



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA – UnB
INSTITUTO DE QUÍMICA – IQ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA – PPGQ

**SÍNTESE DE LÁTICES POLIMÉRICOS A BASE DE OLEATO DE
METILA MODIFICADO E ESTIRENO VIA POLIMERIZAÇÃO EM MEIOS
DISPERSOS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ALAN THYAGO JENSEN

Orientador: Prof. Fabricio Machado Silva, DSc.

Coorientador: Prof. Pedro Henrique Hermes de Araújo, DSc.

BRASÍLIA – DF
2013

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA – UnB
INSTITUTO DE QUÍMICA – IQ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA – PPGQ

**SÍNTESE DE LÁTICES POLIMÉRICOS A BASE DE OLEATO DE
METILA MODIFICADO E ESTIRENO VIA POLIMERIZAÇÃO EM MEIOS
DISPERSOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da Universidade de Brasília. Área de concentração Físico-Química, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

ALAN THYAGO JENSEN

Orientador: Prof. Fabricio Machado Silva, DSc.

Coorientador: Prof. Pedro Henrique Hermes de Araújo, DSc.

BRASÍLIA – DF
2013



Universidade de Brasília – Instituto de Química

COMUNICADO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação de Mestrado do (a) aluno (a) **ALAN THYAGO JENSEN**, intitulada “*Síntese de Látices Poliméricos a Base de Oleato de Metila Modificado e Estireno via Polimerização em Meios Dispersos*”, apresentada no Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB) em 16 de agosto de 2013.

Prof.º Dr. Fabrício Machado Silva
Presidente (IQ / UnB)

Prof.º Dr. Alexandre Perez Umpierre
Membro Titular (IQ / UnB)

Dr. Rossano Gambetta
Embrapa Agroenergia

Brasília, 16 de agosto de 2013.

DEDICATÓRIA

Para minha querida esposa Mayara Melo, com amor.

*E agora você está tremendo sobre um rochedo
Olhando fixamente para um mar sem coração
Não consegue encarar o desafio da vida
Nada é o que você achou que seria*

*Todos nós nos perdemos na escuridão
Sonhadores aprendem a se guiar pelas estrelas.
Todos nós passamos um tempo na sarjeta
Sonhadores recorrem a olhar para os carros.*

*Vire-se e vire-se e vire-se
Vire-se e supere os seus limites*

RUSH

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço imensamente a minha querida esposa, Mayara Melo, que esteve presente em todos os momentos dessa caminhada. Obrigado pelas discussões sobre o projeto, puxões de orelha e principalmente pela companhia tão agradável e essencial para que esse trabalho pudesse ser concluído. Você mudou a minha vida, Amo você.

Agradeço também a minha pequena Sophia, que está crescendo e hoje faz parte da minha vida. Desde que te conheci você me conquistou, e desde então a vontade de te proporcionar uma vida melhor sempre me deu forças para não desistir.

A meus pais, Paulo e Elanir, e ao meu irmão, Alexandre, que até hoje continuam me apoiando em minhas decisões, pois desde o início eles sabiam que eu havia escolhido um caminho muito difícil de ser trilhado. Espero que compreendam minhas faltas, e saibam desde já que nunca foram por motivo de desapego.

Ao meu orientador, Professor Fabricio Machado Silva, pelos incontáveis momentos de orientação e descontração, além é claro da infinita paciência, tanto em tentar responder meus questionamentos, quanto em suportar as minhas faltas. Não tenho palavras para descrever a qualidade de sua orientação, só tenho a dizer que os caminhos e visões abordadas sempre me guiaram da melhor forma possível. Acho que essa é sua frase mais clássica. “Se meus alunos me escutassem”.

Chefe, Muito Obrigado...

Ao meu co-orientador, Professor Pedro Henrique H. de Araújo, devido a problemas técnicos seu nome não aparece oficialmente no material que será publicado na página da biblioteca. Tive a oportunidade de conviver apenas 20 dias na sua presença, dias esses onde percebi a excelente pessoa que você é. Obrigado por toda a atenção durante esse período, e por toda a orientação que foi realizada através das trocas de e-mail.

A todos os meus companheiros de LDPQ, pelos momentos de descontração mesmo quando a situação era extremamente tensa, e principalmente a Gabriella Ribeiro, obrigado tanto pelas discussões, como pelas sugestões e ajudas ao longo desse caminho.

Ao colegas de LAQUIMET, LMC e UnB Ceilândia (FCE), que sempre ofereceram total apoio, tanto intelectual, quanto operacional. Agradeço ainda ao meu parceiro Anderson Mendonça que mesmo nos momentos de maior correria sempre esteve disposto a oferecer ajuda, nossas discussões sobre os diversos momentos vividos durante o mestrado me ajudaram muito no decorrer da pesquisa.

A Família da minha esposa que sempre esteve presente, proporcionando todo o apoio possível, peço ainda que entendam todas as faltas da Mayara, devido a ela estar na maioria das vezes dando o suporte do qual eu precisava.

Aos Colegas, Luana, André, Cristiane, Priscila e Cláudia, do Laboratório de Controle de Processos – LCP, da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Obrigado por todo o suporte oferecido durante o período de 1 mês que estive presente, e as posteriores análises que precisaram ser realizadas.

Aos meus amigos de graduação, Rapha, Piauí, Valadão, Sabrina, Vinny Vanessa e etc..., nem sempre vocês entendem as minhas faltas, porém vocês mais do que ninguém deveriam entendê-las.

Aos meus amigos de Formosa – GO, André, Bié, Mauricio, Gordão, Felis, Peixe, Indy, Marília, Elfo e Deivid, todos os poucos momentos de descontração com vocês foram de extrema importância, pois todas as pessoas precisam de momentos de lazer

E finalmente a CAPES, pela concessão da bolsa de estudos, e ao CNPq por todo apoio a pesquisa.

RESUMO

Processos de polimerização em emulsão e miniemulsão foram empregados para obtenção de látices de copolímeros de estireno e oleato de metila acrilado (OMA), monômero derivado do ácido oleico. Reações conduzidas em emulsão exibiram conversões elevadas, levando a formação de polímeros muito estáveis com distribuição de tamanho de partícula estreita, cujo tamanho médio de partícula é mantido inalterado durante um período de armazenamento relativamente elevado. Os estudos experimentais evidenciaram o efeito do OMA sobre diferentes propriedades poliméricas, como por exemplo, as massas molares médias determinadas por cromatografia de permeação em gel mostraram valores dentro da faixa de $280 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ a $39 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ com dispersão de massa molar variando de 4 a 2, quando a fração mássica do OMA no meio de reação foi aumentada até 40 %. A temperatura de transição vítrea (T_g) dos copolímeros foi também significativamente alterada como resultado do OMA incorporado ao copolímero, exibindo uma redução em torno de $42 \text{ }^\circ\text{C}$ quando comparada a T_g do poliestireno puro. A velocidade de nucleação da polimerização apresentou uma forte dependência com a concentração de OMA, exigindo que a concentração de iniciador fosse aumentada para garantir conversões elevadas. Reações de polimerização em miniemulsão foram realizadas com a finalidade de avaliar a estabilidade da mistura reacional e a capacidade de polimerização do oleato de metila neste sistema. Embora tenha sido observado que elevadas concentrações de OMA possam ser utilizadas em reações apresentando uma conversão máxima em torno de 70 % e partículas poliméricas de tamanho médio na faixa de 150 nm a 180 nm, o látex formado não apresentou boa estabilidade.

ABSTRACT

Miniemulsion and emulsion polymerization processes have been employed for the synthesis of copolymers based on styrene and acrylated methyl oleate (AMO), a monomer derived from oleic acid. Reactions carried out in emulsion system exhibited high monomers conversions, leading to the formation of very stable polymer lattices, whose average particle size is kept unchanged for relatively high storage times. The experimental studies showed the effect of AMO on different polymer properties, as for instance, the average molar masses determined by gel permeation chromatography presented experimental values within the range from 280 kg·mol⁻¹ to 39 kg·mol⁻¹ with molar-mass dispersity ranging from 4 to 2 when the AMO fraction in the reaction medium was increased to 40 wt.%. The glass transition temperature (T_g) was also significantly affected as a result of the AMO incorporation in the copolymer chains, exhibiting a reduction of around 42 °C when compared to the T_g of pure polystyrene. The nucleation rate presented a strong dependence on the AMO concentration, requiring that the initiator concentration was increased to ensure high conversions. Miniemulsion polymerization reactions performed in order to evaluate the stability of the reaction mixture and the ability to polymerize AMO in this reaction system. Although it has been observed that high concentrations of AOM can be used in reactions presenting a maximum conversion around 70 % and polymer with average particles size in the range from 150 nm to 180 nm, a good stability of the formed latex has not been observed.

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Contextualização e formulação do problema	1
1.2	Objetivos	3
1.2.1	Objetivos específicos	3
1.3	Estrutura da dissertação	3
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1	Modificações do ácido oleico	9
2.1.1	Esterificação	9
2.1.2	Epoxidação	10
2.1.3	Acrilação do oleato de metila epoxidado (OME)	11
2.2	Processo de polimerização em emulsão e miniemulsão	12
2.2.1	Polimerização em emulsão	15
2.2.1.1	Massa molar de polímeros e sua distribuição	22
2.2.1.2	Tamanho de partículas e sua distribuição	23
2.2.2	Processo de polimerização em miniemulsão	25
2.3	Mecanismo cinético da polimerização em emulsão	30
2.4	Técnicas de caracterização	33
2.4.1	Ressonância magnética nuclear (RMN) ^[60-62]	33
2.4.2	Espalhamento de luz dinâmico (DLS) ^[63]	34
2.4.3	Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	35
2.4.4	Cromatografia de permeação em gel (GPC)	36
2.4.5	Condutometria ^[68]	36
3	MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1	Reagentes utilizados	38
3.2	Reações de modificação do ácido oléico	39
3.2.1	Reação de esterificação do ácido oleico	39
3.2.2	Reação de epoxidação do oleato de metila	40
3.2.3	Reação de incorporação do ácido acrílico ao oleato de metila epoxidado	41
3.3	Utilização das técnicas de caracterização	41
3.3.1	Ressonância magnética nuclear (RMN)	41
3.3.2	Espalhamento de luz dinâmico (DLS)	42
3.3.3	Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	42
3.3.4	Cromatografia de permeação em gel (GPC)	42
3.3.5	Condutometria	43
3.3.6	Análise gravimétrica	43

3.4	Reações de polimerização	44
3.4.1	Reações de homopolimerização em emulsão de estireno e oleato de metila acrilado e copolimerização de estireno / oleato de metila acrilado	44
3.4.2	Reações de copolimerização em miniemulsão de oleato de metila acrilado e estireno	47
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	48
4.1	Síntese de oleato de metila acrilado.....	48
4.2	Reações de copolimerização em emulsão	50
4.2.1	Determinação da concentração micelar crítica.....	50
4.2.2	Descrição macroscópica dos látices poliméricos.....	51
4.2.3	Reações de copolimerização de estireno e oleato de metila acrilado ...	53
4.2.4	Distribuição de tamanho de partícula dos látices poliméricos	60
4.2.5	Distribuição de tamanho de cadeia dos látices poliméricos	64
4.2.6	Composição dos látices copoliméricos.....	67
4.3	Reações de copolimerização em miniemulsão.....	70
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	74
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	75
	APÊNDICE	80
A.	Reações de polimerização em emulsão	80
B.	Tamanho de partícula	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais Óleos Vegetais e suas respectivas composições. ^[18]	6
Tabela 2 – Diferentes processos de polimerização e algumas de suas variáveis.	15
Tabela 3 – Condições experimentais das reações de polimerização em emulsão. 6	46
Tabela 4 – Diâmetro de partícula, número de partículas, índice de polidispersão (Pdl) e temperaturas de transição vítrea dos materiais obtidos.	62
Tabela 5 – Massas molares médias e dispersão de massa molar dos látices poliméricos em função da concentração de OMA e KPS.....	66
Tabela 6 – Valores de composição obtidos a partir dos espectros de RMN de ¹ H.	70
Tabela A1 – Conversão das reações de homopolimerização do estireno.	80
Tabela A2 – Conversão das copolimerizações conduzidas com 5 % de OMA e 95 % de estireno.	80
Tabela A3 – Conversão das copolimerizações conduzidas com 10 % de OMA e 90 % de estireno.	81
Tabela A4 – Conversão das copolimerizações conduzidas com 15 % de OMA e 85 % de estireno.	81
Tabela B1 – Valores de tamanho médio de partícula, índice de polidispersão e número total de partículas.	82

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** – Representação genérica de um triacilglicerol.^[6] 1
- Figura 2** – Poliestireno representado de duas formas ^[29]. 13
- Figura 3** – Estireno, monômero utilizado nas reações da Figura 2..... 13
- Figura 4** – Estrutura micelar formada pelas moléculas de surfactante. A parte circulada corresponde a cabeça da molécula de surfactante que é hidrofílica, enquanto a cauda corresponde a parte hidrofóbica, retendo o monômero em seu interior. 16
- Figura 5** – Representação do mecanismo de uma polimerização em emulsão. Figura modificada de <http://fp1.cc.lehigh.edu/inemuls/epi/epi%20research%20areas.htm> em 08/03/2013..... 18
- Figura 6** – Representação esquemática de intervalos de uma polimerização em emulsão clássica. (A) Intervalos observados em relação à taxa de conversão em um processo de polimerização em emulsão. (B) Diferenças apresentadas durante os intervalos em um processo de polimerização em emulsão. Modificado de Chern ^[32]. 19
- Figura 7** – Representação típica de uma distribuição da massa molar média em número (\bar{M}_n), obtida através de cromatografia de permeação em gel (GPC). 23
- Figura 8** – Exemplo de uma distribuição do tamanho de partículas por um histograma. Figura retirada de Goodwin ^[34]. 24
- Figura 9** – Alguns métodos de caracterização da distribuição de tamanho de partícula. Figura modificada da referência ^[34]. 25
- Figura 10** – Mecanismo de degradação difusional (τ_1) (Ostwald Ripening) e mecanismo de coalescência (τ_2). 28
- Figura 11** – Mecanismos e reagentes básicos de uma polimerização em miniemulsão. Figura modificada de <http://fp1.cc.lehigh.edu/inemuls/epi/epi%20research%20areas.htm> em 08/03/2013. 29
- Figura 12** – Funcionamento de uma coluna utilizada durante o processo de exclusão por tamanho. Retirada da referência ^[67]. 36
- Figura 13** – Fluxograma das etapas de modificação (esterificação, epoxidação, acrilção) do ácido oleico (AO), para formação do oleato de metila acrilado (OMA) 39
- Figura 14** – Sistema reacional utilizado nas reações de copolimerização em emulsão do oleato de metila acrilado e estireno. Onde: 1 – Condensador de refluxo, 2 – Balão tritubulado de fundo redondo de 250 mL, 3 – termômetro, 4 – termopar, 5 – Banho de óleo e 6 – Placa de aquecimento e agitação magnética. 44

Figura 15 – Fluxograma do processo de polimerização em emulsão de estireno e oleato de metila acrilado.	45
Figura 16 – Fluxograma do processo de polimerização em miniemulsão de estireno e oleato de metila acrilado.	47
Figura 17 – Espectros de ^1H RMN, dos materiais precursores evidenciando a formação do monômero precursor OMA.	49
Figura 18 – Concentração micelar crítica (CMC) do lauril sulfato de sódio a 85 °C.	50
Figura 19 – Aspecto macroscópico dos látices formado na copolimerização de estireno e oleato de metila acrilado.	52
Figura 20 – Cinética de reação das primeiras copolimerizações de estireno e OMA na proporção de 85:15 em relação a massa inicial.	53
Figura 21 – Perfis de temperatura e conversão da copolimerização de estireno e oleato de metilo acrilado na proporção de 85:15 em relação a massa inicial.	55
Figura 22 – Cinética de reação das homopolimerizações de estireno e copolimerizações do estireno e oleato de metila acrilado (OMA), com concentração de KPS igual a 3,3 g·L ⁻¹ . Onde, RE 25, 27 e 28; homopolimerização do estireno. RE 32 – 34, copolimerização com 5 % de OMA e 95 % de estireno; RE 29 – 31, copolimerização com 10 % de OMA e 90% de estireno; RE 20 – 22, copolimerização com 15 % de OMA e 85 % de estireno; RE 39, copolimerização com 20 % de OMA e 80 % de estireno; RE 40, copolimerização com 30% de OMA e 70% de estireno.	56
Figura 23 – Reações realizadas com 30% de OMA e 70% de estireno, na presença de diferentes concentrações de KPS, onde RE 40, RE 41 e RE 42 possuem, respectivamente, concentrações de KPS = 3,3 g·L ⁻¹ , 6,6 g·L ⁻¹ e 10 g·L ⁻¹	58
Figura 24 – Perfil de conversão das reações contendo 40% OMA e 60% de estireno utilizando a concentração de 13,3 g·L ⁻¹ de KPS.	59
Figura 25 – Material Sólido formado durante a reação com 60 % de estireno 40 % de OMA, com concentração de KPS = 13,3 g·L ⁻¹	60
Figura 26 – Curva de distribuição do tamanho de partícula da homopolimerização do estireno – RE 25, 27 e 28 (A); copolimerização com 5 % de OMA – RE 32 a RE 34 (B); copolimerização de 10 % de OMA – RE 29 a RE 31 (C); copolimerização de 15 % de OMA – RE 20 a RE 22 (D); e copolimerização com 20% de OMA – RE 37 a RE 39 (E). Todas as polimerizações foram conduzidas com concentração de KPS = 3,3 g·L ⁻¹	61
Figura 27 – Evolução do número de partículas (Np) em relação ao tamanho de partículas (Dp) referente a reação RE 36, que foi realizada com 15% de OMA, 85% de estireno e concentração de KPS = 3,3 g·L ⁻¹	63

Figura 28 – Estabilidade dos látices poliméricos: homopolimerização do estireno – RE 25, 27 e 28; copolimerização com 5 % de OMA – RE 32 a RE 34; copolimerização de 10 % de OMA – RE 29 a RE 31; copolimerização de 15 % de OMA – RE 20 a RE 22. 64

Figura 29 – Efeito da concentração de OMA em copolimerizações utilizando a mesma concentração de iniciador, $[KPS] = 3,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Curva de distribuição da massa molar da homopolimerização do estireno – RE 27; copolimerização com 5 % de OMA – RE 33; copolimerização de 10 % de OMA – RE 31; copolimerização de 15 % de OMA – RE 21; e copolimerização com 20 % de OMA – RE 37 e RE 39. 65

Figura 30 – Efeito da concentração de KPS em relação a amostras contendo 30 % de OMA e 70% de estireno e 40% de OMA e 60% de estireno. Amostra RE 41 contém $6,6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de KPS, RE 42 contém $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de KPS e RE 45 contém $13 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de KPS. 66

Figura 31 – Perfis de massa molar média e dispersão de massa molar dos látices formados a partir de diferentes concentrações iniciais de OMA. Onde RE 27 é o látex de PS, RE 33 é OMA 5% e estireno 95%, RE 31 é OMA 10% e estireno 90%, RE 21 é OMA 15% e estireno 85%, RE 39 é OMA 20% e estireno 80%, RE 41 é OMA 30% e estireno 70% com $[KPS] = 6,6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e RE 45 é OMA 5% e estireno 95% com $[KPS] = 13 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 67

Figura 32 – Estrutura genérica do copolímero de oleato de metila acrilado (OMA) e estireno..... 68

Figura 33 – Espectros de RMN de ^1H dos materiais poliméricos. RE 31 é o copolímero de OMA 10% e estireno 90%, RE 39 é o copolímero de OMA 20% e estireno 80%, RE 41 é o copolímero de OMA 30% e estireno 70% com concentração de KPS = $6,6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, RE 42 é o copolímero de OMA 30% e estireno 70% com concentração de KPS = $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e RE 45 é o copolímero de OMA 40% e estireno 60% com concentração de KPS = $13 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 69

Figura 34 – Estrutura molecular do oleato de metila acrilado (OMA) e do oleato de metila bromoacrilado (BAMO). 69

Figura 35 – Estabilidade da dispersão em miniemulsão sem adição de iniciador, das reações RE 10, RE 15, RE 17 e RE 19, referentes a processos contendo 63,75% de OMA, 21,75% e 15% de Crodamol. 71

Figura 36 – Perfis de conversão e tamanho médio de partícula em reações de copolimerização em miniemulsão de estireno e OMA. A reação foi conduzida com 63.75 % de OMA, 21,25 % de estireno, 15% de crodamol e 0.02g de KPS. 72

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1 – Estrutura Molecular do ácido oleico (A), do ácido linoleico (B) e do ácido linolênico (C).....	7
Esquema 2 – Mecanismo de estabilização dos radicais alílicos formados após reação radicalar. (Figura modificada de Carey ^[7]).....	7
Esquema 3 – Reação de esterificação de um ácido carboxílico.....	9
Esquema 4 – Reação de formação de um perácido orgânico. Adaptado de Rubio et al. ^[24]	10
Esquema 5 – Reação de epoxidação do oleato de metila (OM), levando a formação do oleato de metila epoxidado (OME).	10
Esquema 6 – Reação de incorporação do grupo acrilato ao oleato de metila epoxidado (OME), levando a formação do oleato de metila acrilado (OMA).....	12
Esquema 7 – Terminação por desproporcionamento.	21
Esquema 8 – Terminação por combinação.	21
Esquema 9 – Diferenças entre uma reação de polimerização em emulsão clássica e reações de polimerização em miniemulsão. Esquema retirado e adaptado do sítio: http://www.prespec-consulting.com/theme/theme.php?id_theme=9 , em 20/04/2012.	26
Esquema 10 – Formação de uma miniemulsão pela utilização do ultrassom. Esquema adaptado de Antonietti e Landfester ^[35]	27

LISTA DE SÍMBOLOS, NOMENCLATURAS E ABREVIações

<i>AA</i>	Ácido acrílico
<i>AO</i>	Ácido oléico
<i>ATC</i>	Agente de transferência de cadeia
D_M	Dispersão de massa molar
D_p	Tamanho médio de partícula
<i>DLS</i>	Espalhamento de luz dinâmico
<i>DSC</i>	Calorimetria diferencial de varredura
<i>GPC</i>	Cromatografia de permeação em gel
<i>I</i>	Massa de iniciador
k_D	Constante cinética de decomposição do iniciador (s^{-1})
$k_{Pi,j}$	Constante cinética de propagação do radical <i>i</i> com o monômero <i>j</i> ($m^3 mol^{-1} s^{-1}$)
$k_{TCi,j}$	Constante cinética de terminação por combinação do radical <i>i</i> com o monômero <i>j</i> ($m^3 mol^{-1} s^{-1}$)
$k_{TDi,j}$	Constante cinética de terminação por desproporcionamento do radical <i>i</i> com o monômero <i>j</i> ($m^3 mol^{-1} s^{-1}$)
$k_{trMi,j}$	Constante cinética de transferência do radical <i>i</i> para o monômero <i>j</i> ($m^3 mol^{-1} s^{-1}$)
<i>KPS</i>	Persulfato de potássio
M_i	Concentração molar do monômero <i>i</i>
\bar{M}_n	Massa molar média em número
<i>MET</i>	Microscopia eletrônica de transmissão
<i>MEV</i>	Microscopia eletrônica de varredura
\bar{M}_w	Massa molar média em massa
<i>DMM</i>	Distribuição de massa molar
\bar{n}	Número médio de radicais por partícula de polímero (radicais / partícula)
<i>N</i>	Número de Partículas de Látex por Unidade de Volume.
N_A	Constante de Avogadro ($6,02 \times 10^{23} moles^{-1}$)
N_p	Número de partículas
N_T	Número total de partículas presentes no meio reacional (sem dimensão)
<i>OM</i>	Oleato de metila
<i>OMA</i>	Oleato de metila acrilado
<i>OME</i>	Oleato de metila epoxidado
P_1^{\bullet}	Primeiro radical polimérico da espécie 1 (moles)
P_i^{\bullet}	Cadeia polimérica viva do tipo 1 contendo <i>i</i> meros da espécie 1 (moles)
<i>Pdl</i>	Índice de polidispersão
<i>PS</i>	Poliestireno
<i>DTP</i>	Distribuição de tamanho de partículas
Q_1^{\bullet}	Primeiro radical polimérico da espécie 2 (moles)

Q_i	Cadeia polimérica viva do tipo 1 contendo i meros da espécie 2 (moles)
R	Radical primário do iniciador (moles)
R_i	Taxa de polimerização da espécie i (moles s^{-1})
R_p	Taxa de Polimerização Instantânea.
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
SDS	Dodecil sulfato de sódio
t	Tempo (s)
T_g	Temperatura de transição vítrea ($^{\circ}C$)
TGA	Termogravimetria
T	Temperatura (K)

Símbolos Gregos

Ω	Probabilidade dos radicais na partícula de polímero apresentarem um mero do tipo i na extremidade da cadeia polimérica
ρ	Densidade do polímero
Γ	Cadeia polimérica morta
μ	micro
π	pi
χ	Conversão total
ϕ	Polímero

1 INTRODUÇÃO

1.1 Contextualização e formulação do problema

O desenvolvimento de novos materiais poliméricos a partir de óleos vegetais tem se tornado uma tendência devido a sua alta disponibilidade, ao baixo custo, ao alto potencial de modificação da estrutura dos ácidos graxos insaturados presentes em sua composição e, principalmente, por estes óleos serem materiais provenientes de fontes renováveis.^[1-4] Dentre os materiais poliméricos de elevado interesse que podem ser obtidos a partir dos óleos vegetais destacam-se os poliéteres, os poliésteres, as poliuretanas, as poliamidas, as resinas epóxi, as resinas alquídicas, etc.

Os óleos vegetais apresentam seus principais constituintes em diferentes composições. Dentre os mais importantes estão compostos insaturados como o ácido oleico (uma insaturação), o ácido linoleico (duas insaturações) e o ácido linolênico (três insaturações),^[5] que são provenientes dos triacilglicerídeos (ver Figura 1) presentes nos óleos vegetais.

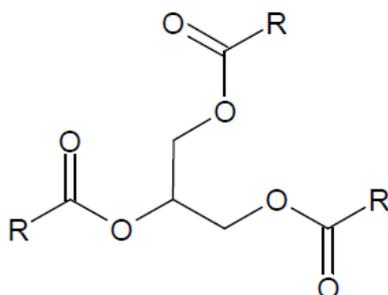


Figura 1 - Representação genérica de um triacilglicerol.^[6]

Por apresentarem as duplas ligações (π) em sua cadeia, essas substâncias podem ser quimicamente modificadas mais facilmente, devido à reatividade inerente às duplas ligações.^[7] Após modificação (funcionalização) tais substâncias podem reagir por meio de diferentes mecanismos de polimerização (policondensação ou poliadição), apresentando um enorme potencial na obtenção de novos materiais poliméricos.

Além disso, alguns constituintes dos óleos vegetais apresentam excelentes propriedades que são essenciais e favorecem não só o processo de polimerização como também as propriedades finais do polímero obtido, tornando esses materiais

ainda mais interessantes para a indústria. Dentre essas propriedades pode-se citar, principalmente, a flexibilidade na formulação de diferentes materiais empregados para a síntese de tintas, adesivos, resinas, nanocompósitos, termoplásticos e termorrígidos, que podem ser usados nas mais variadas áreas industriais, desde a militar até a médica.^[5, 8]

O processo de polimerização em emulsão é bastante recomendado na obtenção de materiais poliméricos a partir de óleos vegetais e seus derivados. Esses processos apresentam a vantagem de não empregam solventes orgânicos em suas formulações e o uso de materiais renováveis, o que diminui a utilização das matérias primas provenientes de combustíveis fósseis, favorecendo assim o meio ambiente.^[5, 8]

Dentre os benefícios apresentados pelo processo de polimerização em emulsão, destacam-se o melhor controle do tamanho de partículas e de cadeia polimérica, troca térmica (remoção de calor apropriada), além de apresentarem elevadas taxas de reação^[9] favorecendo a produtividade de reações que contenham em sua formulação compostos de baixa reatividade, como por exemplo, os óleos vegetais, os óleos vegetais modificados e seus derivados.

Processos de polimerização em meios dispersos, como as polimerizações em emulsão e miniemulsão, oferecerem a possibilidade de obtenção de diferentes propriedades finais dos polímeros gerados, como por exemplo, alta massa molar e estreitas distribuições de tamanhos de partículas. Ambos processos fornecem excelente controle do tamanho das partículas, bem como um melhor controle do fluxo de calor do processo. Em particular o processo em miniemulsão oferece um melhor controle do tamanho de partícula quando comparado ao processo em emulsão, devido as partículas serem nucleadas e polimerizadas diretamente nas gotas de monômero, enquanto na emulsão esse processo ocorre nas micelas. Dentre as possíveis vantagens do processo destaca-se também o uso mais apropriado do surfactante do que em reações de polimerização em emulsão ou microemulsão.^[10, 11]

1.2 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo principal o desenvolvimento de uma nova classe de materiais poliméricos provenientes da copolimerização em emulsão e miniemulsão de oleato de metila acrilado e estireno.

Dessa forma, o ácido oleico (AO), precursor das reações de modificação, foi escolhido para esse estudo inicial por ser um dos principais constituintes de alguns óleos vegetais e por possuir um valor de mercado bem abaixo dos outros ácidos insaturados (ácido linoleico e linolênico). Além disso, o AO pode servir como molécula modelo essencial para estudos posteriores com os derivados de óleos vegetais.

1.2.1 Objetivos específicos

1. Síntese e caracterização de copolímeros de estireno / oleato de metila acrilado em processos de polimerização em emulsão.
2. Síntese e estudo da estabilidade de látices poliméricos provenientes de estireno / oleato de metila acrilado em processos de polimerização em miniemulsão.

1.3 Estrutura da dissertação

A presente dissertação encontra-se organizada em cinco capítulos e um Apêndice, sendo que o Capítulo 1, introdutório, é referente a contextualização do tema e aos devidos objetivos do material.

Já o Capítulo 2 é destinado a revisão bibliográfica sobre os procedimentos de modificação do ácido oleico e aos processos de polimerização e emulsão e miniemulsão, além das principais variáveis que influenciam nesses processos.

O Capítulo 3 foi reservado para a descrição dos reagentes utilizados e dos procedimentos experimentais das reações de modificação do ácido oleico e das reações de polimerização em emulsão e miniemulsão. Além disso, são descritas as

técnicas experimentais que foram necessárias para caracterização dos materiais obtidos.

Os resultados e discussões sobre as características tanto dos materiais obtidos quanto dos mecanismos cinéticos são apresentados no Capítulo 4 juntamente com os modelos e simulações obtidos a partir dos dados experimentais.

No último capítulo (Capítulo 5) são apresentadas as considerações finais sobre os resultados obtidos além de algumas sugestões para trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A cada dia tem se tornado maior a procura por novas matérias primas que possam substituir o petróleo na obtenção de materiais poliméricos, pois este, além de ser uma fonte não renovável, gera compostos mais difíceis de serem degradados e com um valor agregado superior de reciclagem, tornando-se um problema ambiental de grave proporção. Assim, a busca se concentra em matérias primas de fontes renováveis nos quais os óleos vegetais se apresentam como um dos personagens principais nas pesquisas para obtenção desses novos materiais poliméricos.^[1-4, 12-15]

Os óleos e gorduras vegetais são materiais obtidos de plantas oleaginosas e algas, sendo extraídos principalmente das sementes, pois estas possuem uma maior quantidade desse material. A diferença básica entre um óleo e uma gordura está relacionada ao seu estado físico, ou seja, muda principalmente com a temperatura em que o material se encontra. Assim para ser considerada como óleo a substância deve possuir um ponto de fusão abaixo de 20 °C, se comportando como um líquido a temperatura ambiente, abaixo disso será um sólido e será classificada então como gordura.^[16]

A principal utilização dos óleos vegetais é no setor alimentício, porém com as previsões de escassez do petróleo os governos tem incentivado a pesquisa com fontes renováveis, sendo que os óleos vegetais estão entre os mais visados devido ao seu enorme potencial energético, assim esses materiais tem sido muito estudados para obtenção de biocombustíveis que possam vir a substituir os combustíveis fósseis.^[16] Embora os óleos vegetais frequentemente sejam utilizados para obtenção de biocombustíveis, outros importantes setores tecnológicos também podem ser beneficiados com sua aplicação, destacando-se o setor de polímeros, onde novos materiais poliméricos com as mais diversas propriedades macromoleculares podem ser obtidos.

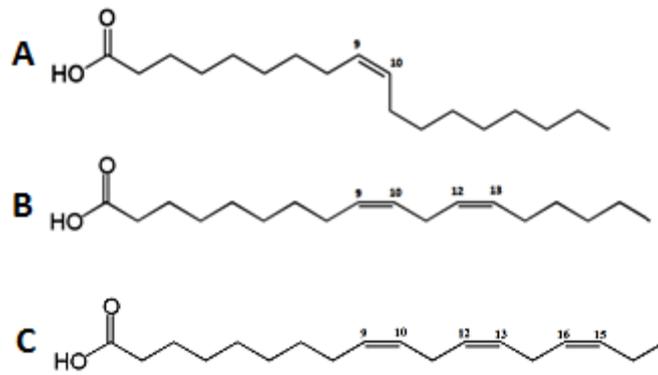
Os óleos vegetais são compostos basicamente de triacilglicerídeos saturados e insaturados (ver Tabela 1), sendo que estes ácidos insaturados são os grandes responsáveis pelas propriedades de interesse em polimerizações, inerentes aos óleos vegetais.^[17] Dessa forma, além de serem fontes renováveis de matéria prima, estes apresentam os ácidos graxos insaturados que podem passar por processos

de modificação de sua estrutura, fundamental à obtenção de produtos finais com diferentes propriedades que eventualmente podem ser superiores as características dos atuais materiais existentes no mercado provenientes do petróleo.^[5, 8, 16]

Tabela 1 - Principais Óleos Vegetais e suas respectivas composições.^[18]

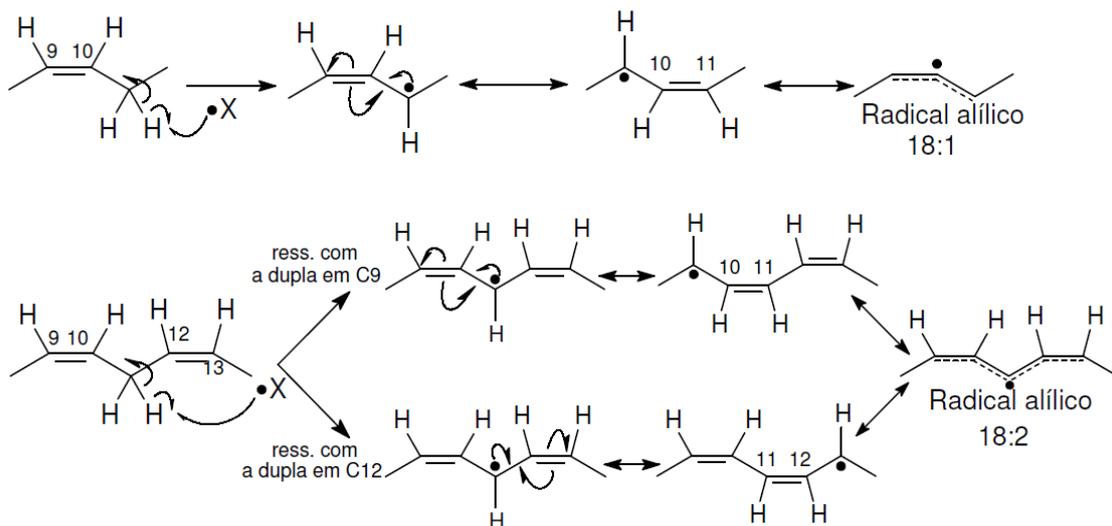
Componentes	Soja (%)	Milho (%)	Canola (%)	Girassol (%)	Dendê (%)
C < 14	< 0,1	< 0,3	---	< 0,4	---
Mirístico	< 0,5	< 0,1	< 2,0	< 0,5	< 1,0
Palmítico	7,0 – 14,0	9,0 – 14,0	2,5 – 6,5	3,0 – 10,0	< 40,7
Palmitoléico	< 0,5	< 0,5	< 0,6	< 1,0	---
Esteárico	1,4 – 5,5	0,5 – 4,0	0,8 – 3,0	1,0 – 10,0	< 5,0
Oléico	19,0 – 30,0	24,0 – 42,0	53,0 – 70,0	14,0 – 35,0	< 42,0
Linoléico	44,0 – 62,0	34,0 – 62,0	15,0 – 30,0	55,0 – 75,0	<10,2
Linolênico	4,0 – 11,0	< 2,0	5,0 – 13,0	< 0,3	< 2,0
Araquídico	< 1,0	< 1,0	0,1 – 1,2	< 1,5	---
Eicosenóico	< 1,0	< 0,5	0,1 – 4,3	< 0,5	---
C > 20	< 0,5	< 1,0	< 3,0	< 2,5	---

Como já explicitado anteriormente, o ácido oleico [ácido (9Z)-9-octadecenóico] juntamente com o ácido linoleico (ácido *cis,cis*-9,12-octadecadienóico) e o ácido linolênico [(Z,Z,Z)-9,12,15-octadecatrienóico], (Esquema 1) são os principais ácidos graxos insaturados encontrados nos óleos vegetais, sendo o ácido oleico (AO) o material de estudo do presente trabalho. O ácido oleico foi escolhido por apresentar em sua estrutura uma insaturação entre o carbono 9 e 10 de sua cadeia, como ilustrado no Esquema 1, e também por apresentar um valor de mercado (preço final de compra) bem abaixo dos outros ácidos graxos de cadeia longa, pois este contém apenas uma insaturação e é mais resistente a oxidação (ver Esquema 2).



Esquema 1 – Estrutura Molecular do ácido oleico (A), do ácido linoleico (B) e do ácido linolênico (C).

Segundo Carey^[7] os hidrogênios de duplas ligações não conjugadas separadas por grupos $-(CH_2)-$ podem reagir com grupos nucleofílicos ou radiculares formando intermediários que são estabilizados por um sistema de conjugação radicalar alélico. De acordo com o Esquema 2, o radical formado na reação do ácido com duas insaturações é mais estável que o radical formado quando há somente uma. Devido a essa estabilidade do intermediário espera-se que o ácido linoleico seja mais reativo que o oleico. Assim, o ácido oleico pode ser purificado em processos de destilação mais simples por ser menos reativo que os outros ácidos insaturados presentes nos óleos vegetais.



Esquema 2 - Mecanismo de estabilização dos radicais alílicos formados após reação radicalar. (Figura modificada de Carey^[7]).

Montero de Espinosa e Meier^[2, 3] mostram diversas utilidades para os óleos vegetais aplicados à produção de polímeros, devido às suas propriedades intrínsecas e à natureza renovável, ao baixo preço e alta disponibilidade. Os autores mostram que as transformações catalíticas de óleos vegetais e seus derivados por meio de metátese de olefinas e processos de adições tiol-eno vem se tornando cada vez mais atraentes, pois permitem a redução de etapas necessárias para síntese de monômeros a partir de derivados óleos vegetais.

Recentemente, Ronda et al.^[4] exemplificou o uso de triglicerídeos de óleos vegetais e seus derivados para a produção de polímeros termoplásticos e termorrígidos, pois estes materiais apresentam boas propriedades mecânicas e um bom comportamento de resistência ao fogo, podendo ser obtidos por meio de diferentes rotas; incluindo a polimerização ADMET, que permite a formação de polímeros lineares e com a possibilidade de incorporação dos mais diversos grupos polimerizáveis; reações de acoplamento tiol-eno, que possibilita a metátese de olefinas na síntese de poliésteres, poliéteres, poliolefinas, entre outros e ainda polimerizações catiônicas por abertura de anel.

Moreno et al.^[19] exemplificaram o uso do ácido oleico para a produção polímeros “ecológicos” que poderão ser utilizados como materiais de revestimento. Estes materiais poliméricos foram produzidos a partir de monômeros de ácido oleico metacrilados, obtidos por reação dos ácidos graxos com o metacrilato de glicidila. Os monômeros foram homopolimerizados em processos de polimerização em miniemulsão, originando materiais poliméricos com alto teor de gel devido as ligações cruzadas formadas através das insaturações do ácido oleico modificado. De acordo com os autores, a funcionalidade olefínica remanescente do ácido oleico permite a reticulação, levando à formação de um emaranhado que apresenta melhores propriedades mecânicas.

Eren e Küsefoğlu^[20] apresentam um estudo experimental focado na polimerização em massa do oleato de metila bromoacrilado (BAMO), tanto via polimerizações radiculares como por fotopolimerizações. Foi demonstrado que a temperatura de transição vítrea dos copolímeros de BAMO/estireno e BAMO/metacrilato de metila foram aumentadas em comparação aos valores observados para os homopolímeros de BAMO, mostrando assim que copolímeros

contendo óleos vegetais podem apresentar diversas utilidades a depender da natureza do comonômero utilizado.

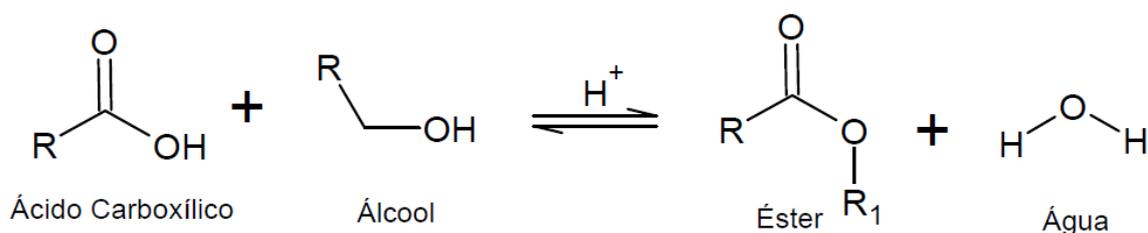
2.1 Modificações do ácido oleico

O ácido oleico pode ser modificado em três pontos de sua cadeia: nos carbonos que formam a dupla ligação, no grupo carboxila presente no início da estrutura, ou seja, no carbono 1, e no carbono α ao grupo carboxila (ver Esquema 1). As reações nesses sítios geram diferentes produtos que poderão ser usados para diversos fins, principalmente no meio industrial.^[5]

2.1.1 Esterificação

As reações de esterificação e transesterificação representam os principais processos utilizados na modificação dos óleos vegetais para a obtenção de ésteres, que, por sua vez, vem sendo amplamente empregados como biocombustíveis, sendo utilizado no Brasil em pequenas quantidades misturadas ao óleo diesel fóssil. (A mistura contém 5 % de biodiesel e 95 % de diesel fóssil, embora a capacidade produtiva Brasileira atual é capaz de suprir uma adição de até 10 % de biodiesel).

O processo de esterificação consiste na transformação de uma substância que contém um grupo ácido carboxílico (COOH), em uma substância que contém um grupo éster (COOR), onde o grupo R pode conter vários carbonos (Esquema 3). A quantidade de carbonos do grupo R_1 que será adicionado, irá depender do tamanho da cadeia R do álcool utilizado no processo de esterificação (Esquema 3). Se este for, por exemplo, o metanol, o grupo será uma metila (-CH₃), porém se o álcool utilizado for o etanol, o grupo R_1 passará a ser um grupamento etila (-CH₂CH₃).^[21]

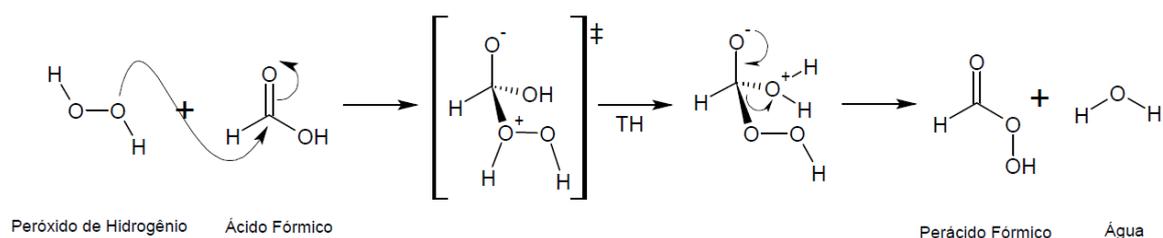


Esquema 3 - Reação de esterificação de um ácido carboxílico.

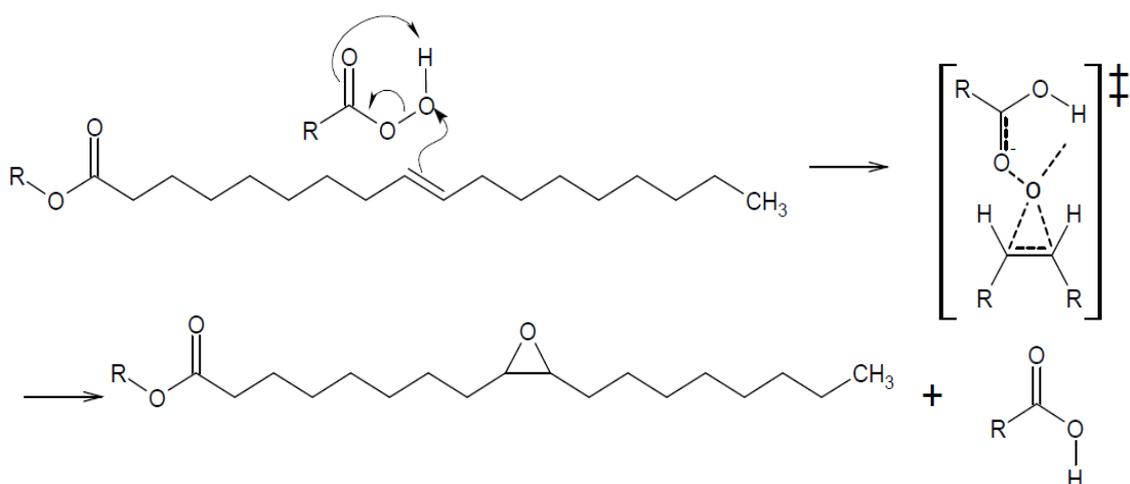
2.1.2 Epoxidação

As insaturações, ou seja, as duplas ligações presentes nos ácidos graxos podem sofrer diversas reações devido a sua alta reatividade, dentre elas, destaca-se o processo de epoxidação, que irá formar os anéis oxirânicos. Essa funcionalização acontece em duas etapas: na primeira delas é formado um perácido, a partir de um ácido carboxílico e um peróxido (Esquema 4), que será utilizado na segunda etapa, no qual o perácido formado reage com as ligações π , gerando assim uma substância epoxidada, como ilustrado no Esquema 5.^[22]

Após formados os anéis, a molécula adquire diferentes propriedades podendo ser utilizada na forma do próprio epóxido, como agentes plastificantes de polímeros [como por exemplo o poli(cloreto de vinila), PVC], como estabilizantes em reações poliméricas, ou ainda como precursoras na formação de novos materiais que serão utilizados em outras reações.^[23]



Esquema 4 - Reação de formação de um perácido orgânico. Adaptado de Rubio et al.^[24].



Esquema 5 - Reação de epoxidação do oleato de metila (OM), levando a formação do oleato de metila epoxidado (OME).

O Esquema 4 mostra o uso do ácido fórmico na formação do perácido. Esse reagente é normalmente escolhido pelo fato de dispensar o uso de um catalisador para a obtenção de bons rendimentos, além de minimizar as reações indesejadas de degradação do epóxido formado, que ocorrem quando se utiliza o ácido acético como precursor na formação do perácido.^[23]

Materiais epoxidados apresentam diversas utilidades principalmente no meio sintético devido a sua alta reatividade tanto em meio ácido quanto em meio básico, reatividade essa referente à alta tensão e polaridade existentes no anel oxirânico^[25], cuja reações de abertura do anel podem ocorrer para adição de um grupo funcional à estrutura da molécula, gerando diferentes matérias primas que possuirão diversas aplicações, dependendo do grupo funcional a ser incorporado.

2.1.3 Acrilação do oleato de metila epoxidado (OME)

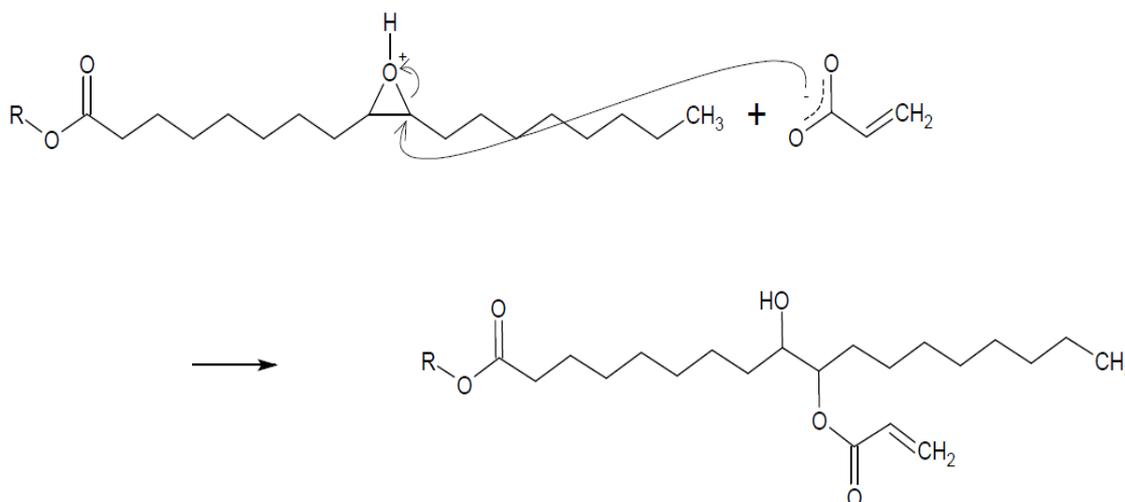
A acrilação do oleato de metila epoxidado (OME) ocorre devido à reatividade do anel oxirânico existente na molécula, pois estes possuem uma alta tensão e polaridade permitindo a reação com outras substâncias e conseqüentemente a incorporação dessas na cadeia do material.^[25]

Nesse âmbito, ácidos carboxílicos de cadeia curta, como o ácido acrílico e metacrílico, surgem como substâncias com grande potencial de incorporação, formando compostos acrílicos que possuem excelentes e diferentes propriedades quando utilizadas em processos de polimerização (adesiva e protetoras).^[26] Podemos ainda destacar que a adição dos grupos acrilatos favorecem a polimerização pelo mecanismo de poliadição, o que permite um fácil controle operacional do processo de polimerização quando comparado as polimerizações cujo crescimento de cadeia ocorre via combinação de grupos funcionais. Assim os polímeros formados a partir desses materiais possuirão potencial para serem utilizados na produção de tintas, adesivos, resinas, dentre outros.

A incorporação do grupo acrilato ocorre com a abertura do anel oxirânico, levando a incorporação do grupo acrílico juntamente com a formação de uma hidroxila, segundo a reação da descrita no Esquema 6. Neste caso particular, o produto formado, oleato de metila acrilado (OMA), pode ser utilizado como

monômero em reações de homopolimerização e copolimerização, em processos de polimerização em emulsão e miniemulsão.

É importante destacar que, polímeros formados a partir de compostos hidroxilados podem sofrer uma posterior modificação de sua estrutura, assim sendo, estes podem surgir como polímeros absorventes, tendo uma grande possibilidade de serem biodegradáveis, fazendo com que o produto final obtenha uma grande vantagem em relação aos seus concorrentes.



Esquema 6 - Reação de incorporação do grupo acrilato ao oleato de metila epoxidado (OME), levando a formação do oleato de metila acrilado (OMA).

2.2 Processo de polimerização em emulsão e miniemulsão

O que é um polímero? O que é polimerização? Este tópico tem por finalidade tentar responder estes questionamentos, além de abordar alguns fatores que podem influenciar uma reação de polimerização, e definir, em última instância as propriedades finais (como por exemplo, as massas molares médias, tamanho de partículas, etc.) de um polímero.

De uma forma genérica polímero (por exemplo, o poliestireno apresentado na Figura 2) é uma macromolécula formada pela ligação de um número elevado de moléculas individuais (pequenas unidades de repetição batizadas como meros), chamadas de monômeros (Figura 3). No exemplo clássico apresentado na Figura 2, o poliestireno formado via poliadição corresponde a um polímero linear originado pela inserção sucessiva de inúmeras moléculas de estireno (na ordem de milhares ou até milhões, dependendo do grau de polimerização). Já a polimerização é o termo

utilizado para a reação, no qual os monômeros irão reagir e assim darão origem aos polímeros.^[27, 28]

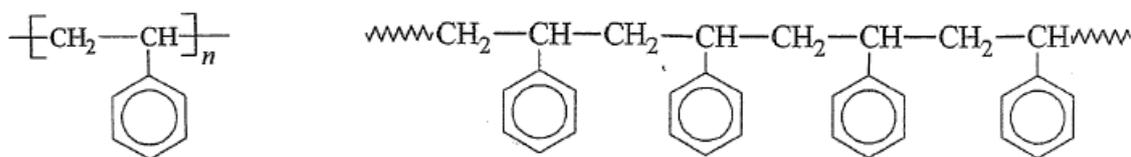


Figura 2 – Poliestireno representado de duas formas^[29].

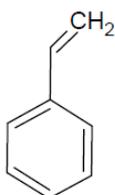


Figura 3 – Estireno, monômero utilizado nas reações da Figura 2.

Assim, os polímeros dos mais variados tipos são materiais que podem apresentar alta massa molar, e que desde sua descoberta tem sido utilizados em diversas aplicações na sociedade devido as suas propriedades intrínsecas: maleabilidade, resistência mecânica e química e, em alguns casos, alta elasticidade e viscosidade e principalmente devido a sua redução de peso frente aos metais e os papeis, o que acabou por gerar enormes reduções de custos a indústria.^[27]

Os processos de polimerização foram evoluindo ao longo da história. Primeiramente, foram descobertos e estudados em meio homogêneo (massa e solução), e posteriormente foram desenvolvidos em meio heterogêneo (emulsão, suspensão, entre outros). No processo homogêneo existe somente uma fase, com solvente (solução) ou sem solvente (massa). Já o processo heterogêneo contém mais de uma fase (meio contínuo e meio disperso), e apresenta vantagens operacionais em relação ao processo em meio homogêneo, das quais pode-se citar: melhor controle de troca térmica, menor viscosidade do meio e não necessidade de alta agitação. Essas vantagens operacionais foram de extrema importância para o desenvolvimento da indústria de produção de polímeros no início dos anos 50, sendo que o controle de troca térmica e a redução da viscosidade estão relacionadas a adição de uma fase contínua, imiscível com o monômero, que é a responsável pela troca de calor e dispersão apropriada do

polímero formado, já a agitação pode ser reduzida devido ao aumento da área superficial ocasionado pela utilização de espécies surfactantes.^[30]

Porém existem diferentes classificações que fundamentaram-se em outros princípios e também foram instituídas no início dos estudos sobre os processos. Desta forma, todas devem ser utilizadas em conjunto para um melhor entendimento das polimerizações. A primeira teoria foi baseada na estrutura final do polímero, classificando-se em: polímeros de condensação e os polímeros de adição. O outro método é baseado na forma como as cadeias poliméricas crescem, sendo eles: polimerização em etapas (polimerizações via grupos funcionais) e polimerização em cadeia (polimerizações por adição).^[9, 28]

Tanto as polimerizações em etapas quanto as polimerizações em cadeia podem ser realizadas em diferentes processos, como por exemplo: polimerização em massa, solução, suspensão, emulsão, miniemulsão e microemulsão. Essas ainda podem ocorrer por poliadições (via radicais livres, iônicas - catiônicas ou aniônicas - ou ainda por compostos de coordenação) ou via policondensações (autocatalíticas, catalisadas por metais de transição ou complexos metálicos).^[30]

As propriedades finais de um polímero em um processo de polimerização dependem de vários fatores, como: massa molar, transições térmicas, tipo de estrutura formada, estado físico, equilíbrios termodinâmicos, mecanismos cinéticos e de fenômenos de transferência de calor e massa, pelo tipo de iniciador, catalisador (quando for o caso), pelo tamanho das partículas, pelo processo de nucleação, pela viscosidade do meio, entre outros.^[27, 28] A Tabela 2 exemplifica alguns destes processos.

Tabela 2 - Diferentes processos de polimerização e algumas de suas variáveis.

Tipo de processo	Tipo de meio	Raio típico da partícula	Iniciador	Fase Contínua	Fase Dispersa (partículas)
Massa	Homogêneo	Não há partículas	Solúvel no monômero	Contem somente uma fase	Ausente
Solução	Homogêneo	Não há partículas	Solúvel no solvente do monômero	Contem somente uma fase	Ausente
Emulsão	Heterogêneo	50-300 nm	Solúvel em água	Água	Inicialmente ausentes. Partículas em crescimento
Precipitação	Homogêneo	50-300 nm	Solúvel em água	Água	Como a emulsão, mas sem inchamento da partícula
Suspensão	Heterogêneo	$\geq 1\mu\text{m}$	Solúvel em óleo	Água	Monômero e polímero formado em microgotículas pré-existent
Dispersão	Heterogêneo	$\geq 1\mu\text{m}$	Solúvel em óleo	Solvente Orgânico	Inicialmente ausentes. Partículas em crescimento
Microemulsão	Heterogêneo	10-30 nm	Solúvel em água	Água	Monômero, co-surfactante e polímero formado
Emulsão Inversa	Heterogêneo	$10^2\text{-}10^3$ nm	Solúvel em água ou óleo	Solvente Orgânico	Monômero, água e polímero formado
Miniemulsão	Heterogêneo	30-100 nm	Solúvel em água ou óleo	Água	Monômero, co-surfactante e polímero formado.

Fonte: Tabela modificada da referência [30]

2.2.1 Polimerização em emulsão

O processo de polimerização em emulsão é caracterizado pelo tipo de nucleação das partículas, e conseqüentemente, pelo tamanho que essas terão após a polimerização, do fato de o iniciador estar sempre presente na fase aquosa e das etapas necessárias para que ocorra a polimerização: iniciação, propagação, terminação e transferência de cadeia. Todas essas etapas podem de alguma forma interferir na cinética de reação e nas propriedades finais dos polímeros formados.^[9, 30] Essas etapas serão explicadas de forma simplificada na Seção 2.3.

Em um processo de polimerização em emulsão, a nucleação irá ocorrer preferencialmente no interior das micelas de surfactante presentes no meio reacional e que possuem dimensões entre 5 e 10 nm. Para que estas sejam

formadas é necessário o uso de surfactantes, moléculas que serão responsáveis por dar a estabilidade entre a fase orgânica e a fase aquosa que não se misturam espontaneamente. Porém, a concentração de tensoativo deve sempre estar acima da concentração micelar crítica (CMC), ponto no qual ocorrerá a formação dos primeiros aglomerados de surfactante (denominados micelas), que em conjunto com a agitação mecânica do meio reacional irá transformar a dispersão em um sistema coloidal.^[9, 27]

O processo de nucleação começa assim que as primeiras micelas são formadas a partir do excesso de surfactante. Elas (Figura 4) contêm uma parte hidrofílica (cabeça) e outra hidrofóbica (cauda). Dessa forma, as moléculas de monômero presente no meio, por apresentarem baixa solubilidade na fase aquosa possuem maior afinidade com a parte hidrofóbica (cauda da molécula), ficando presas no interior das mesmas e levando a um conseqüente inchamento das micelas, sendo esse o local onde ocorrerá preferencialmente a reação de polimerização. Isso evidencia o processo de nucleação micelar e comprova que a maior parte do monômero migra para o interior das micelas. Porém, essa quantidade varia de acordo com o monômero utilizado e com a sua solubilidade na fase contínua que geralmente é a água. Quanto maior a solubilidade, maior será a facilidade de difusão através da fase continua até as micelas, o *locus* da reação.^[9, 30]

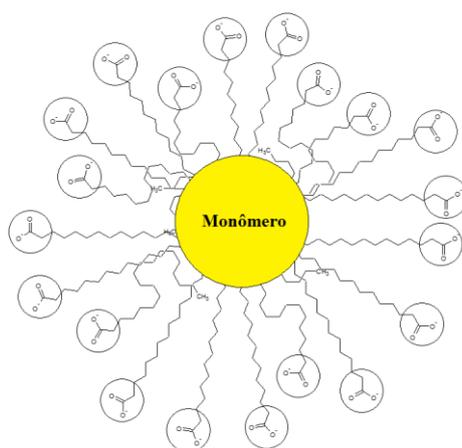


Figura 4 - Estrutura micelar formada pelas moléculas de surfactante. A parte circulada corresponde a cabeça da molécula de surfactante que é hidrofílica, enquanto a cauda corresponde a parte hidrofóbica, retendo o monômero em seu interior.

O excesso de surfactante, valor acima da CMC, é imprescindível para uma polimerização em emulsão, pois garante que o processo de nucleação micelar ocorra em modo predominante, suprimindo o processo de nucleação nas gotas de monômero presente no meio. O fato das micelas possuírem também um tamanho inferior ao das gotas de monômero favorece a nucleação micelar, pois essa redução aumenta a área superficial favorecendo a entrada do radical de iniciador na micela e diminuindo a probabilidade de o radical iniciador reagir diretamente na gota de monômero. Como dito, o processo é somente suprimido, ocorrendo em uma porcentagem muito baixa em relação ao processo micelar.^[9, 27, 30]

É preciso também levar em consideração que o uso de concentrações de surfactantes muito acima da CMC é altamente desencorajado, pois conduzirá a uma diminuição de tamanho e consequente estabilização das gotas de monômero, descaracterizando a emulsão e levando a outro processo de polimerização que possui propriedades diferentes e que afeta o comportamento da reação, alterando os mecanismos cinéticos e as massas molares médias dos polímeros formados.^[30, 31]

A formação da emulsão depende de uma leve agitação do meio para que a dispersão coloidal se torne o mais homogênea possível. Desta forma, depois de formada a emulsão, adiciona-se o iniciador e então a reação de polimerização tem início a partir do momento que o primeiro radical de iniciador encontra o monômero no interior da micela inchada. Esse radical irá formar o primeiro radical polimérico e passará a se propagar e incorporar monômeros a cadeia.^[9, 30] A Figura 5 mostra um esquema onde ocorre a formação de uma micela, as gotas de monômeros presentes em seu interior, a entrada dos radicais e a reposição de monômero pelas gotas maiores. Assim, é possível observar um modelo de como ocorre o processo de polimerização quando um radical de iniciador encontra o monômero no interior da micela.

Como o processo de polimerização em emulsão ocorre no interior das micelas, este irá apresentar partículas poliméricas na faixa de 50 nm a 300 nm, valor esse bem diferente do tamanho micelar de 5 nm a 7 nm. Com a sucessiva incorporação de monômeros, ela irá crescer até o momento em que será desfeita e o surfactante será usado na estabilização das partículas poliméricas. O tamanho das partículas obtidas irá variar de acordo com a quantidade e tipo de surfactante utilizado, pois uma maior quantidade de tensoativo irá elevar o número de micelas

no meio diminuindo o tamanho das partículas poliméricas. O tamanho também varia com a repulsão eletrostática entre as moléculas de surfactante que conseqüentemente influencia na estabilidade de emulsão, eliminando em menor grau a possibilidade de ocorrência de coalescência das partículas poliméricas em crescimento.^[9, 27, 31]

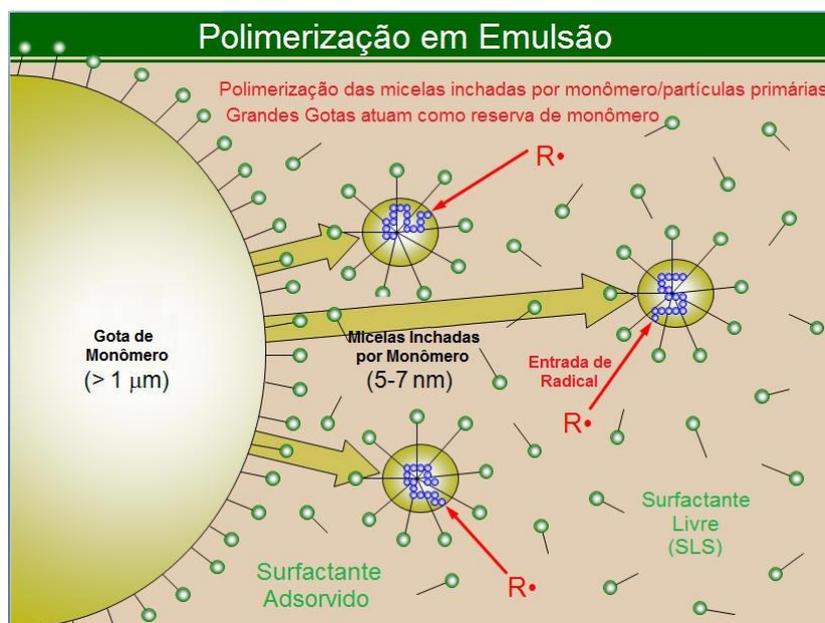


Figura 5 – Representação do mecanismo de uma polimerização em emulsão. Figura modificada de <http://fp1.cc.lehigh.edu/inemuls/epi/epi%20research%20areas.htm> em 08/03/2013.

A polimerização em emulsão tem início a partir da entrada do primeiro radical de iniciador proveniente do meio aquoso no interior da micela inchada por monômero. Desta forma, pode-se perceber pela Figura 6A, que esse processo apresenta três etapas distintas no decorrer da reação, ou seja, até o momento em que a conversão máxima for obtida.^[9, 31, 32]

Esses intervalos apresentam diferenças significativas e podem ser notados e diferenciados pelo número de partículas (N_p), que varia com o decorrer do processo, e pela existência de gotas de monômeros livres no meio, sendo que, N_p permanece constante nas etapas 2 e 3, sofrendo aumento somente no intervalo 1.^[9, 30, 33]

O intervalo 1 (Figura 6A) pode ser caracterizado por apresentar um aumento de N_p , devido ao processo de nucleação micelar que ocorre somente nesta etapa, levando, ao aumento da taxa de polimerização. À medida que reação prossegue,

os monômeros no interior da micela começam a reagir para a formação dos polímeros. Estes são repostos por difusão pelas grandes gotas de monômero (em comparação ao tamanho das micelas) para o interior das micelas garantindo a continuidade da reação através do mecanismo de propagação presente nesta etapa da reação. Essa difusão é mais pronunciada no intervalo II, pois é nesta etapa que se obtém a maior parcela de conversão em uma reação de polimerização em emulsão clássica (Figura 6B).^[9, 30, 32]

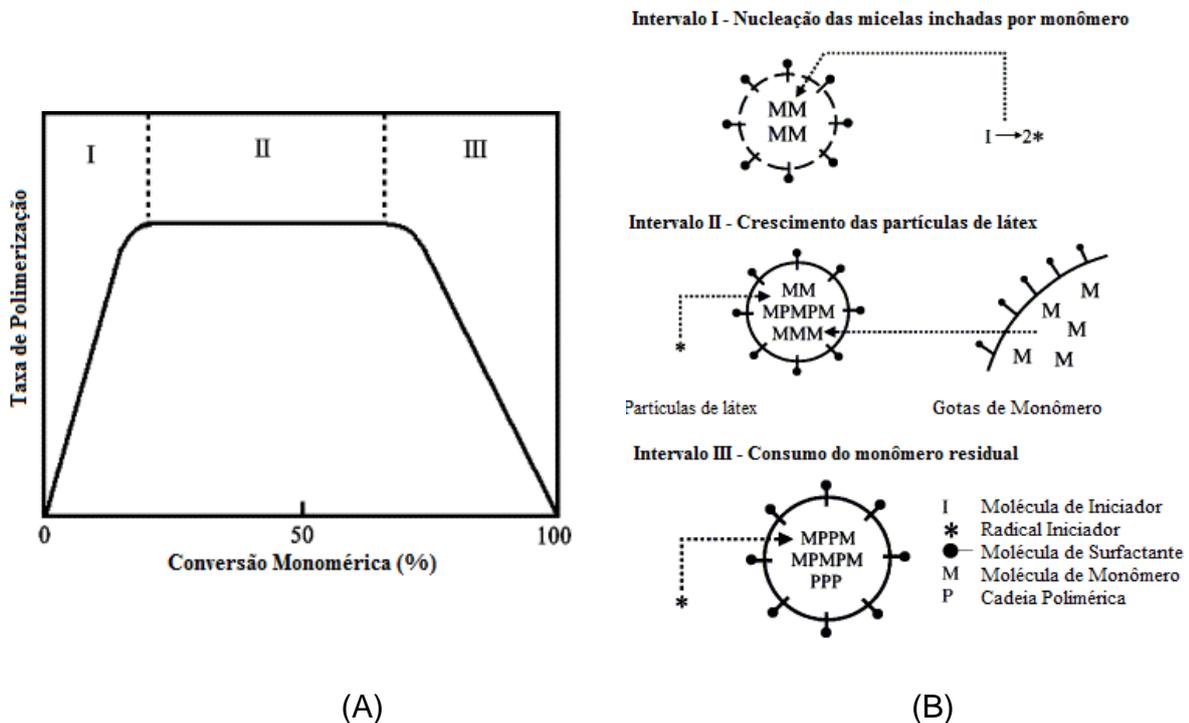


Figura 6 – Representação esquemática de intervalos de uma polimerização em emulsão clássica. (A) Intervalos observados em relação à taxa de conversão em um processo de polimerização em emulsão. (B) Diferenças apresentadas durante os intervalos em um processo de polimerização em emulsão. Modificado de Chern [32].

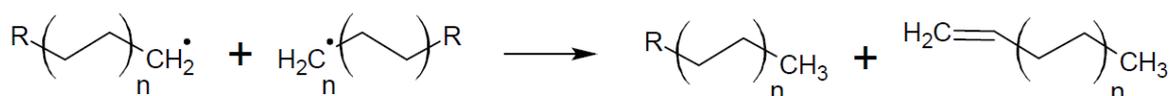
No Intervalo II, N_p permanece constante. É no início desse intervalo que ocorre o desaparecimento das micelas residuais, pois, como elas inicialmente presentes aumentam de tamanho (observar Figura 6B), é necessário uma maior quantidade de surfactante para que se mantenham estáveis, fazendo com que o tensoativo presente no meio seja utilizado. Desta forma, a quantidade de surfactante cai abaixo da CMC, levando a dissolução das micelas residuais, mantendo a estabilidade das partículas poliméricas em formação.^[9, 30, 32]

A Figura 6 mostra uma característica importante do intervalo II, a taxa constante de polimerização. Em alguns casos essa taxa pode sofrer um leve aumento caso o polímero em questão apresente um efeito gel pronunciado, deixando de ser constante. Esse intervalo tem seu final no momento em que as gotas de monômero são esgotadas. Nesse instante a taxa de conversão é bem mais baixa em relação à transição do intervalo I para II.^[9, 31, 33]

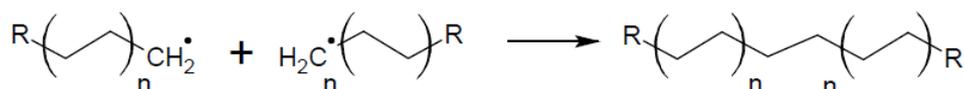
O efeito gel é ocasionado por um aumento da viscosidade do meio reacional, responsável pela diminuição da mobilidade das cadeias, gerando uma consequente redução do mecanismo de terminação e o aumento da taxa de reação (ação mais efetiva do mecanismo de propagação), sendo que esse efeito costuma ser notado quando a polimerização contém em torno de 20%–40% de conversão.^[28]

Com o esgotamento do monômero, a difusão para o interior da partícula não irá ocorrer no intervalo III (observar Figura 6B). Como não há mais monômeros livres na forma de gotas, sua concentração começará a diminuir no interior das partículas, apresentando uma consequente diminuição da taxa de polimerização e fazendo com que a reação possa alcançar o seu máximo de conversão acumulada. A partir do momento em que todo monômero for consumido, ocorrerá o fim da reação, levando a formação das partículas poliméricas que variam suas dimensões entre 50 nm e 300 nm, dependendo da natureza do surfactante utilizado.^[9, 30, 31]

O crescimento de uma cadeia polimérica não cessa apenas pelo fim do fornecimento de monômero, podendo também sofrer processos de terminação radicalar (por desproporcionamento ou combinação) ou transferência de cadeia (para monômero, polímero, agente de transferência de cadeia, impurezas, etc.), que podem também interferir no andamento da etapa de propagação, formando uma cadeia polimérica morta. A terminação acontece por dois diferentes mecanismos. O primeiro mecanismo denominado de terminação por desproporcionamento ocorre quando um radical polimérico encontra uma cadeia em crescimento (viva), abstraindo um hidrogênio do outro radical e gerando duas cadeias poliméricas mortas, uma saturada e outra insaturada (Esquema 7). Já o segundo, denominado de terminação por combinação ocorre quando há o encontro de duas cadeias poliméricas em crescimento que reagem entre si e então é formado um novo polímero morto (Esquema 8).^[30, 31]



Esquema 7 - Terminação por desproporcionamento.



Esquema 8 - Terminação por combinação.

Ao fim de uma reação de polimerização em emulsão, caracterizada por exibir elevadas taxas de reação (incorporação de moléculas de monômeros), as partículas poliméricas geradas geralmente apresentam valores elevados de massa molar. Tais características tornam o processo de polimerização em emulsão especial para a obtenção de materiais poliméricos. Ambos, massa molar e as taxas de polimerização, aumentam simultaneamente durante o curso da reação, sendo que a massa molar pode ser controlada pelo uso de agentes de transferência de cadeia.^[9, 31, 32]

O comportamento cinético da reação depende sobremaneira da taxa de geração de radicais de iniciador ao longo do curso da polimerização e de sua disponibilidade no interior da micela. Em sistemas clássicos de polimerização em emulsão, não é incomum admitir que número médio de radicais por partícula (\bar{n}) equivale a 0,5, caracterizando um sistema clássico “zero-um” da teoria de Smith-Ewart (durante a polimerização, as partículas poliméricas terão um radical de iniciador ou nenhum). O valor de \bar{n} resulta da incidência de fenômenos de adsorção de radicais de iniciador na fase aquosa, da dessorção dos radicais de iniciador das partículas e do mecanismo terminação da cadeia na fase polimérica. Em particular para valores iguais a 0,5 (Caso II da teoria de Smith-Ewart), assume-se que taxa de dessorção dos radicais da partícula é desprezível quando comparada a taxa de absorção e que as reações de terminação são muito rápidas (o que significa que um cadeia polimérica tem seu crescimento cessado instantaneamente se um segundo radical de iniciador for absorvido), o que implica

em uma maior tendência dos radicais de iniciador permanecerem no interior das partículas.^[31]

Outros dois casos da Teoria de Smith-Ewart são discutidos na literatura: no Caso I, quando $\bar{n} < 0,5$, considera-se que a de dessorção dos radicais de iniciador da partícula e que a terminação dos radicais de iniciador na fase polimérica ocorram com uma frequência muito maior que a taxa de absorção, o que resulta em uma maior tendência dos radicais de iniciador serem encontrados no fase contínua, e conseqüentemente, em um número médio de radicais por partícula menor que 0,5; Já o Caso III, caracterizado por valores de \bar{n} maiores de 0,5, parte das partículas poliméricas contém dois ou mais radicais, comportamento influenciado pela dimensão elevada das partículas (0,1 μm –1,0 μm) aliadas a reduzidas taxas de terminação e dessorção, quando comparadas as taxas absorção.^[9, 31]

Valores de \bar{n} de alguns processos de polimerização podem variar com uma série de fatores, dos quais pode-se citar: solubilidade do monômero no meio aquoso, tipo e quantidade de surfactante, tamanho das micelas, taxa de iniciação e terminação, tipo e quantidade de iniciador, entre outros. Monômeros que apresentam alta solubilidade em água tendem a apresentar valores de $\bar{n} < 0,5$, pois costumam apresentar uma alta tendência a transferência de cadeia para o monômero, gerando partículas de tamanho reduzido que irão favorecer o processo de dessorção radicalar.^[9, 31]

2.2.1.1 Massa molar de polímeros e sua distribuição

A massa molar pode ser considerada como uma das mais importantes e, portanto, a mais estudada propriedade física de um polímero, pois irá definir em última instância qual a utilização do polímero formado.^[30, 31] Diversas propriedades físicas e mecânicas podem depender da distribuição de massa molar (DMM), e estas podem ser inferidas através de suas medidas, gerando diversos critérios para a especificação dos materiais. Importantes propriedades são diretamente influenciadas pela estrutura macromolecular dos polímeros, como por exemplo, a temperatura de transição vítrea, a tensão máxima de ruptura, o *stress cracking*, a resistência ao impacto, a taxa de propagação de ruptura, a adesão, entre outras.^[30, 31]

Geralmente a distribuição de massa molar é representada na forma de gráficos como os da Figura 7, que são provenientes de análises experimentais como a cromatografia de permeação em gel (GPC).

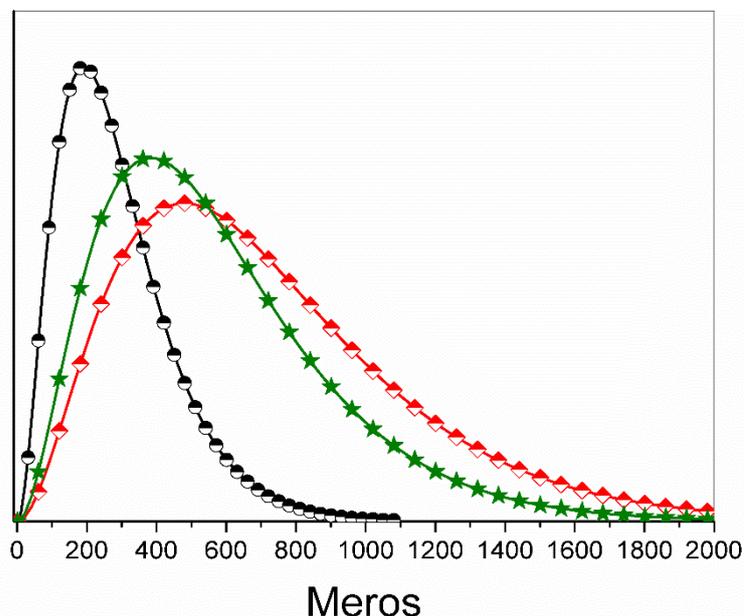


Figura 7 - Representação típica de uma distribuição da massa molar média em número (\bar{M}_n), obtida através de cromatografia de permeação em gel (GPC).

Distribuições de massa molar e massa molar média podem ser obtidas por meio de diferentes técnicas de caracterização, como o GPC (Gel Permeation Chromatography), o DLS (Dynamic Light Scattering), a viscosidade intrínseca, a ultracentrifugação e a análise dos grupos finais de cadeia.^[27]

2.2.1.2 Tamanho de partículas e sua distribuição

O tamanho de partículas e sua distribuição se caracterizam como uma das mais importantes propriedades do látex resultante em uma polimerização em emulsão. ^[30, 31, 34] Mas o que é o tamanho de partículas? O que é a distribuição? E como ele influencia na reação?

O tamanho de partícula é expresso geralmente em função do raio (r) ou diâmetro (d) das partículas formadas no látex.^[30, 31, 34] Em processos de polimerização em emulsão, não é raro que as partículas formadas não possuem uma distribuição de tamanho monodispersa, ou seja, não possuem tamanhos aproximadamente iguais. Assim tem-se dois dados de fundamental importância

para o estudo de propriedades em uma reação de polimerização em emulsão: o tamanho médio de partículas (D_p) e a distribuição do tamanho de partículas (DTP).^[30, 31, 34] A Figura 8 ilustra uma típica DTP de látex poliméricos.

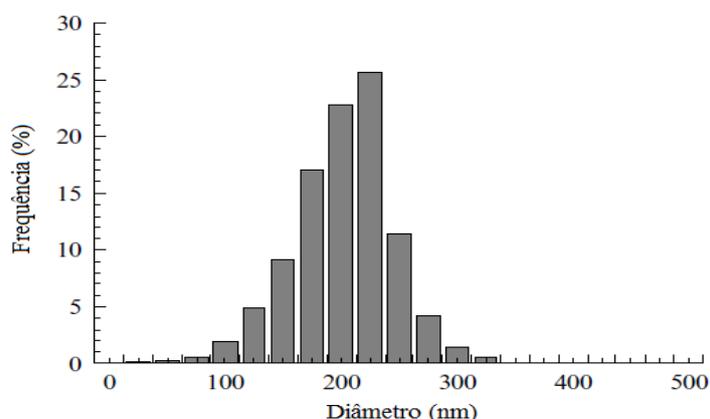


Figura 8 - Exemplo de uma distribuição do tamanho de partículas por um histograma. Figura retirada de Goodwin ^[34].

O D_p e a DTP variam de acordo com a concentração utilizada dos componentes da fórmula (ex: surfactante, radicais livres), mecanismos de transferência de massa dos monômeros, coeficientes de partição dos reagentes, reatividades dos monômeros e sobretudo apresentam um forte dependência da concentração e da natureza das espécies surfactantes. Dessa forma, nota-se o desafio que se encontra para que seja possível a obtenção de um processo com um bom controle do tamanho de partículas^[32], sobretudo quando o primeiro intervalo da polimerização é considerado, ilustrado anteriormente na Figura 6A, e caracterizado pela a nucleação das micelas inchadas de monômero.

O primeiro intervalo de polimerização em emulsão é de difícil controle devido as elevadas taxas de reação e ao curto período de tempo na qual essa se mantém ativa. Estes problemas são normalmente controlados através da polimerização por sementes, isenta do período de nucleação. Nota-se que a fase de nucleação é o estágio crítico em uma polimerização em emulsão, pois é nesse período que serão definidas as variáveis mais importantes do processo.^[30, 31]

A Figura 9 mostra os diversos métodos de caracterização do tamanho médio de partículas e do DTP. O DLS tem sido a técnica mais utilizada e que apresenta os melhores resultados de caracterização.^[32]

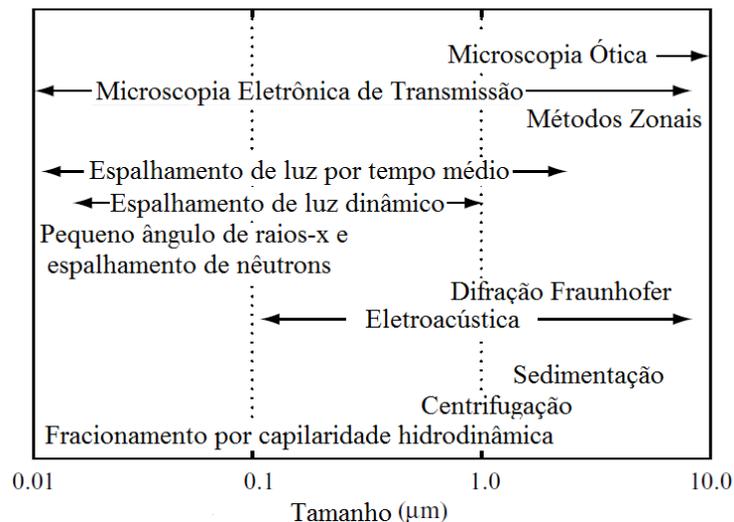


Figura 9 - Alguns métodos de caracterização da distribuição de tamanho de partícula. Figura modificada da referência [34].

2.2.2 Processo de polimerização em miniemulsão

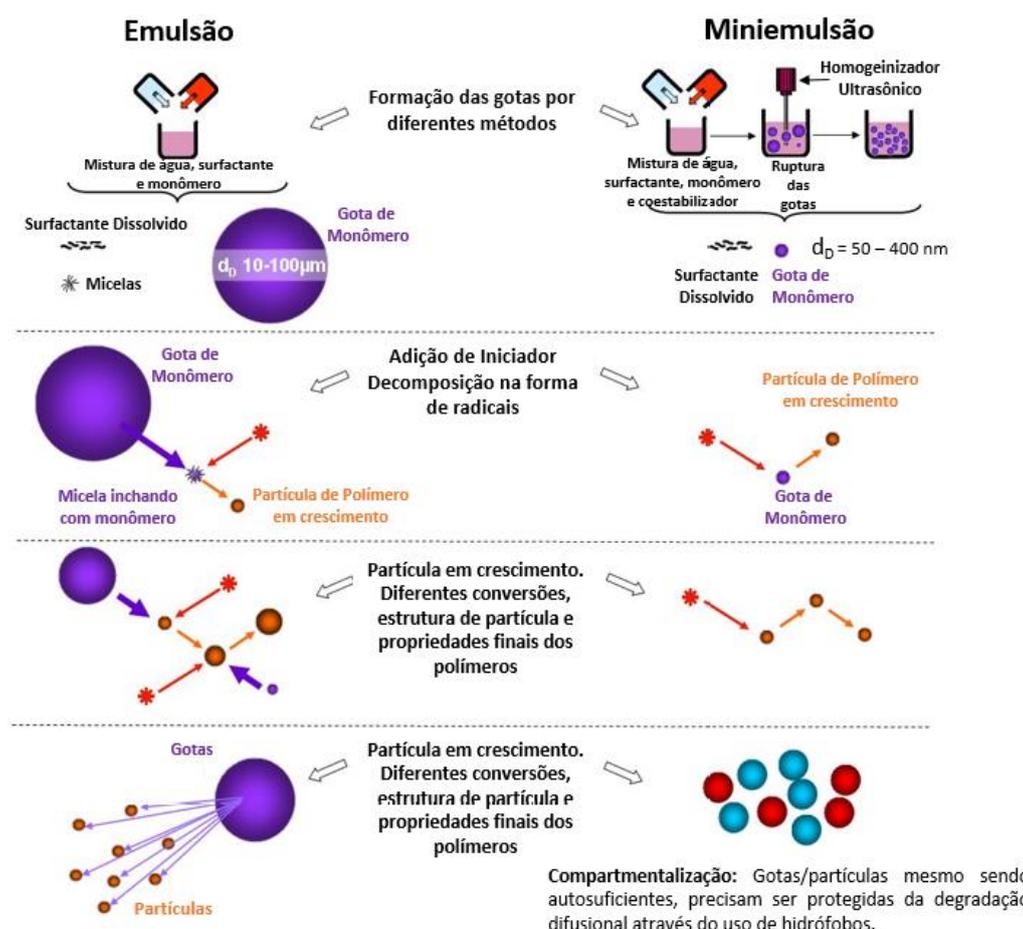
Processos de polimerização em miniemulsão possuem diferenças significativas (Esquema 10) e algumas vantagens em relação ao processo de polimerização clássica em emulsão. A principal característica que diferencia os processos está associada ao tipo de nucleação das partículas que, nas reações em miniemulsão, ocorrem nas gotas de monômeros presentes no meio, ao contrário das reações em emulsão que ocorrem sem a presença de micelas, não necessitando de uma concentração de surfactante acima da CMC.^[35, 36]

Devido à reação ocorrer nas gotas de monômero, o processo de polimerização em miniemulsão se assemelha muito mais aos em suspensão do que aos processos em emulsão. Processos em miniemulsão fazem uso de iniciadores tanto hidro como organosolúveis, diferentemente das emulsões que utilizam somente iniciadores hidrossolúveis. Essas polimerizações geralmente apresentam como características importantes um menor tamanho final de partícula e uma maior estabilidade do produto final em relação às polimerizações em emulsão, ou seja, látices provenientes de processos em miniemulsão costumam permanecer estáveis por um maior período de tempo.^[35, 36]

O estudo da síntese de látices provenientes de processos em miniemulsão tem gerado muito interesse devido as potenciais capacidades de incorporação de

materiais altamente hidrofóbicos,^[37] existindo a possibilidade do aumento na capacidade de utilização de óleos vegetais como monômeros polimerizáveis.

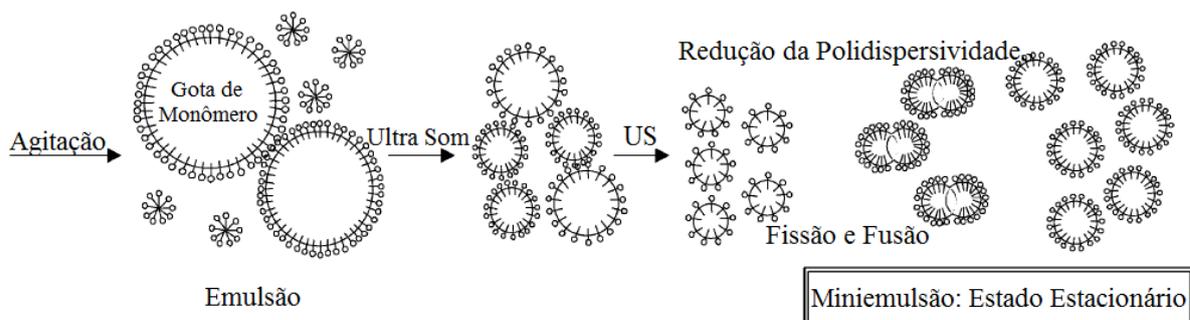
As diferenças entre os tipos de polimerização é que podem definir qual tipo de polimerização é mais adequada as suas expectativas, juntamente com as propriedades finais esperadas do produto de uma reação. Essas podem ser explicadas em parte pela formulação utilizada em processos de polimerização em miniemulsão que é caracterizada pela presença de um monômero, água, surfactante e coestabilizador, fazendo desse um processo de dispersão de óleo em água, que irá conter ao seu final, partículas que variam de 50nm a 500 nm. O tamanho final das partículas geradas geralmente será uma cópia das gotas de monômero originadas no início do processo (Esquema 10), assim, elas terão aproximadamente o mesmo tamanho das gotas de monômeros presentes no início da reação. Cada gota de monômero se comporta como um nanorreator de polimerização.^[35, 36]



Esquema 9 - Diferenças entre uma reação de polimerização em emulsão clássica e reações de polimerização em miniemulsão. Esquema retirado e adaptado do sítio: http://www.prespec-consulting.com/theme/theme.php?id_theme=9, em 20/04/2012.

Diferentemente das reações em emulsão, em uma miniemulsão o tamanho final das partículas irá depender basicamente do tamanho das gotas alcançado durante o processo de dispersão, já as reações em emulsão podem apresentar diferentes tamanhos de partículas regidos por mecanismos cinéticos que dependem de fatores como temperatura, viscosidade, quantidade de iniciador e surfactante além das taxas de transferência de massa, etc.^[35, 36, 38]

Na polimerização em emulsão, as gotas de monômero que possuem tamanho característico da ordem de micrômetros, servem de depósito, ou seja, fornecem o monômero por difusão para as micelas, enquanto nas polimerizações em miniemulsão, a polimerização ocorre nas gotas (Esquema 10), cujo o tamanho é da ordem dos nanômetros (nm). Essa escala é necessária em uma miniemulsão, pois nesse tipo de polimerização a nucleação nas pequenas gotas de monômero é predominante, não se fazendo necessário o uso de surfactante acima da CMC. Este, por sua vez, precisa estar em quantidade suficiente para que ocorra um revestimento parcial da superfície dessas gotas, atuando como agente de estabilização. Dessa forma, garante-se que não ocorrerá a formação de micelas nas gotas e que a nucleação ocorrerá predominantemente nas gotas de monômero.^[35, 36, 38]



Esquema 10 – Formação de uma miniemulsão pela utilização do ultrassom. Esquema adaptado de Antonietti e Landfester^[35].

Para que as gotas de monômero atinjam a escala nanométrica é necessária uma alta força de cisalhamento no meio para que as maiores sejam quebradas em gotas cada vez menores (processo de atomização). Um dos métodos mais utilizados e que possui excelentes resultados é a dispersão por ultrasonicação, que utiliza do fenômeno da cavitação gerado nas gotas através das ondas sonoras

na cisão das gotas de monômero,^[39-41] fazendo com estas obtenham tamanhos cada vez menores a partir do tempo de sonicação utilizado.^[35, 36, 38]

A despeito de sua eficiência, os métodos ultrassônicos não apresentam bons resultados em reações em larga escala, como em meios industriais, e estudos ainda estão sendo realizados na obtenção de melhores resultados na utilização do mesmo. Desse modo faz-se necessária à utilização de outros métodos de homogeneização^[36, 37], como os homogeneizadores de alta pressão, e os dispositivos de alto cisalhamento mecânico^[37, 42], que trabalham com frequências de agitação acima de 10000 rpm.^[37, 42]

Assim, após o cisalhamento das partículas, é necessário que estas sejam estabilizadas para que possam permanecer do tamanho adequado durante o processo de polimerização. Para isso são utilizadas substâncias (surfactantes e os hidrófobos ou co-surfactantes) que suprimem os efeitos de coalescência e degradação difusional (*Ostwald Ripening*), como ilustrado na Figura 10.^[38, 43, 44]

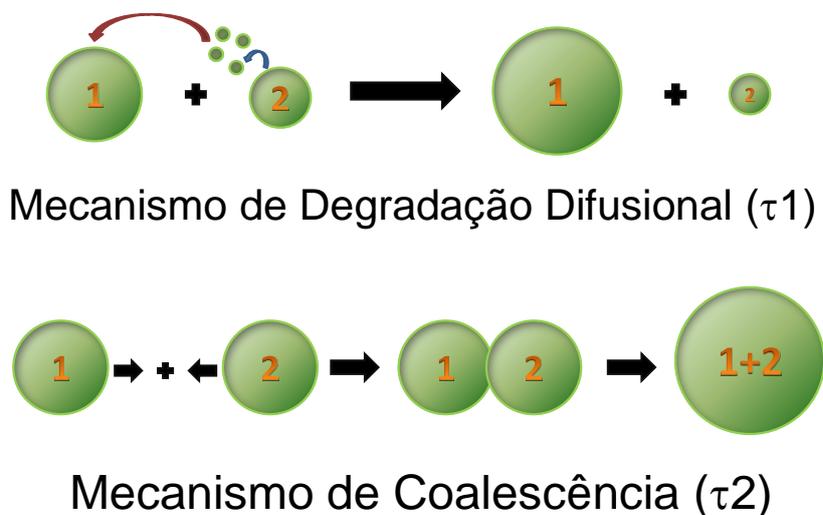


Figura 10 - Mecanismo de degradação difusional (τ_1) (*Ostwald Ripening*) e mecanismo de coalescência (τ_2).

O surfactante é também essencial em uma polimerização em miniemulsão, pois além de minimizar os efeitos de coalescência das gotas de monômero (mecanismo τ_2) é capaz de diminuir a energia interfacial da fase contínua.^[35, 36, 38] A coalescência é então reduzida através das repulsões eletrostáticas geradas pelo

surfactante que recobre parcialmente a superfície das gotas reduzindo a probabilidade de colisões e impedindo que estas se tornem gotículas maiores. Dessa forma, quanto menor o tamanho das gotas, maior serão as áreas superficiais e conseqüentemente mais elevadas serão as taxas de colisão, sendo necessário um aumento na quantidade de surfactante para que o processo de coalescência seja suprimido de forma eficiente.^[11, 35, 38]

O aumento da área superficial proveniente da diminuição do tamanho das gotas através do cisalhamento leva a um maior consumo do surfactante do meio, sendo este um dos fatores que ajudam a garantir que não irá ocorrer a nucleação micelar.^[37] Essa expansão também é essencial para o aumento da massa molar dos polímeros formados, pois esta gera uma maior quantidade de nanorreatores (nanogotas de monômero) presentes no meio. Um maior número de partículas faz um melhor uso e aproveitamento dos radicais gerados, pois o aumento da área superficial eleva a probabilidade de somente um radical iniciar e propagar a reação diminuindo assim os efeitos de terminação além de favorecer a formação de cadeias poliméricas de elevado tamanho e elevadas massas molares.^[37]

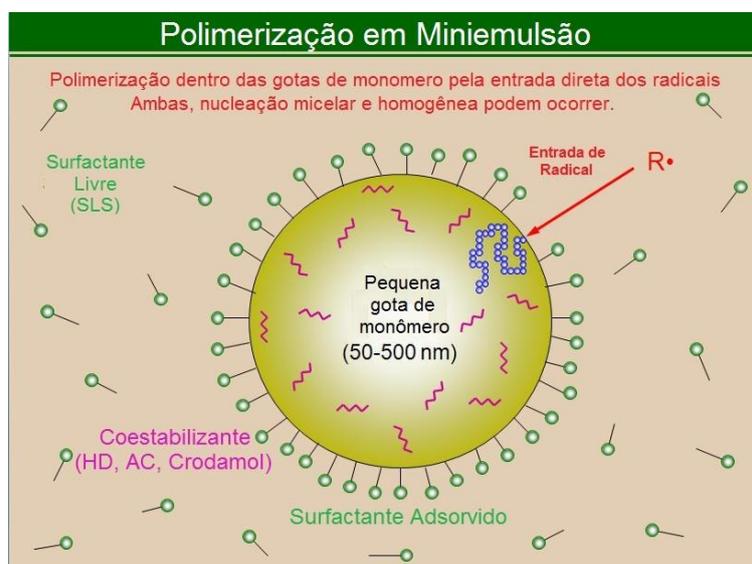


Figura 11 - Mecanismos e reagentes básicos de uma polimerização em miniemulsão. Figura modificada de <http://fp1.cc.lehigh.edu/inemuls/epi/epi%20research%20areas.htm> em 08/03/2013.

A Figura 11 exemplifica como o surfactante é utilizado em uma miniemulsão. Nota-se que não ocorre à presença de micelas no meio, mas sim que o surfactante se encontra adsorvido na superfície da gota. A eficiência do processo está no fato de que todo o surfactante é consumido afim de que a

estabilidade seja mantida. Porém, a quantidade de surfactante deve ser o suficiente para cobrir completamente a superfície das gotas, pois se esta está completamente recoberta garante-se que micelas não estarão presentes no meio e a nucleação nas gotas estará sendo favorecida.^[35, 36, 38]

Já o mecanismo τ_1 , degradação difusional ou fenômeno de *Ostwald Ripening*, que consiste na coalescência das gotas por troca de monômero, partículas menores se unem formando partículas maiores (Figura 10), é suprimido pela presença do hidrófobo ou coestabilizante, um material chave nas formulações de miniemulsões.^[35, 36]

Um coestabilizador é uma substância que apresenta uma solubilidade muito baixa no meio contínuo e a quantidade desta no meio não altera o tamanho de partícula, somente estabelece as relações de pressão osmótica quando adsorvidas nas gotículas. Essas relações são necessárias para que a miniemulsão permaneça estável por maiores períodos de tempo. Segundo Landfester et al.¹¹, após a adição do hidrófobo não haverá crescimento ou diminuição das gotas de monômero formadas, elas somente serão estabilizadas.^[35, 36, 38]

O controle de pressão de Laplace faz com que as pequenas gotas de monômero não se difundam no meio e, deste modo, não sejam absorvidas pelas gotas maiores. Subentende-se, assim, que a pressão osmótica externa gerada pela presença do hidrófobo na superfície da gota é um pouco maior, ou igual, a pressão interna presente nas gotas menores.^[38, 45]

A grande área superficial gerada pela quebra das gotas de monômero em gotículas de monômero nanométricas permite que se obtenha, igualmente a polimerização em emulsão, látices poliméricos de elevada massa molar devido ao fenômeno da compartimentalização, o que torna o processo em miniemulsão bastante atrativo em alguns segmentos industriais.

2.3 Mecanismo cinético da polimerização em emulsão

Reações de polimerização em emulsão que envolvam a presença de mecanismos radicalares possuem etapas bem definidas que não podem ser negligenciadas ao longo do curso de uma polimerização. São elas: *Iniciação*, *Propagação*, *Transferência de Cadeia* e *Terminação*, onde a iniciação é responsável pelo início da polimerização e caracterizada pela formação dos

radicais iniciadores, que ao se combinarem com as moléculas de monômero originam os primeiros radicais poliméricos (Equação 1); na propagação, os radicais poliméricos são responsáveis pelo crescimento das cadeias poliméricas, caracterizada pela incorporação sucessiva de moléculas de monômero a cadeia polimérica em crescimento (Equação 2); a terminação que é responsável pelo cessar do crescimento das cadeias poliméricas dando origem assim aos polímeros mortos (Equação 3); e as transferências de cadeia que podem ser um método eficiente de controle do tamanho de cadeia, desde que um agente de transferência de cadeia apropriado seja escolhido para atuar de forma eficiente na morte das cadeias poliméricas (Equações 4 e 5).^[9, 30, 31, 46-48]

Processos em emulsão são regidos por mecanismos cinéticos e diversos outros fatores que irão de alguma forma afetar as propriedades físicas (morfologia das partículas, porosidade, distribuição de tamanho de partícula - DTP ou ainda propriedades macromoleculares - \bar{M}_w , DMM, estereoquímica, composição dos copolímeros, grau de reticulação, entre outros).^[31, 46, 47, 49-53]

Faz-se necessário um excelente controle do processo, para que possam ser obtidos materiais com excelente especificação e reprodutibilidade. Esse controle pode ser obtido através da modelagem matemática do sistema, que por ser representada por cálculos matemáticos permite que os processos possam ser melhor observados e descritos, possibilitando um estudo mais aprofundado de suas variáveis e como estas influenciam nas propriedades dos polímeros formados durante o curso de uma polimerização em emulsão.^[30, 47, 51, 54-56]

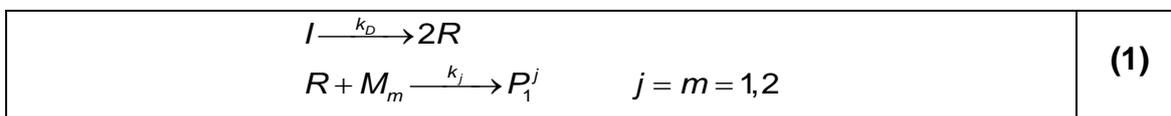
A literatura apresenta os mecanismos cinéticos já estabelecidos aplicados à modelagem e que funcionam para diversas reações de copolimerização de monômeros vinílico, entretanto estas reações apresentam uma dinâmica bastante diferente daquela observada em reações de polimerizações com monômeros derivados de óleos vegetais, que por natureza são menos reativos.

O mecanismo clássico proposto para as reações de copolimerização considera que a etapa de crescimento das cadeias poliméricas (propagação) pode ser descrita pelo *modelo terminal* (ou modelo último) proposto por *Mayo-Lewis*,^[57] onde a reatividade dos radicais poliméricos em crescimento é definida pela natureza química da unidade mérica terminal, ou seja, da reatividade da última espécie monomérica incorporada a essa cadeia.^[30, 31, 47, 51, 58] Embora o modelo

terminal seja bastante difundido na literatura, é consenso de que o mesmo apresenta resultados preditivos inferiores aos obtidos quando a etapa de propagação é descrita pelo modelo penúltimo (assume que as unidades terminal e penúltima do radical polimérico podem afetar a reatividade e a seletividade), que é capaz de representar de forma bastante precisa perfis de composição e o comportamento cinético da reação. Apesar disso, o modelo último ainda parece ter preferência, graças ao número reduzido de parâmetros cinéticos associados a ele.

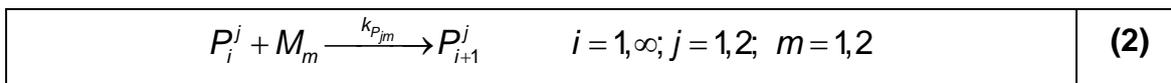
As reações do mecanismo cinético de um processo de polimerização em emulsão baseadas em um modelo terminal são apresentadas a seguir.^[59]

Iniciação



onde, I é o iniciador, R o radical de iniciador formado, M o monômero, P faz referência aos primeiros radicais poliméricos formados, k_D é a constante cinética de decomposição do iniciador e k_i é a constante cinética de formação do primeiro radical polimérico de tipo j . Já o índice m refere-se ao tipo de monômero, i ao tamanho da cadeia polimérica e j a unidade métrica terminal da cadeia polimérica formada.

Propagação

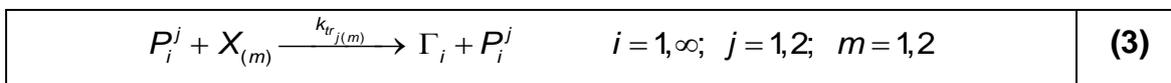


onde, k_{pjm} é a constante cinética de propagação de uma cadeia polimérica de tamanho i do tipo j com um monômero do tipo m incorporado à cadeia polimérica em crescimento de tamanho $i+1$, P_i^j é o radical polimérico em crescimento e P_{i+1}^j é o radical polimérico em crescimento acrescido de uma unidade monomérica.

Transferência de Cadeia

As transferências de cadeia podem ocorrer por diversas formas, dentre elas temos: transferências para os monômeros, impurezas, polímeros ou ainda agentes

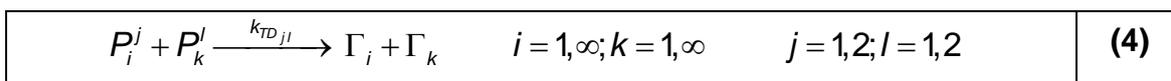
de transferência de cadeia (ATC), substâncias que quando adicionadas aos meio reacional promovem a terminação do processo de polimerização através abstração do hidrogênios responsáveis pelo crescimento da cadeia.



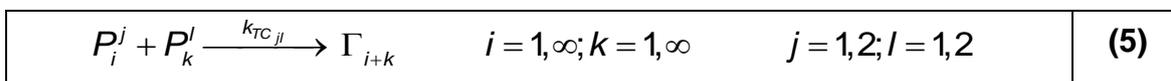
onde X pode ser: espécies monoméricas do tipo m , impurezas e agentes de transferência de cadeia; Γ_i é polímero morto de tamanho i ; $k_{trj(m)}$ é a constante de transferência de uma cadeia polimérica em crescimento de tamanho i para alguma substância capaz de abstrair o hidrogênio e realizar a transferência e P_i^j é uma cadeia polimérica em crescimento de tamanho i do tipo j .

Terminação

Terminação por Desproporcionamento



Terminação por Combinação



onde k_{TDjl} é a constante de terminação por desproporcionamento das cadeias poliméricas do tipo j ou l ; k_{TCjl} é a constante de terminação por combinação das cadeias poliméricas do tipo j ou l ; P_k^l é uma cadeia polimérica em propagação de tamanho k do tipo l e P_i^j é uma cadeia polimérica em propagação de tamanho i do tipo j ; Γ_i e Γ_k são cadeias poliméricas mortas do tipo i e k , respectivamente e Γ_{i+k} é uma cadeia polimérica morta de tamanho $i + k$.

2.4 Técnicas de caracterização

2.4.1 Ressonância magnética nuclear (RMN)^[60-62]

A técnica de ressonância magnética nuclear (RMN) é extremamente utilizada na elucidação da estrutura molecular de substâncias e consiste em

medidas experimentais das diferenças na energia nuclear do átomos das substâncias quando estas são submetidos a um campo magnético externo que utiliza radiações eletromagnéticas operando na região das radiofrequências.

A RMN está diretamente associada ao movimento (spin) e energia do núcleos atômicos, e para que seja possível a obtenção de dados é necessário que esses spins estejam no estado conhecido como ressonância. Quando uma substância está em ressonância os spins de um mesmo átomo possuem o mesmo alinhamento e conseqüentemente a mesma energia. Quando a substância é submetida a uma campo eletromagnético ela poderá assumir orientações contra ou a favor desse campo, sendo assim necessários pulsos eletromagnéticos adicionais que irão fazer com que todos os spins possuam o mesmo alinhamento e energia.

Como na RMN se mede diferenças de energia, o que será mensurado é o tempo em que núcleo demora para perder a energia adquirida pelo pulsos eletromagnéticos, conhecido como tempo de relaxação, quando isso ocorre considera-se que os spins alinhados na ressonância voltaram ao seu estado fundamental.

As técnicas de RMN são amplamente utilizadas na elucidação de substâncias simples, de tamanho reduzido, porém esta técnica também passou a ser utilizada apresentando excelentes resultados na caracterização de materiais macromoleculares, pois a RMN de H^1 pode ser utilizada para medidas quantitativas como por exemplo para a composição de copolímeros, ou seja, a porcentagem de incorporação dos monômeros a cadeia polimérica, enquanto a RMN de C^{13} , é extremamente útil em medidas quantitativas bem como na elucidação microestrutural de material poliméricos, correlação com as propriedades mecânicas e térmicas além de permitir inferências sobre o mecanismo de polimerização.

2.4.2 Espalhamento de luz dinâmico (DLS)^[63]

O espalhamento de luz dinâmico (DLS) é usado para medir o tamanho das partículas, formadas durante o processo de polimerização, e conseqüentemente informar qual o tamanho médio de partículas (D_p) e a distribuição do tamanho de partículas (DTP). É uma técnica de caracterização não invasiva que mede tamanhos que variam da região submicrométrica até a região nanométrica.

A técnica de DLS consiste no uso de radiações eletromagnéticas. Quando um feixe de luz, radiação eletromagnética, é incidido sobre uma molécula essa adquire um momento de dipolo característico, nesse momento essa substância passa a emitir radiação em todas as direções. Essas emissões irão gerar uma mudança no índice de refração da solução onde as partículas se encontram suspensas sendo assim captadas por um detector que se encontra a 173° do feixe de emissão, sendo este tipo de detector instalado nos equipamentos mais modernos presentes no mercado. Este tipo de equipamento possui uma melhor sensibilidade sendo muito eficiente tanto para partículas muito pequenas quanto para partículas maiores.

A técnica de DLS irá mensurar as diferenças nos índices de refração e difusão, do solvente, gerados pelas partículas do meio, essas medidas se dão através de algumas funções que correlacionam à intensidade da luz incidente (I), comprimento de onda (λ), ângulo de espalhamento, massa molar, número de Avogrado. Todos esses fatores aliados ao movimento Browniano das diferentes partículas, a as oscilações na intensidade de luz espalhada, irão nos fornecer a partir das relações de Stokes-Einsten o tamanho médio das partículas no meio.

Dentre suas principais vantagens podemos citar a rapidez de suas análises, a necessidade de pequenas porções de amostras e a possibilidade de recuperação dessas, além do fato já citado de não ser invasiva, ou seja, o equipamento não entra em contato com a amostra.

2.4.3 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A calorimetria diferencial de varredura (DSC) tem como princípio fundamental a medida da diferença de energia ou fluxo de calor de um material em relação a uma amostra de referência. A técnica de DSC pode ser utilizada para medir e avaliar diferentes propriedades químicas e físicas, porém no presente trabalho este será usado no intuito de avaliar as temperaturas de transição vítrea (T_g) dos copolímeros formados a medida em que se alteram as composições dos copolímeros.

2.4.4 Cromatografia de permeação em gel (GPC)

O GPC é uma técnica utilizada na medidas das Massas Molares dos polímeros formados. O GPC também é conhecido por cromatografia de exclusão por tamanho (SEC), ou seja os materiais serão analisados a partir dos diferentes tamanho que possam possuir.^[64, 65]

O GPC é uma técnica de cromatografia líquida, assim existirá uma fase móvel, responsável por dissolver e carrear o material durante a análise, e um fase estacionária, que será responsável por separar o material nas diferentes frações (tamanhos de cadeia). A fase estacionária geralmente é uma coluna preenchida com um copolímero de estireno/divinilbenzeno, microparticulado de porosidade específica, que será responsável por separar as cadeias poliméricas de acordo com o seu tamanho (ver Figura 12).^[64, 66]

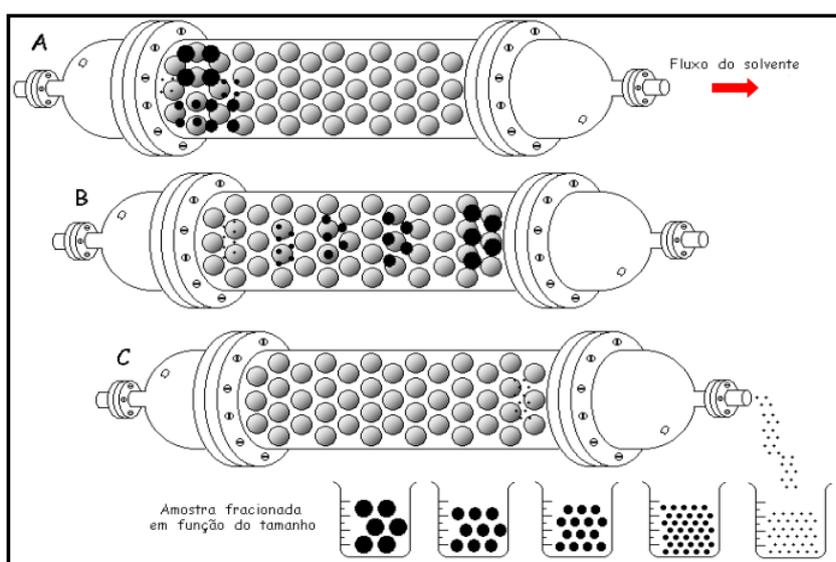


Figura 12 - Funcionamento de uma coluna utilizada durante o processo de exclusão por tamanho. Retirada da referência [67].

2.4.5 Condutometria^[68]

A condutometria é uma técnica que baseia-se na condutância dos íons gerados em um meio reacional, assim quanto maior a quantidade de íons nesse meio, maior será a condutância gerada por este.

A condutometria é uma técnica amplamente utilizada na determinação da CMC dos surfactantes, que é o ponto (concentração limite) a partir do qual se inicia a formação de micelas no meio, esse ponto pode ser claramente notado em uma titulação condutométrica, podendo ser facilmente mensurado através da extrapolação e igualdade das equações geradas pelas linhas de tendência que descrevem os pontos experimentais obtidos durante a adição de surfactante ao meio.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Reagentes utilizados

Para as reações de síntese do oleato de metila acrilado (OMA), foram utilizados os seguintes reagentes: Ácido oléico P.A. ($C_{18}H_{32}O_2$) com pureza de 99%, fornecido pela Synth, álcool metílico (Metanol) P.A. ACS, (CH_3OH) com pureza de 99,8%, fornecido pela Vetec, ácido sulfúrico P.A. (H_2SO_4) com pureza de >51%, fornecido pela Vetec, ácido fórmico (CH_2O_2) com pureza de 88%, fornecido pela Vetec, peróxido de hidrogênio 30%, (H_2O_2), fornecido pela Merck, ácido acrílico P.A. ($C_3H_4O_2$) com pureza de 99%, fornecido pela Vetec, hidroquinona P.A. com pureza de 99% ($C_6H_4(OH)_2$), fornecida pela Vetec, trietilamina P.A. (Et_3N) com pureza de 99%, fornecida pela Vete, álcool isopropílico P.A. (C_3H_7OH) com pureza de 99,5%, fornecido pela Dinâmica Reagentes Analíticos, tolueno P.A. ($C_6H_5CH_3$) com pureza de 99,5%, fornecido pela Vetec, éter dietílico P.A. (C_2H_6O) com pureza de 99%, fornecido pela Ecibra reagentes analíticos, bicarbonato de sódio P.A. ($NaHCO_3$) com pureza de 99,7%, fornecido pela Vetec, sulfato de magnésio anidro P.A. ($MgSO_4$) com pureza de 99%, fornecido pela Vetec, sulfato de sódio anidro P.A. (Na_2SO_4) com pureza de 99%, fornecido pela Vetec e água destilada.

Nas reações de homo e copolimerização do estireno e oleato de metila acrilado foram utilizados os seguintes reagentes: Oleato de metila acrilado (OMA) ($C_{22}H_{39}O_5$), estireno P.A. (C_8H_8) com pureza de 99%, fornecido pela Merck, persulfato de potássio P.A. (KPS) ($K_2S_2O_8$) com pureza de 99%, fornecido pela Vetec dodecil sulfato de sódio P.A. (SLS), ($NaC_{12}H_{25}SO_4$) com pureza de 90%, fornecido pela Reagen, bicarbonato de sódio P.A. ($NaHCO_3$) com pureza de 99,7%, crodamol (mistura dos ácidos cáprico ($C_{10}H_{20}O_2$) e caprílico ($C_8H_{16}O_2$)), hexadecano 99%, ($C_{10}H_{22}$), hidrófobo, fornecido pela Sigma Aldrich e água destilada.

3.2 Reações de modificação do ácido oléico

Nessa seção serão abordados os procedimentos utilizados na modificação do ácido oleico (AO). A modificação do ácido oleico foi realizada segundo o seguinte fluxograma (Figura 13).

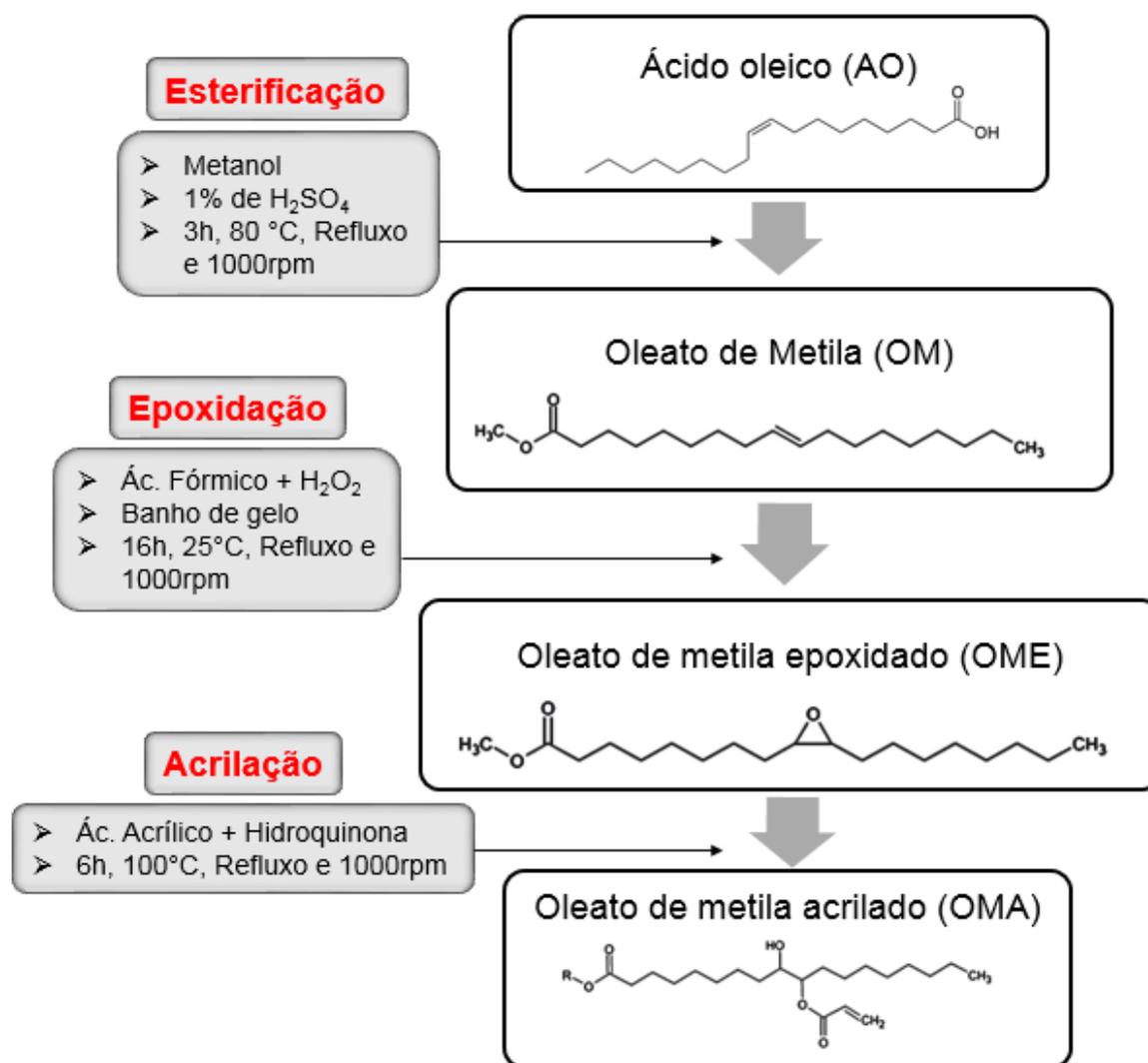


Figura 13 – Fluxograma das etapas de modificação (esterificação, epoxidação, acrilação) do ácido oleico (AO), para formação do oleato de metila acrilado (OMA)

3.2.1 Reação de esterificação do ácido oleico

Em um balão de fundo redondo de 1L foram adicionados 282,5 g de AO e 128,1 g de metanol na proporção molar de 1:4 respectivamente, e posteriormente foi adicionado 4,3 mL de ácido sulfúrico na proporção de 1% em relação à massa

inicial dos reagentes. Deixou-se então reagir com forte agitação (1000 rpm) durante quatro horas, sobre refluxo, em um banho de óleo a 80 °C. Ao término da reação em um funil de decantação a solução é lavada com água fervente para remover o excesso de ácido, sendo que toda fase aquosa residual do sistema deve ser removida, para que assim a mistura restante de ácido oleico (AO) e oleato de metila (OM) possa então ser esterificada novamente.

O procedimento deve ser repetido 3 vezes para que a conversão do ácido carboxílico a éster seja maximizada, e não contenha quantidades significativas de AO. Assim após as repetidas reações o óleo final contém aproximadamente 99% de OM. Essa conversão é inferida por meio de medidas do índice de acidez de acordo com o método AOCS Official Method Cd 3d-63.

3.2.2 Reação de epoxidação do oleato de metila

A reação ocorre na proporção de 10:8:5 em massa, de oleato de metila (OM), peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e ácido fórmico ($HCOOH$), respectivamente. Em um balão de fundo redondo mistura-se 10 g de OM e 5 g de ácido fórmico e então adiciona-se de forma controlada e sobre banho de gelo 8g de peróxido de hidrogênio, a adição de peróxido deve ser controlada pois a reação deste com o ácido fórmico é muito exotérmica. A reação é feita sob forte agitação (1000 rpm), refluxo e a temperatura ambiente durante 16 h.

Decorrida as 16 h de reação, em um funil de separação, adiciona-se a mistura 30 mL de éter etílico para que ocorra uma melhor separação da fase orgânica, oleato de metila epoxidado (OME), e da fase aquosa. Em seguida é feita a lavagem com solução saturada de bicarbonato de sódio, para remoção do resíduo de ácido fórmico e peróxido de hidrogênio. A lavagem deve ser feita até que a solução atinja pH neutro, seguida de remoção da fase aquosa via adição de sulfato de magnésio anidro a fase orgânica OME, que será posteriormente filtrada para remoção do sulfato de magnésio hidratado. Após estas etapas OME será levado ao rota-evaporador para remoção do éter etílico.

3.2.3 Reação de incorporação do ácido acrílico ao oleato de metila epoxidado

A reação de incorporação ocorre na proporção de 2:1 em massa, de ácido acrílico (AA) e oleato de metila epoxidado (OME), respectivamente. Nesta reação é utilizada uma quantidade de aproximadamente 500 ppm de hidroquinona para evitar a polimerização de AA e 1 % de trietilamina (em relação a massa dos reagentes iniciais), responsável por catalisar a reação de abertura do anel oxirânico, e conseqüente incorporação do grupo acrilato.

Em um balão de fundo redondo adiciona-se 5 g de ácido acrílico e 7 mg de hidroquinona, após completa dissolução da hidroquinona adiciona-se 10 g de OME e 0,5 g de trietilamina. A reação é então conduzida em refluxo, sobre forte agitação (1000 rpm) a 100 °C durante 6 h.

Após as 6 h de reação, em um funil de separação, adiciona-se a mistura éter etílico para que ocorra uma melhor separação da fase orgânica, OMA, e da fase aquosa. Em seguida é feita a lavagem com solução saturada de bicarbonato de sódio, para remoção do resíduo de ácido acrílico e trietilamina. A lavagem deve ser feita até que a solução atinja pH neutro, seguida de remoção da fase aquosa por meio da adição de sulfato de magnésio anidro a fase orgânica OMA, que será posteriormente filtrada para remoção do sulfato de magnésio hidratado. O OMA será levado ao rota-evaporador para remoção do éter etílico, após a filtração da fase orgânica.

3.3 Utilização das técnicas de caracterização

3.3.1 Ressonância magnética nuclear (RMN)

A composição química e estrutural dos polímeros e das várias etapas de síntese de OMA foram avaliadas através dos espectros gerados pelo equipamento de RMN (Varian Mercury Plus M300 MHz, Varian Instruments) equipado com uma sonda de 54 mm, operando a 300 MHz. Cerca de 25 mg de amostra foram dissolvidas em 1 mL de clorofórmio deuterado e os espectros foram adquiridos a 25 ° C, utilizando TMS ($\delta = 0$ ppm) como padrão interno.

3.3.2 Espalhamento de luz dinâmico (DLS)

Para a medida do tamanho de partícula e do DTP foi utilizado um equipamento Malvern Zetasizer-NanoSeries (Modelo ZEN3600), que determinou além diâmetro médio de intensidade das partículas de polímero, a estabilidade dos polímeros reticulados obtidos durante os processos de polimerização em emulsão e miniemulsão. As medidas foram realizadas através da dispersão direta de 2 gotas de látex em aproximadamente 3 mL de água, presentes na cubeta de medida.

3.3.3 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A caracterização térmica das amostras foi realizada com um calorímetro Shimadzu DSC-60 (Shimadzu Scientific Instruments), sob atmosfera de nitrogênio. As análises seguiram o mesmo perfil: rampa de aquecimento de -80 °C a 200 °C, arrefecimento de 200 °C a -80 °C, e uma outra rampa de aquecimento de -80 °C a 200 °C. As taxas de aquecimento e arrefecimento foram constantes (10 °C · min⁻¹) e os dados obtidos a partir da segunda rampa de aquecimento foram utilizadas para determinar a temperatura de transição vítrea.

3.3.4 Cromatografia de permeação em gel (GPC)

As distribuições de massa molar (DMM) e as massas molares médias (\bar{M}_w e \bar{M}_n) foram determinados pela filtragem de uma solução de polímero contendo 0,5 % de massa polimérica (solvente tetra-hidrofurano) por meio de um filtro de Teflon com um tamanho de malha de 45 μm seguida por injeção automática de 20 mL da solução polimérica em um (HPLC LC-20A, Shimadzu) equipado com um detector de índice de refração (RID-10A), utilizando THF como fase móvel, a 40 °C, e com uma vazão volumétrica de 1 mL·min⁻¹ e um conjunto de colunas composto de três colunas de 300 x 8 mm montadas em série (GPC-801, CGP-804 e GPC-807). As massas molares médias e as distribuições da massa molar foram calculadas com base em padrões de poliestireno (PS) com massa molar média no intervalo entre 580 g·mol⁻¹ e 3.800.000 g·mol⁻¹ e dispersão de massa molar (\bar{M}_w/\bar{M}_n) em torno de 1.

3.3.5 Condutometria

Análises condutométricas foram utilizadas para a determinação da concentração micelar crítica (CMC) do lauril sulfato de sódio (SLS) na temperatura de reação (85 °C) utilizada durante os processos de polimerização. Essas análises foram necessárias, pois não se encontram dados sobre esse valor disponíveis na literatura.

Para as medidas da CMC do SLS a (85 °C), Foi utilizado o condutivímetro da marca GEHAKA, modelo CG2500. O experimento foi realizado em um reator de vidro encamisado, e sobre refluxo, para minimizar assim a perda de água por evaporação.

3.3.6 Análise gravimétrica

As análises gravimétricas foram realizadas para inferência dos valores de conversão monomérica das reações de homopolimerizações do estireno e copolimerizações de estireno e OMA.

Os valores de conversão foram obtidos através da Equação 6, sendo que em cada tempo de amostragem, cerca de 1g do meio reacional é coletado, tratado com 5 gotas de hidroquinona, pesado e levado para a estufa a 60 °C por aproximadamente 2 dias, até que atinja uma massa constante de polímero.

$x = \frac{m_{pol}}{m_{amostra} \cdot f}$	(6)
---	------------

Onde m_{pol} é a massa de polímero (peso seco), $m_{amostra}$ é a massa de alíquota retirada do meio reacional e f é fração de fase orgânica (relativa à quantidade monômeros utilizados nas bateladas).

A massa das alíquotas retiradas para amostragem e consequente medidas de conversão e cinética de reação não devem ser inferiores a 1g, isso ocorre devido a baixa sensibilidade do equipamento utilizado uma balança semi-analítica SHIMADZU, modelo BL - 320H, com sensibilidade de 0,001g. Dessa forma deve-

se tomar o cuidado com a massa da amostra utilizada afim de se obter uma melhor precisão nos resultados de conversão polimérica.

3.4 Reações de polimerização

Os procedimentos experimentais utilizados nas reações de copolimerização são descritos na seção abaixo.

3.4.1 Reações de homopolimerização em emulsão de estireno e oleato de metila acrilado e copolimerização de estireno / oleato de metila acrilado

As reações de homo e copolimerização em emulsão foram realizadas em batelada, em um balão tritubulado de fundo redondo de 250 mL, equipado com condensador de refluxo com aquecimento via banho de óleo e agitação magnética constante de 400 rpm, como exemplificado na Figura 14. As reações foram iniciadas a 65°C, é em seguida elevada até 85°C em período de aproximadamente 10 min. Após estabelecida, a temperatura é controlada em torno do *setpoint* no decorrer das 3h de reação.



Figura 14 – Sistema reacional utilizado nas reações de copolimerização em emulsão do oleato de metila acrilado e estireno. Onde: 1 – Condensador de refluxo, 2 – Balão tritubulado de fundo redondo de 250 mL, 3 – termômetro, 4 – termopar, 5 – Banho de óleo e 6 – Placa de aquecimento e agitação magnética.

Procedimento utilizado nas reações de copolimerização de OMA e Estireno, bem como fluxograma representacional do processo em emulsão (Figura 15).

Basicamente, como ilustrado na Figura 14, em um balão tritubulado de fundo redondo adiciona-se as quantidades de 40 g de água, 0,24 g de SLS, 0,41 g de NaHCO₃ e 0,2 g de KPS, deixando a mistura sob agitação de 400 rpm por 5 minutos e a 65 °C. Em um recipiente fechado (para diminuir a perda de estireno e OMA) adiciona-se as quantidades necessárias de OMA e estireno (por exemplo, em uma reação contendo 15 % de OMA e 85 % de estireno, utiliza-se respectivamente 3 g de OMA e 17 g de estireno) deixando que estes se misturem por 5 min a 65 °C. Em seguida a 65 °C, adiciona-se a mistura de monômeros ao balão de reação deixando ambas as fases reagirem para a formação do látice polimérico, seguindo o procedimento de reação descrito anteriormente. A Tabela 3 apresenta as condições das reações de polimerização bem como seus respectivos códigos e concentrações monoméricas iniciais.

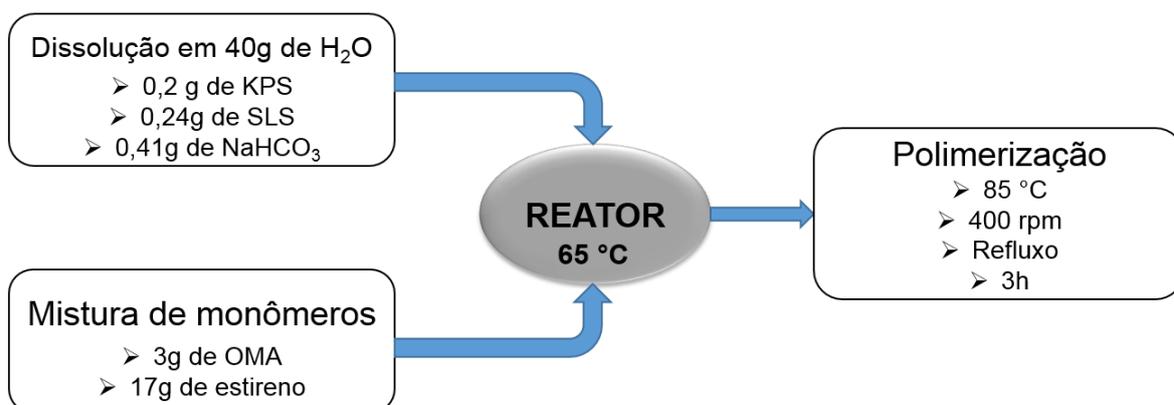


Figura 15 – Fluxograma do processo de polimerização em emulsão de estireno e oleato de metila acrilado.

Tabela 3 – Condições experimentais das reações de polimerização em emulsão.

Código da reação	Concentração de monômero	OMA (g)	Estireno (g)	Água (g)	SLS (g)	KPS (g)	NaHCO₃ (g)	Tempo (h)
RE 16	OMA 15% Estireno 85%	2,25	12,75	30	0,18	0,14	0,3	3
RE 17	OMA 15% Estireno 85%	2,25	12,75	30	0,18	0,14	0,3	3
RE 18	OMA 15% Estireno 85%	2,25	12,75	30	0,18	0,14	0,3	3
RE 19	OMA 15% Estireno 85%	2,25	12,75	30	0,18	0,14	0,3	3
RE 20	OMA 15% Estireno 85%	3	17	40	0,24	0,2	0,41	3
RE 21	OMA 15% Estireno 85%	3	17	40	0,24	0,2	0,41	3
RE 22	OMA 15% Estireno 85%	3	17	40	0,24	0,2	0,41	3
RE 25	Estireno 100%	0	20	40	0,24	0,2	0,41	3
RE 27	Estireno 100%	0	20	40	0,24	0,2	0,41	3
RE 28	Estireno 100%	0	20	40	0,24	0,2	0,41	3
RE 29	OMA 10% Estireno 90%	2	18	40	0,24	0,2	0,41	3
RE 30	OMA 10% Estireno 90%	2	18	40	0,24	0,2	0,41	3
RE 31	OMA 10% Estireno 90%	2	18	40	0,24	0,2	0,41	3
RE 32	OMA 5% Estireno 95%	1	19	40	0,24	0,2	0,41	3
RE 33	OMA 5% Estireno 95%	1	19	40	0,24	0,2	0,41	3
RE 34	OMA 5% Estireno 95%	1	19	40	0,24	0,2	0,41	3
RE 36	OMA 15% Estireno 85%	3	17	40	0,24	0,2	0,41	3
RE 37	OMA 20% Estireno 80%	4	16	40	0,24	0,2	0,41	3
RE 38	OMA 20% Estireno 80%	4	16	40	0,24	0,2	0,41	3
RE 39	OMA 20% Estireno 80	4	16	40	0,24	0,2	0,41	3
RE 40	OMA 30% Estireno 70%	6	14	40	0,24	0,2	0,41	3
RE 41	OMA 30% Estireno 70%	6	14	40	0,24	0,4	0,41	3
RE 42	OMA 30% Estireno 70%	6	14	40	0,24	0,6	0,41	3
RE 43	OMA 40% Estireno 60%	8	12	40	0,24	0,8	0,41	3
RE 45	OMA 40% Estireno 60%	8	12	40	0,24	0,8	0,41	3
RE 50	OMA 100%	20	0	40	0,24	3,5	0,41	5
RE 51	OMA 100%	20	0	40	0,24	3	0,41	5
RE 52	OMA 100%	20	0	40	0,24	4	0,41	5

3.4.2 Reações de copolimerização em miniemulsão de oleato de metila acrilado e estireno

Procedimento utilizado nas reações de copolimerização de OMA e Estireno, bem como fluxograma representacional do processo em miniemulsão (Figura 16).

Em um reator encamisado mistura-se as quantidades de 3,185 g de OMA, 1,062 g de estireno e 0,750 g Crodamol, e deixa-se agitar por 10 min a 60 °C, formando-se assim a fase orgânica. Este reator é então fechado com um filme de PVC para diminuir a perda de estireno e OMA. Já em um béquer misturam-se 25 g de água, 0,1 g de lauril sulfato de sódio (SLS) e 0,45 g de bicarbonato de sódio, e deixa-se dissolver por 10 min a 60 °C, formando assim a fase aquosa. Em seguida mistura-se a fase orgânica e a fase aquosa, deixando-as se sob forte agitação a 60 °C, durante 1h. Decorrida a 1h de mistura da fase orgânica e aquosa, o reator é levado para a dispersão no ultrasonificador (Fisher Scientific, Sonic Dismembrator 500), durante 3,5 min, com pulsos de 10s ON / 5s OFF e amplitude de 70%.

Após a dispersão uma solução contendo 0,02 g de persulfato de potássio (KPS) em 5 g de água é aquecida até aproximadamente 60 °C, e em seguida adicionada ao reator, onde é mantida sob agitação por 5 min. Após o tempo de mistura, a miniemulsão é transferida para ampolas de reação mantidas em um banho termostático a 70 °C, durante um período de 4h, como ilustrado na Figura 16.

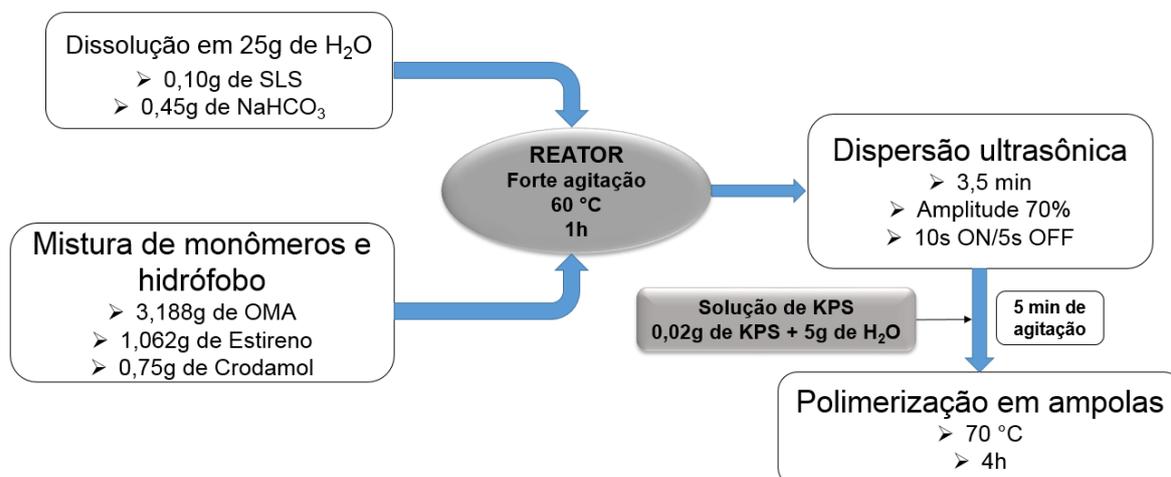


Figura 16 - Fluxograma do processo de polimerização em miniemulsão de estireno e oleato de metila acrilado.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Síntese de oleato de metila acrilado

O monômero foi sintetizado de acordo com o procedimento experimental descrito na seção 3.2. Foram realizados testes e análises em cada etapa a fim de se comprovar que os materiais esperados estavam realmente sendo formados. Na esterificação do ácido oleico foi realizado o teste do índice de acidez (AOCS Official Method Cd 3d-63) para verificar a quantidade de ácido oleico residual presente no material formado após etapas sucessivas de esterificação mostrando que é alcançada em média 99% de conversão após três reações consecutivas.

Outro método de caracterização utilizado foi a RMN, que foi utilizada para verificar as modificações geradas na molécula após cada etapa de reação. Na Figura 17 se encontram os espectros de RMN de ^1H adquiridos para cada espécie. Partindo de AO temos a formação de OM, que é comprovada pelo surgimento do pico em $\delta = 3.670$ ppm, que caracteriza os 3 hidrogênios do grupo metila do éster, este também contém o pico em $\delta = 5.353$ ppm, correspondente aos hidrogênios da insaturação, mostrando assim que a esterificação não afetou esse grupo funcional.^[69, 70]

Já a síntese de OME é comprovada pelo aparecimento do pico em $\delta = 2.910 - 3.2$ ppm, correspondentes aos dois hidrogênios ligados diretamente aos carbonos no anel oxirânico, e também pelo desaparecimento do pico relativo aos hidrogênios ligados diretamente aos carbonos insaturados em $\delta = 5.353$ ppm.^[69, 70]

A formação de OMA é comprovada através do desaparecimento do pico referente aos hidrogênios do anel oxirânico em $\delta = 2.910 - 3.2$ ppm, e pelo surgimento dos picos relativos aos três hidrogênios ligados diretamente aos carbonos insaturados do grupo acrílico incorporado a cadeia do óleo em $\delta = 5.71 - 6.41$ ppm.^[69]

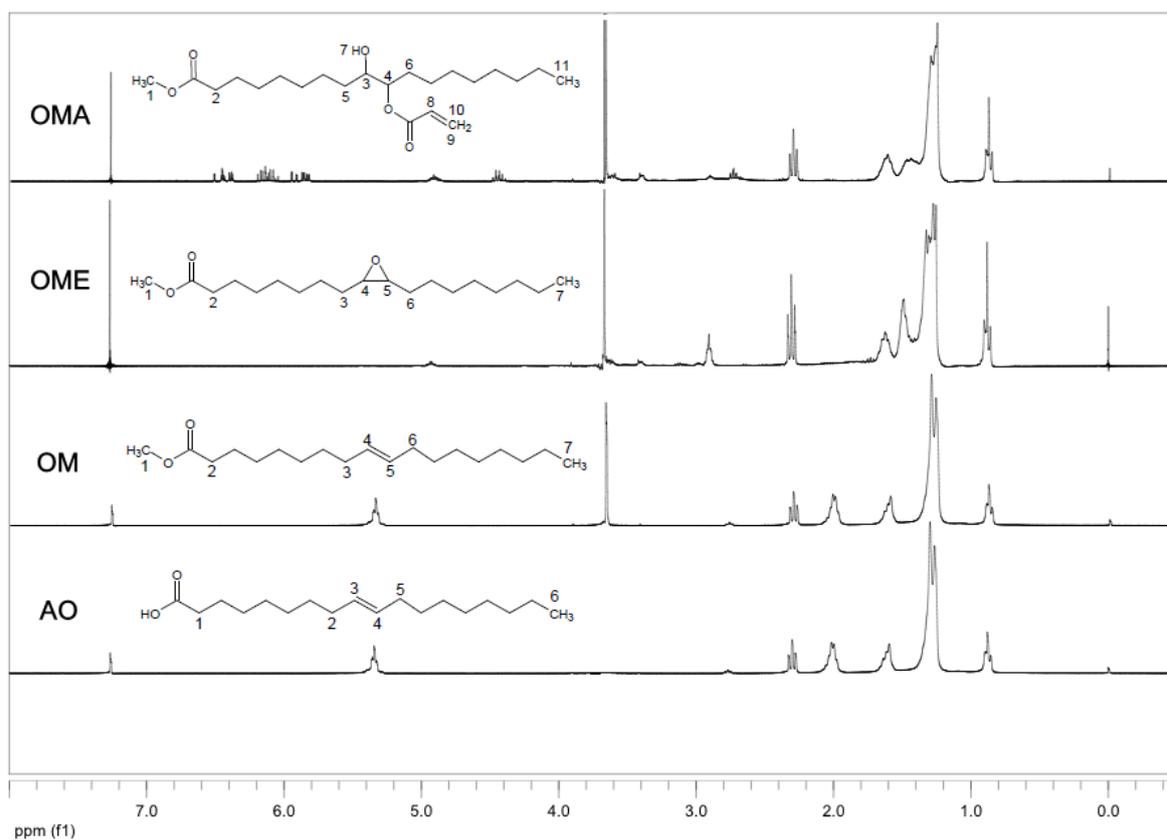


Figura 17 - Espectros de ^1H RMN, dos materiais precusores evidenciando a formação do monômero precursor OMA.

São apresentadas a seguir as respectivas correlações dos hidrogênios marcados nas estruturas apresentadas na Figura 17.

AO - ^1H -NMR (CDCl_3) δ ppm: 0.88 (3H, H_6), 1.10 – 1.30 (22H, (CH_2)), 2.02 (2H, $\text{H}_{2,5}$), 2.31 (3H, H_1), 5.30 (2H, $\text{H}_{3,4}$).

OM - ^1H -NMR (CDCl_3) δ ppm: 0.88 (3H, H_7), 1.10 – 1.30 (22H, (CH_2)), 2.02 (2H, $\text{H}_{3,6}$), 2.31 (3H, H_2), 3.63 (3H, H_1), 5.30 (2H, $\text{H}_{4,5}$).

OME - ^1H NMR (CDCl_3) δ ppm: 0.67–0.87 (3H, H_7), 0.99–1.61 (22H, (CH_2)), 2.02 (2H, $\text{H}_{3,6}$), 2.31 (2H, H_2), 2.9–3.1 (2H, $\text{H}_{4,5}$), 3.47– 3.79 (3H, H_1).

OMA ^1H -NMR (CDCl_3) δ ppm: 0.88 (3H, H_{11}), 1.10 – 1.30 (26H, (CH_2)), 1.51 - 1.61 (4H, $\text{H}_{5,6}$), 2.31 (2H, H_2), 3.60 (3H, H_1), 4.00 (1H, H_3), 5.00 (1H, H_4), 5.71 (1H, H_9), 6.15 (1H, H_8), 6.34 (1H, H_{10})

4.2 Reações de copolimerização em emulsão

4.2.1 Determinação da concentração micelar crítica

Como as reações de copolimerização foram conduzidas a 85 °C, foram necessárias medidas de CMC para o lauril sulfato de sódio (SLS). Essas medidas foram realizadas, pois os valores de CMC do SLS a 85 °C, não se encontram na literatura, e esse valor varia moderadamente de acordo com a temperatura do meio. Assim, de forma a avaliar o efeito da temperatura e de eventuais impurezas no produto, foi realizada a medida de condutividade afim de inferir a CMC do SLS (Lauril Sulfato de Sódio) a 85 °C sendo encontrado um valor de 4,35 g·L⁻¹. Valores tabelados de CMC são encontrados para algumas temperaturas, assim na temperatura ambiente (25 °C) a concentração de SLS para que atinja a CMC é aproximadamente de 2,4 g·L⁻¹ [71] e a 60 °C esse valor é de aproximadamente de 3,0 g·L⁻¹. [71]

A Figura 18 foi obtida através de medidas experimentais de condutividade em solução do SLS. Através dessas medidas foi possível obtermos o valor da CMC pela intersecção das retas formadas, ou seja, o valor no qual as duas retas são iguais, sendo esta a concentração de SLS necessária para que se atinja a CMC em água na temperatura de 85 °C. O ponto da CMC explicitado não é um dado experimental, correspondendo apenas à a intersecção das duas retas.

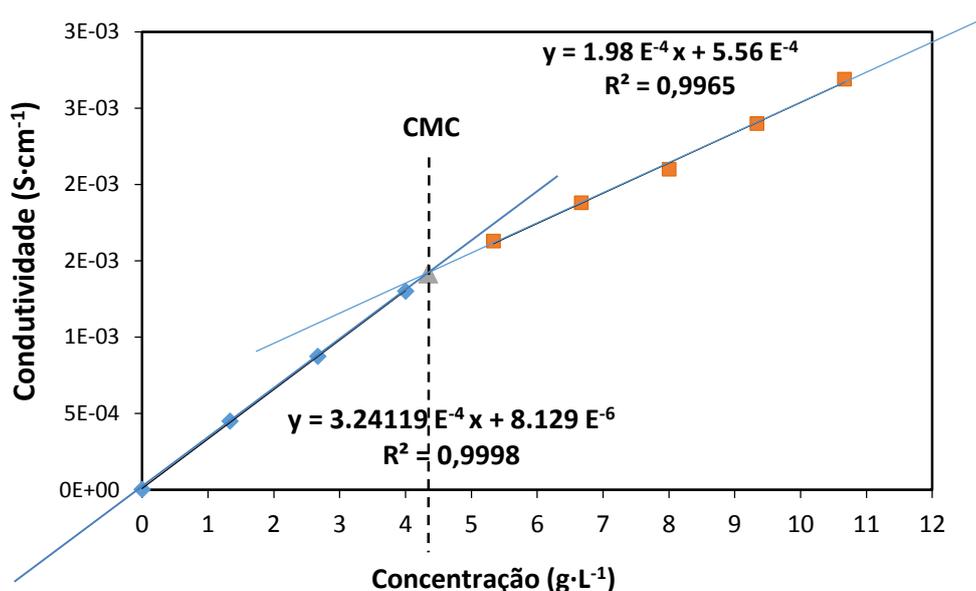


Figura 18 - Concentração micelar crítica (CMC) do lauril sulfato de sódio a 85 °C.

4.2.2 Descrição macroscópica dos látices poliméricos

Primeiramente, a fase aquosa da emulsão é transparente sendo que todos os sais foram dissolvidos, não apresentando assim nenhum material particulado. A fase orgânica homogênea de coloração amarelo escuro é uma mistura de estireno, transparente, com OMA de coloração castanha escura. Nota-se que o OMA é completamente solúvel no estireno. No reator a fase orgânica é adicionada a fase aquosa quando ambas atingem a temperatura de 65 °C, a medida que a fase orgânica é adicionada, imediatamente forma-se uma solução de coloração amarela bem clara e uma enorme quantidade de espuma que rapidamente desaparece com o decorrer da reação.

Os látices formados no final das reações de copolimerização apresentam coloração branca de acordo com a Figura 19. Observa-se que em baixas conversões, a emulsão apresenta uma coloração amarelo clara, devido a cor castanho escura característica do OMA, coloração essa que desaparece a medida que ocorre o aumento da conversão monomérica. Assim com conversões poliméricas em torno de 40 % a 50% o meio reacional já apresenta as características visualizadas na Figura 19.

Porém nas homopolimerizações de OMA a coloração amarela é característica no látex final. Essa reação se inicia com uma coloração marrom bem escura, e a medida em que a conversão aumenta, o material começa a adquirir a cor apresentada na imagem (OMA 100%) da Figura 19. Nota-se na ainda a presença de duas fases no homopolímero de OMA, espera-se a fase superior seja composta de oligômeros enquanto a fase inferior seja composta por partículas poliméricas de com pesos molecular mais elevados.

Já na homopolimerização do estireno ambas as fases são transparentes e após 10 min reação começa a formar uma emulsão de coloração branca. (ex. RE 25, 27 e 28 da Figura 19).

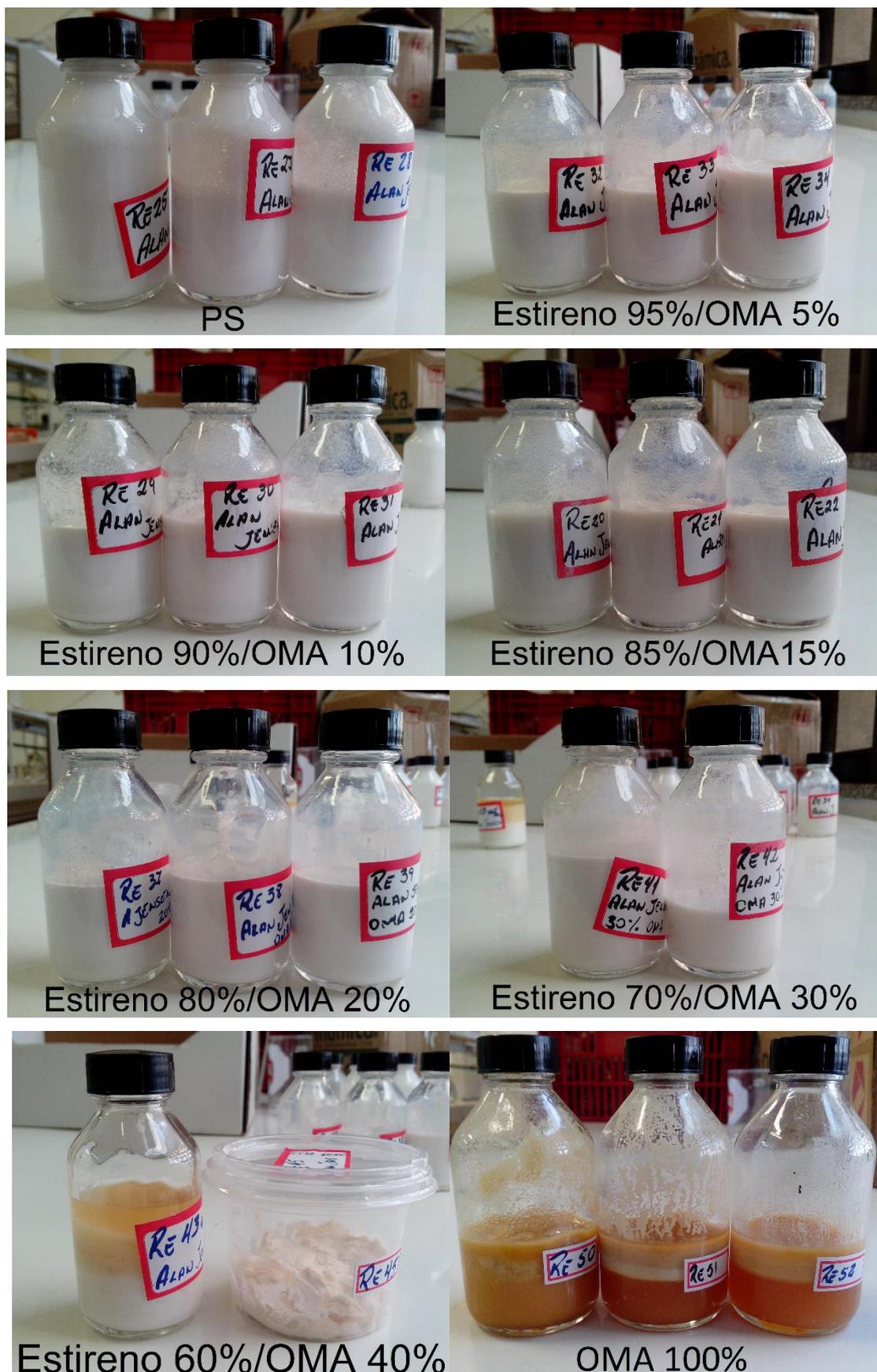


Figura 19 - Aspecto macroscópico dos látexes formado na copolimerização de estireno e oleato de metila acrilado.

4.2.3 Reações de copolimerização de estireno e oleato de metila acrilado

As copolimerizações em emulsão de estireno e OMA foram realizadas de acordo com o procedimento descrito na seção 3.4.1. As primeiras reações de polimerização foram realizadas com a finalidade de adequação do procedimento experimental em um sistema caracterizado por exibir elevadas velocidades de reação e dificuldade no controle de temperatura (em alguns casos foi observada variações de até 5 °C), como resultado de sua exotermicidade. Outro aspecto, que deve ser levado em consideração, diz respeito a falta de reprodutibilidade dos processos de polimerização apresentados na Figura 20, resultante da quantidade reduzida massa total dos reagentes utilizados durante a batelada, o que não permitia a retirada da quantidade estipulada de alíquotas necessárias para a obtenção da curva de conversão por gravimetria.

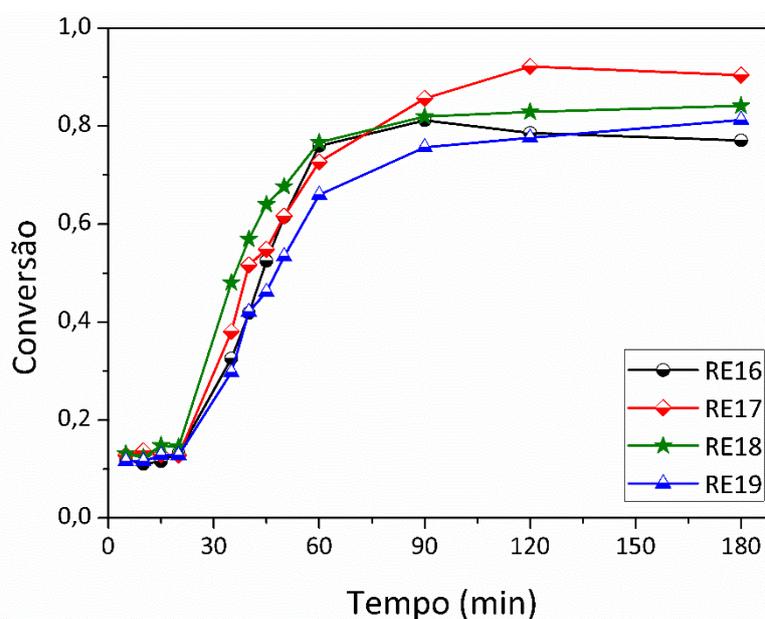


Figura 20 – Cinética de reação das primeiras copolimerizações de estireno e OMA na proporção de 85:15 em relação a massa inicial.

Exemplificando, nas primeiras reações realizadas era utilizado uma massa total do meio reacional de aproximadamente 45 g. Para as medidas de conversão, é necessária a retirada de alíquotas com massa em torno de 1g. Devido ao número de pontos necessários para obtenção da curva cinética (~ 12 pontos) a massa máxima de retirada de amostras de 20 % da massa total estava sendo

excedida, pois o máximo de pontos permitidos seria igual a nove, o que acabava por descaracterizar a reação. Quando a massa foi aumentada para aproximadamente 60 g o problema de reprodutibilidade foi resolvido, pois dessa forma a massa total obtida a partir da soma da massa de cada alíquota removida não atingia o limite de 20 %, sendo assim possível a realização das medidas de gravimetria para a formação da curva cinética.

A Figura 21 mostra as curvas de conversão relativas as copolimerizações contendo 15 % de OMA como carga inicial, juntamente com os perfis de temperatura das três reações. Uma análise das curvas de temperatura na Figura 21, mostra que houve um bom controle das temperaturas de reação, mantendo o seu valor próximo ao valor de *setpoint*, de forma que a estratégia de aumento de massa do meio reacional mostrou-se benéfica para manutenção dos perfis de conversão no mesmo patamar, bem como em um melhor controle da temperatura do meio reacional, considerando que as três curvas são repetições de uma mesma condição experimental.

A Figura 21 mostra ainda conversões relativamente baixas em tempos de reação inferiores a 20 min, cujo comportamento resulta da contribuição de dois fatores principais: *i)* elevação da temperatura de reação de 65 °C para 85 °C nos primeiros 10 min de reação; *ii)* e um período de indução, que fica mais claro quando leva-se em consideração que o sistema permanece por aproximadamente 10 min com temperatura de reação igual a 85 °C. Em particular, o tempo de indução de aproximadamente 20 minutos, pode resultar de um efeito combinado de impurezas (que competem com os monômeros pelo iniciador) do processo de nucleação das partículas poliméricas em formação.

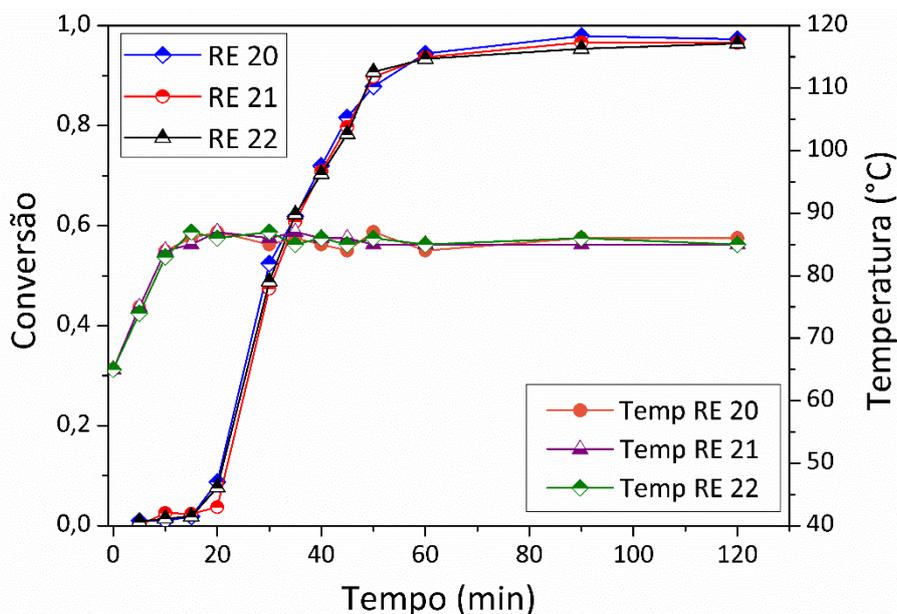


Figura 21 – Perfis de temperatura e conversão da copolimerização de estireno e oleato de metilo acrilado na proporção de 85:15 em relação a massa inicial.

Os resultados de conversão expostos na Figura 22 foram obtidos por gravimetria e correspondem ao valor médio das três curvas obtidas das reações contendo diferentes concentrações de OMA na faixa de 0 a 30 % em massa. Os valores das médias e seus respectivos desvios padrão se encontram nas Tabelas A1 a A4 do Apêndice.

Nota-se que o aumento da carga de OMA na polimerização leva a um decréscimo na velocidade de reação e a um aumento do período de indução. O decréscimo na taxa de polimerização pode ser explicado pela possível menor reatividade de OMA em relação ao estireno, pois características como tamanho da molécula, conformação e baixa solubilidade em água do OMA podem possivelmente resultar na combinação indesejada de impedimentos estéreis e limitação de difusão das gotas de monômero, OMA, através da fase aquosa até as micelas, o que conseqüentemente dificultaria a polimerização do grupo acrilato presente em sua estrutura.^[72]

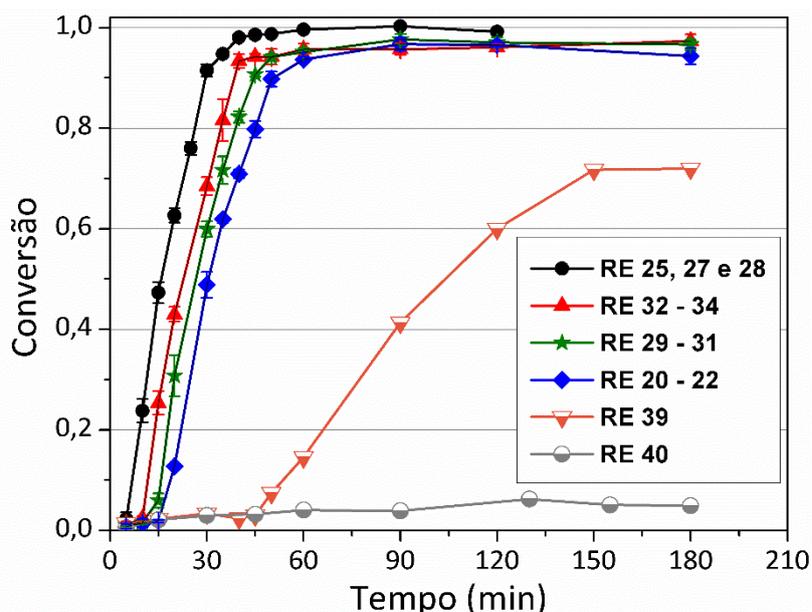


Figura 22 – Cinética de reação das homopolimerizações de estireno e copolimerizações do estireno e oleato de metila acrilado (OMA), com concentração de KPS igual a $3,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Onde, RE 25, 27 e 28; homopolimerização do estireno. RE 32 – 34, copolimerização com 5 % de OMA e 95 % de estireno; RE 29 – 31, copolimerização com 10 % de OMA e 90% de estireno; RE 20 – 22, copolimerização com 15 % de OMA e 85 % de estireno; RE 39, copolimerização com 20 % de OMA e 80 % de estireno; RE 40, copolimerização com 30% de OMA e 70% de estireno.

Os perfis de conversão da Figura 22 demonstram ainda a boa reprodutibilidade do processo, sendo que o maior desvio padrão encontrado foi de aproximadamente 0.041. A Figura 22 mostra ainda que o aumento das concentrações de OMA de 15% até 30% resultam em diminuição drástica da velocidade de reação, em polimerizações conduzidas a com concentração de KPS igual a $3,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Além da baixa reatividade das moléculas de OMA outros fatores também podem contribuir para diminuição das taxas de reação, como por exemplo, a presença de impurezas e a redução da nucleação das partículas.

Existe uma grande probabilidade de que pequenas concentrações de impurezas presentes no monômero atuem de forma significativa sobre a taxa de reação, principalmente em seu início quando o mecanismo cinético de transferência de cadeia para impurezas e o consumo dos radicais de iniciador pelas próprias impurezas são preponderantes. Após consumo integral das impurezas, o comportamento cinético da reação retorna a condição esperada e altas conversões são observadas.^[73] Para processos com maiores quantidades

de OMA em sua carga inicial é necessário o aumento da concentração de iniciador.

Em particular para polimerizações em emulsão, considera-se que o principal mecanismo que explica a elevada redução da taxa de reação, é a diminuição na nucleação das partículas, pois OMA apresenta uma solubilidade muito baixa em água em torno de 10^{-7} M.^[69] O iniciador, solúvel em água irá gerar radicais também solúveis em água, que irão reagir com o monômero disperso na fase aquosa formando assim oligômeros que podem entrar nas micelas para então nuclear novas partículas poliméricas.^[30] Neste contexto, quantidades elevadas de OMA poderiam diminuir a concentração de monômeros em água, reduzindo conseqüentemente a velocidade de nucleação.

Este comportamento pode ser exemplificado pelo caso particular da reação realizada com 20 % de massa inicial de fase orgânica OMA, onde é possível observar a redução do número de partículas, quando a concentração de OMA foi aumentada de 15 % para 20 %, como ilustrado na Tabela 3 (discutida em maior detalhe na seção 4.2.4). Observando a diferença no número de partículas entre os látices RE 20 – RE 22 (com 15 % OMA) e látex RE 39 (contendo 20 % de OMA) nota-se que o número de partículas foi de cerca de 5 vezes menor para a reação com 20 % de OMA, provavelmente devido a uma redução da taxa de nucleação acarretada pelo aumento da concentração de OMA no meio reacional.

Outro fator observado na Figura 22 é que a introdução do OMA como comonômero leva a um pequeno decréscimo da conversão máxima, sendo que para o PS os valores superam os 99%, enquanto os copolímeros de estireno e OMA alcançaram valores entre 95 % e 97%.

Embora baixas conversões sejam observadas quando copolimerizações são conduzidas com concentração de OMA de 30 % em massa, combinada a $3,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de KPS, elevadas conversões podem ser obtidas quando a concentração de iniciador é aumentada, como mostra a Figura 23. Reações realizadas com concentrações de KPS na faixa de $3,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ a $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ conduziram a aumento na velocidade de reação, exibindo valores de conversão acima de 90%.

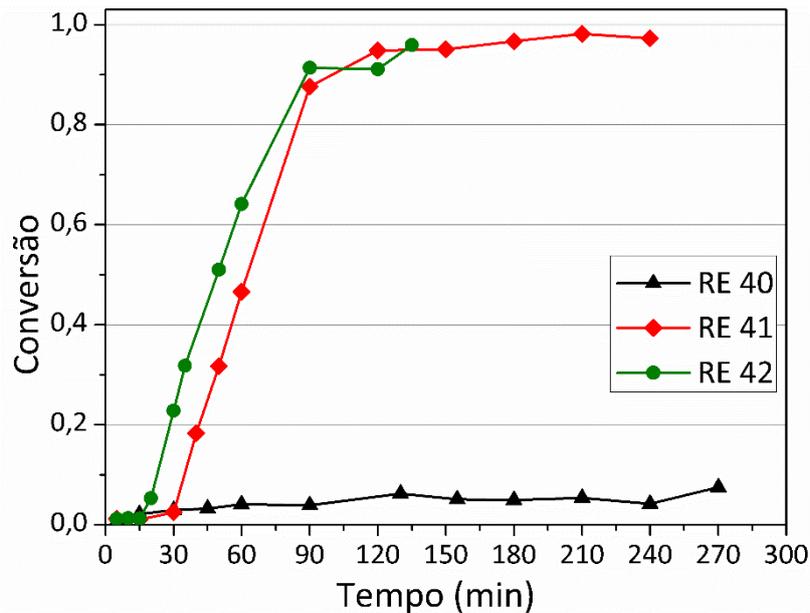


Figura 23 – Reações realizadas com 30% de OMA e 70% de estireno, na presença de diferentes concentrações de KPS, onde RE 40, RE 41 e RE 42 possuem, respectivamente, concentrações de KPS = 3,3 g·L⁻¹, 6,6 g·L⁻¹ e 10 g·L⁻¹.

Como discutido anteriormente, o aumento da quantidade de iniciador eleva significativamente a taxa de reação, e possivelmente a velocidade de entrada de radicais nas partículas, e como consequência eleva a taxa de nucleação de partículas. Desta forma, o aumento da concentração de KPS pode ser um dos meios de aumentar o número de partículas poliméricas em reações que utilizam monômeros como o OMA, que possuem baixa solubilidade em água e consequente dificuldades de nucleação.

A Figura 24 mostra a curva cinética de reações (RE 43 e RE 45) contendo 40 % de OMA com concentração de KPS igual a 13,3 g·L⁻¹, evidenciando novamente o tempo de indução, que provavelmente ocorre devido a baixa solubilidade do OMA.

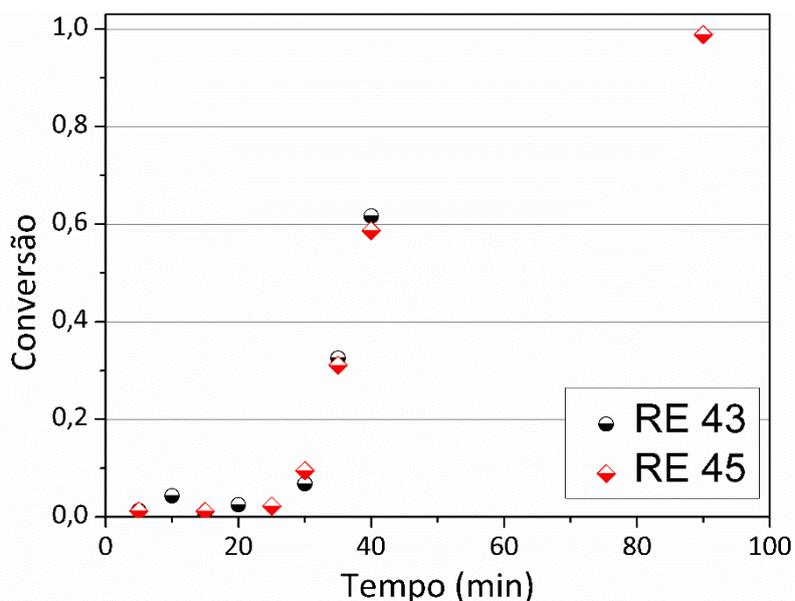


Figura 24 – Perfil de conversão das reações contendo 40% OMA e 60% de estireno utilizando a concentração de $13,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de KPS.

As reações utilizando 40% de OMA como comonômero apresentaram uma característica muito diferente das reações com menores quantidades de óleo. Nestas reações, um comportamento peculiar foi observado quando a reação atinge conversões em torno de 60%, caracterizado por um aumento drástico da viscosidade do meio reacional que origina uma massa polimérica sólida de coloração branca (Figura 25) capaz de absorver 100% do meio contínuo (água). Desconfia-se que esse seja um fenômeno descrito como gelamento.^[13, 74, 75]

A absorção de toda água do meio reacional está relacionada a provável formação de interligações das cadeias poliméricas, gerando assim um polímero reticulado que aprisiona as moléculas de água em seu interior, após o término do processo a água que havia sido aprisionada dentro da massa polimérica passa a ser liberada de forma contínua com o passar do tempo.¹³ O processo de gelamento também pode ser descrito pela formação de partículas com DTP extremamente estreito. Pelo fato de as partículas poliméricas esféricas possuírem praticamente o mesmo tamanho, as moléculas de água poderão ocupar os interstícios existentes entre as esferas. Após o término do processo a água passará a ser liberada aos poucos devido as fracas interações com o material polimérico.

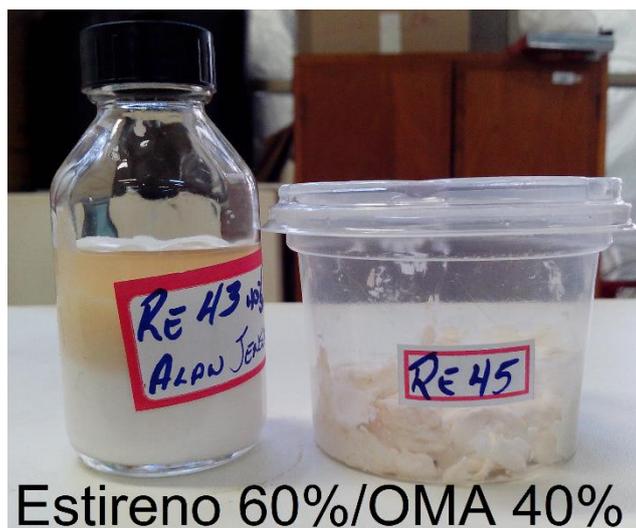


Figura 25 – Material Sólido formado durante a reação com 60 % de estireno 40 % de OMA, com concentração de KPS = $13,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$

O polímero formado na reação RE 43 (Figura 25) exibe duas fases distintas (polímero branco e fase aquosa amarelada devido a presença de monômeros residuais) proveniente da lenta liberação de água. A reação RE 45 também apresentou o gelamento, porém esta foi deixada reagir por um maior período de tempo, chegando assim a conversões $> 99\%$. A Figura 25 não mostra a presença de água residual pois o recipiente utilizado no armazenamento permitiu que esse água evaporasse com o tempo, porém nessa água não notava-se a presença de monômero residual.

4.2.4 Distribuição de tamanho de partícula dos látices poliméricos

As distribuições de tamanho de partícula (DTP) dos látices poliméricos estão apresentadas na Figura 26. Observa-se que os perfis de DTP são também reproduzíveis, mostrando que o tamanho médio de partícula (D_p) final são bastante similares para reações realizadas em triplicata, como mostra a Tabela 4.

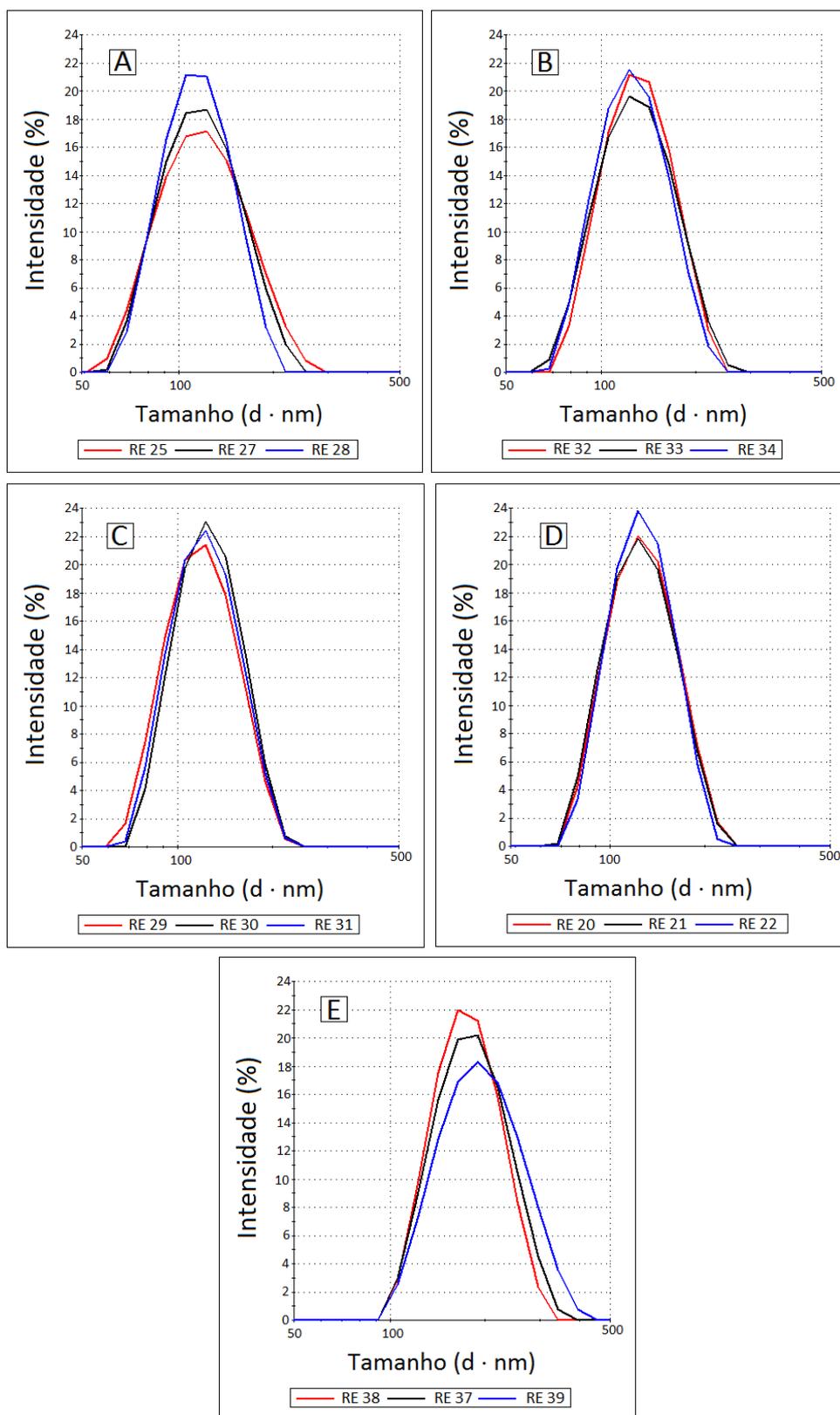


Figura 26 - Curva de distribuição do tamanho de partícula da homopolimerização do estireno – RE 25, 27 e 28 (A); copolimerização com 5 % de OMA – RE 32 a RE 34 (B); copolimerização de 10 % de OMA – RE 29 a RE 31 (C); copolimerização de 15 % de OMA – RE 20 a RE 22 (D); e copolimerização com 20% de OMA – RE 37 a RE 39 (E). Todas as polymerizações foram conduzidas com concentração de KPS = 3,3 g·L⁻¹

Dessa forma os resultados sugerem que sob as mesmas condições reacionais o tamanho médio final das partículas possuirá valores bem próximos. Destaca-se ainda que as partículas poliméricas apresentam um índice de polidispersão bem estreito. Valores de tamanho médio correspondentes a cada condição experimental apresentada na Figura 26 estão apresentados no Apêndice (ver Tabela B1).

Tabela 4 - Diâmetro de partícula, número de partículas, índice de polidispersão (Pdl) e temperaturas de transição vítrea dos materiais obtidos.

Latex	Dp (nm)	Pdl	N _T (×10 ⁻¹⁴)	T _g (°C) [†]
RE 25, 27 e 28 – PS Puro	116,0 ± 0,3	0,150 ± 0,019	3,75 ± 0,03	106,1
RE 32 – RE 34 – 5 % de OMA	125,0 ± 3,1	0,056 ± 0,023	2,88 ± 0,09	96,0
RE 29 – RE 31 – 10 % de OMA	120,6 ± 2,8	0,061 ± 0,050	3,25 ± 0,17	84,0
RE 20 – RE 22 – 15 % de OMA	122,8 ± 0,8	0,029 ± 0,009	3,00 ± 0,03	70,8
RE 37 – RE 39 – 20 % de OMA	176,9 ± 7,9	0,053 ± 0,018	0,77 ± 0,09	63,5

† Os valores de T_g são referentes somente as amostras RE 27, RE 33, RE 31, RE 21, RE 39.

A Tabela 4 mostra que as reduções observadas nos valores da T_g vem acompanhadas do aumento da concentração de OMA no meio reacional, mostrando uma redução em torno de 42 °C [para reação conduzida com 20 % de OMA, cujo teor de OMA (χ_{OMA}) na cadeia polimérica, determinado por RMN, equivale 4,5 %] quando comparada a T_g do poliestireno puro.

Ainda em relação as reações conduzidas com 15 % de OMA, os perfis do número total de partículas (N_T) e do diâmetro médio de partícula (Dp) ao longo do tempo de reação são apresentados na Figura 27, exibindo um estado estacionário em torno de 90 min de reação, diretamente ligado aos valores de conversão máxima (Figura 22). Este perfil de Dp e N_T pode refletir a existência de coalescência entre as partículas poliméricas em crescimento.

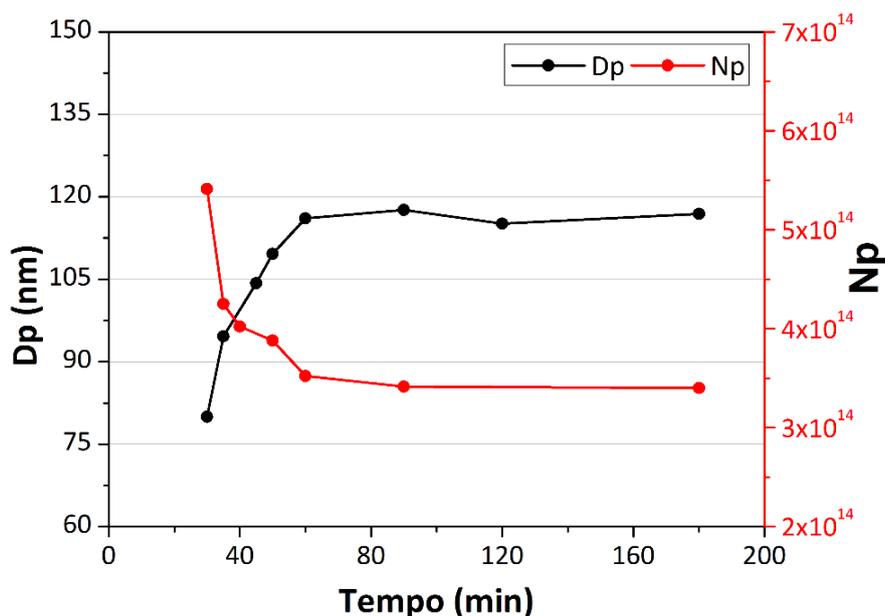


Figura 27 – Evolução do número de partículas (Np) em relação ao tamanho de partículas (Dp) referente a reação RE 36, que foi realizada com 15% de OMA, 85% de estireno e concentração de KPS = 3,3 g·L⁻¹.

Levando em consideração a estabilidade, o gráfico da Figura 28 mostra medidas de Dp dos látices obtidos, em diferentes períodos de tempo. Observa-se que os materiais gerados são bastante estáveis, pois apresentam tamanho de partícula inalterado durante longos períodos de armazenamento. O gráfico é relativo a um período de 4 meses, porém os látices obtidos ainda se mantêm estáveis após 1 ano da sua data de síntese. Apesar da elevada estabilidade, observa-se que ocorre uma redução no valor de Dp a medida que ocorre o aumento da quantidade de iniciador (Dp = 200,7 nm e Pdl = 0,090 para o látex contendo 6,6 g·L⁻¹ de KPS e Dp = 188,2 nm e Pdl = 0,220 para o látex contendo 10,0 g·L⁻¹ de KPS). Assim, uma maior concentração de iniciador aumenta a taxa de reação levando a formação de um número maior de partículas (Np = 7.05x10¹³ para o látex contendo 6.6 g·L⁻¹ de KPS e Np = 8.37x10¹³ para o látex contendo 10.0 g·L⁻¹ de KPS). É importante salientar que estes resultados são bastantes similares os reportados por Capek^[76] em polimerizações em emulsão de acrilato de butila.

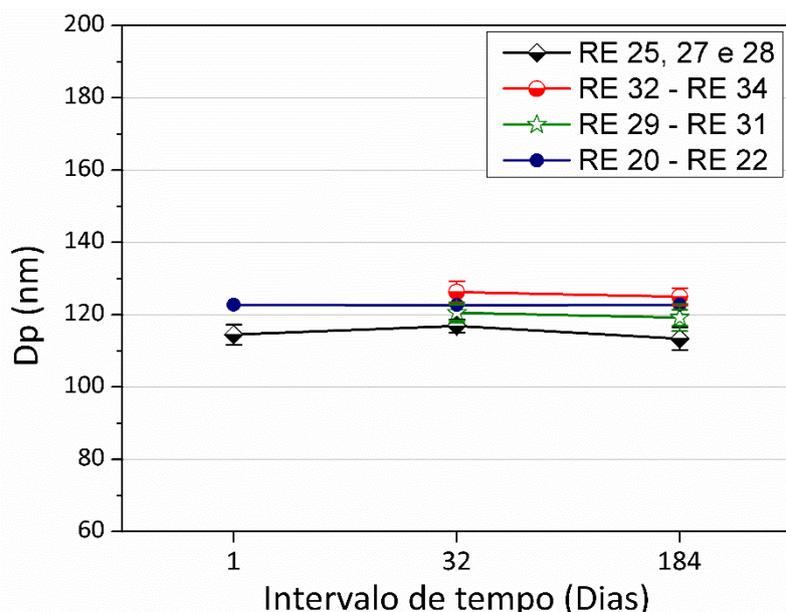


Figura 28 - Estabilidade dos látices poliméricos: homopolimerização do estireno – RE 25, 27 e 28; copolimerização com 5 % de OMA – RE 32 a RE 34; copolimerização de 10 % de OMA – RE 29 a RE 31; copolimerização de 15 % de OMA – RE 20 a RE 22.

4.2.5 Distribuição de tamanho de cadeia dos látices poliméricos

O efeito das concentrações de OMA e do iniciador KPS é mais uma vez evidenciado nos gráficos relativos as distribuições de massa molar dos materiais (ver Tabela 5 e Figuras 29 a 31). A Figura 29 faz referência a DMM dos materiais obtidos quando variou-se a concentração de OMA e manteve-se a concentração de KPS constante e igual a $3,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, mostrando que ocorre uma redução dos valores de \bar{M}_w a medida que a concentração de OMA é aumentada na fase orgânica.

A redução de \bar{M}_w apresentada na Figura 29 pode apresentar diversas razões, dentre as principais podemos destacar a diminuição devido a reticulação que é causada por transferências de cadeia para polímero e pela terminação por combinação, juntas elas podem formar cadeias poliméricas insolúveis em THF (solvente utilizado como fase móvel para caracterização das massa molares e sua distribuição) e uma fração de polímeros solúveis com baixas massas molares.^[77] É importante destacar que a formação de gel em copolimerizações de estireno e OMA em fração suficiente para alterar as DMMs dos polímeros é meramente especulativa, uma vez que o teor de gel determinado para a reação RE 39 (com

teor de OMA igual a 20 %) não ultrapassou 4 % em peso, cujo valor não é suficiente para explicar a diminuição das massas molares médias tampouco o estreitamento da DMM.

É importante salientar que a diminuição mais acentuada na \bar{M}_w observada quando utiliza-se concentrações de OMA de 20 % em massa também pode estar atrelada a diferenças significativas em D_p e N_T , pois partículas de polímero de tamanho grande contribuem para uma taxa mais efetiva de entrada de radicais de iniciador, favorecendo elevadas taxas de terminação entre as cadeias poliméricas em crescimento, o que conseqüentemente reduz as massas molares médias.^[30]

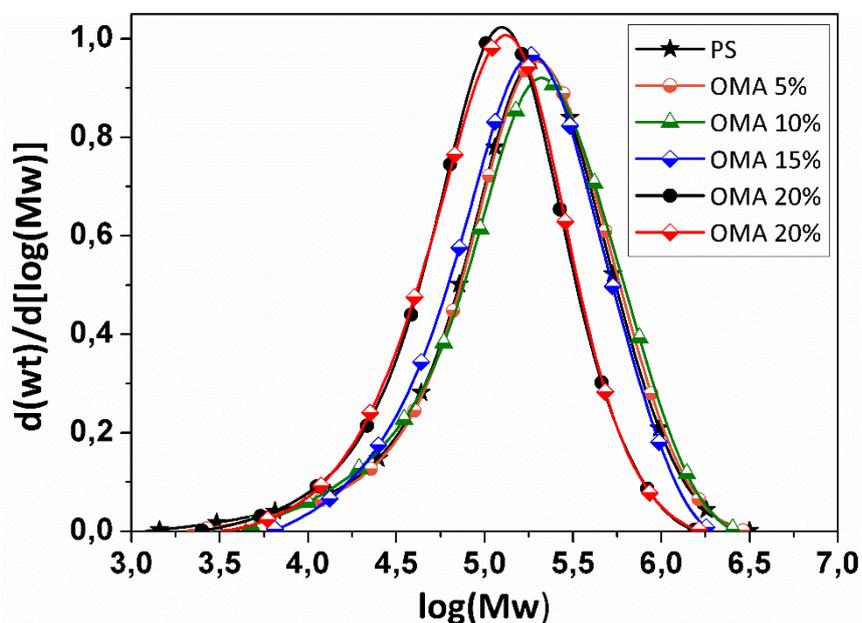


Figura 29 - Efeito da concentração de OMA em copolimerizações utilizando a mesma concentração de iniciador, $[KPS] = 3,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Curva de distribuição da massa molar da homopolimerização do estireno – RE 27; copolimerização com 5 % de OMA – RE 33; copolimerização de 10 % de OMA – RE 31; copolimerização de 15 % de OMA – RE 21; e copolimerização com 20 % de OMA – RE 37 e RE 39.

A Figura 30 mostra o efeito da concentração do iniciador KPS, na massa molar dos látices formados. Uma análise das curvas mostra que ocorre um decréscimo do valor de \bar{M}_w quando a concentração de KPS aumenta de $6,6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (RE 41) para $10,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (RE 42), cujo comportamento pode ser explicado pela taxa de geração de radicais, pois quanto maior a geração, maior será a taxa de entrada, que conseqüentemente poderá aumentar a taxa de terminação, gerando assim uma redução na \bar{M}_w dos copolímeros. No caso particular da reação

conduzida com 40 % de OMA, a expressiva redução das massas molares (\bar{M}_w e \bar{M}_n) e da dispersão de massa molar (\mathcal{D}_M) (ver Figura 31 e Tabela 5) resulta do efeito combinado das concentrações de OMA e KPS.

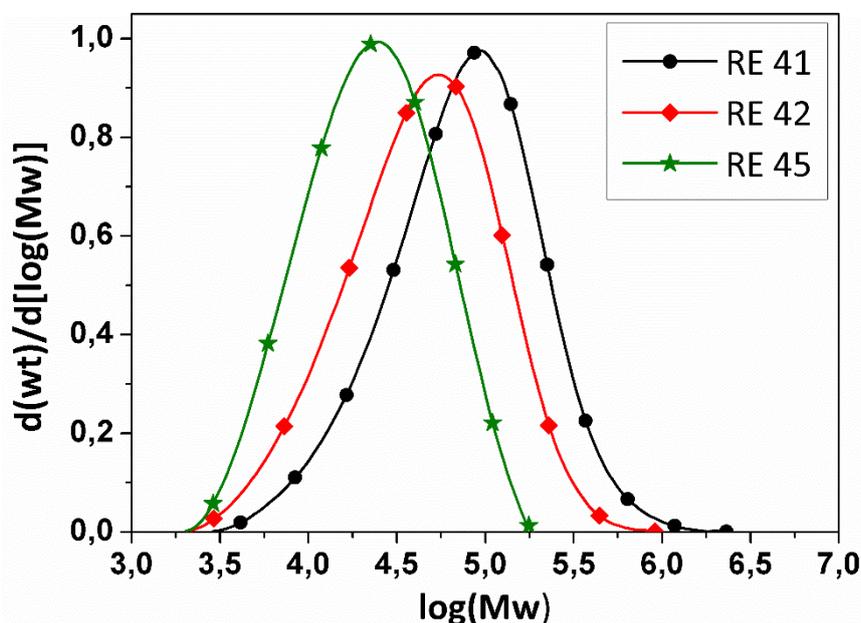


Figura 30 – Efeito da concentração de KPS em relação a amostras contendo 30 % de OMA e 70% de estireno e 40% de OMA e 60% de estireno. Amostra RE 41 contém $6,6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de KPS, RE 42 contém $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de KPS e RE 45 contém $13 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de KPS.

Tabela 5 – Massas molares médias e dispersão de massa molar dos látices poliméricos em função da concentração de OMA e KPS.

Látices	OMA (g)	Estireno (g)	KPS (g)	$\bar{M}_w \times 10^{-3}$ ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\bar{M}_n \times 10^{-3}$ ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	\mathcal{D}_M
RE 27 – PS puro	0,0	20,0	0,2	278	72,6	3,84
RE 33 - 5% de OMA	1,0	19,0	0,2	289	86,6	3,34
RE 31 - 10% de OMA	2,0	18,0	0,2	299	91,8	3,25
RE 21 - 15% de OMA	3,0	17,0	0,2	252	98,1	2,57
RE 39 - 20% de OMA	4,0	16,0	0,2	166	62,8	2,65
RE 41 - 30% de OMA	6,0	14,0	0,4	119	46,1	2,59
RE 42 - 30% de OMA	6,0	14,0	0,6	69	27,2	2,52
RE 45 - 40% de OMA	8,0	12,0	0,8	33	16,1	1,99

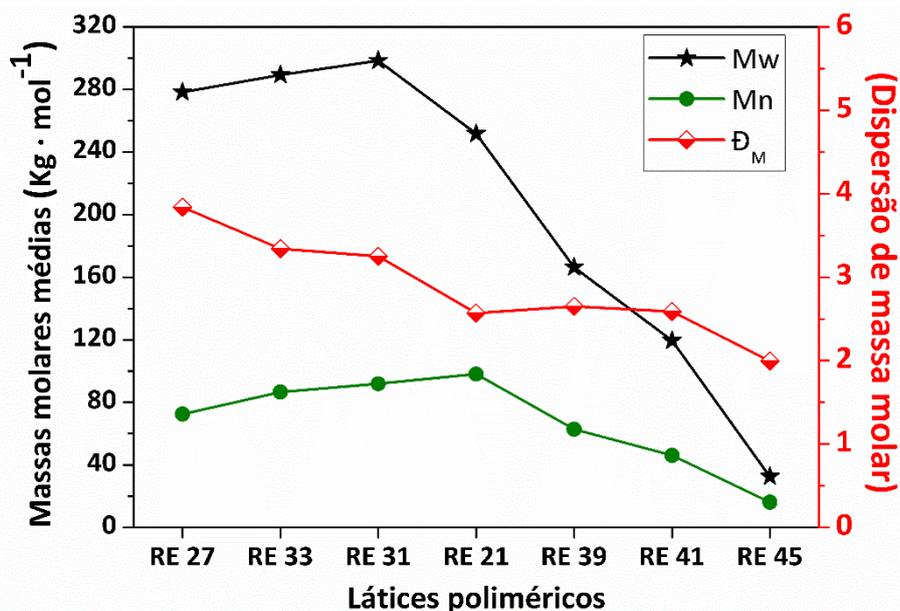


Figura 31 – Perfis de massa molar média e dispersão de massa molar dos látexes formados a partir de diferentes concentrações iniciais de OMA. Onde RE 27 é o látex de PS, RE 33 é OMA 5% e estireno 95%, RE 31 é OMA 10% e estireno 90%, RE 21 é OMA 15% e estireno 85%, RE 39 é OMA 20% e estireno 80%, RE 41 é OMA 30% e estireno 70% com $[KPS] = 6,6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e RE 45 é OMA 5% e estireno 95% com $[KPS] = 13 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$

4.2.6 Composição dos látexes copoliméricos

A Figura 32 ilustra de maneira genérica a estrutura química dos copolímeros de AMO e estireno (N.B. não está sendo levada em consideração arranjo dos monômeros na cadeia polimérica, que podem originar copolímeros classificados como aleatório, em bloco, alternado ou enxertado). A composição dos copolímeros de estireno e OMA foi caracterizada por RMN de ^1H . A Figura 33 apresenta os espectros de RMN de alguns copolímeros obtidos e as respectivas integrações dos picos relacionados aos hidrogênios do grupo fenila característico do estireno, em função dos hidrogênios metílicos ligados diretamente ao oxigênio do grupo carbonil do éster presente no início da cadeia do OMA.

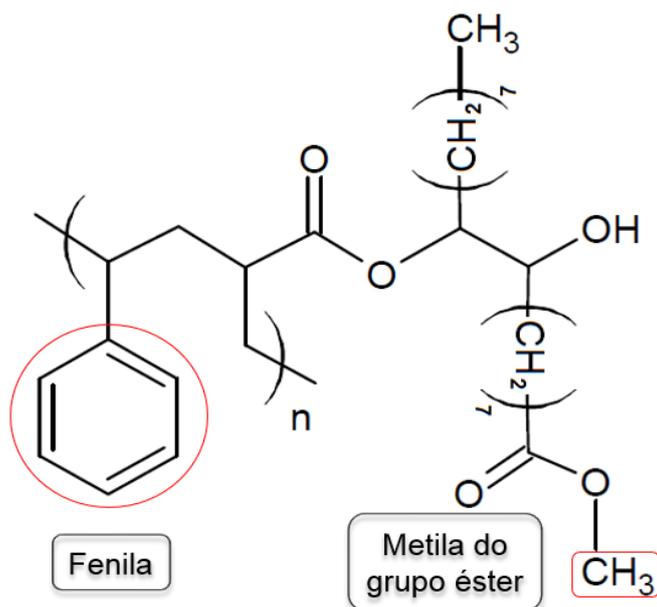


Figura 32 – Estrutura genérica do copolímero de oleato de metila acrilado e estireno.

Mudanças espectrais são observadas a medida que a concentração de OMA muda na fase orgânica. De acordo com a Figura 33 ocorrem grandes reduções das quantidades de estireno incorporadas a cadeia do copolímero (observar integração dos picos do referentes aos hidrogênio do grupo fenila (Figura 33), presentes entre $\delta = 6,2 - 7,2$ ppm), acompanhada de um aumento da área dos picos relativos ao OMA (observar o aumento da altura dos picos dos hidrogênios correspondentes ao grupo metila do éster (Figura 33), presentes em $\delta = 3,66$ ppm). A partir dos valores de integração é possível inferir a fração molar, de cada monômero incorporado a cadeia, a partir da Equação 7 utilizada por Eren e Küsefoğlu^[20], empregada para caracterização de copolímeros de oleato metila bromoacrilado (BAMO) em ambas polimerização radicalar e fotopolimerização, utilizando um processo de polimerização em massa. Como as moléculas de BAMO e OMA (ver Figura 34) são bastante similares, a Equação 7 pode ser utilizada para caracterização dos copolímeros de estireno e OMA.

$\chi_{\text{estireno}} = \frac{3I_{\text{fenila}}}{3I_{\text{fenila}} + 5I_{\text{metila}}}$	(7)
---	------------

onde, I_{fenila} corresponde ao valor da integração do picos em $\delta = 6,2-7,2$ ppm. E I_{metila} é o valor da integração dos picos em $\delta = 3,66$ ppm.

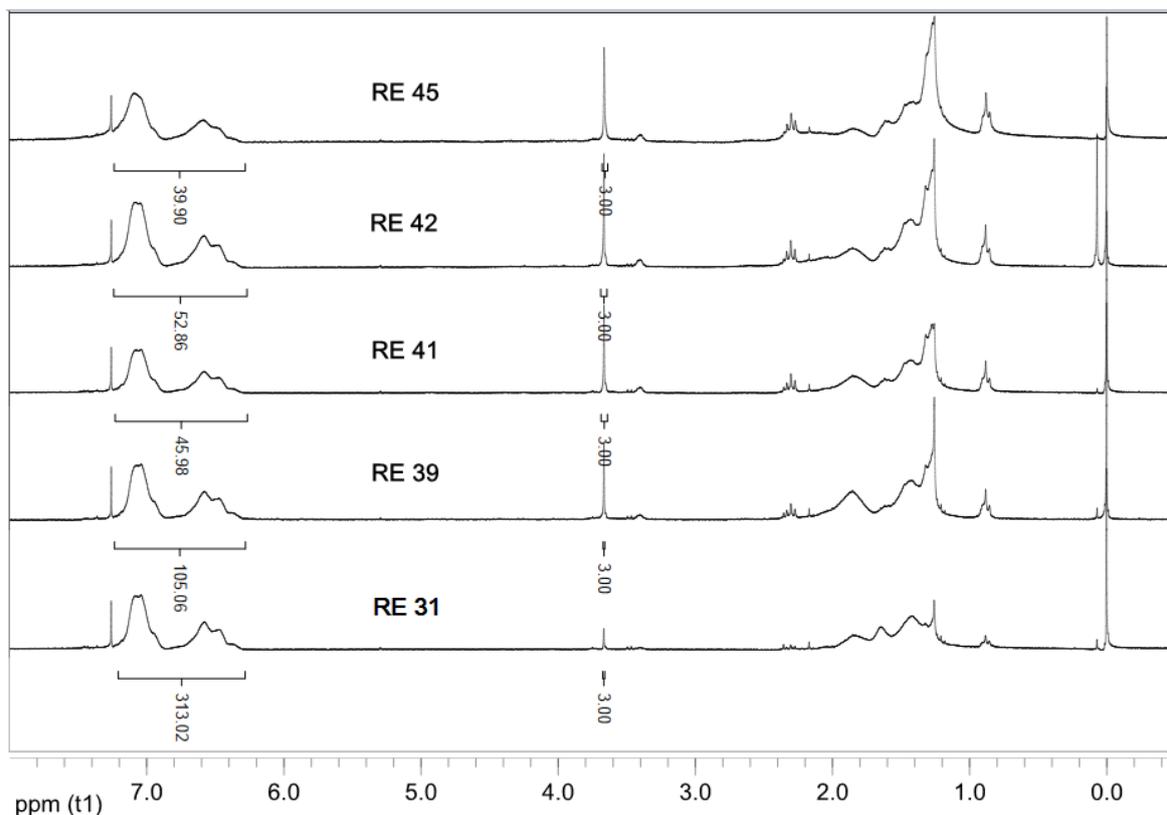
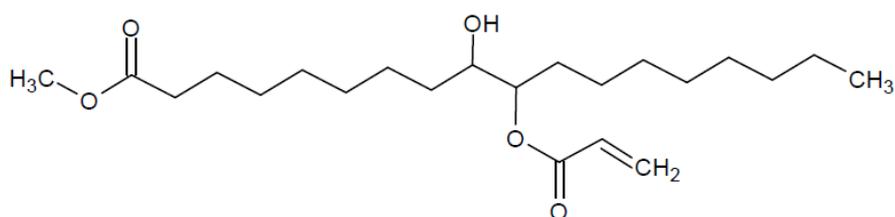
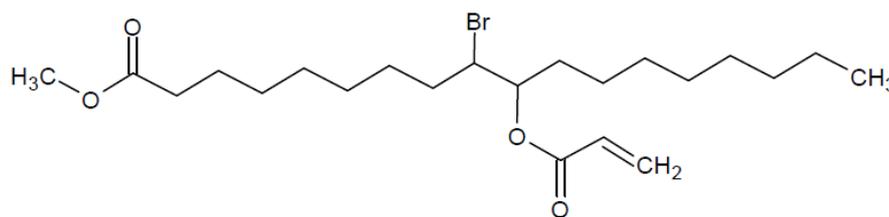


Figura 33 - Espectros de RMN de ^1H dos materiais poliméricos. RE 31 é o copolímero de OMA 10% e estireno 90%, RE 39 é o copolímero de OMA 20% e estireno 80%, RE 41 é o copolímero de OMA 30% e estireno 70% com concentração de KPS = $6,6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, RE 42 é o copolímero de OMA 30% e estireno 70% com concentração de KPS = $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e RE 45 é o copolímero de OMA 40% e estireno 60% com concentração de KPS = $13 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.



OMA



BAMO

Figura 34 - Estrutura molecular do oleato de metila acrilado (OMA) e do oleato de metila bromoacrilado (BAMO).

A composição dos copolímeros pode ser obtida pois a integração dos picos revela a quantidade de hidrogênios referentes a um mesmo sítio molecular, como por exemplo, os hidrogênios do grupo metil que estão ligados diretamente ao oxigênio do grupo carbonil do éster estão presentes apenas nas moléculas de OMA, e o hidrogênios do grupo fenil característicos do estireno se fazem presentes somente nas moléculas de estireno.

A Tabela 6 exhibe os dados de composição obtidos através da Equação 7, mostrando que ocorreu um aumento na quantidade de OMA incorporado a cadeia polimérica, a medida em que houve o acréscimo na concentração inicial de OMA. Percebe-se ainda de forma preliminar, que o aumento da concentração de iniciador nas amostras obtidas com 30 % OMA e 70% de estireno leva a um pequeno decréscimo na porcentagem de OMA incorporado a cadeia polimérica.

Tabela 6 – Valores de composição obtidos a partir dos espectros de RMN de ^1H .

Material	KPS (g)	χ_{Estireno}	χ_{OMA}
10 % de OMA – RE 31	0,2	98,4	1,6
20 % de OMA – RE 39	0,2	95,5	4,5
30 % de OMA – RE 41	0,4	90,2	9,8
30 % de OMA – RE 42	0,6	91,4	8,6
40 % de OMA – RE 45	0,8	88,9	11,1

4.3 Reações de copolimerização em miniemulsão

O grande desafio ao desenvolvimento de materiais poliméricos a base de óleos vegetais modificados em poliadições radicalares é garantir que tais moléculas de reatividade baixa possam ser homopolimerizadas ou copolimerizadas de forma apropriada. Neste sentido, reações de homopolimerização de OMA em miniemulsão foram realizadas. Adicionalmente, buscou-se averiguar se o OMA poderia atuar como agente hidrófobo e estabilizar a miniemulsão. No entanto, os resultados mostraram que as dispersões contendo somente o OMA não permaneceram estáveis. Acredita-se que esta dificuldade seja devido a elevada viscosidade do OMA o que dificulta o rompimento das gotas durante o processo de miniemulsificação através de sonicação. A coexistência de gotas grandes e

pequenas levou a degradação difusional das menores e a perda de estabilidade da miniemulsão.

Após este teste preliminar foram realizadas as reações de copolimerização com o estireno, pois frequentemente monômeros acrílicos são copolimerizados com estireno para aplicações em revestimento. As reações foram realizadas com o intuito inicial de avaliar a estabilidade da miniemulsão em receitas empregando elevadas concentrações de OMA na faixa de 65 % a 95 %.

Formulações contendo 63,75 % de massa inicial de OMA, 21,25 % de massa inicial de estireno e 15 % de massa inicial de crodamol mostraram-se bastante estáveis como mostra na Figura 35, que mostra a evolução do diâmetro médio das gotas de monômero ao longo de 240 minutos. Foram realizadas dispersões em quadruplicata, o que demonstra a reprodutibilidade e a estabilidade das mesmas, indicando que os mecanismos de coalescência e degradação difusional (*Ostwald Ripening*) foram eficientemente suprimidos pela ação combinada de surfactante e hidrófobo utilizados.

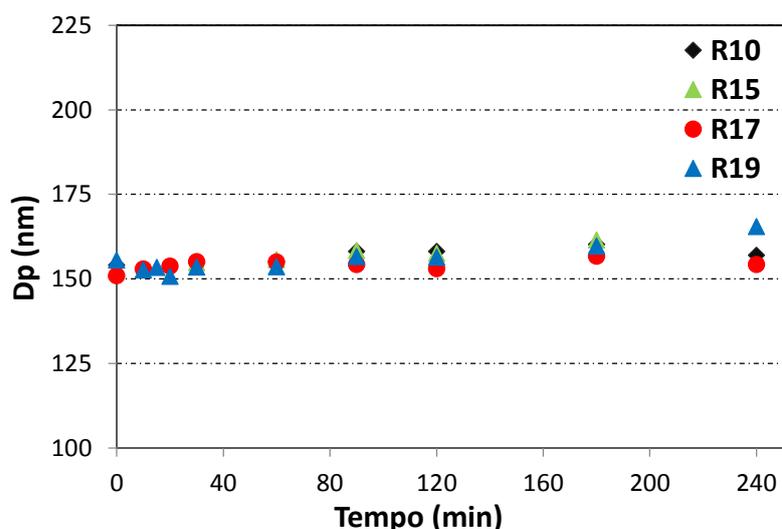


Figura 35 – Estabilidade da dispersão em miniemulsão sem adição de iniciador, das reações RE 10, RE 15, RE 17 e RE 19, referentes a processos contendo 63,75% de OMA, 21,75% e 15% de Crodamol.

A análise da Figura 36 nos permite inferir que a reação é rápida, chegando ao seu máximo de conversão, em torno de 70%, em apenas 30 min. A conversão limite de 70% pode ser resultado de dois fatores: *i)* redução da constante de propagação devido ao rápido aumento da conversão; *ii)* diferença de reatividade entre estireno e

OMA, que por ser menos reativo devido a impedimentos estéreos e limitações de difusão podem restringir a conversão a valores inferiores a 100%. Como efeito adicional, desvios de composição ao longo da reação podem ocorrer graças a um consumo preferencial de estireno no início da reação.

Curvas de conversão determinadas por gravimetria para a reação de copolimerização de OMA 63,75 %, estireno 21,75% e crodamol 15% são apresentadas na Figura 36, exibindo uma conversão máxima em torno de 70 %. É importante enfatizar que reações realizadas com concentrações de OMA acima de 65 % não apresentaram boa estabilidade. Assim, nas condições estabelecidas nesse trabalho essa é a quantidade máxima de incorporação de OMA. Estudos adicionais são necessários para avaliar a possibilidade de incorporação teores maiores de OMA.

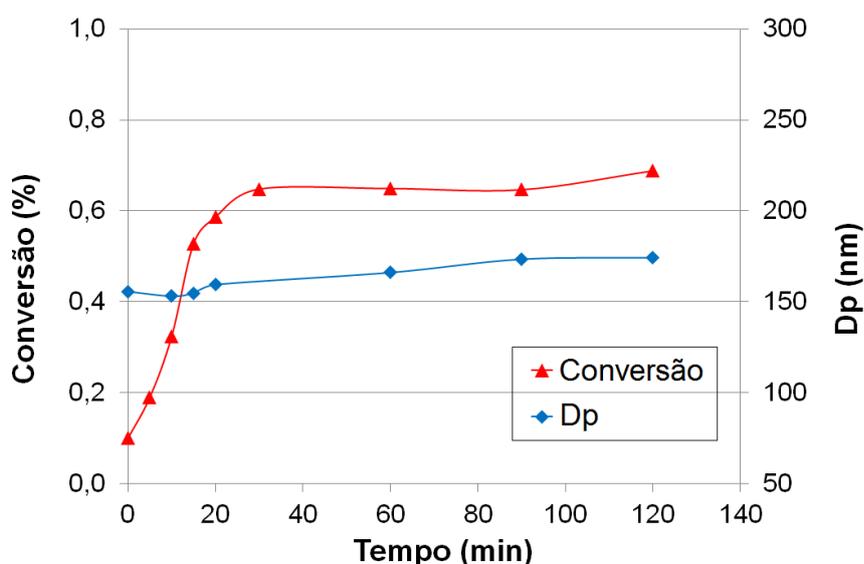


Figura 36 - Perfis de conversão e tamanho médio de partícula em reações de copolimerização em miniemulsão de estireno e OMA. A reação foi conduzida com 63,75 % de OMA, 21,25 % de estireno, 15% de crodamol e 0,02g de KPS.

É necessário também lembrar também que a decomposição do iniciador ocorre na fase aquosa e só então ele reage com o monômero solubilizado nesta fase. Caso a concentração de monômero na fase aquosa seja extremamente reduzida, o que pode ocorrer após o consumo total de estireno, haverá uma forte redução da formação de oligoradicaís suficientemente hidrofóbicos para entrarem nas partículas de polímero, o que por sua vez, pode levar a uma forte redução na taxa de reação e, conseqüentemente, a uma conversão limite.

Outro fator que poderia ter levado a redução da conversão final é a formação de macrogotas, em número insuficiente para desestabilizar a miniemulsão por várias horas, mas o suficiente para reduzir a conversão, já que a taxa de nucleação e posterior reação das macrogotas é muito menor que a das gotas nanométricas devido a menor área superficial relativa ao volume da gota. No entanto, os resultados de DLS mostram que a distribuição de tamanho de gotas (DTG) e de partículas (DTP) são bem estreitas, apresentando valores de (Pdl) menores que 0,1. O que indica uma uniformidade de tamanho e exclui a existência de macrogotas na amostra. As partículas formadas apresentaram tamanhos na faixa de 150-180 nm (Figura 36), mostrando que o processo apresenta uma boa estabilidade.

Era esperado que os látices poliméricos formados pelo processo em miniemulsão apresentassem uma melhor estabilidade em relação aos processos em emulsão, entretanto, os látices poliméricos gerados por este processo encontram-se completamente desestabilizados ao final do período de aproximadamente 10 dias. Esse fato mostra que os agentes de estabilização (Crodamol e SLS) não estão exercendo suas funções da forma correta. Como já destacado anteriormente, faz-se necessário um estudo mais aprofundado dos mecanismos de estabilização de OMA em reações de polimerização em miniemulsão na presença de óleos vegetais (ou seus derivados) polimerizáveis pela ação inicial de radicais livres.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O presente trabalho apresenta uma contribuição para o entendimento dos mecanismos que regem a copolimerização em emulsão e miniemulsão de monômeros precursores provenientes de fonte renováveis.

Nota-se que os materiais obtidos a partir de óleos vegetais modificados apresentam potencial para uma eventual substituição a monômeros vinílicos provenientes dos combustíveis fósseis, devido a esse possuírem alto grau de incorporação de OMA em copolimerizações em meio disperso e devido aos látices apresentarem longos períodos de estabilidade em relação ao tamanho das partículas. Para uma melhor avaliação de suas potencialidades, são necessários dados de reologia, medidas essas que irão mostrar se esse novo material apresenta características semelhantes, ou melhores ao produzido em escala industrial.

Os processos em miniemulsão surgem como uma alternativa, pois estes mostram são possíveis incorporações mais elevadas de OMA. Porém faz-se necessário um estudo mais aprofundado no sentido de se obter melhorias quanto a estabilidade dos látices produzidos.

Os estudos sobre a modelagem dos processos de polimerização são indispensáveis ao melhor entendimento do processo, assim faz-se necessária uma abordagem mais profunda das diversas variáveis que influenciam no processo, pois mecanismos por vezes negligenciados como os processos de difusão tem influência direta, tanto na cinética de reação quanto nas propriedades finais, em polimerizações de materiais provenientes de óleos vegetais.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] G. Lligadas, J. C. Ronda, M. Galià, V. Cádiz, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2013**, *51*, 2111.
- [2] M. a. R. Meier, J. O. Metzger, U. S. Schubert, *Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science* **2007**, *36*, 1788.
- [3] L. Montero De Espinosa, M. a. R. Meier, *Plant oils: The perfect renewable resource for polymer science?!* **2011**, *47*, 837.
- [4] J. C. Ronda, G. Lligadas, M. Galià, V. Cádiz, *React. Funct. Polym.* **2013**, *73*, 381.
- [5] R. Wool, X. S. Sun, *Bio-Based Polymers and Composites*. Academic Press, London. **2005**
- [6] F. Merçon, *Quim. Nova Esc* **2010**, *32*, 6.
- [7] F. A. Carey, *CAREY, F.A. Organic Chemistry*. 4th Edition McGraw-Hill, Inc Washington. **2000**
- [8] J. W. Gooch, *Emulsification and Polymerization of Alkyd Resins*. Springer US New York. **2002**
- [9] G. Odian, *Principles of Polymerization*. John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey. **2004**
- [10] G. E. Fonseca, T. F. Mckenna, M. A. Dubé, *Chem Eng Sci* **2010**, *65*, 2797.
- [11] K. Landfester, N. Bechthold, F. Tiarks, M. Antonietti, *Macromolecules* **1999**, *32*, 5222.
- [12] F. Li, R. C. Larock, *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *78*, 1044.
- [13] F. Li, R. C. Larock, *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *80*, 658.
- [14] F. Li, R. C. Larock, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2001**, *39*, 60.
- [15] H. R. Allcock, F. W. Lampe, J. E. Mark, *Contemporary Polymer Chemistry*. Pearson education, Inc Upper Saddle River, New Jersey. **2003**
- [16] L. G. Coutinho, *Estudo da Competitividade da Indústria Brasileira - Competitividade na Indústria de Óleos Vegetais.*, 2012
- [17] F. Li, M. V. Hanson, R. C. Larock, *Polymer* **2001**, *42*, 1567.
- [18] R. Grimaldi, L. a. G. Gonçalves, M. Y. Ando, *Quim. Nova* **2005**, *28*, 633.
- [19] M. Moreno, M. Goikoetxea, M. J. Barandiaran, *Biobased-waterborne homopolymers from oleic acid derivatives* **2012**, *50*, 4628.
- [20] T. Eren, S. H. Küsefoğlu, *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *94*, 2475.

- [21] J. Dupont, P. a. Z. Suarez, M. R. Meneghetti, S. M. P. Meneghetti, *Energy Environ. Sci.* **2009**, 2, 1258.
- [22] M. L. A. Von Holleben, C. M. Schuch, *Quím. Nova* **1997**, 20, 58.
- [23] A. Campanella, C. Fontanini, M. A. Baltanás, *Chem. Eng. J.* **2008**, 144, 466.
- [24] M. Rubio, G. Ramírez-Galicia, L. J. López-Nava, *THEOCHEM* **2005**, 726, 261.
- [25] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, *Organic Chemistry*. Oxford University Press Inc. New York - US. **2012**
- [26] V. R. A, V. N. Kestelman, *Adhesion of Polymers*. McGraw-Hill New York - USA. **2002**
- [27] A. Kumar, R. K. Gupta, *Fundamentals of Polymer Engineering*. Marcel Dekker, Inc. New York, Basel. **2003**
- [28] F. Machado, E. L. Lima, J. C. Pinto, *Polímeros* **2007**, 17, 166.
- [29] M. Chanda, *Introduction to polymer science and chemistry; A problem solving approach*. Published by CRC press is an imprint a Taylor and Francis group. United States. **2006**
- [30] R. G. Gilbert, *Emulsion Polymerization – A Mechanistic Approach*. Academic Press Limited San Diego. **1995**
- [31] A. P. Lovell, M. S. El-Aaser, *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*. John Wiley & Sons Ltda England. **1997**
- [32] C. S. Chern, *Prog. Polym. Sci.* **2006**, 31, 443.
- [33] C. S. Chern, *Principles and applications of emulsion polymerization*. Published by John Wiley & Sons, Inc Hoboken, New Jersey and Canadá. **2008**
- [34] J. W. Goodwin, *Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers – An Introduction*. Published by John Wiley & Sons Ltd The Atrium, Southern Gate, Chichester - England. **2004**
- [35] M. Antonietti, K. Landfester, *Prog. Polym. Sci.* **2002**, 27, 689.
- [36] F. J. Schork, Y. Luo, W. Smulders, J. Russum, A. Butté, K. Fontenot, *Miniemulsion Polymerization*, in *Polymer Particles*, M. Okubo, Editor. 2005, Springer Berlin Heidelberg. p. 129.
- [37] C. J. Samer, F. J. Schork, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, 38, 1801.
- [38] J. M. Asua, *Prog. Polym. Sci.* **2002**, 27, 1283.
- [39] W. Lauterborn, C.-D. Ohl, *Ultrason Sonochem* **1997**, 4, 65.
- [40] L. J. P. Mason .T.J, *Sonometry: theory, applications and uses of ultrasound in chemistry*. Ellis Horwood. Chichester. **1988**
- [41] T. J. Mason, *Ultrason Sonochem* **1994**, 1, S133.

- [42] K. Ouzineb, C. Lord, N. Lesauze, C. Graillat, P. A. Tanguy, T. Mckenna, *Chem Eng Sci* **2006**, 61, 2994.
- [43] P. B. Cardoso, P. H. H. Araújo, C. Sayer, *Macromol. Symp* **2013**, 324, 114.
- [44] F. R. Steinmacher, N. Bernardy, J. B. Moretto, E. I. Barcelos, P. H. H. Araújo, C. Sayer, *Chem. Eng. Technol* **2010**, 33, 1877.
- [45] F. V. Cortina, *Modelagem matemática da polimerização em miniemulsão utilizando iniciador hidrossolúvel e organo-solúvel* **2007**, Mestrado, 84
- [46] G. T. Russell, R. G. Gilbert, D. H. Napper, *Chain-length-dependent termination rate processes in free-radical polymerizations. 1. Theory* **1992**, 25, 2459.
- [47] G. Moad, D. H. Solomon, *the chemistry of radical polymerization*. **2006**
- [48] H. R. Allcock, F. W. Lampe, J. E. Mark, *Contemporary Polymer Chemistry*. Pearson education, Inc Upper Saddle River, New Jersey. **2003**
- [49] W. Wang, R. A. Hutchinson, *A comprehensive kinetic model for high-temperature free radical production of styrene/methacrylate/acrylate resins* **2011**, 57, 227.
- [50] P. Pladis, C. Kiparissides, *A comprehensive model for the calculation of molecular weight–long-chain branching distribution in free-radical polymerizations* **1998**, 53, 3315.
- [51] C. Kiparissides, *Polymerization reactor modeling: A review of recent developments and future directions* **1996**, 51, 1637.
- [52] P. A. Clay, R. G. Gilbert, *Molecular Weight Distributions in Free-Radical Polymerizations. 1. Model Development and Implications for Data Interpretation* **1995**, 28, 552.
- [53] K. Aroonsingkarat, N. Hansupalak, *Prediction of styrene conversion of polystyrene/natural rubber graft copolymerization using reaction conditions: Central composite design versus artificial neural networks* **2013**, 128, 2283.
- [54] C. Plessis, G. Arzamendi, J. R. Leiza, H. a. S. Schoonbrood, D. Charmot, J. M. Asua, *Modeling of Seeded Semibatch Emulsion Polymerization of n-BA* **2001**, 40, 3883.
- [55] G. Marinangelo, W. H. Hirota, R. Giudici, *Semi-batch emulsion copolymerization of styrene and butyl acrylate for production of high solids content latexes: Experiments and mathematical model* **2011**, 66, 5875.
- [56] M. A. Dubé, J. B. P. Soares, A. Penlidis, A. E. Hamielec, *Mathematical Modeling of Multicomponent Chain-Growth Polymerizations in Batch, Semibatch, and Continuous Reactors: A Review* **1997**, 36, 966.
- [57] F. R. Mayo, F. M. Lewis, *Copolymerization. I. A Basis for Comparing the Behavior of Monomers in Copolymerization; The Copolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate* **1944**, 66, 1594.

- [58] R. Landry, A. Penlidis, T. A. Duever, *A study of the influence of impurities when discriminating between the terminal and penultimate copolymerization models* **2000**, *38*, 2319.
- [59] M. Soares, F. Machado, A. Guimarães, M. M. Amaral, J. C. Pinto, *Polym. Eng. Sci.* **2011**, *51*, 1919.
- [60] F. A. Bovey, P. A. Mirau, *NMR of Polymers*. Academic Press Inc. San Diego - CA. **1996**
- [61] F. F. N. Escher, *Determinação da microestrutura e relação com as propriedades dos terpolímeros de etileno-propileno-a-olefinas* **2004**, *Tese de Doutorado*, 137
- [62] J. C. Randall, *NMR and Macromolecules - Sequence, Dynamic, and Domain Structure*. American Chemical Society Seattle - Washington. **1983**
- [63] *Malvern Instruments - Dynamic Light Scattering : An Introduction in 30 Minutes*.<http://www.malvern.com/common/downloads/campaign/MRK656-01.pdf>
- [64] L. Akcelrud, *Fundamentos da ciência dos polímeros*. Manole São Paulo. **2007**
- [65] M. K. Lenzi, *Modelagem da Polimerização Simultânea de Estireno em Suspensão e Emulsão. Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2002.*
- [66] F. M. Silva, *Estudos sobre a Produção de Resinas Poliolefinicas: Prepolimerização e Síntese de Copolímeros de Propeno/1-Buteno, Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2006.*
- [67] F. Machado, *Modelagem e Controle de Composição em Sistema de Polimerização em Suspensão* **2002**, *Mestrado*
- [68] I. M. Rizzatti, D. R. Zanette, L. C. Mello, *Determinação potenciométrica da concentração micelar crítica de surfactantes: uma nova aplicação metodológica no ensino de Química* **2009**, *32*, 518.
- [69] S. P. Bunker, R. P. Wool, *Synthesis and characterization of monomers and polymers for adhesives from methyl oleate* **2002**, *40*, 451.
- [70] G. Fogassy, P. Ke, F. Figueras, P. Cassagnau, S. Rouzeau, V. Courault, G. Gelbard, C. Pinel, *Appl. Catal., A* **2011**, *393*, 1.
- [71] A. F. Santos, E. L. Lima, J. C. Pinto, C. Graillat, T. Mckenna, *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *90*, 1213.
- [72] I. Capek, V. Juraničová, J. Bartoň, J. M. Asua, K. Ito, *Polym. Int.* **1997**, *43*, 1.
- [73] F. M. Silva, E. L. Lima, J. C. Pinto, *Acrylic Acid/Vinyl Acetate Suspension Copolymerizations. 2. Modeling and Experimental Results* **2004**, *43*, 7324.
- [74] A. Zacccone, H. Wu, A. Portaluri, M. Lattuada, M. Morbidelli, *AIChE J.* **2008**, *54*, 3106.
- [75] D. Xie, H. Wu, A. Zacccone, L. Braun, H. Chen, M. Morbidelli, *Soft Matter* **2010**, *6*, 2692.

[76] I. Capek, *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, 195, 1137.

[77] C. Sayer, E. L. Lima, J. C. Pinto, G. Arzamendi, J. M. Asua, *J Polym Sci Pol Chem* **2000**, 38, 1100.

APÊNDICE

A. Reações de polimerização em emulsão

Tabela A1 - Conversão das reações de homopolimerização do estireno.

Tempo (min)	RE25 (Conversão)	RE27 (Conversão)	RE28 (Conversão)	Média	Desvio Padrão
5	0,0200	0,0450	0,0227	0,0227	0,0137
10	0,2756	0,2334	0,2380	0,2380	0,0231
15	0,4895	0,4730	0,4476	0,4730	0,0212
20	0,6372	0,6264	0,6092	0,6264	0,0141
25	0,7598	0,7474	0,7734	0,7598	0,0130
30	0,9150	0,9193	0,8970	0,9150	0,0118
35	0,9447	0,9477	0,9532	0,9477	0,0043
40	0,9838	0,9795	0,9805	0,9805	0,0023
45	0,9857	0,9798	0,9954	0,9857	0,0079
50	0,9873	0,9833	0,9914	0,9873	0,0041
60	0,9958	0,9873	0,9962	0,9958	0,0050
90	1,0040	1,0027	0,9968	1,0027	0,0039
120	0,9917	--	--	0,9917	--

Tabela A2 - Conversão das copolimerizações conduzidas com 5 % de OMA e 95 % de estireno.

Tempo (min)	RE32 (Conversão)	RE33 (Conversão)	RE34 (Conversão)	Média	Desvio Padrão
5	0,0105	0,0173	0,0133	0,0133	0,0034
10	0,0162	0,0238	0,0249	0,0238	0,0047
15	0,2239	0,2699	0,2535	0,2535	0,0233
20	0,4296	0,4224	0,4508	0,4296	0,0148
30	0,6793	0,6846	0,7126	0,6846	0,0179
35	0,7710	0,8162	0,8537	0,8162	0,0414
40	0,9136	0,9390	0,9337	0,9337	0,0134
45	0,9321	0,9424	0,9421	0,9421	0,0059
50	0,9313	0,9420	0,9619	0,9420	0,0156
60	0,9385	0,9565	0,9609	0,9565	0,0119
90	0,9564	0,9450	0,9680	0,9564	0,0115
120	0,9577	0,9687	0,9607	0,9607	0,0057
180	0,9827	0,9638	---	0,9733	0,0133

Tabela A3 - Conversão das copolimerizações conduzidas com 10 % de OMA e 90 % de estireno.

Tempo (min)	RE29 (Conversão)	RE30 (Conversão)	RE31 (Conversão)	Média	Desvio Padrão
5	0,0114	0,0099	0,0159	0,0114	0,0031
10	0,0152	0,0162	0,0233	0,0162	0,0044
15	0,0596	0,0798	0,0524	0,0596	0,0142
20	0,3077	0,3678	0,2890	0,3077	0,0411
30	0,5770	0,6058	0,5993	0,5993	0,0151
35	0,7002	0,7541	0,7163	0,7163	0,0277
40	0,8223	0,8363	0,8139	0,8223	0,0113
45	0,9140	0,9070	0,9067	0,9070	0,0041
50	0,9334	0,9457	0,9415	0,9415	0,0062
60	0,9624	0,9513	0,9455	0,9513	0,0086
90	0,9596	0,9796	0,9767	0,9767	0,0108
120	0,9832	0,9704	0,9629	0,9704	0,0103
180	0,9666	0,9761	0,9571	0,9666	0,0095

Tabela A4 - Conversão das copolimerizações conduzidas com 15 % de OMA e 85 % de estireno.

Tempo (min)	RE20 (Conversão)	RE21 (Conversão)	RE22 (Conversão)	Média	Desvio Padrão
5	0,0097	0,0005	0,0081	0,0081	0,0049
10	0,0099	0,0252	0,0142	0,0142	0,0079
15	0,0184	0,0236	0,0182	0,0184	0,0030
20	0,0876	0,0368	0,0765	0,0765	0,0267
30	0,5242	0,4744	0,4884	0,4884	0,0257
35	0,6186	0,6080	0,6224	0,6186	0,0075
40	0,7197	0,7091	0,7032	0,7091	0,0084
45	0,8162	0,7978	0,7831	0,7978	0,0166
50	0,8782	0,8977	0,9075	0,8977	0,0149
60	0,9441	0,9368	0,9336	0,9368	0,0054
90	0,9793	0,9667	0,9538	0,9667	0,0127
120	0,9729	0,9657	0,9643	0,9657	0,0046
180	0,9619	0,9436	0,9289	0,9436	0,0165

B. Tamanho de partícula

Tabela B1 - Valores de tamanho médio de partícula, índice de polidispersão e número total de partículas.

Experimento	Composição monomérica	Z-average size (d.nm)	PdI	N _T (x10 ⁻¹⁴)
RE 25	Estireno 100 %	116,2	0,133	3,71
RE 27		116,1	0,171	3,75
RE 28		115,6	0,146	3,78
RE 32	OMA 5 % Estireno 95 %	128,4	0,057	2,73
RE 33		124,1	0,078	2,96
RE 34		122,5	0,033	2,99
RE 29	OMA 10 % Estireno 90 %	117,5	0,020	3,50
RE 30		121,4	0,047	3,21
RE 31		123,0	0,116	3,02
RE 20	OMA 15 % Estireno 85 %	123,4	0,032	3,01
RE 21		121,9	0,035	3,05
RE 22		123,1	0,019	2,93
RE 37	OMA 20 % Estireno 80 %	174,9	0,051	0,93
RE 38		170,2	0,036	0,93
RE 39		185,6	0,072	0,68
RE 41	OMA 30 %	200,7	0,090	0,70
RE 42	Estireno 70 %	188,2	0,220	0,84