reações por DLS (difração dinâmica de luz) é o diâmetro médio em intensidade, D_{pi} , que dá um peso maior à fração de partículas grandes.

Para mostrar como o diâmetro de partícula influencia os resultados de conversão e massa molar, foram realizadas simulações com $D_{pv} = 213 \text{ nm}$ (calculado a partir da distribuição do tamanho das partículas

determinada pela contagem de partículas em imagens de microscopia eletrônica de transmissão, TEM) e $D_{pi} = 245 \text{ nm}$ (medido por DLS) para uma mesma reação, cujos todos os outros parâmetros são os mesmos.

4.4.7 Número máximo de radicais em uma partícula

Para cada simulação das polimerizações, ajustou-se o número máximo de radicais em uma partícula, n_{max} , para que $N_{n_{max}}$ fosse menor que a unidade em qualquer instante da reação. Caso contrário, poderia ser admitido que, dada a possibilidade da existência de $N_{n_{max}+1}$, sua quantidade seria maior que a unidade, e a previsão da conversão estaria subestimada ao limitar erroneamente n_{max} , já que uma maior quantidade de radicais em uma partícula proporciona uma maior taxa de reação.

Como o balanço populacional possui $(n_{max} + 1)$ equações diferenciais, e como os balanços dos momentos de radicais são resolvidos para cada população de partículas, a quantidade de equações do sistema cresce com o aumento de n_{max} . Por isso qualquer condição que aumenta a geração de radicais (aumento de k_d , f ou fração de iniciador) ou diminui sua terminação (aumento do diâmetro da partícula ou diminuição de k_t) tende a aumentar o tempo de resolução das equações, recomendando-se usar o mínimo valor para n_{max} que satisfaça a condição anterior.

Para demonstrar os efeitos de se utilizar um valor para esse parâmetro que não atende ao requisito descrito anteriormente, foram realizadas simulações com 4 n_{max} (50, 100, 200 e 400) para sistemas idênticos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados primeiramente os resultados da estimação e do ajuste dos parâmetros. Assim, com o conjunto de parâmetros totalmente definido, discutem-se os resultados obtidos para as demais formulações sob aquecimento convencional (CH), em que se varia a concentração de iniciador, assim como para as reações sob aquecimento por micro-ondas (MO).

5.1 ESTIMAÇÃO E AJUSTE DE PARÂMETROS

5.1.1 Coeficiente de decomposição do iniciador

A Tabela 5.1 reúne os resultados da estimação do coeficiente de decomposição do iniciador em n-butanol, para as temperaturas de 60, 70 e 80 °C, para CH e MO.

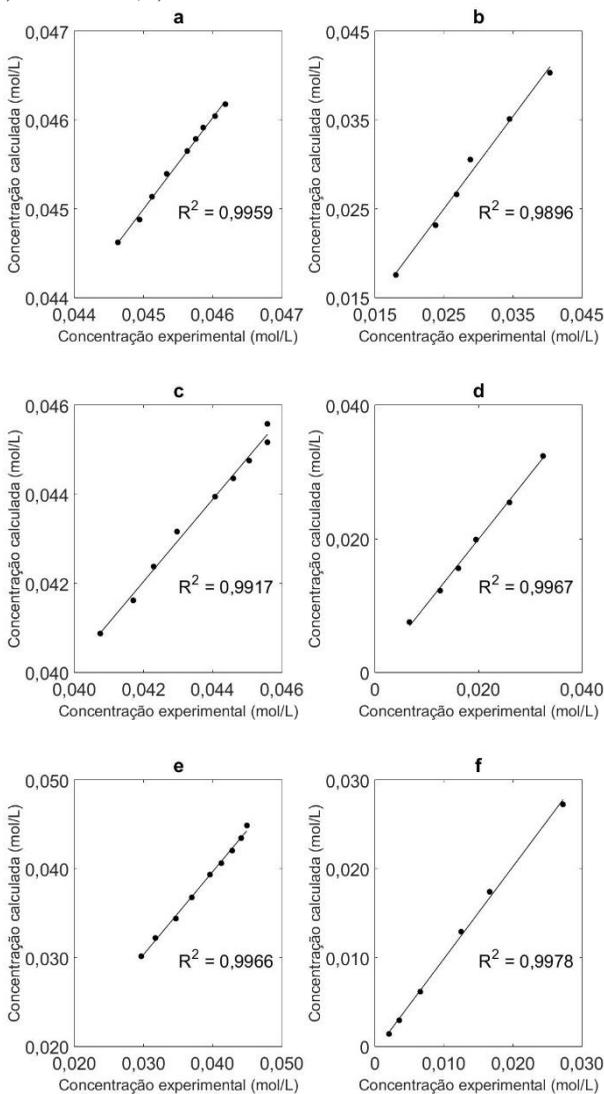
Tabela 5.1 – Coeficientes de decomposição do iniciador estimados para CH e MO.

<i>T</i> (°C)	$k_d \cdot 10^5 / s^{-1}$		$k_{d,MO} / k_{d,CH}$
	CH	MO	
60	$0,9534 \pm 0,1710$	$46,29 \pm 3,51$	48,6
70	$3,032 \pm 0,197$	$81,34 \pm 5,14$	26,8
80	$11,09 \pm 0,49$	$248,3 \pm 21,0$	22,4

Fonte: autor (2017).

Os coeficientes estimados foram então utilizados para calcular as concentrações de iniciador ao longo do tempo, e estas foram comparadas com as concentrações experimentais, como mostra a Figura 5.1, em que se observa um bom ajuste.

Figura 5.1 – Concentração calculada em função da concentração experimental da decomposição do iniciador: a) CH a 60 °C, b) MO a 60 °C, c) CH a 70 °C, d) MO a 70 °C, e) CH a 80 °C, f) MO a 80 °C.



Fonte: autor (2017).

O valor de k_d estimado para o aquecimento convencional a 70 °C é semelhante aos valores encontrados na literatura, como se observa na Tabela 5.2, para diferentes solventes.

Tabela 5.2 – k_d para aquecimento convencional a 70 °C.

$k_{d,CH} \cdot 10^5 / s^{-1}$	Solvente	Fonte
3,032	n-Butanol	Este estudo
3,85	n-Butanol	[1]
3,78	Benzeno	[2]
3,166	Benzeno	[3]
4,72	Estireno	[4]
3,1	MMA	[5]
4,0	Tolueno	[6]

Fonte: [1] Ergan e Bayramoglu (2013); [2] Bawn e Mellish (1951); [3] Bawn e Verdin (1960); [4] Breitenbach e Schindler (1952); [5] Bamford, Denyer e Hobbs (1967); [6] Talât-Erben e Bywater (1955).

Para MO, espera-se que o coeficiente de decomposição do iniciador seja maior que para CH (PERREUX; LOUPY, 2001). De fato, os resultados obtidos mostram que esse aumento foi de até 48 vezes.

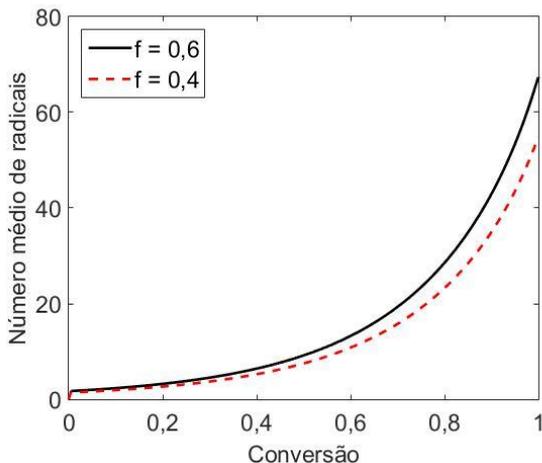
Ergan e Bayramoglu (2013) realizaram um estudo sobre a decomposição do AIBN em n-butanol e observaram que os parâmetros de Arrhenius desse coeficiente variam com a potência das ondas empregadas no aquecimento, mesmo a temperatura constante. Nesse estudo, o maior valor encontrado para k_d foi para uma potência de 30 W, que a 70 °C forneceu $k_d = 3,908 \cdot 10^{-5} s^{-1}$, 20 vezes menor que o encontrado neste trabalho. Essa diferença pode ser explicada pelo fato de os dados experimentais de Alves (2015) terem sido obtidos aplicando-se uma potência variável de 0 a 1200 W, a fim de manter o sistema isotérmico.

5.1.2 Fator de eficiência do iniciador

Como a eficiência do iniciador está diretamente ligada à geração de radicais, espera-se que um menor f produza menos radicais, o que pode ser visto na Figura 5.2, que mostra o número médio de radicais por partícula (\bar{n}) durante a reação. Assim, para um mesmo número de partículas, a taxa de propagação fica também menor, como mostra a

Figura 5.3. Mais significativa é a variação das massas molares médias (Figura 5.4), em que há uma concordância maior para $f = 0,4$ em relação ao resultado experimental; de fato, para M_n , o erro relativo para essa simulação foi de apenas -6% , enquanto para $f = 0,6$ o erro foi de -34% .

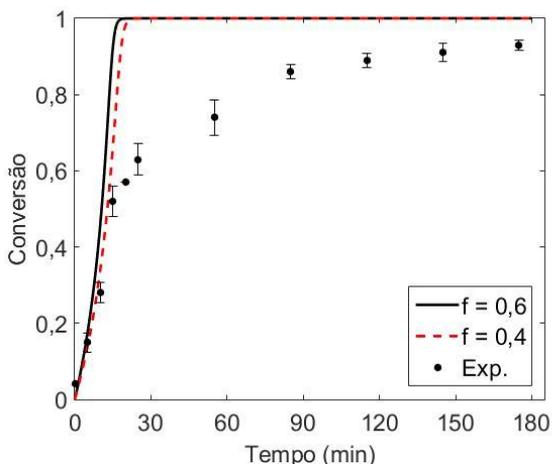
Figura 5.2 – Número médio de radicais por partícula em função da conversão da reação CH3 com $f = 0,4$ e $0,6$.



Fonte: autor (2017).

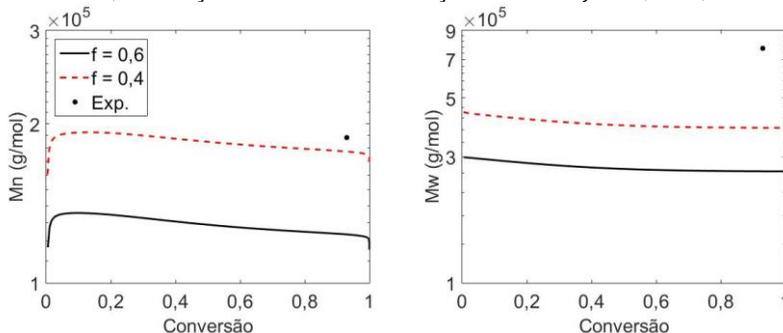
Observa-se que com $f = 0,6$ há uma superestimação da conversão, a ponto de ser atingida a conversão total em menos de 30 min, enquanto a conversão experimental é de 93% após 175 min. A diminuição do fator de eficiência não melhorou significativamente a conversão, podendo-se obter as mesmas conclusões. Assim, a abordagem seguinte foi considerar a formação de nanocápsulas no modelo, por causa da grande quantidade de coestabilizador utilizada experimentalmente.

Figura 5.3 – Conversão da reação CH3 com $f = 0,4$ e $0,6$.



Fonte: autor (2017).

Figura 5.4 – Massa molar média numérica (M_n) e ponderal (M_w), experimentais e simuladas, em função da conversão da reação CH3 com $f = 0,4$ e $0,6$.

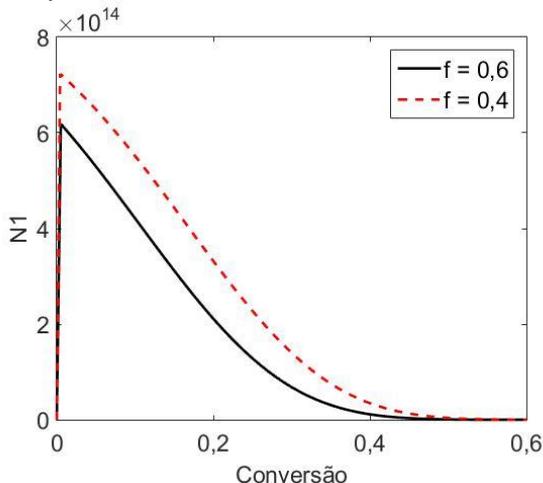


Fonte: autor (2017).

Quando um radical está isolado em uma partícula, a terminação bimolecular é suprimida e ele consegue se propagar e crescer mais. Assim, a massa molar média do sistema é altamente dependente da quantidade de partículas com um único radical, N_1 . Pela Figura 5.5 nota-se que essa variável é maior para $f = 0,4$, em qualquer conversão menor que 50%, o que explica a maior massa molar encontrada para essa condição. Conforme aumenta \tilde{n} , essa contribuição de N_1 para a massa molar é tornada menos importante pelas outras populações de partículas (SCHORK et al., 2005); mas até 50% de conversão, faixa em que há

diferença entre os valores de N_1 , \tilde{n} fica em torno de 5, baixo o suficiente para a contribuição de N_1 ser significativa.

Figura 5.5 – Número de partículas com um radical em função da conversão da reação CH3 com $f = 0,4$ e $0,6$.



Fonte: autor (2017).

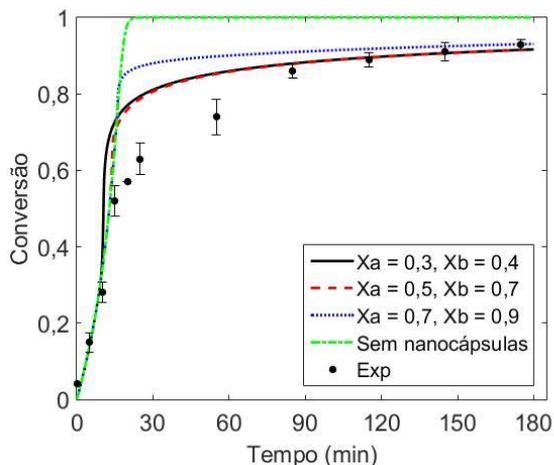
Com esses resultados, optou-se por utilizar $f = 0,4$ nas próximas análises.

5.1.3 Nanocápsulas

Na Figura 5.6 é comparada a evolução da conversão obtida pela simulação sem considerar a formação de nanocápsulas com polimerizações considerando diferentes pares de parâmetros (X_a, X_b) (pares 1, 7 e 10, segundo a Tabela 4.6), juntamente com a conversão experimental. Os demais pares exibiram um comportamento semelhante a esses e suas curvas não serão apresentadas.

Nota-se que a conversão simulada ficou mais semelhante à experimental quando se considerou a formação de nanocápsulas; de fato, para a curva sem nanocápsulas a RMSE é 0,201, enquanto para a curva $X_a = 0,5$, $X_b = 0,7$, a que melhor se ajustou, o erro diminuiu para 0,101. Assim, esse conjunto de parâmetros será usado nas simulações seguintes. Estes foram os mesmos valores utilizados por Capeletto (2015) para uma polimerização de MMA com iniciador AIBN, usando 40% em massa, em relação à fase orgânica, de Crodamol como coestabilizador.

Figura 5.6 – Conversão da reação CH3 considerando a formação de nanocápsulas.



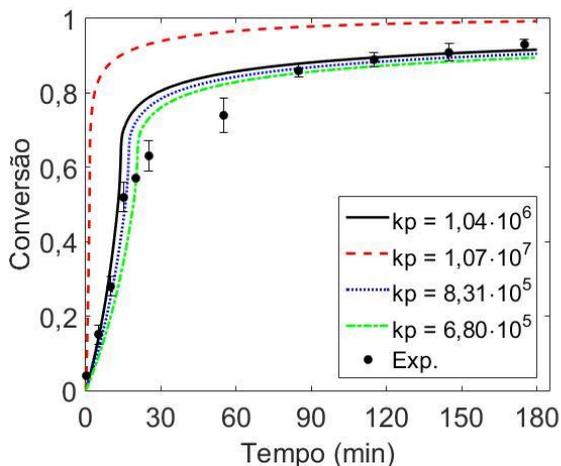
Fonte: autor (2017).

Quando a separação do coestabilizador não é considerada no modelo, tal que ele fique igualmente distribuído na partícula durante toda a reação, ele atua como plastificante do polímero, atenuando, e às vezes até inibindo, os efeitos gel e vítreo. Sem efeito vítreo, a reação sem a formação de nanocápsulas não possui a diminuição brusca da taxa de polimerização que é observada nas outras reações, e que resulta em uma limitação da conversão máxima.

5.1.4 Coeficientes cinéticos de propagação, terminação e transferência de cadeia para monômero

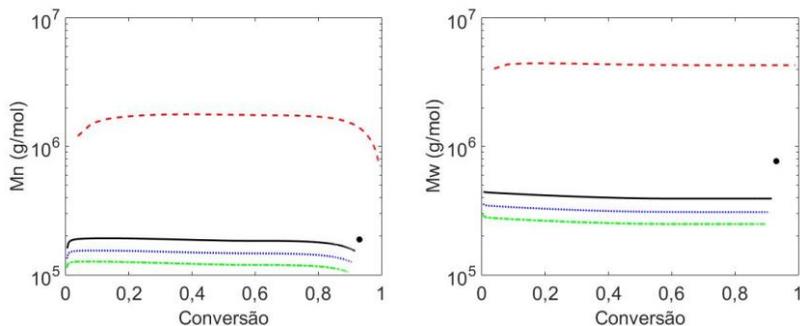
A Figura 5.7 apresenta a evolução da conversão para a reação CH3 com diferentes coeficientes de propagação. Como esse parâmetro está diretamente ligado à taxa de polimerização (Equação 2.10), constata-se que esta é maior para os maiores k_p . As massas molares médias numérica e ponderal também possuem essa tendência de aumentar com k_p , como mostra a Figura 5.8. Isso ocorre porque, para uma mesma taxa de terminação e de transferência de cadeia, reações em que a propagação é maior geram radicais com mais meros antes de seu crescimento ser interrompido.

Figura 5.7 – Efeito do k_p na conversão da reação CH3. Valores dos coeficientes a 70 °C, em $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.



Fonte: autor (2017).

Figura 5.8 – Efeito do k_p na massa molar média do polímero para a reação CH3.



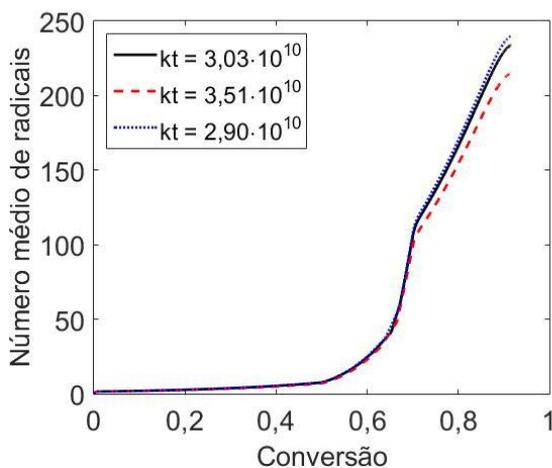
Fonte: autor (2017).

Apesar de a curva com o menor valor de k_p possuir a menor RMSE (0,075), a curva com $k_p = 1,04 \cdot 10^6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ forneceu maior concordância em relação às massas molares médias experimentais. Por esse motivo, escolheu-se manter, nas simulações seguintes, $k_p = 1,04 \cdot 10^6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

O coeficiente cinético de terminação influencia o número médio de radicais por partícula, de forma que uma terminação mais lenta permite

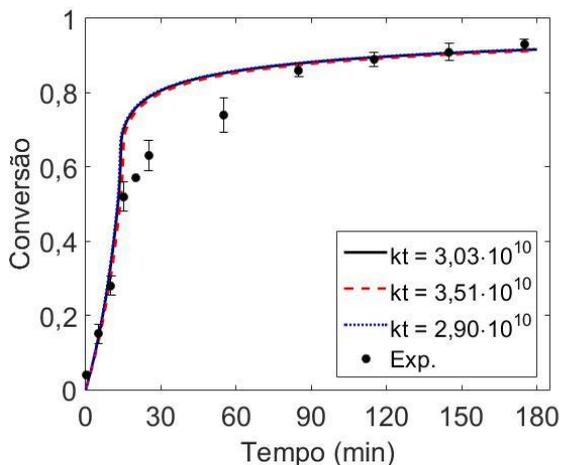
mais radicais coexistirem, o que aumenta a taxa de polimerização, além de permitir um maior crescimento das cadeias. No entanto, como os valores encontrados na literatura são muito próximos entre si a 70 °C, variando de $2,90 \cdot 10^{10}$ a $3,51 \cdot 10^{10} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, observa-se uma leve variação em \bar{n} a partir de 70% (Figura 5.9), quando já não há mais tanto monômero para reagir e influenciar a taxa de polimerização. Assim, não se constataram diferenças significativas na conversão (Figura 5.10) nem na massa molar.

Figura 5.9 – Efeito do k_t no número médio de radicais por partícula para a reação CH3. Valores dos coeficientes a 70 °C, em $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.



Fonte: autor (2017).

Figura 5.10 – Efeito do k_t na conversão da reação CH3. Valores dos coeficientes a 70 °C, em $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

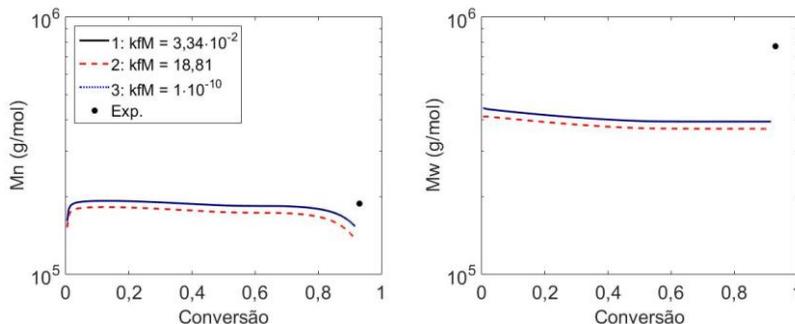


Fonte: autor (2017).

A Figura 5.11 apresenta o efeito do coeficiente de transferência de cadeia para monômero sobre a massa molar do polímero. Constatase que a curva 2 ($k_{fM} = 18,81 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), com um coeficiente 500 vezes maior que o da simulação 1 ($k_{fM} = 3,34 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), possui uma massa molar média numérica final apenas 10% menor. Como não se observam diferenças entre os parâmetros 1 e 3 (sem transferência de cadeia), mesmo que 1 seja várias ordens de grandeza maior que 3, conclui-se que o valor de 1 já é pequeno o suficiente para não influenciar a massa molar.

Esse parâmetro cinético não afeta o número de radicais no sistema, mas pode modificar a cinética caso o radical monomérico formado tenha reatividade diferente dos radicais poliméricos, o que é considerado neste modelo. No entanto, nota-se que a transferência de cadeia para monômero não é um evento significativo para essa polimerização, de modo que não foram observadas diferenças na conversão.

Figura 5.11 – Efeito do k_{fM} na massa molar média do polímero para a reação CH3. Valores dos coeficientes a 70 °C, em $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.



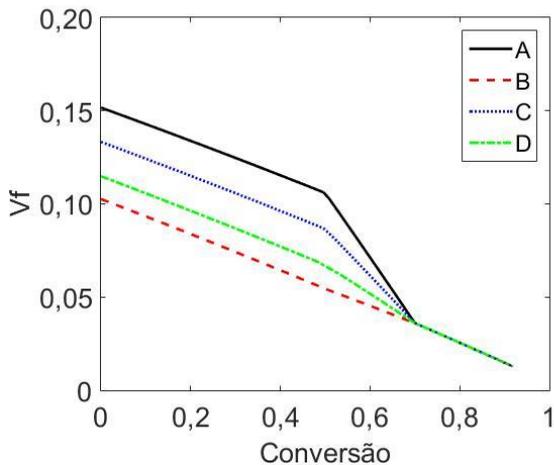
Fonte: autor (2017).

Com os resultados obtidos, o valor de cada parâmetro foi mantido igual ao utilizado pelo modelo inicial.

5.1.5 Volume livre

A Figura 5.12 mostra como varia a fração de volume livre para as diferentes correlações utilizadas. Para A, C e D, nota-se uma mudança no comportamento da função em $X = 0,5$ e $0,7$, que são as conversões relacionadas à formação de nanocápsulas. Como essa formação redefine a fração de coestabilizador presente no volume de controle (fase casca), a influência desses parâmetros sobre o cálculo de V_f diminui conforme diminui a contribuição da fração volumétrica de coestabilizador na correlação; por exemplo, para B, cujo volume livre independe do coestabilizador, não se nota uma variação da curva nesses pontos. Após $X = 0,7$, não há mais coestabilizador na fase casca, tal que os volumes livres se igualam.

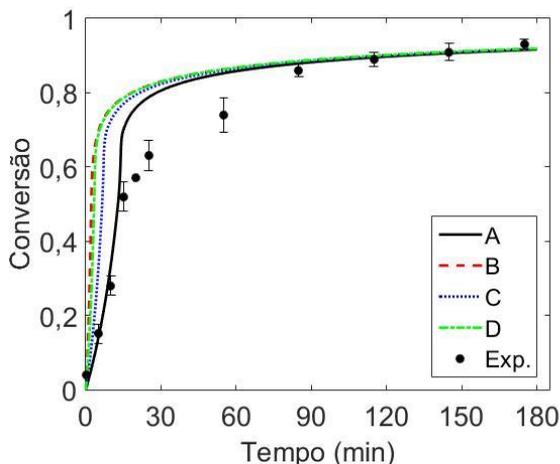
Figura 5.12 – Fração de volume livre em função da conversão para diferentes correlações, para a reação CH3.



Fonte: autor (2017).

Pela correlação de Ross e Laurence (1977 apud SCHMIDT; RAY, 1981) (Equação 3.32), o efeito vítreo começa a variar a taxa de propagação quando a fração de volume livre atinge 0,05. Isso ocorre em conversões semelhantes para todas as condições, tal que a influência do efeito vítreo observada no gráfico da conversão, Figura 5.13, ocorre aproximadamente na mesma conversão (entre 60 e 70%).

Figura 5.13 – Conversão da reação CH3 para diferentes correlações para a fração de volume livre.



Fonte: autor (2017).

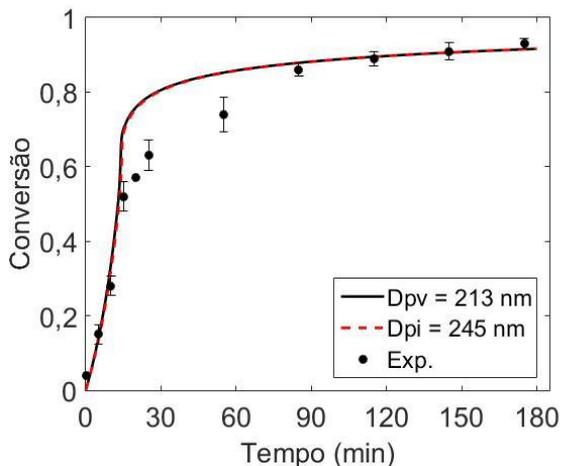
A curva A possui a menor RMSE: 0,101, contra 0,254 da curva B, a que possui menor concordância com os dados experimentais. Assim, a correlação A, que utiliza os mesmos parâmetros para o coestabilizador, monômero e polímero, foi a escolhida para as simulações seguintes.

5.1.6 Diâmetro de partícula

Conforme aumenta o diâmetro de partícula, para uma mesma formulação, diminui o número de partículas do sistema; isso tende a diminuir a taxa de polimerização, como expresso pela Equação 2.10. No entanto, o aumento do diâmetro também permite que mais radicais coexistam por mais tempo antes de terminar (ASUA, 2003; SCHORK et al., 2005); com o aumento de \tilde{n} , a mesma equação prevê o aumento da taxa de polimerização.

Costa et al. (2013) estudou a polimerização em miniemulsão com iniciador organossolúvel e concluiu que essa competição de efeitos antagônicos resulta em uma diminuição da velocidade da reação conforme aumenta o diâmetro, até um valor limite que depende da natureza dos compostos e das condições do sistema, como temperatura e formulação. A Figura 5.14 mostra que para a formulação CH3 a diferença na conversão, apesar de concordar com o disposto anteriormente, é quase imperceptível.

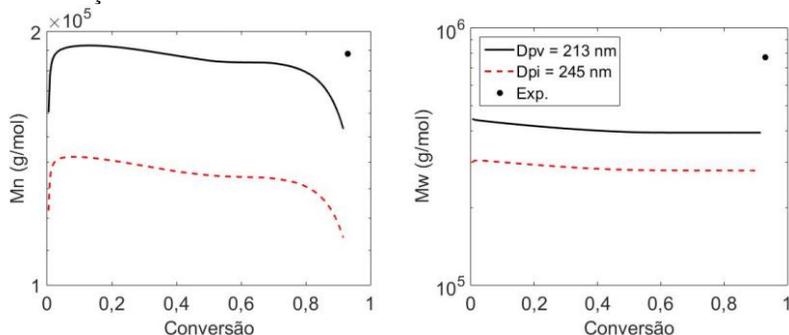
Figura 5.14 – Efeito do diâmetro de partícula na conversão da polimerização para a reação CH3.



Fonte: autor (2017).

Mais significativa é a diferença nas massas molares médias (Figura 5.15), que diminuem com o aumento do diâmetro de partícula, como também encontrado por Costa et al. (2013). Usando-se $D_{pv} = 213 \text{ nm}$ o erro relativo encontrado para M_n (-19%) foi menor que com $D_{pi} = 245 \text{ nm}$ (-40%).

Figura 5.15 – Efeito do diâmetro de partícula na massa molar média do polímero para a reação CH3.

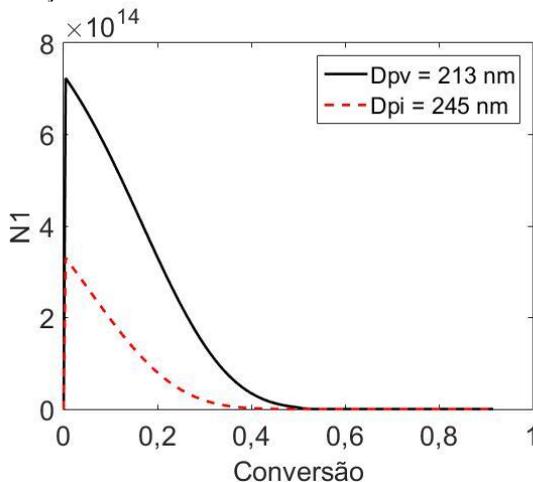


Fonte: autor (2017).

Como discutido para o fator de eficiência do iniciador, essa diferença ocorre por causa da maior quantidade de partículas com um

radical no caso do menor diâmetro, que apresenta uma maior compartimentalização, como mostra a Figura 5.16.

Figura 5.16 – Efeito do diâmetro de partícula no número de partículas com um radical para a reação CH₃.



Fonte: autor (2017).

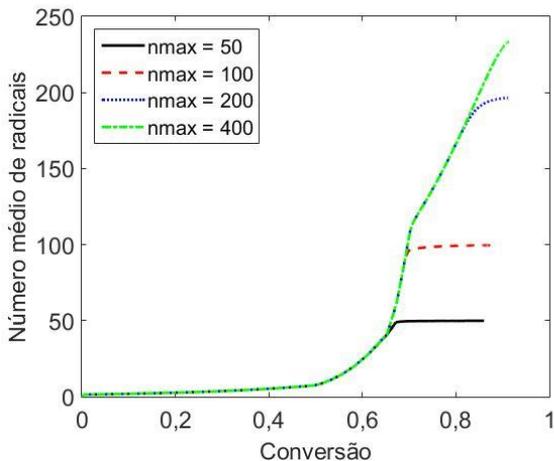
Assim, apesar de não serem significativas as diferenças encontradas na conversão, a análise das massas molares médias mostrou que a escolha de D_{pv} em vez de D_{pi} fornece uma maior concordância com os dados experimentais.

5.1.7 Número máximo de radicais em uma partícula

Para $n_{max} = 50, 100$ e 200 , observa-se pela Figura 5.17 que a partir de determinada conversão (entre 70 e 80%) o número médio de radicais para de crescer, atingindo uma assíntota horizontal igual ao n_{max} estabelecido. Assim, a taxa de propagação é menor para as reações com n_{max} menores (Figura 5.18), tal que, no fim da reação, a conversão obtida pela condição de $n_{max} = 50$ foi de 86%, enquanto a de $n_{max} = 400$ foi de 92%.

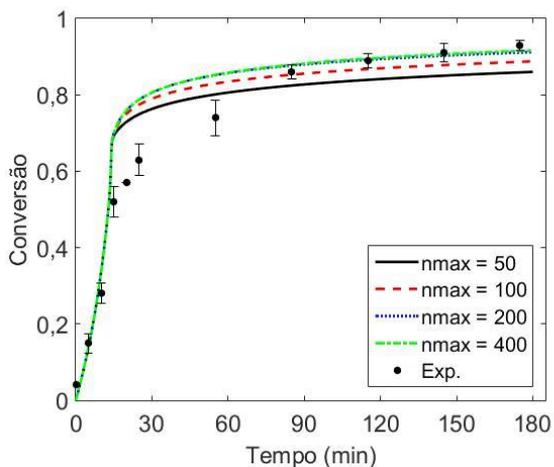
As curvas de \bar{n} para $n_{max} = 200$ e 400 separam-se após 80% de conversão, quando há menos monômero disponível para reagir. Por esse motivo, a diferença na curva de conversão entre essas duas condições é mais sutil.

Figura 5.17 – Número médio de radicais por partícula em função da conversão para a reação CH₃ com diferentes n_{max} .



Fonte: autor (2017).

Figura 5.18 – Conversão da reação CH₃ com diferentes n_{max} .



Fonte: autor (2017).

Em nenhum instante foram observadas diferenças nas massas molares para os quatro casos. Isso pode ser explicado pelo fato de a massa molar média depender principalmente da quantidade de partículas com poucos radicais quando \tilde{n} é baixo (SCHORK et al., 2005), e também

porque as quatro condições desse estudo diferenciam-se somente no número de partículas com dezenas de radicais.

O tempo de simulação depende fortemente desse parâmetro. Por exemplo, a simulação da reação com $n_{max} = 50$ levou 3 min, 5 vezes menos que para $n_{max} = 400$.

5.2 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE INICIADOR EM POLIMERIZAÇÕES COM CH E MO

Após terem sido determinados todos os parâmetros do modelo, simularam-se as reações de polimerização utilizando outras formulações para o aquecimento convencional, em que se varia a fração de iniciador, assim como as reações conduzidas sob aquecimento por micro-ondas. A Tabela 5.3 reúne os valores dos parâmetros determinados nas etapas anteriores de estimação, ajuste e seleção. Além desses parâmetros, optou-se por utilizar a correlação de Bresolin (2013) para o volume livre.

Tabela 5.3 – Parâmetros determinados nas etapas anteriores de estimação, ajuste e seleção.

Símbolo	Valor	Unidade	Fonte
f	0,4	–	[1]
$k_{a,CH}$	$3,032 \cdot 10^{-5}$	s^{-1}	[1]
$k_{a,MO}$	$8,134 \cdot 10^{-4}$	s^{-1}	[1]
k_{fM}	$0,893 \cdot \exp[-2240/(1,987 \cdot T)]$	$cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	[2]
k_p	$2,67 \cdot 10^9 \cdot \exp[-22400 / (8,314 \cdot T)]$	$cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	[3]
k_t	$10^{(11,33-291/T)}$	$cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	[3]
X_a	0,5	–	[4]
X_b	0,7	–	[4]

Fonte: [1] Autor (2017); [2] Mahabadi e O’Driscoll (1977); [3] Beuermann e Buback (2002); [4] Capeletto (2015).

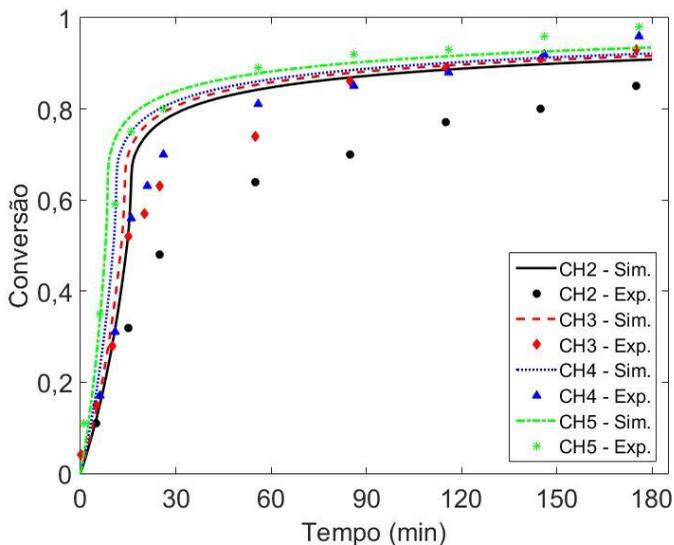
As variáveis de entrada que foram alteradas para cada reação foram as massas de cada um dos quatro compostos iniciais considerados no modelo (monômero, iniciador, coestabilizador e solvente), o diâmetro final de partícula (obtido experimentalmente), segundo a Tabela 4.2, o

tempo total de reação e n_{max} ; no caso de reações com modo de aquecimento diferente, usou-se o k_d adequado.

5.2.1 Aquecimento convencional

Os resultados simulados da conversão das reações CH a 70 °C são apresentados na Figura 5.19, juntamente com os dados experimentais de Alves (2015), em que cada reação se difere pela fração molar de iniciador em relação ao monômero e pelo diâmetro médio em volume.

Figura 5.19 – Conversão das reações CH com diferentes formulações. CH2: 0,47% e $D_{pv} = 221 \text{ nm}$; CH3: 0,62% e $D_{pv} = 213 \text{ nm}$; CH4: 0,90% e $D_{pv} = 206 \text{ nm}$; CH5: 1,56% e $D_{pv} = 198 \text{ nm}$.



Fonte: autor (2017).

Os resultados mostram que a velocidade das reações de polimerização em miniemulsão aumenta com a fração de iniciador. Comparando-se os resultados simulados com os experimentais, observa-se que o modelo matemático proposto representou a tendência da conversão das reações de polimerização em miniemulsão com aquecimento convencional, sendo o melhor ajuste obtido para a reação CH5, com a maior fração molar de iniciador em relação a monômero, como mostra a Tabela 5.4.

Tabela 5.4 – Raiz do erro quadrático médio (RMSE) das reações CH.

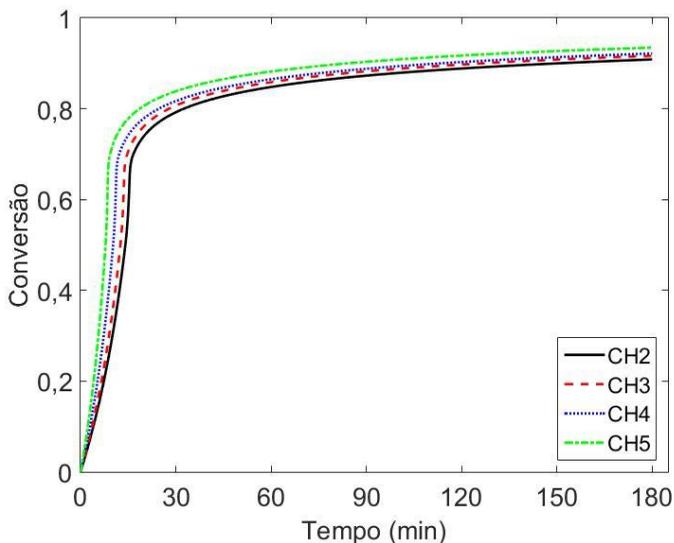
Reação	x_I (%)	RMSE
CH2	0,47	0,165
CH3	0,62	0,101
CH4	0,90	0,121
CH5	1,56	0,057

Fonte: autor (2017).

Todas as simulações geraram uma conversão inicial mais rápida que experimentalmente. No entanto, a conversão final experimental é um pouco maior que a simulada, exceto para CH2. Por causa disso tentou-se usar outra correlação para representar o efeito vítreo (BALLARD et al., 1986), que é o responsável por limitar a conversão, mas os resultados não foram satisfatórios.

Apesar de haver concordância com os dados experimentais, sua explicação fica prejudicada pelo efeito combinado de dois parâmetros que variam conforme as reações e influenciam a conversão: fração molar de iniciador e diâmetro de partícula. Por isso foram realizadas simulações com essas mesmas formulações, mas todas utilizando apenas um diâmetro final de partícula, 198 nm. A Figura 5.20 mostra a mesma tendência do aumento da velocidade da reação com a fração de iniciador, de que se conclui que a faixa de variação do diâmetro de partícula entre as reações não prejudica a análise da conversão.

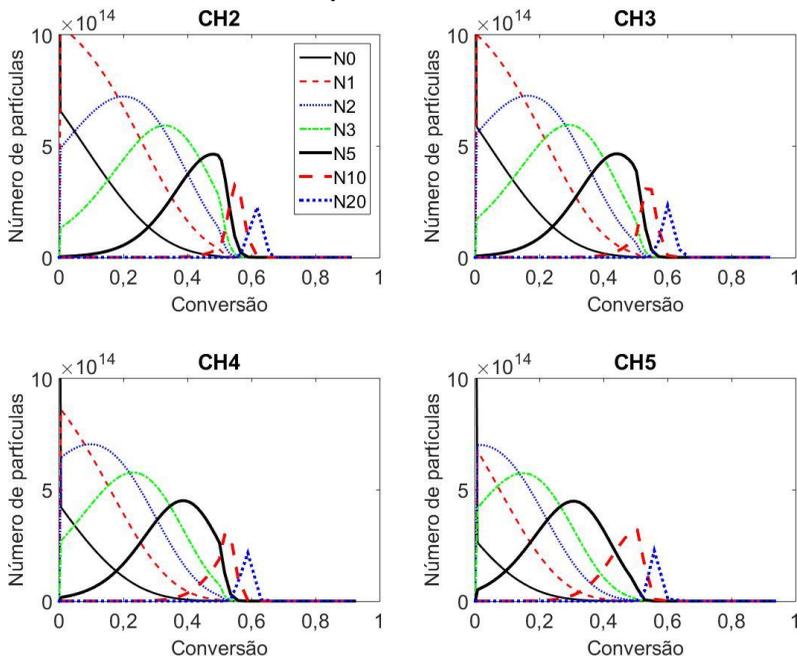
Figura 5.20 – Conversão das reações CH com diferentes formulações e mesmo diâmetro final de partícula, 198 nm. CH2: 0,47%; CH3: 0,62%; CH4: 0,90%; CH5: 1,56%.



Fonte: autor (2017).

A maior quantidade inicial de iniciador em uma polimerização aumenta a quantidade de radicais formados nas partículas. A Figura 5.21 apresenta a evolução da quantidade de partículas com 0, 1, 2, 3, 5, 10 e 20 radicais para cada formulação.

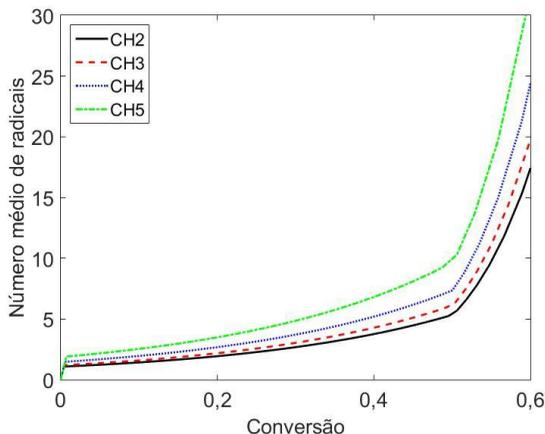
Figura 5.21 – Número de partículas com diferentes números de radicais: 0 (N_0), 1 (N_1), 2 (N_2), 3 (N_3), 5 (N_5), 10 (N_{10}) e 20 (N_{20}), para diferentes reações CH com o mesmo diâmetro final de partícula, 198 nm.



Fonte: autor (2017).

Observa-se que, conforme aumenta a fração de iniciador, as populações com mais de um radical surgem e desaparecem em conversões cada vez menores. O resultado desse comportamento é um número médio de radicais maior para as formulações mais ricas em iniciador (Figura 5.22).

Figura 5.22 – Número médio de radicais de reações CH com diferentes formulações e mesmo diâmetro final de partícula, 198 nm.



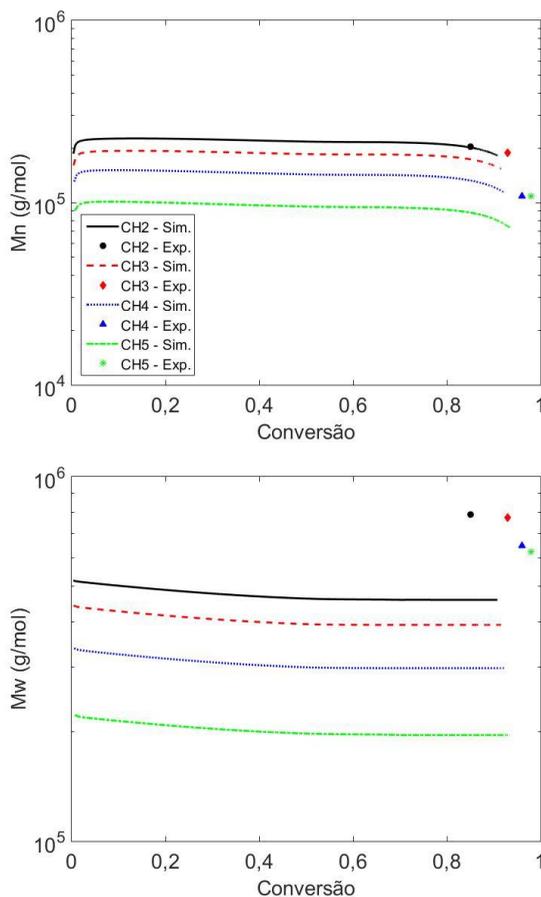
Fonte: autor (2017).

Pela Figura 5.22 também se observa o efeito gel, entre 50 e 60% de conversão, responsável por diminuir a taxa de terminação, e, portanto, aumentar o número de radicais e a velocidade da reação.

A Figura 5.23 traz a comparação das massas molares médias simuladas, ao longo da reação, com as experimentais finais. Nota-se que a massa molar média é alta já no início da reação, característica da polimerização em cadeia (ODIAN, 2004), e se mantém aproximadamente constante. Isso ocorre graças à alta reatividade e ao baixo tempo de vida de um radical, que é muito menor que o tempo da reação (o que levou à hipótese do estado pseudoestacionário), tal que ele é gerado, propagado e terminado com alto grau de polimerização mesmo a baixas conversões.

A leve queda da massa molar média numérica em altas conversões pode ser explicada pela formação de cadeias com menores graus de polimerização, devido ao efeito vítreo, que não permite a propagação com a mesma velocidade presente no início da reação, além da baixa concentração de monômero. Constata-se que essas novas cadeias menores afetam menos M_w que M_n , já que a média ponderal dá mais peso às cadeias com massas maiores.

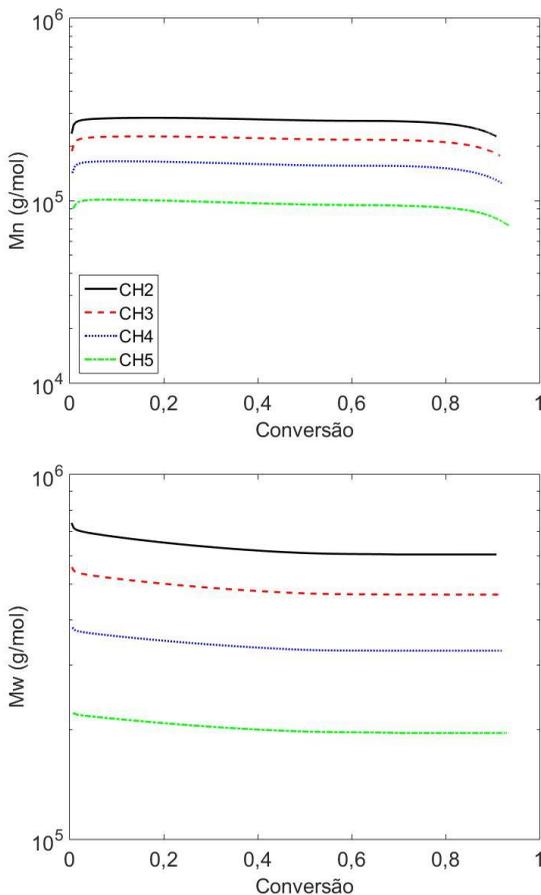
Figura 5.23 – Massa molar média das reações CH com diferentes formulações. CH2: 0,47% e $D_{pv} = 221 \text{ nm}$; CH3: 0,62% e $D_{pv} = 213 \text{ nm}$; CH4: 0,90% e $D_{pv} = 206 \text{ nm}$; CH5: 1,56% e $D_{pv} = 198 \text{ nm}$.



Fonte: autor (2017).

Pela Figura 5.24, que contém as massas molares médias para formulações com o mesmo diâmetro de partícula, nota-se que esse comportamento é mantido, não sendo prejudicado pelas diferenças nos diâmetros de partícula, analogamente à conversão.

Figura 5.24 – Massa molar média das reações CH com diferentes formulações e mesmo diâmetro final de partícula, 198 nm. CH2: 0,47%; CH3: 0,62%; CH4: 0,90%; CH5: 1,56%.



Fonte: autor (2017).

A menor massa molar observada em reações com mais iniciador é consequência da maior geração de radicais, que possuem alta frequência de encontro e terminação, gerando cadeias inativas menores. De fato, a reação CH2, com menos iniciador, possui uma quantidade de partículas N_1 maior que a apresentada por outras formulações, até 50% de conversão (Figura 5.21), intervalo em que \bar{n} é baixo; essa compartimentalização permite o crescimento maior de mais radicais.

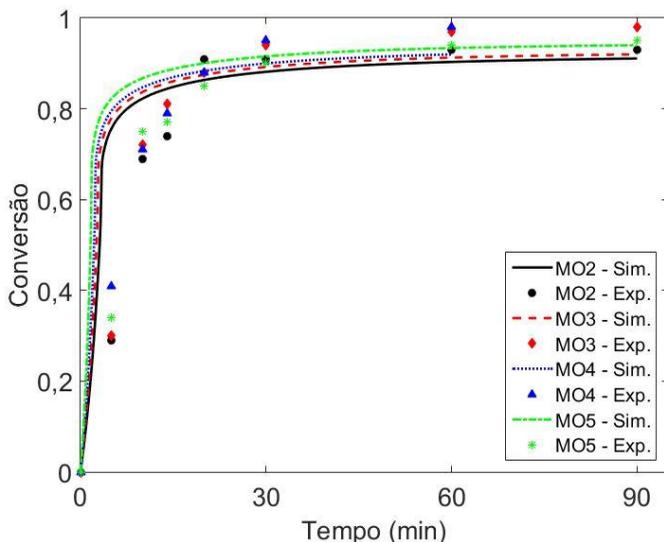
A média ponderal, M_w , não representou tão bem os resultados quanto M_n . Isso pode ser explicado pelo alargamento da distribuição de massa molar causada pelo equipamento GPC, que não influenciaria M_n , mas sim aumentaria o valor real de M_w , para a qual as moléculas maiores possuem um peso maior que as menores.

A formulação CH1 apresentou uma taxa de reação experimental muito abaixo da simulada, o que pode ser um indício de que houve inibição. Por esse motivo, essa formulação não será usada para a discussão dos resultados, assim como a reação correspondente MO1.

5.2.2 Aquecimento por micro-ondas

Os resultados simulados da conversão das reações MO a 70 °C são apresentados na Figura 5.25, juntamente com os dados experimentais de Alves (2015), em que cada reação se difere pela fração molar de iniciador em relação ao monômero e pelo diâmetro final de partícula. Apesar de os polímeros finais não terem o mesmo diâmetro final de partícula para todas as reações, a diferença entre o D_{pv} mínimo e o máximo é menor que para as reações CH, para as quais se mostrou que essa diferença não modificou o comportamento relativo entre as reações.

Figura 5.25 – Conversão das reações MO com diferentes formulações. MO2: 0,43% e $D_{pv} = 220 \text{ nm}$; MO3: 0,61% e $D_{pv} = 223 \text{ nm}$; MO4: 0,85% e $D_{pv} = 225 \text{ nm}$; MO5: 1,53% e $D_{pv} = 211 \text{ nm}$.



Fonte: autor (2017).

Teoricamente, as reações com uma fração maior de iniciador ficaram mais rápidas, como também observado em CH. A mesma conclusão, no entanto, não pode ser obtida dos resultados experimentais; por exemplo, a reação MO5 possui uma fração de iniciador maior e um diâmetro de partícula menor que MO4, ambos os fatores contribuindo para aumentar a taxa de propagação; no entanto, em quase todos os instantes, a conversão experimental para MO4 ficou maior que para MO5, contradizendo o padrão das reações CH e também dos resultados simulados. Assim, pode-se concluir que mesmo a menor concentração de iniciador já é tão alta que um aumento em sua concentração altera pouco a cinética, e que as diferenças nas conversões a concentrações diferentes são mais devidas a erros experimentais que a uma maior concentração; esse menor efeito do aumento da concentração de iniciador sobre a cinética observado em MO é previsto pela simulação, cujas curvas estão mais próximas que as das reações CH. Alves (2015) atribuiu esse comportamento à elevada taxa de terminação e recombinação dos radicais dessas reações.

Devido à maior complexidade do mecanismo quando utilizado esse método de aquecimento e à simplificação do modelo por considerar que as micro-ondas influenciam somente k_d , a curva MO não representou tão bem os dados experimentais como no caso convencional; a Tabela 5.5 mostra os erros calculados para esses resultados, maiores que os encontrados nas reações CH (Tabela 5.4). Os resultados simulados apresentaram uma cinética mais rápida no início e um efeito vítreo em uma conversão mais baixa que o observado experimentalmente, responsável pela menor conversão teórica final.

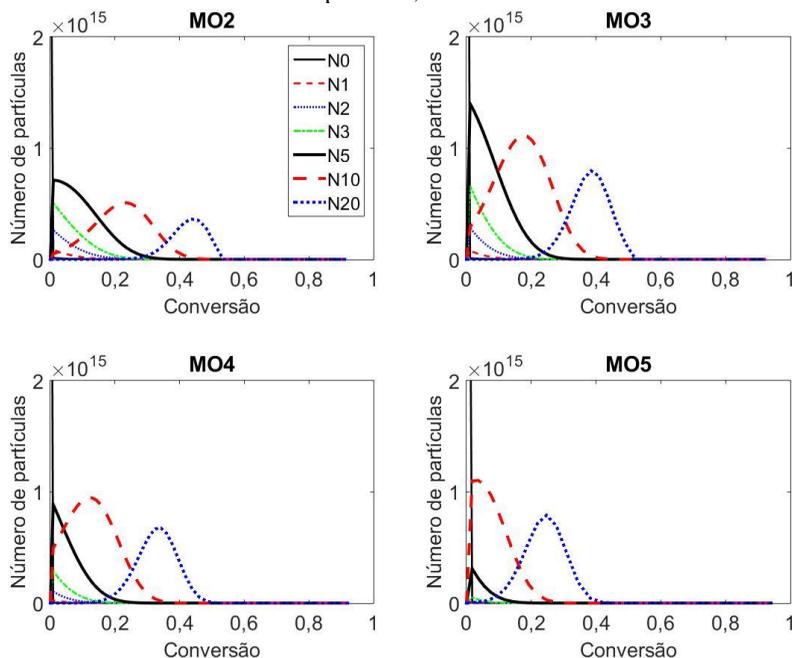
Tabela 5.5 – Raiz do erro quadrático médio (RMSE) das reações MO.

Reação	x_I (%)	RMSE
MO2	0,43	0,177
MO3	0,61	0,179
MO4	0,85	0,160
MO5	1,53	0,181

Fonte: autor (2017).

A Figura 5.26 compara a quantidade de partículas com 0, 1, 2, 3, 5, 10 e 20 radicais para cada formulação, todas com o mesmo diâmetro final de partícula (198 nm).

Figura 5.26 – Número de partículas com diferentes números de radicais: 0 (N_0), 1 (N_1), 2 (N_2), 3 (N_3), 5 (N_5), 10 (N_{10}) e 20 (N_{20}), para diferentes reações MO com o mesmo diâmetro final de partícula, 198 nm.

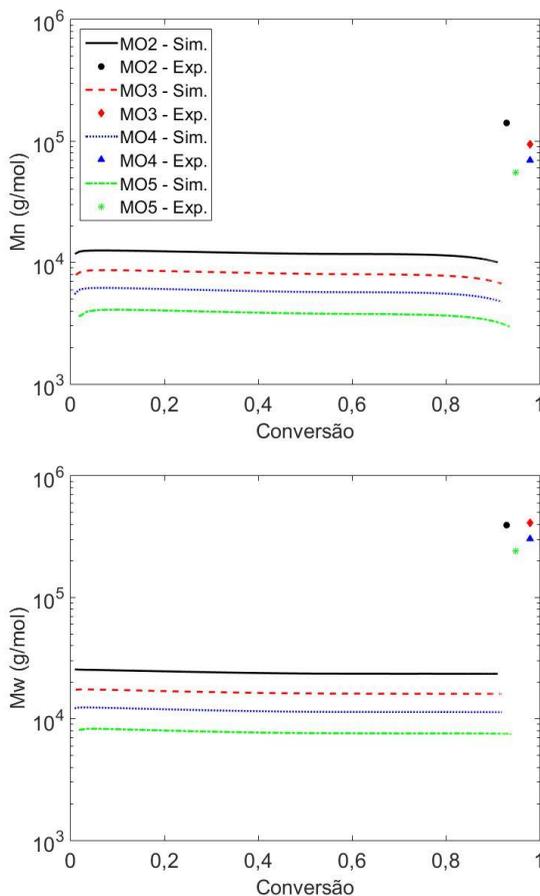


Fonte: autor (2017).

O mesmo comportamento do aquecimento convencional é observado aqui, em que partículas com o mesmo número de radicais desaparecem em conversões menores conforme aumenta a fração de iniciador da formulação inicial. Além disso, fica clara a maior geração de radicais com o aquecimento dielétrico quando se nota que as maiores populações, entre as apresentadas, são N_5 e N_{10} , enquanto para CH N_1 e N_2 são as maiores.

A Figura 5.27 apresenta os resultados das massas molares médias para as reações MO, que também se mantiveram constantes ao longo da reação. Nota-se que, apesar de ser prevista a tendência de diminuição da massa com a diminuição da concentração inicial de iniciador, inclusive mantendo a proporcionalidade em M_n , as massas simuladas são aproximadamente uma ordem de grandeza menores que as experimentais. Para M_w , no entanto, os resultados experimentais não seguiram a tendência de diminuição, sendo que para MO3 a massa molar média ponderal é maior que para MO2.

Figura 5.27 – Massa molar média das reações MO com diferentes formulações. MO2: 0,43% e $D_{pv} = 220 \text{ nm}$; MO3: 0,61% e $D_{pv} = 223 \text{ nm}$; MO4: 0,85% e $D_{pv} = 225 \text{ nm}$; MO5: 1,53% e $D_{pv} = 211 \text{ nm}$.



Fonte: autor (2017).

Além dos erros experimentais, não podem ser ignorados os erros decorrentes da simplificação do modelo, para ambos os modos de aquecimento. Por exemplo, quanto às nanocápsulas, a separação das substâncias pode não ser perfeita, tal que haja ainda coestabilizador na casca mesmo após X_b . Além disso, pode ser que o iniciador e o monômero não se distribuam igualmente nas duas fases orgânicas.

Outra simplificação foi considerar partículas de mesmo diâmetro. Os experimentos mostram um índice de polidispersão entre 0,17 e 0,20 (ALVES, 2015), resultando em uma DTP não monodispersa, sendo os valores de PDI geralmente maiores para MO que para CH. Isso resulta em perda de precisão, porque o diâmetro de partícula é um parâmetro muito importante para prever a cinética e a massa molar. E, como visto, o diâmetro de partícula afeta mais as massas molares médias que as conversões.

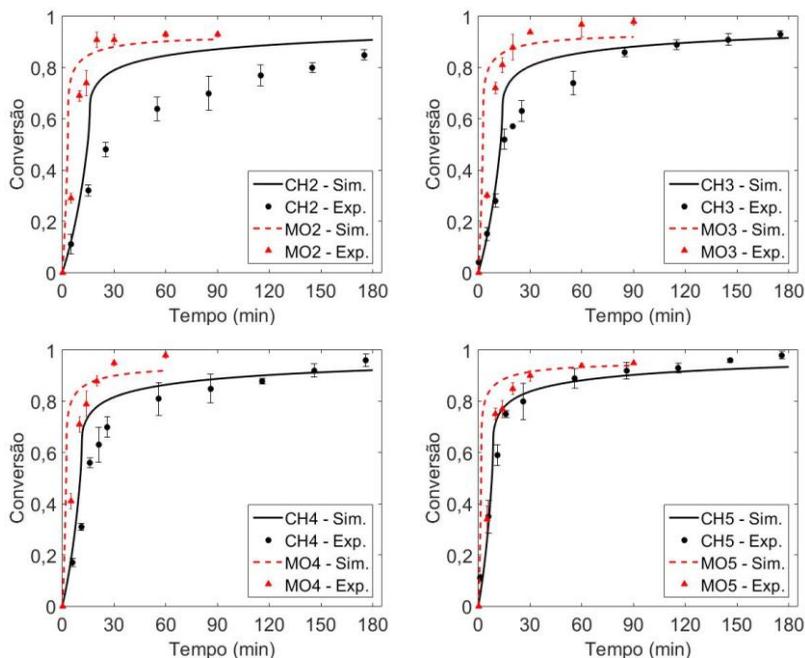
Diversos estudos (CORREA; GONZALEZ; DOUGAR, 1998; LI et al., 2007; COSTA, 2009; ERGAN; BAYRAMOGLU, 2013; ALVES, 2015) relataram o aumento do coeficiente cinético de decomposição do iniciador sob irradiação micro-ondas. No entanto, os resultados das simulações mostram que esse pode não ser o único efeito do aquecimento dielétrico, como assumido pelo modelo.

5.2.3 Comparação entre CH e MO

A Figura 5.28 compara as conversões simuladas e experimentais de ambos os modos de aquecimento para uma mesma fração molar de iniciador.

Observando-se os dados experimentais e considerando que as reações possuem a mesma fração de iniciador, mesma temperatura e aproximadamente o mesmo diâmetro final de partícula nota-se uma diferença significativa na cinética em virtude do método de aquecimento, que é prevista pelos resultados simulados: em qualquer instante, a conversão com micro-ondas é maior que com aquecimento convencional.

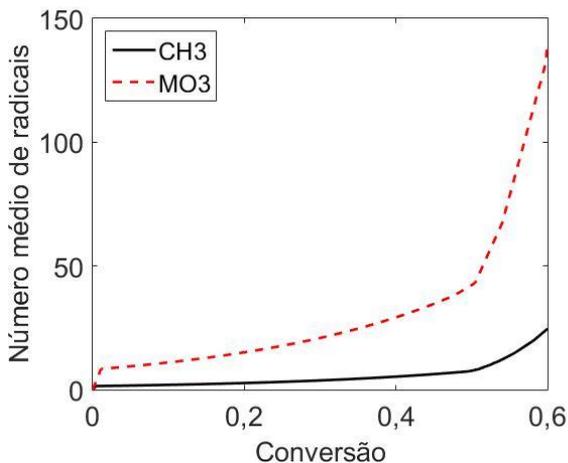
Figura 5.28 – Comparação da conversão entre reações CH e MO. CH2: 0,47% e $D_{pv} = 221 \text{ nm}$; MO2: 0,43% e $D_{pv} = 220 \text{ nm}$; CH3: 0,62% e $D_{pv} = 213 \text{ nm}$; MO3: 0,61% e $D_{pv} = 223 \text{ nm}$; CH4: 0,90% e $D_{pv} = 206 \text{ nm}$; MO4: 0,85% e $D_{pv} = 225 \text{ nm}$; CH5: 1,56% e $D_{pv} = 198 \text{ nm}$; MO5: 1,53% e $D_{pv} = 211 \text{ nm}$.



Fonte: autor (2017).

Essa maior taxa de propagação pode ser explicada pelo coeficiente cinético de decomposição do iniciador, 26 vezes maior para MO que para CH a 70 °C. Esse maior coeficiente é responsável por produzir mais radicais de iniciador e, conseqüentemente, proporcionar uma maior taxa de reação. De fato, para as reações CH3 e MO3, \tilde{n} vai de 8 a 20 numa faixa de conversão de 1–30% para MO, enquanto para CH esse valor atinge 20 somente a 60% de conversão, como se observa pela Figura 5.29.

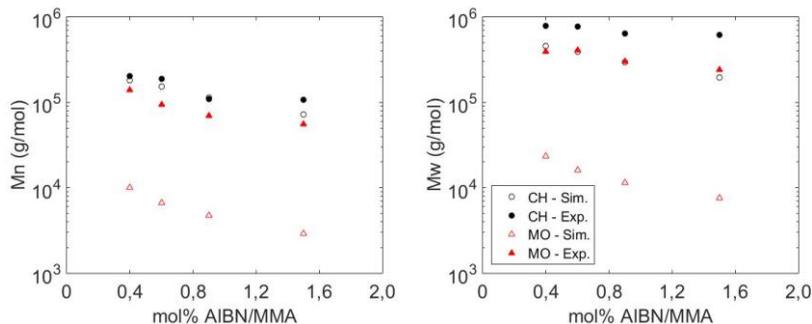
Figura 5.29 – Comparação do número médio de radicais por partícula entre CH3 e MO3.



Fonte: autor (2017).

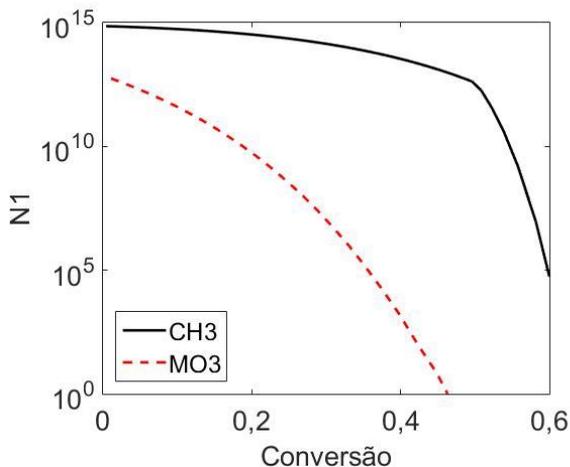
A Figura 5.30 compara as massas molares médias experimentais com as obtidas nas simulações, para os dois modos de aquecimento. Fica clara a diminuição da massa molar em função do aquecimento dielétrico, que também pode ser explicada pela maior geração de radicais, o que aumenta sua terminação e diminui seu grau de polimerização médio. Da mesma maneira, observa-se que a quantidade de partículas com apenas um radical para MO, importante para a geração de radicais maiores, existe por menos tempo de reação que em CH e em quantidade máxima 100 vezes menor (Figura 5.31, para CH3 e MO3).

Figura 5.30 – Massa molar média numérica e ponderal em função da fração molar de iniciador em relação ao monômero, para CH e MO.



Fonte: autor (2017).

Figura 5.31 – Número de partículas com um radical (N_1) em função da conversão, para CH3 e MO3.



Fonte: autor (2017).

Apesar de terem sido previstas massas molares médias menores para MO, observa-se menor concordância com os dados experimentais que para CH, sendo as massas molares simuladas aproximadamente uma ordem de grandeza menores que as experimentais; as Tabelas 5.6 e 5.7 apresentam os valores experimentais e simulados para as massas molares médias, com os erros relativos. Como já discutido na seção 5.2.2, isso mostra que a consideração do modelo de que as micro-ondas afetam

somente o coeficiente cinético de decomposição do iniciador não é suficiente para representar os efeitos desse modo de aquecimento.

Tabela 5.6 – Massa molar média numérica final para todas as reações ($M_n \cdot 10^{-3}/(g \cdot mol^{-1})$).

Reação	CH			MO		
	Exp.	Sim.	Erro	Exp.	Sim.	Erro
2	203	201	-1%	140	10,0	-93%
3	188	153	-19%	94,6	6,69	-93%
4	109	114	5%	70,0	4,74	-93%
5	108	72,8	-33%	55,5	2,92	-95%

Fonte: autor (2017).

Tabela 5.7 – Massa molar média ponderal final para todas as reações ($M_w \cdot 10^{-3}/(g \cdot mol^{-1})$).

Reação	CH			MO		
	Exp.	Sim.	Erro	Exp.	Sim.	Erro
2	786	460	-42%	394	23,5	-94%
3	771	392	-49%	411	16,1	-96%
4	647	298	-54%	302	11,3	-96%
5	621	195	-69%	243	7,53	-97%

Fonte: autor (2017).

5.2.4 Coeficientes cinéticos

Os resultados anteriores mostraram que assumir que as micro-ondas afetam somente o coeficiente cinético de decomposição do iniciador, k_d , não fornece uma boa concordância com os resultados experimentais. Assim, utilizou-se outra abordagem: considerar que o aquecimento dielétrico exerce influência sobre outros parâmetros cinéticos. Para tal, as reações de MO2 a MO5 foram simuladas considerando novos valores para os coeficientes cinéticos de decomposição do iniciador (k_d), propagação (k_p), terminação (k_t) e transferência de cadeia para monômero (k_{fM}), segundo a Tabela 5.8.

Esses valores são equivalentes aos obtidos pela equação respectiva de cada coeficiente com a temperatura 77 °C. Para k_d usou-se a Equação 5.1, estimada para o aquecimento convencional (VAN HOOK; TOBOLSKY, 1958).

$$k_d = 1,58 \cdot 10^{15} \cdot \exp[-128900/(8,314 \cdot T)] \quad (5.1)$$

k_d em s^{-1} , T em K.

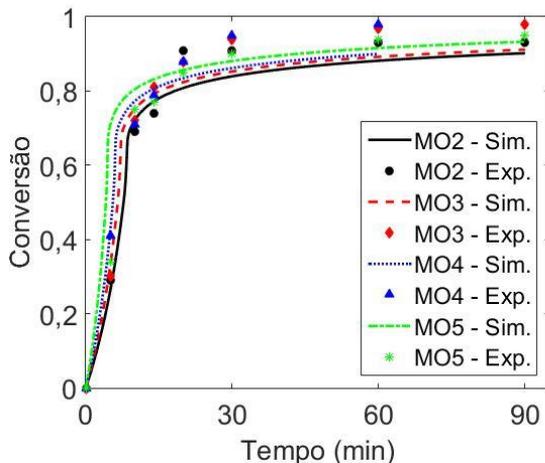
Tabela 5.8 – Valores para os parâmetros influenciados pelas micro-ondas.

Parâmetro	Valor	Unidade	Fonte
k_d	$9,310 \cdot 10^{-5}$	s^{-1}	[1]
k_p	$1,216 \cdot 10^6$	$cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	[2]
k_t	$3,154 \cdot 10^{10}$	$cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	[2]
k_{fM}	$3,570 \cdot 10^{-2}$	$cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	[3]

Fonte: [1] Van Hook e Tobolsky (1958); [2] Beuermann e Buback (2002); [3] Mahabadi e O'Driscoll (1977).

A Figura 5.32 e a Tabela 5.9 apresentam os resultados da conversão, em que se observa uma significativa melhora na previsão da cinética de reação em comparação com os resultados das simulações nas quais foi considerado efeito somente sobre k_d , apresentados na Figura 5.25 e Tabela 5.5.

Figura 5.32 – Conversão das reações MO com diferentes formulações, considerando a influência das micro-ondas sobre diferentes coeficientes cinéticos. MO2: 0,43% e $D_{pv} = 220 \text{ nm}$; MO3: 0,61% e $D_{pv} = 223 \text{ nm}$; MO4: 0,85% e $D_{pv} = 225 \text{ nm}$; MO5: 1,53% e $D_{pv} = 211 \text{ nm}$.



Fonte: autor (2017).

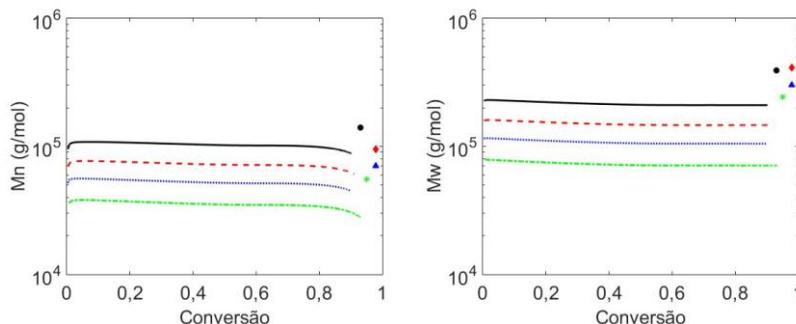
Tabela 5.9 – Raiz do erro quadrático médio (RMSE) das reações MO considerando a influência das micro-ondas sobre diferentes coeficientes cinéticos.

Reação	x_I (%)	RMSE
MO2	0,43	0,051
MO3	0,61	0,055
MO4	0,85	0,054
MO5	1,53	0,135

Fonte: autor (2017).

Pela Figura 5.33 e pela Tabela 5.10, nota-se que M_w apresenta desvios em relação aos dados experimentais semelhantes aos observados para as reações CH, sendo então menores que os encontrados para as reações MO no estudo anterior (Tabelas 5.6 e 5.7).

Figura 5.33 – Massa molar média das reações MO com diferentes formulações, considerando a influência das micro-ondas sobre diferentes coeficientes cinéticos. MO2: 0,43% e $D_{pv} = 220 \text{ nm}$; MO3: 0,61% e $D_{pv} = 223 \text{ nm}$; MO4: 0,85% e $D_{pv} = 225 \text{ nm}$; MO5: 1,53% e $D_{pv} = 211 \text{ nm}$.



Fonte: autor (2017).

Tabela 5.10 – Massas molares médias finais para as reações MO considerando a influência das micro-ondas sobre diferentes coeficientes cinéticos ($M \cdot 10^{-4}/(g \cdot \text{mol}^{-1})$).

Reação	M_n			M_w		
	Exp.	Sim.	Erro	Exp.	Sim.	Erro
MO2	14,0	8,81	-37%	39,4	21,0	-47%
MO3	9,46	6,09	-36%	41,1	14,7	-64%
MO4	7,00	4,50	-36%	30,2	10,5	-65%
MO5	5,55	2,77	-50%	24,3	7,09	-71%

Fonte: autor (2017).

O coeficiente cinético de decomposição do iniciador obtido pela estimativa com dados das reações de decomposição do AIBN sob MO é diferente do coeficiente utilizado nestas simulações (obtido com a Equação 5.1). Essa diferença pode ser explicada pelos diferentes compostos utilizados na reação de decomposição do iniciador e de polimerização, principalmente pelo diferente solvente. Se são usados solventes polares, a interação principal pode ser entre as ondas e as moléculas polares do solvente, estas presentes em excesso no sistema (PERREUX; LOUPY, 2001). Assim, apesar de a natureza do solvente não influenciar significativamente a decomposição do AIBN para o aquecimento convencional (BAMFORD; DENYER; HOBBS, 1967), ele pode ter efeitos importantes sobre a decomposição quando sob irradiação micro-ondas.

Os resultados obtidos neste estudo mostram que o modelo desenvolvido para a polimerização em miniemulsão descreve bem a conversão e as massas molares médias para o aquecimento convencional. O fato de os resultados das reações MO não terem representado adequadamente os resultados experimentais mostra que os efeitos das micro-ondas não podem ser representados apenas pelo aumento do coeficiente cinético de decomposição do iniciador, como assumido inicialmente por este trabalho. Por outro lado, quando se considera que outros coeficientes também variam com as micro-ondas, as previsões da cinética e da massa molar média das reações MO melhoram significativamente.

6 CONCLUSÃO

Um modelo matemático para descrever reações de polimerização em miniemulsão via radicais livres com iniciador organossolúvel foi desenvolvido a partir da união dos balanços da cinética da reação, apresentados por Costa et al. (2013), com a consideração da formação de nanocápsulas e balanços de momentos para a predição da massa molar média dos polímeros. O modelo foi validado para o aquecimento convencional a partir de dados de Alves (2015) para a polimerização a 70 °C de metacrilato de metila (MMA) com 2,2'-azobis-isobutironitrila (AIBN), na presença de Crodamol e lecitina de soja. Ele foi capaz de prever a conversão e a massa molar média final do polímero, tendo como único parâmetro ajustado o fator de eficiência do iniciador.

Constatou-se que a consideração da segregação de fases, levando à formação de nanocápsulas, melhorou o ajuste da conversão obtida pelo modelo. Além disso, o par de parâmetros referentes à formação de nanocápsulas que melhor se ajustou aos resultados foi o mesmo utilizado por Capeletto (2015).

A estimativa do coeficiente cinético de decomposição do iniciador em solvente n-butanol forneceu um valor até 48 vezes maior quando se usou irradiação micro-ondas no aquecimento do sistema, em vez do aquecimento convencional. Isso contribuiu para uma maior taxa de reação observada com esse modo de aquecimento, como mostram os resultados experimentais, reduzindo o tempo de reação e permitindo uma economia de energia e de tempo. No entanto, essa modificação na decomposição do iniciador, único efeito das micro-ondas considerado inicialmente pelo trabalho, não explicou a variação na massa molar média. Assim, considerou-se que outros coeficientes cinéticos também variam quando sob aquecimento dielétrico, o que aumentou consideravelmente a concordância entre os resultados simulados e experimentais quando usados valores de k_d , k_p , k_t e k_{fM} a 77 °C, obtendo-se erros semelhantes aos do estudo do aquecimento convencional.

Mostrou-se que o aumento da fração de iniciador na formulação inicial possui o efeito de aumentar a taxa da reação por causa da maior quantidade de radicais, como se observou pelo aumento do número médio de radicais por partícula. Também se mostrou que uma menor fração de iniciador aumenta a massa molar média por causa da maior quantidade de partículas com apenas um radical, em que a terminação bimolecular é suprimida.

O modelo matemático desenvolvido pode ser usado como uma importante ferramenta para prever a cinética e a massa molar média de reações com aquecimento convencional, incluindo sistemas com a formação de nanocápsulas. Além disso, pode ser usado para compreensão e avaliação de outras hipóteses relacionadas ao aquecimento por micro-ondas.

Para trabalhos futuros, sugerem-se as seguintes modificações para o modelo: cálculo da distribuição de tamanho de partícula; cálculo da distribuição de massa molar dos polímeros formados; descrição mais detalhada da influência das micro-ondas, considerando que elas afetam outros coeficientes, como os relacionados à formação de nanocápsulas. Para viabilizar o estudo do ajuste de mais parâmetros cinéticos, sugere-se a realização de mais experimentos sob irradiação micro-ondas com a análise da evolução das massas molares durante as reações.

REFERÊNCIAS

- ALDANA-GARCÍA, M. A.; PALACIOS, J.; VIVALDO-LIMA, E. Modeling of the microwave initiated emulsion polymerization of styrene. **J. Macromol. Sci.**, v. 42, n. 9, p. 1207–1225, 2005.
- ALDUNCIN, J. A.; FORCADA, J.; ASUA, J. M. Miniemulsion polymerization using oil-soluble initiators. **Macromolecules**, v. 27, p. 2256–2261, 1994.
- ALHAMAD, B.; ROMAGNOLI, J. A.; GOMES, V. G. Advanced modelling and optimal operating strategy in emulsion copolymerization: application to styrene/MMA system. **Chemical Engineering Science**, v. 60, p. 2795–2813, 2005.
- ALVES, E. T. da S. **Obtenção de nanopartículas poliméricas de PMMA e PU-PMMA pela polimerização em miniemulsão**. Tese de doutorado – Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.
- AN, Z.; TANG, W.; HAWKER, C. J.; STUCKY, G. D. One-step microwave preparation of well-defined and functionalized polymeric nanoparticles. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 128, p. 15054–15055, 2006.
- ANDERSON, C. D.; SUDOL, E. D.; EL-AASSER, M. S. 50 nm polystyrene particles via miniemulsion polymerization. **Macromolecules**, v. 35, p. 574–576, 2002.
- ANTONIETTI, M.; LANDFESTER, K. Polyreactions in miniemulsions. **Progress in Polymer Science**, v. 27, p. 689–757, 2002.
- ASUA, J. M. Miniemulsion polymerization. **Progress in Polymer Science**, v. 27, n. September, p. 1283–1346, 2002.
- ASUA, J. M. A new model for radical desorption in emulsion polymerization. **Macromolecules**, v. 36, p. 6245–6251, 2003.
- ASUA, J. M.; RODRIGUEZ, V. S.; SUDOL, E. D.; EL-AASSER, M. S. The free radical distribution in emulsion polymerization using oil-soluble initiators. **J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.**, v. 27, n. 11, p. 3569–3587, 1989.
- AUTRAN, C.; DE LA CAL, J. C.; ASUA, J. M. (Mini)emulsion polymerization kinetics using oil-soluble initiators. **Macromolecules**, v. 40, p. 6233–6238, 2007.

BALLARD, M. J.; GILBERT, R. G.; NAPPER, D. H.; POMERY, P. J.; O'SULLIVAN, P. W.; O'DONNELL, J. H. Propagation rate coefficients from electron spin resonance studies of the emulsion polymerization of methyl methacrylate. **Macromolecules**, v. 19, n. 5, p. 1303–1308, 1986.

BAMFORD, C. H.; DENYER, R.; HOBBS, J. Catalysis of the thermal decomposition of azo-bis-isobutyronitrile by silver perchlorate. **Polymer**, v. 8, p. 493–496, 1967.

BAO, J.; ZHANG, A. Poly(methyl methacrylate) nanoparticles prepared through microwave emulsion polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 93, p. 2815–2820, 2004.

BAWN, C. E. H.; MELLISH, S. F. A method of determination of the rate of molecular dissociation in solution. Parts I and II. – The rate of dissociation of benzoyl peroxide and 2:2'-azo-bis(isobutyronitrile) in various solvents. **Transactions of the Faraday Society**, v. 47, p. 1216–1227, 1951.

BAWN, C. E. H.; VERDIN, D. Molecular dissociation processes in solution. Part 5. – The decomposition of azo-bis-isobutyronitrile in the presence of $\alpha\alpha$ -diphenyl- β -picryl hydrazyl. **Transactions of the Faraday Society**, v. 56, p. 815–822, 1960.

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

BENTEIN, L.; D'HOOGE, D. R.; REYNIERS, M.-F.; MARIN, G. B. Kinetic modeling of miniemulsion nitroxide mediated polymerization of styrene: Effect of particle diameter and nitroxide partitioning up to high conversion. **Polymer**, v. 53, p. 681–693, 2012.

BERLAN, J. Microwaves in chemistry: another way of heating reaction mixtures. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 45, n. 4, p. 581–589, 1995.

BERLAN, J.; GIBOREAU, P.; LEFEUVRE, S.; MARCHAND, C. Synthèse organique sous champ microondes: premier exemple d'activation spécifique en phase homogène. **Tetrahedron Letters**, v. 32, n. 21, p. 2363–2366, 1991.

BEUERMANN, S.; BUBACK, M. Rate coefficients of free-radical polymerization deduced from pulsed laser experiments. **Progress in Polymer Science**, v. 27, p. 191–254, 2002.

BEUERMANN, S.; BUBACK, M.; DAVIS, T. P.; GILBERT, R. G.; HUTCHINSON, R. A.; OLAJ, O. F.; RUSSELL, G. T.; SCHWEER, J.; VAN HERK, A. M. Critically evaluated rate coefficients for free-radical polymerization, 2. Propagation rate coefficients for methyl methacrylate. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 198, p. 1545–1560, 1997.

BREITENBACH, J. W.; SCHINDLER, A. Polymerisationskinetische Versuche mit α -Azoisobuttersäure-nitril und Benzoylperoxyd an Styrol zur Aufklärung der Geschwindigkeit von Start- und Übertragungsreaktion. **Monatsh. Chem.**, v. 83, n. 1952, p. 724–730, 1952.

BRESOLIN, C. C. **Modelagem matemática e validação experimental de reações de polimerização em miniemulsão com iniciador organossolúvel**. Tese de doutorado – Departamento de Engenharia Química e de Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

BROWN, H. R.; CHAR, K.; DELINE, V. R.; GREEN, P. F. Effects of a diblock copolymer on adhesion between immiscible polymers. 1. Polystyrene (PS)-PMMA copolymer between PS and PMMA. **Macromolecules**, v. 26, n. 16, p. 4155–4163, 1993.

CADDICK, S. Microwave-Assisted Organic Synthesis Organic Organic Synthesis Synthesis. **Tetrahedron**, v. 51, n. 38, p. 10403–10432, 1995.

CAPEK, I.; CHERN, C.-S. Radical polymerization in direct mini-emulsion systems. **Advances in Polymer Science**, v. 155, p. 101–165, 2001.

CAPELETTO, C. A. **Modelo matemático para predição da distribuição de massa molar em sistemas de polimerização em miniemulsão com iniciador organossolúvel**. Tese de doutorado – Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

CHAMBERLAIN, B. J.; NAPPER, D. H.; GILBERT, R. G. Polymerization within styrene emulsion droplets. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions I**, v. 78, n. 2, p. 591–606, 1982.

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

CHOI, Y. S.; CHOI, M. H.; WANG, K. H.; KIM, S. O.; KIM, Y. K.; CHUNG, I. J. Synthesis of exfoliated PMMA/Na-MMT nanocomposites via soap-free emulsion polymerization. **Macromolecules**, v. 34, n. 26, p. 8978-8985, 2001.

CLARK, D. E.; FOLZ, D. C.; WEST, J. K. Processing materials with microwave energy. **Materials Science and Engineering**, v. A287, p. 153–158, 2000.

COLMÁN, M. M. E.; MOREIRA, R. P. M.; AMARAL, M. do; ARAÚJO, P. H. H.; SAYER, C. Incorporation of PMMA and PS in styrene and methyl methacrylate miniemulsion homopolymerization. **Macromolecular Symposia**, v. 299/300, p. 41–47, 2011.

CORREA, R.; GONZALEZ, G.; DOUGAR, V. Emulsion polymerization in a microwave reactor. **Polymer**, v. 39, p. 1471–1474, 1998.

CORTINA, F. V. **Modelagem matemática da polimerização em miniemulsão utilizando iniciador hidrossolúvel e organo-solúvel**. Dissertação de mestrado – Departamento de Engenharia Química e de Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

COSTA, C.; ALBERTON, A. L.; SANTOS, A. F.; FORTUNY, M.; ARAÚJO, P. H. H.; SAYER, C.; PINTO, J. C. Kinetic parameters of the initiator decomposition in microwave and in conventional batch reactors - KPS and V50-Case Studies. **Macromolecular Reaction Engineering**, v. 9, n. 4, p. 366–373, 2015.

COSTA, C.; TIMMERMANN, S. A. S.; PINTO, J. C.; ARAUJO, P. H. H.; SAYER, C. Compartmentalization effects on miniemulsion polymerization with oil-soluble initiator. **Macromolecular Reaction Engineering**, v. 7, p. 221–231, 2013.

COSTA, C. **Utilização de irradiação micro-ondas na polimerização em emulsão**. Dissertação de mestrado – Departamento de Engenharia Química e de Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

COUTINHO, F. M. B.; OLIVEIRA, C. M. F. **Reações de polimerização em cadeia: mecanismo e cinética**. Rio de Janeiro: Interciência, 2006.

CRODA. **Safety data sheet – CRODAMOL™ GTCC-LQ-(MV)**. Version 1.0. [S. l.], 2015.

CURET, S.; BEGNINI, F. B.; ROUAUD, O.; BOILLEREAUX, L. Modeling microwave heating during batch processing of liquid sample in a single mode cavity. In: PROCEEDINGS OF THE 2015 COMSOL CONFERENCE, 2015, Grenoble, France.

DE LA HOZ, A.; DÍAZ-ORTIZ, Á.; MORENO, A. Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects. **Chemical Society Reviews**, v. 34, p. 164–178, 2005.

DELGADO, J.; EL-AASSER, M. S.; SILEBI, C. A.; VANDERHOFF, J. W.; GUILLOT, J. Miniemulsion copolymerization of vinyl acetate and butyl acrylate. II. Mathematical model for the monomer transport. **J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.**, v. 26, n. 7, p. 1495–1517, 1988.

DEUS, J. F. **Síntese e propriedades físicas de poli(metacrilato de metila-co-metacrilato de 9-metil antracênica)**. Dissertação de mestrado – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2003.

DUNN, A. S. Harkins, Smith-Ewart and related theories. In: LOVELL, P. A.; EL-AASSER, M. S. **Emulsion polymerization and emulsion polymers**. Chichester: John Wiley & Sons, 1997.

ERGAN, B. T.; BAYRAMOGLU, M. The effects of microwave power and dielectric properties on the microwave-assisted decomposition kinetics of AIBN in n-butanol. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, p. 299–304, 2013.

ESTEL, L.; BONNET, C.; DELMOTTE, M.; COSMAO, J. M. Kinetic analysis via microwave dielectric measurements. **Trans IChemE**, v. 81, p. 1212–1216, 2003.

FONTENOT, K.; SCHORK, F. J. Batch polymerization of methyl methacrylate in mini/macroemulsions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 49, n. 4, p. 633–655, 1993.

GALEMA, S. A. Microwave chemistry. **Chemical Society Reviews**, v. 26, p. 233–238, 1997.

GAO, J.; WU, C. Modified structural model for predicting particle size in the microemulsion and emulsion polymerization of styrene under microwave irradiation. **Langmuir**, v. 21, p. 782–785, 2005.

GEDYE, R.; SMITH, F.; WESTAWAY, K.; ALI, H.; BALDISERA, L.; LABERGE, L.; ROUSELL, J. The use of microwave ovens for rapid organic synthesis. **Tetrahedron Letters**, v. 27, n. 3, p. 279–282, 1986.

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

GONÇALVES, O. H.; ASUA, J. M.; ARAÚJO, P. H. H.; MACHADO, R. A. F. Synthesis of PS/PMMA core-shell structured particles by seeded suspension polymerization. **Macromolecules**, v. 41, n. 19, p. 6960-6964, 2008.

GUGLIOTTA, L. M.; AROTÇARENA, M.; LEIZA, J. R.; ASUA, J. M. Estimation of conversion and copolymer composition in semicontinuous emulsion polymerization using calorimetric data. **Polymer**, v. 36, n. 10, p. 2019–2023, 1995.

GULATI, T.; ZHU, H.; DATTA, A. K. Coupled electromagnetics, multiphase transport and large deformation model for microwave drying. **Chemical Engineering Science**, v. 156, p. 206–228, 2016.

HALLAK, R.; FILHO, A. J. P. Metodologia para análise de desempenho de simulações de sistemas convectivos na região metropolitana de São Paulo com o modelo ARPS: sensibilidade a variações com os esquemas de advecção e assimilação de dados. **Revista Brasileira de Meteorologia**, v. 26, n. 4, p. 591–608, 2011.

HANSEN, F. K.; UGESTALD, J. The effect of desorption in micellar particle nucleation in emulsion polymerization. **Makromol. Chem.**, v. 180, p. 2423, 1979.

HARKINS, W. D. A general theory of the reaction loci in emulsion polymerization. **The Journal of Chemical Physics**, v. 13, p. 381–382, 1945.

HOLTZE, C.; ANTONIETTI, M.; TAUER, K. Ultrafast conversion and molecular weight control through temperature programming in microwave-induced miniemulsion polymerization. **Macromolecules**, v. 39, p. 5720–5728, 2006.

HUANG, X.; BRITAIN, W. J. Synthesis and characterization of PMMA nanocomposites by suspension and emulsion polymerization. **Macromolecules**, v. 34, n. 10, p. 3255-3260, 2001.

HUSKIC, M.; ZIGON, M. PMMA/MMT nanocomposites prepared by one-step in situ intercalative solution polymerization. **European Polymer Journal**, v. 43, p. 4891–4897, 2007.

JUNG, H. M.; YOO, Y.; KIM, Y. S.; LEE, J. H. Microwave-irradiated copolymerization of styrene and butyl acrylate. **Macromolecular Symposia**, v. 249–250, p. 521–528, 2007.

KAPPE, C. O. Controlled microwave heating in modern organic synthesis. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 43, p. 6250–6284, 2004.

KUMARI, A.; YADAV, S. K.; YADAV, S. C. Biodegradable polymeric nanoparticles based drug delivery systems. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 75, n. 1, p. 1–18, 2010.

KURATA, M.; TSUNASHIMA, Y. Solution properties. In: BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H.; GRULKE, E. A. **Polymer handbook**. 4th edition. New York: Wiley, 1998.

KWAK, Y.; MATHERS, R. T.; MATYJASZEWSKI, K. Critical evaluation of the microwave effect on radical (co)polymerizations. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 33, p. 80–86, 2012.

LANDFESTER, K. Miniemulsions for nanoparticle synthesis. **Topics in Current Chemistry**, v. 227, p. 75–123, 2003.

LANDFESTER, K. Miniemulsion polymerization and the structure of polymer and hybrid nanoparticles. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 48, p. 4488–4507, 2009.

LARA, V. C. D. Desenvolvimento de nanocápsulas contendo ácido retinóico para tratamento tópico da acne. **Faculdade de Farmácia de UFMG**, v. 1, p. 1–103, 2008.

LEE, D. C.; JANG, L. W. Preparation and characterization of PMMA-clay hybrid composite by emulsion polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 61, p. 1117–1122, 1996.

LI, J.; ZHU, X.; ZHU, J.; CHENG, Z. Microwave-assisted nitroxide-mediated miniemulsion polymerization of styrene. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 76, p. 23–26, 2007.

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

MACHADO, F.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C. Uma revisão sobre os processos de polimerização em suspensão. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 2, p. 166–179, 2007.

MAHABADI, H. K.; O'DRISCOLL, K. F. Absolute rate constants in free-radical polymerization. III. Determination of propagation and termination rate constants for styrene and methyl methacrylate. **Journal of Macromolecular Science: Part A – Chemistry**, v. 11, n. 5, p. 967–976, 1977.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**. 2ª edição. São Paulo: Edgard Blücher, 1999.

MARINHO, J. R. D. **Macromoléculas e polímeros**. Barueri: Manole, 2005.

MIGUEZ, T. A. **Modelagem matemática de reações de polimerização em miniemulsão com iniciador hidrossolúvel**. Dissertação de mestrado – Departamento de Engenharia Química e de Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

MILLER, C. M.; VENKATESAN, J.; SILEBI, C. A.; SUDOL, E. D.; EL-AASSER, M. S. Characterization of miniemulsion droplet size and stability using capillary hydrodynamic fractionation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 162, p. 11–18, 1994.

MISHRA, A.; VATS, T.; CLARK, J. H. **Microwave-assisted polymerization**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2016.

MISHRA, S.; SEN, G. Microwave initiated synthesis of polymethylmethacrylate grafted guar (GG-g-PMMA), characterizations and applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 48, p. 688–694, 2011.

NGAI, T.; WU, C. Double roles of stabilization and destabilization of initiator potassium persulfate in surfactant-free emulsion polymerization of styrene under microwave irradiation. **Langmuir**, v. 21, p. 8520–8525, 2005.

NISING, P.; MEYER, T.; CARLOFF, R.; WICKER, M. Thermal initiation of MMA in high temperature radical polymerizations. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 290, p. 311–318, 2005.

NOMURA, M.; FUJITA, K. Kinetics and mechanism of emulsion polymerization initiated by oil-soluble initiators, 1. The average number of radicals per particle. **Makromol. Chem., Rapid Commun.**, v. 10, n. 11, p. 581–587, 1989.

NOMURA, M.; SUZUKI, K. Effect of initiator type on the kinetics and mechanisms of heterophase polymerizations. **Progress in Colloid and Polymer Science**, v. 124, p. 7–13, 2004.

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

PARRA, C.; GONZALEZ, G.; ALBANO, C. Synthesis of PMMA by high frequency ultrasound. **Microscopy and Microanalysis**, v. 11, p. 2040–2041, 2005.

PERREUX, L.; LOUPY, A. A tentative rationalization of microwave effects in organic synthesis according to the reaction medium, and mechanistic considerations. **Tetrahedron**, v. 57, p. 9199–9223, 2001.

PINTO, J. C.; LAGE, P. L. C. **Métodos numéricos em problemas de engenharia química**. Rio de Janeiro: Escola Piloto de Engenharia Química, 1997.

PINTO, J. C.; RAY, W. H. The dynamic behavior of continuous solution polymerization reactors - VII. Experimental study of a copolymerization reactor. **Chemical Engineering Science**, v. 50, n. 4, p. 715–736, 1995.

POLING, B. E.; THOMSON, G. H.; FRIEND, D. G.; ROWLEY, R. L.; WILDING, W. V. Physical and chemical data. In: GREEN, D. W.; PERRY, R. H. **Perry's Chemical Engineers' handbook**. 8th edition. New York: McGraw-Hill, 2008.

RAO, J. P.; GECKELER, K. E. Polymer nanoparticles: preparation techniques and size-control parameters. **Progress in Polymer Science**, v. 36, n. 7, p. 887–913, 2011.

RAWLSTON, J. A.; GUO, J.; SCHORK, F. J.; GROVER, M. A. A kinetic Monte Carlo study on the nucleation mechanisms of oil-soluble initiators in the miniemulsion polymerization of styrene. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v. 46, p. 6114–6128, 2008.

RAY, W. H. On the mathematical modeling of polymerization reactors. **J. Macromol. Sci., Part C: Polymer Reviews**, v. 8, p. 1–56, 1972.

RODRIGUEZ, V. S.; ASUA, J. M.; EL-AASSER, M. S.; SILEBI, C. A. Mathematical modeling of seeded miniemulsion copolymerization for oil-soluble initiator. **J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.**, v. 29, n. 4, p. 483–500, 1991.

RODRIGUEZ, V. S.; DELGADO, J.; SILEBI, C. A.; EL-AASSER, M. S. Interparticle monomer transport in miniemulsions. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 28, p. 65–74, 1989.

ROMIO, A. P. **Obtenção de nanocápsulas via polimerização em miniemulsão**. Dissertação de mestrado – Departamento de Engenharia Química e de Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

SAMER, C. J.; SCHORK, F. J. Dynamic modeling of continuous miniemulsion polymerization reactors. **Polymer Reaction Engineering**, v. 5, n. 3, p. 85–124, 1997.

SAMYN, P.; SCHOUKENS, G.; STANSSENS, D.; VONCK, L.; ABBEELE, H. Van den. Incorporating different vegetable oils into an aqueous dispersion of hybrid organic nanoparticles. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 14, n. 8, p. 1075–1099, 2012.

SANSEVERINO, A. M. Microondas em síntese orgânica. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 660–667, 2002.

SANTOS, V. H. da S. **Polimerização em miniemulsão com a utilização da radiação micro-ondas**. Dissertação de mestrado – Universidade Tiradentes, Florianópolis, 2013.

SAYER, C. **Modelagem e controle de sistemas de copolimerização em emulsão**. Tese de doutorado – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1999.

SCHAFFAZICK, S. R.; GUTERRES, S. S.; FREITAS, L. de L.; POHLMANN, A. R. Caracterização e estabilidade físico-química de sistemas poliméricos nanoparticulados para administração de fármacos. **Química Nova**, v. 26, n. 5, p. 726–737, 2003.

SCHMIDT, A. D.; CLINCH, A. B.; RAY, W. H. The dynamic behaviour of continuous polymerization reactors - III. An experimental study of multiple steady states in solution polymerization. **Chemical Engineering Science**, v. 39, n. 3, p. 419–432, 1984.

SCHMIDT, A. D.; RAY, W. H. The dynamic behavior of continuous polymerization reactors - I. Isothermal solution polymerization in a CSTR. **Chemical Engineering Science**, v. 36, p. 1401–1410, 1981.

SCHORK, F. J.; LUO, Y.; SMULDERS, W.; RUSSUM, J. P.; BUTTÉ, A.; FONTENOT, K. Miniemulsion polymerization. **Advances in Polymer Science**, v. 175, p. 129–255, 2005.

- SHANG, Y.; SHAN, G.-R. IBN partition between St monomer/polymer and water and its application in miniemulsion polymerization initiated by AIBN. **AIChE Journal**, v. 58, n. 10, p. 3135–3143, 2012.
- SIERRA, J.; PALACIOS, J.; VIVALDO-LIMA, E. Effect of microwave activation on polymerization rate and molecular weight development in emulsion polymerization of methyl methacrylate. **Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry**, v. 43, p. 589–600, 2006.
- SOOD, A.; AWASTHI, S. K. Population balance model for miniemulsion polymerization, 2: Model solution and validation. **Macromolecular Theory and Simulations**, v. 13, p. 615–628, 2004.
- STAUDT, T.; MACHADO, T. O.; VOGEL, N.; WEISS, C. K.; ARAUJO, P. H. H.; SAYER, C.; LANDFESTER, K. Magnetic polymer/nickel hybrid nanoparticles via miniemulsion polymerization. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 214, n. 19, p. 2213–2222, 2013.
- STEINMACHER, F. R.; BERNARDY, N.; MORETTO, J. B.; BARCELOS, E. I.; ARAÚJO, P. H. H.; SAYER, C. Kinetics of MMA and VAc miniemulsion polymerizations using miglyol and castor oil as hydrophobe and liquid core. **Chemical Engineering and Technology**, v. 33, n. 11, p. 1877–1887, 2010.
- STICKLER, M.; MEYERHOFF, G. Die thermische Polymerisation von Methylmethacrylat, 1. Polymerisation in Substanz. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 179, n. 11, p. 2729–2745, 1978.
- STUERGA, D.; DELMOTTE, M. Wave-material interactions, Microwave technology and equipment. In: LOUPY, A. **Microwaves in Organic Synthesis**. Weinheim: Wiley-VCH, 2002. p. 1–33.
- TALÂT-ERBEN, M.; BYWATER, S. The thermal decomposition of 2,2'-azo-bis-isobutyronitrile. Part II. Kinetics of the reaction. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 77, p. 3712–3714, 1955.
- THE MATHWORKS, INC. **ode15s**. Natick, EUA, 2015.
- TON-THAT, C.; SHARD, A. G.; BRADLEY, R. H. Surface feature size of spin cast PS/PMMA blends. **Polymer**, v. 43, p. 4973–4977, 2002.
- UGELSTAD, J.; EL-AASSER, M. S.; VANDERHOFF, J. W. Emulsion polymerization: initiation of polymerization in monomer droplets. **Journal of Polymer Science**, v. 11, p. 503–513, 1973.

VAN HOOK, J. P.; TOBOLSKY, A. V. The thermal decomposition of 2,2'-azo-bis-isobutyronitrile. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 80, p. 779–782, 1958.

VAN ZYL, A. J. P.; DE WET-ROOS, D.; SANDERSON, R. D.; KLUMPERMAN, B. The role of surfactant in controlling particle size and stability in the miniemulsion polymerization of polymeric nanocapsules. **European Polymer Journal**, v. 40, n. 12, p. 2717–2725, 2004.

WANG, A. R.; ZHU, S. Effects of Diffusion-Controlled Radical Reactions on RAFT Polymerization. **Macromolecular Theory and Simulations**, v. 12, p. 196–208, 2003.

WANG, G.-A.; WANG, C.-C.; CHEN, C.-Y. Preparation and characterization of layered double hydroxides - PMMA nanocomposites by solution polymerization. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers**, v. 15, n. 2, p. 239–251, 2005.

WANG, H.; REZAEI, R.; SAEEDI, A.; JOSH, M. Numerical modelling of microwave heating treatment for tight gas sand reservoirs. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 152, p. 495–504, 2017.

YANG, F.; NELSON, G. L. PMMA/silica nanocomposite studies: Synthesis and properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 91, p. 3844–3850, 2004.

YOUNG, R. J.; LOVELL, P. A. **Introduction to polymers**. 2nd. ed. London: Chapman & Hall, 1991.

ZHANG, W.; GAO, J.; WU, C. Microwave preparation of narrowly distributed surfactant-free stable polystyrene nanospheres. **Macromolecules**, v. 30, p. 6388–6390, 1997.

ZHANG, X.; HAYWARD, D. O.; MINGOS, D. M. P. Apparent equilibrium shifts and hot-spot formation for catalytic reactions induced by microwave dielectric heating. **Chem. Commun.**, p. 975–976, 1999.

ZHU, A.; SHI, Z.; CAI, A.; ZHAO, F.; LIAO, T. Synthesis of core-shell PMMA-SiO₂ nanoparticles with suspension-dispersion-polymerization in an aqueous system and its effect on mechanical properties of PVC composites. **Polymer Testing**, v. 27, p. 540–547, 2008.

ZHU, X.; CHEN, J.; ZHOU, N.; CHENG, Z.; LU, J. Emulsion polymerization of methyl methacrylate under pulsed microwave irradiation. **European Polymer Journal**, v. 39, p. 1187–1193, 2003.

APÊNDICE – Desenvolvimento dos balanços dos momentos

BALANÇO DE RADICAIS NA FASE ORGÂNICA

A seguir estão listados todos os fenômenos considerados no balanço de $P_i^n \bullet$, radical de comprimento i numa partícula com n radicais. Como se trata de uma reação em batelada, não entram nem saem radicais; assim, só há geração e terminação direta do radical $P_i^n \bullet$ (eventos diretos), além de geração e consumo das partículas N_n que contêm radicais $P_i^n \bullet$ (eventos indiretos), detalhados a seguir.

a) Eventos diretos:

- Propagação: $P_i^n \bullet + M \rightarrow P_{i+1}^n \bullet$
- Transferência de cadeia para monômero: $P_i^n \bullet + M \rightarrow A_i^n + P_1^n \bullet$
- Entrada de radical de iniciador: $I \bullet \rightarrow P_1^n \bullet$
- Entrada de radical monomérico: $M \bullet \rightarrow P_1^n \bullet$
- Entrada de radical polimérico: $P_i \bullet \rightarrow P_i^n \bullet$
- Saída de radical monomérico: $P_1^n \bullet \rightarrow M \bullet$
- Decomposição em que os dois radicais gerados ficam na partícula (decomposição k_{d2}): $I^{n-2} \rightarrow 2 P_1^n \bullet$
- Decomposição em que um dos radicais gerados sai da partícula (decomposição k_{d1}): $I^{n-1} \rightarrow P_1^n \bullet + I \bullet$
- Terminação (desproporcionamento): $P_i^{n+2} \bullet + P_j^{n+2} \bullet \rightarrow A_i^n + A_j^n$

b) Eventos indiretos: mudam a identidade da partícula em que o radical considerado está inserido, o que influencia todos os radicais dentro dela. Isso ocorre com todos os fenômenos que mudam a quantidade de radicais dentro da partícula: entrada de todos os tipos de radicais, saída do radical monomérico, geração (pela decomposição de iniciador) e terminação de radicais.

Cada um desses fenômenos possui termos que podem ser divididos em quatro fatores, que expressam:

- Geração ou consumo: apenas determina se o termo do balanço é positivo (de geração do radical) ou negativo (consumo).

- Taxa do fenômeno: com dimensão de $[\text{Tempo}^{-1}]$, é a taxa com que o fenômeno ocorre em uma única partícula, seja ele a entrada de um radical ou o encontro entre dois radicais.
- Quantidade de radicais afetados: representa o número de radicais $P_i^n \bullet$ criados ou consumidos por partícula por ocorrência do fenômeno. Por exemplo, quando ocorre propagação, só há um radical gerado e um consumido (o que se propagou). Quando um radical monomérico entra numa partícula N_n , todos os $P_1^n \bullet$ que estavam lá são consumidos (assim como os de outro comprimento), por se tratar de um evento indireto; ao mesmo tempo, uma mesma quantidade de radicais $P_1^{n+1} \bullet$ é formada, acrescida de uma unidade (que representa o próprio radical que entrou). Essa quantidade de radicais $P_i^n \bullet$ por partícula é dada por $n_i^n = P_i^n \bullet / N_n$.
- Número de partículas: este é o fator que transforma a taxa intensiva calculada pelos fatores anteriores em uma variável extensiva, que representa todo o sistema.

A seguir desenvolve-se cada termo da equação do balanço dos radicais individualmente, para melhor compreensão.

Propagação

Considere-se primeiramente um radical $P_1^n \bullet$. Como ele não é gerado por propagação, há somente o termo de consumo, que é quando ele se propaga e se transforma em $P_2^n \bullet$.

A taxa de propagação por partícula N_n é diretamente proporcional à concentração de moléculas de monômero e à quantidade de radicais $P_1^n \bullet$ em uma partícula (n_1^n), que são as espécies reagentes; a constante de proporcionalidade é o coeficiente cinético de propagação da fase polimérica.

Quando ocorre a propagação de um radical $P_1^n \bullet$, somente ele é consumido; assim, a quantidade de radicais afetados nesse termo (de consumo) por ocorrência da propagação é apenas um.

Considerando-se todos esses fatores, além do número de partículas N_n :

$$\{-\} \{k_p^p \cdot [M]^p \cdot n_1^n\} \{1\} \{N_n\}$$

Como $n_i^n \cdot N_n = P_i^n \bullet$, o termo da propagação de $P_1^n \bullet$ simplifica-se: $-k_p^p \cdot [M]^p \cdot P_1^n \bullet$

Semelhantemente, um radical qualquer $P_i^n \bullet$, $i > 1$, é consumido quando se propaga. Mas ele também é criado quando um radical $P_{i-1}^n \bullet$ se propaga. Assim:

$$k_p^p \cdot [M]^p \cdot P_{i-1}^n \bullet - k_p^p \cdot [M]^p \cdot P_i^n \bullet$$

Somando-se os termos para todos os comprimentos, $1 \leq i < \infty$:

$$k_p^p \cdot [M]^p \cdot \sum_{i=2}^{\infty} P_{i-1}^n \bullet - k_p^p \cdot [M]^p \cdot \sum_{i=1}^{\infty} P_i^n \bullet$$

(A.1)

Transferência de cadeia para monômero

Semelhantemente à propagação, a taxa de transferência de cadeia para monômero em uma partícula é diretamente proporcional à concentração de moléculas de monômero e à quantidade de radicais $P_1^n \bullet$ nessa partícula, que são os reagentes. Quando ocorre a transferência, somente este radical é consumido. Assim, o termo de consumo para $P_1^n \bullet$ é:

$$\{-\} \{k_{fM}^p \cdot [M]^p \cdot n_1^n\} \{1\} \{N_n\} = -k_{fM}^p \cdot [M]^p \cdot P_1^n \bullet$$

Além disso, radicais $P_1^n \bullet$ são gerados quando qualquer radical (inclusive outro $P_1^n \bullet$) transfere a cadeia para um monômero. A taxa, assim, é diretamente proporcional à concentração de moléculas de monômero e à soma das quantidades de todos os tipos de radicais em uma partícula N_n .

$$\{+\} \left\{ k_{fM}^p \cdot [M]^p \cdot \sum_{j=1}^{\infty} n_j^n \right\} \{1\} \{N_n\} = + k_{fM}^p \cdot [M]^p \cdot \sum_{j=1}^{\infty} P_j^n \bullet$$

Assim, o termo completo para $P_1^n \bullet$ referente à transferência de cadeia para monômero é dado por:

$$k_{fM}^p \cdot [M]^p \cdot \sum_{j=1}^{\infty} P_j^n \bullet - k_{fM}^p \cdot [M]^p \cdot P_1^n \bullet$$

Já um radical $P_i^n \bullet$, $i > 1$, não pode ser gerado por transferência de cadeia para monômero, somente consumido:

$$-k_{fM}^p \cdot [M]^p \cdot P_i^n \bullet$$

Somando-se os termos para todos os comprimentos, $1 \leq i < \infty$:

$$k_{fM}^p \cdot [M]^p \cdot \sum_{j=1}^{\infty} P_j^n \bullet - k_{fM}^p \cdot [M]^p \cdot \sum_{i=1}^{\infty} P_i^n \bullet \quad (\text{A.2})$$

Note-se que foi usado j como índice do somatório que pertence apenas a um balanço (nesse caso, apenas a $P_1^n \bullet$), enquanto i é o índice do somatório resultante da combinação dos termos de todos os comprimentos.

Entrada de radicais de iniciador

A taxa de entrada de radicais de iniciador depende da concentração desse tipo de radical na fase aquosa, além de um coeficiente cinético cujo valor depende da população de partícula em que ocorre a entrada, $k_{al(n)}$.

Considere-se a entrada de um radical de iniciador numa partícula N_{n-1} . Quando isso ocorre, essa partícula muda de população, tornando-se N_n . Para o balanço de $P_1^n \bullet$, devem ser considerados então todos os radicais unitários que existiam na partícula N_{n-1} antes da entrada do radical (efeito indireto), além deste próprio (efeito direto), considerado $P_1^n \bullet$ quando passa da fase aquosa para a orgânica. Assim, a quantidade desses radicais gerados por partícula é $(n_1^{n-1} + 1)$. Como esse fenômeno ocorre em todas as partículas N_{n-1} , deve-se multiplicar por esse fator também.

$$\begin{aligned} & \{+\} \{k_{al(n-1)} \cdot [I \bullet]^{aq} \} \{n_1^{n-1} + 1\} \{N_{n-1}\} \\ & = k_{al(n-1)} \cdot [I \bullet]^{aq} \cdot (P_1^{n-1} \bullet + N_{n-1}) \end{aligned}$$

Também por efeito indireto, radicais $P_1^n \bullet$ são consumidos quando um radical entra em uma partícula N_n ; de fato, como essa partícula muda de população, todos os radicais $P_1^n \bullet$ que lá existiam são consumidos.

$$-k_{al(n)} \cdot [I \bullet]^{aq} \cdot P_1^n \bullet$$

Assim, esse termo completo para $P_1^n \bullet$ é dado por:

$$k_{al(n-1)} \cdot [I \bullet]^{aq} \cdot (P_1^{n-1} \bullet + N_{n-1}) - k_{al(n)} \cdot [I \bullet]^{aq} \cdot P_1^n \bullet$$

Para um radical $P_i^n \bullet$, $i > 1$, a diferença é que não há geração por efeito direto, já que todo radical de iniciador é unitário. Assim:

$$k_{al(n-1)} \cdot [I \bullet]^{aq} \cdot P_i^{n-1} \bullet - k_{al(n)} \cdot [I \bullet]^{aq} \cdot P_i^n \bullet$$

Somando-se os termos para todos os comprimentos, $1 \leq i < \infty$:

$$k_{ai(n-1)} \cdot [I\bullet]^{aq} \cdot \left(N_{n-1} + \sum_{i=1}^{\infty} P_i^{n-1} \bullet \right) - k_{ai(n)} \cdot [I\bullet]^{aq} \cdot \sum_{i=1}^{\infty} P_i^n \bullet \quad (\text{A.3})$$

Entrada de radicais monoméricos

Os radicais monoméricos, assim como os de iniciador, são tratados como radicais unitários $P_1^n \bullet$ na fase orgânica, tal que a análise é análoga à feita anteriormente.

Para o radical $P_1^n \bullet$:

$$k_{aM(n-1)} \cdot [M\bullet]^{aq} \cdot (P_1^{n-1} \bullet + N_{n-1}) - k_{aM(n)} \cdot [M\bullet]^{aq} \cdot P_1^n \bullet$$

Para um radical $P_i^n \bullet$, $i > 1$:

$$k_{aM(n-1)} \cdot [M\bullet]^{aq} \cdot P_i^{n-1} \bullet - k_{aM(n)} \cdot [M\bullet]^{aq} \cdot P_i^n \bullet$$

Somando-se os termos para todos os comprimentos, $1 \leq i < \infty$:

$$k_{aM(n-1)} \cdot [M\bullet]^{aq} \cdot \left(N_{n-1} + \sum_{i=1}^{\infty} P_i^{n-1} \bullet \right) - k_{aM(n)} \cdot [M\bullet]^{aq} \cdot \sum_{i=1}^{\infty} P_i^n \bullet \quad (\text{A.4})$$

Entrada de radicais poliméricos

Para o balanço do radical $P_1^n \bullet$, há duas possibilidades: ou entra um radical $P_1 \bullet$ ou um de outro tamanho.

Assim, considerando-se primeiramente que o que entra é um radical diferente de $P_1 \bullet$, a taxa depende da concentração de todos os radicais exceto $P_1 \bullet$ na fase aquosa. Já a quantidade gerada de $P_1^n \bullet$ por partícula é a que já existia na partícula N_{n-1} . E isso ocorre em todas essas partículas N_{n-1} . Assim:

$$\begin{aligned} & \{+\} \{k_a \cdot ([P_{tot}\bullet]^{aq} - [P_1\bullet]^{aq})\} \{n_1^{n-1}\} \{N_{n-1}\} \\ & = k_a \cdot ([P_{tot}\bullet]^{aq} - [P_1\bullet]^{aq}) \cdot P_1^{n-1} \bullet \end{aligned}$$

Considerando-se agora que entra um $P_1 \bullet$, somente a concentração desse importa para o cálculo da taxa de entrada. Além disso, a quantidade de $P_1^n \bullet$ criada é igual a todos os que já existiam (efeito indireto) mais aquele que entrou na partícula N_{n-1} (efeito direto).

$$\{+\}\{k_a \cdot [P_1 \bullet]^{aq}\}\{n_1^{n-1} + 1\}\{N_{n-1}\} = k_a \cdot [P_1 \bullet]^{aq} \cdot (P_1^{n-1} \bullet + N_{n-1})$$

Por outro lado, o termo de consumo independe da natureza do radical que entra na partícula N_n . De fato, todos os radicais $P_1^n \bullet$ virarão $P_1^{n+1} \bullet$, não importando o comprimento do radical que entrou.

$$\{-\}\{k_a \cdot [P_{tot} \bullet]^{aq}\}\{n_1^n\}\{N_n\} = -k_a \cdot [P_{tot} \bullet]^{aq} \cdot P_1^n \bullet$$

Somando-se todos os termos e simplificando-os:

$$k_a \cdot [P_{tot} \bullet]^{aq} \cdot P_1^{n-1} \bullet + k_a \cdot [P_1 \bullet]^{aq} \cdot N_{n-1} - k_a \cdot [P_{tot} \bullet]^{aq} \cdot P_1^n \bullet$$

Para um radical $P_i^n \bullet$, $i > 1$, a análise é análoga:

$$k_a \cdot [P_{tot} \bullet]^{aq} \cdot P_i^{n-1} \bullet + k_a \cdot [P_i \bullet]^{aq} \cdot N_{n-1} - k_a \cdot [P_{tot} \bullet]^{aq} \cdot P_i^n \bullet$$

Somando-se os termos para todos os comprimentos, $1 \leq i < \infty$:

$$k_a \cdot [P_{tot} \bullet]^{aq} \cdot \sum_{i=1}^{\infty} P_i^{n-1} \bullet + k_a \cdot N_{n-1} \sum_{i=1}^{\infty} [P_i \bullet]^{aq} - k_a \cdot [P_{tot} \bullet]^{aq} \cdot \sum_{i=1}^{\infty} P_i^n \bullet$$

Note-se que:

$$\sum_{i=1}^{\infty} [P_i \bullet]^{aq} = [P_{tot} \bullet]^{aq}$$

Tal que:

$$k_a \cdot [P_{tot} \bullet]^{aq} \cdot \left(N_{n-1} + \sum_{i=1}^{\infty} P_i^{n-1} \bullet \right) - k_a \cdot [P_{tot} \bullet]^{aq} \cdot \sum_{i=1}^{\infty} P_i^n \bullet \quad (\text{A.5})$$

Saída de radicais monoméricos

Como não há um balanço para radicais monoméricos na fase polimérica, a taxa de saída de radicais monoméricos é dada em função da quantidade total n de radicais dentro da partícula N_n , e não somente da quantidade de radicais monoméricos. Assim, a taxa é dada por $k_{SM(n)} \cdot n$.

Quando um radical monomérico sai de uma partícula N_{n+1} , gera-se uma quantidade de $P_1^n \bullet$ igual à que existia de $P_1^{n+1} \bullet$ por partícula, diminuída de uma unidade (que representa o radical que saiu).

$$\{+\}\{k_{SM(n+1)} \cdot (n+1)\}\{n_1^{n+1} - 1\}\{N_{n+1}\}$$

$$= k_{SM(n+1)} \cdot (n+1) \cdot (P_1^{n+1} \bullet - N_{n+1})$$

Já o termo de consumo de P_1^n , quando um radical monomérico sai de uma partícula N_n , leva em conta todos os radicais desse comprimento que existiam antes da saída; de fato, o radical que sai é consumido por efeito direto, enquanto o restante, por efeito indireto.

$$\{-\} \{k_{sM(n)} \cdot n\} \{n_1^n\} \{N_n\} = -k_{sM(n)} \cdot n \cdot P_1^n$$

Somando-se os termos de consumo e de geração:

$$k_{sM(n+1)} \cdot (n+1) \cdot (P_1^{n+1} \cdot - N_{n+1}) - k_{sM(n)} \cdot n \cdot P_1^n$$

Para usar a Técnica dos Momentos, objetivo do desenvolvimento desse balanço, é necessária a existência de termos com somatórios das quantidades de radicais. Esses somatórios podem ser derivados dos fatores n na expressão anterior, que representam o número total de radicais em cada partícula N_n , dado então por:

$$n = \frac{1}{N_n} \cdot \sum_{j=1}^{\infty} P_j^n$$

Com isso, para P_1^n , o termo relacionado à saída de radicais monoméricos resulta em:

$$k_{sM(n+1)} \cdot \frac{1}{N_{n+1}} \cdot P_1^{n+1} \cdot \sum_{j=1}^{\infty} P_j^{n+1} \cdot - k_{sM(n+1)} \cdot \sum_{j=1}^{\infty} P_j^{n+1} \cdot$$

$$- k_{sM(n)} \cdot \frac{1}{N_n} \cdot P_1^n \cdot \sum_{j=1}^{\infty} P_j^n \cdot$$

Para um radical P_i^n , $i > 1$, a saída do radical monomérico só tem efeito indireto:

$$k_{sM(n+1)} \cdot \frac{1}{N_{n+1}} \cdot P_i^{n+1} \cdot \sum_{j=1}^{\infty} P_j^{n+1} \cdot - k_{sM(n)} \cdot \frac{1}{N_n} \cdot P_i^n \cdot \sum_{j=1}^{\infty} P_j^n \cdot$$

Somando-se os termos para todos os comprimentos, $1 \leq i < \infty$:

$$k_{sM(n+1)} \cdot \sum_{j=1}^{\infty} P_j^{n+1} \cdot \cdot \left(\frac{1}{N_{n+1}} \cdot \sum_{i=1}^{\infty} P_i^{n+1} \cdot - 1 \right)$$

$$- k_{sM(n)} \cdot \frac{1}{N_n} \cdot \sum_{i=1}^{\infty} P_i^n \cdot \cdot \sum_{j=1}^{\infty} P_j^n \cdot$$

(A.6)

Decomposição do iniciador

A decomposição do iniciador, que gera dois radicais $P_1^n \bullet$, possui efeito direto de geração de $P_1^n \bullet$. Além disso, como esse fenômeno muda a quantidade de radicais da partícula, como efeito indireto há o consumo de todos os $P_i^n \bullet$, inclusive os unitários.

Considere-se primeiramente o caso em que os dois radicais gerados permanecem na partícula (decomposição k_{d2}). Radicais $P_1^n \bullet$ são gerados pela decomposição em partículas N_{n-2} , cuja taxa é dada simplesmente pelo coeficiente cinético k_{d2} . A quantidade de radicais gerada inclui os dois formados (efeito direto) mais os unitários que já existiam na partícula N_{n-2} (efeito indireto). Assim, considerando isso para todas as N_{n-2} partículas:

$$\{+\}\{k_{d2(n-2)}\}\{n_1^{n-2} + 2\}\{N_{n-2}\} = k_{d2(n-2)} \cdot (P_1^{n-2} \bullet + 2 \cdot N_{n-2})$$

A quantidade de radicais consumidos por partícula é a que já existia na partícula N_n .

$$\{-\}\{k_{d2(n)}\}\{n_1^n\}\{N_n\} = -k_{d2(n)} \cdot P_1^n \bullet$$

Para um radical $P_i^n \bullet$, $i > 1$, só há efeito indireto, já que os radicais gerados são unitários.

$$k_{d2(n-2)} \cdot P_i^{n-2} \bullet - k_{d2(n)} \cdot P_i^n \bullet$$

Somando-se os termos para todos os comprimentos, $1 \leq i < \infty$:

$$k_{d2(n-2)} \cdot \left(2 \cdot N_{n-2} + \sum_{i=1}^{\infty} P_i^{n-2} \bullet \right) - k_{d2(n)} \cdot \sum_{i=1}^{\infty} P_i^n \bullet$$

(A.7)

O balanço para a decomposição k_{d1} , quando um dos radicais sai imediatamente da partícula, é análoga e resulta em:

$$k_{d1(n-1)} \cdot \left(N_{n-1} + \sum_{i=1}^{\infty} P_i^{n-1} \bullet \right) - k_{d1(n)} \cdot \sum_{i=1}^{\infty} P_i^n \bullet$$

(A.8)

Terminação

A terminação é o único fenômeno em cujo desenvolvimento não há a necessidade de diferenciar os radicais, em unitários e maiores, já que o modelo considera sua reatividade igual na fase orgânica. No entanto, a

terminação exige a consideração de diversos casos, dependendo do comprimento relativo entre os radicais reagentes. Como a terminação modifica a quantidade de radicais da partícula, radicais são gerados e consumidos por efeito indireto. A seguir está o desenvolvimento dos termos desse fenômeno, considerando-se apenas terminação por desproporcionamento.

Consumo

Para o consumo de radicais $P_i^n \bullet$, há duas possibilidades que existem quando a terminação ocorre em uma partícula N_n .

- Consumo de $P_i^n \bullet$ em que reagem duas moléculas de comprimentos diferentes entre si. A taxa é proporcional à quantidade dos dois radicais que reagem, e isso é feito para todas as combinações possíveis de comprimentos de radicais. Quando esse fenômeno ocorre, todos os $P_i^n \bullet$ que existiam na partícula são consumidos, fazendo eles parte da terminação (efeito direto) ou não (efeito indireto).

$$\{-\} \left\{ \frac{c}{2} \cdot \sum_{\substack{m=1 \\ m \neq j}}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} (n_j^n \cdot n_m^n) \right\} \{n_i^n\} \{N_n\} = -\frac{c}{2} \cdot P_i^n \bullet \cdot \sum_{j=1}^{\infty} n_j^n \cdot \sum_{\substack{m=1 \\ m \neq j}}^{\infty} n_m^n$$

sendo $c = \frac{k_{td}^p}{N_A \cdot v_p}$.

O divisor 2 surge porque, quando se fazem os somatórios do produto, surgem todos os produtos duas vezes, como $n_2^n \cdot n_5^n$ e $n_5^n \cdot n_2^n$.

- Consumo de $P_i^n \bullet$ em que reagem duas moléculas de comprimentos iguais entre si.

$$\{-\} \left\{ c \cdot \sum_{j=1}^{\infty} \frac{n_j^n \cdot (n_j^n - 1)}{2} \right\} \{n_i^n\} \{N_n\} = -\frac{c}{2} \cdot P_i^n \bullet \cdot \sum_{j=1}^{\infty} n_j^n \cdot (n_j^n - 1)$$

$$= -\frac{c}{2} \cdot P_i^n \bullet \cdot \sum_{j=1}^{\infty} n_j^n \cdot n_j^n + \frac{c}{2} \cdot P_i^n \bullet \cdot \sum_{j=1}^{\infty} n_j^n$$

O termo relacionado à taxa possui a subtração de uma unidade para considerar que cada radical $P_j^n \bullet$ pode reagir com todos do mesmo

comprimento que ele, excluindo-se ele próprio. De fato, se só houver um radical desse comprimento por partícula N_n , tal que $n_j^n = 1$, não é possível ele reagir com outro de mesmo comprimento, o que resulta em uma taxa nula. Quando $n_j^n = 2$ (radicais A e B, por exemplo), há somente uma possibilidade de terminação entre eles: quando A termina com B; por isso surge o divisor 2 no fator da taxa.

Somando-se os termos dessas duas possibilidades:

$$\begin{aligned}
 & -\frac{c}{2} \cdot P_i^n \bullet \cdot \sum_{j=1}^{\infty} n_j^n \cdot \sum_{\substack{m=1 \\ m \neq j}}^{\infty} n_m^n - \frac{c}{2} \cdot P_i^n \bullet \cdot \sum_{j=1}^{\infty} n_j^n \cdot n_j^n + \frac{c}{2} \cdot P_i^n \bullet \cdot \sum_{j=1}^{\infty} n_j^n \\
 &= -\frac{c}{2} \cdot P_i^n \bullet \cdot \left(\sum_{j=1}^{\infty} n_j^n \cdot \sum_{\substack{m=1 \\ m \neq j}}^{\infty} n_m^n + \sum_{j=1}^{\infty} n_j^n \cdot n_j^n - \sum_{j=1}^{\infty} n_j^n \right) \\
 &= -\frac{c}{2} \cdot P_i^n \bullet \cdot \left(\sum_{j=1}^{\infty} n_j^n \cdot \sum_{m=1}^{\infty} n_m^n - \sum_{j=1}^{\infty} n_j^n \right) \\
 &= -\frac{c}{2} \cdot P_i^n \bullet \cdot \sum_{j=1}^{\infty} n_j^n \cdot \left(\sum_{j=1}^{\infty} n_j^n - 1 \right)
 \end{aligned} \tag{A.I}$$

Geração

A geração de radicais $P_i^n \bullet$ devido à terminação pode ser dividida em quatro possibilidades, todas considerando que a terminação ocorre em uma partícula N_{n+2} .

- Geração de $P_i^n \bullet$ em que reagem duas moléculas de comprimentos diferentes entre si e diferentes de i : neste caso, a quantidade gerada de $P_i^n \bullet$ é igual à que tinha de $P_i^{n+2} \bullet$.

$$\begin{aligned} \{+\} & \left\{ \frac{c}{2} \cdot \sum_{\substack{m=1 \\ m \neq j,i}}^{\infty} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{\infty} (n_j^{n+2} \cdot n_m^{n+2}) \right\} \{n_i^{n+2}\} \{N_{n+2}\} \\ & = \frac{c}{2} \cdot P_i^{n+2} \cdot \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{\infty} n_j^{n+2} \cdot \sum_{\substack{m=1 \\ m \neq i,j}}^{\infty} n_m^{n+2} \end{aligned}$$

- Geração de P_i^n em que reagem duas moléculas de comprimentos iguais entre si e diferentes de i .

$$\begin{aligned} \{+\} & \left\{ c \cdot \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{\infty} \frac{n_j^{n+2} \cdot (n_j^{n+2} - 1)}{2} \right\} \{n_i^{n+2}\} \{N_{n+2}\} \\ & = \frac{c}{2} \cdot P_i^{n+2} \cdot \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{\infty} n_j^{n+2} \cdot (n_j^{n+2} - 1) \\ & = \frac{c}{2} \cdot P_i^{n+2} \cdot \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{\infty} n_j^{n+2} \cdot n_j^{n+2} - \frac{c}{2} \cdot P_i^{n+2} \cdot \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{\infty} n_j^{n+2} \end{aligned}$$

- Geração de P_i^n em que reagem um P_i e outro radical diferente: neste caso, a quantidade gerada de P_i^n é igual à de P_i^{n+2} anterior (n_i^{n+2}) (efeito indireto), menos uma unidade, que representa o radical que reagiu (efeito direto).

$$\begin{aligned} \{+\} & \left\{ c \cdot n_i^{n+2} \cdot \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{\infty} n_j^{n+2} \right\} \{n_i^{n+2} - 1\} \{N_{n+2}\} \\ & = \frac{c}{2} \cdot 2 \cdot P_i^{n+2} \cdot n_i^{n+2} \cdot \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{\infty} n_j^{n+2} - \frac{c}{2} \cdot 2 \cdot P_i^{n+2} \cdot \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{\infty} n_j^{n+2} \end{aligned}$$

- Geração de P_i^n em que reagem dois radicais P_i : analogamente ao caso anterior, agora se diminuem duas unidades.

$$\begin{aligned}
 \{+\} & \left\{ c \cdot \frac{n_i^{n+2} \cdot (n_i^{n+2} - 1)}{2} \right\} \{n_i^{n+2} - 2\} \{N_{n+2}\} \\
 &= \frac{c}{2} \cdot P_i^{n+2} \cdot [(n_i^{n+2} - 1) \cdot (n_i^{n+2} - 2)] \\
 &= \frac{c}{2} \cdot P_i^{n+2} \cdot (n_i^{n+2} \cdot n_i^{n+2} - 3 \cdot n_i^{n+2} + 2) \\
 &= \frac{c}{2} \cdot P_i^{n+2} \cdot n_i^{n+2} \cdot n_i^{n+2} - \frac{c}{2} \cdot P_i^{n+2} \cdot 3 \cdot n_i^{n+2} + \frac{c}{2} \cdot P_i^{n+2} \cdot 2
 \end{aligned}$$

Somando-se os termos dessas quatro possibilidades:

$$\begin{aligned}
 & \frac{c}{2} \cdot P_i^{n+2} \cdot \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{\infty} n_j^{n+2} \cdot \sum_{\substack{m=1 \\ m \neq i, j}}^{\infty} n_m^{n+2} + \frac{c}{2} \cdot P_i^{n+2} \cdot \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{\infty} n_j^{n+2} \cdot n_j^{n+2} \\
 & - \frac{c}{2} \cdot P_i^{n+2} \cdot \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{\infty} n_j^{n+2} + \frac{c}{2} \cdot 2 \cdot P_i^{n+2} \cdot n_i^{n+2} \cdot \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{\infty} n_j^{n+2} \\
 & - \frac{c}{2} \cdot 2 \cdot P_i^{n+2} \cdot \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{\infty} n_j^{n+2} + \frac{c}{2} \cdot P_i^{n+2} \cdot n_i^{n+2} \cdot n_i^{n+2} - \frac{c}{2} \cdot P_i^{n+2} \cdot 3 \cdot n_i^{n+2} \\
 & + \frac{c}{2} \cdot P_i^{n+2} \cdot 2
 \end{aligned}$$

Após simplificações algébricas, o resultado é:

$$\frac{c}{2} \cdot P_i^{n+2} \cdot \left(\sum_{j=1}^{\infty} n_j^{n+2} - 1 \right) \cdot \left(\sum_{j=1}^{\infty} n_j^{n+2} - 2 \right)$$

(A.II)

Finalmente, somando-se a contribuição do consumo (termo A.I) e a da geração (termo A.II), chega-se a:

$$\frac{c}{2} \cdot P_i^{n+2} \cdot \left(\sum_{j=1}^{\infty} n_j^{n+2} - 1 \right) \cdot \left(\sum_{j=1}^{\infty} n_j^{n+2} - 2 \right) \\ - \frac{c}{2} \cdot P_i^n \cdot \sum_{j=1}^{\infty} n_j^n \cdot \left(\sum_{j=1}^{\infty} n_j^n - 1 \right)$$

Como:

$$\sum_{j=1}^{\infty} n_j^n = n = \frac{1}{N_n} \cdot \sum_{j=1}^{\infty} P_j^n$$

Obtém-se:

$$\frac{c}{2} \cdot P_i^{n+2} \cdot \left(\frac{1}{N_{n+2}} \cdot \sum_{j=1}^{\infty} P_j^{n+2} - 1 \right) \cdot \left(\frac{1}{N_{n+2}} \cdot \sum_{j=1}^{\infty} P_j^{n+2} - 2 \right) \\ - \frac{c}{2} \cdot P_i^n \cdot \frac{1}{N_n} \cdot \sum_{j=1}^{\infty} P_j^n \cdot \left(\frac{1}{N_n} \cdot \sum_{j=1}^{\infty} P_j^n - 1 \right)$$

Somando-se os termos para todos os comprimentos, $1 \leq i < \infty$:

$$\frac{c}{2} \cdot \sum_{i=1}^{\infty} P_i^{n+2} \cdot \left(\frac{1}{N_{n+2}} \cdot \sum_{j=1}^{\infty} P_j^{n+2} - 1 \right) \cdot \left(\frac{1}{N_{n+2}} \cdot \sum_{j=1}^{\infty} P_j^{n+2} - 2 \right) \\ - \frac{c}{2} \cdot \sum_{i=1}^{\infty} P_i^n \cdot \frac{1}{N_n} \cdot \sum_{j=1}^{\infty} P_j^n \cdot \left(\frac{1}{N_n} \cdot \sum_{j=1}^{\infty} P_j^n - 1 \right)$$

(A.9)

Balanzo completo

A soma dos termos resultantes para cada um dos fenômenos fornece o balanço dos radicais $P_1^n \bullet$ e $P_i^n \bullet$, $i > 1$, dados pelas equações 3.43 e 3.44. A soma dessas equações para todos os comprimentos, $1 \leq i < \infty$, que equivale à soma dos termos de A.1 a A.9, fornece:

$$\begin{aligned}
 \frac{d}{dt} \left(\sum_{i=1}^{\infty} P_i^n \bullet \right) &= k_p^p \cdot [M]^p \cdot \sum_{i=2}^{\infty} P_{i-1}^n \bullet - k_p^p \cdot [M]^p \cdot \sum_{i=1}^{\infty} P_i^n \bullet \\
 &+ k_{fM}^p \cdot [M]^p \cdot \sum_{j=1}^{\infty} P_j^n \bullet - k_{fM}^p \cdot [M]^p \cdot \sum_{i=1}^{\infty} P_i^n \bullet \\
 &+ k_{aI(n-1)} \cdot [I \bullet]^{aq} \cdot \left(N_{n-1} + \sum_{i=1}^{\infty} P_i^{n-1} \bullet \right) - k_{aI(n)} \cdot [I \bullet]^{aq} \cdot \sum_{i=1}^{\infty} P_i^n \bullet \\
 &+ k_{aM(n-1)} \cdot [M \bullet]^{aq} \cdot \left(N_{n-1} + \sum_{i=1}^{\infty} P_i^{n-1} \bullet \right) - k_{aM(n)} \cdot [M \bullet]^{aq} \cdot \sum_{i=1}^{\infty} P_i^n \bullet \\
 &+ k_a \cdot [P_{tot} \bullet]^{aq} \cdot \left(N_{n-1} + \sum_{i=1}^{\infty} P_i^{n-1} \bullet \right) - k_a \cdot [P_{tot} \bullet]^{aq} \cdot \sum_{i=1}^{\infty} P_i^n \bullet \\
 &+ k_{sM(n+1)} \cdot \sum_{j=1}^{\infty} P_j^{n+1} \bullet \cdot \left(\frac{1}{N_{n+1}} \cdot \sum_{i=1}^{\infty} P_i^{n+1} \bullet - 1 \right) - k_{sM(n)} \cdot \frac{1}{N_n} \cdot \sum_{i=1}^{\infty} P_i^n \bullet \cdot \sum_{j=1}^{\infty} P_j^n \bullet \\
 &+ k_{d2(n-2)} \cdot \left(2 \cdot N_{n-2} + \sum_{i=1}^{\infty} P_i^{n-2} \bullet \right) - k_{d2(n)} \cdot \sum_{i=1}^{\infty} P_i^n \bullet \\
 &+ k_{d1(n-1)} \cdot \left(N_{n-1} + \sum_{i=1}^{\infty} P_i^{n-1} \bullet \right) - k_{d1(n)} \cdot \sum_{i=1}^{\infty} P_i^n \bullet \\
 &+ \frac{c}{2} \cdot \sum_{i=1}^{\infty} P_i^{n+2} \bullet \cdot \left(\frac{1}{N_{n+2}} \cdot \sum_{j=1}^{\infty} P_j^{n+2} \bullet - 1 \right) \cdot \left(\frac{1}{N_{n+2}} \cdot \sum_{j=1}^{\infty} P_j^{n+2} \bullet - 2 \right) \\
 &- \frac{c}{2} \cdot \sum_{i=1}^{\infty} P_i^n \bullet \cdot \frac{1}{N_n} \cdot \sum_{j=1}^{\infty} P_j^n \bullet \cdot \left(\frac{1}{N_n} \cdot \sum_{j=1}^{\infty} P_j^n \bullet - 1 \right)
 \end{aligned}$$

(A.10)

Balanço dos momentos

A Técnica dos Momentos consiste em atribuir um peso diferente para determinados fatores do balanço dos radicais de comprimentos 1 a infinito; esse peso é a k -ésima potência do comprimento i do radical, sendo k um número natural chamado de ordem do momento. Para o cálculo das massas molares médias geralmente são usadas somente as ordens 0, 1 e 2.

Atribuindo-se um peso maior a fatores que correspondem a radicais com comprimentos maiores, essa técnica consegue extrair desse balanço modificado a informação da massa molar média do polímero, a cada instante da reação.

Os fatores que são multiplicados por esse peso i^k são justamente os fatores de somatório que advêm da soma dos balanços de $i = 1$ a ∞ (todos os somatórios que possuem como índice i , não j).

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt} \left(\sum_{i=1}^{\infty} i^k \cdot P_i^n \bullet \right) &= k_p^p \cdot [M]^p \cdot \sum_{i=2}^{\infty} i^k \cdot P_{i-1}^{n-1} \bullet - k_p^p \cdot [M]^p \cdot \sum_{i=1}^{\infty} i^k \cdot P_i^n \bullet \\
&+ k_{fM}^p \cdot [M]^p \cdot \sum_{j=1}^{\infty} P_j^n \bullet - k_{fM}^p \cdot [M]^p \cdot \sum_{i=1}^{\infty} i^k \cdot P_i^n \bullet \\
&+ k_{al(n-1)} \cdot [I \bullet]^{aq} \cdot \left(N_{n-1} + \sum_{i=1}^{\infty} i^k \cdot P_i^{n-1} \bullet \right) - k_{al(n)} \cdot [I \bullet]^{aq} \cdot \sum_{i=1}^{\infty} i^k \cdot P_i^n \bullet \\
&+ k_{aM(n-1)} \cdot [M \bullet]^{aq} \cdot \left(N_{n-1} + \sum_{i=1}^{\infty} i^k \cdot P_i^{n-1} \bullet \right) \\
&- k_{aM(n)} \cdot [M \bullet]^{aq} \cdot \sum_{i=1}^{\infty} i^k \cdot P_i^n \bullet \\
&+ k_a \cdot [P_{tot} \bullet]^{aq} \cdot \left(N_{n-1} + \sum_{i=1}^{\infty} i^k \cdot P_i^{n-1} \bullet \right) - k_a \cdot [P_{tot} \bullet]^{aq} \cdot \sum_{i=1}^{\infty} i^k \cdot P_i^n \bullet \\
&+ k_{sM(n+1)} \cdot \sum_{j=1}^{\infty} P_j^{n+1} \bullet \cdot \left(\frac{1}{N_{n+1}} \cdot \sum_{i=1}^{\infty} i^k \cdot P_i^{n+1} \bullet - 1 \right) \\
&- k_{sM(n)} \cdot \frac{1}{N_n} \cdot \sum_{i=1}^{\infty} i^k \cdot P_i^n \bullet \cdot \sum_{j=1}^{\infty} P_j^n \bullet \\
&+ k_{d2(n-2)} \cdot \left(2 \cdot N_{n-2} + \sum_{i=1}^{\infty} i^k \cdot P_i^{n-2} \bullet \right) - k_{d2(n)} \cdot \sum_{i=1}^{\infty} i^k \cdot P_i^n \bullet \\
&+ k_{d1(n-1)} \cdot \left(N_{n-1} + \sum_{i=1}^{\infty} i^k \cdot P_i^{n-1} \bullet \right) - k_{d1(n)} \cdot \sum_{i=1}^{\infty} i^k \cdot P_i^n \bullet \\
&+ \frac{c}{2} \cdot \sum_{i=1}^{\infty} i^k \cdot P_i^{n+2} \bullet \cdot \left(\frac{1}{N_{n+2}} \cdot \sum_{j=1}^{\infty} P_j^{n+2} \bullet - 1 \right) \cdot \left(\frac{1}{N_{n+2}} \cdot \sum_{j=1}^{\infty} P_j^{n+2} \bullet - 2 \right) \\
&- \frac{c}{2} \cdot \sum_{i=1}^{\infty} i^k \cdot P_i^n \bullet \cdot \frac{1}{N_n} \cdot \sum_{j=1}^{\infty} P_j^n \bullet \cdot \left(\frac{1}{N_n} \cdot \sum_{j=1}^{\infty} P_j^n \bullet - 1 \right)
\end{aligned}$$

(A.11)

A substituição da definição dos momentos dos radicais (Equação 3.45) na equação A.11 fornece o balanço dos momentos dos radicais, Equação 3.46.

BALANÇO DE CADEIAS INATIVAS NA FASE ORGÂNICA

Diferentemente do que ocorreu para as partículas, para as cadeias inativas não há a necessidade de se resolver o balanço para cada população de partícula. Assim, eventos indiretos, que consomem cadeias inativas de uma população e geram essa mesma quantidade de cadeias de outras populações, anulam-se, tal que sobram somente eventos diretos. Os únicos fenômenos que geram cadeias inativas considerados pelo modelo são transferência de cadeia para monômero e terminação. O modelo não considera nenhuma reação de consumo de cadeias inativas.

Transferência de cadeia para monômero

A transferência de cadeia para monômero consome um radical polimérico e uma molécula de monômero para criar uma cadeia inativa de mesmo comprimento do radical e um radical monomérico. Assim, considerando-se primeiramente apenas uma partícula N_n , a taxa depende, como para o balanço de radicais, da concentração de monômero e da quantidade de radicais P_i^n , que formarão apenas uma cadeia inativa Λ_i^n por ocorrência do fenômeno.

$$\{+\}\{k_{fM}^p \cdot [M]^p \cdot n_i^n\}\{1\}\{N_n\} = k_{fM}^p \cdot [M]^p \cdot P_i^n \cdot$$

Como o balanço não precisa ser feito por população de partícula, pode-se somar o termo anterior para todos os n :

$$k_{fM}^p \cdot [M]^p \cdot \sum_{n=1}^{n_{max}} P_i^n \cdot$$

(A.12)

Terminação

Como os efeitos indiretos da terminação não são levados em conta, há apenas geração de cadeias inativas por efeitos diretos. Para o balanço de Λ_i , a terminação por desproporcionamento possui dois casos possíveis, detalhados a seguir.

- Geração de Λ_i em que reagem um P_i^\bullet e outro radical de comprimento diferente: gera-se então apenas uma cadeia Λ_i . Para uma partícula N_n :

$$\{+\} \left\{ \frac{k_{td}^p}{N_A \cdot v_p} \cdot n_i^n \cdot \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{\infty} n_j^n \right\} \{1\} \{N_n\} = \frac{k_{td}^p}{N_A \cdot v_p} \cdot P_i^n \cdot \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{\infty} n_j^n$$

Considerando-se que isso ocorre para todas as partículas com dois ou mais radicais:

$$\frac{k_{td}^p}{N_A \cdot v_p} \cdot \sum_{n=2}^{n_{max}} \left(P_i^n \cdot \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{\infty} n_j^n \right)$$

- Geração de Λ_i em que reagem dois radicais P_i^\bullet : formam-se duas cadeias Λ_i .

$$\{+\} \left\{ \frac{k_{td}^p}{N_A \cdot v_p} \cdot \frac{n_i^n \cdot (n_i^n - 1)}{2} \right\} \{2\} \{N_n\} = \frac{k_{td}^p}{N_A \cdot v_p} \cdot P_i^n \cdot (n_i^n - 1)$$

Para todas as partículas com $n \geq 2$:

$$\begin{aligned} & \frac{k_{td}^p}{N_A \cdot v_p} \cdot \sum_{n=2}^{n_{max}} [P_i^n \cdot (n_i^n - 1)] \\ &= \frac{k_{td}^p}{N_A \cdot v_p} \cdot \sum_{n=2}^{n_{max}} (P_i^n \cdot n_i^n) - \frac{k_{td}^p}{N_A \cdot v_p} \cdot \sum_{n=2}^{n_{max}} (P_i^n) \end{aligned}$$

A soma das duas contribuições para a geração fornece, após transformações algébricas:

$$\frac{k_{td}^p}{N_A \cdot v_p} \cdot \sum_{n=2}^{n_{max}} \left[P_i^n \cdot \left(\frac{1}{N_n} \cdot \sum_{j=1}^{\infty} P_j^n \cdot - 1 \right) \right]$$

(A.13)

BALANÇO COMPLETO

O balanço completo de cadeias inativas é obtido quando são somados os termos A.12 e A.13, resultando na Equação 3.50.

$$\frac{d\Lambda_i}{dt} = k_{fM}^p \cdot [M]^p \cdot \sum_{n=1}^{n_{max}} P_i^n \bullet + \frac{k_{td}^p}{N_A \cdot \nu_p} \cdot \sum_{n=2}^{n_{max}} \left[P_i^n \bullet \cdot \left(\frac{1}{N_n} \cdot \sum_{j=1}^{\infty} P_j^n \bullet - 1 \right) \right]$$

Somando-se os termos para todos os comprimentos, $1 \leq i < \infty$:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left(\sum_{i=1}^{\infty} \Lambda_i \right) &= k_{fM}^p \cdot [M]^p \cdot \sum_{n=1}^{n_{max}} \sum_{i=1}^{\infty} P_i^n \bullet \\ &+ \frac{k_{td}^p}{N_A \cdot \nu_p} \cdot \sum_{n=2}^{n_{max}} \left[\sum_{i=1}^{\infty} P_i^n \bullet \cdot \left(\frac{1}{N_n} \cdot \sum_{j=1}^{\infty} P_j^n \bullet - 1 \right) \right] \end{aligned}$$

(A.14)

BALANÇO DOS MOMENTOS

Analogamente ao que foi feito com o balanço dos radicais, multiplica-se por i^k todos os fatores de somatório que tenham vindo da soma dos balanços das cadeias inativas com comprimento de $i = 1$ a ∞ :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left(\sum_{i=1}^{\infty} i^k \cdot \Lambda_i \right) &= k_{fM}^p \cdot [M]^p \cdot \sum_{n=1}^{n_{max}} \sum_{i=1}^{\infty} (i^k \cdot P_i^n \bullet) \\ &+ \frac{k_{td}^p}{N_A \cdot \nu_p} \cdot \sum_{n=2}^{n_{max}} \left[\sum_{i=1}^{\infty} (i^k \cdot P_i^n \bullet) \cdot \left(\frac{1}{N_n} \cdot \sum_{j=1}^{\infty} P_j^n \bullet - 1 \right) \right] \end{aligned}$$

(A.15)

A substituição da definição dos momentos das cadeias inativas (Equação 3.51) e dos radicais (Equação 3.45) na equação A.15 fornece o balanço dos momentos das cadeias inativas, Equação 3.52.