

Tamara Agner Miguez

**POLIMERIZAÇÃO CATIONICA EM SOLUÇÃO E
MINIEMULSÃO MEDIADA POR LÍQUIDOS IÔNICOS
IMIDAZÓLICOS**

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

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

Coorientador: Prof. Dr. Pedro H. H. de Araújo

Florianópolis
2018

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

Agner, Tamara

POLIMERIZAÇÃO CATIÔNICA EM SOLUÇÃO E MINIEMULSÃO
MEDIADA POR LÍQUIDOS IÔNICOS IMIDAZÓLICOS / Tamara
Agner; orientador, Claudia Sayer,
coorientador, Pedro H. H. de Araújo, 2018.

130 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2018.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Líquidos Iônicos
Imidazólicos. 3. Polimerização Catiônica. 4.
Polimerização em Miniemulsão. 5. Miniemulsificação
por Membranas. I. Sayer, Claudia. II.
de Araújo, Pedro H. H.. III. Universidade Federal
de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química. IV. Título.

Tamara Agner Miguez

**POLIMERIZAÇÃO CATIÔNICA EM SOLUÇÃO E
MINIEMULSÃO MEDIADA POR LÍQUIDOS IÔNICOS
IMIDAZÓLICOS**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de “Doutor em Engenharia Química” e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina

Florianópolis, 9 de outubro de 2018.

Prof^a. Cíntia Soares, Dr^a.
Coordenadora do Curso

Banca Examinadora:

Prof^a. Claudia Sayer, Dr^a
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Fabricio Machado Silva, Dr.
Universidade de Brasília

Prof. Guilherme Mariz de Oliveira Barra, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Marco Di Luccio, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Aos meus pais, Nora & Daniel

AGRADECIMENTOS

Aos meus professores orientadores, Dr^a. Claudia Sayer e Dr. Pedro H. H. de Araújo, pela orientação e incentivo. Pelas contribuições e sugestões dadas ao longo deste trabalho e especialmente pelo carinho, dedicação e confiança em mim depositada. Minha gratidão.

Ao professor Dr. Marco Di Luccio, pelo suporte e preciosa colaboração na área de membranas, assim como por ter colocado à disposição toda infraestrutura do Laboratório de Separação por Membranas da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

Aos professores do Instituto de Química da Universidade de Brasília, Dr. Fabricio Machado Silva e Dr. Brenno A. DaSilveira Neto, por ter cedido os líquidos iônicos e pela valiosa contribuição na área.

Ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFSC pela oportunidade de realização deste trabalho, e aos professores do Departamento de Engenharia Química e de Engenharia de Alimentos que participam da minha formação desde a graduação.

Ao aluno de iniciação científica, e amigo, Amadeo Zimmermann, pela parceria nas horas de laboratório, e por toda dedicação e carinho a este trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Controle de Processos, pelo companheirismo, contribuições e aprendizados diários. Especialmente pela realização das análises de GPG a Cristian de Oliveira e Thiago Neubauer, de RMN a Thiago Ouriques e Juliana Zanatta, de FT-IR a Daniela Bresolin, de TEM a Alessandra de Meneses, e de TGA a André Vinícius.

Aos colegas do Laboratório de Separação por Membranas pelo acolhimento e inestimável parceria durante o período compartilhado.

Ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC pelas imagens de TEM.

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

Ao Brasil e seu povo, por ter me recebido de braços abertos e acolhido como sua filha. Meu eterno amor.

Por último, mas não menos importante, a Deus, pelo dom da vida. Aos meus pais, Nora e Daniel, e a meu irmão Diego, agradeço o amor incondicional. Obrigada por estarem sempre presentes, compartilhando minhas escolhas e me incentivando.

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

RESUMO

Líquidos iônicos (LIs) são muito atraentes para uma série de aplicações, porém ainda pouco explorados como iniciadores de reações de polimerização. O objetivo principal deste trabalho é avaliar o potencial de líquidos iônicos imidazólicos como iniciadores de polimerizações catiônicas, de diferentes classes de monômeros, conduzidas em meio homogêneo e heterogêneo. Reações de polimerização do *n*-butil vinil éter (BVE) mediadas pelo LI BMI.Fe₂Cl₇ foram realizadas em meio homogêneo, massa e solução, avaliando-se uma série de condições experimentais (tempo, temperatura, solvente, razão molar LI:BVE e relação volumétrica BVE:Solvente) na conversão e massa molar dos polímeros sintetizados. O BMI.Fe₂Cl₇ foi eficiente até em baixas concentrações. Os polímeros com maior massa molar, 142 kDa (M_w), foram obtidos na polimerização em massa e razão molar 1:10.000 (LI:BVE). Adicionalmente, outros LIs imidazólicos (BMI.FeCl₄, BMI.Fe_{1,5}Cl_{5,5} e BMI.Zn₄Cl₉) foram testados. Com exceção do BMI.FeCl₄, todos eles iniciaram com sucesso a polimerização. O LI funcionalizado com cloreto de zinco foi menos reativo do que os funcionalizados com cloreto férrico que reagiram. Em meio heterogêneo, foi estudada a eficiência do BMI.Fe₂Cl₇ na polimerização de estireno (Sty) em miniemulsão em sistemas contendo elevados teores de hexadecano. Látex de elevada massa molar, de até 1900 kDa (M_w), foram obtidos para sistemas com teores de hexadecano de até 50 wt%, em conversões ligeiramente superiores a 80 % utilizando baixas razões molares, 1:1000 (LI:Sty). Visando superar as limitações dos dispositivos convencionais utilizados na etapa de emulsificação na polimerização em miniemulsão, este trabalho tem como objetivo adicional a avaliação da tecnologia de emulsificação com membranas cerâmicas para obtenção de emulsões monômero em água, apropriadas para polimerização em miniemulsão. Além da realização de um estudo comparativo, em termos de consumo de energia e de evolução de tamanho de gota, com outros equipamentos já estabelecidos na área. A tecnologia de emulsificação com membranas na configuração de pré-mistura com recirculação contínua revelou ter grande potencial, produzindo emulsões com gotas de aproximadamente 300 nm e distribuições de tamanho moderadas, de forma relativamente rápida e com baixo consumo energético.

Palavras-chave: Líquidos Iônicos Imidazólicos. Polimerização Catiônica. Polimerização em Miniemulsão. Emulsificação por Membranas.

ABSTRACT

Ionic liquids (ILs) are very attractive for several applications but still little explored as polymerization initiators. The main objective of this work is to evaluate the potential of imidazolium-based ionic liquids as initiators in cationic polymerizations of different monomer classes conducted in homogeneous and heterogeneous media. Polymerization reactions of *n*-butyl vinyl ether (BVE) mediated by the IL BMI.Fe₂Cl₇ were carried out in homogeneous media, bulk and solution, evaluating the influence of experimental conditions (time, temperature, solvent, molar ratio IL:BVE and volumetric ratio BVE:Solvent) in the conversion and molar mass of the obtained polymers. The IL BMI.Fe₂Cl₇ was efficient even at low concentrations. The polymers with the highest molar mass, 142 kDa (M_w), were obtained in bulk polymerization using a molar ratio 1:10,000 (IL:BVE). In addition, the efficiency of others imidazolium-based ionic liquids (BMI.FeCl₄, BMI.Fe_{1.5}Cl_{5.5} and BMI.Zn₄Cl₉) was also tested. Except for BMI.FeCl₄, they all successfully initiated the polymerization. The IL functionalized with zinc chloride was less reactive than the ILs functionalized with ferric chloride that mediated the polymerization. In heterogeneous medium was studied the efficiency of BMI.Fe₂Cl₇ for the cationic miniemulsion polymerization of styrene (Sty) for systems with high hexadecane contents. High molar mass latexes, up to 1900 kDa (M_w), were obtained for formulations containing up to 50 % hexadecane contents with conversions slightly higher than 80 %, using low molar ratios, 1:1000 (IL:Sty). In order to overcome the limitations of conventional emulsification devices used in the emulsification step in miniemulsion polymerization, this work has as an additional objective the evaluation of the membrane emulsification technology with ceramic membranes to obtain monomer-in-water emulsions suitable for miniemulsion polymerization. In addition, to carry out a comparative study, in terms of energy consumption and droplet size evolution, with others devices already established in the area. The membrane emulsification technology in the pre-mix configuration with continuous recirculation has proved to have great potential, producing emulsions with droplet size around 300 nm and moderate size distributions, relatively quickly and with low energy consumption.

Keywords: Imidazolium Ionic Liquids. Cationic Polymerization. Miniemulsion Polymerization. Membrane Emulsification.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química do cátion 1- <i>n</i> -butil-3-metilimidazólio.	32
Figura 2 - Princípio do processo de polimerização em miniemulsão.	44
Figura 3 - Emulsificação por membranas nas configurações (a) direta e (b) pré-mistura.	47
Figura 4 - Principais forças macroscópicas que atuam sobre a gota em formação na beira dos poros no processo de emulsificação por membrana.	48
Figura 5 - Mecanismos de ruptura das gotas no processo de emulsificação com membranas na condição de pré-mistura.	49
Figura 6 - Procedimentos experimentais de adição dos reagentes, (a) adição direta e (b) adição inversa, na polimerização catiônica em solução do BVE mediada por líquido iônico.	59
Figura 7 - Efeito da razão molar de iniciador para monômero (LI:BVE) no comportamento térmico das polimerizações catiônicas em solução a 25 °C.	69
Figura 8 - Efeito da razão molar de iniciador para monômero (LI:BVE) na massa molar média (M_w) dos polímeros sintetizados via polimerização catiônica em solução a 25 °C, reações S-7, S-10 e S-11 (Tabela 3).	70
Figura 9 - Efeito da razão molar de iniciador para monômero (LI:BVE) na distribuição de massa molar dos polímeros sintetizados via polimerização catiônica em solução a 25 °C, reações S-7, S-10 e S-11 (Tabela 3).	71
Figura 10 - Distribuição de massa molar dos polímeros sintetizados em tolueno ou diclorometano (DCM) a 25 °C por 30 min, utilizando uma razão molar LI:BVE de 1:3000, e uma relação volumétrica BVE:Sol. de 1:10.	73
Figura 11 - Espectros obtidos em análise de espectroscopia de FT-IR em ATR, do <i>n</i> -butil vinil éter (BVE) e poli(<i>n</i> -butil vinil éter) (pBVE), sintetizado a 25 °C utilizando uma razão molar LI:BVE de 1:3000 e uma relação volumétrica BVE:Sol. de 1:10, reação S-10 (Tabela 3).	75
Figura 12 - Espectro de ¹ H-RMN do poli(<i>n</i> -butil vinil éter) purificado, sintetizado a 25 °C, utilizando razão molar LI:BVE de 1:3000 e relação volumétrica BVE:Sol. de 1:10, reação S-10 (Tabela 3).	77
Figura 13 - Análise térmica (TGA) do polímero sintetizado a 0 °C após 60 min, utilizando razão molar LI:BVE de 1:1000 e relação volumétrica BVE:Sol. de 1:10, reação S-1 (Tabela 1).	78

Figura 14 - Evolução da conversão na polimerização catiônica de estireno em miniemulsão conduzida a 85 °C utilizando uma razão molar LI:Sty de 1:1000.	86
Figura 15 - Evolução da massa molar ponderal média (Mw) do poliestireno sintetizado via polimerização catiônica em miniemulsão a 85 °C utilizando uma razão molar LI:Sty de 1:1000.....	87
Figura 16 - Diâmetro médio das gotas iniciais de monômero (dg) e das partículas poliméricas finais (dp) nas polimerizações catiônicas de estireno em miniemulsão conduzidas a 85 °C, utilizando uma razão molar LI:Sty de 1:1000.	89
Figura 17 - Imagens de MET das partículas poliméricas obtidas na polimerização catiônica de estireno em miniemulsão a 85 °C, usando uma razão molar 1:1000 (LI:Sty) e 50 wt% de HD na fase orgânica, reação M-1 (Tabela 6).....	92
Figura 18 - Representação esquemática do sistema de emulsificação direta por membranas contendo: (1) membrana tubular e módulo, (2) tanque pressurizado para a fase dispersa, (3) cilindro de N ₂ pressurizado, (4) bomba, (5) recipiente de alimentação para a fase contínua, (6) banho de gelo, e (7) agitador magnético.	98
Figura 19 - Representação esquemática do sistema de emulsificação por membranas na configuração pré-mistura com recirculação contínua contendo: (1) membrana tubular e módulo, (2) bomba, (3) recipiente de alimentação da emulsão e (4) banho de gelo.	100
Figura 20 - Emulsificação por bomba: Evolução do tamanho das gotas (dg).....	103
Figura 21 - Emulsificação por bomba: Evolução do índice de dispersão (PDI).	104
Figura 22 - Emulsificação por bomba: Efeito do fluxo.....	105
Figura 23 - Emulsificação por bomba: Efeito da fração de fase dispersa.	106
Figura 24 - Emulsificação por membrana na configuração pré-mistura com recirculação contínua: Evolução do (a) tamanho de gota e (b) PDI. Os valores no tempo 0 min, correspondem a emulsão grosseira obtida após recirculação na bomba Micropump por 5 min a 1,4 Lmin ⁻¹	107
Figura 25 - Emulsificação por membrana na configuração pré-mistura com recirculação contínua: Distribuição de tamanho de gota da emulsão grosseira inicial e da emulsão final resultante, para as diferentes frações de fase dispersa avaliadas (10 e 30 %).	108
Figura 26 - Evolução do (a) tamanho de gota e (b) PDI das emulsões obtidas por emulsificação por membrana na configuração pré-mistura com recirculação contínua (Membrana), pelo rotor-estator (R-E) em	

diferentes condições operacionais (5.000, 10.000 e 13.000 rpm) e pelo dispersor ultrassônico (US) a 70 % de amplitude. 110

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1 - Síntese do líquido iônico BMI.Cl.....	35
Esquema 2 - Síntese dos líquidos iônicos BMI.Fe _x Cl _{3x+1} (x = 1, 2).....	35
Esquema 3 - Síntese do líquido iônico BMI.Zn ₄ Cl ₉	36
Esquema 4 - Estabilização do carbocátion em éteres alquilvinílicos por deslocamento de carga.	37
Esquema 5 - Reações elementares da polimerização catiônica.....	38
Esquema 6 - Reação de equilíbrio entre as espécies ativa e dormente..	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Efeito do tempo de reação na conversão (X), massa molar média (Mw) e dispersão de massa molar (Mw/Mn) dos polímeros obtidos na polimerização em solução do BVE iniciada pelo BMI.Fe ₂ Cl ₇ em razão molar de 1:1000 (LI:BVE), a 0 °C, usando o solvente (tolueno) em relação volumétrica 1:10 (BVE:Sol.).....	63
Tabela 2 - Efeito da ordem e velocidade de adição dos reagentes na conversão (X), massa molar média (Mw) e dispersão de massa molar (Mw/Mn) dos polímeros obtidos na polimerização em solução do BVE iniciada pelo BMI.Fe ₂ Cl ₇ em razão molar de 1:1000 (LI:BVE), a 0 °C, usando o solvente (tolueno) em relação volumétrica 1:10 (BVE:Sol.).	64
Tabela 3 - Efeitos do tempo (t) e temperatura (T) de polimerização, razão molar LI:BVE e relação volumétrica BVE:Tolueno na conversão (X), massa molar média (Mw) e dispersão de massa molar (Mw/Mn) dos polímeros obtidos na polimerização catiônica do éter butilvinílico mediada pelo líquido iônico imidazólico BMI.Fe ₂ Cl ₇ .	67
Tabela 4 - Valores de conversão (X), massa molar média (Mw) e dispersão de massa molar (Mw/Mn) dos polímeros obtidos na polimerização do BVE catalisada pelo BMI.Fe ₂ Cl ₇ com duas adições iguais de monômero, conduzidas a 25 °C utilizando uma razão molar inicial LI:BVE de 1:5000 e uma relação volumétrica inicial BVE:Sol. de 1:10.....	74
Tabela 5 - Valores de conversão (X), massa molar média (Mw) e dispersão de massa molar (Mw/Mn) dos polímeros obtidos a 25 °C na polimerização do BVE, em massa e solução, iniciadas pelos líquidos iônicos BMI.Fe ₂ Cl ₇ , BMI.Fe _{1,5} Cl _{5,5} e BMI.Zn ₄ Cl ₉	79
Tabela 6 - Valores de conversão (X), diâmetro médio das gotas de monômero (dg) e partículas poliméricas (dp) e seus respectivos índices de dispersão (PDI), nas polimerizações catiônicas de estireno em miniemulsão conduzidas a 85 °C utilizando uma razão molar LI:Sty de 1:1000, para as diferentes composições mássicas de fase orgânica HD/Sty (40/60 e 50/50) e tempos reacionais (8 e 16 h) avaliados.	91
Tabela 7 - Estimativa da quantidade de potência e energia necessária pela membrana na configuração pré-mistura com recirculação contínua, pelo rotor-estator (R-E) em diferentes condições operacionais (rpm), e pelo dispersor ultrassônico (US) na obtenção de emulsões com tamanho de gota variando entre 235 e 328 nm.	113

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$^1\text{H-RMN}$	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
AcEt.	Acetato de Etila
BMI	1- <i>n</i> -butil-3-metilimidazólio
BMI.Cl	Cloreto de 1- <i>n</i> -butil-3-metilimidazólio
BMI.FeCl ₄	Tetracloroferrato de 1- <i>n</i> -butil-3-metilimidazólio
BMI.Fe ₂ Cl ₇	Heptacloro-bis-ferrato de 1- <i>n</i> -butil-3-metilimidazólio
BMI.Zn ₄ Cl ₉	Nonacloro-tetraquis-zincato de 1- <i>n</i> -butil-3-metilimidazólio
BMI.NTf ₂	Bis-trifluorometanosulfonimidato de 1- <i>n</i> -butil-3-metilimidazólio
BMI.PF ₆	Hexafluorofosfato de 1- <i>n</i> -butil-3-metilimidazólio
BVE	<i>n</i> -butil vinil éter
CTAB	Brometo de Hexadeciltrimetilamônio (<i>Cetyltrimethylammonium Bromide</i>)
DLS	Difração Dinâmica de Luz (<i>Dynamic Light Scattering</i>)
DSD	Distribuição de Tamanho de Gota (<i>Droplet Size Distribution</i>)
ESI-MS	Espectrometria de Massas com Ionização por Eletrospray (<i>Electrospray Ionization Mass Spectrometry</i>)
EtAlCl ₂	Dicloreto de Etilalumínio
FT-IR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (<i>Fourier-transform Infrared Spectroscopy</i>)
GC-MS	Cromatografia Gasosa com Espectrômetro de Massas (<i>Gas Chromatography-Mass Spectrometry</i>)
GPC	Cromatografia de Permeação em Gel (<i>Gel Permeation Chromatography</i>)
HATR	Módulo de Refletância Total Atenuada Horizontal (<i>Horizontal Attenuated Total Reflectance</i>)
HD	Hexadecano
HPH	Homogeneizador de Alta Pressão (<i>High-Pressure Homogenizer</i>)
IV	Infravermelho

LASC	Ácido de Lewis com Propriedades Surfactantes (<i>Lewis Acid Surfactant Combined Catalysts</i>)
LI/LIs	Líquido Iônico/Líquidos Iônicos
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MMA	Metacrilato de Metila
NHCs	Carbenos <i>N</i> -Heterocíclicos
pBVE	poli(<i>n</i> -butil vinil éter)
PDI	Índice de Dispersão (<i>Polydispersity Index</i>)
p-MOS	p-Metoxiestireno
SLS	Lauril Sulfato de Sódio (<i>Sodium Lauryl Sulfate</i>)
SPG	Membranas de Vidro Poroso (<i>Shirasu Porous Glass</i>)
Sty	Estireno (<i>Styrene</i>)
TGA	Análise Termogravimétrica (<i>Thermogravimetric Analysis</i>)
THF	Tetraidrofurano (<i>Tetrahydrofuran</i>)
VOCs	Compostos Orgânicos Voláteis (<i>Volatile Organic Compounds</i>)

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Significado
dg	Diâmetro de gota [nm]
dp	Diâmetro de partícula [nm]
F _A	Força de arrasto
F _F	Força de flutuação
F _{IM}	Força de impulso
F _{IN}	Força inercial
F _{YL}	Força de Young-Laplace
F _γ	Força de retenção
Mn	Massa molar numérica média [kDa]
Mv	Massa molar viscosimétrica média [kDa]

Mw	Massa molar ponderal média [kDa]
N	Frequência [Hz]
P	Potência [W]
Q	Vazão volumétrica [m ³ s ⁻¹]
T	Temperatura [°C]
Tg	Temperatura de transição vítrea
X	Conversão [%]
δ	Deslocamento químico [ppm]
ΔP	Queda de pressão ao longo da membrana [bar]
τ	Torque [Ncm]

SUMÁRIO

CAPÍTULO I.....	27
1 INTRODUÇÃO	27
1.1 OBJETIVOS	28
1.1.1 Objetivo Geral	28
1.1.2 Objetivos Específicos	28
CAPÍTULO II.....	31
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	31
2.1 LÍQUIDOS IÔNICOS	31
2.1.1 Líquidos iônicos – Características.....	31
2.1.2 LIs como iniciadores/catalisadores de reações de polimerização.....	33
2.1.3 Síntese dos líquidos iônicos imidazólicos	35
2.2 POLIMERIZAÇÃO.....	36
2.2.1 Polimerização catiônica.....	36
2.2.2 Polimerização em meio homogêneo	42
2.2.3 Polimerização em meio heterogêneo: Miniemulsão....	42
2.3 EMULSIFICAÇÃO POR MEMBRANAS.....	45
2.3.1 Limitações dos dispositivos de emulsificação convencionais	45
2.3.2 Emulsificação por membranas	46
CAPÍTULO III.....	55
3 POLIMERIZAÇÃO CATIÔNICA DO <i>N</i>-BUTIL VINIL ÉTER EM MEIO HOMOGÊNEO, MASSA E SOLUÇÃO, MEDIADA POR LÍQUIDOS IÔNICOS IMIDAZÓLICOS	55
3.1 INTRODUÇÃO.....	55
3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	57
3.2.1 Materiais.....	57
3.2.2 Reações de polimerização em massa	57
3.2.3 Reações de polimerização em solução	58
3.2.4 Purificação do polímero	60
3.2.5 Caracterização dos reagentes e polímeros.....	60
3.2.5.1 Distribuição de massa molar	60
3.2.5.2 Identificação de grupos funcionais do monômero e polímero.....	61
3.2.5.3 Estabilidade térmica do polímero.....	61

3.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	62
3.4	CONCLUSÕES.....	80
CAPÍTULO IV.....		81
4	POLIMERIZAÇÃO CATIONICA DO ESTIRENO EM MEIO HETEROGÊNEO, MINIEMULSÃO, MEDIADA PELO LÍQUIDO IÔNICO IMIDAZÓLICO BMI.Fe₂Cl₇.....	81
4.1	INTRODUÇÃO.....	81
4.2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	83
4.2.1	Materiais.....	83
4.2.2	Reações de polimerização em miniemulsão.....	83
4.2.3	Caracterização.....	84
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	85
4.4	CONCLUSÕES.....	92
CAPÍTULO V.....		95
5	OBTENÇÃO DE MINIEMULSÕES MONÔMERO EM ÁGUA VIA EMULSIFICAÇÃO COM MEMBRANAS.....	95
5.1	INTRODUÇÃO.....	95
5.2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	96
5.2.1	Materiais.....	96
5.2.2	Emulsificação com membrana na configuração direta.....	97
5.2.3	Emulsificação por bomba.....	99
5.2.4	Emulsificação por membrana na configuração pré-mistura com recirculação contínua.....	99
5.2.5	Emulsificação por dispersor ultrassônico.....	101
5.2.6	Emulsificação por dispersor mecânico.....	101
5.2.7	Caracterização das emulsões.....	101
5.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	102
5.3.1	Emulsificação por membrana na configuração direta.....	102
5.3.2	Emulsificação por bomba.....	102
5.3.3	Emulsificação por membrana na configuração pré-mistura com recirculação contínua.....	106
5.3.4	Comparação de diferentes dispositivos para emulsificação.....	109
5.4	CONCLUSÕES.....	114

CAPÍTULO VI	115
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	115
6.1 CONCLUSÃO	115
6.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	116
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	117

CAPÍTULO I

1 INTRODUÇÃO

Líquidos iônicos encontram diversas aplicações nas áreas de síntese e catálise química, devido a muitas de suas características intrínsecas que os diferenciam de outros compostos. Em virtude da elevada quantidade de combinações possíveis de cátions e ânions, uma grande variedade destes compostos pode ser sintetizada. E uma vez que suas propriedades físico-químicas são moduladas pela combinação do par iônico, o seu desenvolvimento pode ser direcionado para aplicações específicas, por meio da síntese de novos líquidos iônicos ou pela funcionalização de líquidos iônicos já conhecidos.

Embora os líquidos iônicos tenham encontrado diversas aplicações no campo de síntese e catálise química, e na área de materiais poliméricos, principalmente como substitutos de solventes orgânicos comuns, ainda há um número escasso de trabalhos publicados na literatura sobre seu uso como iniciadores/catalisadores de reações de polimerização (DING; RADOSZ; SHEN, 2005; KHOLKHOEV; BURDUKOVSKII; MOGNONOV, 2014; RODRIGUES *et al.*, 2015; ALVES *et al.*, 2018).

Rodrigues *et al.* (2015) e Alves *et al.* (2018) propuseram, com sucesso, o líquido iônico imidazólico BMI.Fe₂Cl₇, como uma nova classe de iniciadores/catalisadores da polimerização catiônica de estireno, em massa, solução, e miniemulsão, respectivamente. Visando avaliar a extensão da aplicabilidade desta nova classe de iniciadores iônicos, foi investigada, neste trabalho, a eficiência de iniciação do BMI.Fe₂Cl₇ e outros líquidos iônicos imidazólicos (BMI.FeCl₄, BMI.Fe_{1,5}Cl_{5,5} e BMI.Zn₄Cl₉) na polimerização catiônica de outra espécie de monômeros, os éteres vinílicos.

A polimerização em miniemulsão, devido ao seu mecanismo de nucleação das gotas submicrométricas, possibilita a síntese de diversos materiais nobres. Expandindo o trabalho de Alves *et al.* (2018), foram avaliadas diferentes formulações contendo elevados teores de hexadecano na polimerização catiônica de estireno em miniemulsão iniciada pelo BMI.Fe₂Cl₇. O estudo da reatividade do líquido iônico na presença de elevadas quantidades de hexadecano visa avaliar o potencial de desenvolvimento de polímeros com diferentes propriedades.

Após mais de quatro décadas do surgimento da técnica de polimerização em miniemulsão, a etapa de emulsificação continua sendo um dos maiores gargalos para o seu desenvolvimento industrial.

Técnicas convencionais de emulsificação baseiam-se na aplicação de altas tensões de cisalhamento, de modo a promover a quebra sucessiva das gotas que compõem a fase dispersa. Os dispositivos que operam desta maneira demandam alta quantidade de energia, apresentando baixa eficiência e, em sua maioria, limitações de *scale-up*. Neste cenário, a tecnologia de emulsificação por membranas desponta como uma técnica altamente atrativa, dada a sua simplicidade, menor demanda energética, capacidade de obtenção de distribuições de tamanho de gota estreitas e, principalmente, adequação para produção em larga escala (DICKINSON, 1994 *apud* JOSCELYNE; TRÅGÅRDH, 2000).

Há na literatura diversos relatos de produção de emulsões óleo em água via emulsificação por membranas (SCHRÖDER; SCHUBERT, 1999; VLADISAVLJEVIĆ *et al.*, 2004; VLADISAVLJEVIĆ; SURH; MCCLEMENTS, 2006; SURH; JEONG; VLADISAVLJEVIĆ, 2008; HANCOCKS; SPYROPOULOS; NORTON, 2013; MATOS *et al.*, 2013). No entanto, a obtenção de emulsões submicrométricas de monômero em água, obtidas por este tipo de processo, ainda não foi explorada. Este trabalho pretende avaliar o uso de membranas cerâmicas tubulares em processos de emulsificação, nas configurações direta e pré-mistura, para a produção de emulsões submicrométricas de monômero em água com características específicas de tamanho e dispersão de tamanho de gota para polimerização em miniemulsão.

1.1 OBJETIVOS

Neste tópico, serão apresentados o objetivo principal e os objetivos específicos propostos neste trabalho.

1.1.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo principal avaliar o potencial de líquidos iônicos imidazólicos como iniciadores de reações de polimerização catiônica em meio homogêneo (massa e solução) e heterogêneo (miniemulsão); e investigar o uso da tecnologia de emulsificação por membranas cerâmicas para obtenção de emulsões submicrométricas de monômero em água, com características requeridas para aplicação em processos de polimerização em miniemulsão.

1.1.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- ◆ Verificar a viabilidade do uso de líquidos iônicos imidazólicos como iniciadores de reações de polimerização catiônica.
 - Avaliar o potencial dos líquidos iônicos imidazólicos BMI.FeCl₄, BMI.Fe_{1,5}Cl_{5,5}, BMI.Fe₂Cl₇ e BMI.Zn₄Cl₉ como iniciadores da polimerização catiônica do *n*-butil vinil éter;
 - Analisar suas eficiências em diferentes técnicas de polimerização em meio homogêneo, massa e solução;
 - Estudar os efeitos do uso de diferentes condições reacionais na conversão, massa molar e dispersão de massa molar dos polímeros sintetizados.

- ◆ Investigar a reatividade do líquido iônico BMI.Fe₂Cl₇ na polimerização catiônica em miniemulsão de estireno em sistemas contendo elevados teores de hexadecano.

- ◆ Avaliar a tecnologia de emulsificação por membranas cerâmicas na obtenção de miniemulsões monômero em água com características de tamanho e dispersão de tamanho de gota específicas para polimerização em miniemulsão.
 - Avaliar diferentes configurações de emulsificação com membranas: emulsificação direta e pré-mistura;
 - Estudar o poder emulsificante das bombas, utilizadas nos sistemas de membranas, no processo de emulsificação;
 - Comparar a tecnologia de emulsificação por membranas em termos de consumo de potência e energia, e de evolução de tamanho de gota, com outros dois equipamentos já estabelecidos na área da miniemulsificação, o dispersor ultrassônico e o rotor-estator.

CAPÍTULO II

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta uma breve revisão geral das principais características dos líquidos iônicos e sua aplicação como iniciadores/catalisadores de reações de polimerização, listando os escassos trabalhos publicados na área, e incluindo a descrição dos processos de síntese dos líquidos iônicos imidazólicos avaliados neste trabalho.

Em seguida são abordados o mecanismo de polimerização catiônica e as técnicas de polimerização em meio homogêneo, massa e solução, e em meio heterogêneo a técnica de polimerização em miniemulsão.

Por último, é apresentada a técnica de emulsificação por membranas, e para efeitos de comparação são também discutidos os dispositivos convencionais de emulsificação utilizados no preparo das miniemulsões utilizadas na polimerização em miniemulsão.

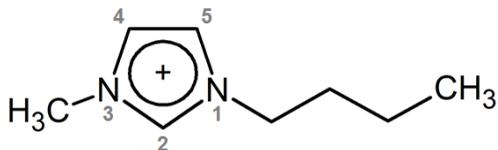
2.1 LÍQUIDOS IÔNICOS

2.1.1 Líquidos iônicos – Características

Substâncias iônicas apresentam uma ampla faixa de variação da força de interação, possibilitando no limite inferior a obtenção de líquidos com caráter iônico (CONSORTI *et al.*, 2001). Líquido iônico (LI) é o termo comumente aceito para sais de baixo ponto de fusão, menores a 100 °C, obtidos pela combinação de cátions orgânicos grandes com uma variedade de ânions (CHIAPPE; PIERACCINI, 2005). O valor da temperatura é arbitrário, não possui qualquer significado físico ou químico, mas a sua designação persiste até os dias de hoje.

Líquidos iônicos imidazólicos são considerados supramoléculas poliméricas formadas pela associação de cátions imidazólios com diferentes ânions através de ligações de hidrogênio (DUPONT; SUAREZ, 2006). O cátion imidazólio é um dos cátions mais usados na síntese de LIs, sendo os LIs dele derivados, LIs imidazólicos, largamente estudados na literatura. A Figura 1 apresenta a estrutura química do cátion 1-*n*-butil-3-metilimidazólio.

Figura 1 - Estrutura química do cátion 1-*n*-butil-3-metilimidazólio.



Fonte: Autor.

Líquidos iônicos 1,3-dialquilimidazólicos apresentam um padrão estrutural no qual os pares iônicos se organizam tridimensionalmente em uma rede polimérica, formando estruturas supramoleculares do tipo $\{[(\text{DAI})_x(\text{X})_{x-n}]^{n+}[(\text{DAI})_{x-n}(\text{X})_x]^{n-}\}_n$, na qual DAI representa o cátion 1,3-dialquilimidazólio e X o ânion (CONSORTI *et al.*, 2005). A introdução de outra substância no líquido iônico provoca a ruptura das redes, e os LIs podem agir então como aceptores (ânion) e doadores (cátion imidazólio) de ligações de hidrogênio (DUPONT; SUAREZ, 2006). Uma vez que os LIs possuem grupos doadores e aceptores de ligações de hidrogênio a sua acidez de Lewis pode ser modulada pela combinação adequada destes grupos.

As posições C(4) e C(5) do núcleo imidazólio são menos ácidas do que a posição C(2) e podem ser ativadas na presença de compostos de metal ricos em elétrons, mostrando que carbenos podem estar envolvidos na estabilização da espécie intermediária (McGUINNESS; YATES; CAVELL, 2001; CLEMENT *et al.*, 2004).

A maioria dos LIs 1,3-dialquilimidazólicos são estáveis com relação a muitas substâncias orgânicas e inorgânicas, mas sob determinadas condições de reação podem sofrer transformações indesejáveis (DUPONT; SPENCER, 2004).

Líquidos iônicos imidazólicos oferecem, até sua temperatura de decomposição térmica, uma ampla faixa de estado líquido com pressão de vapor mínima (NGO *et al.*, 2000). Isto é uma grande vantagem do ponto de vista da engenharia de processos, uma vez que a destilação pode ser utilizada de forma eficiente como método de separação dos produtos de reação (WASSERSCHIED; KEIM, 2000).

Um das principais vantagens dos líquidos iônicos quando comparados aos solventes clássicos se deve a não emissão de compostos orgânicos voláteis (VOCs), além disso, e também devido a sua pressão de vapor mínima, os LIs tendem a possuir uma baixa inflamabilidade, diferentemente dos solventes clássicos.

Líquidos iônicos encontram múltiplas aplicações, devido a suas atrativas características, em processos de polimerização principalmente como solventes (KUBISA, 2004, 2009; LU; YAN; TEXTER, 2009). Na atualidade, observa-se um grande interesse em líquidos iônicos funcionalizados projetados pela incorporação de grupos funcionais específicos na sua estrutura, tanto no cátion quanto no ânion, sendo as propriedades físico-químicas do líquido iônico moduladas pela combinação do par iônico. Os líquidos iônicos funcionalizados para aplicação como iniciadores/catalisadores de reações de polimerização é um destes exemplos.

2.1.2 LIs como iniciadores/catalisadores de reações de polimerização

Uma cuidadosa pesquisa bibliográfica sobre o uso de LIs como iniciadores/catalisadores de reações de polimerização mostrou que ainda são poucos os trabalhos desenvolvidos na área (DING; RADOSZ; SHEN, 2005; KHOLKHOEV; BURDUKOVSKII; MOGNONOV, 2014; RODRIGUES *et al.*, 2015; ALVES *et al.*, 2018). Alguns deles relatam o uso de líquidos iônicos como pré-catalisadores de reações de polimerização, atuando apenas como reservatórios de carbenos *N*-heterocíclicos (NHCs) que possuem a função catalítica (NYCE *et al.*, 2003), ou ainda, exemplos de NHCs derivados diretamente do cátion imidazólio (CONNOR *et al.*, 2002).

Kholkoev, Burdukovskii e Mogonov (2014) descreveram o uso de LIs ácidos como solventes e catalisadores na síntese de poliamidinas aromáticas via poliadição de dinitrilas e diaminas. Os LIs ácidos, baseados em haletos metálicos, foram sintetizados a partir da adição do ácido $AlHal_3$ em diferentes tipos de sais de imidazólio. Os melhores resultados foram obtidos com o LI contendo o cátion BMI e 2 equivalentes de $AlCl_3$, isto é, o $BMI.Al_2Cl_7$ um LI fortemente ácido. Uma das vantagens do processo foi a capacidade de reuso dos LIs, com rendimentos de recuperação que variaram de 60 a 70 %.

O trabalho de Kholkoev, Burdukovskii e Mogonov (2014) é um exemplo típico no qual o líquido iônico é usado simultaneamente como solvente e catalisador, facilitando a sua separação dos produtos de reação devido a sua baixa pressão de vapor. Porém, e mesmo sendo possível a sua reutilização após processo de separação, quando usados como solventes, grandes quantidades de líquido iônico são necessárias.

Visando a diminuição da quantidade de LI necessária, Ding, Radosz e Shen (2005) propuseram um LI de aplicação específica, com

função meramente catalítica para a polimerização bifásica radicalar por transferência atômica (ATRP) de metacrilato de metila em tolueno. O catalisador metálico $\text{CuBr}/N,N,N'',N''\text{-tetraetildietenotriamina}$ foi ancorado em um LI imidazólico formando um LI catalisador, insolúvel na mistura de MMA e tolueno. Assim, o uso do LI apenas como âncora do catalisador metálico reduziu de forma significativa a quantidade necessária deste, quando comparado ao seu uso como solvente e catalisador. O resultado foi uma catálise bem controlada, com a produção de polímeros com alta eficiência de iniciação e baixa dispersão (1,2 - 1,4). Como vantagem adicional, o catalisador foi facilmente isolado da solução de polímero, e após regeneração catalisou uma segunda polimerização com semelhante, ou até mesmo maior atividade e melhor controle.

Rodrigues *et al.* (2015) propuseram os líquidos iônicos imidazólicos BMI.FeCl_4 e $\text{BMI.Fe}_2\text{Cl}_7$ como iniciadores/catalisadores de reações de polimerização de estireno (Sty) apresentando conversões superiores a 90 %, dependendo do líquido iônico utilizado e das condições reacionais aplicadas. As reações foram conduzidas em fase homogênea, polimerização em massa, ou com a utilização dos LIs BMI.NTf_2 e BMI.PF_6 como suporte reacional (solvente). O $\text{BMI.Fe}_2\text{Cl}_7$ apresentou elevada reatividade, polimerizando o estireno em poucos minutos, inclusive para baixas razões molares LI:Sty (1:1000). Já o BMI.FeCl_4 não iniciou a reação de forma eficiente, nem mesmo quando um iniciador adicional (peróxido de benzoíla, 10 % molar) foi acrescentado ao sistema. Recentemente, Alves *et al.* (2018) obtiveram em meio aquoso, por polimerização em miniemulsão, látex de poliestireno de elevada massa molar (M_v), de até 2230 kDa. As reações mediadas pelo $\text{BMI.Fe}_2\text{Cl}_7$, utilizando razões molares LI:Sty de 1:1000 foram conduzidas em temperaturas que variaram entre 70 e 90 °C, atingindo conversões de até 88 % após 6 h, com partículas poliméricas de aproximadamente 150 nm.

Nos casos relatados a seguir, os LIs ou o próprio sal imidazólico são utilizados como pré-catalisadores, e são os NHCs deles derivados que agem como catalisadores nucleofílicos. Os carbenos são espécies formadas a partir da remoção do hidrogênio da posição C(2), podendo conceder uma elevada reatividade dada a deficiência eletrônica adquirida porém, que depende dos substituintes.

Connor *et al.* (2002) empregaram o cátion imidazólio como precursor de NHCs na polimerização viva de abertura de anel (ROP) de ésteres cíclicos (L-lactídeo, ϵ -caprolactona e β -butirolactona) a 25 °C em THF utilizando diversos álcoois como iniciadores. Já Nyce *et al.* (2003)

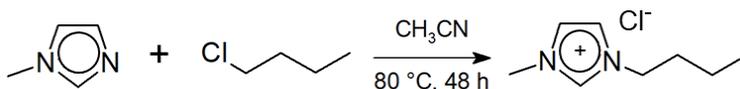
utilizaram o próprio líquido iônico 1-*n*-etil-3-metilimidazólio [BF₄] como fonte de NHCs para a polimerização por abertura de anel dos ésteres cíclicos, lactídeo e ϵ -caprolactona, iniciadas a partir do álcool benzílico. Devido aos bons resultados obtidos, os autores propuseram uma segunda abordagem apresentando um sistema bifásico composto pelo LI e THF. Neste caso, o carbeno reativo é gerado *in situ* no líquido iônico, migra para a fase orgânica e induz a polimerização.

2.1.3 Síntese dos líquidos iônicos imidazólicos

Os líquidos iônicos imidazólicos avaliados como iniciadores de reações de polimerização foram sintetizados a partir da mistura do líquido iônico cloreto de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.Cl) com o sal FeCl₃ ou ZnCl₂.

A síntese prévia do líquido iônico BMI.Cl, reportada por Rodrigues (2013), acontece por meio da reação do *N*-metilimidazol com 1-clorobutano, segundo mecanismo e condições reacionais apresentadas no Esquema 1.

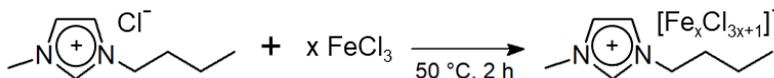
Esquema 1 - Síntese do líquido iônico BMI.Cl.



Fonte: Adaptado de Rodrigues (2013).

Os líquidos iônicos imidazólicos BMI.FeCl₄, e BMI.Fe₂Cl₇ foram sintetizados pela mistura do líquido iônico BMI.Cl com um e dois equivalentes de FeCl₃, respectivamente, conforme descreve o Esquema 2 (RODRIGUES, 2013).

Esquema 2 - Síntese dos líquidos iônicos BMI.Fe_xCl_{3x+1} (x = 1, 2).



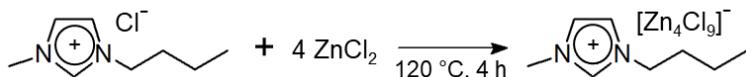
Fonte: Adaptado de Rodrigues (2013).

Já o líquido iônico BMI.Fe_{1,5}Cl_{5,5} foi sintetizado em iguais condições experimentais, 50 °C por 2 h, porém misturando-se um equivalente de BMI.Cl para cada 1,5 equivalentes de cloreto férrico.

Segundo observações feitas por Sitze *et al.* (2001), em razões molares FeCl₃:BMI superiores a 1:1 a espécie BMI.Fe₂Cl₇ começa a ser formada.

O líquido iônico BMI.Zn₄Cl₉ foi obtido pela mistura do BMI.Cl com cloreto de zinco, segundo mecanismo e condições apresentadas no Esquema 3.

Esquema 3 - Síntese do líquido iônico BMI.Zn₄Cl₉.



Fonte: Autor.

2.2 POLIMERIZAÇÃO

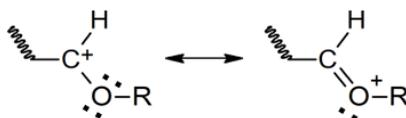
2.2.1 Polimerização catiônica

A polimerização catiônica é uma reação de crescimento em cadeia na qual as espécies ativas são carregadas positivamente (PUSKAS; KASZAS, 2003; GOETHALS; DU PREZ, 2007). Estas espécies iônicas formam as extremidades da cadeia em crescimento dos polímeros e podem ser de diferentes tipos. Nas polimerizações de monômeros vinílicos as espécies formadas são íons carbênio, sendo frequentemente denominadas polimerizações carbocatiônicas (GOETHALS; DU PREZ, 2007). No entanto, na maioria dos trabalhos encontrados na literatura específica da área utiliza-se o termo genérico carbocátion para definir a espécie iônica ativa, e a expressão polimerização catiônica como sinônimo de polimerização carbocatiônica (ODIAN, 2004).

A reatividade dos monômeros em relação à polimerização iônica está diretamente ligada ao efeito dos substituintes na dupla ligação vinílica. O efeito do substituinte se manifesta pela alteração da densidade da nuvem de elétrons na dupla ligação e pela capacidade de estabilizar o cátion formado (ODIAN, 2004). Monômeros com substituintes doadores de elétrons (isobuteno, estireno, éteres alquil

vinílicos, etc.), seja por efeito indutivo ou de ressonância, são suscetíveis à polimerização catiônica (COUTINHO; OLIVEIRA, 2006). Nos éteres alquilvinílicos a protonação da dupla ligação leva à formação de um carbocátion estabilizado pelo deslocamento da carga positiva (PUSKAS; KASZAS, 2003), sobre os átomos de carbono e oxigênio (ODIAN, 2004), Esquema 4.

Esquema 4 - Estabilização do carbocátion em éteres alquilvinílicos por deslocamento de carga.



Fonte: Adaptado de Odian (2004).

Como em toda reação de polimerização em cadeia, na polimerização catiônica, um iniciador é usado para produzir o centro ativo, o carbocátion. A propagação do carbocátion acontece pelas sucessivas adições eletrofílicas de um grande número de moléculas de monômero em uma reação em cadeia. As adições das moléculas de monômero acontecem entre o carbocátion e seu contra-íon (ODIAN, 2004). O crescimento da cadeia polimérica cessa quando o centro ativo é destruído, seja por uma reação de transferência de cadeia ou de terminação.

Para que a reação de propagação prevaleça frente às reações de terminação e de transferência de cadeia, o carbocátion deve ser suficientemente estável e o monômero deve ser nucleofílico bastante para garantir um tempo de vida suficientemente longo ao centro propagante (PUSKAS; KASZAS, 2003). De modo geral, temperaturas relativamente baixas ou moderadas são necessárias para evitar a destruição prematura do centro propagante por reações de terminação ou de transferência de cadeia (ODIAN, 2004; COUTINHO; OLIVEIRA, 2006).

A principal reação de transferência de cadeia nas polimerizações catiônicas acontece pela transferência do hidrogênio β . A grande parte da carga positiva do carbocátion não está no carbono, mas no hidrogênio β , assim o monômero, o contra-íon ou qualquer outra espécie básica presente no meio reacional pode abstrair este hidrogênio gerando uma instauração terminal no polímero (ODIAN, 2004). A polimerização

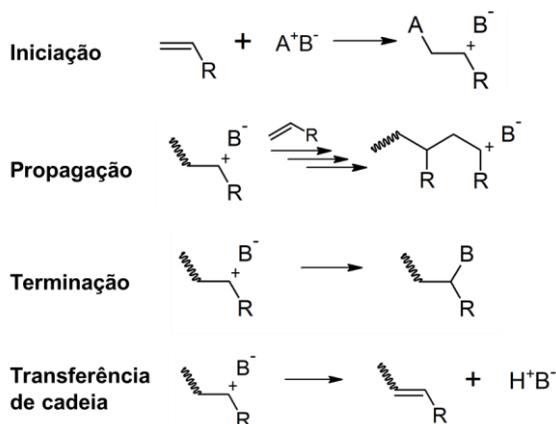
catiônica é um processo altamente sensível à presença de impurezas que podem originar reações de transferência de cadeia, na qual uma espécie negativa extermina a espécie ativa positiva da cadeia em crescimento.

Diferentemente da polimerização radicalar, as reações de terminação na polimerização iônica nunca envolvem a reação bimolecular entre duas cadeias poliméricas em crescimento, devido a sua carga similar; ocorrendo apenas pela reação entre a cadeia em crescimento e o contra-íon, solvente ou outras espécies presentes no meio reacional (ODIAN, 2004).

De forma geral, para evitar reações de terminação, o contra-íon do sistema de iniciação deve ser escolhido de forma a evitar a sua combinação com a espécie ativa positiva em crescimento. Se o contra-íon for muito nucleofílico, ele irá combinar com a espécie ativa para formar uma espécie covalentemente ligada, destruindo o centro propagante e consequentemente terminando a reação de polimerização (GOETHALS; DU PREZ, 2007). Portanto, os contra-íons devem ser menos nucleofílicos do que o próprio monômero. A estabilidade e a nucleofilicidade do contra-íon são igualmente importantes tanto na iniciação, como nas reações de propagação, transferência de cadeia e terminação (PUSKAS; KASZAS, 2003).

As reações elementares, iniciação, propagação, transferência de cadeia e terminação, da polimerização catiônica são apresentadas no Esquema 5.

Esquema 5 - Reações elementares da polimerização catiônica.



Uma ampla variedade de compostos químicos é usada como iniciadores de reações de polimerização catiônica, ácidos de Brønsted, ácidos de Lewis, ácidos de Lewis em combinação com um doador de prótons ou carbocátions, e íons carbênio estáveis (PUSKAS; KASZAS, 2003; ODIAN, 2004). A polimerização catiônica também pode ser iniciada por métodos físicos, radiação UV ou γ , reações fotoquímicas e pela aplicação de um campo elétrico alto (PUSKAS; KASZAS, 2003; ODIAN, 2004).

Vários ácidos de Lewis têm sido estudados como catalisadores de polimerizações catiônicas, incluindo diversos haletos metálicos, tais como: AlCl_3 , SnCl_4 , ZnCl_2 , TiCl_4 , FeCl_3 , FeBr_3 e GaCl_3 , e seus derivados organometálicos, como por exemplo EtAlCl_2 . A iniciação por ácidos de Lewis quase sempre exige e/ou progride muito mais rapidamente na presença de um doador de prótons (protogênio), como água e haletos de hidrogênio, ou um doador de carbocátion (catiogênio), tal como um haleto de alquila, éster, éter ou anidrido (ODIAN, 2004). De forma geral, o protogênio ou catiogênio é denominado iniciador, enquanto que o ácido de Lewis é designado coiniciador, formando assim um sistema de iniciação.

A iniciação por ácidos de Lewis produz polímeros de alta massa molar com alto rendimento, uma vez que o ânion do ácido de Lewis é muito menos nucleofílico do que os ácidos protônicos, prolongando assim a vida do carbocátion (COUTINHO; OLIVEIRA, 2006).

São infrequentes os relatos de iniciação direta por ácidos de Lewis, pois o iniciador propriamente dito é o protogênio ou catiogênio ativado pelo ácido de Lewis, assim em condições extremamente anidras a maioria dos ácidos de Lewis não são capazes de iniciar a polimerização (GOETHALS; DU PREZ, 2007). A presença, não quantificada, de traços de água ou qualquer outro doador de prótons, tratados como impurezas no sistema, embora necessária para ativar o ácido de Lewis, origina cinéticas irreprodutíveis (GOETHALS; DU PREZ, 2007).

Alguns ácidos próticos (Brønsted) podem ser empregados como iniciadores desde que sejam fortes o suficiente para produzir uma concentração considerável da espécie protonada (ODIAN, 2004). Porém, o ânion do ácido não deve ser altamente nucleofílico, pois poderia combinar-se de forma covalente com a espécie ativa em crescimento e terminar a reação por combinação (PUSKAS; KASZAS, 2003; ODIAN, 2004).

As espécies ativas geradas na polimerização catiônica são pares iônicos. Dependendo do tipo de solvente (capacidade de solvatação e

dissociação) e do contra-íon, a reatividade destas espécies pode variar muito, desde pares iônicos íntimos até íons solvatados (ODIAN, 2004; COUTINHO; OLIVEIRA, 2006); sendo estes últimos mais reativos (ODIAN, 2004), pois aumenta a separação do carbocátion e seu contra-íon, diminuindo a energia de ativação para a inserção do monômero e o consequente crescimento da cadeia (COUTINHO; OLIVEIRA, 2006). Solventes polares favorecem a presença de íons livres porém, dependendo do iniciador, podem inviabilizar a reação pela destruição deste ou pela formação de complexos altamente estáveis (ODIAN, 2004). A polaridade do solvente pode influenciar a massa molar dos polímeros obtidos. Solventes polares tendem a aumentar a massa molar uma vez que propiciam a presença de espécies ativas mais dissociadas favorecendo consequentemente a reação de propagação (AOSHIMA; KANAOKA, 2009). Contudo como os contra-íons são tipicamente íons grandes, mesmo solventes de polaridade baixa ou moderada podem ser eficientes na polimerização catiônica.

As polimerizações catiônicas vivas se caracterizam pela iniciação quantitativa e rápida, e pela extinção das reações de terminação e de transferência de cadeia (AOSHIMA; KANAOKA, 2009); a ponto da concentração das espécies ativas permanecer constante ao longo da polimerização e mesmo após o completo consumo do monômero. Após completa conversão, uma nova adição de monômero estende a propagação e aumenta a massa molar dos polímeros, já que os centros ativos permanecem intactos (ODIAN, 2004). As polimerizações vivas levam à obtenção de polímeros bem definidos e com distribuição de massa molar estreitas (AOSHIMA; KANAOKA, 2009). Possibilita também, pela adição sequencial de diferentes monômeros, a obtenção de copolímeros em bloco, incorporando num mesmo polímero as propriedades dos homopolímeros utilizados.

Na década de oitenta foi relatada pela primeira vez a polimerização catiônica viva de éteres vinílicos. Miyamoto, Sawamoto e Higashimura (1984) utilizaram o par HI/I_2 como sistema catalisador na polimerização de seis diferentes tipos de alquil vinil éteres em solventes não polares e em uma faixa de temperatura baixa, de -35 até -5 °C, obtendo sistemas vivos para todos os monômeros avaliados.

Até então, a polimerização catiônica era considerada como uma das polimerizações de menor controle reacional, devido à alta reatividade das espécies ativas associada a sua inerente instabilidade que conduz a reações de transferência de cadeia e outras reações laterais (AOSHIMA *et al.*, 2007), e principalmente devido à forte tendência de formar uma dupla ligação, pela eliminação de um próton, que pode

iniciar uma nova reação de propagação (GOETHALS; DU PREZ, 2007).

Para alcançar a polimerização viva, a concentração da espécie ativa (iônica) deve ser fortemente reduzida em um equilíbrio reversível com uma espécie dormente (covalente) predominante (YONEZUMI *et al.*, 2008; AOSHIMA; KANAOKA, 2009). Assim, a estratégia para conseguir a polimerização viva é explorar o equilíbrio entre as espécies ativa e dormente, como ilustrado no Esquema 6.

Esquema 6 - Reação de equilíbrio entre as espécies ativa e dormente.



Fonte: Adaptado de Aoshima e Kanaoka (2009).

O controle deste tipo de equilíbrio, tanto pela escolha adequada do sistema de iniciação e das condições de reação, como pela adição de nucleófilos específicos, foi um dos principais fatores que possibilitaram a obtenção de polimerizações vivas (GOETHALS; DU PREZ, 2007). O equilíbrio pode ser explorado pela adição de contra-íons nucleofílicos, bases e sais (AOSHIMA; KANAOKA, 2009).

Na abordagem por adição de bases, tanto bases fracas, como ésteres (AOSHIMA; HIGASHIMURA, 1989; YOSHIDA *et al.*, 2005a, 2005b; KANAZAWA *et al.*, 2006; KANAZAWA; KANAOKA; AOSHIMA, 2007; YONEZUMI *et al.*, 2008) e éteres (KANAZAWA *et al.*, 2006; KANAZAWA; KANAOKA; AOSHIMA, 2007; YONEZUMI *et al.*, 2008), quanto bases fortes (YONEZUMI *et al.*, 2008), induziram a polimerização catiônica viva.

Yonezumi *et al.* (2008) estudaram a polimerização catiônica do isobutil vinil éter catalisada pelo ácido de Lewis SnCl₄ na presença de bases fracas e fortes. Dependendo da quantidade de base adicionada, em todos os casos foi possível a obtenção de polimerizações vivas. As quantidades necessárias das bases fracas, acetato de etila e THF, foram maiores (0,2 - 1 M) quando comparadas às bases fortes (0,1 - 8 mM).

2.2.2 Polimerização em meio homogêneo

As técnicas de polimerização podem ser classificadas em homogêneas e heterogêneas. A polimerização em massa e a polimerização em solução são técnicas de polimerização homogênea.

A polimerização em massa de um monômero puro oferece um processo simples, com um mínimo de contaminação do produto, porém difícil de controlar nas reações de polimerização em cadeia (ODIAN, 2004). A principal desvantagem desta técnica, na polimerização de monômeros vinílicos, é o aumento da viscosidade do meio reacional, devido ao crescimento das cadeias poliméricas, que reduz consideravelmente a transferência de massa no sistema. As polimerizações são, em geral, altamente exotérmicas, e o aumento de viscosidade limita também a transferência de calor. E são estas limitações que dificultam o controle do sistema reacional.

Visando minimizar as limitações inerentes à polimerização em massa, um solvente pode ser adicionado ao meio reacional, o que caracteriza a técnica de polimerização em solução. Nesta técnica a agitação e a transferência de calor e de massa são facilitadas. A característica mais importante do solvente é que deve ser capaz de solubilizar tanto o monômero quanto o polímero; e a sua escolha deve ser feita levando em consideração a segurança no uso (ponto de fulgor, toxicidade, etc.), a faixa de temperatura em que se encontra líquido, a possibilidade de realizar reações de transferência de cadeia, e o seu custo (FRIED, 2014).

2.2.3 Polimerização em meio heterogêneo: Miniemulsão

Miniemulsões são sistemas heterogêneos compostos por gotas submicrométricas, estáveis e com distribuição de tamanho estreita, dispersas na fase contínua (LANDFESTER, 2009), cujos tamanhos variam de 50 até 500 nm (LANDFESTER, 2003).

A essência da concepção da miniemulsão envolve a combinação da manipulação da estabilidade da interface monômero-água e o mecanismo de dispersão (ASUA, 2002; OUZINEB *et al.*, 2006).

Em geral, as miniemulsões são obtidas com auxílio de dispositivos de alto cisalhamento; como por exemplo: dispersores ultrassônicos, dispersores do tipo rotor-estator e homogeneizadores de alta pressão. A fase orgânica composta pelo monômero e coestabilizador, e a fase aquosa contendo o surfactante dissolvido, são previamente misturadas formando uma macroemulsão que é

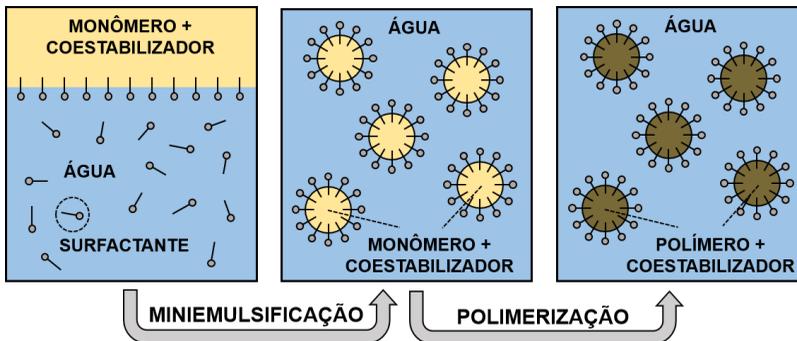
posteriormente submetida a estes dispositivos de alto cisalhamento. Os iniciadores da polimerização são geralmente solúveis em água, porém iniciadores organossolúveis também são utilizados.

As miniemulsões são termodinamicamente instáveis, sujeitas à difusão do monômero, coalescência das gotas e redistribuição do surfactante, porém apresentam um estado metaestável em intervalos de horas ou dias em que poucas mudanças acontecem e que viabiliza sua posterior polimerização (EL-AASSER; SUDOL, 2004).

A estabilidade destes sistemas é produto do uso conjunto do surfactante e coestabilizador, que minimizam a coalescência das gotas e a sua degradação difusional, respectivamente. Gotas de diferentes tamanhos têm diferentes energias interfaciais ou Pressões de Laplace, inversamente proporcionais aos seus tamanhos; sendo a diferença de pressão uma força motriz para a difusão das gotas menores para as maiores, fenômeno conhecido como degradação difusional (*Ostwald ripening*). O coestabilizador é solúvel e homogeneamente distribuído nas gotas, e possui uma solubilidade na fase contínua menor do que o resto da fase dispersa, gerando uma pressão osmótica nas gotas que contrabalança a pressão de Laplace (LANDFESTER, 2009), e retarda a degradação difusional.

Na polimerização em miniemulsão as gotas submicrométricas de monômero são o *locus* da reação; e de forma ideal, cada uma das gotas nucleadas pode ser considerada como um nanoreator de polimerização em massa (ANTONIETTI; LANDFESTER, 2002; LANDFESTER, 2003). As reações podem ocorrer dentro das gotas ou na interface, resultando na maioria dos casos na formação de nanopartículas (LANDFESTER, 2009). O princípio do processo de polimerização em miniemulsão é ilustrado na Figura 2.

Figura 2 - Princípio do processo de polimerização em miniemulsão.



Fonte: Adaptado de Landfester (2003).

Diferentemente da técnica de polimerização em emulsão na qual o mecanismo predominante é a nucleação micelar, na polimerização em miniemulsão o mecanismo predominante é a nucleação das gotas, e conseqüentemente não há necessidade de transferência de massa do monômero através da fase aquosa. Uma das principais vantagens desta técnica, e que decorre do mecanismo de nucleação das gotas, é a encapsulação de diferentes compostos, uma vez que estes podem ser adicionados dentro das gotas junto com o coestabilizador. A incorporação de compostos no monômero antes da etapa de miniemulsificação na fase aquosa, seguida da polimerização, rende altas eficiências de encapsulação (LANDFESTER, 2009).

A polimerização em miniemulsão possibilita a síntese de materiais nobres, como nanopartículas (MUSYANOVYCH *et al.*, 2008; STEINMACHER *et al.*, 2010) e nanocápsulas (TIARKS; LANDFESTER; ANTONIETTI, 2001; ISHIZUKA *et al.*, 2015) para liberação controlada e direcionada de compostos ativos em uma variedade de aplicações farmacêuticas e cosméticas (BERNARDY *et al.*, 2010; CARDOSO; ARAÚJO; SAYER, 2013; HAN *et al.*, 2016), a encapsulação de partículas inorgânicas (ERDEM *et al.*, 2000; STAUDT *et al.*, 2013) e de nanopartículas magnéticas para aplicações biomédicas (LANDFESTER; RAMÍREZ, 2003; LU; FORCADA, 2006; CHIARADIA *et al.*, 2015), entre outras.

O mecanismo cinético mais amplamente utilizado nas polimerizações em miniemulsão é a polimerização em cadeia via radicais livres, embora também seja possível realizar polimerizações

aniônicas (BARRÈRE *et al.*, 2001; CRESPIY; LANDFESTER, 2005) e catiônicas (CAUVIN *et al.*, 2002, 2005; TOUCHARD *et al.*, 2004; ALVES *et al.*, 2018).

2.3 EMULSIFICAÇÃO POR MEMBRANAS

2.3.1 Limitações dos dispositivos de emulsificação convencionais

Os dispositivos de emulsificação comumente utilizados nos processos de polimerização em miniemulsão são o dispersor ultrassônico, o dispersor do tipo rotor-estator e o microfluidizador ou homogeneizador de alta pressão (HPH).

O dispersor ultrassônico é o dispositivo de alto cisalhamento mais popular na pesquisa de laboratório na área de polimerização em miniemulsão. A sonicação, no entanto, pode não ser efetiva para a produção de polímeros em larga escala (SCHORK *et al.*, 2005; ASUA, 2014), pois apenas uma pequena região do fluido em torno da ponta do sonicador é diretamente afetada pelas ondas ultrassônicas, e para as gotas serem quebradas devem passar por esta região (ASUA, 2002; AMARAL *et al.*, 2004). Os dispersores do tipo rotor-estator e, especialmente, os microfluidizadores ou homogeneizadores de alta pressão (HPHs) são mais adequados para a emulsificação de volumes maiores (ANTONIETTI; LANDFESTER, 2002). No entanto, os homogeneizadores de alta pressão muitas vezes precisam de várias passagens do fluido para atingir tamanhos de gota pequenos. O uso de dois ou mais HPHs em série levaria a menores tamanhos de gota em tempos mais curtos, porém este recurso aumentaria substancialmente o investimento (ASUA, 2014). O rotor-estator também apresenta algumas deficiências que precisam ser consideradas, principalmente o fato de apenas uma pequena fração da energia total ser efetivamente gasta na emulsificação. Os misturadores são, geralmente, de diâmetro pequeno em relação ao diâmetro do recipiente onde é realizada a emulsificação. Estes fornecem pouco fluxo de circulação nas operações em batelada, e devem ser equipados com um impelidor auxiliar, cuja função é criar um fluxo de circulação através do elemento de mistura (ATIEMO-OBENG; CALABRESE, 2004), o que aumenta o consumo de energia.

Uma das principais deficiências que apresentam as técnicas de emulsificação de forma geral é o grande desperdício de energia. A fração utilizada para a produção e quebra das gotas representa uma porcentagem ínfima da energia total aplicada ao sistema, sendo a quase

totalidade convertida em calor e gasta na coalescência das gotas (OUZINEB *et al.*, 2006).

Além dos dispositivos convencionais de emulsificação listados anteriormente, há relatos na literatura de outros dispositivos que visam o aprimoramento do processo através do melhor aproveitamento da energia. Ouzineb *et al.* (2006) mostraram que os misturadores estáticos são mais eficientes do que os dispersores ultrassônicos e os dispersores do tipo rotor-estator em termos de conversão de energia da bomba para a formação das gotas submicrométricas, de aproximadamente 300 nm. Assim, os misturadores estáticos representam uma boa alternativa às técnicas clássicas de emulsificação em termos de gasto energético; no entanto, poucas aplicações de obtenção de miniemulsões foram relatadas (OUZINEB *et al.*, 2006; URBAN *et al.*, 2006; EL-JABY; CUNNINGHAM; McKENNA, 2009; FARZI; BOURGEAT-LAMI; McKENNA, 2009, 2011; GOIKOETXEA *et al.*, 2011; EL KINAWY *et al.*, 2012).

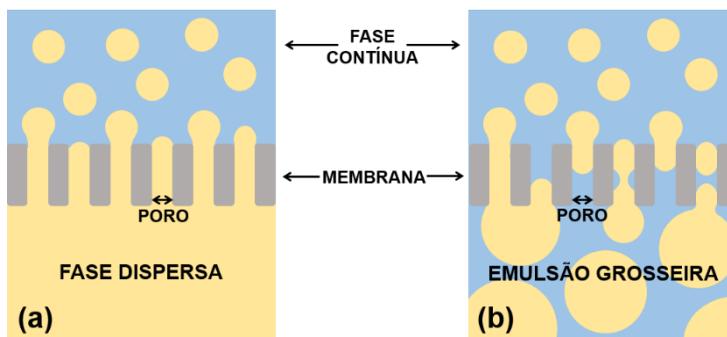
2.3.2 Emulsificação por membranas

O processo de emulsificação por membranas, desenvolvido no final da década de oitenta (NAKAJIMA; SHIMIZU, 1988), introduz um novo conceito de emulsificação, e pode ser classificado em dois grupos, pré-mistura e emulsificação direta.

Na emulsificação com membranas na condição de pré-mistura, uma emulsão grosseira previamente misturada é permeada através da membrana porosa para reduzir o tamanho das gotas da fase dispersa (CHARCOSSET; LIMAYEM; FESSI, 2004; DE LUCA *et al.*, 2008; NAZIR; SCHROËN; BOOM, 2010; PIACENTINI; DRIOLI; GIORNO, 2014; SPYROPOULOS *et al.*, 2014). Enquanto que, no processo direto apenas a fase dispersa é forçada a permear através dos poros da membrana, ao mesmo tempo que a fase contínua escoar, em fluxo tangencial, ao longo da membrana; assim, as gotas crescem nas aberturas dos poros até que se desprendem, depois de ter atingido um determinado tamanho (CHARCOSSET; LIMAYEM; FESSI, 2004; DE LUCA *et al.*, 2008; NAZIR; SCHROËN; BOOM, 2010; PIACENTINI; DRIOLI; GIORNO, 2014; SPYROPOULOS *et al.*, 2014). O tamanho das gotas resultantes se dá, principalmente, pelas características da membrana (tamanho de poro, morfologia, etc.), e não por processos de alto cisalhamento, como acontece com outros dispositivos (CHARCOSSET; LIMAYEM; FESSI, 2004).

A Figura 3 ilustra o processo de emulsificação com membranas nas configurações de emulsificação direta e pré-mistura.

Figura 3 - Emulsificação por membranas nas configurações (a) direta e (b) pré-mistura.



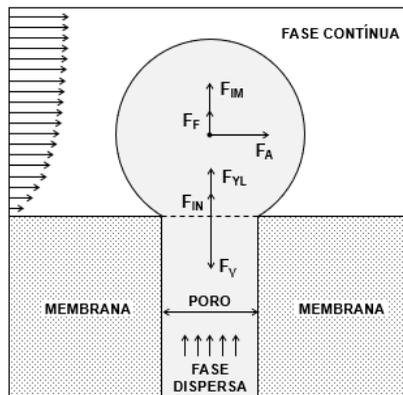
Fonte: Adaptado de Piacentini, Drioli e Giorno (2014).

Para que a fase dispersa flua pelo poro através da membrana, formando a gota na sua borda, deve existir uma diferença de pressão mínima através do poro, denominada pressão crítica (GIJSBERTSEN-ABRAHAMSE; VAN DER PADT; BOOM, 2004). A pressão crítica é resultante do somatório de várias pressões presentes no sistema, a pressão na fase contínua, a pressão necessária para superar a resistência causada pelo escoamento viscoso da fase dispersa através dos poros e a pressão capilar (RAYNER; TRÄGÅRDH; TRÄGÅRDH, 2005). A pressão capilar, por sua vez, é a pressão devida à expansão da área de contato entre as fases contínua e dispersa, podendo ser calculada como função da tensão interfacial, do diâmetro dos poros e do ângulo de contato da gota em formação com a membrana (LAMBRICH; SCHUBERT, 2005).

Uma vez que a fase dispersa flui pelo poro através da membrana, a gota em formação é submetida a diferentes forças (SCHRÖDER; BEHREND; SCHUBERT, 1998; CHARCOSSET; LIMAYEM; FESSI, 2004; DE LUCA; DRIOLI, 2006; DE LUCA *et al.*, 2008; MATOS *et al.*, 2013), apresentadas na Figura 4. A pressão aplicada quando maior do que a pressão crítica dá origem à força de Young-Laplace (F_{YL}), enquanto que o fluxo da fase dispersa adentrando o volume da gota também gera uma força, denominada força inercial (F_{IN}). Por sua vez, o

movimento da fase contínua sobre a superfície da membrana dá origem a duas forças, a força de impulso (F_{IM}), normal em relação à superfície da membrana, e a força de arrasto (F_A), paralela ao movimento da fase contínua, geralmente paralelo à superfície da membrana. Outra das forças atuantes, a força de flutuação (F_F), provém da diferença de densidades entre as fases dispersa e contínua. Há ainda uma força de retenção (F_Y), originada pela tensão interfacial, que contrabalança as forças anteriormente listadas e induz a ancoragem da gota na borda do poro.

Figura 4 - Principais forças macroscópicas que atuam sobre a gota em formação na beira dos poros no processo de emulsificação por membrana.



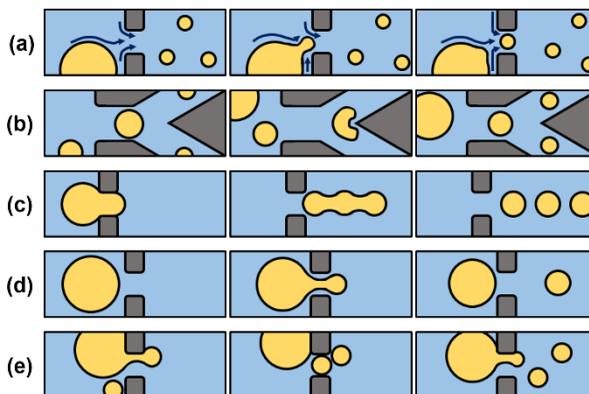
Fonte: Adaptado de De Luca *et al.* (2008).

O processo de formação das gotas é fortemente influenciado pela tensão interfacial e, por tanto, pelo surfactante usado. Quanto mais rápido for o processo de adsorção do surfactante na interface formada, menores serão as gotas obtidas, diminuindo a probabilidade de coalescência e as forças de retenção (SCHRÖDER; BEHREND; SCHUBERT, 1998).

Na emulsificação com membranas na condição de pré-mistura o processo de formação das gotas difere do apresentado anteriormente para a condição de emulsificação direta, uma vez que é uma emulsão grosseira e não apenas a fase dispersa que permeia a membrana. Segundo observações feitas por Van der Zwan *et al.* (2006) existem três

mecanismos diferentes envolvidos na quebra das gotas, sendo eles representados na Figura 5.

Figura 5 - Mecanismos de ruptura das gotas no processo de emulsificação com membranas na condição de pré-mistura.



Fonte: Adaptado de Van der Zwan *et al.* (2006).

O primeiro mecanismo é um efeito cisalhante observado durante a entrada das gotas maiores nos poros, Figura 5(a). Devido ao estreitamento na entrada dos poros há um aumento súbito na velocidade da fase contínua nessa região. Quando uma gota se aproxima da entrada do poro apenas uma porção menor dela é afetada pelo campo de velocidade mais alto, que deforma sua superfície e a suga rapidamente para o interior do poro, provocando a sua ruptura. O mesmo acontece quando uma gota encontra uma bifurcação, produto da interconexão de poros adjacentes, Figura 5(b). O segundo mecanismo refere-se à relação entre a tensão e a área interfacial, e ocorre depois da passagem pela membrana. Para permear pelos poros as gotas maiores precisam se deformar assumindo um formato cilíndrico. Em regimes de fluxo elevado, devido ao escoamento da fase contínua em seu entorno, a gota permanece alongada na saída dos poros e fica sujeita às instabilidades de Rayleigh quebrando-se em gotas menores, Figura 5(c). Em regimes de menor velocidade, a gota após se deformar para passar pelo poro assume na saída forma esférica. Entretanto, se a gota for muito grande, a diferença na pressão de Laplace entre a entrada e a saída do poro, e a constrição na passagem por ele podem induzir sua ruptura, Figura 5(d). Um terceiro mecanismo relacionado aos efeitos estéricos foi observado

na entrada dos poros. Nesta região, o aumento da velocidade faz com que os choques entre as gotas sejam mais intensos. Durante o escoamento de uma gota maior pode ocorrer a competição com outra gota pela entrada do poro, chocando-se com a região em constrição e provocando assim a ruptura e formação de uma gota menor, Figura 5(e).

Vários são os fatores que influenciam as características das emulsões obtidas pelo processo de emulsificação com membranas. Alguns são vinculados às propriedades da membrana: material, tamanho e distribuição de tamanho de poro, e porosidade; outros relacionados às condições de operação: velocidade da fase contínua, pressão transmembrana, fluxo da fase dispersa e temperatura; e ainda outros relacionados às propriedades das fases: surfactante, viscosidade e pH. Na emulsificação direta, o termo pressão transmembrana refere-se à diferença entre a pressão da fase dispersa e a pressão média da fase contínua (SCHRÖDER; BEHREND; SCHUBERT, 1998).

Os fatores mais críticos que determinam o tamanho da gotas e a sua distribuição são o ângulo de contato da parede, que deve ser o menor possível, e o tamanho médio dos poros (GIJSBERTSEN-ABRAHAMSE; VAN DER PADT; BOOM, 2004). Em geral, a membrana deve ser molhada pela fase contínua para se obter gotas da fase dispersa, conseqüentemente o ângulo de contato da parede, medido na fase contínua, deve ser menor que 90° . Assim, membranas hidrofílicas são apropriadas para a produção de emulsões óleo em água.

O tamanho de gota e a sua distribuição também são influenciados pelo grau de coalescência, tanto na superfície da membrana quanto no seio da solução (JOSCELYNE; TRÄGÅRDH, 2000). A probabilidade de coalescência das gotas na superfície da membrana está atrelada à sua porosidade. A porosidade define a distância entre poros adjacentes, e esta distância aumenta na medida em que a porosidade diminui. Quanto mais perto os poros estiverem (alta porosidade) maior a probabilidade das gotas entrarem em contato e coalescerem (CHARCOSSET; LIMAYEM; FESSI, 2004). Entretanto, mesmo não havendo coalescência, emulsões dispersas podem ser formadas devido à alta porosidade da membrana que pode provocar impedimentos estéricos. Este fenômeno, observado durante o desprendimento das gotas (ABRAHAMSE *et al.*, 2002) e validado por simulações numéricas (TIMGREN; TRÄGÅRDH; TRÄGÅRDH, 2009), ocorre quando, devido à proximidade entre os poros, o crescimento de uma gota interrompe o crescimento de gotas adjacentes fazendo com que elas se desprendam antes de alcançar o tamanho crítico. Em contrapartida, uma

baixa porosidade pode diminuir o fluxo da fase dispersa, podendo inviabilizar a obtenção da emulsão.

O tamanho das gotas pode diminuir significativamente com o aumento da tensão cisalhante gerada sobre a superfície da membrana pela fase contínua em movimento (SCHRÖDER E SCHUBERT, 1999; KOBAYASHI *et al.*, 2002). Entretanto, esta diminuição torna-se cada vez menos significativa quando se trabalha com altas tensões de cisalhamento (VLADISAVLJEVIĆ e SCHUBERT, 2003).

Na emulsificação direta, o fluxo da fase dispersa e a pressão transmembrana não podem ser avaliados separadamente, pois a pressão controla o fluxo conforme previsto pela lei de Darcy. De forma grosseira, pressões muito altas provocam jatos de fase dispersa e gotas grandes, já pressões muito baixas tornam o tempo de emulsificação longo (JOSCELYNE; TRÄGÅRDH, 2000). Segundo a lei de Darcy, o fluxo da fase dispersa é inversamente proporcional à sua viscosidade.

A relação entre o fluxo e a pressão transmembrana está também presente no processo de emulsificação na condição de pré-mistura (VLADISAVLJEVIC; SHIMIZU; NAKASHIMA, 2004). No entanto, um número adicional de variáveis está envolvido nesta relação, a composição das fases contínua e dispersa e os diâmetros das gotas antes e depois de cada passagem pela membrana (NAZIR; SCHROËN; BOOM, 2010). Esta diferença em relação ao processo de emulsificação direta se deve à existência de uma queda de pressão adicional no interior dos poros, relacionada à quebra das gotas e proporcional ao aumento da área interfacial. Assim, nos processos de pré-mistura a pressão transmembrana é relacionada não só ao fluxo, pela lei de Darcy, mas também à pressão de quebra das gotas (VLADISAVLJEVIC; SHIMIZU; NAKASHIMA, 2004).

Parâmetros como temperatura de emulsificação e pH são principalmente relacionados à emulsão desejada. Porém, as propriedades superficiais das membranas também dependem do pH (JOSCELYNE; TRÄGÅRDH, 2000).

Membranas para emulsificação estão disponíveis em diversos materiais e geometrias. As membranas de vidro poroso Shirasu (SPG, *Shirasu Porous Glass*) foram as primeiras a serem utilizadas para emulsificação, tendo sido reportadas na maioria das pesquisas e patentes da área (PIACENTINI; DRIOLI; GIORNO, 2014). Estas membranas se caracterizam pelos seus poros cilíndricos, tortuosos, interconectados e com baixa dispersão de tamanhos (JOSCELYNE; TRÄGÅRDH, 2000). Membranas metálicas com poros altamente regulares (micropeneiras), planas (HANCOCKS; SPYROPOULOS; NORTON, 2013; NAZIR;

SCHROËN; BOOM, 2013) e tubulares (SUÁREZ *et al.*, 2014), também têm sido utilizadas com sucesso na produção de emulsões; assim como membranas poliméricas tubulares (HANCOCKS; SPYROPOULOS; NORTON, 2013), planas (GEHRMANN; BUNJES, 2016) e de fibras ocas (VLADISAVLJEVIĆ; TESCH; SCHUBERT, 2002).

Membranas cerâmicas podem ser encontradas nas geometrias plana ou tubular (MATOS *et al.*, 2013). A estrutura destas membranas é composta por um suporte macroporoso, que confere a robustez necessária para o processo, coberto por uma fina camada com espaços intergranulares micrométricos ou submicrométricos, responsáveis pela emulsificação (HANCOCKS; SPYROPOULOS; NORTON, 2013). Entre os materiais comumente utilizados encontram-se a alumina (α -Al₂O₃) (SCHRÖDER; SCHUBERT, 1999; BEROT *et al.*, 2003) e a zircônia (ZrO₂) (BEROT *et al.*, 2003; MATOS *et al.*, 2013). As principais vantagens na sua utilização são o baixo custo em relação às membranas SPG (MATOS *et al.*, 2013) e a alta estabilidade mecânica, térmica e química de sua estrutura (ZANATTA *et al.*, 2017).

As principais vantagens da tecnologia de emulsificação com membranas incluem a produção de gotas uniformes e com tamanho atrelado ao diâmetro do poro, a baixa demanda energética (PIACENTINI; DRIOLI; GIORNO, 2014); como também, o fato de possibilitar a produção de grandes volumes, uma vez que é possível aumentar a escala de produção pelo aumento do número de membranas (JOSCELYNE; TRÄGÅRDH, 2000; CHARCOSSET; LIMAYEM; FESSI, 2004) ou da própria área filtrante.

Esta tecnologia também apresenta algumas limitações, a principal delas são os baixos fluxos da fase dispersa através da membrana (CHARCOSSET; LIMAYEM; FESSI, 2004), que pode inviabilizar o processo de obtenção das emulsões. Problemas de incrustação (*fouling*) costumam ser recorrentes em operações envolvendo membranas, tendo sido extensamente estudados em processos de separação. Nos processos de emulsificação, a interação da superfície da membrana ou da parede dos poros com a fase dispersa ou o surfactante podem vir a modificar as propriedades de molhabilidade da membrana, afetando o processo de produção (PIACENTINI; DRIOLI; GIORNO, 2014). Na emulsificação por pré-mistura, a resistência devida ao *fouling* está relacionada ao acúmulo de gotas no interior e na superfície dos poros, tendendo a diminuir conforme o diâmetro das gotas é reduzido (VLADISAVLJEVIĆ; SURH; MCCLEMENTS, 2006).

A técnica de emulsificação por membranas tem se mostrado eficiente para a obtenção de emulsões óleo em água, em ambas

configurações, direta (SCHRÖDER; SCHUBERT, 1999; VLADISAVLJEVIĆ *et al.*, 2004; HANCOCKS; SPYROPOULOS; NORTON, 2013; MATOS *et al.*, 2013) e pré-mistura (VLADISAVLJEVIĆ; SURH; McCLEMENTS, 2006; SURH; JEONG; VLADISAVLJEVIĆ, 2008). Entretanto, não foram encontrados relatos na literatura sobre o uso da técnica de emulsificação com membranas cerâmicas, para a obtenção de emulsões submicrométricas de monômero em água apropriadas para polimerização em miniemulsão.

CAPÍTULO III

3 POLIMERIZAÇÃO CATIÔNICA DO *n*-BUTIL VINIL ÉTER EM MEIO HOMOGÊNEO, MASSA E SOLUÇÃO, MEDIADA POR LÍQUIDOS IÔNICOS IMIDAZÓLICOS

3.1 INTRODUÇÃO

Os poli(vinil éteres) compõem, basicamente, um grupo de materiais de partida para a produção de adesivos e revestimentos, sendo principalmente utilizados em combinação com outras matérias-primas. As blendas de polímeros de éteres vinílicos melhoram uma série de propriedades em relação aos compostos individuais, incluindo ancoragem, aderência, resistência a plastificantes e resistência ao envelhecimento (MÜLLER, 2006). Eles também são usados para aprimorar a viscosidade de lubrificantes ou como plastificantes em elastômeros e revestimentos (PUSKAS; KASZAS, 2003).

Dependendo da temperatura de transição vítrea e da massa molar, o estado físico dos poli(vinil éteres) varia desde óleos viscosos até sólidos elastoméricos, incluindo resinas pegajosas em condições intermediárias (PUSKAS; KASZAS, 2003). Polímeros comerciais são normalmente incolores, podendo exibir, eventualmente, uma coloração amarelada a marrom como consequência de reações secundárias do iniciador, o que não afeta o seu desempenho (MÜLLER, 2006).

A síntese desta classe de polímeros advém da polimerização catiônica de vinil éteres. O grupamento químico vinil éter apresenta uma elevada reatividade para a polimerização catiônica devido à proximidade do oxigênio do grupamento éter à dupla ligação.

A polimerização catiônica não viva de éteres vinílicos é um processo já estabelecido que se caracteriza pelas elevadas taxas de reação, e pelas diferentes reações de transferência de cadeia e de terminação que conduzem à formação de diferentes grupos finais insaturados (GOETHALS; DU PREZ, 2007).

O composto químico *n*-butil vinil éter (BVE) é um monômero vinílico passível de polimerização catiônica. Diferentes tipos de iniciadores foram relatados para sua polimerização. Morishima, Nomura e Kamachi (1994) utilizaram cátions derivados da fenotiazina e obtiveram polímeros com massa molar numérica média de até 74 kDa com dispersões (M_w/M_n) na faixa de 1,4 a 2,0. Batagianni *et al.* (2016) utilizaram metalocenos para a produção de homopolímeros e copolímeros de bloco a partir de diferentes alquil vinil éteres, obtendo

massa molar média (Mw) de 14,6 kDa na homopolimerização do BVE. Kéki *et al.* (2001) obtiveram polimerizações catiônicas vivas do *n*-butil vinil éter utilizando dicloroalano como iniciador, resultando em dispersões (Mw/Mn) próximas a 1,5 para polímeros de até 18 kDa.

Aoshima *et al.* (2007) estudaram extensivamente a combinação de haletos metálicos e bases fracas como meio de obter polimerizações catiônicas vivas de vinil éteres. Em seus primeiros trabalhos, utilizando isobutil vinil éter, polímeros com massa molar numérica média entre 10 e 20 kDa e dispersões próximas a 1, foram obtidos em altas conversões (AOSHIMA; HIGASHIMURA, 1989; AOSHIMA; SHACHI; KOBAYASHI, 1991; AOSHIMA; KOBAYASHI, 1995). Estudos mais recentes avaliando diversas bases apresentaram resultados semelhantes (YOSHIDA *et al.*, 2005a, 2005b; KANAZAWA *et al.*, 2006; YONEZUMI *et al.*, 2008).

Rodrigues *et al.* (2015) propuseram uma nova classe de iniciadores/catalisadores, os líquidos iônicos imidazólicos, para a polimerização catiônica de um outro monômero vinílico, o estireno. Um dos líquidos iônicos avaliados, e que se mostrou eficiente, foi o BMI.Fe₂Cl₇, que possui em sua estrutura um ácido de Lewis responsável pela iniciação direta. O caráter catiônico desta polimerização foi fundamentado por análises de Espectrometria de Massas com Ionização por Eletrospray (ESI-MS), que revelaram as espécies ativas positivas intermediárias, e o efeito benéfico do LI na estabilização dos carbocátions.

A partir dos resultados apresentados por Rodrigues *et al.* (2015) das polimerizações de estireno mediadas pelos líquidos iônicos BMI.FeCl₄ e BMI.Fe₂Cl₇, pretende-se avaliar a eficiência destes e outros líquidos iônicos imidazólicos, BMI.Fe_{1,5}Cl_{5,5} e BMI.Zn₄Cl₉, como iniciadores da polimerização catiônica do éter butilvinílico.

As polimerizações foram conduzidas em massa e solução, avaliando-se os efeitos da razão molar LI:BVE, relação volumétrica BVE:Solvente, tempo e temperatura de polimerização e métodos de purificação do monômero e solvente na conversão e massa molar dos polímeros sintetizados. Adicionalmente, outras variáveis como a velocidade e ordem de mistura dos reagentes também foram estudadas.

3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.2.1 Materiais

Os líquidos iônicos BMI.FeCl₄, BMI.Fe₂Cl₇, BMI.Fe_{1,5}Cl_{5,5} e BMI.Zn₄Cl₉ (ver síntese na Seção 2.1.3) foram cedidos pelos laboratórios do Instituto de Química da Universidade de Brasília, Laboratório de Desenvolvimento de Processos Químicos e Laboratório de Química Medicinal e Tecnológica.

O monômero comercial *n*-butil vinil éter - BVE (pureza 98 %, Sigma-Aldrich) foi submetido a dois ciclos de lavagem com solução aquosa de hidróxido de sódio (10 wt%) e água destilada, seco com sulfato de magnésio e destilado sob pressão reduzida antes de utilização. Procedimentos convencionais de secagem (peneira molecular, 4 Å, Sigma-Aldrich) e destilação a pressão reduzida foram utilizados para a purificação dos solventes, tolueno (teor mínimo de pureza de 99,5%, Dinâmica Química Contemporânea); tetraidrofurano - THF (teor mínimo de pureza de 99,0 %, Neon Comercial); acetato de etila (teor mínimo de pureza de 99,5%, Qhemis) e diclorometano, DCM (teor mínimo de pureza de 99,5 %, Neon Comercial).

Todos os reagentes foram armazenados sob nitrogênio seco.

Tetraidrofurano - THF (teor mínimo de pureza de 99,5 %, J. T. Baker) foi utilizado como eluente nas análises de cromatografia de permeação em gel.

3.2.2 Reações de polimerização em massa

As polimerizações em massa foram realizadas em tubos de reação Schlenk de 10 mL, sob atmosfera inerte e agitação magnética. O líquido iônico, avaliado em diferentes razões molares LI:BVE (1:500, 1:1000, 1:3000 e 1:10000) foi pesado diretamente no tubo de reação que foi posteriormente inertizado. O processo de inertização consistiu em três ciclos de purga/recarga, vácuo para remoção de gases e água, e argônio para preenchimento. A reação foi iniciada pela adição do monômero BVE (10 mmol, 1,0016 g), com auxílio de uma seringa seca através do septo de borracha que veda a boca do tubo Schlenk. Após o tempo de reação estipulado, a polimerização foi interrompida pela adição deliberada de um agente de transferência de cadeia nucleofílico em excesso, metanol contendo uma pequena quantidade de solução aquosa de amoníaco (0,1 % vol.). O polímero obtido foi seco em estufa a vácuo

durante a noite a 50 °C, e a conversão do monômero determinada por gravimetria.

3.2.3 Reações de polimerização em solução

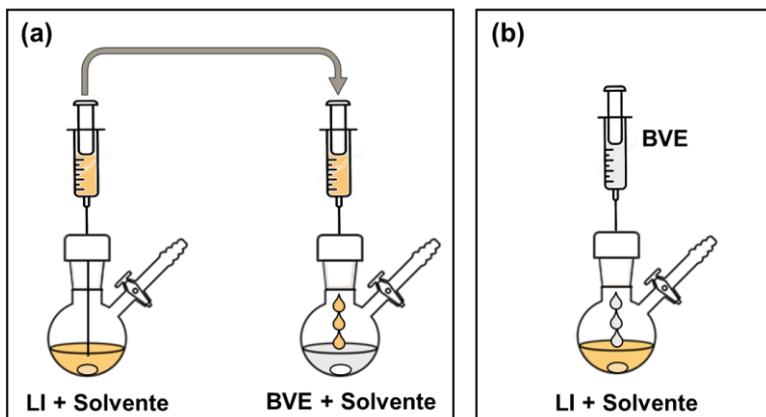
As reações de polimerização em solução foram conduzidas em balões de reação Schlenk de 50 mL, sob atmosfera inerte e agitação magnética. Com um sistema de vácuo/gás inerte (argônio), os balões completamente secos, foram submetidos a três ciclos de purga/recarga. Os reagentes e solventes foram transferidos para os balões por meio de seringas secas e purgadas, através de septos de borracha.

Com o intuito de definir o procedimento experimental mais adequado para a polimerização do *n*-butil vinil éter mediada pelo BMI.Fe₂Cl₇, foram explorados diferentes procedimentos experimentais variando a ordem e velocidade de adição dos reagentes, assim como o tempo de reação.

No procedimento denominado adição direta, Figura 6(a), foram preparadas em balões Schlenk uma solução de líquido iônico e outra de monômero, ambas em tolueno. As soluções foram agitadas por 20 min na temperatura reacional, e a polimerização foi iniciada pela adição da solução de líquido iônico na solução de monômero.

No método designado como adição inversa, Figura 6(b), apenas a solução de líquido iônico foi preparada, e após um período de mistura por agitação magnética de 20 min, o monômero foi adicionado, dando início à polimerização.

Figura 6 - Procedimentos experimentais de adição dos reagentes, (a) adição direta e (b) adição inversa, na polimerização catiônica em solução do BVE mediada por líquido iônico.



Fonte: Autor.

Duas velocidades de adição dos reagentes foram avaliadas, uma adição lenta, por meio de gotejamento controlado ($0,3 - 0,6 \text{ mLmin}^{-1}$), e uma adição rápida, considerada apenas um *shot*, que demanda apenas segundos.

Independentemente do procedimento experimental adotado (adição direta ou inversa), após intervalos de tempo predeterminados, a polimerização foi extinta pela adição, em excesso, de uma solução aquosa de amoníaco em metanol (0,1 % vol.).

Uma vez terminada a reação, o solvente foi removido do meio reacional por evaporação, no evaporador rotativo, sob pressão reduzida. O polímero obtido foi seco em estufa a vácuo sob pressão reduzida durante a noite a $50 \text{ }^\circ\text{C}$, e a conversão do monômero determinada por gravimetria.

A polimerização viva foi investigada pela adição de monômero novo à mistura reacional após o monômero inicial ser praticamente todo consumido.

O comportamento térmico das reações de polimerização em solução foi associado à variação da temperatura do meio reacional, fornecida por um termopar acoplado ao sistema.

Diferentes condições reacionais foram avaliadas, tempo (0,5, 5, 30, 45 e 60 min) e temperatura de reação (-20, 0 e 25 °C), e solvente utilizado (tolueno, DCM e THF).

As formulações estudadas foram modificadas para avaliar diferentes razões molares LI:BVE (1:1000, 1:3000, 1:5000 e 1:8000) e relações volumétricas BVE:Sol. (1:5, 1:10 e 1:20), e cada uma destas alterações é identificada na discussão dos resultados. Em todos os experimentos foram utilizados 10 mmol de monômero BVE (1,0016 g).

3.2.4 Purificação do polímero

Visto que os líquidos iônicos utilizados apresentam pressão de vapor extremadamente baixa, um possível excesso de LI deve ser removido do meio reacional antes da evaporação do solvente para recuperação do polímero.

Para a remoção do excesso de líquido iônico, dois métodos de purificação foram avaliados. Um deles foi a passagem sequencial da solução reacional através de colunas de celite e alumina básica. Porém devido a textura pegajosa do polímero, baixos rendimentos foram obtidos.

O segundo método de purificação avaliado foi a extração por solvente, ou extração líquido-líquido, em funil de separação. As amostras de polímero foram solubilizadas em tolueno; e água destilada foi escolhida para a extração do líquido iônico, uma vez que o polímero é insolúvel em água e o líquido iônico apresenta elevada afinidade por ela devido à sua polaridade.

Após extração e separação de fases, a água residual da fase orgânica foi removida com sulfato de magnésio. A fase orgânica foi então filtrada, para remoção do agente secante, e o polímero purificado foi obtido após evaporação do solvente.

3.2.5 Caracterização dos reagentes e polímeros

As técnicas descritas a seguir foram empregadas para caracterizar a polimerização e os polímeros obtidos.

3.2.5.1 Distribuição de massa molar

A distribuição de massa molar dos polímeros obtidos foi determinada por cromatografia de permeação em gel usando um cromatógrafo líquido de alto desempenho (Modelo LC-20A, Shimadzu),

equipado com uma pré-coluna PLgel MiniMIX (5 μm , 50 \times 4 mm²), duas colunas PLgel MiniMIX (5 μm , 250 \times 4,6 mm²) em série, e um detector de índice de refração (RID-20A). As amostras foram solubilizadas em THF, na concentração de 5 gL⁻¹, e filtradas em membrana de Nylon com diâmetro de poro de 0,20 μm . As análises foram conduzidas a 40 °C utilizando THF como eluente (0,3 mLmin⁻¹). As massas molares numérica média (Mn) e ponderal média (Mw), foram calculadas a partir de curva de calibração obtida com padrões de poliestireno com massas molares que variam de 0,58 \times 10³ a 9,81 \times 10⁶ gmol⁻¹.

3.2.5.2 Identificação de grupos funcionais do monômero e polímero

Os grupos funcionais, presentes no monômero e no polímero, foram identificados por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, possibilitando a avaliação qualitativa da extensão da reação de polimerização.

Amostras líquidas e purificadas de *n*-butil vinil éter (BVE) e poli(*n*-butil vinil éter) (pBVE) foram analisadas usando o módulo de refletância total atenuada horizontal (HATR), no qual algumas gotas de amostra foram diretamente dispostas na placa de ZnSe sem qualquer tratamento prévio. Os grupos funcionais foram apontados a partir dos espectros obtidos na faixa de 4.000 a 700 cm⁻¹ utilizando 32 varreduras no espectrômetro IR Prestige-21 (Shimadzu).

A identificação de grupos funcionais do polímero e a extensão qualitativa da polimerização foram também avaliadas por análises de ressonância magnética nuclear, ¹H-RMN. As amostras de polímero foram solubilizadas em clorofórmio deuterado e os espectros obtidos a 200 MHz no instrumento Avance DRX 200 (Bruker). Os deslocamentos químicos (δ) são relatados em parte por milhão (ppm) em relação ao padrão interno usado para a calibração, tetrametilsilano ($\delta = 0$ ppm).

3.2.5.3 Estabilidade térmica do polímero

A estabilidade térmica do polímero sintetizado foi determinada por análise termogravimétrica (TGA) realizadas no equipamento STA 449 F3 Jupiter (Netzsch). As amostras foram aquecidas de 25 a 600 °C a 10 °Cmin⁻¹ sob fluxo de nitrogênio gasoso de 20 mLmin⁻¹, utilizando aproximadamente 15 mg de polímero.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ensaio preliminares mostraram que a polimerização do *n*-butil vinil éter em massa a 0 °C, utilizando uma razão molar BMI.Fe₂Cl₇:BVE de 1:1000, é um processo extremamente rápido, levando apenas alguns segundos para atingir alto grau de conversão. É também um processo fortemente exotérmico, produzindo um superaquecimento do meio reacional acompanhado de um aumento drástico da viscosidade. O polímero obtido pela polimerização em massa apresentou massa molar ponderal média (M_w) de 31,5 kDa e distribuição de massa molar larga, M_w/M_n de 4,3, que evidencia a natureza de reação de difícil controle nas condições experimentais utilizadas.

Apesar da polimerização em massa ser uma técnica mais simples do ponto de vista da formulação, se apresentou como um processo de difícil controle térmico. O rápido e intenso aumento da viscosidade do meio, produto do aumento da concentração de polímero com o decorrer da reação, pode afetar a difusão translacional das espécies propagantes. Visando minimizar as limitações da técnica de polimerização em massa, principalmente em relação à transferência de calor e aumento de viscosidade, foi avaliada a polimerização em solução. Na técnica de polimerização em solução o solvente age como diluente auxiliando na transferência de calor e diminuindo a viscosidade do meio reacional, facilitando a agitação e aumentando a homogeneidade do sistema. Porém a remoção do solvente, após polimerização, acrescenta uma etapa ao processo e, dependendo da dificuldade de retirada, pode interferir na pureza do polímero sintetizado.

A fim de determinar o procedimento experimental mais adequado para a polimerização em solução do BVE utilizando o BMI.Fe₂Cl₇ como iniciador, as primeiras reações foram realizadas sob diferentes métodos experimentais, variando a ordem e velocidade de adição dos reagentes, assim como o tempo de polimerização.

Devido ao caráter altamente exotérmico da reação, observado nas polimerizações em massa, os primeiros ensaios foram também conduzidos a 0 °C, adicionando-se lentamente (0,6 mLmin⁻¹) ao meio reacional o líquido iônico previamente diluído em tolueno (adição direta). Desta forma, o tempo de adição da solução de líquido iônico foi de 25 min. A primeira variável avaliada foi o tempo de reação, que variou de 30 a 60 min. Os valores de conversão (X), massa molar média (M_w) e dispersão de massa molar (M_w/M_n) para os diferentes tempos reacionais avaliados são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Efeito do tempo de reação na conversão (X), massa molar média (Mw) e dispersão de massa molar (Mw/Mn) dos polímeros obtidos na polimerização em solução do BVE iniciada pelo BMI.Fe₂Cl₇ em razão molar de 1:1000 (LI:BVE), a 0 °C, usando o solvente (tolueno) em relação volumétrica 1:10 (BVE:Sol.).

Exp.	Tempo (min)	X (%)	Mw (kDa)	Mw/Mn (-)
S-1	60	100	57,2	2,7
S-2	45	100	59,0	2,4
S-3	30	100	59,8	2,8

Procedimento experimental: Adição direta com tempo de adição de 25 min.

Os resultados mostram que a polimerização não apresentou mudanças acentuadas em termos de conversão e massa molar quando o tempo foi reduzido pela metade, de 60 min para 30 min. Após 30 min de reação, isto é, apenas 5 min após toda a solução de líquido iônico ter sido adicionada, todo o monômero já tinha sido consumido.

Visando diminuir o índice de dispersão da massa molar (Mw/Mn) algumas estratégias de ordem e velocidade de adição dos reagentes foram avaliadas, e os resultados de conversão, massa molar média e dispersão de massa molar são apresentados na Tabela 2. Entende-se por adição direta a adição da solução de BMI.Fe₂Cl₇ no balão contendo a solução de monômero, e por adição inversa a adição do monômero puro na solução de iniciador. A adição rápida demanda apenas alguns segundos, e pode ser considerada um *shot*, já a adição lenta é um gotejamento controlado. Na adição direta lenta a solução de líquido iônico foi adicionada em 25 min, enquanto que na adição inversa lenta o monômero foi gotejado no meio reacional durante 10 min.

Tabela 2 - Efeito da ordem e velocidade de adição dos reagentes na conversão (X), massa molar média (Mw) e dispersão de massa molar (Mw/Mn) dos polímeros obtidos na polimerização em solução do BVE iniciada pelo $\text{BML.Fe}_2\text{Cl}_7$ em razão molar de 1:1000 (LI:BVE), a 0 °C, usando o solvente (tolueno) em relação volumétrica 1:10 (BVE:Sol.).

Exp.	Ordem	Velocidade	Tempo (min)	X (%)	Mw (kDa)	Mw/Mn (-)
S-3	direta	lenta ^(a)	30	100	59,8	2,8
S-4	direta	rápida ^(b)	30	100	50,4	2,3
S-5	inversa	lenta ^(c)	60	99,4	17,1	3,5 ^(d)
S-6	inversa	rápida ^(b)	60	100	49,4	2,5

^(a)Gotejamento da solução de LI (0,6 mLmin⁻¹); ^(b)Adição realizada em segundos; ^(c)Gotejamento do BVE (0,3 mLmin⁻¹); ^(d)Distribuição bimodal

A reação S-4 mostra que a adição rápida, no processo direto, diminuiu o índice de dispersão em relação às polimerizações realizadas em iguais condições, porém com adição lenta, reação S-3. Do ponto de vista operacional, a adição rápida do iniciador simplifica de forma apreciável o processo. A escolha da adição lenta visou diminuir o aquecimento do meio reacional, facilitando a transferência de calor, porém os resultados da adição rápida indicam que caso o aquecimento tenha acontecido, não foi suficiente para aumentar as reações de transferência de cadeia a ponto de aumentar o índice de dispersão das massas molares. A adição rápida do iniciador promove o início simultâneo das cadeias de polímero, em oposição à adição lenta que gera as cadeias poliméricas ao longo da sua adição, o que poderia ocasionar um aumento da dispersão.

A adição lenta do monômero na solução de iniciador, reação S-5, parece ter aumentado as reações de transferência de cadeia, diminuindo consideravelmente a massa molar, e aumentando a dispersão de massa molar do polímero obtido, que foi a maior alcançada para todas as condições avaliadas, com exceção da polimerização em massa (Mw/Mn de 4,3). Um fator que pode ter sido responsável por este comportamento é a quantidade de líquido iônico mais elevada no começo da reação. O fato do monômero ter sido adicionado lentamente ao sistema faz com que no começo da reação a relação de líquido iônico para monômero seja extremamente elevada quando comparada com a razão final desejada.

Em contrapartida, quando a adição inversa foi executada de forma rápida, reação S-6, os resultados obtidos foram similares aos obtidos na adição direta e rápida, reação S-4, pois uma vez que ambas soluções são rapidamente misturadas, independentemente da ordem adotada, os procedimentos são análogos. Porém, esta última estratégia investigada tem a vantagem de ser ainda mais simples por não requerer o preparo de duas soluções, já que o monômero é adicionado puro e não em solução (ver Figura 6).

Levando em consideração a conversão da reação, as características do polímero obtido, avaliadas pela sua massa molar média e dispersão de massa molar, e a praticidade da implementação experimental, conclui-se que o procedimento mais favorável consiste na adição rápida do monômero sobre a solução de iniciador, denominada adição inversa rápida.

Uma vez que ainda não foi relatado na literatura o uso do $\text{BML.Fe}_2\text{Cl}_7$ como iniciador/catalisador da polimerização de alquil vinil éteres, e tendo em vista a simplificação do processo, foi avaliada a importância da purificação dos reagentes no sucesso da reação. Nas polimerizações em massa, o *n*-butil vinil éter comercial com pureza de 98 %, informada pelo fabricante Sigma-Aldrich, e contendo 0,01 % de hidróxido de potássio como estabilizador, foi capaz de reagir sem ter sido submetido a nenhum processo de purificação. Já nas reações de polimerização em solução a purificação do tolueno se mostrou mandatória para o sucesso da síntese. Porém, a fim de minimizar possíveis reações de transferência de cadeia, todos os reagentes foram submetidos a processos de purificação e secagem.

Algumas reações foram conduzidas em ar, no entanto houve falta de reprodutibilidade nos resultados, obtendo em alguns casos elevado grau de conversão e em outros apenas traços de polímero.

Em temperaturas inferiores, $-20\text{ }^\circ\text{C}$, não houve polimerização. A temperatura pode influenciar a solubilidade do líquido iônico, e em temperaturas mais baixas, a quantidade disponível em solução pode não ter sido suficiente para iniciar a reação.

Outros meios reacionais, THF e mistura de diferentes proporções volumétricas de tolueno e THF (80:20 e 50:50) foram avaliados, porém em todos os casos nenhum polímero foi obtido de forma expressiva.

A polimerização de éteres vinílicos não é comumente realizada em sistemas aquosos, tais como emulsão ou miniemulsão, uma vez que a maioria dos iniciadores iônicos são catalisadores da reação de hidrólise, produzindo acetaldeído e álcoois se o pH não for mantido acima de 7 (SANDLER; KARO, 1994). As miniemulsões de BVE

iniciadas pelo $\text{BMI.Fe}_2\text{Cl}_7$ apresentaram pH extremamente baixo, próximo a 1, e nenhum polímero foi obtido por esta técnica.

Com o intuito de se obter uma polimerização viva, reações a 0 °C utilizando uma razão molar LI:BVE de 1:1000 e uma relação volumétrica inicial BVE:Sol. de 1:10 foram conduzidas na presença de uma base fraca, acetato de etila, em diferentes razões molares BVE:Act.Et., que variaram de 1:0,5 até 1:10. Os resultados de massa molar e dispersão de massa molar (não mostrados aqui) indicaram que a polimerização não foi viva, e que um aumento na quantidade de acetato de etila, diminuiu as massas molares obtidas. Como será apresentado ainda nesta seção, a própria diluição do meio reacional produto do aumento da quantidade de acetato de etila, assim como o etanol presente no solvente podem ter contribuído para esta redução.

Após a avaliação preliminar das condições reacionais, e com o procedimento experimental definido (adição inversa e rápida), foi estudado o efeito de uma série de variáveis na reação de polimerização catiônica do éter butilvinílico mediada pelo líquido iônico imidazólico $\text{BMI.Fe}_2\text{Cl}_7$. A Tabela 3 apresenta os valores de conversão (X), massa molar média (M_w) e dispersão de massa molar (M_w/M_n) em diferentes solventes, tempos e temperaturas reacionais, assim como para diferentes razões molares LI:BVE e relações volumétricas BVE:Sol. Em todas as condições investigadas, os polímeros obtidos apresentaram-se como resinas pegajosas incolores, solúveis em tolueno, clorofórmio e THF, entre outros.

Tabela 3 - Efeitos do tempo (t) e temperatura (T) de polimerização, razão molar LI:BVE e relação volumétrica BVE:Tolueno na conversão (X), massa molar média (Mw) e dispersão de massa molar (Mw/Mn) dos polímeros obtidos na polimerização catiônica do éter butilvinílico mediada pelo líquido iônico imidazólico BMI.Fe₂Cl₇.

Exp.	Mon:Sol.	LI:BVE ^(a)	T (°C)	t (min)	X (%)	Mw (kDa)	Mw/Mn (-)
Tempo Reação							
S-7		1:998 ± 17		30	98,0 ± 0,5	61,3 ± 1,3	2,8 ± 0,1
S-8	1:10	1:1003 ± 13	25	5	98,5 ± 0,3	59,5 ± 0,5	2,8 ± 0,1
S-9		1:981 ± 10		0,5	87,2 ± 4,7	38,5 ± 1,5	2,4 ± 0,2
Razão Molar LI:BVE							
S-10		1:3034 ± 31			98,5 ± 1,3	84,0 ± 0,8	3,0 ± 0,1
S-11	1:10	1:4983 ± 52	25	30	95,8 ± 0,4	101,8 ± 0,3	2,9 ± 0,1
Temperatura							
S-12	1:10	1:2997 ± 13	0	30	98,9 ± 1,9	74,1 ± 6,6	2,5 ± 0,1
Relação Volumétrica BVE:Tolueno							
S-13	1:5	1:3019 ± 21	25	30	98,7 ± 1,9	88,3 ± 2,7	3,1 ± 0,3
Polimerização em Massa							
B-1		1:2990 ± 9	25	30	98,5 ± 0,9	105,5 ± 17,8	2,9 ± 0,5
B-2	<i>bulk</i>	1:10288 ± 102			94,9 ± 3,8	142,1 ± 0,3	2,6 ± 0,4
Solvente - DCM							
S-14	1:10	1:3049 ± 4	25	30	97,7 ± 1,7	39,9 ± 2,1	3,7 ± 0,5

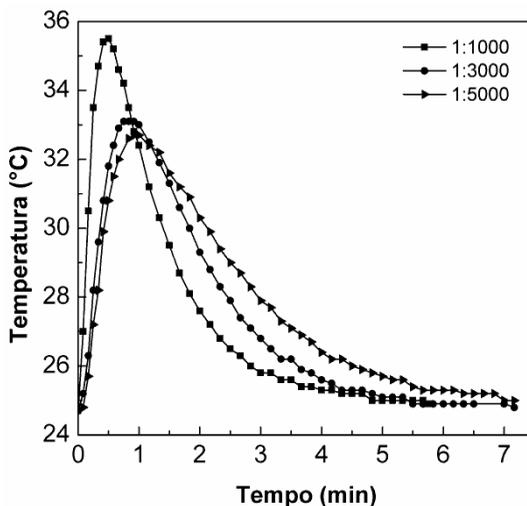
^(a)Desvio padrão expresso em relação à quantidade de BVE na razão molar LI:BVE.

As reações S-7, S-8 e S-9 mostram que a reação de polimerização em solução é, também, extremamente rápida, e que o tempo de reação pode ser reduzido até 5 min sem afetar as altas conversões de monômero atingidas, próximas a 100 %, e as massas molares médias. Em tempos de reação inferiores, apenas 30 s, a conversão é ligeiramente menor, com uma pequena diminuição na reprodutibilidade dos dados obtidos, o que seria esperado ao considerar o curto tempo de reação e a maior influência do erro experimental no tempo neste período. Em conversões inferiores a massa molar média dos polímeros obtidos foi mais baixa.

De forma geral, os dados cinéticos exibidos na Tabela 3 apresentam um elevado grau de reprodutibilidade, diferentemente do esperado para as polimerizações iônicas, que possuem um elevado grau de dificuldade na obtenção de dados cinéticos reprodutíveis, devido às altas taxas de reação e a sensibilidade à presença de impurezas (ODIAN, 2004).

O efeito da quantidade de iniciador foi investigado nas reações S-7, S-10 e S-11. As razões molares de iniciador para monômero (LI:BVE) variaram de 1:1000 até 1:5000, e em todos os casos altas conversões foram alcançadas após 30 min de reação. A Figura 7 ilustra o comportamento térmico destas reações. Observa-se que, quanto maior a quantidade de líquido iônico, maior a taxa de reação, dessa forma, mais rápido o aumento de temperatura e maior a temperatura final atingida. A temperatura do meio reacional aumentou 11 °C e 8 °C, quando utilizadas razões molares LI:BVE de 1:1000 e 1:5000, respectivamente. As polimerizações utilizando razões molares LI:BVE de 1:3000 e 1:5000 apresentaram curvas de aquecimento análogas, e temperaturas máximas próximas, diferença de 0,4 °C. Consequentemente, o gradiente de temperatura com o meio reacional é também muito próximo, porém as curvas de resfriamento apresentaram comportamentos diferentes; quanto menor a quantidade de iniciador, maior o tempo necessário para a estabilização da temperatura. Este comportamento indicaria que após terem atingido a temperatura máxima ainda há uma contribuição de calor gerada pela reação, e que esta contribuição é mais prolongada quanto menor a quantidade de iniciador utilizada.

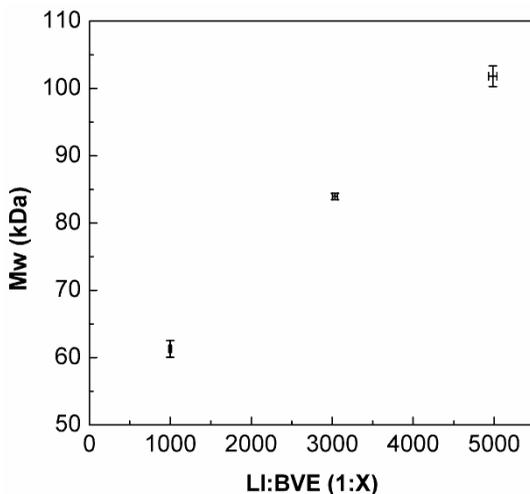
Figura 7 - Efeito da razão molar de iniciador para monômero (LI:BVE) no comportamento térmico das polimerizações catiônicas em solução a 25 °C.



Fonte: Autor.

Como esperado, uma diminuição na quantidade de iniciador, isto é, uma redução da razão molar LI:BVE, aumentou a massa molar média (M_w) dos polímeros obtidos, de 60 para 100 kDa aproximadamente, Figura 8. Porém, observou-se que a razão molar de iniciador iônico para monômero pode ser reduzida até um limite abaixo do qual a reação não acontece. O valor limite, nas reações de polimerização em solução, na relação volumétrica BVE:Tolueno de 1:10 e conduzidas a 25 °C, foi 1:5000 (LI:BVE); sendo que razões molares menores (1:8000) não apresentaram resultados reprodutíveis.

Figura 8 - Efeito da razão molar de iniciador para monômero (LI:BVE) na massa molar média (Mw) dos polímeros sintetizados via polimerização catiônica em solução a 25 °C, reações S-7, S-10 e S-11 (Tabela 3).

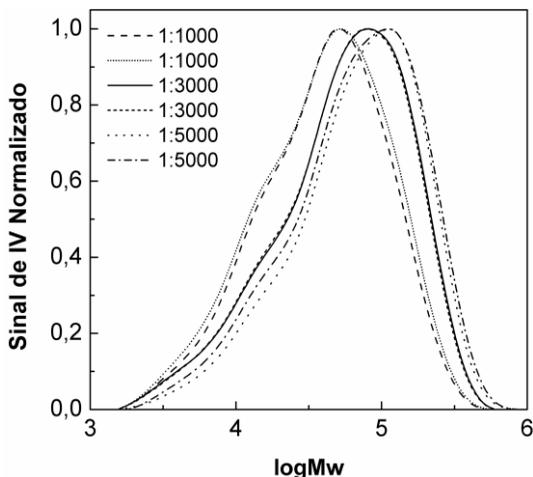


Fonte: Autor.

A Figura 9 apresenta as curvas de distribuição de massa molar dos polímeros sintetizados em solução via polimerização catiônica a 25 °C, para as diferentes razões molares LI:BVE avaliadas. Observa-se que uma diminuição da quantidade de líquido iônico, diminuição da razão molar LI:BVE, desloca a população principal de massas molares para valores maiores. E quanto maior a concentração de líquido iônico, maior a contribuição das massas molares menores na distribuição final.

Quando duas ou mais espécies ativas em crescimento, com taxas de propagação diferentes, estão presentes no sistema, a distribuição de massa molar pode apresentar diferentes modas, ou ainda uma distribuição relativamente larga. Utilizando o líquido iônico BMI.Fe₂Cl₇ como iniciador/catalisador na polimerização catiônica de estireno, Rodrigues *et al.* (2015) apontaram a existência de espécies ativas com diferentes reatividades, obtendo distribuições de massa molar com dispersões que variaram na faixa de 1,6 até 4,0, dependendo da técnica polimerização, massa ou solução, e das condições reacionais.

Figura 9 - Efeito da razão molar de iniciador para monômero (LI:BVE) na distribuição de massa molar dos polímeros sintetizados via polimerização catiônica em solução a 25 °C, reações S-7, S-10 e S-11 (Tabela 3).



Fonte: Autor.

As polimerizações catiônicas são geralmente conduzidas em temperaturas mais baixas do que as polimerizações radiculares; embora geralmente inferiores a 0 °C, há casos em que são realizadas em temperaturas superiores (AOSHIMA; HIGASHIMURA, 1989). Duas temperaturas foram avaliadas, uma temperatura baixa (0 °C), visando minimizar a destruição prematura do centro propagante, e a temperatura ambiente (25 °C), uma vez que o gasto energético para o controle de temperatura da reação conduzida a temperatura ambiente é inferior ao requerido para realizar a reação a 0 °C.

De forma geral, nestas reações catiônicas um aumento da temperatura resultou no aumento da massa molar dos polímeros obtidos. As reações S-10 e S-12 apontam um aumento de aproximadamente 14 % na massa molar dos polímeros obtidos, para um aumento de temperatura de 0 °C para 25 °C.

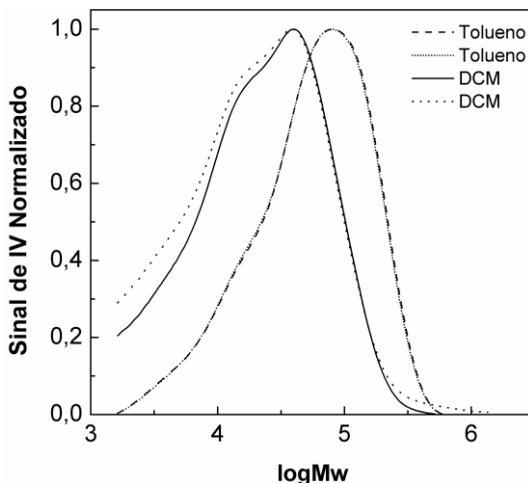
A quantidade de solvente utilizado nas reações de polimerização em solução foi relacionada ao volume de monômero. As reações S-10, S-13 e B-1, na Tabela 3, ponderam a influência da relação volumétrica BVE:Sol. nas polimerizações conduzidas a 25 °C, utilizando uma relação molar LI:BVE de 1:3000.

Os resultados de conversão mostram que não houve diferenças significativas entre as reações, e uma diminuição da quantidade de solvente aumentou ligeiramente a massa molar dos polímeros obtidos. Porém, na ausência de solvente, polimerização em massa, o aumento da massa molar foi expressivo. Em condições mais diluídas, relação volumétrica BVE:Sol. de 1:20, a polimerização não aconteceu.

Diferentemente da polimerização em solução, a polimerização em massa possibilita a reação em concentrações de iniciador ainda inferiores, razão molar LI:BVE de 1:10000, reação B-2, com boa reprodutibilidade. Nesta condição foram obtidos, em elevadas conversões, os polímeros com maior massa molar ponderal média, 142 kDa. Ao diminuir intensamente a concentração de iniciador a reação torna-se mais lenta, e o tempo para o aumento extremo da viscosidade é maior, possibilitando uma maior homogeneidade do sistema no começo da reação.

Diclorometano (DCM) foi também avaliado como solvente, reação S-14, na relação volumétrica BVE:Sol. de 1:10. Os polímeros obtidos apresentaram massa molar média inferior, 40 kDa (M_w), comparadas às obtidas em tolueno em iguais condições; e elevada dispersão de massa molar, M_w/M_n de 3,7. A Figura 10 apresenta a distribuição de massa molar dos polímeros obtidos nos solventes avaliados, tolueno e diclorometano, na polimerização a 25 °C por 30 min, utilizando uma razão molar LI:BVE de 1:3000. Observa-se que o uso do DCM deslocou a população principal de massa molar para valores menores, e que a contribuição das massas molares menores na distribuição final foi maior, apresentando-se na forma de ombro. Já na distribuição dos polímeros sintetizados em tolueno a população de massas molares menores surgiu na mesma região, porém na forma de cauda.

Figura 10 - Distribuição de massa molar dos polímeros sintetizados em tolueno ou diclorometano (DCM) a 25 °C por 30 min, utilizando uma razão molar LI:BVE de 1:3000, e uma relação volumétrica BVE:Sol. de 1:10.



Fonte: Autor.

Uma forma de diminuir a dispersão de massa molar, aplicada na indústria de polímeros, é a adição de múltiplas cargas de iniciador e/ou monômero durante o curso da reação. Visando diminuir a dispersão de massa molar e avaliar a presença de espécies ativas no sistema após completa conversão, foram conduzidas reações com mais de uma carga de monômero. A Tabela 4 apresenta os resultados das reações de polimerização (conversão, massa molar média e dispersão de massa molar do polímero) com duas cargas iguais de monômero, conduzidas a 25 °C, utilizando uma razão molar inicial LI:BVE de 1:5000 e uma relação volumétrica inicial BVE:Sol. de 1:10, sendo 30 min o tempo de reação de cada carga. Duas formas de adição da segunda carga de monômero foram estudadas. A adição do monômero com uma carga prévia de solvente, preservando a relação volumétrica inicial BVE:Sol. de 1:10, e a adição do monômero puro, que aumenta a concentração do meio reacional, diminuindo a relação volumétrica BVE:Sol. para 1:5.

Tabela 4 - Valores de conversão (X), massa molar média (Mw) e dispersão de massa molar (Mw/Mn) dos polímeros obtidos na polimerização do BVE catalisada pelo $\text{BML.Fe}_2\text{Cl}_7$ com duas adições iguais de monômero, conduzidas a 25 °C utilizando uma razão molar inicial LI:BVE de 1:5000 e uma relação volumétrica inicial BVE:Sol. de 1:10.

Exp.	LI:BVE	X (%)	Mn (kDa)	Mw (kDa)
S-11 ^(a)	1:4983 ± 52	95,8 ± 0,4	35,3 ± 1,6	101,8 ± 0,3
S-19 ^(b)	1:5031 ± 59	51,8 ± 4,7	31,7 ± 4,8	83,1 ± 3,6
S-20 ^(c)	1:5010 ± 38	85,2 ± 15,2	30,6 ± 7,6	72,0 ± 11,1

^(a)Reação com uma única adição de monômero; ^(b)Segunda carga de monômero com tolueno, em relação volumétrica BVE:Sol. de 1:10; ^(c)Segunda carga de monômero puro.

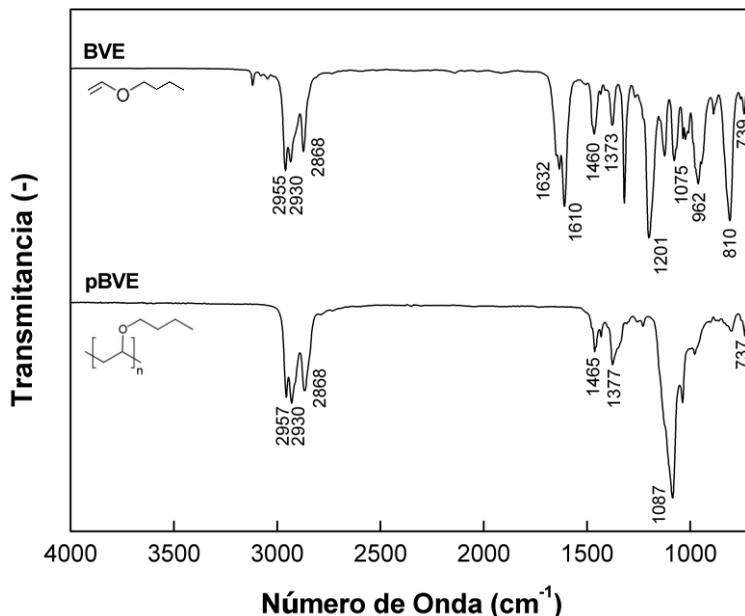
Na reação S-19 aproximadamente metade do monômero foi consumido, e a massa molar numérica média foi próxima da obtida na reação conduzida em iguais condições experimentais, porém com apenas uma carga inicial de monômero, reação S-11. Quando a segunda carga de monômero foi adicionada pura, reação S-20, a conversão atingida foi superior, e as massas molares dos polímeros obtidos foram similares.

A razão molar inicial LI:BVE de 1:5000 caiu para 1:10000 com a segunda carga de monômero, em ambos casos, porém a concentração do LI no meio reacional após a segunda carga de monômero na reação S-19 ($70 \mu\text{molL}^{-1}$) é muito inferior à concentração na reação S-20 ($129 \mu\text{molL}^{-1}$). Como citado anteriormente, em relações volumétricas BVE:Sol. de 1:20, que correspondem a concentrações de líquido iônico de $74 \mu\text{molL}^{-1}$ não aconteceu polimerização.

Na polimerização viva o monômero fresco propaga as cadeias vivas, isto é, que contém espécies ativas, aumentando significativamente a massa molar dos polímeros finais. Assim, é possível concluir que a polimerização do BVE iniciada pelo $\text{BML.Fe}_2\text{Cl}_7$ nas condições experimentais avaliadas não apresenta caráter vivo.

Os grupos funcionais presentes no monômero e no polímero foram identificados por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), em amostras líquidas e purificadas de *n*-butil vinil éter e poli(*n*-butil vinil éter). O polímero analisado foi sintetizado a 25 °C, utilizando uma razão molar LI:BVE de 1:3000 e uma relação volumétrica BVE:Sol. de 1:10. Os espectros obtidos são apresentados na Figura 11, sendo que ambos estão em concordância com as suas respectivas estruturas.

Figura 11 - Espectros obtidos em análise de espectroscopia de FT-IR em ATR, do *n*-butil vinil éter (BVE) e poli(*n*-butil vinil éter) (pBVE), sintetizado a 25 °C utilizando uma razão molar LI:BVE de 1:3000 e uma relação volumétrica BVE:Sol. de 1:10, reação S-10 (Tabela 3).



Fonte: Autor.

A banda correspondente à deformação axial assimétrica da ligação C-O-C em éteres alifáticos é geralmente observada na região de 1150 cm⁻¹ a 1085 cm⁻¹. Em compostos vinílicos, no entanto, há um deslocamento desta banda para maiores números de onda, de 1225 a 1200 cm⁻¹, devido ao efeito de ressonância entre a vinila e o oxigênio. No espectro obtido para o monômero purificado (BVE), a banda de absorção relativa à deformação axial assimétrica de éteres vinílicos foi observada em 1201 cm⁻¹ (1225 - 1200 cm⁻¹), deslocada em relação à banda de deformação axial assimétrica da ligação C-O-C de éteres alifáticos presente no polímero (pBVE) observada em 1087 cm⁻¹ (1150 - 1085 cm⁻¹). Denotando no polímero a ausência do grupo vinila presente no monômero de partida.

Uma banda correspondente à deformação axial simétrica da ligação C-O-C também foi observada no BVE em 1075 cm^{-1} , dentro da região característica de éteres vinílicos ($1075 - 1020\text{ cm}^{-1}$).

O duplete das bandas 1632 e 1610 cm^{-1} ($1660 - 1610\text{ cm}^{-1}$) observado no BVE, corresponde à deformação axial da ligação C=C de éteres de vinila, sendo frequentemente encontrada como duplete devido à existência de isômeros rotacionais. A banda da deformação angular simétrica (torção) fora do plano do CH_2 na ligação $\text{CH}=\text{CH}_2$ no vinil éter surge em 810 cm^{-1} ($815 - 810\text{ cm}^{-1}$) e a banda da deformação fora do plano do CH na ligação $\text{CH}=\text{CH}_2$ em compostos vinílicos em 962 cm^{-1} ($1000 - 950\text{ cm}^{-1}$).

Como pressuposto, a partir dos elevados graus de polimerização atingidos, as bandas correspondentes à ligação éter vinílica, listadas anteriormente, não estão presentes no espectro do polímero, indicando que a dupla ligação foi consumida durante a polimerização.

Outra evidência relacionada ao consumo da dupla ligação é a ausência, no espectro do pBVE, do conjunto das três bandas, próximas entre si, observadas acima de 3000 cm^{-1} no BVE. Estas bandas correspondem às deformações axiais simétrica e assimétrica das ligações C-H terminais da vinila e à deformação axial da terceira ligação C-H.

As bandas descritas a seguir são encontradas em compostos alifáticos, como é o caso da butila ligada ao éter vinílico. A banda 1460 cm^{-1} ($1475 - 1450\text{ cm}^{-1}$) corresponde à vibração angular simétrica no plano (tesoura) do CH_2 . A banda 1373 cm^{-1} ($1380 - 1370\text{ cm}^{-1}$) refere-se à deformação simétrica do CH_3 . A banda 739 cm^{-1} ($740 - 720\text{ cm}^{-1}$) corresponde à vibração no plano (balanço) do CH_2 das cadeias de metileno, sendo a sua intensidade dependente do comprimento da cadeia do $-(\text{CH}_2)_n-$. Por último, as bandas 2955 , 2930 e 2868 cm^{-1} na região entre 2990 e 2850 cm^{-1} referem-se às ligações simétricas e antissimétricas da ligação C-H dos $-\text{CH}_3$ e $-\text{CH}_2$.

Como esperado, no espectro do polímero (pVBE) todas as bandas correspondentes à butila são mantidas. Assim, as três bandas na região de 2990 a 2850 cm^{-1} são confirmadas. Como também as bandas 1465 cm^{-1} ($1475 - 1450\text{ cm}^{-1}$), 1377 cm^{-1} ($1380 - 1370\text{ cm}^{-1}$) e 737 cm^{-1} ($740 - 720\text{ cm}^{-1}$).

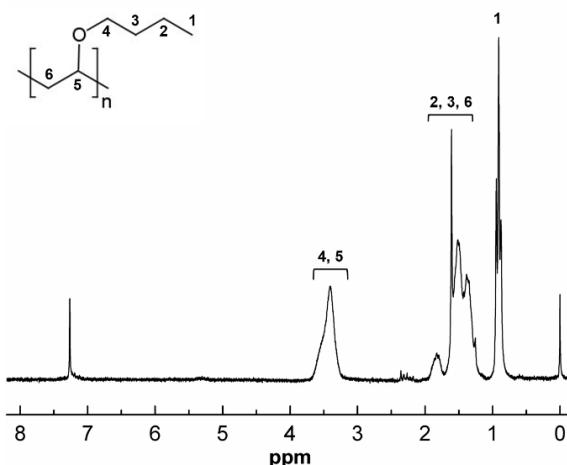
A reação de Reppe entre um acetileno e um álcool ainda é o único método de produção, de relevância industrial, de éteres alquilvinílicos (MÜLLER, 2006). Uma das principais impurezas encontradas nestes compostos são os álcoois utilizados como reagentes de partida na sua síntese. Estes álcoois podem participar de reações de terminação, levando à formação de polímeros de baixa massa molar

(SHOSTAKOVSKY; GLADYSHEVSKAYA, 1954). A ausência de picos fortes na região de 3700 a 3250 cm^{-1} correspondentes à ligação -OH em álcoois indica que, no limite de detecção do FT-IR, o monômero purificado não contém traços de álcoois.

Para confirmar a estrutura química do polímero e o consumo da dupla ligação do monômero, análises de espectroscopia por ressonância magnética nuclear (^1H -RMN) foram realizadas na amostra de polímero purificado, sintetizado a 25 °C utilizando uma razão molar LI:BVE de 1:3000 e uma relação volumétrica BVE:Sol. de 1:10.

O espectro de ^1H -RMN, apresentado na Figura 12, exibe em 0,91 ppm o tripleto correspondente aos hidrogênios do C(1), o qual foi utilizado como padrão interno de integração. Na faixa de 1,13 a 1,98 ppm a área corresponde à presença de seis hidrogênios, dos carbonos C(2), C(3) e C(6). No intervalo de 3,19 a 3,70 ppm a área equivale à existência de três hidrogênios, dois do C(4) e um do C(5). Em concordância com as altas conversões atingidas, a ausência de bandas de hidrogênios na faixa de 4 a 7 ppm confirma o elevado consumo da dupla ligação do monômero. Na proximidade de 7,3 ppm surge a parte não deuturada do clorofórmio utilizado como solvente, e em 0 ppm o tetrametilsilano utilizado como padrão na análise.

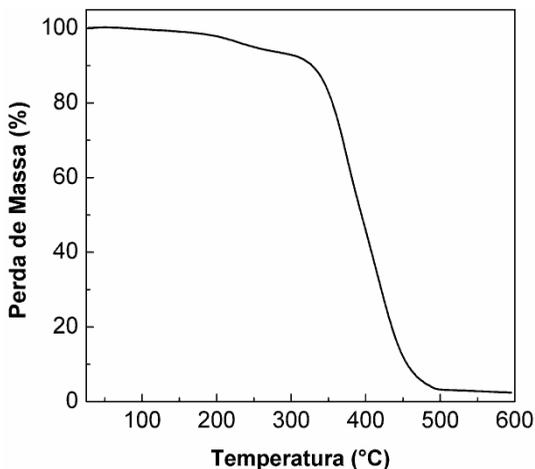
Figura 12 - Espectro de ^1H -RMN do poli(*n*-butil vinil éter) purificado, sintetizado a 25 °C, utilizando razão molar LI:BVE de 1:3000 e relação volumétrica BVE:Sol. de 1:10, reação S-10 (Tabela 3).



Fonte: Autor.

A Figura 13 apresenta o comportamento térmico do polímero sintetizado a 0 °C após 60 min, utilizando uma razão molar LI:BVE de 1:1000 e uma relação volumétrica BVE:Sol. de 1:10, sendo a solução de iniciador lentamente adicionada ao sistema, reação S-1 (Tabela 1). O polímero mostrou-se termicamente estável até aproximadamente 230 °C, temperatura até a qual perdeu aproximadamente 4 % de sua massa. Acima desta temperatura iniciou-se o processo de degradação. A maior perda de massa foi registrada entre 325 e 500 °C, 78 %. Cabe destacar que a 50 °C, temperatura utilizada no processo de secagem, o polímero é termicamente estável.

Figura 13 - Análise térmica (TGA) do polímero sintetizado a 0 °C após 60 min, utilizando razão molar LI:BVE de 1:1000 e relação volumétrica BVE:Sol. de 1:10, reação S-1 (Tabela 1).



Fonte: Autor.

A seguir, foi avaliada a eficiência dos líquidos iônicos imidazólicos BMI.FeCl₄, BMI.Fe_{1,5}Cl_{5,5} e BMI.Zn₄Cl₉, como iniciadores da reação polimerização do *n*-butil vinil éter. As reações foram conduzidas em massa e solução (tolueno), utilizando uma relação volumétrica BVE: Sol. de 1:10.

O LI BMI.FeCl₄ mostrou-se ineficiente como iniciador da polimerização, e nenhum polímero foi obtido. Este mesmo comportamento já tinha sido observado por Rodrigues *et al.* (2015) na polimerização catiônica do estireno.

As polymerizações iniciadas pelo líquido iônico BMI.Fe_{1,5}Cl_{5,5} foram conduzidas a 25 °C por 30 min. Já nas polymerizações mediadas pelo BMI.Zn₄Cl₉ a temperatura e o tempo de reação tiveram que ser aumentados para 60 °C e 120 min respectivamente, pois nas condições padrão nenhum polímero foi formado. O BMI.Zn₄Cl₉ é mais viscoso em relação aos LIs contendo Fe, e o aumento de temperatura melhorou sua solubilidade e a homogeneidade do meio reacional, porém nestas condições continuou sendo parcialmente solúvel.

A Tabela 5, apresenta os valores de conversão (X), massa molar média (Mw) e dispersão de massa molar (Mw/Mn) dos polímeros obtidos na polymerização do BVE com os LIs BMI.Fe₂Cl₇, BMI.Fe_{1,5}Cl_{5,5} e BMI.Zn₄Cl₉.

Tabela 5 - Valores de conversão (X), massa molar média (Mw) e dispersão de massa molar (Mw/Mn) dos polímeros obtidos a 25 °C na polymerização do BVE, em massa e solução, iniciadas pelos líquidos iônicos BMI.Fe₂Cl₇, BMI.Fe_{1,5}Cl_{5,5} e BMI.Zn₄Cl₉.

Exp.	LI:BVE	X (%)	Mw (kDa)	Mw/Mn (-)
BMI.Fe₂Cl₇				
B-1 ^(a)	1:2990 ± 9	98,5 ± 0,9	105,5 ± 17,8	2,9 ± 0,5
S-7 ^(b)	1:998 ± 17	98,0 ± 0,5	61,3 ± 1,3	2,8 ± 0,1
BMI.Fe_{1,5}Cl_{5,5}				
B-3 ^(a)	1:3061 ± 34	95,6 ± 0,3	129,7 ± 5,4	2,7 ± 0,2
S-21 ^(b)	1:991	88,7	83,4	2,3
BMI.Zn₄Cl₉^(c)				
B-4 ^(a)	1:497	44,4	41,4 ± 0,3 ^(d)	3,3 ± 0,1
S-22 ^(b)	1:499 ± 3	18,0 ± 0,5	3,1 ± 0,1	1,2 ± 0,1

^(a)Polimerização em massa; ^(b)Polimerização em solução; ^(c)Reação a 60 °C

^(d)Desvio padrão da análise de GPC

A polymerização em massa com o BMI.Fe_{1,5}Cl_{5,5}, nas condições experimentais da reação B-3, formou polímeros de elevada massa molar, ligeiramente superiores aos obtidos com o BMI.Fe₂Cl₇, reação B-1. Nas polymerizações em solução foi necessário aumentar a quantidade de líquido iônico para razões molares LI:BVE de 1:1000, e as massas molares médias foram também superiores às obtidas com o BMI.Fe₂Cl₇, reação S-7.

O líquido iônico BMI.Zn₄Cl₉ mostrou-se menos reativo que os anteriores, e mesmo utilizando razões molares (LI:BVE) maiores em temperaturas mais elevadas e por tempos de reação mais longos não foi

possível atingir conversões superiores a 45 %. A dispersão de massa molar (M_w/M_n) dos polímeros obtidos em solução foi baixa, porém esse resultado pode estar relacionado à baixa massa molar observada em conversões ainda baixas.

3.4 CONCLUSÕES

O líquido iônico imidazólico $\text{BMI.Fe}_2\text{Cl}_7$ mostrou-se eficiente como iniciador da polimerização catiônica do éter butilvinílico (BVE), sem a necessidade de qualquer iniciador adicional. Várias foram as condições experimentais avaliadas, sendo que em todos os casos o grau de polimerização foi alto, próximo de 100 %. O iniciador iônico foi ativo até em proporções muito baixas, razão molar LI:BVE de 1:10000 nas polimerizações em massa, quando foram obtidos os polímeros com maior massa molar ponderal média, 142 kDa. Na polimerização em solução a razão molar mínima de iniciador, com relação ao monômero, para que a reação aconteça é 1:5000 (LI:BVE).

Os líquidos iônicos imidazólicos $\text{BMI.Fe}_{1,5}\text{Cl}_{5,5}$ e $\text{BMI.Zn}_4\text{Cl}_9$ também apresentaram eficiência como iniciadores da polimerização do éter butilvinílico. O $\text{BMI.Fe}_{1,5}\text{Cl}_{5,5}$ rendeu polímeros com massa molar média ligeiramente superior às obtidas com o $\text{BMI.Fe}_2\text{Cl}_7$ em iguais condições experimentais. Já o $\text{BMI.Zn}_4\text{Cl}_9$ revelou-se menos reativo do que os líquidos iônicos modificados com FeCl_3 .

Apenas o líquido iônico BMI.FeCl_4 não foi capaz de iniciar a polimerização catiônica do éter butilvinílico (BVE), tanto em massa quanto em solução.

CAPÍTULO IV

4 POLIMERIZAÇÃO CATIÔNICA DO ESTIRENO EM MEIO HETEROGÊNEO, MINIEMULSÃO, MEDIADA PELO LÍQUIDO IÔNICO IMIDAZÓLICO $\text{BMI.Fe}_2\text{Cl}_7$.

4.1 INTRODUÇÃO

Polimerizações conduzidas em meio disperso, utilizando água como fase contínua, apresentam inúmeras vantagens, sendo as principais delas a elevada capacidade de remoção do calor reacional, a obtenção de produtos finais de baixa viscosidade e fácil manuseio, e de látex com elevado teor de sólidos. Além disso, o uso da água como fase contínua torna esta técnica ambientalmente favorável.

As polimerizações iônicas são geralmente realizadas em condições anidras, e até mesmo traços de água devem ser evitados uma vez que a maioria dos catalisadores convencionais são facilmente desativados na presença de pequenas quantidades de água. Sawamoto *et al.* (1999, 2000) foram os primeiros a reportar um catalisador tolerante à presença de água, com base em lantanídeos, principalmente itérbio, na polimerização catiônica heterogênea do p-metoxiestireno (p-MOS).

Uma das principais limitações das polimerizações catiônicas em meio aquoso é a obtenção de polímeros de elevada massa molar. Devido à alta reatividade das espécies ativas, que promovem reações irreversíveis de terminação e de transferência de cadeia com a água (VASILENKO *et al.*, 2015), o crescimento das cadeias poliméricas é afetado e apenas polímeros de baixa massa molar são formados.

A polimerização em miniemulsão direta é um caso particular das polimerizações heterogêneas na qual as gotas submicrométricas de monômero, na faixa de 50 a 500 nm, atuam como *locus* da polimerização em meio aquoso (LANDFESTER, 2003); e de forma ideal, cada uma das gotas nucleadas pode ser considerada como um nanoreator de polimerização em massa (ANTONIETTI; LANDFESTER, 2002; LANDFESTER, 2003). Além das vantagens intrínsecas da polimerização em meio disperso, esta técnica permite a síntese de uma ampla variedade de materiais, incluindo alguns que não são passíveis de obtenção por outras técnicas de polimerização, uma vez que não há necessidade de transferência de massa de monômero através da fase contínua.

São escassos os trabalhos da literatura que relatam o mecanismo de polimerização catiônica na técnica de miniemulsão; alguns deles

utilizaram o monômero p-metoxiestireno, e apontaram que a polimerização decorreu na interface resultando em polímeros de baixa massa molar (CAUVIN *et al.*, 2002; TOUCHARD *et al.*, 2004). Cauvin *et al.* (2002) utilizaram o ácido dodecilbenzeno sulfônico na dupla função surfactante e iniciador, obtendo massas molares de cerca de 1000 Da. Com o intuito de aumentar a massa molar dos polímeros obtidos, deslocando o *locus* da polimerização da interface para o interior das gotas de monômero, Touchard *et al.* (2004) empregaram um ácido de Lewis com propriedades surfactantes (LASC, *Lewis Acid Surfactant Combined Catalysts*), o tris(dodecilsulfato)itérbio. Porém, os resultados apontaram que o LASC se localizou na interface, e suas propriedades ácidas podem ter sido desativadas pela presença de espécies polares (H₂O, SLS), atuando apenas como surfactante em conjunto com o lauril sulfato de sódio (SLS). Assim, a polimerização ocorreu devido à hidrólise do aduto clorado pMOS-HCl resultando em polímeros de baixa massa molar, ligeiramente superiores aos 1000 Da.

Mais tarde, Cauvin *et al.* (2005) descreveram a síntese de poli(pMOS), em emulsão e miniemulsão, mediada por um LASC derivado do triflato de itérbio, obtendo massas molares de até 40 kDa. No início da reação apenas oligômeros foram formados por polimerização interfacial, e após um período de inibição, a polimerização passou a acontecer dentro das gotas de monômero, produzindo cadeias poliméricas maiores.

O estireno, *commodity* amplamente utilizado na indústria de polímeros, é um monômero versátil que pode polimerizar por crescimento em cadeia através de diferentes mecanismos de reação, via radicais livres, pares iônicos ou complexos organometálicos.

Vijayaraghavan e MacFarlane (2004, 2007, 2012) relataram a polimerização catiônica de estireno em sistemas homogêneos, realizada em líquidos iônicos, resultando em poliestirenos de baixa massa molar, de até 5 kDa. Já em meio aquoso, Vasilenko *et al.* (2015) conseguiram alcançar massas molares de até 190 kDa na polimerização catiônica de estireno em emulsão, utilizando um LASC dispersível em água.

Recentemente, Rodrigues *et al.* (2015) mostraram a eficiência do líquido iônico imidazólico BMI.Fe₂Cl₇ como iniciador da polimerização catiônica de estireno, realizada em massa ou solução de outros líquidos iônicos (BMI.NTf₂ e BMI.PF₆), obtendo polímeros com massa molar (M_w) de até 516 kDa e 6,4 kDa, respectivamente.

Expandindo o estudo realizado por Rodrigues *et al.* (2015), sobre o uso de líquidos iônicos imidazólicos como iniciadores/catalisadores de reações de polimerização, foi relatada, por Alves *et al.* (2018), a

eficiência do líquido iônico BMI.Fe₂Cl₇ na polimerização catiônica de estireno em meio aquoso, especificamente em sistemas de miniemulsão, obtendo poliestirenos de elevada massa molar (M_v), de até 2150 kDa. Com o intuito de explorar diferentes tipos de materiais que podem ser preparados pelo mecanismo de polimerização catiônica, aplicando a técnica de miniemulsão, e utilizando o líquido iônico BMI.Fe₂Cl₇ como iniciador, o objetivo deste capítulo é avaliar a incorporação de grandes quantidades de hexadecano, de até 50 wt% da fase orgânica, aos látex de poliestireno sintetizados.

4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.2.1 Materiais

As reações de polimerização em miniemulsão foram realizadas usando na fase dispersa, estireno - Sty (monômero, Innova) e hexadecano - HD (coestabilizador, teor mínimo de pureza de 99 %, Vetec Química Fina), e na fase contínua, brometo de hexadeciltrimetilamônio - CTAB (surfactante catiônico, teor mínimo de pureza de 99 %, Sigma-Aldrich), heptacloro-bis-ferrato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio - líquido iônico BMI.Fe₂Cl₇ (iniciador/catalisador), sintetizado conforme Rodrigues *et al.* (2015), e água destilada.

Tetraidrofurano - THF (teor mínimo de pureza de 99,5 %, J. T. Baker) foi utilizado como eluente nas análises de cromatografia de permeação em gel.

Todos os reagentes foram utilizados como recebidos, exceto o estireno que foi previamente destilado e armazenado sob refrigeração.

4.2.2 Reações de polimerização em miniemulsão

As reações de polimerização em miniemulsão foram conduzidas conforme os seguintes procedimentos e formulações. Na fase aquosa, o surfactante CTAB (60 mg) foi dissolvido em água destilada (13 mL); enquanto de forma paralela na fase orgânica, o coestabilizador HD (150 mg) foi misturado com o estireno (3,1245 g, 30 mmol). Ambas as fases, aquosa e orgânica, foram agitadas magneticamente a 150 rpm por 20 min. Logo após, a fase aquosa foi adicionada à fase orgânica e agitada magneticamente a 1500 rpm por mais 30 min. A emulsão grosseira obtida foi sonicada, em banho de gelo, por 1 min a 70 % de amplitude de forma pulsada (10 s on/5 s off), utilizando o dispersor ultrassônico Model 500 Sonic Dismembrator (Fisher Scientific) acoplado a uma

ponteira de ½". O líquido iônico BMI.Fe₂Cl₇ (15 mg, 30 μmol), utilizado como iniciador da polimerização, foi dissolvido em 0,5 mL de água destilada e adicionado à miniemulsão. As reações foram conduzidas a 85 °C sob atmosfera inerte. Com o propósito de não perturbar o meio reacional, não foram coletadas amostras durante a reação, e a evolução da conversão e da massa molar durante a polimerização foram determinadas por reações independentes. Após intervalos de tempo preestabelecidos, um excesso de solução aquosa de KOH 1 wt% foi adicionado ao sistema para interromper a polimerização.

As reações de polimerização em miniemulsão dos sistemas contendo maiores quantidades de hexadecano seguiram as seguintes formulações. Na fase aquosa, 60 mg de CTAB foram dissolvidos em 13 mL de água destilada. E na fase orgânica diferentes composições mássicas do par HD/estireno foram testadas, 50/50 e 40/60, totalizando em todos os casos 3,3 g de fase orgânica. O líquido iônico BMI.Fe₂Cl₇ foi utilizado em relação molar LI:Sty de 1:1000, e dissolvido em 0,5 mL de água destilada.

4.2.3 Caracterização

A conversão do monômero foi determinada por análises gravimétricas descontando a massa de sólidos não poliméricos. Os tamanhos médios, em intensidade, das gotas de monômero (dg) e partículas poliméricas (dp), assim como seus respectivos índices de dispersão (PDI), foram determinados através da técnica de Difração Dinâmica de Luz no equipamento Zetasizer Nano-S (Malvern Instruments). As leituras foram realizadas a 20 °C, a partir de uma alíquota de miniemulsão diluída em uma solução aquosa saturada em estireno contendo uma quantidade de CTAB inferior à concentração micelar crítica (0,92 mM).

A morfologia das partículas poliméricas foi observada por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) usando o microscópio JEM-1011 TEM (100 kV) com magnificação de 800x a 600.000x. As amostras de látex polimérico foram diluídas em água destilada, até teor de sólidos de 0,1 %, e uma gota de látex diluído foi disposta sobre as grades de cobre revestidas com carbono. As grades foram, então, secas a temperatura ambiente e analisadas.

Prévio à realização das análises de cromatografia de permeação em gel, o possível excesso de líquido iônico foi removido dos polímeros obtidos por extração líquido-líquido, utilizando diclorometano e água. O

polímero, juntamente com o excesso de líquido iônico, foi previamente diluído em diclorometano e o líquido iônico extraído para a fase aquosa. Após extração, para garantir a ausência de água residual, a fase orgânica contendo o polímero foi seca com sulfato de magnésio. Por último, o polímero purificado foi recuperado após evaporação do solvente.

A distribuição de massa molar dos polímeros sintetizados foi determinada por cromatografia de permeação em gel utilizando um cromatógrafo líquido de alto desempenho (Modelo LC-20A, Shimadzu), equipado com uma pré-coluna PLgel MiniMIX (5 μm , 50 \times 4 mm²), duas colunas PLgel MiniMIX (5 μm , 250 \times 4,6 mm²) em série, e um detector de índice de refração (RID-20A). As amostras foram solubilizadas em THF, na concentração de 4 gL⁻¹, e filtradas em membrana de Nylon com diâmetro de poro de 0,2 μm . As análises foram conduzidas a 40 °C utilizando THF como eluente (0,3 mLmin⁻¹). As massas molares numérica média (M_n) e ponderal média (M_w) foram calculadas a partir de curva de calibração obtida com padrões de poliestireno com massas molares que variam de $0,58 \times 10^3$ a $9,81 \times 10^6$ gmol⁻¹.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As polimerizações em meio aquoso foram realizadas em miniemulsão utilizando o líquido iônico BMI.Fe₂Cl₇ como iniciador.

A Figura 14 apresenta a cinética de polimerização do sistema em estudo contendo aproximadamente 20 wt% de sólidos e utilizando uma baixa razão molar LI:Sty, 1:1000. Cabe destacar que, com o intuito de minimizar a perturbação do sistema devido à amostragem, cada ponto experimental representa o valor médio de duas reações independentes.

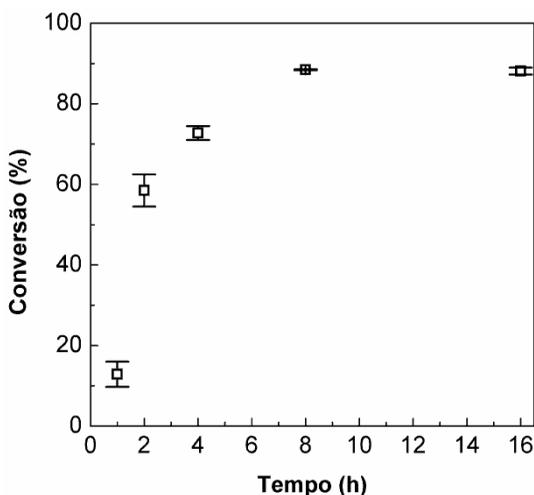
O BMI.Fe₂Cl₇ mostrou novamente ser um iniciador eficaz, em baixas concentrações molares, para a polimerização de estireno em miniemulsão, alcançando conversões de aproximadamente 90 % em 8 h de reação.

As conversões de monômero se mostraram limitadas a 90 %, devido, em parte, à contribuição de alguns fatores, uma pequena perda de monômero por arraste durante a purga do sistema com nitrogênio, somada à ocorrência do efeito vítreo. Quando as polimerizações são conduzidas em temperaturas inferiores à temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero, o avanço da conversão aumenta a temperatura de transição vítrea da mistura monômero/polímero, e dependendo do sistema, pode haver uma conversão crítica na qual a T_g da mistura se iguale à temperatura de reação resultando no estado vítreo. Neste ponto, a propagação das cadeias poliméricas torna-se controlada pela difusão,

diminuindo significativamente a mobilidade das moléculas de monômero e das espécies ativas, provocando uma redução acentuada da taxa de propagação, que resulta em conversões inferiores a 100 %.

Em condições semelhantes de reação, isto é, igual razão molar LI:Sty e temperatura, e aproximadamente mesmo teor de sólidos, Alves *et al.* (2018) obtiveram conversões ligeiramente superiores a 80 % após 8 h de reação, não apresentando resultados em tempos maiores.

Figura 14 - Evolução da conversão na polimerização catiônica de estireno em miniemulsão conduzida a 85 °C utilizando uma razão molar LI:Sty de 1:1000.



Fonte: Autor.

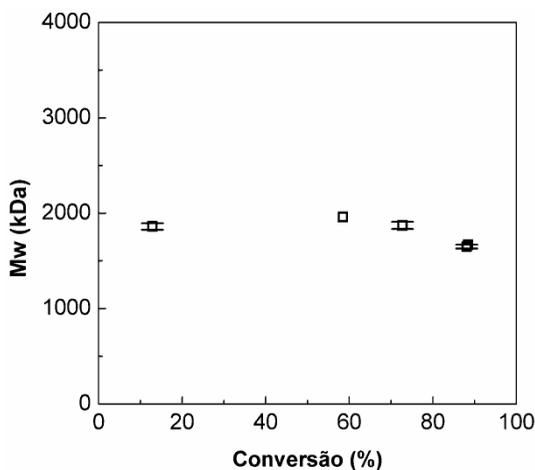
Nas primeiras horas de polimerização a taxa de reação foi acentuada e a conversão de monômero aumentou rapidamente de 13 % para 58 % entre 1 h e 2 h de reação. Porém, foi inferior quando comparada com outros sistemas anteriormente descritos na literatura; como por exemplo a polimerização em massa, sendo que para a mesma razão molar BMI.Fe₂Cl₇:Sty, 1:1000, foi atingido 100 % de conversão em apenas 15 min (ALVES *et al.*, 2018). Esta diferença, tanto na taxa de reação quanto na conversão final, pode estar relacionada ao elevado teor de água presente no sistema em miniemulsão.

A diminuição da taxa de reação observada na polimerização em miniemulsão, facilita o controle de reação, minimizando a natureza incontrolável frequentemente observada nas polimerizações catiônicas convencionais, as quais apresentam elevadas taxas de reação.

Mesmo com uma grande área interfacial, produto do elevado número de gotas/partículas submicrométricas, que aumenta a probabilidade de contato das cadeias em crescimento com a água, nenhum período perceptível de inibição foi observado, como evidencia a cinética de reação, Figura 14.

A evolução da massa molar dos polímeros sintetizados, Figura 15, revela que látex de poliestireno de elevada massa molar, massa molar ponderal média (M_w) de até 2000 kDa, foram obtidos pela polimerização de estireno em miniemulsão iniciada pelo líquido iônico BMI.Fe₂Cl₇. Valores muito similares, massa molar média viscosimétrica (M_v) de até 2150 kDa em conversões ligeiramente superiores a 80 %, foram obtidos por Alves *et al.* (2018) em similares condições experimentais.

Figura 15 - Evolução da massa molar ponderal média (M_w) do poliestireno sintetizado via polimerização catiônica em miniemulsão a 85 °C utilizando uma razão molar LI:Sty de 1:1000.



Fonte: Autor.

Estas massas molares alcançadas em miniemulsão foram muito superiores às obtidas, para o mesmo sistema (Sty/BMI.Fe₂Cl₇), nas polimerizações em massa. Rodrigues *et al.* (2015) obtiveram massas molares (M_w) muito inferiores, 8,7 kDa, na polimerização catiônica de estireno utilizando o BMI.Fe₂Cl₇ na mesma relação molar, 1:1000 (LI:Sty), entretanto para a polimerização em massa a 70 °C. E Alves *et al.* (2018) obtiveram nas mesmas condições reacionais de Rodrigues *et*

al. (2015) massas molares (M_v) inferiores, 5,54 kDa. A diferença entre estes valores pode estar associada ao método de análise; enquanto Rodrigues *et al.* (2015) utilizaram cromatografia de permeação em gel, Alves *et al.* (2018) empregaram viscosimetria, e em uma curva típica de distribuição de massa molar os valores médios de massa molar viscosimétrica são inferiores aos ponderais ($M_v < M_w$).

As elevadas massas molares obtidas em miniemulsão sugerem que a polimerização ocorreu preferencialmente dentro das gotas de monômero, diferentemente do relatado por Cauvin *et al.* (2002) e Touchard *et al.* (2004) que apontaram uma polimerização interfacial nas polimerizações catiônicas em miniemulsão do p-metoxiestireno.

Alguns efeitos já conhecidos na polimerização em miniemulsão via radicais livres podem ter contribuído para a obtenção das elevadas massas molares. A partição favorável do líquido iônico na fase aquosa, tornando a entrada das espécies ativas nas gotas e/ou partículas análoga à nucleação das gotas na polimerização em miniemulsão com iniciador radicalar hidrossolúvel; e o efeito da distribuição das espécies ativas em um número extremamente elevado de gotas e/ou partículas. Nas polimerizações em massa e solução a concentração das espécies ativas é muito maior, resultando em massas molares mais baixas, devido à menor proporção monômero/espécies ativas.

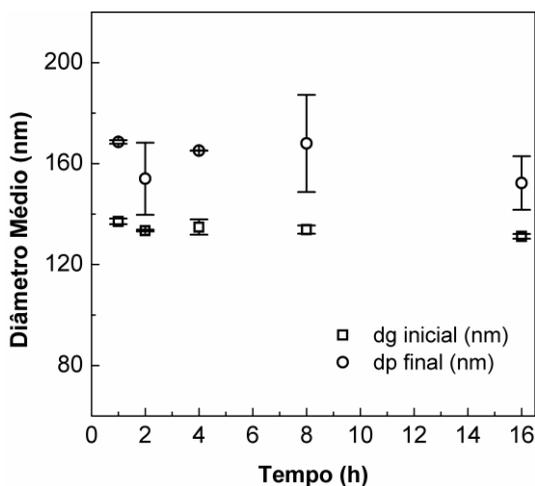
A aparente independência das massas molares em relação à conversão, na Figura 15, indica uma elevada reatividade das espécies ativas associada ao caráter não vivo da polimerização.

Cauvin *et al.* (2005) observaram no início da reação de polimerização em emulsão do pMOS, com gotas de aproximadamente 650 nm, apenas oligômeros formados por polimerização interfacial. E somente após um período de inibição de aproximadamente 100 h, quando o tamanho das gotas diminuiu para 250 nm, foram formados polímeros de massa molar maior. Após este período de inibição, a polimerização prosseguiu lentamente dentro das partículas e nenhuma variação considerável nas massas molares foi observada.

No entanto, Alves *et al.* (2018) observaram um aumento quase linear das massas molares com a conversão, que foram de 1100 kDa até 2150 kDa, quando a conversão avançou de 11 % para 82 %. Esta diferença poderia ser explicada pela solubilidade dos polímeros obtidos; enquanto que os polímeros sintetizados neste trabalho foram completamente solúveis em THF, possibilitando sua análise por cromatografia de permeação em gel, os sintetizados por Alves *et al.* (2018) apresentaram uma fração insolúvel, dependente da conversão, que não foi passível de análise.

A Figura 16 apresenta os tamanhos das gotas iniciais de monômero (dg) e das partículas poliméricas finais (dp) nas polymerizações catiônicas de estireno em miniemulsão conduzidas a $85\text{ }^{\circ}\text{C}$, utilizando uma razão molar LI:Sty de 1:1000. Relembrando que cada ponto experimental representa o valor médio de duas reações independentes

Figura 16 - Diâmetro médio das gotas iniciais de monômero (dg) e das partículas poliméricas finais (dp) nas polymerizações catiônicas de estireno em miniemulsão conduzidas a $85\text{ }^{\circ}\text{C}$, utilizando uma razão molar LI:Sty de 1:1000.



Fonte: Autor.

A pequena variação entre o tamanho das gotas de monômero (dg) e das partículas poliméricas (dp) sugere a predominância do mecanismo de nucleação das gotas frente a outros mecanismos de nucleação indesejados, tais como a nucleação micelar e a nucleação homogênea, e aponta também a estabilidade coloidal do sistema. O tamanho médio das partículas poliméricas foi de aproximadamente 160 nm, com índices de dispersão iguais ou inferiores a 0,11, indicando uma distribuição de tamanho estreita em todas as reações realizadas.

A Tabela 6 apresenta os valores de conversão, tamanho de gota de monômero (dg) e partícula polimérica (dp) e suas respectivas dispersões (PDI) nas polymerizações catiônicas de estireno em miniemulsão conduzidas a $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ utilizando uma razão molar LI:Sty de

1:1000, para as diferentes composições mássicas de fase orgânica (HD/Sty) avaliadas.

Ao aumentar significativamente a quantidade de HD observa-se que não houve quase diferença entre o tamanho das gotas e das partículas, indicando, mais uma vez, a predominância do mecanismo de nucleação das gotas assim como a estabilidade coloidal do sistema. Os diâmetros médios das gotas e partículas foram 157 nm e 155 nm, respectivamente, com dispersões estreitas, PDIs inferiores a 0,12.

Quando utilizada uma amplitude de sonicação inferior, 50 %, reação M-1, o tamanho das gotas, e conseqüentemente das partículas formadas, foram levemente superiores.

As conversões observadas foram ligeiramente superiores a 80 %, e um aumento no tempo de reação, de 8 h para 16 h, não apresentou nenhum efeito apreciável no consumo de monômero, assim como observado no sistema que contém menor quantidade de hexadecano (ver Figura 14).

A massa molar média ponderal dos poliestirenos sintetizados nas condições M-1 e M-4, da Tabela 6, foram 1854 kDa e 1783 kDa, respectivamente; similares às obtidas no sistema em que o hexadecano foi usado apenas como coestabilizador.

Tabela 6 - Valores de conversão (X), diâmetro médio das gotas de monômero (dg) e partículas poliméricas (dp) e seus respectivos índices de dispersão (PDI), nas polimerizações catiônicas de estireno em miniemulsão conduzidas a 85 °C utilizando uma razão molar L:Sty de 1:1000, para as diferentes composições mássicas de fase orgânica HD/Sty (40/60 e 50/50) e tempos reacionais (8 e 16 h) avaliados.

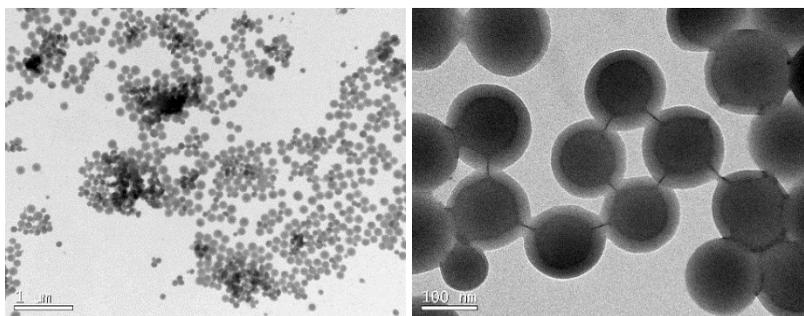
Exp.	HD/Sty (wt%)	Tempo (h)	Dg (nm)^(b)	PDI (-)	Dp (nm)^(b)	PDI (-)	X (%)
M-1 ^(a)	50/50	8	164 ± 2	0,12 ± 0,01	166 ± 1	0,08 ± 0,01	65
M-2	50/50	8	156 ± 1	0,09 ± 0,02	154 ± 1	0,08 ± 0,01	82
M-3	50/50	16	161 ± 1	0,12 ± 0,02	157 ± 1	0,08 ± 0,03	83
M-4	40/60	8	151 ± 1	0,11 ± 0,02	154 ± 1	0,07 ± 0,03	81
M-5	40/60	16	153 ± 1	0,09 ± 0,01	144 ± 1	0,07 ± 0,02	79

^(a)Amplitude de sonicação 50 %; ^(b)Desvio padrão da análise de DLS.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) das partículas poliméricas obtidas na polimerização catiônica em miniemulsão de estireno a 85 °C, usando uma razão molar LI:Sty de 1:1000 e contendo 50 wt% de HD na fase orgânica, Figura 17, evidenciam que praticamente todas as partículas apresentam morfologia esférica com distribuição unimodal.

Nestas imagens não é possível detectar um núcleo claro referente ao HD e uma casca polimérica tipicamente mais escura, morfologia casca-núcleo, como também não é possível afirmar onde o HD encontra-se. Porém, uma vez que os tamanhos de partícula observados nas imagens estão em concordância com os obtidos nas análises de Difração Dinâmica de Luz, diâmetro médio em intensidade de 165,5 nm, entende-se que o HD está localizado dentro das partículas numa morfologia não estruturada, conforme observado por Tiarks, Landfester e Antonietti (2001) para o mesmo par monômero/coestabilizador.

Figura 17 - Imagens de MET das partículas poliméricas obtidas na polimerização catiônica de estireno em miniemulsão a 85 °C, usando uma razão molar 1:1000 (LI:Sty) e 50 wt% de HD na fase orgânica, reação M-1 (Tabela 6).



Fonte: Autor.

4.4 CONCLUSÕES

O líquido iônico imidazólico BMI.Fe₂Cl₇ atuou de forma eficiente como iniciador da polimerização catiônica de estireno em miniemulsão, mostrando que pode ser utilizado em sistemas heterogêneos, na presença de grandes quantidades de água; não sendo inibido pela incorporação de elevados teores de hexadecano, de até 50 wt% da fase orgânica, no sistema.

Látex poliméricos contendo partículas com diâmetros de aproximadamente 168 nm foram obtidos em altas conversões, próximas a 90 %, utilizando baixas razões molares LI:Sty, 1:1000, após 8 h de reação a 85 °C. A diminuição da taxa de reação da polimerização em miniemulsão, quando comparada a polimerização em massa, favoreceu o controle da reação.

O mecanismo de nucleação predominante foi a nucleação das gotas, levando à obtenção de poliestirenos de elevada massa molar, de até 2000 kDa, valores muito superiores aos usualmente obtidos em polimerizações catiônicas em meio aquoso com outras classes de iniciadores, ou ainda com o mesmo iniciador, BMI.Fe₂Cl₇, porém em sistemas homogêneos como é o caso da polimerização em massa.

CAPÍTULO V

5 OBTENÇÃO DE MINIEMULSÕES MONÔMERO EM ÁGUA VIA EMULSIFICAÇÃO COM MEMBRANAS

5.1 INTRODUÇÃO

Dispositivos convencionais de emulsificação, que aplicam altas tensões de cisalhamento para quebrar sucessivamente a fase dispersa em gotas menores dentro da fase contínua, requerem elevada quantidade de energia e apresentam, em sua maioria, limitações para a ampliação de escala. Portanto, dispositivos de emulsificação com baixa demanda de energia são imprescindíveis para o desenvolvimento em nível industrial da tecnologia de polimerização em miniemulsão. Neste contexto, a tecnologia de emulsificação com membranas surge como uma técnica altamente atrativa, dada a sua simplicidade, menor demanda energética, capacidade de obtenção de distribuições de tamanho de gota (DSD) estreitas e adequação para a produção em larga escala (DICKINSON, 1994 *apud* JOSCELYNE; TRÄGÅRDH, 2000).

São poucos os trabalhos na literatura que relatam o processo de emulsificação com membranas para a obtenção de partículas submicrométricas uniformes (MOHAMMADI *et al.*, 1993; JEONG *et al.*, 2003). No entanto, referem-se à emulsificação direta como um termo genérico para a dispersão do material (MOHAMMADI *et al.*, 1993). Mohammadi *et al.* (1993) utilizaram este método para a produção de partículas de látex de poliestireno previamente formado. Jeong *et al.* (2003) empregaram este procedimento para a preparação do látex artificial da borracha Kraton. Contudo, em ambos casos, o processo foi uma combinação de emulsificação por dispersor ultrassônico e filtração por membranas no qual a emulsão previamente sonicada foi permeada através da membrana usando gás N₂.

Omi e colaboradores (OMI *et al.*, 1994, 1997; MA; NAGAI; OMI, 1997) aplicaram a técnica de emulsificação com membranas de vidro poroso (SPG) seguida por um processo de polimerização para a preparação de microesferas poliméricas relativamente uniformes, com diâmetros que variaram desde vários micra até acima de 100 µm, em soluções aquosas. Quando o método de emulsificação direta mostrou-se inadequado para o preparo das microesferas compostas por um monômero relativamente mais hidrofílico, foi usada uma combinação de duas técnicas de emulsificação (emulsificação com SPG para formar uma emulsão estável e monodispersa e outra técnica de dispersão para

formar uma emulsão instável secundária) seguida por uma etapa de inchaço devido à degradação difusional (MA; NAGAI; OMI, 1997; OMI *et al.*, 1997). Steinmacher (2014) utilizou a técnica de emulsificação com membranas SPG seguida de evaporação de solvente, porém a partir do polímero previamente sintetizado, para a obtenção de micropartículas poliméricas de poli(L-ácido láctico) esféricas com tamanhos superiores a um par de micras e monodispersas.

No intuito de encurtar a distância que ainda separa a técnica de polimerização em miniemulsão em escala laboratorial da sua industrialização, este capítulo avalia o uso da técnica de emulsificação com membranas cerâmicas para o preparo de emulsões submicrométricas de monômero em água, apropriadas para posterior polimerização.

Membranas tubulares têm sido utilizadas na obtenção de emulsões óleo em água, tanto nas configurações de emulsificação direta (SCHRÖDER; SCHUBERT, 1999; VLADISAVLJEVIĆ *et al.*, 2004; HANCOCKS; SPYROPOULOS; NORTON, 2013; MATOS *et al.*, 2013) quanto de pré-mistura (VLADISAVLJEVIĆ; SURH; MCCLEMENTS, 2006; SURH; JEONG; VLADISAVLJEVIĆ, 2008); no entanto, acredita-se que não há relatos na literatura sobre o uso de membranas cerâmicas para a obtenção de emulsões submicrométricas de monômero em água para polimerização em miniemulsão.

Dois configurações de emulsificação com membrana foram avaliadas neste trabalho, direta e pré-mistura, levando em consideração a capacidade emulsificante das bombas utilizadas nos sistemas. Esta técnica foi também comparada, em termos de consumo de potência e energia, e de evolução do tamanho das gotas, com outros dois equipamentos já estabelecidos na área da miniemulsificação, o dispersor ultrassônico e o rotor-estator.

5.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.2.1 Materiais

As emulsões de monômero em água foram preparadas usando na fase dispersa metacrilato de metila, MMA (monômero, teor mínimo de pureza de 99,5 %, Vetec Química Fina) e hexadecano - HD (coestabilizador, teor mínimo de pureza de 99 %, Vetec Química Fina) e na fase contínua lauril sulfato de sódio - SLS (surfactante aniônico, teor mínimo de pureza de 90 %, Vetec Química Fina) dissolvido em água destilada. Todos os reagentes foram usados como recebidos.

Para os processos de emulsificação por membranas, em suas diferentes configurações, foi utilizada uma membrana cerâmica tubular monocal hidrofílica, preparada a base de α -alumina, com tamanho médio de poro de 0,2 μm . A membrana (diâmetro externo de 10 mm, diâmetro interno de 8 mm e 250 mm de comprimento) foi instalada em um módulo de aço inoxidável resultando em uma área filtrante de aproximadamente 45 cm^2 . Segundo o fabricante (Ceraver, França), a membrana apresenta uma elevada dispersão de tamanho de poro e alta porosidade, da ordem de 55 %.

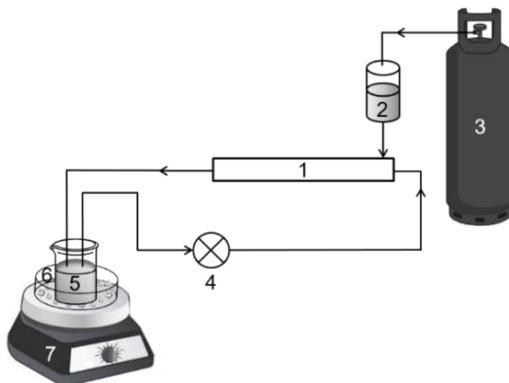
Ao todo, foram testadas quatro bombas de duas classes diferentes. Duas bombas de engrenagem, Heidolph modelo PD5025 e Micropump modelo O/C GJ-N23.PF1SA; e duas bombas de diafragma, SHURflo número de modelo 8090-511-246 e ProMinent gamma/L modelo Gala 1008.

Além da membrana, outros dois dispositivos foram utilizados para a produção das emulsões, um dispersor ultrassônico e um dispersor mecânico do tipo rotor-estator. O dispersor ultrassônico para volumes pequenos e médios, VC 505 Vibra-Cell Ultrasonic Processor (Sonics & Materials) com frequência de 20 kHz e diâmetro de ponteira de 13 mm que processa volumes que variam de 10 até 250 mL. O homogeneizador do tipo rotor-estator, utilizado neste estudo, foi o Ultra-Turrax, modelo T25 digital (IKA), com velocidade de motor que varia de 3.400 a 24.000 rpm. O elemento de dispersão, S 25 N - 25 G (IKA), acoplado ao homogeneizador, possui uma capacidade de processamento de 0,05 a 2 L, com comprimento de eixo de 194 mm, e profundidade de imersão na faixa de 40 a 165 mm. O cabeçote de dispersão é composto pelo estator de 25 mm de diâmetro e o rotor de 17 mm de diâmetro, com uma folga mínima entre rotor e estator de 0,5 mm, que juntamente com a alta velocidade são responsáveis pelas elevadas forças de cisalhamento.

5.2.2 Emulsificação com membrana na configuração direta

Na emulsificação com membranas na configuração direta por *cross-flow* a fase dispersa é permeada através dos poros da membrana usando um gás (N_2), enquanto a fase contínua recircula em um circuito fechado entre o módulo da membrana e o depósito da fase contínua com auxílio de uma bomba. Uma representação esquemática desta configuração é apresentada na Figura 18. O sistema inclui: a membrana tubular de microfiltração e o módulo de aço inoxidável onde é instalada, a bomba, o recipiente de alimentação para a fase contínua, o tanque pressurizado para a fase dispersa e o cilindro de N_2 pressurizado.

Figura 18 - Representação esquemática do sistema de emulsificação direta por membranas contendo: (1) membrana tubular e módulo, (2) tanque pressurizado para a fase dispersa, (3) cilindro de N₂ pressurizado, (4) bomba, (5) recipiente de alimentação para a fase contínua, (6) banho de gelo, e (7) agitador magnético.



Fonte: Autor.

Os testes foram conduzidos de acordo com a seguinte formulação e procedimentos. Na fase aquosa o surfactante SLS (1 wt% em relação ao monômero) foi solubilizado em água (290 g) sob agitação magnética durante 15 min. A fase orgânica foi obtida misturando o MMA (30 g) com o coestabilizador HD (6 wt% em relação ao monômero), também sob agitação magnética durante 15 minutos em banho de gelo.

A fase aquosa, disposta no recipiente da fase contínua, circulou através do módulo da membrana. Para a circulação da fase aquosa foram testadas duas bombas, a bomba de diafragma ProMinent (0,2 e 0,5 Lmin⁻¹) e a bomba de engrenagem Heidolph (0,5 e 1,0 Lmin⁻¹). Enquanto isso, a fase orgânica foi colocada no tanque pressurizado. Em seguida, e com auxílio da pressão de N₂ aplicada (2 e 2,5 bar) a fase orgânica permeou através dos poros da membrana para a fase contínua que se encontrava em circulação na membrana formando assim a emulsão. A fim de minimizar a volatilização do monômero, os testes foram realizados inteiramente em banho de gelo. Ao longo do experimento, amostras da emulsão foram coletadas, no recipiente da fase contínua, para medidas de tamanho de gota.

5.2.3 Emulsificação por bomba

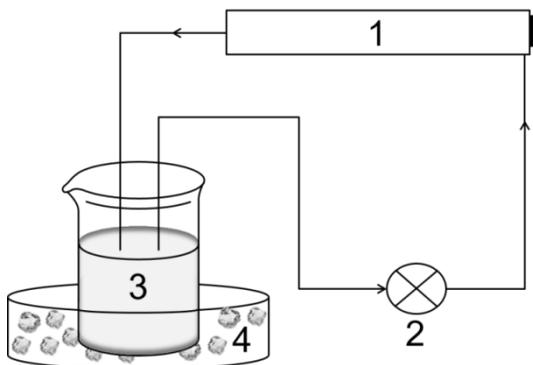
Com o intuito de avaliar o poder emulsificante das bombas utilizadas nos experimentos com membranas foram realizados os denominados testes de emulsificação por bomba com as seguintes formulações e procedimentos. Preparou-se a fase aquosa dissolvendo o surfactante SLS (0,73 wt% de MMA) em água (144 g, 112 g ou 78,2 g para, respectivamente, 10 %, 30 % ou 50 % de fase dispersa) sob agitação magnética. A quantidade de surfactante utilizada em relação ao monômero corresponde a aproximadamente 50 % de cobertura da superfície das gotas, consideradas esféricas e com diâmetro médio de 300 nm. O coestabilizador HD (6 wt% de MMA) foi misturado com o MMA (15 g, 45 g ou 73,5 g para, respectivamente, 10 %, 30 % ou 50 % de fase dispersa) também sob agitação magnética.

Ambas as fases, aquosa e orgânica, foram agitadas magneticamente durante 15 min e em seguida a fase orgânica foi adicionada à fase aquosa. A mistura obtida foi então agitada magneticamente durante mais 20 min. A emulsão grosseira resultante, de estabilidade muito baixa, e que em apenas alguns segundos separa completamente suas fases, foi recirculada pela bomba. A configuração experimental foi reduzida da configuração utilizada na emulsificação com membrana na configuração direta (ver Figura 18), incluindo apenas a bomba (4), o recipiente da fase contínua (5), que foi utilizado como reservatório para a emulsão, e o banho de gelo (6). Durante intervalos regulares de tempo, amostras foram coletadas para medidas de tamanho de gota.

5.2.4 Emulsificação por membrana na configuração pré-mistura com recirculação contínua

Os testes de emulsificação por membrana na configuração de pré-mistura com recirculação contínua foram conduzidos com auxílio de uma bomba utilizada para forçar a passagem de uma emulsão grosseira através de uma membrana porosa como ilustrado na Figura 19. O fluxo de emulsão que permeia a membrana é perpendicular à sua superfície, retornando ao recipiente de alimentação para permanecer em contínua recirculação.

Figura 19 - Representação esquemática do sistema de emulsificação por membranas na configuração pré-mistura com recirculação contínua contendo: (1) membrana tubular e módulo, (2) bomba, (3) recipiente de alimentação da emulsão e (4) banho de gelo.



Fonte: Autor.

Para obter a emulsão grosseira inicial que posteriormente é alimentada no sistema, foi realizado um procedimento análogo ao utilizado nos testes de emulsificação por bomba. Isto é, as fases aquosa e orgânica foram agitadas magneticamente durante 15 min e depois misturadas e agitadas magneticamente durante mais 20 min. A mistura resultante foi então recirculada na bomba Micropump a $1,4 \text{ Lmin}^{-1}$ durante 5 min. A emulsão grosseira obtida foi então colocada no recipiente de alimentação da emulsão, bombeada ($1,0 \text{ Lmin}^{-1}$) e permeada através da membrana.

Os experimentos foram conduzidos de acordo com as formulações descritas na Seção 5.2.3 e em banho de gelo para evitar uma possível perda de monômero.

Ao longo do experimento, amostras de emulsão foram coletadas para medidas de tamanho de gota.

Ao término de cada experimento a membrana foi submetida a um processo de limpeza que consiste em três etapas de recirculação, começando com uma solução de detergente alcalino (pH 10,5), seguida de uma solução de hidróxido de sódio (pH 13) e uma solução de ácido fosfórico (pH 2). Após cada etapa de recirculação, de 30 min, o sistema foi enxaguado com água destilada até pH neutro.

5.2.5 Emulsificação por dispersor ultrassônico

Uma emulsão grosseira foi preparada de forma análoga aos testes de emulsificação com bombas e de emulsificação por membranas na configuração pré-mistura com recirculação contínua (15 min de agitação magnética das fases orgânica e aquosa de forma individual, seguida da mistura de ambas as fases e agitação magnética adicional de 20 min, tudo em banho de gelo). A emulsão grosseira assim obtida foi mantida no banho de gelo e sonicada de forma pulsada (10 s on/5 s off) por 1 min a 70 % de amplitude. A fim de garantir a exposição homogênea à ponteira de sonicação, uma vez que apenas uma pequena região perto dela é afetada pelas ondas ultrassônicas, foi utilizada, conjuntamente, agitação magnética, promovendo a recirculação da emulsão durante todo o processo.

Para todos os testes utilizou-se a mesma formulação (10 % de fase dispersa) e volume (ver formulação na Seção 5.2.3). Amostras foram coletadas a cada 20 s para monitorar a evolução do tamanho das gotas formadas.

5.2.6 Emulsificação por dispersor mecânico

Ambas as fases, orgânica e aquosa, foram preparadas separadamente, para se obter emulsões contendo 10 % de fase dispersa (ver formulação na Seção 5.2.3), e depois combinadas e submetidas, por 10 min, ao alto cisalhamento do Ultra-Turrax, nas velocidades de rotação de 5.000, 10.000 e 13.000 rpm. No decorrer do experimento, foram coletadas amostras para medidas de tamanho de gota.

5.2.7 Caracterização das emulsões

O diâmetro médio, em intensidade, e o índice de dispersão (PDI) das emulsões foram determinados através da técnica de Espectroscopia de Correlação de Fótons ou Difração Dinâmica de Luz (*Dynamic Light Scattering – DLS*) utilizando o equipamento Zetasizer Nano-S (Malvern Instruments). As leituras foram realizadas a 20 °C a partir de uma alíquota das emulsões sem prévia diluição.

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.1 Emulsificação por membrana na configuração direta

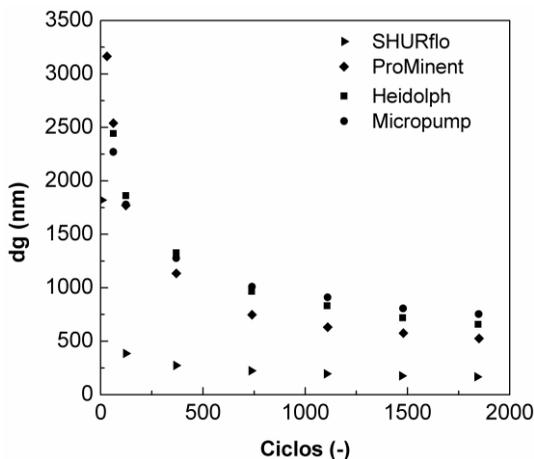
Os tamanhos das gotas nos primeiros minutos de operação do sistema de emulsificação por membrana na configuração de fluxo cruzado foram superiores a um par de micra, e diminuíram com o tempo de processamento (resultados não mostrados). Este comportamento de diminuição de tamanho observado não corresponde ao esperado pois, se as gotas fossem formadas exclusivamente pela membrana, seu tamanho deveria permanecer relativamente constante ao longo do tempo. No entanto, uma vez que a fase orgânica começa a permear a membrana, e a emulsão recircula através da bomba, o tamanho das gotas diminui com o tempo. Visto que a recirculação na bomba poderia estar quebrando as gotas e contribuindo na emulsificação do sistema, foram conduzidos testes unicamente com a bomba, isto é, sem a membrana. Estes testes foram denominados emulsificação por bomba e são apresentados na seguinte seção. Assim, foi possível avaliar a influência das bombas no processo, de modo a poder distinguir o poder emulsificante das bombas da capacidade de emulsificação do conjunto formado pela membrana e pela bomba.

A emulsificação por membrana na configuração de fluxo cruzado não se mostrou apropriada para a obtenção de emulsões com tamanhos de gota submicrométricos nas condições operacionais utilizadas para o sistema estudado.

5.3.2 Emulsificação por bomba

As evoluções dos diâmetros de gota (dg) apresentados na Figura 20 revelam claramente o poder emulsificante das quatro bombas testadas. Três delas atingiram tamanhos de gota na ordem de um micrômetro após aproximadamente 650 ciclos, sendo que a bomba de diafragma SHURflo alcançou esse tamanho em apenas 60 ciclos. Entende-se por número de ciclos a quantidade de passagens de todo o volume de emulsão através da bomba.

Figura 20 - Emulsificação por bomba: Evolução do tamanho das gotas (dg).



Fonte: Autor.

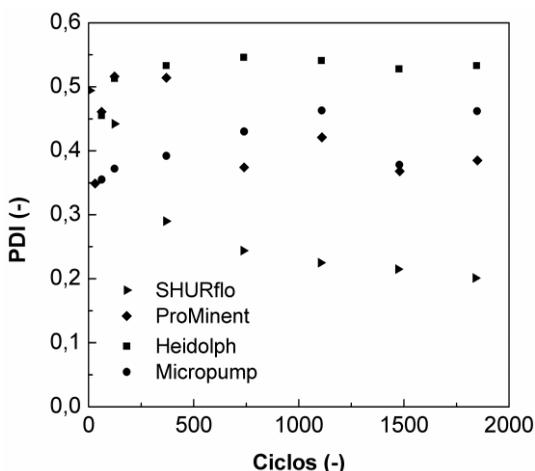
O uso da bomba SHURflo levou a uma diminuição acentuada no tamanho das gotas no início do teste, atingindo valores na ordem dos 400 nm nos primeiros 20 min, correspondente a aproximadamente 120 ciclos. Foi também a bomba que mostrou a maior capacidade de quebra das gotas, atingindo um tamanho final de gota de 167 nm após 5 h de recirculação. Apesar do tamanho estar dentro dos valores típicos utilizados nas reações de polimerização em miniemulsão, os longos tempos de emulsificação necessários para atingir esse tamanho de gota com uma distribuição moderada ($PDI = 0,2$) podem não ser adequados para a maioria das aplicações desejadas.

A outra bomba de diafragma, ProMinent, apresentou um comportamento semelhante ao das bombas de engrenagem, Heidolph e Micropump, nos primeiros 120 ciclos, mas com a capacidade de emulsificação muito menor do que a apresentada pela bomba SHURflo. Após estes primeiros 120 ciclos, a bomba ProMinent continuou a quebrar sucessivamente as gotas, porém um pouco mais intensamente do que as bombas de engrenagem.

Um fato interessante surge da Figura 20, o comportamento semelhante das duas bombas de engrenagem. Tanto a Heidolph quanto a Micropump emulsificaram a mistura de forma similar, mostrando uma diminuição no tamanho das gotas um tanto menos pronunciada do que a bomba ProMinent.

No processo de polimerização em miniemulsão, além do tamanho de gota desejado, uma distribuição estreita destes tamanhos é imperativa, a fim de minimizar a degradação difusional. A Figura 21 apresenta o comportamento do PDI (índice de dispersão). A bomba SHURflo foi a única das quatro bombas estudadas que apresentou uma redução no valor do PDI de aproximadamente 0,5 para 0,2. As outras bombas apresentaram valores de PDI finais entre 0,4 e 0,5, que são valores típicos de distribuições bimodais. Geralmente, uma das modas foi composta por gotas com mais de um micrômetro enquanto a outra era formada por gotas submicrométricas ($< 0,5\mu\text{m}$).

Figura 21 - Emulsificação por bomba: Evolução do índice de dispersão (PDI).



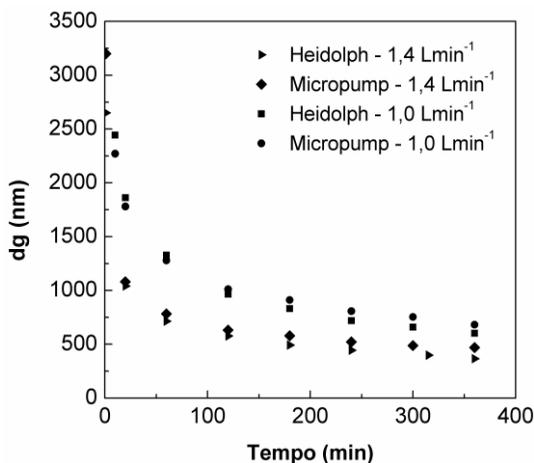
Fonte: Autor.

Na sequência, a influência do fluxo volumétrico, que afeta o tempo de residência e, portanto, pode levar a uma diminuição do tempo de operação, e a fração da fase dispersa no tamanho da gota, foram analisadas. Cabe citar que nas condições experimentais utilizadas e em ambas vazões volumétricas avaliadas, $1,0 \text{ Lmin}^{-1}$ e $1,4 \text{ Lmin}^{-1}$, o regime de escoamento da emulsão é turbulento, número de Reynolds de aproximadamente 2650 e 3700, respectivamente.

A Figura 22 exhibe a evolução do tamanho de gota das emulsões formadas por ambas as bombas de engrenagem nas vazões volumétricas avaliadas. Mais uma vez, os comportamentos das bombas de

engrenagem foram semelhantes nas vazões estudadas, apresentando uma diminuição exponencial do tamanho das gotas para ambas as vazões. Para a maior vazão, atingiram-se tamanhos menores, devido ao maior número de passagens (ciclos) por unidade de tempo. No entanto, um aumento na vazão não foi suficiente para diminuir o tempo de emulsificação e tornar a bomba um dispositivo de emulsificação adequado para a obtenção de miniemulsões com a finalidade de polimerização. As bombas de diafragma foram apresentadas, na Figura 20, em suas condições de fluxo máximo, e por isso não foram avaliadas novamente.

Figura 22 - Emulsificação por bomba: Efeito do fluxo.

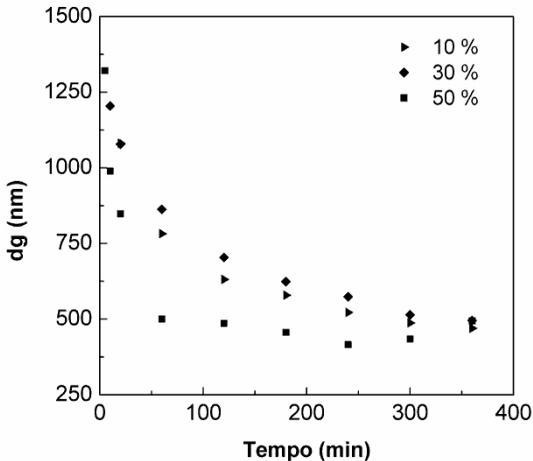


Fonte: Autor.

A bomba de engrenagem Micropump foi utilizada para estudar a influência da fração mássica de fase dispersa, relacionada ao teor de sólidos após a polimerização, no tamanho das gotas, Figura 23. Os experimentos foram conduzidos a $1,4 \text{ Lmin}^{-1}$ e a fração da fase dispersa variou entre 10 e 50 wt%. Para emulsões de MMA com 10 e 30 wt% de fase dispersa, a evolução do tamanho de gota foi substancialmente a mesma. Quando a fração da fase dispersa foi 50 wt%, a diminuição do tamanho das gotas, no início do processo, foi mais pronunciada. No entanto, os tamanhos finais, que começam a estabilizar após 5 h, foram aproximadamente os mesmos, em torno de 500 nm. Em todos os casos, o PDI variou entre 0,3 e 0,5, e as emulsões apresentaram duas

populações com diferentes tamanhos de gotas. Um aumento na fração mássica da fase dispersa de 10 % ou 30 % para 50 %, diminuiu o tempo de operação, no entanto, o índice de dispersão foi muito maior do que o desejado para uma aplicação industrial.

Figura 23 - Emulsificação por bomba: Efeito da fração de fase dispersa.



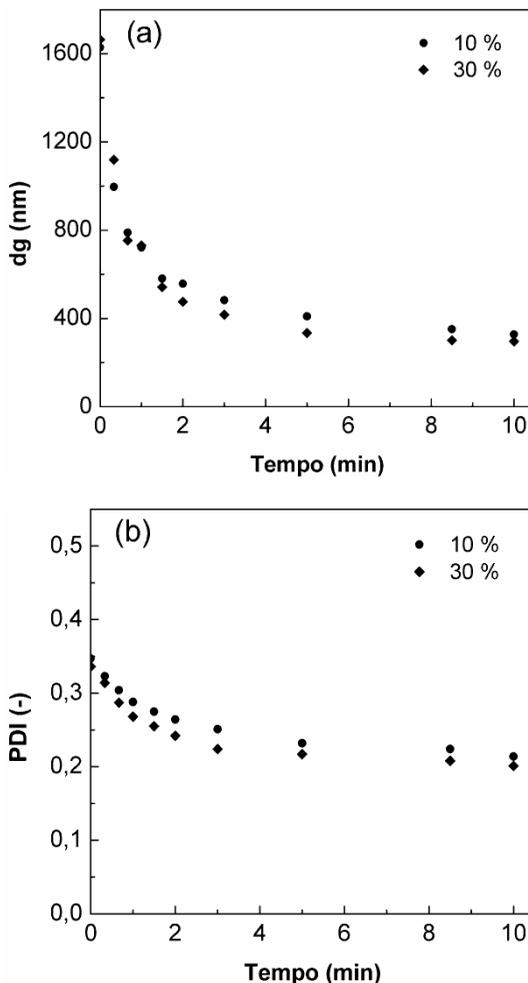
Fonte: Autor.

5.3.3 Emulsificação por membrana na configuração pré-mistura com recirculação contínua

A evolução do diâmetro das gotas na Figura 24(a) mostra que a emulsificação por membrana na configuração pré-mistura com recirculação contínua levou a uma diminuição rápida e intensa no tamanho de gota das emulsões inicialmente grosseiras (tamanho inicial das gotas na ordem de 1.600 a 1.700 nm), alcançando tamanhos de cerca de 300 nm em apenas 10 min. Este comportamento foi observado para ambas as frações de fase dispersa avaliadas, 10 e 30 wt%, sem diferenças acentuadas entre elas. Os tamanhos finais alcançados foram 328 nm e 296 nm para 10 e 30 wt% de fase dispersa, respectivamente. Como mencionado anteriormente, quando se trata de miniemulsões para polimerização, a distribuição de tamanho é também importante. A Figura 24(b) descreve o comportamento do PDI durante o processo, mostrando que as emulsões grosseiras iniciais que apresentaram valores de PDI de aproximadamente 0,35 diminuíram para 0,2, para os dois

conteúdos de fase dispersa avaliados. Assim, as emulsões grosseiras iniciais com distribuições de tamanho de gota largas evoluíram para miniemulsões com distribuições moderadas.

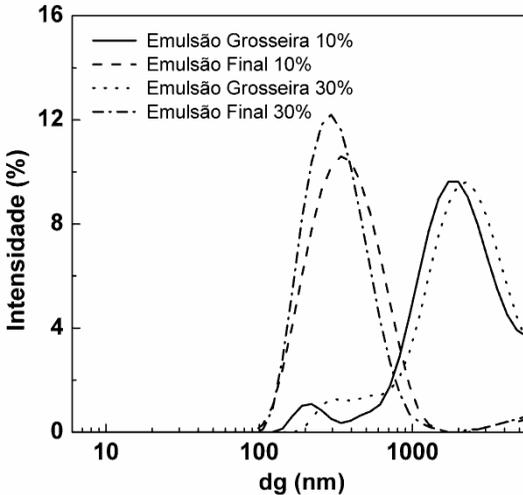
Figura 24 - Emulsificação por membrana na configuração pré-mistura com recirculação contínua: Evolução do (a) tamanho de gota e (b) PDI. Os valores no tempo 0 min, correspondem a emulsão grosseira obtida após recirculação na bomba Micropump por 5 min a $1,4 \text{ Lmin}^{-1}$.



Fonte: Autor.

As distribuições de tamanho de gota da emulsão grosseira e da emulsão final, para as diferentes frações de fase dispersa avaliadas, são apresentadas na Figura 25.

Figura 25 - Emulsificação por membrana na configuração pré-mistura com recirculação contínua: Distribuição de tamanho de gota da emulsão grosseira inicial e da emulsão final resultante, para as diferentes frações de fase dispersa avaliadas (10 e 30 %).



Fonte: Autor.

É importante observar que os resultados da emulsificação com membrana na configuração pré-mistura com recirculação contínua não foram comprometidos pelo poder emulsificante da bomba utilizada, uma vez que, de acordo com a Figura 22, a simples recirculação na bomba a $1,0 \text{ Lmin}^{-1}$ durante 10 min produziu uma emulsão com tamanho de gota de 2.271 nm e PDI de 0,36, sendo este resultado substancialmente maior ao obtido com a técnica de emulsificação por membrana no mesmo tempo.

A estabilidade das emulsões obtidas foi avaliada pela evolução do tamanho de gota. Os tamanhos, imediatamente após o experimento e após dez dias, diferiram em menos de 5 %, indicando que as miniemulsões não sofreram degradação considerável neste intervalo.

A emulsificação por membranas na configuração pré-mistura com recirculação contínua provou ser uma técnica de emulsificação simples, eficaz e relativamente rápida. Pressões de até 5,5 bar e 45 cm^2

de área filtrante foram suficientes para produzir cerca de um litro de emulsão por hora com tamanhos de gotas de aproximadamente 300 nm. Quando comparado à emulsificação por bomba considerando a bomba com o maior poder emulsionante, SHURflo, a membrana demandou 10 min para atingir tamanho de gota de cerca de 300 nm, enquanto que com o mesmo tempo de processamento a bomba resultou na formação de gotas com aproximadamente duas vezes este tamanho e com uma distribuição muito mais larga, inadequada para a polimerização em miniemulsão.

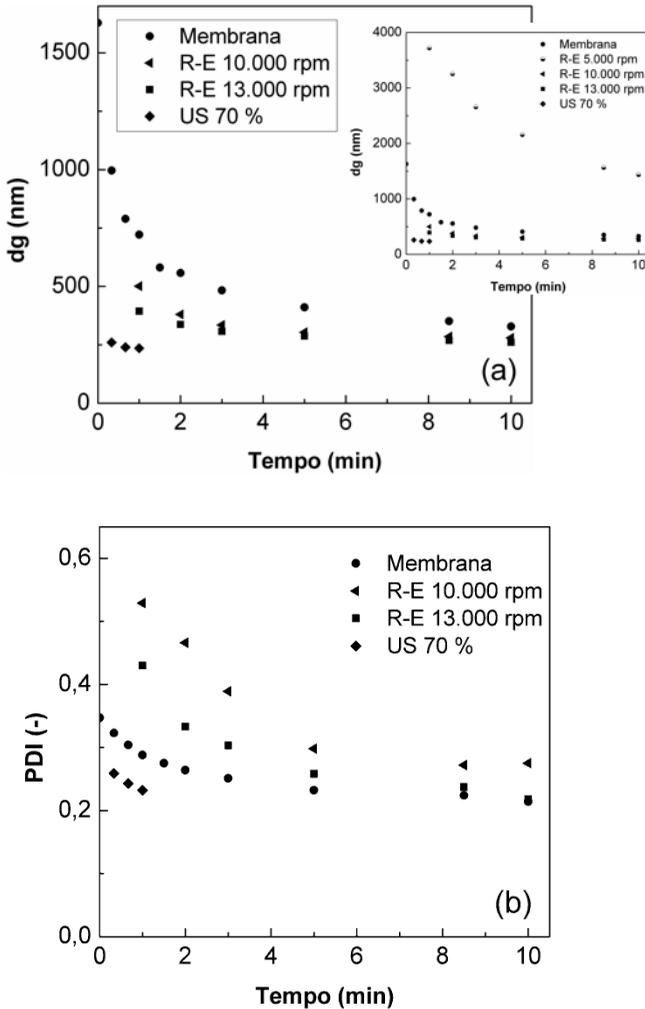
5.3.4 Comparação de diferentes dispositivos para emulsificação

A emulsificação por membrana na configuração pré-mistura com recirculação contínua foi comparada, com base no consumo de potência e energia, evolução de tamanho de gota e PDI, com os dispersores ultrassônico e mecânico do tipo rotor-estator, usando uma formulação padronizada e igual volume para todos os experimentos.

Segundo Fontenot e Schork (1993), o tamanho de gota nas miniemulsões depende da solubilidade e densidade dos monômeros, da densidade da fase aquosa, do tipo e quantidade de surfactante e coestabilizador, sendo inicialmente uma função da quantidade de energia aplicada na dispersão. Assim, usando a mesma formulação para todos os experimentos, os efeitos observados no tamanho de gota são apenas devidos ao tipo de dispositivo usado e à quantidade de energia aplicada.

A evolução do tamanho de gota e PDI das emulsões produzidas pelos três dispositivos avaliados são exibidos na Figura 26(a) e na Figura 26(b), respectivamente.

Figura 26 - Evolução do (a) tamanho de gota e (b) PDI das emulsões obtidas por emulsificação por membrana na configuração pré-mistura com recirculação contínua (Membrana), pelo rotor-estator (R-E) em diferentes condições operacionais (5.000, 10.000 e 13.000 rpm) e pelo dispersor ultrassônico (US) a 70 % de amplitude.



Fonte: Autor.

O dispersor ultrassônico levou à diminuição mais rápida do tamanho de gota e PDI, e aos menores tamanhos de gota finais, mas não às distribuições mais estreitas. As emulsões produzidas pela membrana e pelo rotor-estator em 10.000 e 13.000 rpm resultaram em tamanho de gota e valores de PDI semelhantes após 10 minutos de emulsificação, mas observaram-se diferenças em termos de dinâmica. Enquanto o rotor-estator provocou uma diminuição mais rápida do tamanho de gota, a emulsificação por membrana levou a um estreitamento mais rápido da distribuição de tamanho de gota (DSD), PDI inferior, provavelmente devido à hidrodinâmica menos homogênea do primeiro (OUZINEB *et al.*, 2006). O rotor-estator também foi testado em condições de operação mais branda, 5.000 rpm (inserção da Figura 26a), porém não produziu emulsões submicrométricas. Assim, diferentes dispositivos de emulsificação produziram diferentes resultados, mesmo usando a mesma formulação, e igual tempo de processamento no caso da membrana e do rotor-estator. Esse comportamento pode ser atribuído, em parte, à quantidade de energia fornecida por cada dispositivo testado, como mostrado na Tabela 7, bem como aos fenômenos de ruptura e coalescência das gotas associados a cada processo. O tamanho final de gota e DSD é o resultado do equilíbrio entre dois processos opostos, a ruptura das gotas e a coalescência, que dependem de diversas variáveis. Algumas delas ligadas ao surfactante, como a sua concentração, taxa de adsorção, eficiência de adsorção e a interação com outros compostos; além de outras, como o tempo de residência da emulsão na zona de emulsificação, a energia e a configuração do sistema (JAFARI *et al.*, 2008). Na emulsificação por membranas na configuração pré-mistura com recirculação contínua, o processo pode ser influenciado pela membrana, pelas propriedades da emulsão grosseira e pela pressão nela aplicada (LAMBRICH; SCHUBERT, 2005), enquanto que nos dispersores mecânicos e ultrassônicos depende mais da energia aplicada. Os sistemas de rotor-estator dependem da turbulência, então os tamanhos de gota decorrem do turbilhão formado, o qual, por sua vez, depende da geometria do rotor-estator e da velocidade de rotação, e assim da energia aplicada (ASUA, 2002). O mecanismo para a emulsificação ultrassônica é principalmente o da cavitação (SCHORK *et al.*, 2005), e o tamanho das gotas depende, inicialmente, do tempo de sonicação; depois o tamanho das gotas evolui assintoticamente para um valor que depende da formulação e da energia aplicada (ASUA, 2002).

A quantidade de energia demandada por cada um destes dispositivos de emulsificação é comparada na Tabela 7. A potência (P) no processo de emulsificação por membranas na configuração pré-

mistura com recirculação contínua foi estimada como sendo diretamente proporcional ao produto da queda de pressão ao longo da membrana (ΔP) pela vazão volumétrica (Q), como mostra a Equação 1.

$$P = \Delta P \cdot Q \quad (1)$$

No cálculo final foi levada em consideração, e adicionada à energia demandada pelo sistema de emulsificação por membranas, a energia requerida para produzir a emulsão grosseira inicial (emulsificação com bomba), que é posteriormente emulsificada pela membrana. Esta energia foi calculada com o auxílio da curva característica da bomba.

A potência do rotor-estator foi estimada com base no torque (τ) e frequência (N), e calculada pela Equação 2 (EL-JABY; CUNNINGHAM; McKENNA, 2009).

$$P = 2 \cdot \pi \cdot N \cdot \tau \quad (2)$$

A energia do dispersor ultrassônico foi informada pelo equipamento e lida diretamente na sua tela.

Tabela 7 - Estimativa da quantidade de potência e energia necessária pela membrana na configuração pré-mistura com recirculação contínua, pelo rotor-estator (R-E) em diferentes condições operacionais (rpm), e pelo dispersor ultrassônico (US) na obtenção de emulsões com tamanho de gota variando entre 235 e 328 nm.

Dispositivo	dg (nm)	PDI (-)	N (Hz)	$\tau^{(a)}$ (Ncm)	ΔP (bar)	Q (m³s⁻¹)	P (W)	t (min)	Energia^(b) (Jkg⁻¹)
Membrana	328 ± 6	0,214 ± 0,015			5.5	1.67x10 ⁻⁵	9.2	10	0,345x10 ^{5(c)}
R-E 10.000	280 ± 5	0,275 ± 0,021	167	22			231	10	8,66x10 ⁵
R-E 13.000	261 ± 2	0,218 ± 0,012	217	22			300	10	11,2x10 ⁵
US	235 ± 3	0,232 ± 0,006						1	0,276x10 ⁵

^(a)Estimado (JAFARI *et al.*, 2008); ^(b)A massa de emulsão foi a mesma em todos os dispositivos, totalizando 0,16 kg; ^(c)Incluindo a energia consumida pela bomba para produzir a emulsão grosseira inicial (0,206x10⁵ Jkg⁻¹)

Uma comparação em termos de consumo de potência e energia pode não ser inteiramente justa, uma vez que os tamanhos de gotas obtidos variaram em 100 nm dependendo do dispositivo usado. No entanto, algumas observações importantes podem ser feitas. A emulsificação com membrana e o rotor-estator apresentaram resultados que podem ser comparáveis, embora em ambos os casos os tamanhos obtidos com o rotor-estator sejam menores, a membrana produziu uma emulsão com tamanhos de gota adequados para polimerização em miniemulsão, com distribuição mais estreita e principalmente com um gasto energético pelo menos uma ordem de magnitude inferior ao do rotor-estator. Apesar da demanda energética do dispersor ultrassônico e do processo de emulsificação por membrana serem da mesma ordem de grandeza, a ampliação de escala do dispersor ultrassônico não é direta, enquanto que o processo de emulsificação por membrana requer um baixo esforço construtivo e pode ser realizado tanto em batelada como de forma contínua (LAMBRICH; SCHUBERT, 2005). Assim, com menor consumo de energia do que o rotor-estator e com a possibilidade de aumento de escala, por meio do aumento da área filtrante, a emulsificação por membrana na configuração pré-mistura com recirculação contínua revela-se uma técnica de miniemulsificação promissora na área de polimerização em miniemulsão.

5.4 CONCLUSÕES

A tecnologia de emulsificação por membranas na configuração de pré-mistura com recirculação contínua foi eficiente na obtenção de miniemulsões de metacrilato de metila com tamanhos de gota de aproximadamente 300 nm e distribuições moderadas. Além de ser relativamente rápido, levando apenas 10 minutos, o que equivale a aproximadamente 60 ciclos, o processo apresentou baixa demanda de energia, própria deste tipo de tecnologia. Assim, a emulsificação por membranas na configuração de pré-mistura com recirculação contínua torna-se uma abordagem potencialmente adequada para o processo de emulsificação para polimerização em miniemulsão.

A identificação do poder emulsificante das bombas utilizadas é um fenômeno a ser destacado, uma vez que foi demonstrado que a recirculação da emulsão através da bomba contribui no processo de emulsificação quando tempos de processamento mais longos são utilizados.

CAPÍTULO VI

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

6.1 CONCLUSÃO

O líquido iônico BMI.Fe₂Cl₇, que já tinha mostrado em trabalhos prévios a sua eficiência como iniciador/catalisador das polimerizações catiônicas de estireno em massa, solução e miniemulsão, foi capaz de iniciar também a polimerização de outra classe de monômeros, os éteres alquil vinílicos. Nas diversas condições experimentais avaliadas, para as polimerizações homogêneas, massa e solução, elevadas conversões foram atingidas. O iniciador iônico apresentou atividade até em baixas concentrações, principalmente nas polimerizações em massa, razão molar iniciador:monômero de 1:10.000, quando foram obtidos os polímeros com maior massa molar média ponderal, 142 kDa.

Os líquidos iônicos imidazólicos BMI.Fe_{1,5}Cl_{5,5} e BMI.Zn₄Cl₉ também apresentaram eficácia como iniciadores da polimerização catiônica do *n*-butil vinil éter (BVE). Enquanto que o BMI.Fe_{1,5}Cl_{5,5} rendeu polímeros com massas molares ligeiramente superiores às obtidas com o BMI.Fe₂Cl₇ nas mesmas condições experimentais, o BMI.Zn₄Cl₉ se mostrou menos reativo do que os líquidos iônicos modificados com FeCl₃.

Em sistemas heterogêneos, miniemulsão, o BMI.Fe₂Cl₇ mediou a obtenção de látex de poliestireno contendo partículas com diâmetros de aproximadamente 155 nm com elevados teores de hexadecano, de até 50 wt% da fase orgânica, e conversões ligeiramente superiores a 80 %, utilizando baixas razões molares LI:Sty, de 1:1000, após 8 h de reação a 85 °C. O sistema apresentou boa estabilidade coloidal e, como esperado na polimerização em miniemulsão, o mecanismo de nucleação das gotas foi predominante. Os polímeros sintetizados apresentaram elevada massa molar ponderal média, de até 1900 kDa, próximas às obtidas nos sistemas com menores teores de hexadecano.

A tecnologia de emulsificação por membranas cerâmicas na configuração de pré-mistura com recirculação contínua revelou ter potencial como técnica de miniemulsificação para aplicação em polimerização em miniemulsão. Foi um processo relativamente rápido e com baixo consumo energético, próprio dos processos de emulsificação por membranas. As miniemulsões obtidas apresentaram distribuição de tamanho de gota moderada com diâmetro médio de aproximadamente 300 nm.

6.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os resultados obtidos evidenciaram o potencial dos líquidos iônicos imidazólicos como iniciadores de reações de polimerização, e apontaram outros trabalhos que podem ser desenvolvidos na área.

- Identificar as espécies ativas intermediárias, via análise de Espectrometria de Massas com Ionização por Electrospray (ESI-MS), na polimerização catiônica do *n*-butil vinil éter iniciada pelos líquidos iônicos imidazólicos, e propor o mecanismo cinético de reação;
- Aprofundar o estudo da influência das variáveis operacionais nas polimerizações iniciadas pelos BMI.Fe_{1,5}Cl_{5,5} e BMI.Zn₄Cl₉;
- Avaliar a eficiência do BMI.Fe_{1,5}Cl_{5,5} e do BMI.Zn₄Cl₉ em sistemas heterogêneos de polimerização;
- Testar a eficiência de iniciação dos líquidos iônicos imidazólicos em outra técnica de polimerização em meio heterogêneo, polimerização em emulsão;
- Avaliar a eficiência do BMI.Fe₂Cl₇, BMI.Fe_{1,5}Cl_{5,5}, BMI.Zn₄Cl₉ e outros líquidos iônicos imidazólicos como iniciadores de reações de polimerização de outras classes de monômeros;
- Estudar a influência da concentração de líquido iônico e de outras variáveis do processo na morfologia das partículas contendo elevados teores de hexadecano obtidas por polimerização em miniemulsão.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAHAMSE, A. J.; VAN LIEROP, R.; VAN DER SMAN, R. G. M.; VAN DER PADT, A.; BOOM, R. M. Analysis of droplet formation and interactions during cross-flow membrane emulsification. **Journal of Membrane Science**, v. 204, n. 1–2, p. 125–137, 2002.

ALVES, R. C.; AGNER, T.; RODRIGUES, T. S.; MACHADO, F.; NETO, B. A. D.; ARAÚJO, P. H. H. de; SAYER, C. Cationic miniemulsion polymerization of styrene mediated by imidazolium based ionic liquid. **European Polymer Journal**, v. 104, p. 51–56, 2018.

AMARAL, M. do; AREVALILLO, A.; SANTOS, J. L.; ASUA, J. M. Novel insight into the miniemulsification process: CFD applied to ultrasonication. **Progress in Colloid and Polymer Science**, v. 124, p. 103–106, 2004.

ANTONIETTI, M.; LANDFESTER, K. Polyreactions in miniemulsions. **Progress in Polymer Science**, v. 27, n. 4, p. 689–757, 2002.

AOSHIMA, S.; HIGASHIMURA, T. Living cationic polymerization of vinyl monomers by organoaluminum halides. 3. Living polymerization of isobutyl vinyl ether by ethyldichloroaluminum in the presence of ester additives. **Macromolecules**, v. 22, n. 3, p. 1009–1013, 1989.

AOSHIMA, S.; KANAOKA, S. A renaissance in living cationic polymerization. **Chemical Reviews**, v. 109, n. 11, p. 5245–5287, 2009.

AOSHIMA, S.; KOBAYASHI, E. Living cationic polymerization of vinyl ethers in the presence of added bases: Recent advances. **Macromolecular Symposia**, v. 95, n. 1, p. 91–102, 1995.

AOSHIMA, S.; SHACHI, K.; KOBAYASHI, E. Living cationic polymerization of vinyl monomers by organoaluminium halides. 7. Effect of basicity and steric hindrance of added esters on the living polymerization of isobutyl vinyl ether with $C_2H_5AlCl_2$. **Makromol. Chem.**, v. 192, p. 1749–1757, 1991.

AOSHIMA, S.; YOSHIDA, T.; KANAZAWA, A.; KANAOKA, S. New stage in living cationic polymerization: An array of effective Lewis acid catalysts and fast living polymerization in seconds. **Journal of**

Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, v. 45, n. 10, p. 1801–1813, 2007.

ASUA, J. M. Miniemulsion polymerization. **Progress in Polymer Science**, v. 27, n. 7, p. 1283–1346, 2002.

ASUA, J. M. Challenges for industrialization of miniemulsion polymerization. **Progress in Polymer Science**, v. 39, n. 10, p. 1797–1826, 2014.

ATIEMO-OBENG, V. A.; CALABRESE, R. V. Rotor–stator mixing devices. In: PAUL, E. L.; ATIEMO-OBENG, V. A.; KRESTA, S. M. (Ed.). **Handbook of industrial mixing: Science and practice**. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2004. p. 479–506.

BARRÈRE, M.; GANACHAUD, F.; BENDEJACQ, D.; DOURGES, M. A.; MAITRE, C.; HÉMERY, P. Anionic polymerization of octamethylcyclotetrasiloxane in miniemulsion II. Molar mass analyses and mechanism scheme. **Polymer**, v. 42, n. 17, p. 7239–7246, 2001.

BATAGIANNI, E.; MARATHIANOS, A.; KORAKI, A.; MAROUDAS, A.-P.; PITSIKALIS, M. Metallocene-mediated cationic polymerization of vinyl ethers: Kinetics of polymerization and synthesis and characterization of statistical copolymers. **Journal of Macromolecular Science, Part A**, v. 53, n. 3, p. 140–151, 2016.

BERNARDY, N.; ROMIO, A. P.; BARCELOS, E. I.; DAL PIZZOL, C.; DORA, C. L.; LEMOS-SENNA, E.; ARAUJO, P. H. H.; SAYER, C. Nanoencapsulation of quercetin via miniemulsion polymerization. **Journal of Biomedical Nanotechnology**, v. 6, n. 2, p. 181–186, 2010.

BEROT, S.; GIRAUDET, S.; RIAUBLANC, A.; ANTON, M.; POPINEAU, Y. Key factors in membrane emulsification. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 81, n. 9, p. 1077–1082, 2003.

CARDOSO, P. B.; ARAÚJO, P. H. H.; SAYER, C. Encapsulation of jojoba and andiroba oils by miniemulsion polymerization. Effect on molar mass distribution. **Macromolecular Symposia**, v. 324, p. 114–123, 2013.

CAUVIN, S.; GANACHAUD, F.; MOREAU, M.; HÉMERY, P. High

molar mass polymers by cationic polymerisation in emulsion and miniemulsion. **Chemical Communications**, n. 21, p. 2713–2715, 2005.

CAUVIN, S.; SADOUN, A.; DOS SANTOS, R.; BELLENEY, J.; GANACHAUD, F.; HEMERY, P. Cationic polymerization of p-methoxystyrene in miniemulsion. **Macromolecules**, v. 35, n. 21, p. 7919–7927, 2002.

CHARCOSSET, C.; LIMAYEM, I.; FESSI, H. The membrane emulsification process - A review. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 79, n. 3, p. 209–218, 2004.

CHIAPPE, C.; PIERACCINI, D. Ionic liquids: Solvent properties and organic reactivity. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 18, n. 4, p. 275–297, 2005.

CHIARADIA, V.; VALÉRIO, A.; FEUSER, P. E.; OLIVEIRA, D. de; ARAÚJO, P. H. H.; SAYER, C. Incorporation of superparamagnetic nanoparticles into poly(urea-urethane) nanoparticles by step growth interfacial polymerization in miniemulsion. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 482, p. 596–603, 2015.

CLEMENT, N. D.; CAVELL, K. J.; JONES, C.; ELSEVIER, C. J. Oxidative addition of imidazolium salts to Ni⁰ and Pd⁰: Synthesis and structural characterization of unusually stable metal-hydride complexes. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 43, n. 10, p. 1277–1279, 2004.

CONNOR, E. F.; NYCE, G. W.; MYERS, M.; MÖCK, A.; HEDRICK, J. L. First example of N-Heterocyclic carbenes as catalysts for living polymerization: Organocatalytic ring-opening polymerization of cyclic esters. **Journal of the American Chemical Society Communications**, v. 124, n. 6, p. 914–915, 2002.

CONSORTI, C. S.; DE SOUZA, R. F.; DUPONT, J.; SUAREZ, P. A. Z. Líquidos iônicos contendo o cátion dialquilimidazólio: Estrutura, propriedades físico-químicas e comportamento em solução. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 830–837, 2001.

CONSORTI, C. S.; SUAREZ, P. A. Z.; DE SOUZA, R. F.; BURROW, R. A.; FARRAR, D. H.; LOUGH, A. J.; LOH, W.; DA SILVA, L. H.

M.; DUPONT, J. Identification of 1,3-dialkylimidazolium salt supramolecular aggregates in solution. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 10, p. 4341–4349, 2005.

COUTINHO, F. M. B.; OLIVEIRA, C. M. F. **Reações de polimerização em cadeia: Mecanismo e cinética**. 1. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2006.

CRESPY, D.; LANDFESTER, K. Anionic polymerization of ϵ -Caprolactam in miniemulsion: Synthesis and characterization of polyamide-6 nanoparticles. **Macromolecules**, v. 38, n. 16, p. 6882–6887, 2005.

DE LUCA, G.; DI MAIO, F. P.; DI RENZO, A.; DRIOLI, E. Droplet detachment in cross-flow membrane emulsification: Comparison among torque- and force-based models. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 47, n. 7, p. 1150–1158, 2008.

DE LUCA, G.; DRIOLI, E. Force balance conditions for droplet formation in cross-flow membrane emulsifications. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 294, n. 2, p. 436–448, 2006.

DICKINSON, E. Controlled particle, droplet and bubble formation. In: WEDLOCK, D. J. (Ed.). **Emulsions and droplet size control**. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1994. p. 191–216.

DING, S.; RADOSZ, M.; SHEN, Y. Ionic liquid catalyst for biphasic atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate. **Macromolecules**, v. 38, n. 14, p. 5921–5928, 2005.

DUPONT, J.; SPENCER, J. On the noninnocent nature of 1,3-dialkylimidazolium ionic liquids. **Angewandte Chemie International Edition**, 43, p. 5296–5297, 2004.

DUPONT, J.; SUAREZ, P. A. Z. Physico-chemical processes in imidazolium ionic liquids. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 8, n. 21, p. 2441–2452, 2006.

EL-AASSER, M. S.; SUDOL, E. D. Miniemulsions: Overview of research and applications. **JCT Research**, v. 1, n. 1, p. 21–31, 2004.

EL-JABY, U.; CUNNINGHAM, M.; McKENNA, T. F. L. Comparison of emulsification devices for the production of miniemulsions.

Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 48, n. 22, p. 10147–10151, 2009.

EL KINAWY, O. S.; PETERSEN, S.; HELMDACH, L.; ULRICH, J.

Parameter selection of emulsification processes: Conditions for nano- and macroemulsions. **Chemical Engineering and Technology**, v. 35, n. 9, p. 1604–1608, 2012.

ERDEM, B.; SUDOL, E. D.; DIMONIE, V. L.; EL-AASSER, M. S.

Encapsulation of inorganic particles via miniemulsion polymerization. I. Dispersion of titanium dioxide particles in organic media using OLOA 370 as stabilizer. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 38, n. 24, p. 4419–4430, 2000.

FARZI, G. A.; BOURGEAT-LAMI, E.; McKENNA, T. F. L.

Miniemulsions using static mixers: Part 2. Co-emulsification and composite materials using SMX static mixers. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 89, n. 6, p. 1434–1440, 2011.

FARZI, G.; BOURGEAT-LAMI, E.; McKENNA, T. F. L.

Miniemulsions using static mixers: A feasibility study using simple in-line static mixers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 114, n. 6, p. 3875–3881, 2009.

FONTENOT, K.; SCHORK, F. J. Sensitivities of droplet size and

stability in monomeric emulsions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 32, p. 373–385, 1993.

FRIED, J. R. **Polymer science and technology**. 3. ed. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 2014.

GEHRMANN, S.; BUNJES, H. Influence of membrane material on the production of colloidal emulsions by premix membrane emulsification.

European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, v. 126, p. 140–148, 2018.

GIJSBERTSEN-ABRAHAMSE, A. J.; VAN DER PADT, A.; BOOM, R. M.

Status of cross-flow membrane emulsification and outlook for industrial application. **Journal of Membrane Science**, v. 230, n. 1–2, p.

149–159, 2004.

GOETHALS, E. J.; DU PREZ, F. Carbocationic polymerizations. **Progress in Polymer Science**, v. 32, n. 2, p. 220–246, 2007.

GOIKOETXEA, M.; BERISTAIN, I.; MINARI, R. J.; PAULIS, M.; BARANDIARAN, M. J.; ASUA, J. M. Continuous miniemulsification for the industrialization of miniemulsion polymerization. **Chemical Engineering Journal**, v. 170, n. 1, p. 114–119, 2011.

HAN, H.; ZHANG, S.; WANG, Y.; CHEN, T.; JIN, Q.; CHEN, Y.; LI, Z.; JI, J. Biomimetic drug nanocarriers prepared by miniemulsion polymerization for near-infrared imaging and photothermal therapy. **Polymer**, v. 82, p. 255–261, 2016.

HANCOCKS, R. D.; SPYROPOULOS, F.; NORTON, I. T. Comparisons between membranes for use in cross flow membrane emulsification. **Journal of Food Engineering**, v. 116, n. 2, p. 382–389, 2013.

ISHIZUKA, F.; UTAMA, R. H.; KIM, S.; STENZEL, M. H.; ZETTERLUND, P. B. RAFT inverse miniemulsion periphery polymerization in binary solvent mixtures for synthesis of nanocapsules. **European Polymer Journal**, v. 73, p. 324–334, 2015.

JAFARI, S. M.; ASSADPOOR, E.; HE, Y.; BHANDARI, B. Re-coalescence of emulsion droplets during high-energy emulsification. **Food Hydrocolloids**, v. 22, n. 7, p. 1191–1202, 2008.

JEONG, P.; DIMONIE, V. L.; DANIELS, E. S.; EL-AASSER, M. S. Direct miniemulsification of Kraton rubber/styrene solution. I. Effect of Manton-Gaulin homogenizer, sonifier, and membrane filtration. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 89, n. 2, p. 451–464, 2003.

JOSCELYNE, S. M.; TRÄGÅRDH, G. Membrane emulsification - A literature review. **Journal of Membrane Science**, v. 169, n. 1, p. 107–117, 2000.

KANAZAWA, A.; HIRABARU, Y.; KANAOKA, S.; AOSHIMA, S. Fast living cationic polymerization of vinyl ethers with iron(III) chloride in the presence of a cyclic ether: Most active and environmentally

benign catalyst for the living cationic polymerization of vinyl ethers. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 44, n. 19, p. 5795–5800, 2006.

KANAZAWA, A.; KANAOKA, S.; AOSHIMA, S. Heterogeneously catalyzed living cationic polymerization of isobutyl vinyl ether using iron(III) oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 9, p. 2420–2421, 2007.

KÉKI, S.; NAGY, M.; DEÁK, G.; ZSUGA, M. Kinetics and mechanism of polymerization of *n*-butyl vinyl ether initiated by dichloroalane (AlHCl₂): A new cationic initiating system. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 40, p. 9896–9901, 2001.

KHOLKHOEV, B. C.; BURDUKOVSKII, V. F.; MOGNONOV, D. M. Preparation of aromatic polyamidines and their transformation in polybenzimidazoles. **Express Polymer Letters**, v. 8, n. 9, p. 635–646, 2014.

KUBISA, P. Application of ionic liquids as solvents for polymerization processes. **Progress in Polymer Science**, v. 29, n. 1, p. 3–12, 2004.

KUBISA, P. Ionic liquids as solvents for polymerization processes - Progress and challenges. **Progress in Polymer Science**, v. 34, n. 12, p. 1333–1347, 2009.

LAMBRICH, U.; SCHUBERT, H. Emulsification using microporous systems. **Journal of Membrane Science**, v. 257, n. 1–2, p. 76–84, jul. 2005.

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

LANDFESTER, K. Miniemulsion polymerization and the structure of polymer and hybrid nanoparticles. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 48, n. 25, p. 4488–4507, 2009.

LANDFESTER, K.; RAMÍREZ, L. P. Encapsulated magnetite particles for biomedical application. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 15, p. S1345–S1361, 2003.

LU, J.; YAN, F.; TEXTER, J. Advanced applications of ionic liquids in polymer science. **Progress in Polymer Science**, v. 34, n. 5, p. 431–448, 2009.

LU, S.; FORCADA, J. Preparation and characterization of magnetic polymeric composite particles by miniemulsion polymerization. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v. 44, p. 4187–4203, 2006.

MA, G. H.; NAGAI, M.; OMI, S. Synthesis of uniform microspheres with higher content of 2-hydroxyethyl methacrylate by employing SPG (Shirasu porous glass) emulsification technique followed by swelling process of droplets. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 66, n. 7, p. 1325–1341, 1997.

MATOS, M.; SUÁREZ, M. A.; GUTIÉRREZ, G.; COCA, J.; PAZOS, C. Emulsification with microfiltration ceramic membranes: A different approach to droplet formation mechanism. **Journal of Membrane Science**, v. 444, n. 1, p. 345–358, 2013.

McGUINNESS, D. S.; YATES, B. F.; CAVELL, K. J. Unprecedented C–H bond oxidative addition of the imidazolium cation to Pt⁰: A combined density functional analysis and experimental study. **Chemical Communications**, n. 4, p. 355–356, 2001.

MIYAMOTO, M.; SAWAMOTO, M.; HIGASHIMURA, T. Synthesis of monodisperse living poly(vinyl ethers) and block copolymers by the hydrogen iodide/iodine initiating system. **Macromolecules**, v. 17, n. 11, p. 2228–2230, 1984.

MOHAMMADI, N.; KIM, K. D.; SPERLING, L. H.; KLEIN, A. Direct miniemulsification of anionically synthesized polystyrene to form uniform submicrometer particles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 157, n. 1, p. 124–130, 1993.

MORISHIMA, Y.; NOMURA, S.; KAMACHI, M. Initiation of cationic polymerization of n-butyl vinyl ether by stable cation radicals of substituted phenothiazines. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 32, n. 16, p. 3141–3146, 1994.

MÜLLER, H. W. J. Vinyl ether polymers. In: TRACTON, A. A. (Ed.).

Coatings technology handbook. 3. ed. Boca Raton, FL: Taylor & Francis, 2006. p. 47-1 – 47-3.

MUSYANOVYCH, A.; SCHMITZ-WIENKE, J.; MAILÄNDER, V.; WALTHER, P.; LANDFESTER, K. Preparation of biodegradable polymer nanoparticles by miniemulsion technique and their cell interactions. **Macromolecular Bioscience**, v. 8, n. 2, p. 127–139, 2008.

NAZIR, A.; SCHROËN, K.; BOOM, R. Premix emulsification: A review. **Journal of Membrane Science**, v. 362, n. 1–2, p. 1–11, 2010.

NAZIR, A.; SCHROËN, K.; BOOM, R. The effect of pore geometry on premix membrane emulsification using nickel sieves having uniform pores. **Chemical Engineering Science**, v. 93, p. 173–180, 2013.

NGO, H. L.; LECOMPTE, K.; HARGENS, L.; MCEWEN, A. B. Thermal properties of imidazolium ionic liquids. **Thermochimica Acta**, v. 357–358, p. 97–102, 2000.

NYCE, G.; GLAUSER, T.; CONNOR, E. F.; MÖCK, A.; WAYMOUTH, R. M.; HEDRICK, J. L. In situ generation of carbenes: A general and versatile platform for organocatalytic living polymerization. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 5, p. 3046–3056, 2003.

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

OMI, S.; KATAMI, K.; YAMAMOTO, A.; ISO, M. Synthesis of polymeric microspheres employing SPG emulsification technique. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 51, n. 1, p. 1–11, 1994.

OMI, S.; TAGUCHI, T.; NAGAI, M.; MA, G.-H. Synthesis of 100 μm uniform porous spheres by SPG emulsification with subsequent swelling of the droplets. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 63, n. 7, p. 931–942, 1997.

OUZINEB, K.; LORD, C.; LESAUZE, N.; GRAILLAT, C.; TANGUY, P. A.; McKENNA, T. Homogenisation devices for the production of miniemulsions. **Chemical Engineering Science**, v. 61, n. 9, p. 2994–3000, 2006.

PIACENTINI, E.; DRIOLI, E.; GIORNO, L. Membrane emulsification technology: Twenty-five years of inventions and research through patent survey. **Journal of Membrane Science**, v. 468, p. 410–422, 2014.

PUSKAS, J. E.; KASZAS, G. Carbocationic polymerization. In: KROSCSWITZ, J. I. (Ed.). **Encyclopedia of polymer science and technology**. New York: John Wiley & Sons, 2003. p. 382–418.

RAYNER, M.; TRÄGÅRDH, G.; TRÄGÅRDH, C. The impact of mass transfer and interfacial expansion rate on droplet size in membrane emulsification processes. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 266, n. 1–3, p. 1–17, 2005.

RODRIGUES, T. S. **Estudos sobre carbenos *N*-Heterocíclicos e reações de polimerizações com derivados imidazólios**. 2013. Universidade de Brasília, 2013.

RODRIGUES, T. S.; MACHADO, F.; LALLI, P. M.; EBERLIN, M. N.; NETO, B. A. D. Styrene polymerization efficiently catalyzed by iron-containing imidazolium-based ionic liquids: Reaction mechanism and enhanced ionic liquid effect. **Catalysis Communications**, v. 63, p. 66–73, 2015.

SANDLER, S. R.; KARO, W. Poly(vinyl ethers). In: SANDLER, S. R.; KARO, W. (Ed.). **Polymer syntheses**. 2. ed. Academic Press, 1994. p. 239–260.

SATOH, K.; KAMIGAITO, M.; SAWAMOTO, M. Controlled cationic polymerization of p-Methoxystyrene in aqueous media with Yb(OTf)₃. **Macromolecules**, v. 32, n. 12, p. 3827–3832, 1999.

SATOH, K.; KAMIGAITO, M.; SAWAMOTO, M. Lanthanide triflates-mediated emulsion cationic polymerization of p-alkoxystyrenes in aqueous media. **Macromolecules**, v. 33, n. 13, p. 4660–4666, 2000.

SCHORK, F. J.; LUO, Y.; SMULDERS, W.; RUSSUM, J. P.; BUTTÉ, A.; FONTENOT, K. Miniemulsion polymerization. In: OKUBO, M. (Ed.). **Polymer Particles. Advances in polymer science**. vol 175. Springer, 2005. p. 129–255.

SCHRÖDER, V.; BEHREND, O.; SCHUBERT, H. Effect of dynamic interfacial tension on the emulsification process using microporous ceramic membranes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 202, n. 2, p. 334–340, 1998.

SCHRÖDER, V.; SCHUBERT, H. Production of emulsions using microporous, ceramic membranes. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 152, n. 1–2, p. 103–109, 1999.

SHOSTAKOVSKY, M. F.; GLADYSHEVSKAYA, V. A. Some reactions occurring during the polymerization of butyl vinyl ether. **Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of Chemical Science**, v. 3, n. 2, p. 299–304, 1954.

SITZE, M. S.; SCHREITER, E. R.; PATTERSON, E. V; FREEMAN, R. G.; SCIENCE, D.; NORMAL, E. Ionic liquids based on FeCl₃ and FeCl₂. Raman scattering and ab initio calculations. **Inorganic Chemistry**, v. 40, n. 10, p. 2298–2304, 2001.

SPYROPOULOS, F.; LLOYD, D. M.; HANCOCKS, R. D.; PAWLIK, A. K. Advances in membrane emulsification. Part A: Recent developments in processing aspects and microstructural design approaches. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 94, p. 613–627, 2014.

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. **Encapsulação simultânea de compostos hidrofílicos e hidrofóbicos em micropartículas multicompartimentadas pela PLLA e amido reticulado**. 2014. Universidade Federal de Santa Catarina, 2014.

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.

SUÁREZ, M. A.; GUTIÉRREZ, G.; MATOS, M.; COCA, J.; PAZOS, C. Emulsification using tubular metallic membranes. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 81, p. 24–34, 2014.

SURH, J.; JEONG, Y. G.; VLADISAVLJEVIĆ, G. T. On the preparation of lecithin-stabilized oil-in-water emulsions by multi-stage premix membrane emulsification. **Journal of Food Engineering**, v. 89, n. 2, p. 164–170, 2008.

TIARKS, F.; LANDFESTER, K.; ANTONIETTI, M. Preparation of polymeric nanocapsules by miniemulsion polymerization. **Langmuir**, v. 17, n. 3, p. 908–918, 2001.

TIMGREN, A.; TRÄGÅRDH, G.; TRÄGÅRDH, C. Effects of pore spacing on drop size during cross-flow membrane emulsification - A numerical study. **Journal of Membrane Science**, v. 337, n. 1–2, p. 232–239, 2009.

TOUCHARD, V.; GRAILLAT, C.; BOISSON, C.; D'AGOSTO, F.; SPITZ, R. Use of a Lewis acid surfactant combined catalyst in cationic polymerization in miniemulsion: Apparent and hidden initiators. **Macromolecules**, v. 37, n. 9, p. 3136–3142, 2004.

URBAN, K.; WAGNER, G.; SCHAFFNER, D.; RÖGLIN, D.; ULRICH, J. Rotor-stator and disc systems for emulsification processes. **Chemical Engineering & Technology**, v. 29, n. 1, p. 24–31, 2006.

VAN DER ZWAN, E.; SCHROËN, K.; VAN DIJKE, K.; BOOM, R. Visualization of droplet break-up in pre-mix membrane emulsification using microfluidic devices. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 277, n. 1–3, p. 223–229, 2006.

VASILENKO, I. V.; YEONG, H. Y.; DELGADO, M.; OUARDAD, S.; PERUCH, F.; VOIT, B.; GANACHAUD, F.; KOSTJUK, S. V. A catalyst platform for unique cationic (co)polymerization in aqueous emulsion. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 54, p. 12728–12732, 2015.

VIJAYARAGHAVAN, R.; MacFARLANE, D. R. Living cationic

polymerisation of styrene in an ionic liquid. **Chemical Communications**, n. 6, p. 700–701, 2004.

VIJAYARAGHAVAN, R.; MacFARLANE, D. R. Organoborate acids as initiators for cationic polymerization of styrene in an ionic liquid medium. **Macromolecules**, v. 40, n. 18, p. 6515–6520, 2007.

VIJAYARAGHAVAN, R.; MacFARLANE, D. R. Novel acid initiators for the rapid cationic polymerization of styrene in room temperature ionic liquids. **Science China Chemistry**, v. 55, n. 8, p. 1671–1676, 2012.

VLADISAVLJEVIC, G.; SHIMIZU, M.; NAKASHIMA, T. Preparation of monodisperse multiple emulsions at high production rates by multi-stage premix membrane emulsification. **Journal of Membrane Science**, v. 244, n. 1–2, p. 97–106, 2004.

VLADISAVLJEVIĆ, G. T.; LAMBRICH, U.; NAKAJIMA, M.; SCHUBERT, H. Production of O/W emulsions using SPG membranes, ceramic α -aluminium oxide membranes, microfluidizer and a silicon microchannel plate - A comparative study. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 232, n. 2–3, p. 199–207, 2004.

VLADISAVLJEVIĆ, G. T.; SURH, J.; MCCLEMENTS, J. D. Effect of emulsifier type on droplet disruption in repeated Shirasu Porous Glass membrane homogenization. **Langmuir**, v. 22, n. 10, p. 4526–4533, 2006.

VLADISAVLJEVIĆ, G. T.; TESCH, S.; SCHUBERT, H. Preparation of water-in-oil emulsions using microporous polypropylene hollow fibers: influence of some operating parameters on droplet size distribution. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 41, n. 3, p. 231–238, 2002.

WASSERSCHIED, P.; KEIM, W. Ionic Liquids - New “solutions” for transition metal catalysis. **Angewandte Chemie**, v. 39, n. 21, p. 3772–3789, 2000.

YONEZUMI, M.; TAKANO, N.; KANAOKA, S.; AOSHIMA, S. Living cationic polymerization of vinyl ethers in the presence of a

strong base: Poisonous or helpful? **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 46, n. 20, p. 6746–6753, 2008.

YOSHIDA, T.; KANAZAWA, A.; KANAOKA, S.; AOSHIMA, S. Instant living cationic polymerization using $\text{SnCl}_4/\text{EtAlCl}_2$ with a weak Lewis base: Ultrafast polymerization in seconds. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 43, n. 18, p. 4288–4291, 2005a.

YOSHIDA, T.; TSUJINO, T.; KANAOKA, S.; AOSHIMA, S. Fast living cationic polymerization accelerated by SnCl_4 . I. New base-stabilized living system for various vinyl ethers with $\text{SnCl}_4/\text{EtAlCl}_2$. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 43, n. 2, p. 468–472, 2005b.

ZANATTA, V.; REZZADORI, K.; PENHA, F. M.; ZIN, G.; LEMOS-SENNA, E.; PETRUS, J. C. C.; DI LUCCIO, M. Stability of oil-in-water emulsions produced by membrane emulsification with microporous ceramic membranes. **Journal of Food Engineering**, v. 195, p. 73–84, 2017.