

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS - PEP

**GERAÇÃO, ESTABILIZAÇÃO E MONITORAMENTO DA
POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO VIA
ESPECTROFOTOMETRIA DE INFRAVERMELHO
PRÓXIMO**

ARACAJU, SE - BRASIL.

JUNHO DE 2015

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS - PEP

**GERAÇÃO, ESTABILIZAÇÃO E MONITORAMENTO DA
POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO VIA
ESPECTROFOTOMETRIA DE INFRAVERMELHO
PRÓXIMO**

Autora: Leila Medeiros Santos

Orientadores: Profº. Elton Franceschi, Ph.D.

Profº. Alexandre Ferreira Santos, Ph.D.

Coorientação: Profº. Timothy F. L. McKenna, Ph.D.

ARACAJU, SE - BRASIL.

JUNHO DE 2015

GERAÇÃO, ESTABILIZAÇÃO E MONITORAMENTO DA POLIMERIZAÇÃO EM
MINIEMULSÃO VIA ESPECTROFOTOMETRIA DE INFRAVERMELHO
PRÓXIMO

Leila Medeiros Santos

TESE SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
DE PROCESSOS DA UNIVERSIDADE TIRADENTES COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS

Aprovada por:

Elton Franceschi, Ph.D.

Alexandre Ferreira Santos, Ph.D.

Claudia Sayer, Ph.D.

Jackson Araujo de Oliveira, Ph.D.

Cesar Costa Pinto Santana, Ph.D.

Katlin Ivon Barrios Eguiluz, Ph.D.

ARACAJU, SE - BRASIL.

JUNHO DE 2015

A Banca
Presidente

Elton Franceschi
Professor da Universidade Tiradentes – UNIT

Alexandre Ferreira Santos
Professor da Universidade Federal do Paraná -
UFPR

Claudia Sayer
Professora da Universidade Federal de Santa
Catarina - UFSC

Jackson Araújo de Oliveira
Professor da Universidade do Rio Grande do Norte
- UFRN

Cesar Costa Pinto Santana
Professor da Universidade Tiradentes – UNIT

Katlin Ivon Barrios Eguiluz
Professora da Universidade Tiradentes – UNIT

S237g Santos, Leila Medeiros
Geração, estabilização e monitoramento da polimerização em
miniemulsão via espectrofotometria de infravermelho próximo /
Leila Medeiros Santos. orientação [de] Dr. Prof. Elton
Franceschi, Dr. Prof. Alexandre Ferreira Santos, co-orientação
[de] Dr. Prof. Timothy F. L. McKenna. – Aracaju : UNIT, 2015.
175 il.: 23cm

Inclui bibliografia.

Tese (Doutorado em Engenharia de processos)

1. Monitoramento - polimerização em miniemulsão. 2. Líquido
iônico. 3. Espectrofotômetro de infravermelho próximo. 4.
Látex. I. Franceschi, Elton. II. Santos, Alexandre Ferreira. III.
McKenna, Timothy. IV. Universidade Tiradentes. V. Título.

CDU:62: 66.021

“O que for a profundidade do teu ser, assim será teu desejo.

O que for o teu desejo, assim será tua vontade.

O que for a tua vontade, assim serão teus atos.

O que forem teus atos, assim será teu destino.”

(Brihadaranyaka Upanishad IV)

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus por ter permitido finalizar mais esta etapa, que dará início a tantas outras.

A minha mãe Sandra Medeiros e a vó Beni por me ensinarem a ser cada vez mais forte e superar com maestria as adversidades da vida. Com vocês aprendi que posso ir além da linha do horizonte e retornar quando quiser. As minhas irmãs por todo companheirismo e paciência. Ao meu namorado Henan Nanren muito obrigada por ter mergulhado nesse sonho junto comigo e por toda dedicação, encorajamento, amor e confiança depositados em mim.

Aos meus maravilhosos amigos, muito obrigada por estarem sempre ao meu lado, me ajudando a superar grandes desafios. Amo muito vocês.

Aos meus orientadores, que confiaram em mim e me propuseram desenvolver este projeto. Ao Prof^o Alexandre Santos pela disponibilidade, competência científica e orientação dada, sem os quais este trabalho não teria sido possível. Obrigada também por contribuir para o meu crescimento profissional e pessoal. Ao Prof^o Elton Franceschi e Prof^a Montserrat Fortuny pelas contribuições e apoio durante todos estes anos que foram fundamentais para minha vida acadêmica. Ao Prof^o Timothy McKenna pela grande oportunidade de aprendizado durante o período em que estive em seu laboratório na Université Claude Bernard Lyon-1 em Lyon - França, certamente toda sua experiência influenciou meu amadurecimento acadêmico.

Aos demais professores membros do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos (PEP) que sempre estiveram disponíveis para esclarecer minhas questões, e por se esforçarem em transmitir o melhor nível de conhecimento possível para nós. Em especial aos professores Cláudio Dariva, Gustavo Borges, Silvia Egues, Álvaro Lima e Ranyere Lucena.

Muito obrigada a todos os amigos do NUESC pelo apoio, ajuda e companheirismo destinados ao longo destes anos.

Por fim, ao apoio financeiro promovido pelos órgãos de fomento CAPES, CNPQ e FAPITEC que apoiaram este projeto e minha bolsa de pesquisa. Ao Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP), Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais (NUESC) e Département de Catalyse, Chimie, Polymères et Procédés – C2P2 (UCB/Lyon/França) pela disposição da estrutura física para a realização deste trabalho, meu muito obrigada.

Resumo da Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos.

GERAÇÃO, ESTABILIZAÇÃO E MONITORAMENTO DA POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO VIA ESPECTROFOTOMETRIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO

Leila Medeiros Santos

Os processos de polimerização em miniemulsão necessitam da implantação de esquemas de monitoramento de variáveis com respostas cada vez mais rápidas e precisas, para prevenir a produção de produtos fora das especificações, devido à instabilidade do sistema. Com isso, o uso dos líquidos iônicos (LI) como recentes estabilizantes vem sendo amplamente investigado, através de estudos sistemáticos de caracterização e monitoramento. Dentre as técnicas de monitoramento disponíveis, o espectrofotômetro de infravermelho próximo (NIR) vem sendo utilizado com sucesso em sistemas de polimerização, porém, ainda é pouco aplicado no processo de polimerização em miniemulsão. Desta forma, o objetivo do trabalho é desenvolver estratégias de monitoramento em linha da polimerização em miniemulsão do estireno, metacrilato de metila e acrilato de butila, utilizando o líquido iônico $[C_{12}mim]Cl$ como emulsificante. Diferentes concentrações dos co-estabilizantes hexadecano e metacrilato estearílico foram estudados para a obtenção da melhor condição experimental. As correlações das curvas espectrais associadas às propriedades do meio reacional, como: diâmetro médio das partículas, conversão, número de partícula e área superficial demonstraram excelentes resultados de calibração e validação externa através da regressão linear baseada na técnica dos mínimos quadrados parciais (PLS). Observou-se que o LI $[C_{12}mim]Cl$ apresentou comportamento similar ao emulsificante convencional SDS, conseguindo manter as polimerizações estáveis com menor tempo reacional. Além disso, a aquisição de informações valiosas na área da base espectral correspondente ao consumo de monômero remanescente indica a possibilidade da sua determinação sem a calibração prévia do espectrofotômetro. Neste contexto, o espectrofotômetro NIR é sensível à dinâmica reacional em presença de líquidos iônicos, confirmando o aspecto promissor da tecnologia NIR no monitoramento das propriedades do látex.

Palavras-chave: Monitoramento – polimerização em miniemulsão, líquido iônico, espectrofotômetro de infravermelho próximo, látex.

Abstract of the thesis presented to the Post-graduation Program in Process Engineering of Tiradentes University as part of the requirements for the Doctorate degree in Engineering Processes

GENERATION, STABILIZATION AND MONITORING OF MINIEMULSION
POLYMERIZATION USING NEAR INFRARED SPECTROSCOPY

Leila Medeiros Santos

Miniemulsion polymerization processes require the establishment of monitoring schemes of variables with responses increasingly fast and precise, to prevent the production of polymers off specifications, due to system instability. With that, much attention has been done recently to the use of ionic liquids (IL) as stabilizers, through systematic studies of characterization and monitoring. Among the monitoring techniques available, near infrared (NIR) spectroscopy has been used successfully in polymerization systems, however, is still little used in miniemulsion polymerization processes. Therefore, the purpose of this work is to develop strategies for in-line monitoring of the miniemulsion polymerization of styrene, methyl methacrylate and butyl acrylate using the ionic liquid $[C_{12}mim]Cl$ as emulsifier. Different concentrations of co-stabilizers (hexadecane and stearyl methacrylate) were studied to obtain the best experimental condition. The spectral curves were associated to the reactional medium properties, such as particle average diameter, conversion, number of particles and surface area, yielding excellent results of calibration and external validation through linear regression based on partial least squares (PLS). It was observed that the ionic liquid $[C_{12}mim]Cl$ presented a similar behavior to the classical emulsifier SDS, being able to keep the miniemulsion stability with shorter reaction time. Moreover, the acquisition of valuable information in the spectral base area corresponding to the consumption of the remaining monomer indicates the possibility of determining the end of reaction without prior spectrophotometer calibration. In this context, the NIR spectrophotometer is sensitive to the dynamics of miniemulsion polymerization reactions in presence of ionic liquids, thus confirming the promising aspect of NIR technology for monitoring the latex properties.

Keywords: Monitoring - miniemulsion polymerization, near infrared spectroscopy, ionic liquid, latex.

SUMÁRIO

| | |
|---|-------------|
| LISTA DE FIGURAS..... | X |
| LISTA DE TABELAS..... | XV |
| LISTA DE ABREVIATURAS..... | XVII |
| ESTRUTURA DA TESE | XIX |
| CAPÍTULO I..... | 20 |
| INTRODUÇÃO | 20 |
| OBJETIVOS | 23 |
| CAPÍTULO II..... | 24 |
| REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 24 |
| 2.1. Polimerização em miniemulsão - Descrições gerais..... | 24 |
| 2.1.1. Estabilização e formação das partículas | 26 |
| Emulsificantes | 27 |
| Líquidos iônicos | 28 |
| Co-estabilizantes..... | 33 |
| Dispositivos para emulsificação | 34 |
| Rotor-estator..... | 35 |
| Ultrasonificação | 37 |
| Homogeneizadores a alta pressão | 39 |
| 2.1.2. Evolução da distribuição do diâmetro da partícula durante a reação | 40 |
| 2.2. Espectroscopia de Infravermelho Próximo | 44 |
| 2.2.1. Fundamentos da técnica..... | 44 |
| 2.2.2. Quimiometria e técnicas de calibração | 49 |
| 2.2.3. Aplicações em reações poliméricas | 54 |
| CAPÍTULO III | 60 |
| 3. Monitoramento em linha da polimerização em miniemulsão do Estireno e Metacrilato de Metila em presença de líquidos iônicos (LI) usando o espectrofotômetro NIR..... | 60 |
| 3.1. Procedimento experimental | 60 |
| 3.1.1. Caracterizações..... | 63 |

| | |
|--|------------|
| 3.2. Aplicação do espectrofotômetro NIR no estudo da polimerização do Estireno em sistemas convencionais e em presença de LI | 69 |
| 3.3. Geração dos modelos de calibração e validação para análise dos dados espectrais das reações com Estireno | 77 |
| 3.4. Monitoramento via espectrofotometria NIR da polimerização do Metacrilato de Metila em sistemas convencionais e em presença de LI..... | 83 |
| 3.5. Estudo dos espectros e modelos de calibração do espectrofotômetro NIR na polimerização do Metacrilato de Metila | 90 |
| 3.6. Considerações parciais | 99 |
| CAPÍTULO IV..... | 101 |
| 4. Geração, estabilização e monitoramento da homo e copolimerização do Estireno e Acrilato de Butila via espectrofotometria NIR..... | 101 |
| 4.1. Procedimento experimental | 101 |
| 4.2. Geração e estabilização das nanopartículas para miniemulsão do Estireno | 106 |
| 4.3. Estudo da faixa espectral mais representativa para a geração dos modelos de calibração e validação na polimerização do Estireno | 115 |
| 4.4. Aplicação do espectrofotômetro NIR em miniemulsões do Acrilato de Butila | 120 |
| 4.5. Identificação da cinética reacional e diâmetros das gotas da copolimerização em miniemulsão do Estireno e Acrilato de Butila utilizando espectros NIR | 126 |
| 4.6. Estudo da correlação espectral entre diferentes espectrofotômetros NIR | 137 |
| 4.7. Considerações Parciais | 139 |
| CAPÍTULO V | 142 |
| CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS | 142 |
| CAPÍTULO VI..... | 145 |
| APÊNDICE 1. Coeficiente de Correlação (R^2) e erro médio de validação (SECV) para reações com STY/LI, MMA/SDS e MMA/LI | 145 |
| APÊNDICE 2. Coeficiente de Correlação (R^2) e SECV para reações com STY/SMA, BA/SMA, Copolimerização STY-BA/SMA, STY/SMA (Calib FR - BR) | 149 |
| APÊNDICE 3. Estudo da área da base espectral para reações envolvendo líquidos iônicos..... | 153 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 155 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 2.1: Esquema da adição de compostos anfífilos em solução aquosa (SILVA <i>et al.</i> , 2003)..... | 30 |
| Figura 2.2: (A) e (B) Rotor-estator usado nos estudos de miniemulsão (OUZINEB <i>et al.</i> , 2006)..... | 36 |
| Figura 2.3: Rotor-estator contendo lâminas rotativas que empurram de forma axial a emulsão que passa pelas aberturas do estator (EL-JABY, 2010)..... | 36 |
| Figura 2.4: VC 750 Vibra-Cell Ultrasonic Processor..... | 37 |
| Figura 2.5: Princípio da polimerização em miniemulsão (LANDFESTER, 2009)..... | 38 |
| Figura 2.6: A – Seção transversal do homogeneizador a alta pressão delineando o caminho do fluxo, B – Gota de alongamento, fragmentação e processo de recoalescência. Adaptado de EL-JABY (2010)..... | 39 |
| Figura 2.7: Mecanismos de degradação por coalescência e degradação difusional (ROMIO, 2011)..... | 40 |
| Figura 2.8: Vibrações de Estiramento (SKOOG <i>et al.</i> , 2002)..... | 44 |
| Figura 2.9: Vibrações de Deformação Angular (SKOOG <i>et al.</i> , 2002)..... | 45 |
| Figura 2.10: Principais tipos de espectrofotômetros NIR: (a) dispersivos e (b) por transformada de Fourier (GUIMARAES, 2012)..... | 47 |
| Figura 2.11: Diagrama original do Interferômetro de Michelson (ONO, 2004)..... | 48 |
| Figura 2.12: Modos de medição (detecção) em espectroscopia NIR: (a) transmitância e (b) reflectância (Adaptado de URBAN, 1996; GUIMARAES, 2012)..... | 49 |
| Figura 2.13: Diagrama que representa o resultado de uma calibração (FERREIRA <i>et al.</i> , 1999; SANTOS, 2011)..... | 53 |
| Figura 3.1: (1) Banho termostático; (2) Sonda NIR; (3) Condensador; (4) Agitador mecânico; (5) Reator de vidro; (6) Termopar; (7) Condutivímetro..... | 62 |
| Figura 3.2: Espalhamento Dinâmico de Luz – DLS (Zetasizer, Nano Series da Malvern)..... | 65 |
| Figura 3.3: Espectrofotômetro no Infravermelho Próximo (NIR) - ABB BOMEM FTLA-2000..... | 67 |
| Figura 3.4: Fibra óptica e sonda de transflectância..... | 68 |
| Figura 3.5: Extremidade da Sonda de transflectância..... | 68 |

| | |
|---|-----|
| Figura 3.6: (A) Diâmetro da partícula <i>versus</i> tempo, (B) PDI <i>versus</i> tempo e (C) Conversão <i>versus</i> tempo para reações de polimerização em miniemulsão do STY/SDS e do STY/LI..... | 75 |
| Figura 3.7: (A) Espectros NIR coletados ao longo da polimerização do STY/SDS4 – 4% HD e (B) coletados na polimerização do STY/LI9 – 4% HD. | 76 |
| Figura 3.8: Erro médio (SECV) para Série STY/SDS2 – 7% HD, STY/SDS3 – 4% HD, STY/SDS4 – 4% HD e STY/SDS5 – 1% HD: Dp – 1ª derivada, Conversão – 1ª derivada, Np – Espectro Bruto, Ap – 1ª derivada..... | 79 |
| Figura 3.9: Valores preditos vs observados para série STY/SDS2 – 7% HD, STY/SDS3 – 4% HD, STY/SDS4 – 4% HD e STY/SDS5 – 1% HD: Dp – 1ª derivada, Conversão – 1ª derivada, Np – Espectro Bruto, Ap – 1ª derivada..... | 80 |
| Figura 3.10: Monitoramento de propriedades do látex via modelos de calibração para os experimentos STY/SDS1 – 7% HD e STY/LI9 – 4% HD: (A) Dp <i>versus</i> Tempo, (B) Conversão <i>versus</i> Tempo, (C) Np <i>versus</i> Tempo e (D) Ap <i>versus</i> Tempo. | 82 |
| Figura 3.11: (A) Diâmetro da partícula <i>versus</i> tempo, (B) PDI <i>versus</i> tempo e (C) Conversão <i>versus</i> tempo para reações de polimerização em miniemulsão do MMA/SDS e do MMA/LI. | 88 |
| Figura 3.12: (A) Espectros NIR coletados ao longo da polimerização do MMA/SDS6 – 1% HD, (B) coletados na polimerização do MMA/LI7 – 7% HD. | 89 |
| Figura 3.13: Monitoramento de propriedades do látex via modelos de calibração para os experimentos MMA/SDS2 – 7% HD, MMA/SDS3 – 4% HD e MMA/LI10 – 4% HD: (A) Dp <i>versus</i> Tempo, (B) Conversão <i>versus</i> Tempo, (C) Np <i>versus</i> Tempo e (D) Ap <i>versus</i> Tempo..... | 94 |
| Figura 3.14: Espectros NIR coletados ao longo da polimerização do MMA/SDS6 com 1% de hexadecano, na faixa espectral de 5800 a 6500 cm ⁻¹ | 96 |
| Figura 3.15: (A) Massa de monômero remanescente <i>versus</i> evolução da área da base espectral e (B) Conversão <i>versus</i> evolução da ABE para o experimento STY/SDS3. .. | 97 |
| Figura 3.16: (A) Massa de monômero remanescente <i>versus</i> evolução da área da base espectral e (B) Conversão <i>versus</i> evolução da ABE para o experimento MMA/SDS4. 98 | |
| Figura 4.1: (1) Banho termostático; (2) Condensador; (3) Agitador mecânico; (4) Reator de vidro; (5) Termopar e capilar para a injeção de nitrogênio. | 102 |
| Figura 4.2: Espectrofotômetro no Infravermelho Próximo (NIR) - Thermo Scientific Nicolet iS50 FT-IR Spectrometer..... | 103 |

| | |
|---|-----|
| Figura 4.3: Fibra óptica e sonda de reflectância..... | 104 |
| Figura 4.4: Esquema da síntese de polimerização em miniemulsão. | 105 |
| Figura 4.5: (A) Diâmetro de partícula <i>versus</i> tempo, (B) PDI <i>versus</i> tempo e (C) Conversão <i>versus</i> tempo para as reações de polimerização em miniemulsão dos testes com STY, BA e da Copolimerização do STY/BA. | 108 |
| Figura 4.6: (A) Diâmetro da partícula <i>versus</i> tempo, (B) PDI <i>versus</i> tempo e (C) Conversão <i>versus</i> tempo para as reações de polimerização em miniemulsão instáveis do grupo STY/SMA. | 112 |
| Figura 4.7: (A) Diâmetro da partícula <i>versus</i> tempo, (B) PDI <i>versus</i> tempo e (C) Conversão <i>versus</i> tempo para as reações de polimerização em miniemulsão estáveis do grupo STY/SMA. | 114 |
| Figura 4.8: Espectros NIR coletados ao longo da polimerização do STY/SMA7. | 115 |
| Figura 4.9: Valores preditos <i>vs</i> observados para a série de calibração STY/SMA2, STY/SMA3, STY/SMA6 e STY/SMA7, validação dos experimentos STY/SMA5 e STY/SMA9: Modelo matemático - Espectro Bruto (Faixa Espectral de 4400 – 9500 cm ⁻¹): (A) Conversão – NIR <i>versus</i> Conversão Exp; (B) Dp - NIR <i>versus</i> Dp – Exp; (C) Np - NIR <i>versus</i> Np – Exp; (D) Ap - NIR <i>versus</i> Ap – Exp. | 119 |
| Figura 4.10: (A) Diâmetro da partícula <i>versus</i> tempo, (B) PDI <i>versus</i> tempo e (C) Conversão <i>versus</i> tempo para as reações de polimerização em miniemulsão do grupo BA/SMA..... | 121 |
| Figura 4.11: Espectros NIR coletados ao longo da polimerização do BA/SMA12 | 122 |
| Figura 4.12: Valores preditos <i>vs</i> observados para a série de calibração BA/SMA10, BA/SMA11, BA/SMA13 para calibração, validação do experimento BA/SMA12: Modelo matemático - Espectro Bruto (Faixa Espectral de 4400 – 9500 cm ⁻¹): (A) Conversão – NIR <i>versus</i> Conversão Exp; (B) Dp - NIR <i>versus</i> Dp – Exp; (C) Np - NIR <i>versus</i> Np – Exp; (D) Ap - NIR <i>versus</i> Ap – Exp. | 125 |
| Figura 4.13: (A) Diâmetro da partícula <i>versus</i> tempo, (B) Diâmetro da partícula <i>versus</i> tempo sem o experimento D3 (S2), (C) PDI <i>versus</i> tempo e (D) Conversão <i>versus</i> tempo para as reações de copolimerização em miniemulsão do STY-BA/SMA..... | 128 |
| Figura 4.14: Espectros NIR coletados ao longo da polimerização do STY-BA/SDS/SMA C3 (S1)..... | 129 |
| Figura 4.15: Valores preditos <i>vs</i> observados para a série de calibração C2 (S1), C3 (S1) e D2 (S2), e validação dos experimentos C1 (S1) e D1 (S2): Modelo matemático - Espectro Bruto (Faixa Espectral de 4400 – 9500 cm ⁻¹): (A) Conversão – NIR <i>versus</i> | |

| | |
|---|-----|
| Conversão Exp; (B) Dp - NIR <i>versus</i> Dp – Exp; (C) Np - NIR <i>versus</i> Np – Exp; (D) Ap - NIR <i>versus</i> Ap – Exp. | 133 |
| Figura 4.16: (A) Consumo de monômero remanescente <i>versus</i> evolução da área da base espectral e (B) Conversão <i>versus</i> ABE para o experimento STY/SDS/SMA9..... | 134 |
| Figura 4.17: (A) Consumo de monômero remanescente <i>versus</i> evolução da área da base espectral e (B) Conversão <i>versus</i> ABE para o experimento BA/SDS/SMA12..... | 135 |
| Figura 4.18: (A) Consumo de monômero remanescente <i>versus</i> evolução da área da base espectral e (B) Conversão <i>versus</i> ABE para o experimento STY-BA/SDS/SMA C3 (S1). | 136 |
| Figura 4.19: Espectros NIR dos monômeros: estireno (STY) e acrilato de butila (BA) coletados em diferentes espectrofotômetros..... | 137 |
| Figura 6.1: Erro médio (SECV) para série STY/LI6, STY/LI7, STY/LI8 e STY/LI10: Dp - Espectro Bruto, Conversão – 1ª Derivada, Np – 1ª Derivada, Ap – 1ª Derivada. | 145 |
| Figura 6.2: Valores preditos <i>vs</i> observados para série STY/SDS2, STY/SDS3, STY/SDS4 e STY/SDS5: Dp - Espectro Bruto, Conversão – 1ª Derivada, Np – 1ª Derivada, Ap – 1ª Derivada..... | 146 |
| Figura 6.3: Erro médio (SECV) para série MMA/SDS1, MMA/SDS4, MMA/SDS5 e MMA/SDS6: Dp – 2ª Derivada, Conversão – Espectro Bruto, Np – Espectro Bruto, Ap – 1ª Derivada. | 146 |
| Figura 6.4: Valores preditos <i>vs</i> observados para série MMA/SDS1, MMA/SDS4, MMA/SDS5 e MMA/SDS6: Dp – 2ª Derivada, Conversão – Espectro Bruto, Np – Espectro Bruto, Ap – 1ª Derivada. | 147 |
| Figura 6.5: Erro médio (SECV) para Série MMA/LI1, MMA/LI2, MMA/LI3 e MMA/LI5: Dp – Espectro Bruto, Conversão – 2ª Derivada, Np – Espectro Bruto, Ap – 1ª Derivada. | 148 |
| Figura 6.6: Valores preditos <i>vs</i> observados para Série MMA/LI1, MMA/LI2, MMA/LI3 e MMA/LI5: Dp – Espectro Bruto, Conversão – 2ª Derivada, Np – Espectro Bruto, Ap – 1ª Derivada. | 148 |
| Figura 6.7: Erro médio (SECV) para a série de calibração STY/SMA2, STY/SMA3, STY/SMA6 e STY/SMA7, validação dos experimentos STY/SMA5 e STY/SMA9: Conversão – Espectro Bruto, Dp – Espectro Bruto, Np – Espectro Bruto, Ap – Espectro Bruto. | 149 |

| | |
|--|-----|
| Figura 6.8: Erro médio (SECV) para a série de calibração BA/SMA10, BA/SMA11, BA/SMA13 para calibração, validação do experimento BA/SMA12: Modelo matemático - Espectro Bruto. | 150 |
| Figura 6.9: Erro médio (SECV) para a série de calibração C2 (S1), C3 (S1) e D2 (S2), e validação dos experimentos C1 (S1) e D1 (S2): Modelo matemático - Espectro Bruto (Faixa Espectral de 4400 – 9500 cm ⁻¹). | 151 |
| Figura 6.10: Erro médio (SECV) para Série STY/SMA (espectros da Thermo Scientific iS50 FT-IR, calibração no PLS da ABB Bomem FTLA – 2000): Modelo matemático - Espectro Bruto (Faixa Espectral de 4400 – 9500 cm ⁻¹). | 151 |
| Figura 6.11: Valores preditos <i>vs</i> observados para Série STY/SMA (espectros da Thermo Scientific iS50 FT-IR, calibração no PLS da ABB Bomem FTLA – 2000): Modelo matemático - Espectro Bruto (Faixa Espectral de 4400 – 9500 cm ⁻¹). | 152 |
| Figura 6.12: (A) Evolução do consumo de monômero remanescente <i>versus</i> área da base espectral e (B) Conversão <i>versus</i> evolução da ABE para o experimento STY/LI9. | 153 |
| Figura 6.13: (A) Consumo de monômero remanescente <i>versus</i> evolução da área da base espectral e (B) Conversão <i>versus</i> ABE para o experimento MMA/LI10. | 154 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|-----|
| Tabela 3.1: Concentração micelar crítica medida a 25°C por condutivimetria..... | 61 |
| Tabela 3.2: Condição experimental das corridas com estireno em miniemulsão..... | 70 |
| Tabela 3.3: Evolução da conversão e do tamanho de partículas em relação ao tempo para diferentes concentrações de hexadecano nas corridas de STY/SDS. | 71 |
| Tabela 3.4: Evolução da conversão e do tamanho de partículas em relação ao tempo para diferentes concentrações de hexadecano nas corridas de STY/LI..... | 72 |
| Tabela 3.5: Resultados de calibração NIR <i>versus</i> propriedades das amostras de látex: Série STY/SDS2, STY/SDS3, STY/SDS4 e STY/SDS5, e erro padrão de predição (SEP) dos valores experimentais para o experimento STY/SDS1. | 78 |
| Tabela 3.6: Resultados de calibração NIR <i>versus</i> propriedades das amostras de látex: Série STY/LI6, STY/LI7, STY/LI8 e STY/LI10, e erro padrão de predição (SEP) dos valores experimentais para o experimento STY/LI9..... | 80 |
| Tabela 3.7: Condição experimental das corridas com metacrilato de metila em miniemulsão. | 84 |
| Tabela 3.8: Evolução da conversão e do tamanho de partículas em relação ao tempo para diferentes concentrações de hexadecano nas corridas de MMA/SDS..... | 85 |
| Tabela 3.9: Evolução da conversão e do tamanho de partículas em relação ao tempo para diferentes concentrações de hexadecano nas corridas de MMA/LI. | 86 |
| Tabela 3.10: Resultados de calibração NIR <i>versus</i> propriedades das amostras de látex: Série MMA/SDS1, MMA/SDS4, MMA/SDS5 e MMA/SDS6. | 91 |
| Tabela 3.11: Resultados do erro padrão de predição (SEP) dos valores experimentais para os experimentos MMA/SDS2 e MMA/SDS3. | 92 |
| Tabela 3.12: Resultados de calibração NIR <i>versus</i> propriedades das amostras de látex: Série MMA/LI7, MMA/LI8, MMA/LI9 e MMA/LI11, e erro padrão de predição (SEP) dos valores experimentais para o experimento MMA/LI10..... | 92 |
| Tabela 4.1: Condição experimental das corridas com STY, BA e da copolimerização STY/BA em miniemulsão. | 106 |
| Tabela 4.2: Tempo em que cada miniemulsão esteve no rotor-estator em cada sistema. | 107 |
| Tabela 4.3: Condição experimental das corridas do STY/SMA em miniemulsão..... | 110 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 4.4: Resultados da calibração NIR <i>versus</i> propriedades das amostras de látex: Série STY/SMA2, STY/SMA3, STY/SMA6 e STY/SMA7, e erro padrão de predição (SEP) dos valores experimentais para o experimento STY/SMA5 e STY/SMA9..... | 116 |
| Tabela 4.5: Condições Experimentais da polimerização em miniemulsão - BA. | 120 |
| Tabela 4.6: Resultados de calibração NIR <i>versus</i> propriedades das amostras de látex: Série BA/SMA10, BA/SMA11, BA/SMA13, série para validação: BA/SMA12 na faixa espectral de 4400 – 9500 cm ⁻¹ | 123 |
| Tabela 4.7: Condições experimentais da copolimerização em miniemulsão do estireno e do acrilato de butila. | 126 |
| Tabela 4.8: Resultados de calibração NIR <i>versus</i> propriedades das amostras de látex: Série C2 (S1), C3 (S1) e D2 (S2), série para validação: C1 (S1) e D1 (S2) em diferentes faixas espectrais..... | 130 |
| Tabela 4.9: Resultados de calibração NIR <i>versus</i> propriedades das amostras de látex: Série STY/SMA2, STY/SMA3, STY/SMA5, STY/SMA6, STY/SMA7 e STY/SMA9. | 138 |

LISTA DE ABREVIATURAS

| | |
|--------------------------------------|--|
| [bmim]Cl | Cloreto de 1-butil-3-metilimidazolio |
| [bmim] [FeCl ₄] | 1-butil-3-tetracloroferrato |
| [C ₁₂ mim]Cl | Cloreto de 1-dodecil-3-metil-imidazólio |
| [C ₁₂ mim]BF ₄ | Tetrafluorborato de 1-dodecil-3-metilimidazólio |
| [C ₁₆ mim]Cl | Cloreto de 1-hexadecil-3-metilimidazólio |
| [bmim]PF ₆ | Hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio |
| [emim]Br | 1-etil-3-metilimidazólio brometo |
| [emim] BF ₄ | 1-etil-3-metilimidazólio tetrafluoroborato |
| ACOMP | Monitoramento em linha de maneira contínua e automática das reações de polimerização |
| AIBN | 2,2'-azobis-isobutironitrila |
| Ap | Área superficial da partícula (cm ²) |
| ABE | Área da base espectral |
| BA | Acrilato de butila |
| BMA | Metacrilato de butila |
| BPO | Peróxido de Benzoíla |
| CMC | Concentração micelar crítica |
| D | Coefficiente de difusão |
| Dg | Diâmetro de gota da miniemulsão inicial |
| Dp | Diâmetro médio das partículas do polímero final |
| DTAB | Brometo de dodeciltrimetilamônio |
| FIR | Infravermelho Distante |
| FT-IR | Infravermelho com transformada de Fourier |
| HCl | Ácido clorídrico |
| HD | Hexadecano |
| Kd | Coefficiente de dissociação |
| KPS | Persulfato de potássio |
| LI | Líquido iônico |
| LIs | Líquidos iônicos |
| MET | Microscopia eletrônica de transmissão |
| MEV | Microscopia eletrônica de varredura |

| | |
|-----------------|---|
| MIR | Infravermelho Médio |
| MLR | Regressão Linear Múltipla |
| MMA | Metacrilato de metila |
| MMR | Massa de monômero remanescente |
| MT | Tratamento Matemático |
| NIR | Infravermelho Próximo |
| N_g | Número de gotas da miniemulsão inicial |
| N_p | Número de partículas do polímero final |
| PANI | Polianilina |
| PCA | Análise de Componentes Principais |
| PCR | Regressão em Componentes Principais |
| PDI | Índice de polidispersibilidade |
| PGPR | Poliglicerólico polirricinoleato |
| PLS | Mínimos Quadrados Parciais |
| PVP | Poli(vinil pirrolidona) |
| PVPi | Poli(pivalato de vinila) |
| r | Raio da partícula esférica |
| R^2 | Coefficiente de correlação |
| RMN | Ressonância magnética nuclear |
| RMSEC | Coefficientes de correlação para a calibração |
| RMSEP | Coefficientes de correlação para a validação |
| SDS | Dodecilsulfato de sódio |
| SECV/SEP | Erro médio de validação cruzada |
| SG | Método da simples diferença (Savitzky-Golay) |
| SMA | Metacrilato estearílico |
| STY | Estireno |
| T | Temperatura absoluta |
| VAc | Acetato de vinila |
| Veova5 | Pivalato de vinila |
| X | Conversão gravimétrica |
| ρ_{Pol} | Densidade do polímero (g/cm ³) |
| \mathcal{K}_B | Constante de Boltzmann |
| η | viscosidade |

ESTRUTURA DA TESE

A abordagem da tese cujo título é *GERAÇÃO, ESTABILIZAÇÃO E MONITORAMENTO DA POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO VIA ESPECTROFOTOMETRIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO*, será dividida em 6 capítulos: no primeiro, serão apresentados a introdução e os objetivos; no segundo, será apresentada a revisão bibliográfica, dando ênfase aos conceitos de polimerização em miniemulsão, atuação dos líquidos iônicos e os fundamentos, métodos de calibração e aplicações da técnica de espectrofotometria NIR; no terceiro capítulo, serão descritos os procedimentos experimentais, resultados e conclusões para a aplicação do espectrofotômetro NIR no monitoramento de sistemas poliméricos sob a variação da concentração do co-estabilizador hexadecano em presença de líquido iônico como emulsificante. Em seguida, o quarto capítulo, tratará da pesquisa desenvolvida para geração e estabilização na homo e copolimerização em miniemulsão, através da estruturação de modelos de calibração capazes de prever as variáveis de interesse, além do estudo da correlação da área da base espectral com o consumo de monômero remanescente e da estruturação de modelos de calibração utilizando diferentes espectrofotômetros; por fim, o quinto capítulo, abordará as conclusões e perspectivas da tese.

Este documento conta ainda com dois apêndices, no Apêndice 1 encontram-se os gráficos referentes ao coeficiente de correlação (R^2) e erro médio de validação cruzada (SECV) para as reações referentes aos experimentos do Capítulo III e no Apêndice 2 encontram-se os gráficos do coeficiente de correlação (R^2) e do SECV para os experimentos do Capítulo IV.

INTRODUÇÃO

O processo de polimerização em miniemulsão vem sendo amplamente estudado nos últimos anos, devido a sua aplicação em diversas áreas, tais como: na produção de partículas de polímeros híbridos, na polimerização em meio aquoso disperso, no encapsulamento de sólidos inorgânicos e por ser produzido industrialmente com altos teores de sólidos ($\geq 45\%$), desse modo oferecendo a possibilidade de produzir partículas poliméricas com morfologias especiais (EL-JABY, 2010; JANSEN *et al.*, 2015). Comparativamente a outros processos de polimerização como em emulsão e suspensão, o mecanismo de nucleação em gotas de monômero é predominante e faz com que a técnica apresente vantagens competitivas como controle das formações de partículas (ASUA, 2002; COSTA *et al.*, 2013).

Esta técnica é ideal para a produção de materiais complexos, como: pigmentos têxteis, partículas fluorescentes foto induzidas, revestimento de vidro e cerâmica; sensores químicos; suportes para catalisador, dentre outros que não podem ser produzidos de outro modo (FONSECA *et al.*, 2010; LOPEZ *et al.*, 2011; ABDOL *et al.*, 2013; ASUA, 2014). O látex produzido através deste processo possui uma composição mais uniforme, melhor estabilidade mecânica e uma distribuição de partículas mais homogênea, quando comparado ao processo de polimerização em emulsão convencional (CAPEK e CHERN, 2001; SAJJADI e JAHANZAD, 2003).

O mecanismo de nucleação faz que cada gota de monômero se comporte como um “nanoreator” e são transformadas em partículas de látex imediatamente após a reação de propagação dos radicais com o monômero (ANTONIETTI *et al.*, 2002; CHERN e CHANG, 2003; ROMIO, 2011). A formação das nanopartículas estáveis, ocorre com a junção da fase orgânica/dispersa (monômero e co-estabilizante) e da fase contínua (caracterizada pela fase aquosa com emulsificante), e com o auxílio de equipamentos de alto poder cisalhante, as nanogotas são formadas, até alcançar o equilíbrio das taxas de rompimento e coalescência (LANDFESTER, 2006; COLMÁN *et al.*, 2011; JUNG e GOMES, 2011; JANSEN *et al.*, 2015). A estabilidade das nanopartículas formadas depende da eficaz combinação entre emulsificante e co-

estabilizante, que previnem a recoalescência e a desestabilização das gotas pela degradação difusional ou degradação de Ostwald (EL-AASSER e SUDOL, 2004; SAYER e ARAÚJO, 2010).

Neste contexto, os líquidos iônicos vêm sendo amplamente estudados devido a sua capacidade tensoativa e por formar agregados na forma de micelas. Sua estrutura química permite muitas combinações de ânions e cátions, viabilizando a obtenção de compostos com propriedades bastante variadas e projetadas sob medida para determinadas aplicações, tais como: preparação de nanopartículas de metais de transição, extração e processos de separação, síntese química, catálise organometálica/biocatálise, eletroquímica e ciência dos materiais (BALTAZAR *et al.*, 2007; ZHANG *et al.*, 2009; COSTA *et al.*, 2013).

Por outro lado, a reconhecida capacidade tensoativa de certos líquidos iônicos favorece a formação de agregados na forma de micelas, quando em baixas concentrações, possibilitando seu uso como estabilizante em polimerizações heterogêneas (MISKOLCZY *et al.*, 2004; BALTAZAR *et al.*, 2007; LUCZAK *et al.*, 2008). Os polímeros obtidos via microemulsão e na polimerização da anilina contendo líquidos iônicos gerou polímeros de elevada funcionalidade, alta condutividade eletrônica e alto coeficiente de difusão (WANG *et al.* 2012; LI *et al.*, 2014). Deste modo, observa-se a inexistência de estudos que utilizem líquidos iônicos como emulsificante na polimerização em miniemulsão, o que torna o caminho promissor para a produção de nanopartículas.

Neste sentido, é essencial o uso de ferramentas de monitoramento de processos para obtenção de informações sobre a evolução das propriedades do látex. Em função de sua versatilidade e rapidez na avaliação de propriedades em processos químicos, a espectrofotometria de infravermelho próximo (NIR, do inglês *near infrared*) vem sendo utilizada com sucesso no acompanhamento de propriedades em sistemas poliméricos (CHICOMA *et al.*, 2011; CÓLMAN *et al.*, 2014). A região NIR abrange os sobretons e combinações de transição dos grupos C=O, C-H, O-H e N-H e está entre 12.500 a 4000 cm^{-1} (780 nm a 2500 nm), como todos os agentes tensoativos possuem pelo menos um ou mais radicais destes grupos, a técnica pode, portanto, ser utilizada no monitoramento direto dos emulsificantes (SANTOS *et al.*, 2005; TRAN e YU, 2005; ARAUJO *et al.*, 2008; BORGES *et al.*, 2015).

Outro aspecto importante consiste no uso de fibras óticas para o monitoramento em linha e *on-line* de processos, que permite a construção de instrumentos remotos que

podem ser instalados fora do ambiente de processo. Além disso, os crescentes avanços na aplicação das técnicas de quimiometria vêm possibilitando a concepção de instrumentos úteis para obtenção de informações sobre uma ampla variedade de sistemas (COLMÁN *et al.*, 2014; BORGES *et al.*, 2015).

Neste contexto, são necessárias técnicas de calibração que correlacionem os dados obtidos com as propriedades desejadas. Tais técnicas envolvem o uso de álgebra de matrizes e ferramentas estatísticas, dentre as mais conhecidas destacam-se: Análise de Componentes Principais (PCA - *Principal Component Analysis*), Regressão em Componentes Principais (PCR - *Principal Component Regression*) e Mínimos Quadrados Parciais (PLS - *Partial Least Squares*) que é a mais utilizada (GY *et al.*, 1998; FERREIRA *et al.*, 1999; REIS, *et al.*, 2004; SANTOS *et al.*, 2005; CHICOMA *et al.*, 2011; COLMÁN *et al.*, 2014). A calibração pelo modelo PLS permite a eliminação de efeitos de interferência química, determinação multielementar de sistemas químicos mais complexos e escolha da região espectral para minimização dos erros de predição (OLIVEIRA *et al.*, 2004; LIRA *et al.*, 2010; CHICOMA *et al.*, 2011).

Desse modo, uma das motivações do trabalho é aproveitar o enorme potencial do espectrofotômetro NIR no monitoramento da polimerização em miniemulsão com diferentes monômeros, diferentes concentrações de co-estabilizante e pela primeira vez na literatura a atuação dos líquidos iônicos como emulsificantes em reações de polimerização em miniemulsão. Outra atividade inédita consiste na correlação da área da base espectral com o consumo de monômero remanescente na região de 5800 a 6200 cm^{-1} para todos os monômeros estudados, e na estruturação de modelos de calibração utilizando diferentes espectrofotômetros.

OBJETIVOS

O objetivo geral do trabalho é estudar os mecanismos do processo de polimerização em miniemulsão, focando no monitoramento do processo a partir da técnica de espectrofotometria de infravermelho próximo (NIR). A ferramenta de monitoramento permitirá o acompanhamento em tempo real do processo a exemplo de conversão e dinâmica de crescimento de partículas, auxiliando na avaliação de efeitos cinéticos, e de estabilização coloidal, temas ainda pouco conhecidos para este processo em particular. Para alcançar o objetivo principal, os seguintes objetivos específicos foram estabelecidos:

- Síntese e caracterização de miniemulsões com diferentes propriedades em reator batelada. Os experimentos foram realizados no Núcleo Estudos em Sistemas Coloidais (NUESC), do Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP), na Universidade Tiradentes (UNIT), Aracaju - SE.
- Geração, estabilização e monitoramento da homo e copolimerização em miniemulsão. Estes testes foram desenvolvidos no Département de Catalyse, Chimie, Polymères et Procédés – C2P2 da Université Claude Bernard Lyon-1 (UCB/Lyon/França).
- Monitoramento da polimerização em miniemulsão via espectrofotometria NIR. Esta etapa foi realizada em conjunto com os dois objetivos específicos descritos anteriormente.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta revisão bibliográfica será dado um breve enfoque aos principais temas relacionados com o trabalho desenvolvido, iniciando-se pela conceituação de polimerização em miniemulsão, estabilização, formação e evolução do diâmetro de partícula. Em seguida, será abordado o fundamento da técnica de espectrofotometria NIR, métodos de calibração e suas aplicações no âmbito dos processos de polimerização em miniemulsão.

2.1. Polimerização em miniemulsão - Descrições gerais

Na década de 70, na Universidade de Lehigh (EUA) o termo miniemulsão foi utilizado pela primeira vez por UGELSTAD e colaboradores no estudo da polimerização de gotas submicrométricas do estireno que foram criadas pela mistura da fase orgânica (monômero) e da fase aquosa (água e emulsificante) sob agitação. A maioria dos estudos sobre polimerização em miniemulsão inicialmente se concentraram em reatores do tipo batelada ou em meio semicontínuo usando o estireno como monômero (UGELSTAD *et al.*, 1973; OUZINEB, 2003).

Conforme a comunidade científica começou o uso de seus princípios básicos a avaliação das potencialidades do processo e o número de pesquisas tem crescido exponencialmente. Para melhor compreensão do processo de polimerização, este consiste numa reação química utilizando monômeros (micromoléculas) para a formação de polímeros (macromoléculas), os polímeros de modo geral são moléculas relativamente grandes, com peso molecular da ordem de 10^3 a 2×10^6 Da e que em sua estrutura encontram-se repetidas unidades químicas conhecidas como meros (LENZI *et al.*, 2004). A expressão “high polymer” (alto polímero) é atribuída para um polímero de alto peso molecular e os polímeros de baixo peso molecular são denominados oligômeros (poucas partes). Já o grau de polimerização é o número de meros da cadeia polimérica. Quando existe mais de um tipo de mero na composição do polímero, o mesmo é denominado de copolímero (CAPEK, 2002).

Deste modo, a polimerização em miniemulsão encontra-se num estágio intermediário entre a microemulsão e a macroemulsão, devido a predominância da nucleação em gotas de monômero, que formam gotas estáveis entre 50 a 500 nm em dispersões submicrométricas de monômero em água, que são estabilizadas com o objetivo de evitar a coalescência e degradação difusional das gotas, sendo frequentemente utilizado uma combinação de eficientes emulsificantes e um co-estabilizante que é insolúvel em água e possui baixa massa molar (SUDOL e EL-AASSER, 1997; CAPEK e CHERN, 2001; ASUA, 2002).

Nos dias atuais este processo vem atraindo a atenção do setor industrial por proporcionar meios de incorporação em materiais hidrofóbicos diretamente na fase polimérica, na produção de partículas de polímeros híbridos, na polimerização em meio aquoso disperso, no encapsulamento de sólidos inorgânicos e por ser produzido industrialmente com altos teores de sólidos ($\geq 45\%$), desse modo oferecendo a possibilidade de produzir partículas poliméricas com morfologias especiais (EL-JABY, 2010; COSTA *et al.*, 2013; JANSEN *et al.*, 2015).

Neste contexto, segundo ASUA (2014) a polimerização em miniemulsão consiste na técnica ideal para a síntese de materiais complexos que não podem ser produzidos de outro modo, como em pigmentos têxteis; dispersões de polímeros com base biológica; na polimerização enzimática; em partículas fluorescentes foto induzidas; polímeros foto resistentes para displays de visão noturna; na produção de nanopartículas poliméricas fluorescentes ultra brilhantes; no armazenamento de energia; revestimento de vidro e cerâmica; sensores químicos; suportes para catalisador; adesivos e revestimentos anticorrosivo, antirreflexo e resistente aos raios UV (FONSECA *et al.*, 2010; LOPEZ *et al.*, 2011; KOHRI *et al.*, 2012; ABDOU *et al.*, 2013; MENG *et al.*, 2013).

Comparativamente a outros processos de polimerização, o mecanismo de nucleação das gotas é predominante na polimerização em miniemulsão e faz com que a técnica apresente algumas vantagens competitivas, tais como: controle das formações de partículas, produção de látex com alto teor de sólidos e baixa viscosidade, produção de polímeros com baixa massa molar, bem como à incorporação de monômeros hidrofóbicos e compostos inorgânicos nas nanopartículas de polímeros formadas durante a reação (ASUA, 2002; COSTA *et al.*, 2013).

Além disso, segundo CAPEK e CHERN (2001), o látex produzido através desse processo possui uma composição mais uniforme, uma melhor estabilidade mecânica e

em alguns casos uma distribuição de partículas mais homogênea, quando comparado ao processo de polimerização em emulsão convencional. As propriedades mecânicas do produto também são aprimoradas devido a grande área específica das gotas, garantindo que o emulsificante encontre-se predominantemente adsorvido na superfície das partículas poliméricas (SAJJADI e JAHANZAD, 2003).

2.1.1. Estabilização e formação das partículas

O mecanismo de polimerização em miniemulsão é baseado na nucleação direta de gotas de monômero. De acordo com este mecanismo, as gotas de monômero são o *locus* primário da polimerização e cada gota se torna o meio reacional, independente uma das outras, enquanto a fase contínua é um excelente meio de transporte, por exemplo, de calor e iniciador. Desse modo, cada gota se comporta como um “nanoreator” e são transformadas em partículas de látex imediatamente após a reação de propagação dos radicais com o monômero (ANTONIETTI *et al.*, 2002; CHERN e CHANG, 2003; ROMIO, 2011). Este mecanismo é considerado predominante tanto nas polimerizações em miniemulsão como em microemulsão (GILBERT, 1995; LOVELL e EL-AASSER, 1997; COLMÁN *et al.*, 2011).

Entretanto, de acordo com ASUA (2002), nem todas as gotas de monômero necessitam ser nucleadas, podendo ocorrer transporte de monômero entre as fases. O fato de todas ou quase todas as gotas serem nucleadas propicia a diminuição ou total eliminação da necessidade de transporte de massa de monômero pela fase aquosa. Este é o diferencial e uma vantagem sobre o processo de polimerização em emulsão.

O processo de polimerização em miniemulsão ocorre em duas etapas: a primeira irá depender da estabilidade do sistema e do processo de mistura, ocorrendo a formação de nanopartículas estáveis, que são formadas pela dispersão de um sistema contendo a fase orgânica/dispersa (monômero e co-estabilizante) e a fase contínua (caracterizada pela fase aquosa com emulsificante), com o auxílio de equipamentos de alto poder cisalhante as nanogotas são formadas, até alcançar o equilíbrio das taxas de rompimento e coalescência (BASKAR *et al.*, 2000; LANDFESTER, 2006; COLMÁN *et al.*, 2011; JUNG e GOMES, 2011; JANSEN *et al.*, 2015).

Essas gotas monoméricas formam uma miniemulsão termodinamicamente instável, mas cineticamente metaestável. Ou seja, sua estabilidade pode variar em

intervalos de horas ou meses, através de uma eficaz combinação entre emulsificante e co-estabilizante (BECHTHOLD e LANDFESTER, 2000; EL-AASSER e SUDOL, 2004; SAYER e ARAÚJO, 2010).

Emulsificantes

O emulsificante consiste em uma longa cadeia carbônica de natureza hidrofóbica com uma extremidade hidrofílica, também, conhecido como emulsificante ou tensoativo. Quando a concentração de emulsificante é superior à concentração micelar crítica (CMC) ocorre a formação de agregados coloidais ou micelas que tem a capacidade de armazenar monômero no seu interior, e consiste no *lócus* para a nucleação de partículas. Uma parte do emulsificante também se encontra solubilizada na fase aquosa e na interface formada entre o meio contínuo e as gotas de monômero (EL-AASSER e SUDOL, 1997; COSTA, 2009).

Os emulsificantes têm dois papéis importantes na produção da miniemulsão. Durante a emulsificação as moléculas de emulsificante reduzem a tensão interfacial, facilitando a ruptura das gotas. Eles também previnem, em diferentes graus, a recoalescência das gotas. Além disso, o emulsificante contribui na criação e estabilização das partículas de polímero, que apresentam um comportamento cinético diferenciado devido ao fato de que as áreas totais das gotas são suficientemente grandes, com isso, estas gotas de tamanho nanométrico são capazes de competir na captura de radicais livres, vindo a necessitar de uma maior quantidade de emulsificante para alcançar a estabilidade. Espera-se que não haja emulsificantes livres para estabilizar partículas poliméricas formadas a partir de outro mecanismo de nucleação homogênea ou para formar novas micelas desestabilizando o meio (ASUA, 2002; SAJJADI e JAHANZAD, 2003; EL-JABY, 2010; ROMIO, 2011).

Durante a emulsificação, ou seja, formação da miniemulsão, a adsorção nas superfícies das gotas recém-formadas é um processo muito complexo. A estabilização dessas novas superfícies depende das taxas de colisões entre as gotas e da taxa de adsorção do emulsificante, que é uma função da difusão. Essa taxa de difusão do tensoativo para a interface é determinado pelo regime de escoamento, tamanho e tipo (iônico ou não-iônico) do emulsificante (URBINA-VILLALBA, 2009; EL-JABY, 2010).

Os emulsificantes geralmente utilizados na polimerização em miniemulsão são do tipo aniônico, os quais formam camadas duplas similares e eletricamente carregadas, gerando forças repulsivas que estabilizam as partículas poliméricas. Também podem ser utilizados emulsificantes catiônicos, na produção de partículas poliméricas carregadas cationicamente para aplicações especiais como coberturas de papel ou aditivos de asfalto. E os não-iônicos, que conferem estabilidade estérica, controle da morfologia das partículas e aumentam a estabilidade pós-polimerização contra o cisalhamento mecânico, congelamento e adição de eletrólitos (EL-AASSER e SUDOL, 1997; FORTUNY *et al.*, 2004).

Neste contexto, o desenvolvimento de técnicas para o monitoramento da concentração do emulsificante é particularmente útil para a compreensão dos fenômenos de nucleação e da estabilização das partículas de polímero (FONTENOT e SCHORK, 1993; URRETABIZKAIA e ASUA, 1994; SANTOS *et al.*, 2007).

Por fim, cabe destacar que em um reator de polimerização em miniemulsão, o tipo e a concentração de emulsificante desempenham um papel importante do ponto de vista da cinética de polimerização, visto que o mecanismo de nucleação a ser seguido depende fortemente da concentração do emulsificante, quanto a qualidade do produto polimérico formado, pois, a estabilidade, a aparência e a morfologia são características também governadas pelo emulsificante (CAPEK, 2002; FORTUNY *et al.*, 2004).

Líquidos iônicos

Os líquidos iônicos (LIs) nos dias atuais vêm sendo amplamente estudados devido a sua capacidade tensoativa e por formar agregados na forma de micelas. Esses compostos fazem parte de uma classe especial de sais fundidos, compostos por um cátion, um ânion e um substituinte. Esta classe de substâncias vem recebendo crescente atenção nos últimos dez anos, devido às suas propriedades específicas, tais como: pressão de vapor muito reduzida, alta condutividade iônica, além de apresentar caráter anfifílico e amplo poder de solubilização (EARLE e SEDDON, 2000; OHNO, 2006; BALTAZAR *et al.*, 2007). A sua estrutura química permite muitas combinações de ânions e cátions, viabilizando a obtenção de compostos com propriedades bastante variadas e projetadas sob medida para uma dada aplicação (COSTA *et al.*, 2013).

O tipo do ânion irá determinar a estabilidade térmica e sua miscibilidade com a água, como exemplos: ânions hidrofílicos (cloreto e iodeto) que conferem miscibilidade

ao líquido iônico em qualquer proporção com água (HUDDLESTON *et al.*, 2001). Já o cátion influencia na viscosidade, ponto de fusão, densidade e flexibilidade do líquido iônico (KOEL, 2009).

De acordo com BRENNECKE e MAGINN (2001), STRACKE (2008) e LI *et al.* (2014), os líquidos iônicos mais utilizados são aqueles baseados nos cátions de imidazólio, que vem despertando interesse de pesquisadores em diversas áreas por apresentarem propriedades físico-químicas, tais como: pressão de vapor desprezível, estabilidade térmica, estrutura química altamente assimétrica, serem anticorrosivos, apresentarem-se na fase líquida em uma ampla faixa de temperatura sendo facilmente recicláveis e por constituir um bom solvente para uma variedade de compostos orgânicos e inorgânicos.

Esta classe de substâncias vem recebendo crescente atenção devido à descoberta da sua aplicação como solventes ambientalmente corretos devido a sua incapacidade de volatilizar e amplo poder de solubilização, podendo contribuir no campo industrial, tanto do ponto de vista operacional, quanto ambiental (EARLE e SEDDON, 2000; OHNO, 2005; OHNO, 2006; DONG *et al.*, 2007; LUCZAK *et al.*, 2008).

Outra característica dos LIs consiste no seu potencial de serem “solventes projetados”, ou seja, com uma escolha muito cuidadosa de ânions e cátions, é possível variar propriedades como o ponto de fusão, viscosidade, e miscibilidade com a água e solventes orgânicos. De fato, tais compostos possuem ilimitadas variações estruturais, facilitando a preparação de muitos componentes que podem ser obtidos através de diferentes propriedades de interesse para diversas aplicações (HUDDLESTON *et al.*, 2001; BLANCHARD e BRENNECKE, 2001; STRACKE, 2008). De acordo com a literatura existem mais de 350 líquidos iônicos disponíveis comercialmente (OHNO, 2005; QUI e TEXTER, 2008; KOEL, 2009).

A aplicação dos líquidos iônicos é encontrada em várias áreas, tais como: preparação de nanopartículas de metais de transição, extração e processos de separação, síntese química, catálise organometálica/biocatálise, eletroquímica e ciência dos materiais (ZHANG *et al.*, 2009).

Por outro lado, a reconhecida capacidade tensoativa de certos líquidos iônicos lhes permite reduzir a tensão superficial de soluções aquosas e formar agregados na forma de micelas, quando em concentrações altas, possibilitando seu uso como estabilizante em polimerizações heterogêneas (MISKOLCZY *et al.*, 2004; BALTAZAR *et al.*, 2007; COSTA *et al.*, 2013).

A auto agregação dos líquidos iônicos ocorre através dos compostos anfifílicos que se encontram completamente dissociados. Com o aumento da concentração desses compostos, ocorre o fenômeno de adsorção das espécies na interface ar-água, onde as cadeias hidrofóbicas estão voltadas para fora da solução e os grupos hidrofílicos estão presentes na interface aquosa. Ao aumentar a concentração na solução ocorre uma saturação na interface água-ar; com o aumento sucessivo de concentração destes compostos na solução aquosa, estes se associam espontaneamente, se auto-organizando e formando micelas (ELWORTHY *et al.*, 1968; QUI e TEXTER, 2008; LEMOS, 2009).

Após esta saturação, observa-se que a adição de novas moléculas do composto tem pouco efeito sobre a tensão superficial, principalmente depois de atingirem a concentração micelar crítica (CMC), como pode ser observado na Figura 2.1, que ilustra a adição de compostos anfifílicos em solução aquosa até atingir a CMC (ELWORTHY *et al.*, 1968; ATTWOOD *et al.*, 1983; SILVA *et al.*, 2003, QUI e TEXTER, 2008).

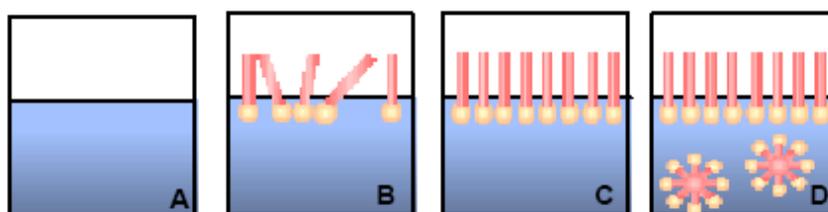


Figura 2.1: Esquema da adição de compostos anfifílicos em solução aquosa (SILVA *et al.*, 2003)

As mudanças físico-químicas normalmente acompanham a formação de micelas e podem ser determinadas por técnicas experimentais como medidas da variação de tensão superficial, condutividade e pressão osmótica (ATTWOOD *et al.*, 1983).

O estudo das propriedades interfaciais dos líquidos iônicos, nos últimos anos tem recebido bastante atenção, por apresentarem um comportamento interfacial e de agregação semelhante aos exibidos pelos emulsificantes catiônicos de cadeia longa. O comportamento deste emulsificante pode ser ainda maior com a adição de um aditivo ou co-estabilizante (BOWLAS *et al.*, 1996; HOLBREY *et al.*, 1996; LUCZAK *et al.*, 2008).

De acordo com WANG *et al.* (2007), a característica anfifílica dos líquidos iônicos é caracterizada quando o grupo alquil é constituído por hidrocarbonetos de

cadeia longa. Tendo por objetivo estudar o efeito do tamanho da cadeia alquílica do cátion no comportamento de agregação dos líquidos iônicos, os autores utilizaram uma série de líquidos iônicos com a estrutura catiônica e aniônica fixa, variando o comprimento da cadeia alquílica do cátion brometo de 1-alkil-3-metilimidazólio. O comportamento da agregação destes líquidos iônicos foi determinado pela condutividade, tensão superficial e fluorescência.

Outros autores como, FIRESTONE *et al.* (2002), SIRIEIX-PLENET *et al.* (2004) e BLESIC *et al.* (2007) mostraram que líquidos iônicos com cadeia alquílica longa formam agregados em solução aquosa em baixas concentrações. E que a micelização dos líquidos iônicos é um processo combinado, entre o comprimento das cadeias de hidrocarbonetos do cátion e do ânion.

O recente uso dos líquidos iônicos (LIs) em meios reacionais para a síntese de diversos polímeros introduz vantagens cinéticas em relação à utilização de solventes convencionais. Apesar de possíveis vantagens do emprego de LIs em reações de polimerização em solução, ainda falta uma compreensão em como aperfeiçoar o uso destes novos meios reacionais em sistemas poliméricos específicos. Em particular, o isolamento do polímero, a recuperação do líquido iônico e sua toxicidade ainda constituem sérios desafios a serem solucionados (GUERRERO-SANCHEZ *et al.*, 2007).

O trabalho de LI *et al.* (2009) ressalta as vantagens da utilização de LIs para obtenção de partículas poliméricas, através da síntese do polímero poli (3,4-etilenodioxitiofeno) utilizando o líquido iônico magnético 1-butil-3-tetracloroferrato (bmim[FeCl₄]) como solvente. A caracterização das nanoesferas foi realizada através de espectroscopia Raman, do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), da microscopia eletrônica de varredura (MEV), e pela microscopia eletrônica de transmissão (MET). Em acordo com os dados de FT-IR e Raman, os polímeros obtidos utilizando LI como meio reacional possuíam propriedades físicas bem semelhantes àquelas dos polímeros convencionais (obtidos via polimerização em solução ou emulsão sem LI's). No entanto, o rendimento e a condutividade das nanoesferas poliméricas obtidas com líquido iônico foram superiores aos materiais obtidos convencionalmente.

NGUYEN *et al.* (2010) relatam a realização bem sucedida da polimerização em dispersão do pivalato de vinila (Veova5) utilizando líquido iônico como solvente e poli(vinil pirrolidona) (PVP) como estabilizante, gerando o polímero poli(pivalato de

vinila) (PVPi). O líquido iônico 1-butil-3-metilimidazólio permitiu a obtenção de polímeros com propriedades especiais em termos de taticidade, além de pesos moleculares e rendimentos superiores, em comparação aos solventes orgânicos convencionais.

Na literatura existem poucos trabalhos considerando a utilização de LIs como agentes estabilizantes para polimerização em miniemulsão. Neste sentido, YAN e TEXTER (2006) investigaram sistemas de polimerização em microemulsão do metacrilato de metila empregando iniciador organossolúvel. Neste trabalho foi empregado o brometo de 1-dodecil-3-metilimidazólio como líquido iônico para obtenção de nanopartículas monodispersas de 50 nm.

A patente de FORTUNY *et al.* (2009) e o artigo de COSTA *et al.* (2013) relatam a viabilidade da utilização de líquidos iônicos baseados em cloretos de alquil-imidazólio como emulsificantes na polimerização em emulsão assistida por micro-ondas. Os autores mostram que a combinação de $[C_{12}mim]Cl$ e micro-ondas permite a obtenção de látex com baixos tempos de processo. As vantagens cinéticas foram comparadas com as obtidas através da combinação de um emulsificante catiônico convencional (DTAB) com as micro-ondas. Foi comprovado que os LIs, por serem de síntese orgânica, possuem elevada capacidade de absorver a radiação micro-ondas e converter esta energia eletromagnética em calor. Além disso, os LIs mantiveram a sua atividade de superfície, proporcionando estabilidade adequada para as partículas poliméricas do látex, mesmo em presença de um campo eletromagnético.

Segundo PAHOVNIK *et al.* (2010), o tipo do líquido iônico usado tem efeito crucial na polimerização das nanoestruturas de polianilina (PANI), influenciando na morfologia e nas propriedades do látex. O líquido iônico estudado foi o cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio ($[bmim]Cl$) utilizado como aditivo na mistura padrão da reação de polimerização em solução aquosa de ácido clorídrico (HCl) e como iniciador persulfato de amônia. Os autores observaram que o LI usado como aditivo influencia fortemente a morfologia estrutural do polímero gerado.

Neste contexto, a síntese polimérica da microemulsão do metacrilato de metila em presença do líquido iônico hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio ($[bmim]PF_6$) foi estudada por WANG *et al.* (2012). O polímero obtido foi caracterizado por ressonância magnética nuclear (RMN), cromatografia de permeação em gel e conversão por análise gravimétrica. Os resultados indicam que o sistema foi altamente

eficiente com o uso dos líquidos iônicos gerando um polímero de elevada funcionalidade.

A polimerização da polianilina (PANI) também foi realizada com sucesso pelo grupo de LI *et al.* (2014), que investigou a atuação de dois líquidos iônicos (1-etil-3-metilimidazólio brometo [*emim*]Br e 1-etil-3-metilimidazólio tetrafluoroborato [*emim*]BF₄), com a mesma base de imidazólio e diferentes bases aniônicas. As amostras foram caracterizadas pelo espectrofotômetro com transformada de Fourier (FT-IR), a fase cristalina por difração de raios X e a morfologia superficial dos materiais por microscopia eletrônica de transmissão. Os resultados comparativos entre o [*emim*]Br com diâmetro de partícula de 100 a 120 nm e [*emim*]BF₄ de 50 a 80 nm, indicam o papel importante do ânion na morfologia e no tamanho de partícula. No segundo líquido iônico em especial o menor diâmetro de partícula ocorre pelo composto ser menos hidrofílico, além disso, os líquidos iônicos proporcionaram aumento na condutividade eletrônica, alto coeficiente de difusão e baixa resistência de transferência de carga. Os autores observaram que os líquidos iônicos possuem um caminho promissor para a produção de nanopartículas com tamanhos de partículas específicos.

Diante do exposto, o emprego de líquidos iônicos como emulsificante da polimerização em miniemulsão, permanece como um campo de estudos a ser ainda explorado. Faltam estudos sobre os efeitos do líquido iônico na estabilidade do látex e na cinética de reações de polimerização em miniemulsão.

Co-estabilizantes

O co-estabilizante é utilizado para prevenir a desestabilização das gotas devido a degradação de Ostwald, ou degradação difusional. Torna-se necessário a escolha de um co-estabilizante adequado para a obtenção de miniemulsões estáveis. Um dos mais utilizados é o hexadecano, um alceno de cadeia longa com 16 átomos de carbono. As suas propriedades englobam alta solubilidade no monômero, aumentando a solubilidade entre os dois compostos, e baixa solubilidade em água, garantindo que o mesmo se encontre nas gotas monoméricas. O fato do co-estabilizante requerer baixa massa molar está baseado em cálculos teóricos, de acordo com SCHORK *et al.* (2005) e ROMIO (2011).

Após a reação de polimerização, esses compostos permanecem nas partículas poliméricas, podendo exercer algum efeito sobre as propriedades do polímero. Devido a

este fator, muitas vezes opta-se por usar um composto, que além da função de co-estabilizante tenha algum interesse funcional no produto final (SCHORK *et al.*, 2005; JAHANZAD *et al.*, 2007; AGARWAL e GRABE, 2011).

Nos dias atuais, vêm-se usando polímeros como co-estabilizantes, os quais são obtidos do mesmo monômero da miniemulsão, que possuem a característica de serem geralmente solúveis em seu próprio monômero e insolúveis em água. E em alguns estudos identificou-se que as miniemulsões estabilizadas com alcanos, por exemplo, o hexadecano apresenta menor polidispersão do que os látexes preparados com o co-estabilizante polimérico (CHICOMA *et al.*, 2011; COSTA *et al.*, 2013).

Adicionalmente, diversos trabalhos têm utilizado resinas alquílicas, poliésteres (TSAVALAS *et al.*, 2000) ou poliuretano como co-estabilizantes ou como um componente da partícula híbrida. Estes materiais se mostram eficientes na estabilização das partículas, sendo usualmente adicionados em quantidades superiores as normalmente utilizadas para co-estabilizantes (SCHORK *et al.*, 2005; ROMIO, 2011). Estas resinas também podem ser substituídas por ácidos graxos insaturados ou por óleo vegetal (GUO e SCHORK, 2008; COSTA, 2013).

O estudo referente ao efeito da incorporação de alcanos como n-heptano e n-hexano nas polimerizações em miniemulsão com estireno e com o ácido metacrílico, usando hexadecano como co-estabilizante foi desenvolvido por CAPELETTO *et al.* (2012). E CARDOSO *et al.* (2013) observaram que os óleos vegetais, óleo de jojoba e óleo de andiroba podem substituir o hexadecano, quando utilizados em grandes quantidades para veiculação de compostos ativos hidrofóbicos. O estudo do uso dos óleos como co-estabilizante é interessante para o desenvolvimento de nanocápsulas que requerem biodegradabilidade e biocompatibilidade.

Dispositivos para emulsificação

Os dispositivos para dispersão das miniemulsões podem ser obtidos por diversos métodos, uma vez que diferentes equipamentos estão disponíveis comercialmente. Os mais importantes são do tipo rotor-estator e homogeneizadores de alta pressão (como os microfluidizadores), visto que estes promovem uma dispersão homogênea para uma emulsificação com grandes volumes. São compostos por mecanismos de alta tensão cisalhante que têm como objetivo quebrar a emulsão de gotas de monômero em gotas submicrométricas (ASUA, 2002; LANDFESTER, 2003; SCHORK *et al.*, 2005). Já a

sonificação é usada para pequenas quantidades de solução, comum em escala laboratorial. Uma das características deste consiste na formação das gotas devido às oscilações instáveis da interface líquido-líquido (LANDFESTER, 2006; OUZINEB *et al.*, 2006; EL-JABY *et al.*, 2010).

Rotor-estator

Os equipamentos do tipo rotor-estator são utilizados nas indústrias de alimentos, cosméticos, bioquímicas e químicas como unidades de homogeneização para a produção de produtos dispersos, tais como látexes, adesivos, pesticidas, itens de higiene pessoal e produtos lácteos. É constituída por lâminas rotativas envoltas por um estator estacionário com perfurações, como pode ser visualizado na Figura 2.2. A emulsificação ocorre devido à turbulência, no qual o tamanho de gota obtido vai depender das dimensões do turbilhão formado, que é resultante da geometria do sistema e da velocidade de rotação que vai de 1 > 1000 L de volume e opera entre 50 > 20000 rpm dependendo do processo e da escala de operação (ASUA, 2002; CALABRESE e ATIEMO-OBENG, 2004; EL-JABY, 2010, COSTA, 2013).

(A)



(B)

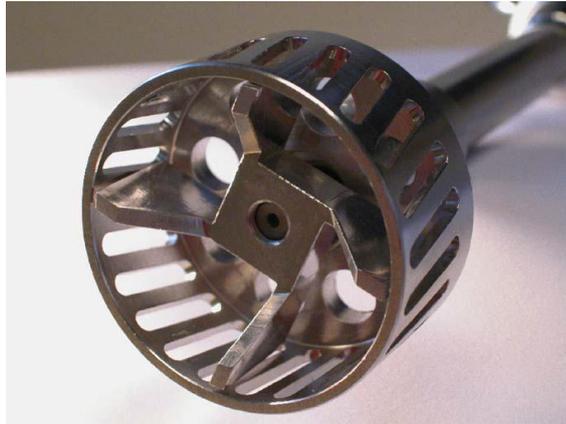


Figura 2.2: (A) e (B) Rotor-estator usado nos estudos de miniemulsão (OUZINEB *et al.*, 2006).

Normalmente, a mistura no rotor-estator tem início quando a energia transmitida pelas lâminas rotativas empurram de forma axial a emulsão que passa pelas aberturas do estator, onde é submetido a um ambiente caótico e com diversas tensões, tais como turbulência, cavitação, corte e alongamento, causando a ruptura das gotículas (Figura 2.3) (OUZINEB *et al.*, 2006; EL-JABY, 2010).

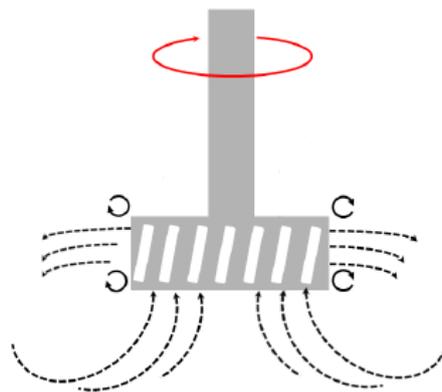


Figura 2.3: Rotor-estator contendo lâminas rotativas que empurram de forma axial a emulsão que passa pelas aberturas do estator (EL-JABY, 2010).

As gotículas formadas são expelidas através das fendas do rotor-estator e enviadas de volta para a miniemulsão (PAUL *et al.*, 2004). No entanto, estudos anteriores demonstram que é possível gerar gotículas de miniemulsão polimerizáveis da

ordem de 200 nm (OUZINEB *et al.*, 2006). Segundo EL-JABY (2010) existem poucos trabalhos que possam avaliar e prever o desempenho no rotor-estator, e, por tanto, muito pouco é entendido em relação aos fundamentos da formação das gotículas.

Comercialmente as hastes e lâminas rotativas disponíveis variam o design geométrico, que diferem em número de lâminas rotativas, largura do cabeçote de mistura e concepção de perfurações ao longo do estator. Padrões de fluxo e intensidade de corte podem ser ligeiramente diferentes de um dispositivo para o outro, mas os princípios básicos de funcionamento são os mesmos. Outra dificuldade da técnica consiste em controlar a escala de tempo que uma gotícula reside na zona de cisalhamento, que pode levar algumas horas e gerar ampla distribuição de tamanho de gotas (UTOMO *et al.*, 2009).

Ultrasonificação

O ultrassom consiste numa técnica adequada para ensaios em escala laboratorial (Figura 2.4), devido à sua rapidez, simplicidade e facilidade de operação, mas possui como significativas desvantagens o alto consumo de energia por unidades de volume e uma grande perda de calor (LANDFESTER *et al.*, 2004; OUZINEB *et al.*, 2006; LOPEZ *et al.*, 2008).



Figura 2.4: VC 750 Vibra-Cell Ultrasonic Processor

Este mecanismo é atribuído a uma intensa vibração mecânica que produz ondas de pressão e causam oscilação das moléculas próximas à região de propagação. Existem dois ciclos empregados neste sistema, o de compressão que favorece a diminuição da distância média das moléculas, e a rarefação que aumenta a distância entre elas. A

rarefação pode ocasionar uma pressão negativa o que vem a favorecer a formação de cavidades ou vácuo (bolhas de cavitação). Nota-se que os ciclos de compressão sucessivos forçam as bolhas a se contraírem até desaparecerem totalmente, e que a quebra das gotas de monômetro ocorrem através das ondas de choque produzidas com o colapso total das bolhas. Neste ponto, uma quantidade substancial de energia é lançada gerando altas taxas de cisalhamento, temperatura, pressão e ondas de choque (ASUA, 2002; RICHARDSON *et al.*, 2007).

Um modo de evitar a degradação e prematura polimerização das gotículas recém-formadas, devido ao aquecimento gerado no sistema consiste em utilizar um banho de gelo ao redor da miniemulsão. Com isto, a adequação da ultrasonificação para geração de compostos e miniemulsões híbridas torna-se viável, pelo alto cisalhamento inerente a técnica que pode levar à ruptura das gotas (EL-JABY, 2010).

Além disso, somente a região do fluido próxima ao sonificador é diretamente afetada pelas ondas de ultrassom, e após um determinado tempo de sonificação o tamanho das gotas na polimerização em miniemulsão tende a diminuir, até permanecerem constantes, sem que suas identidades sejam alteradas (LANDFESTER, 2009), como pode ser observado na Figura 2.5.

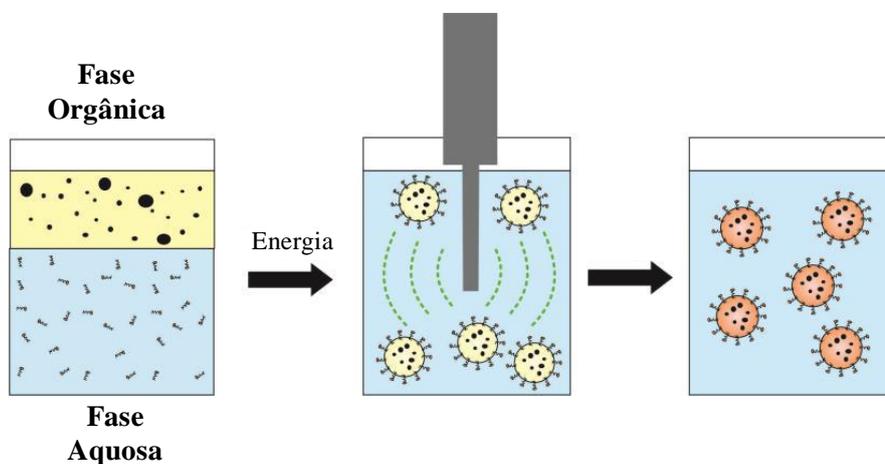


Figura 2.5: Princípio da polimerização em miniemulsão (LANDFESTER, 2009)

Existem outros fatores que também podem interferir na estabilidade da miniemulsão, como a formulação, quantidade do meio reacional e energia aplicada (OUZINEB, 2003; ASUA, 2002; OUZINEB *et al.*, 2006; COSTA, 2013).

Homogeneizadores a alta pressão

Nos sistemas que envolvem os homogeneizadores a alta pressão a emulsão é forçada a passar por uma estreita lacuna, em velocidades de até centenas de metros por segundo (m/s) a altos valores de pressão de 5 a 500 MPa e vazão de 10 a 10000 L/h (INNINGS e TRAEGAARDH, 2007). A velocidade conduzida pelo gradiente de pressão depende do tamanho da abertura do canal do fluido e da bomba, como pode ser visualizado na Figura 2.6.

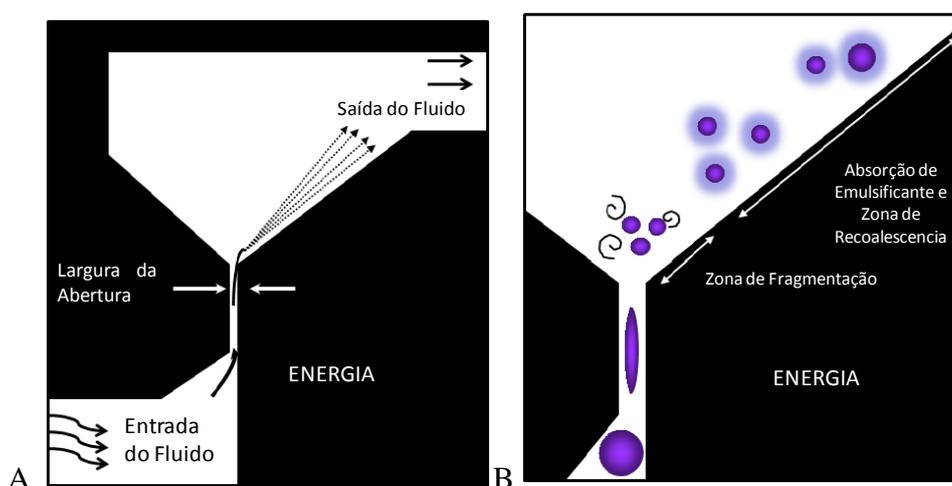


Figura 2.6: A – Seção transversal do homogeneizador a alta pressão delineando o caminho do fluxo, B – Gota de alongamento, fragmentação e processo de recoalescência. Adaptado de EL-JABY (2010).

As gotas atravessam a espessura através da seção transversal do homogeneizador, que inicialmente é alongada, mas em seguida ocorre um aumento na espessura do sistema, próximo à saída as gotas são fragmentadas (Figura 2.6B) (HAKANSSON *et al.*, 2009 (a)). Nesta região a emulsificação será submetida principalmente às forças de cisalhamento, com alguma contribuição das forças de impacto e cavitação. Contudo, torna-se difícil a determinação do mecanismo dominante devido às altas velocidades do fluido. Com a viagem da emulsão pelo sistema, ocorre a formação de novas gotas entre as regiões de menor cisalhamento, cessando a fragmentação e entrando numa zona de recoalescência, que é bem maior que a zona de fragmentação. A zona de recoalescência depende da concentração e da taxa de absorção do tensoativo, da frequência de colisões e fração volumétrica da fase óleo (HAKANSSON *et al.*, 2009 (b); EL-JABY, 2010).

As gotas então são recicladas através da fragmentação pelo elevado cisalhamento e pelas várias zonas de recoalescência até que o equilíbrio é encontrado. A escala de tempo para alcançar a estabilidade do sistema pode ser significativamente reduzida se a mistura do pré-emulsificante estiver pré-homogeneizada, reduzindo o tamanho das gotas para micrometros e consequentemente o tempo de exposição no homogeneizador. Além disso, esta técnica possibilita a produção de miniemulsões em larga escala (MANEA *et al.*, 2008; HECHT *et al.*, 2011).

2.1.2. Evolução da distribuição do diâmetro da partícula durante a reação

Como já foi mencionado anteriormente, o desafio da miniemulsão é polimerizar a maior parte das gotículas por nucleação em gotas de monômero, isto se torna possível se a miniemulsão inicial respeitar certas condições que dependem da receita e do procedimento de homogeneização usado. Em paralelo ao processo de síntese, as gotas podem desaparecer pelo efeito da coalescência e pela degradação difusional. Tem sido mencionado na literatura que tais tipos de degradação tendem a aumentar em temperaturas elevadas (SCHNEIDER, 2000; OUZINEB, 2003).

Se a concentração de emulsificante e as condições de homogeneização forem bem ajustadas a nucleação micelar pode ser eliminada, entretanto, existem dois mecanismos que podem atuar para alterar o número e o tamanho das partículas: a degradação difusional (*Ostwald ripening*) e a coalescência das gotas. Estes mecanismos podem ser observados na Figura 2.7.

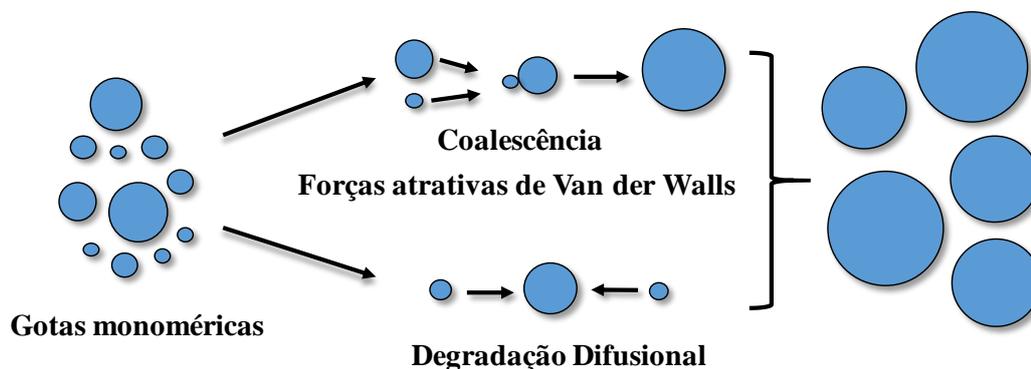


Figura 2.7: Mecanismos de degradação por coalescência e degradação difusional (ROMIO, 2011).

A transferência de massa das gotas menores para as maiores é denominada de degradação difusional. Se as gotas pequenas não estão estabilizadas contra a degradação difusional, o material contido nestas migrarão para as gotas maiores, o que resulta no aumento do tamanho médio das gotas e na redução da área interfacial total óleo/água, com isso, uma alternativa é o uso de um co-estabilizante para reduzir a taxa de difusão do monômero das gotas para a água, diminuindo o efeito da degradação difusional.

Essa força motriz com diferentes tamanhos das nanopartículas favorece a transferência de massa entre as gotas de monômero, segundo FONTENOT *et al.* (1993) se cada gota contiver certa quantidade de um composto hidrofóbico denominado de co-estabilizante, esta difusão de massa ocorrerá limitadamente (ROMIO, 2011).

A incorporação do co-estabilizante na fase dispersa cria uma pressão osmótica que reduz a transferência das gotas de monômeros menores para as maiores pela degradação difusional. Uma vez que, a estabilidade de uma miniemulsão depende da pressão de Laplace representada pela pressão dos sistemas sobre as gotas, que são determinadas pelo tipo e quantidade de emulsificante adicionado. Já a pressão osmótica das gotas irá depender tanto da massa molar quanto da concentração do agente hidrofóbico (ANTONIETTI e LANDFESTER, 2002; EL-JABY *et al.*, 2011).

Outro mecanismo que requer bastante atenção é a coalescência ou processo de colisão que gera uma desestabilização da miniemulsão, este efeito sobrevém das forças atrativas de Van der Waals. Isso ocorre quando duas ou mais gotas estão suficientemente próximas para permitir o contato entre elas, e assim tendem a formar uma única gota maior (CAPEK e CHERN, 2001; ASUA, 2002; LANDFESTER, 2006).

De acordo com OUZINEB *et al.* (2006) e EL-JABY *et al.* (2011) o controle de ambos os processos é importante para a obtenção de uma miniemulsão estável. A degradação difusional pode ser suprimida pela adição de um co-estabilizante na fase dispersa. E a coalescência pode ser controlada pelo uso de um emulsificante eficaz, que visa promover a estabilidade eletrostática e/ou estérica das gotas.

Também se faz necessário uma boa escolha do iniciador para evitar que ocorram outros tipos de nucleação, tais como nucleação micelar ou homogênea. No entanto, é necessário que as gotas sejam capazes de competir para capturar os radicais formados na decomposição do iniciador, iniciando a polimerização. Ao garantir a capacidade de competição para a captura dos radicais livres, tanto os iniciadores hidrossolúveis quanto os organossolúveis podem ser aplicados (EL-JABY *et al.*, 2011).

Os iniciadores hidrossolúveis ao entrarem no sistema se decompõem termicamente, formando radicais na fase aquosa que se propagam, atingem o tamanho crítico e entram nas gotas monoméricas. Durante a propagação na fase aquosa é possível que alguns radicais oligoméricos continuem se propagando e precipitem, resultando na nucleação homogênea (LUO e ZHOU, 2004; ROMIO, 2011). Desta forma podem ser aplicados iniciadores hidrofóbicos para limitar essa nucleação homogênea.

Já os iniciadores organossolúveis produzem os radicais no interior das nanogotas monoméricas, porém possuem limitada eficiência em inicializar a polimerização pelo pequeno volume ao qual estão restritos. Por tanto, existe grande possibilidade de dois radicais se encontrarem e terminarem a reação (AUTRAN *et al.*, 2007). A consequência deste fato é que, a cinética da polimerização para iniciadores organossolúveis será mais lenta quando comparadas aos iniciadores hidrossolúveis nas mesmas concentrações.

RONCO *et al.* (2015) estudaram a síntese das nanopartículas do poliestireno com o polibutadieno através da polimerização em miniemulsão com o teor de sólidos de 50%, investigaram a influência do iniciador na cinética de polimerização, na microestrutura molecular, na morfologia das nanopartículas e nas propriedades mecânicas dos termoplásticos obtidos. Os iniciadores estudados foram o Persulfato de Potássio (KPS) e o Peróxido de Benzoíla (BPO). Primeiramente o KPS foi diluído em solução aquosa por ser hidrofílico e o BPO foi diluído na fase orgânica por gerar radicais hidrofóbicos. Deste modo, os radicais do BPO são restritos a uma pequena fase volumétrica que proporciona a terminação bimolecular, reduzindo a eficiência desses radicais em relação aos radicais do KPS. Cabe resaltar, que o coeficiente de dissociação (K_d) destes iniciadores são diferentes, ou seja, o BPO tem um K_d menor que o KPS para a mesma temperatura, por essa razão, os experimentos com BPO foram realizados envolvendo temperaturas mais elevadas e com maiores concentrações do iniciador. Além disso, o tempo total de polimerização foi de 2 horas para as reações com KPS e de 3 horas para reações com BPO. Segundo os autores o KPS induziu a uma significativa nucleação secundária e os pesos moleculares obtidos reduziram a resistência dos materiais, enquanto o BPO favoreceu a nucleação em gotas de monômero e uma morfologia próxima do ideal para o poliestireno.

Além disso, a polimerização em miniemulsão apresenta algumas vantagens no controle das formações de partículas e no que tange à incorporação de compostos inorgânicos nas nanopartículas de polímeros formadas durante a reação. Devido a esses fatores o monitoramento da conversão de polímero e tamanho das partículas tem um

alto interesse pela engenharia de reatores poliméricos, já que permite a inferência de fenômenos de nucleação, além da estabilização do látex polimérico, úteis na descrição do tamanho de partículas inicial. Além disso, convém destacar que, na maioria dos processos, informações sobre a nucleação de partículas são obtidas essencialmente via análises em laboratório de amostras colhidas no reator (DIMITRATOS *et al.*, 1994), sendo, portanto, uma via inadequada para fins de controle, onde o monitoramento em linha da nucleação das partículas torna-se imprescindível (FLORES-CERRILLO e MACGREGOR, 2002).

2.2. Espectroscopia de Infravermelho Próximo

Nas últimas décadas, o uso do espectrofotômetro de infravermelho próximo vem se expandindo e sendo aplicado como ferramenta para análise quantitativa e de caracterização de substâncias tanto na pesquisa como nas indústrias. Vantagens como simplicidade, eficiência, ampla aplicabilidade e multiplicidade de análises em um único espectro torna a técnica interessante para a resolução de problemas analíticos em inúmeros campos de interesse, como na indústria alimentícia, agrícola, farmacêutica, têxtil, petrolífera e polimérica. Neste sentido, este item será dedicado a uma breve revisão da literatura sobre a tecnologia proposta que engloba diversas potencialidades.

2.2.1. Fundamentos da técnica

A espectroscopia de infravermelho próximo está fundamentada na absorção de radiação por moléculas orgânicas. Este efeito ocorre quando os conteúdos energéticos da radiação infravermelha incidente e do campo elétrico gerado pelas ligações químicas são similares. Isto porque os átomos de uma molécula apresentam movimentos vibracionais específicos para cada tipo de ligação covalente presente, podendo, portanto, vibrar em frequências também específicas, geralmente sob dois modos básicos: estiramentos (ou vibrações axiais) e deformações angulares. As Figuras 2.8 e 2.9 ilustram os modos de vibração, mostrando que as vibrações de estiramento podem ser simétricas ou assimétricas. As vibrações de deformação angular podem desenvolver quatro possibilidades de movimentação, descritas como balanço (*rocking*), tesoura (*scissoring*), sacudida (*wagging*) e torção (*twisting*) (SKOOG *et al.*, 2002).

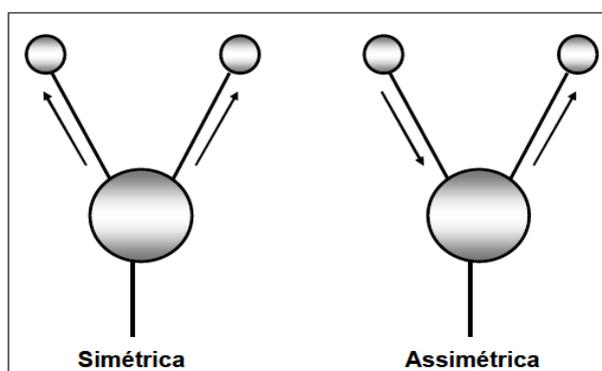


Figura 2.8: Vibrações de Estiramento (SKOOG *et al.*, 2002).

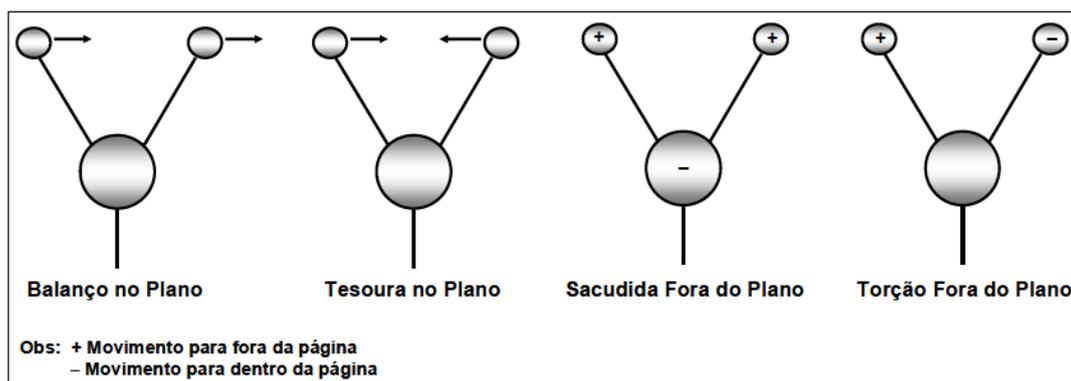


Figura 2.9: Vibrações de Deformação Angular (SKOOG *et al.*, 2002).

A frequência de vibração é determinada pela massa dos átomos envolvidos e pela força da ligação química, que geram efeitos vibracionais distintos na molécula. Devido a este carácter vibracional, as moléculas, quando submetidas à ação de radiações, estão sujeitas ao desenvolvimento de uma série de efeitos inerentes às ondas eletromagnéticas, tais como: absorção, refração, reflexão e espalhamento (SANTOS *et al.*, 2005). Tais efeitos são específicos dos átomos presentes na molécula, bem como da região do espectro envolvida, permitindo a identificação dos compostos (HARRIS, 2005).

A região NIR abrange os sobretons e combinações de transição dos grupos C=O, C-H, O-H e N-H. Uma vez que todos os agentes tensoativos possuem pelo menos um ou mais radicais destes grupos, a técnica pode, por tanto, ser utilizada no monitoramento direto dos emulsificantes (SANTOS *et al.*, 2005; TRAN e YU, 2005; ARAUJO *et al.*, 2008). Com isso, são discriminadas três regiões dentro do infravermelho, incluindo o NIR (do inglês, *Near Infrared* ou Infravermelho Próximo) que está entre 780 nm a 2500 nm ($12.500-4.000\text{ cm}^{-1}$), MIR (Infravermelho Médio) de 2.500 nm a 50.000 nm (4.000 a 200 cm^{-1}) e o FIR (Infravermelho Distante) que vai de 50.000 nm a 100.000 μm (200 a 10 cm^{-1}) (MENDHAM *et al.*, 2002; PATNAIK e PRADYOT, 2004; FLORENZANO *et al.*, 2005; BORGES *et al.*, 2015).

Outro aspecto que torna a técnica NIR bastante atraente para o monitoramento em linha de processos é a possibilidade de introdução de feixes de fibras óticas para a transmissão de luz. De fato, o quartzo, constituinte básico da fibra ótica, possui excelente capacidade de transmissão de radiação de comprimentos de onda na região NIR. Esta característica tem permitido a construção de instrumentos remotos, onde o espectrofotômetro, munido de todas as suas partes essenciais (fonte de luz,

monocromador, detector, etc), pode ser instalado fora do ambiente de processo, sendo a luz transferida da fonte até o local da medida e trazê-la de volta ao detector. Tal configuração vem possibilitando o monitoramento *on-line* de processos (SANTOS *et al.*, 2000; PASQUINI, 2003). A radiação transmitida através de fibras óticas do tipo sílica na região NIR é reconhecida na literatura como a principal vantagem frente a região MIR (infravermelho médio) e a FIR (infravermelho distante), a qual está disponível em uma grande variedade de tipos e formas, além de ser mais barata (MIJOVIC e ANDJELIC, 1995; BORGES *et al.*, 2015).

Esses equipamentos são constituídos por lâmpadas de tungstênio/halogênio, que são utilizadas como fontes. As medidas de absorção são realizadas via células de quartzo ou sílica fundida. Os detectores são geralmente baseados em fotocondutores de sulfeto de chumbo (SKOOG *et al.*, 2002; PATNAIK e PRADYOT, 2004; ARAUJO, 2007). Nos dias atuais observam-se duas classes de instrumentos principais: o de Transformada de Fourier e o Dispersivo.

O instrumento dispersivo caracteriza-se pelas redes de difração (ou prisma), que têm a função de dispersar uma luz policromática em várias faixas de comprimento de onda, obtendo uma radiação monocromática. Além disso, geralmente envolvem um registrador de feixe duplo, sendo menos exigente quanto ao desempenho dos detectores e das fontes (SKOOG *et al.*, 2002; BLANCO e VILLARROYA, 2002; ARAUJO, 2007).

Os espectrofotômetros baseados em transformada de Fourier desde os anos 80 vêm substituindo o tipo dispersivo. Caracteriza-se por efetuar a medição do interferograma da amostra, que consiste em um sinal resultante da superposição de radiações luminosas de igual frequência, mas defasadas, produzindo interferências construtivas e destrutivas em sua amplitude. A interferência consiste num fenômeno de dois ou mais trens de ondas que possuem a mesma frequência, no qual guardam relações de fase constante com o tempo, provocando a distribuição estacionária das ondas de energia ao longo das superfícies ou direções que se mantêm fixas no espaço. O fenômeno pode ocorrer com qualquer tipo de onda, sendo ela mecânica, eletromagnética, acústica, etc. (BLANCO e VILLARROYA, 2002; ONO, 2004). A Figura 2.10 ilustra a diferença fundamental entre eles.

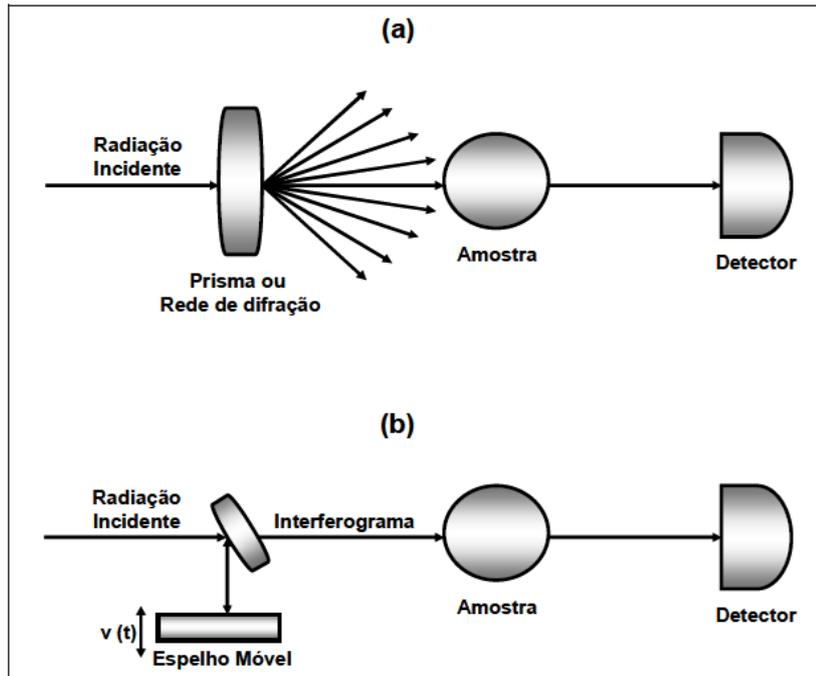


Figura 2.10: Principais tipos de espectrofotômetros NIR: (a) dispersivos e (b) por transformada de Fourier (GUIMARAES, 2012).

O dispositivo que realiza a interferência de luz com o objetivo de medição é denominado de interferômetro. Na Figura 2.11 pode-se observar o interferômetro de Michelson, que é o dispositivo utilizado para obter o sinal luminoso defasado. O dispositivo caracteriza-se por dividir o feixe de luz em dois feixes de igual frequência, pela reflexão parcial para um espelho móvel e depois se reúne, formando combinações que serão medidas em função do caminho óptico percorrido. O interferômetro é composto por duas placas paralelas polidas de vidro G1 e G2, uma fonte de luz S, dois espelhos polidos M1 e M2 e o observador E. (ONO, 2004).

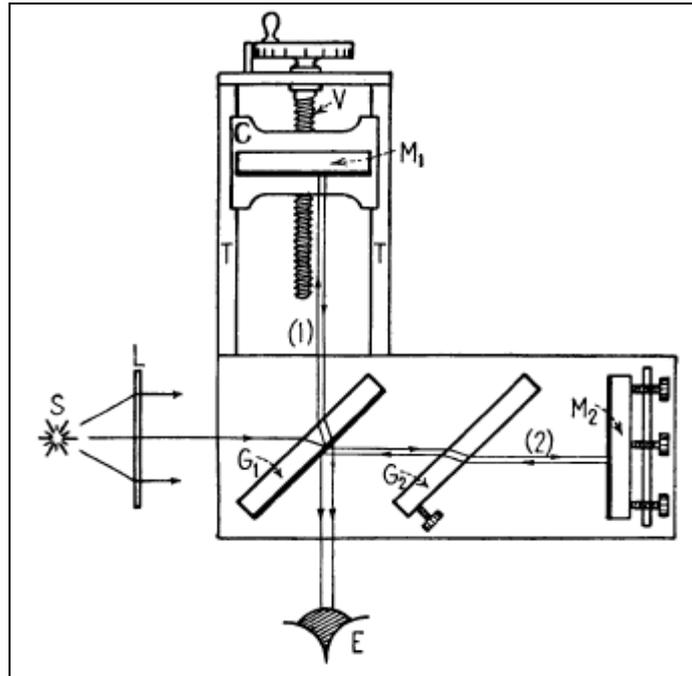


Figura 2.11: Diagrama original do Interferômetro de Michelson (ONO, 2004)

O interferômetro produz um sinal que atravessa continuamente a amostra, tendo a detecção da radiação refletida ou transmitida por um detector apropriado (ONO, 2004). O sinal detectado representa a soma de todos os comprimentos de onda da luz emitida, sendo necessário o tratamento matemático pela transformada de Fourier, para “decifrar” as interações que ocorreram na absorção de radiação NIR pelos componentes da amostra (GENDREAU, 1986; ARAUJO, 2007). Além de oferecer maior precisão nas medidas, melhor relação sinal/ruído, maior agilidade e destreza na aquisição de dados das amostras (SKOOG *et. al.*, 2002; BORIN, 2003). Devido a estas vantagens dificilmente encontra-se no mercado instrumentos de infravermelho próximo por dispersão. O uso de espectrofotômetros dispersivos ocorre apenas quando o custo é fator fundamental ou em aplicações em ambientes industriais severos, devido a sua menor suscetibilidade a vibrações e a perturbações mecânicas (SKOOG *et. al.*, 2002; SANTOS *et al.*, 2005; GUIMARAES, 2012).

Além disso, o modo de análise no espectrofotômetro NIR pode variar a depender do tipo de analito usado, que podem ser por transmitância, reflectância e transflectância. Em medidas de transmitância, a luz incide na amostra e a porção refletida é detectada do lado oposto, no detector, conforme mostrado na Figura 2.12a. O espectro de transmissão contém informações indiretas sobre as porções absorvida, refletida e espalhada referente

a radiação original. Com isso, essas medidas são indicadas para amostras parcialmente transparentes, como os líquidos (BLANCO e VILLARROYA, 2002; GUIMARAES, 2012; COLMÁN, 2013).

No caso da reflectância, a luz incide sobre a superfície da amostra e é refletida difusamente para o detector, como pode ser observado na Figura 2.12b. Esta técnica é indicada para sistemas opacos e/ou contendo partículas sólidas (SIESLER *et al.*, 2002).

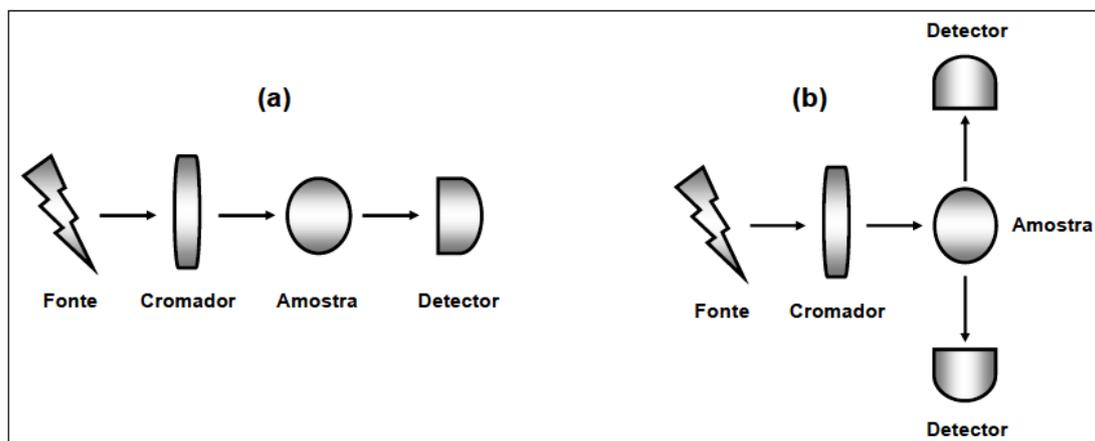


Figura 2.12: Modos de medição (detecção) em espectroscopia NIR: (a) transmitância e (b) reflectância (Adaptado de URBAN, 1996; GUIMARAES, 2012).

Neste contexto, a transreflectância combina os modos de transmitância e reflectância. Este modo de medição ocorre quando são usados feixes de fibras óticas e possui um caminho ótico duplo pelo qual o feixe de radiação passa duas vezes através da amostra, esta técnica é utilizada em emulsões e em líquidos turvos contendo dispersões de partículas sólidas (SIMÕES, 2008; CHICOMA *et al.*, 2011; GUIMARAES, 2012; CÓLMAN *et al.*, 2014).

2.2.2. Quimiometria e técnicas de calibração

Nos dias atuais estão ocorrendo crescentes avanços na utilização de computadores para a análise de dados químicos, fruto do progresso em termos de “*hardware*” e “*software*”, que possibilita a concepção de instrumentos úteis para obtenção de informações sobre uma ampla variedade de sistemas (COLMÁN *et al.*, 2014; BORGES *et al.*, 2015).

A quantidade e qualidade das informações obtidas pelos instrumentos vêm evoluindo, resultando em imensos conjuntos de dados que devem ser tratados, processados, analisados e correlacionados com a propriedade desejada. Neste contexto, são necessárias técnicas de calibração que possam correlacionar os dados obtidos com as propriedades de interesse. Tais técnicas quando aplicadas na descrição de dados químicos de natureza multivariada geralmente envolvem o uso de álgebra de matrizes e ferramentas estatísticas, originando uma área particularmente conhecida como “Quimiometria” (FERREIRA, *et al.*, 1999; SANTOS *et al.*, 2005).

Dentre as técnicas mais conhecidas nesta área destacam-se: Regressão Linear Múltipla (MLR - *Multiple Linear Regression*) (SIMÕES, 2008), Análise de Componentes Principais (PCA - *Principal Component Analysis*), Regressão em Componentes Principais (PCR - *Principal Component Regression*), Mínimos Quadrados Parciais (PLS - *Partial Least Squares*) que é a mais utilizada (GY *et al.*, 1998; FERREIRA *et al.*, 1999; REIS, *et al.*, 2004; SANTOS *et al.*, 2005; CHICOMA *et al.*, 2011; COLMÁN *et al.*, 2014), e Redes Neurais Artificiais (ANN - *Artificial neural networks*) (BALABIN e SAFIEVA, 2011; BRUSAMARELLO *et al.*, 2013).

Evidências teóricas e experimentais indicam que a escolha das regiões espectrais pode melhorar significativamente a eficiência destas técnicas de calibração. Tais técnicas incluem a regressão por mínimos quadrados parciais (PLS), que permite a eliminação de efeitos de interferência química ou ainda a realização de determinações multielementares em sistemas químicos mais complexos. A escolha da região espectral permite que o modelo de calibração minimize os erros de predição. Os benefícios da seleção da região espectral vão desde a estabilidade do modelo de calibração em relação à colinearidade, até a interpretação das relações entre o modelo e a composição da amostra (OLIVEIRA *et al.*, 2004; CHICOMA *et al.*, 2011).

O PLS consiste em um método fundamentado no PCA/PCR, estes métodos utilizam amplas regiões do espectro ou o espectro inteiro para a análise e precisam apenas da variável do analito de interesse no conjunto de calibração. São considerados mais eficientes para lidar com ruídos experimentais, colinearidades e não linearidades. A calibração se torna mais simples, pois todas as variáveis relevantes são incluídas no modelo, sem necessitar conhecer o número ou natureza dos mesmos (SENA e POPPI, 2000; ARAUJO *et al.*, 2008; CÓLMAN, 2013). Segundo FERREIRA *et al.* (1999) o PLS é um modelo robusto e tem se tornado uma ferramenta extremamente útil na área

da química analítica, medicinal e ambiental, além de estar presente no controle de muitos processos industriais.

Além disso, o PLS tem a característica de decompor as matrizes de espectros e de dados de referência em componentes principais, descrevendo as variações dos espectros com base nessas variações (SANTOS *et al.*, 2005). Um dos softwares utilizados para a coleta de espectros é o GRAMS (Chemometrics da *Thermo Scientific*) e as calibrações deste trabalho são realizadas através do módulo denominado PLSplus/IQ (ARAUJO *et al.*, 2008; SANTOS, 2011).

A avaliação da qualidade da calibração é efetuada com base no coeficiente de correlação R^2 , além dos resultados de validação cruzada, onde as amostras disponíveis são separadas em conjuntos, sendo respectivamente 80%/20%, 60%/40% ou 50%/50% dos dados para o conjunto de calibração e validação, para identificar o melhor modelo. O coeficiente de correlação (R^2) pode ser obtido através da Equação 1, que considera um conjunto de n amostras usadas na calibração, Y_j representa os valores preditos pelo espectrofotômetro (NIR) ou medido experimentalmente (EXP) associados ao conjunto de estimativas Y_{EXP} que é a média de todos os valores medidos experimentalmente (QIN e McAVOY, 1992; SANTOS, 2003; ARAUJO, 2008).

$$R^2 = \frac{\sum_{j=1}^n (y_{j,NIR} - \bar{y}_{EXP})}{\sum_{j=1}^n (y_{j,EXP} - \bar{y}_{EXP})} \quad (1)$$

Após o treinamento, o modelo é testado com as amostras excluídas da modelagem. Tal procedimento é repetido até que todas as amostras tenham sido excluídas uma vez, calculando-se o erro médio de validação cruzada (SECV/SEP, do inglês *standard error of cross validation*) segundo a Equação 2. Somando-se todos os erros do teste sobre cada fator, ocorre a determinação do número ótimo de fatores que é escolhido com o mínimo dos erros de cada teste. O método da validação cruzada é útil na determinação do número ideal de fatores PLS, além de servir na identificação das amostras espúrias que devem ser eliminadas do conjunto de dados de calibração (PLSplus IQ, 2004; CHICOMA *et al.*, 2011).

$$SECV = SEP = \sum_{j=1}^n \sqrt{\frac{(y_{j,NIR} - y_{j,EXP})^2}{n-1}} \quad (2)$$

O SECV pode ser utilizado como critério para diagnosticar a modelagem, onde seus valores não devem exceder em muito o desvio-padrão da técnica experimental utilizada nas medidas de referência (SANTOS, 2003; GUIMARAES, 2012).

O software também possibilita empregar alguns modelos de calibração como a derivação espectral, que consiste em um dos melhores métodos para a remoção dos efeitos de linha de base. Este método consiste numa primeira alternativa para a correção desses efeitos em espectros com o propósito de criar modelos de calibração mais robustos. A 1ª derivada do espectro é simplesmente a medida da inclinação da curva espectral em cada ponto; essa medida não é influenciada pelo deslocamento da linha de base do espectro. Um segundo tratamento bastante utilizado na área para inferência de propriedades via espectros se dá pela 2ª derivada. Esta operação é muito eficaz na remoção do deslocamento da linha de base e da inclinação espectral. O método usado para o cálculo das derivadas é o da diferença simples (PLSplus IQ, 2004).

Um problema para a aplicação dos tratamentos matemáticos dos espectros por derivadas é a necessidade de um parâmetro extra: o tamanho do segmento espectral. O tamanho deste intervalo depende da diferença entre os pontos de derivação. O método de Savitzky-Golay (SG) usa uma função secundária e, assim, o número de pontos na função deve ser especificado. Se o segmento for muito pequeno, o resultado pode não ser muito melhor do que o obtido via método da simples diferença. Se for extenso, a derivada não representa o comportamento local dos espectros, e vai suavizar demais as informações importantes. Embora tenham ocorrido muitos estudos sobre o tamanho adequado do segmento espectral a ser utilizado, uma boa regra geral é usar um número de pontos suficiente para cobrir a largura e altura da maior banda de absorção espectral, pela literatura observa-se o uso de 17 ou 25 pontos de suavização (PLSplus IQ, 2004; CHICOMA *et al.*, 2011; COLMÁN *et al.*; 2014).

De posse do modelo de calibração, coloca-se em prática o instrumento de modo a efetuar novas predições e testes. Geralmente o fluxograma de aplicação do instrumento calibrado é esquematizado através da Figura 2.13. De acordo com o esquema, amostras são apresentadas ao instrumento, cuja resposta é um conjunto de

espectros. O conjunto espectral deve alimentar um modelo matemático previamente construído, que estabelece as predições (FERREIRA *et al.*, 1999; LIRA *et al.*, 2010).

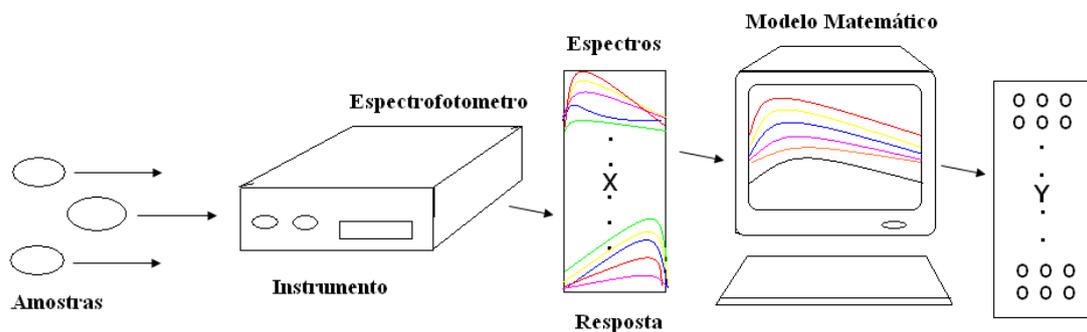


Figura 2.13: Diagrama que representa o resultado de uma calibração (FERREIRA *et al.*, 1999; SANTOS, 2011).

Recentemente vários modelos matemáticos vêm sendo utilizados em conjunto para melhorar a compreensão dos dados contidos em cada faixa espectral, como foi corroborado no trabalho de RICHARD *et al.* (2011) que aplicaram o PCA, PLS e o método de análise estatística Unscrambler 9.5 para analisar o monitoramento *on-line* da transesterificação do óleo de girassol. Visando a remoção de pequenas variações espectrais através dos métodos de correção da linha de base pela suavização Savitzky–Golay (SG), derivadas, dados centralizados na média, escala variável, correção múltipla de sinal (MSC), padrão de variáveis normais (SNV) e também variáveis de seleção.

BALABIN e SAFIEVA (2011) usaram os modelos PLS, MATLAB e as redes neurais para classificar amostras de biodiesel de acordo com a sua origem. E PINZI *et al.* (2012) usando os modelos matemáticos PCA, PLS e a análise estatística através do Unscrambler 9.2 determinaram os rendimentos dos ésteres metílicos.

Com isso, nota-se que a técnica de calibração do espectrofotômetro NIR requer treinamento específico e um grande número de amostras em relação à maioria dos outros métodos analíticos de laboratório. Apesar deste aspecto calibração-dependente, sua capacidade de resposta a diferentes propriedades combinada com ferramentas de calibração adequadas, tem viabilizado a técnica para a aplicação na área de polimerização em miniemulsão, conforme será discutido no próximo item.

2.2.3. Aplicações em reações poliméricas

Numerosos trabalhos têm sido desenvolvidos recentemente considerando o uso do espectrofotômetro NIR no monitoramento de processos, seja na indústria ou em trabalhos acadêmicos (DAVIES e GIANGIACOMO, 2000). Na maioria dos casos, o espectrofotômetro é acoplado a um microcomputador que implementa aquisições automáticas e aplica modelos matemáticos aos espectros coletados. Os dados podem ser transferidos para computadores centrais, permitindo então a tomada de decisão em tempo real.

Constata-se também a crescente utilização da tecnologia NIR na indústria, encontrando espaço nas análises qualitativas e quantitativas de produtos e processos. Isto decorre da técnica NIR gerar como resultados espectros que podem responder a uma série de variáveis do produto e do processo, permitindo inferir características das substâncias envolvidas e do seu ambiente (BORIN, 2003).

De acordo com SANTOS *et al.* (1998; 2000), a espectrofotometria NIR foi usada na avaliação da predição em tempo real do tamanho da partícula durante polimerizações de estireno em suspensão. Para tanto, foram elaborados modelos empíricos com base na técnica de calibração PLS, permitindo correlacionar o espectro na região NIR com o tamanho médio da partícula do polímero.

O espectrofotômetro de infravermelho próximo também foi utilizado para detectar a presença de gotas de monômero em meios reacionais sem necessitar de calibração anterior. Os experimentos envolveram a adição de dois monômeros - metacrilato de metila (MMA) e do acrilato de butila (BA), que indicaram a existência de um comprimento de onda específico em 1620 nm, no qual, a adição de monômero provocou mudança significativa de absorvância. Essa mudança abrupta nos espectros foi causada pela formação de gotículas de monômero no meio reacional. No estudo, verificou-se um melhor controle do processo de polimerização em emulsão e com isso uma melhor qualidade dos produtos formados, reforçando o potencial da espectrofotometria NIR como uma ferramenta analítica para o monitoramento simultâneo das diferentes propriedades do reator de polimerização em emulsão (VIEIRA *et al.*, 2001).

VIEIRA *et al.* (2003) também implementaram uma estratégia de controle do peso molecular médio e de composição dos copolímeros MMA e BA em emulsão, com

base em modelos de processo e em medidas de concentração de monômero via espectrofotometria NIR.

Neste contexto, o estudo referente à transferência de massa durante a reação do estireno e do metacrilato de butila (BMA) foi realizado por OUZINEB *et al.* (2003). No qual foi utilizado uma sonda de reflectância em linha com transformada de Fourier (ATR-FTIR) para a coleta espectral. Foram realizados três tipos de polimerização: a homopolimerização do estireno e do BMA separadamente; em seguida, misturaram-se as miniemulsões do estireno e do BMA simultaneamente; e por fim, foi realizada uma copolimerização da miniemulsão com os dois monômeros. Os espectros de todas as polimerizações em miniemulsão foram estudados com o objetivo de determinar a atribuição de cada pico específico. Com isso, os autores observaram a transferência significativa de monômeros entre as gotículas durante a reação e que os espectros da mistura resultaram na soma dos espectros da homopolimerização. Tal estudo permitiu determinar novas aplicações da técnica na área de polimerização em miniemulsão, como em látex com altos teores de sólidos, nas distribuições do peso molecular bimodal e em partículas com morfologias estruturadas (OUZINEB *et al.*, 2003).

Nas misturas de polímeros com aditivos ou compostos com pelo menos dois polímeros ou copolímeros, a espectroscopia é bastante utilizada para a análise das interações e transferência de massa monomérica. Tais interações podem originar certas diferenças entre os espectros dos componentes puros e do polímero (GARTON, 1992; PAINTER, 1997).

Segundo STUART, 2004 observa-se um aumento da faixa espectral quando ocorrem mudanças no comprimento de onda devido às interações químicas entre os componentes da mistura, se tornando um indicativo de miscibilidade. Como os espectros dos monômeros no NIR são diferentes dos que correspondem aos dos polímeros, torna-se possível utilizar o infravermelho para monitorar as reações, e os espectros podem ser obtidos em função do tempo.

O espectrofotômetro NIR vem sendo utilizado no monitoramento em linha de maneira contínua e automática das reações de polimerização (ACOMP) durante a polimerização do metacrilato de metila. A técnica ACOMP visa fornecer a massa molecular média, viscosidade intrínseca, conversão do monômero, dentre outras características. Em particular, o espectrofotômetro NIR fornece os dados de conversão do monômero através de uma calibração empírica (PLS). A vantagem do uso deste equipamento em linha consiste no fornecimento de informação imediata da conversão

no reator. Além disso, faz-se necessária a retirada e a diluição contínua de amostras do reator para serem analisadas pelo ACOMP, que possuem detectores de espalhamento de luz, incluindo muitos ângulos, medidas de viscosidade e absorção ultravioleta. Nota-se através desses experimentos que o NIR pode ser útil combinado com o ACOMP para o fornecimento de concentrações de monômero durante a reação de polimerização (FLORENZANO *et al.*, 2005).

Por outro lado, TRAN e YU (2005) foram pioneiros na determinação da CMC de vários emulsificantes CTAB, SDS, Trito X-100, Brij-35, Brij-700, Tween-20, SB-12, SB3-10 e dos líquidos iônicos $[\text{BMIm}]^+[\text{PF}_6]^-$ e $[\text{EMIm}]^+[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ usando o espectrofotômetro NIR. Constataram que é possível desenvolver um método universal e sensível na determinação direta da CMC dos emulsificantes com a técnica NIR quando comparado a outros métodos, ou seja, ele pode ser usado para medição direta da CMC sem adição de corante ou sonda fluorescente. A análise de dados ocorreu através da correlação entre a absorbância e a concentração de emulsificante dissolvido em água deionizada. Os resultados preliminares indicam que os valores determinados pelo NIR estão de acordo aos obtidos por outros métodos, e que é possível utilizar a técnica na caracterização dos agregados de emulsificantes, na identificação dos produtos finais e no monitoramento da cinética reacional.

REIS *et al.* (2007) investigaram o uso de espectrofotômetros Raman e NIR no monitoramento em linha da polimerização em emulsão e em suspensão. Modelos de calibração PLS foram utilizados para explorar a heterogeneidade média do sistema e estimar o tamanho de partículas do polímero. Os resultados da validação com séries de dados independentes mostram uma boa concordância entre as medidas de referência e as predições dos diâmetros médios das partículas pelos espectros NIR e Raman. Ademais, houve boa correlação na avaliação da composição média e do tamanho da partícula.

Além disso, o espectrofotômetro NIR foi aplicado de modo *on-line* no monitoramento da conversão durante o processo de polimerização aniônica do butadieno em ciclohexano, tendo como iniciador o n-butil-lítio. A validação dos resultados foi efetuada por cromatografia de permeação em gel. Verificou-se que as predições da taxa de reação via NIR concordavam adequadamente com os dados cinéticos da literatura (RODRÍGUEZ-GUADARRAMA, 2007).

O monitoramento das propriedades reacionais da homopolimerização do ácido acrílico em solução foi estudado por OTHMAN-SHEIBAT *et al.* (2008). O espectrofotômetro NIR foi calibrado para estimar a quantidade de monômero residual.

Tais estimativas foram alimentadas em um modelo matemático baseado em observadores de estados, integrando uma estratégia adaptativa para inferência de concentração de radicais e do coeficiente de terminação, possibilitando o monitoramento adequado da cinética do processo.

O estudo de CHEMTOB *et al.* (2010) descreve a fotopolimerização em miniemulsão dos monômeros de acrilato. As gotas obtidas tinham o diâmetro menor que 100 nm e foram encapsuladas com diferentes fotoiniciadores, a formação das nanopartículas ocorreu através da irradiação UV por um tempo máximo de 10 minutos. A cinética reacional, as propriedades das dispersões coloidais do polímero e a evolução do diâmetro da partícula foram estudadas de modo *on-line* durante a irradiação do UV, pelo espectrofotômetro NIR e pelo DLS. Além disso, os autores relatam que a absorvância do grupo acrilato ocorre na região de 6.140 cm^{-1} .

Neste contexto, o trabalho de CHICOMA *et al.* (2010) promove o uso do espectrofotômetro NIR no monitoramento *in situ* e *on-line* das mudanças de concentração do monômero residual e do diâmetro de partícula nos processos de copolimerização em emulsão do acetato de vinila (VAc) e do acrilato de butila (BuA) em um reator tubular. As medidas *off-line* que serviram como dados de referência para o modelo de calibração PLS foram à cromatografia a gás, o DLS e a gravimetria. A calibração e os dados de validação foram correlacionados utilizando o software Quant2/OPUS. Os resultados indicaram que existem bons ajustes entre os dados de referência com os do monitoramento *on-line* e que o espectrofotômetro NIR pode detectar de modo eficiente a ocorrência de distúrbios durante as reações de polimerização.

Os autores também utilizaram a sensibilidade do espectrofotômetro NIR para monitorar a evolução do tamanho das partículas durante a homopolimerização do estireno e na copolimerização do acetato de vinila e acrilato de butila (AcV-ABu). Os espectros foram coletados de forma *in situ* e *on-line* através de uma sonda de transfectância imersa no meio reacional. A faixa espectral usada foi de 9.500 a 13.000 cm^{-1} , onde a absorvância dos componentes químicos é mínima e as mudanças no espectro NIR podem ser atribuídas aos efeitos de espalhamento de luz nas partículas de polímero. Os dados de referência foram obtidos com o uso do DLS de modo *off-line*. Os resultados indicam que é possível monitorar o processo de crescimento do tamanho das partículas e que o modelo de calibração do NIR apresentou melhores resultados com a inclusão de uma faixa espectral adicional de 5.701 a 6.447 cm^{-1} , que contém mais

informações químicas referentes à absorvância espectral. O modelo de calibração correlacionou às específicas regiões espectrais com os dados de referência do DLS, utilizando o PLS e o software Quant2/OPUS. Já a validação foi realizada com um conjunto externo de dados não pertencente ao conjunto de calibração. Além disso, para melhorar o desempenho do modelo foram utilizadas a primeira derivada com 17 pontos de suavização e o vetor de normalização. Os estudos comprovaram que o espectrofotômetro NIR pode gerar, simultaneamente e em tempo real, os valores da concentração de cada monômero, do teor de polímero e do diâmetro médio das partículas. Essas variáveis combinadas podem proporcionar também a composição do copolímero, a concentração de partículas, conversão do monômero e o número de radicais por partícula (CHICOMA *et al.*, 2011).

SANTOS, 2011 realizou o estudo dos líquidos iônicos cloreto de 1-dodecil-3-metil-imidazólio ($[C_{12}mim]Cl$), cloreto de 1-hexadecil-3-metilimidazólio ($[C_{16}mim]Cl$) e o tetrafluorborato de 1-dodecil-3-metilimidazólio ($[C_{12}mim]BF_4$) como emulsificantes em comparação ao emulsificante catiônico convencional brometo de dodeciltrimetilamônio (DTAB) na polimerização do estireno e do metacrilato de metila em emulsão. Foi desenvolvido um método de análise quantitativa das propriedades do látex, como conversão, tamanho de partícula, número de partícula e área superficial com os espectros obtidos na região do infravermelho próximo (NIR), através do método PLS e Unscrambler 9.2. Os resultados cinéticos mostraram que o látex é fortemente influenciado pelo tipo de líquido iônico utilizado. Com isso, o líquido iônico $[C_{12}mim]Cl$ proporcionou melhores resultados em relação à estabilidade do látex demonstrando características similares ao DTAB. O trabalho mostra que o espectrofotômetro NIR pode gerar modelos capazes de monitorar de modo *on-line* as propriedades do látex, possibilitando o acompanhamento da dinâmica reacional em presença de líquidos iônicos.

O monitoramento da homopolimerização de acrilamida em miniemulsão inversa foi investigado por COLMÁN *et al.* (2014), utilizando o espectrofotômetro NIR de modo *on-line* para a determinação da evolução da concentração de monômero, conversão e diâmetro de partícula. Os ensaios foram conduzidos em diferentes temperaturas, com o iniciador hidrossolúvel, KPS, e o organossolúvel, AIBN. Além disso, foram testados dois tipos de emulsificantes, o poliglicerólico polirricinoleato (PGPR) e o SPAN 60. A conversão gravimétrica foi determinada através da espectroscopia Raman e o diâmetro de partícula via DLS.

O método PLS foi usado na elaboração do modelo de calibração para a concentração de monômero e diâmetro de partículas, através do software Quant2/OPUS. Um aumento na linha da base espectral indica que o espectrofotômetro NIR foi influenciado pelo diâmetro de partícula. Utilizando o pré-tratamento espectral de segunda derivada com 25 pontos de suavização, foi possível desenvolver um modelo de calibração com alto poder de determinação. Os resultados indicam que o espectrofotômetro NIR foi capaz de determinar a evolução do diâmetro da partícula, nucleação de partícula e coalescência sob diferentes condições experimentais. Além de determinar distúrbios no meio, como a adição de novos reagentes e o aumento da temperatura na reação. Tornando-se uma ferramenta interessante para uso em meio industrial, pois possibilita a rápida tomada de decisões sob alguns distúrbios operacionais (COLMÁN *et al.*, 2014).

Diante do exposto, observa-se nos últimos 5 anos o surgimento de trabalhos alinhados a área de monitoramento da polimerização em miniemulsão com o espectrofotômetro NIR para diferentes monômeros, o que indica o crescente interesse do meio científico em desvendar os mistérios deste sistema tão complexo e de difícil estabilização. Com isso, nesta tese busca-se avaliar os efeitos de compartimentalização e transferência de massa durante as reações de polimerização com diferentes monômeros, diferentes concentrações de co-estabilizante e pela primeira vez a atuação dos líquidos iônicos como emulsificantes em reações de polimerização em miniemulsão. Além disso, outras atividades inéditas consistiram na estruturação do modelo de correlação do consumo de monômero remanescente com a área da base espectral na região de 5800 a 6200 cm^{-1} para todos os monômeros e na estruturação de modelos de calibração utilizando diferentes espectrofotômetros. Todos estes resultados serão apreciados ao longo da tese.

Capítulo III

3. Monitoramento em linha da polimerização em miniemulsão do Estireno e Metacrilato de Metila em presença de líquidos iônicos (LI) usando o espectrofotômetro NIR

Nesta seção, serão descritos os procedimentos experimentais e os resultados da aplicação do espectrofotômetro NIR no monitoramento da geração e estabilização de sistemas poliméricos sob a variação da concentração do co-estabilizador hexadecano em presença de líquido iônico como emulsificante. Serão descritas a unidade experimental, os reagentes utilizados e o desenvolvimento dos modelos de calibração e validação do espectrofotômetro NIR. Todos os experimentos deste capítulo foram realizados no Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais (NUESC), do Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP), na Universidade Tiradentes (UNIT), Aracaju - SE.

3.1. Procedimento experimental

Os monômeros de diferentes polaridades estudados nessa seção foram o metacrilato de metila (MMA) e o estireno (STY), com grau de pureza superior a 99+%. O iniciador aniônico utilizado foi o persulfato de potássio (KPS) e os emulsificantes foram o dodecilsulfato de sódio (SDS/aniônico) e o Triton X-405 (não iônico), todos da marca Sigma - Aldrich.

Após uma série de ensaios substituiu-se o SDS pelo líquido iônico Cloreto de 1-Dodecil-3-Metilimidazólio – $[C_{12}mim]Cl$ (LI/catiônico), com o grau de pureza maior que 98+% e concentração micelar crítica (CMC) de 5,3 g/L, fornecido pela Iolitec. A seleção deste LI ocorreu devido à semelhança química com o emulsificante convencional aniônico SDS e por ser previamente estudado na polimerização em emulsão por FORTUNY *et al.* (2009), SANTOS (2011) e COSTA *et al.* (2013), como descrito na revisão bibliográfica. Os reagentes foram utilizados como recebido pelos fornecedores, sem tratamento prévio.

A determinação da CMC do SDS e do líquido iônico foram feitas com o condutivímetro S70 SevenMulti acoplado ao sensor InLab 731 que mede

condutividades de 0,01 a 1000 mS/cm, ambos da Mettler Toledo. As medidas foram obtidas na temperatura de 25°C, utilizando um becker com água ultra pura (sistema Milli-Q) sob agitação, onde a solução aquosa de emulsificante é adicionada em intervalos periódicos e em paralelo realizava-se a leitura da condutividade. Os valores obtidos na Tabela 3.1 foram compatíveis com os dados disponíveis na literatura.

Tabela 3.1: Concentração micelar crítica medida a 25°C por condutivimetria.

| Composto | CMC g/L (experimental) | CMC g/L (literatura) |
|-----------------------|------------------------|--|
| SDS | 2,4 | 2,6 (SANTOS <i>et al.</i> , 2007) 2,5 (SANTOS <i>et al.</i> , 2003; PÉREZ-RODRIGUEZ, 1999) |
| C ₁₂ mimCl | 5,3 | 4,15 (EL-SEOUD <i>et al.</i> , 2007; LUCZAK <i>et al.</i> , 2008) 6,7 (MODARESSI <i>et al.</i> , 2007; LUCZAK <i>et al.</i> , 2008) |

Neste contexto, o co-estabilizante analisado foi o hexadecano (HD) da Sigma - Aldrich, sua concentração variou de 1%, 4% e 7% em massa no meio reacional, com o objetivo de estudar a estabilização das miniemulsões monoméricas e determinar a melhor condição experimental.

A água ultra pura do sistema Milli-Q foi empregada como meio contínuo da reação e está presente na preparação das soluções aquosas, sob a concentração de 79% (wt/total) no meio reacional. O nitrogênio gasoso foi usado para garantir uma atmosfera inerte à reação. Já a solução aquosa de hidroquinona 1% p/p foi previamente preparada a partir da hidroquinona sólida (Vetec Química Fina LTDA) e foi utilizada para interromper a reação nas amostras coletadas.

A unidade experimental utilizada está esquematizada na Figura 3.1 e encontra-se disponível nas instalações do NUESC/ITP. Consiste basicamente num reator convencional de vidro borossilicato, encamisado, com volume total de 1000 mL e diâmetro interno de 120 mm, construído pela FGG Equipamentos Científicos. Um banho termostático modelo ED da marca Jubalo, que proporciona o controle da temperatura no meio reacional com o aquecimento da água que é circulada na camisa do reator. A tampa do reator possui cinco entradas para conexões: a haste do agitador, um condensador, um capilar para a injeção de nitrogênio juntamente com a sonda NIR, um

termopar e um local para a adição dos reagentes. Existe também uma saída no fundo do reator que permite a retirada de amostras durante a reação.



Figura 3.1: (1) Banho termostático; (2) Sonda NIR; (3) Condensador; (4) Agitador mecânico; (5) Reator de vidro; (6) Termopar; (7) Condutivímetro.

A agitação do meio reacional é realizada por um impelidor tipo âncora com diâmetro total de giro de 85 mm acoplado a um agitador mecânico modelo R50 da marca CAT, alimentado por um motor de corrente contínua que pode operar em uma faixa de rotação de 0 a 1600 rpm.

Nas reações de polimerização em miniemulsão o meio reacional precisa estar isento de oxigênio, para isso torna-se necessário a injeção de nitrogênio continuamente por um capilar. Esta alimentação é feita através de uma linha de nitrogênio pressurizada conectada ao reator, e controlado por uma válvula manual. Nos ensaios, um condensador é acoplado ao reator para evitar a perda de massa do meio reacional por volatilização ocasional dos reagentes.

Desse modo, o procedimento experimental tem início com a mistura dos emulsificantes (SDS/LI e Triton X405) e da água que é submetida a uma purga de 20 minutos com nitrogênio (fase aquosa). Em paralelo, mistura-se o co-estabilizante hexadecano com o monômero (MMA ou STY), que consiste na fase orgânica. Em outro becker, o iniciador KPS é dissolvido em água deionizada. A mistura da fase aquosa e da fase orgânica ocorre durante 5 minutos no agitador magnético, e depois mais 5 minutos no rotor-estator Ultra-Turrax T-25 sob a velocidade de 9.500 rpm para que ocorra a

partição das gotas monoméricas maiores em menores. A homogeneização e estabilização das nanogotas foram obtidas usando o ultrassom Ultrasonic Processor da Cole Parmer, com 70% de amplitude que corresponde a 745 W e pulsos de quatro em quatro minutos por três vezes na condição de 30 segundos ON e 5 segundos OFF até que os diâmetros das gotas estejam estáveis. Entre cada pulso de 4 minutos retira-se uma alíquota da miniemulsão para análise via espalhamento dinâmico de luz (DLS - *Dinamic Light Scattering*), a determinação da estabilidade ao longo da reação também foi realizada por este equipamento disponível no NUESC/ITP. Durante a sonificação a mistura permanece envolvida em banho de gelo e sob agitação magnética. A metodologia utilizada foi baseada nos trabalhos de OUZINEB *et al.*, 2003 e EL-JABY *et al.*, 2010.

A reação de polimerização em miniemulsão tem início com a adição da solução preparada anteriormente no reator, onde é realizada uma purga contínua com nitrogênio. Ao chegar à temperatura de 70°C adiciona-se o iniciador KPS dissolvido em água, estabelecendo-se assim o início da reação. A temperatura de 70°C e a agitação de 300 rpm são mantidas ao longo da reação.

Os espectros eram coletados ao longo do tempo e as amostras eram retiradas em intervalos predeterminados. Nos recipientes adicionavam-se previamente três gotas de hidroquinona 1%. Após a coleta da amostra, os recipientes eram resfriados rapidamente em banho de gelo, para que a reação fosse interrompida. Essa metodologia é importante para o acompanhamento da cinética reacional e das propriedades do látex, juntamente com a coleta de espectros.

3.1.1. Caracterizações

As amostras coletadas ao longo da reação passaram pela etapa de caracterização para a obtenção de um inventário de propriedades, como a conversão, o tamanho médio de partículas, número de partículas por litro de látex e área superficial das partículas que serão utilizadas no banco de dados de calibração do espectrofotômetro NIR.

Conversão Gravimétrica

A conversão ao longo da reação foi determinada experimentalmente via análises gravimétricas das amostras.

A conversão gravimétrica (X) é calculada pela Equação 1, que considera a massa do polímero seco (m_{Seco}) obtido após a secagem das amostras contidas em cápsulas de alumínio inseridas em uma estufa de convecção forçada durante 15 horas sob a temperatura de 60°C.

$$X = \frac{(m_{Seco} - m_{Cápsula})}{(m_{Cápsula+Amostra} - m_{Cápsula}) * \left(\frac{m_{Total}}{m_{Monômero}}\right)} \quad (1)$$

onde:

X = Conversão gravimétrica

m_{Total} = Massa total no reator

m_{Seco} = Massa do polímero seco

$m_{Cápsula}$ = Massa da cápsula de alumínio

$m_{Cápsula+amostra}$ = Massa da cápsula de alumínio contendo o látex.

Diâmetro Médio das Partículas

O diâmetro médio das partículas (D_p) foi determinado via Espalhamento Dinâmico de Luz (*Dinamic Light Scattering* – DLS), utilizando o Zetasizer Nano Series da Malvern, que pode ser visualizado na Figura 3.2. Este equipamento permite a obtenção da distribuição de tamanhos de partícula através da taxa de difusão dessas pelo fluido. Para tanto, a amostra é iluminada por um feixe de laser e a luz espalhada pelas partículas é captada por um cabo de fibra ótica que está alocado em um determinado ângulo e transmitido para o tubo fotomultiplicador e pulso amplificador/discriminador, onde é transformada em sinal elétrico.



Figura 3.2: Espalhamento Dinâmico de Luz – DLS (Zetasizer, Nano Series da Malvern)

As partículas menores caracterizam-se pela rápida movimentação, causando rápidas flutuações de intensidade, diferente das maiores que mudam de posição mais lentamente, de acordo com o movimento Browniano. As flutuações na intensidade geram informações sobre a taxa de difusão das partículas. A partir do coeficiente de difusão determinado pela equação de Stokes-Einstein (equação 2), obtém-se o tamanho da partícula.

$$D = \frac{\mathcal{K}_B T}{6\pi\eta r} \quad (2)$$

onde:

D = Coeficiente de difusão

\mathcal{K}_B = Constante de Boltzmann

T = Temperatura absoluta

η = viscosidade

r = raio da partícula esférica

As análises do diâmetro médio das partículas foram realizadas nas amostras coletadas ao longo das reações, após a diluição de aproximadamente uma gota de látex para 30 gotas de água ultra pura do sistema Milli-Q. Esta metodologia permite a obtenção de distribuições de tamanho de partícula com baixa influência das gotas de monômero, conferindo boa confiabilidade nos valores médios determinados pela

técnica. Em conjunto com os valores do diâmetro de partícula, o equipamento também determina o índice de polidispersibilidade (PDI) que indica a confiabilidade dos resultados obtidos, próximo a 0,1 compreende-se que as amostras são constituídas por partículas esféricas e monomodal. Valores elevados como 0,2-0,5 demonstram que o sistema é composto por diferentes tamanhos de partículas, que são denominadas de bimodal e o grau de confiabilidade é reduzido, esses valores só poderão ser utilizados para fins comparativos (Malvern Instruments Ltd., 2004).

Número e Área Superficial das Partículas

O número de partículas (N_p) por litro de látex foi calculado com base nos valores de diâmetro médio das partículas e da conversão gravimétrica (X). O valor da densidade do polímero foi obtido através de BRANDRUP *et al.* (1999) sendo $\rho_{PMMA} = 1,18$ e $\rho_{PSTY} = 1,04$ g/cm³ a temperatura ambiente. Já o cálculo da área superficial da partícula (A_p , cm²) depende do número e do diâmetro médio das partículas, de acordo com as Equações 3 e 4 (SANTOS *et al.*, 2007).

$$N_p = \frac{6m_{MON}X10^{21}}{\pi\rho_{Pol}D_p^3} \quad (3)$$

$$A_p = \frac{N_p\pi D_p^2}{10^{14}} \quad (4)$$

onde:

m_{MON} = massa do monômero consumida no reator (g)

ρ_{Pol} = densidade do polímero (g/cm³)

Espectrofotômetro de Infravermelho Próximo (NIR)

O equipamento utilizado para o monitoramento em linha das reações de polimerização em miniemulsão foi o espectrofotômetro de infravermelho próximo com Transformada de Fourier (FTNIR) da ABB Bomem modelo FTLA2000-160, que está acoplado a um computador que armazena e processa os dados gerados, como pode ser visualizado na Figura 3.3.

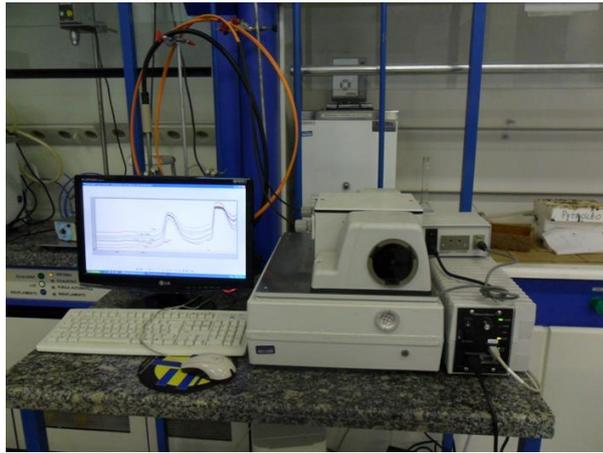


Figura 3.3: Espectrofotômetro no Infravermelho Próximo (NIR) - ABB BOMEM FTLA-2000.

O modelo 160 é desenvolvido para análises de infravermelho próximo tendo como princípio de análise a excitação molecular. O comprimento de onda utilizado está entre 780 nm (12.820 cm^{-1}) e 2500 nm (4000 cm^{-1}), com resolução de 8 cm^{-1} , operando através do princípio de varredura contínua do interferômetro tipo Michelson. A leitura é processada em menos de 1 segundo, e para coleta de um espectro são realizadas 16 varreduras, demandando um tempo total de 25 segundos. A agilidade na aquisição de espectros permite a determinação das propriedades de interesse em tempo real.

A sua fonte é composta por uma lâmpada halogênica de quartzo e o detector é do tipo DTGS (do inglês, *Deuterated Triglycine Sulfate*). A sonda de transfectância utilizada é composta por um conjunto formado por fibras óticas, janela de safira e um cilindro de aço que protege as fibras para fins de imersão nas amostras ou correntes de processo. Na Figura 3.4 pode-se observar o cabo de fibras óticas utilizado. O feixe de fibras óticas mede aproximadamente 5 metros de comprimento, composto por duas fibras multimodo de diâmetro igual a $600\text{ }\mu\text{m}$. A sonda é fabricada pela Solvias, modelo *Flex Immersion Probe* e suporta até 40 bar de pressão.



Figura 3.4: Fibra óptica e sonda de transflectância.

O caminho ótico da sonda pode ser regulado para aberturas de 0 a 12 mm através de um mecanismo de rotação simples situado na parte inferior da sonda. O sinal detectado é o resultado da reflexão de luz e da transmissão com dupla passagem pela amostra, já que o espelho situado na ponta da sonda é capaz de reenviar o sinal luminoso para a fibra óptica de coleta. A Figura 3.5 ilustra a extremidade da sonda de transflectância.



Figura 3.5: Extremidade da Sonda de transflectância.

Em relação à etapa de calibração, a técnica utilizada consistiu na regressão por mínimos quadrados parciais (PLS - *Partial Least Squares*), como foi descrita no Capítulo 2. A faixa espectral que permitiu minimizar os erros e obter melhor correlação foi entre 4.500 a 9.500 cm^{-1} . O software utilizado para a coleta de espectros foi o GRAMS Chemometrics da *Thermo Scientific* e as calibrações foram realizadas através do módulo denominado PLSPlus/IQ.

A qualidade da calibração foi determinada com base no coeficiente de correlação R^2 , obtida pela Equação 4. O erro médio de validação cruzada (SECV) é calculado através da exclusão de algumas amostras da modelagem, o procedimento é repetido até que todas as amostras tenham sido excluídas pelo menos uma vez e serve para identificar amostras espúrias que devem ser retiradas do conjunto de dados de calibração, sendo descrita pela Equação 5.

$$R^2 = \frac{\sum_{j=1}^n (y_{j,NIR} - \bar{y}_{EXP})}{\sum_{j=1}^n (y_{j,EXP} - \bar{y}_{EXP})} \quad (5)$$

$$SECV = SEP = \sum_{j=1}^n \sqrt{\frac{(y_{j,NIR} - y_{j,EXP})^2}{n-1}} \quad (6)$$

Todas as calibrações foram avaliadas com base nos espectros brutos ou através da primeira e segunda derivada, analisando as melhores correlações com o propósito de criar modelos de calibração mais robustos. O algoritmo de Savitzky-Golay (SG) foi utilizado com o tamanho do segmento espectral de 23 pontos de suavização; este valor encontra-se dentro do observado na literatura (PLSplus IQ, 2004; CHICOMA *et al.*, 2011; COLMÁN *et al.*; 2014). De posse do modelo de calibração, efetua-se o teste de predição para novos dados que não fazem parte do grupo de calibração, o que permite validar a técnica em relação à cinética de reações e aos efeitos de diferentes variáveis no sistema.

3.2. Aplicação do espectrofotômetro NIR no estudo da polimerização do Estireno em sistemas convencionais e em presença de LI

A primeira parte deste estudo consistiu na realização de ensaios com diferentes emulsificantes (SDS/HD e LI/HD) e diferentes concentrações do co-estabilizante hexadecano (HD) nas reações de polimerização do estireno, para obter informações sobre a estabilidade do sistema durante o processo de transformação das gotas em

partículas, o que permitiu selecionar a melhor condição experimental. Na Tabela 3.2 é apresentada a formulação dos ensaios, considerando a variação do percentual de hexadecano e as concentrações dos reagentes utilizados.

Tabela 3.2: Condição experimental das corridas com estireno em miniemulsão.

| Reações | STY/ SDS1 | STY/ SDS2 | STY/ SDS3 | STY/ SDS4 | STY/ SDS5 | STY/ LI6 | STY/ LI7 | STY/ LI8 | STY/ LI9 |
|--------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Hexadecano (% wt/STY) | 7 | 7 | 4 | 4 | 1 | 7 | 7 | 4 | 4 |

STY – 20 (% wt/total); KPS - 0,01 (% wt/total); SDS/LI - 0,5 (x CMC); Triton – 1 (x CMC)

A determinação do predomínio da nucleação das gotas de monômero sobre a nucleação secundária (homogênea ou micelar), teve como base o procedimento usado por KERMABON-AVON *et al.* (2009), que consiste na razão entre o diâmetro de partícula do polímero final (D_p) e o diâmetro de gota da miniemulsão inicial (D_g), bem como a razão entre o número de partículas do polímero final (N_p) e o número de gotas da miniemulsão inicial (N_g). Quando próximas de 1,0, indicam o predomínio da nucleação em gotas de monômero sobre a nucleação secundária. A Tabela 3.3 apresenta as medidas de D_g (miniemulsões carregadas ao reator e determinadas via DLS), D_p (polímeros finais) e as respectivas medidas de N_g (determinada pela fórmula 3 desconsiderando a conversão) e N_p para formulações com diferentes teores de hexadecano. A conversão (X) final e as razões D_g/D_p e N_g/N_p também foram incluídas na Tabela 3.3 referente aos experimentos do sistema STY/SDS. O mesmo estudo foi desenvolvido para os ensaios com o sistema STY/LI, que podem ser visualizados na Tabela 3.4.

Tabela 3.3: Evolução da conversão e do tamanho de partículas em relação ao tempo para diferentes concentrações de hexadecano nas corridas de STY/SDS.

| Reações | STY/SDS1 - 7% HD | | STY/SDS2 - 7% HD | | STY/SDS3 - 4% HD | | STY/SDS4 - 4% HD | | STY/SDS5 - 1% HD | |
|-----------------------|------------------|------|------------------|------|------------------|------|------------------|------|------------------|------|
| | Dp (nm) | PDI |
| Hexadecano (%) | 7 | | 7 | | 4 | | 4 | | 1 | |
| Conversão (%) | 100 | | 100 | | 76 | | 100 | | 76 | |
| Dg/Dp | 1,6 | | 1,5 | | - | | 1,6 | | - | |
| Ng | 1,7E+16 | | 2,0E+16 | | - | | 1,5E+16 | | - | |
| Np | 7,4E+16 | | 7,5E+16 | | - | | 5,5E+16 | | - | |
| Ng/Np | 4,4 | | 3,8 | | - | | 3,7 | | - | |
| Tempo (min) | Dp (nm) | PDI |
| 0 | 238 | - | 224 | - | - | - | 250 | - | - | - |
| 5 | - | - | - | - | 177 | 0,14 | - | - | - | - |
| 10 | 230 | 0,17 | 224 | 0,17 | 163 | 0,11 | 218 | 0,17 | 144 | 0,20 |
| 20 | - | - | 172 | 0,12 | 146 | 0,05 | - | - | - | - |
| 25 | 170 | 0,15 | - | - | - | - | 192 | 0,12 | 134 | 0,10 |
| 30 | - | - | - | - | 135 | 0,07 | - | - | - | - |
| 45 | 152 | 0,10 | 156 | 0,10 | 125 | 0,02 | 163 | 0,09 | 127 | 0,03 |
| 60 | 141 | 0,06 | 147 | 0,03 | 120 | 0,03 | 156 | 0,03 | 133 | 0,01 |
| 90 | 139 | 0,05 | 145 | 0,01 | 119 | 0,02 | 151 | 0,03 | 140 | 0,00 |
| 120 | 141 | 0,02 | 144 | 0,02 | 119 | 0,03 | 154 | 0,02 | 146 | 0,01 |
| 150 | - | - | - | - | 119 | 0,01 | 156 | 0,01 | - | - |
| 180 | 146 | 0,02 | 140 | 0,01 | 120 | 0,03 | 154 | 0,06 | 153 | 0,04 |
| 210 | - | - | - | - | 120 | 0,0 | - | - | - | - |
| 240 | 145 | 0,03 | 145 | 0,03 | 120 | 0,0 | 155 | 0,03 | 151 | 0,05 |
| 300 | 144 | 0,04 | 142 | 0,01 | - | - | 157 | 0,06 | 150 | 0,01 |
| 360 | 146 | 0,02 | 145 | 0,01 | - | - | 158 | 0,02 | 150 | 0,02 |
| 420 | - | - | - | - | - | - | 156 | 0,01 | 152 | 0,02 |
| 480 | - | - | - | - | - | - | 160 | 0,03 | 150 | 0,01 |

Tabela 3.4: Evolução da conversão e do tamanho de partículas em relação ao tempo para diferentes concentrações de hexadecano nas corridas de STY/LI.

| Reações | STY/LI6 - | | STY/LI7 - | | STY/LI8 - | | STY/LI9 - | | STY/LI10 - | |
|-----------------------|-----------|------|-----------|------|-----------|------|-----------|------|------------|------|
| | 7% HD | | 7% HD | | 4% HD | | 4% HD | | 1% HD | |
| Hexadecano (%) | 7 | | 7 | | 4 | | 4 | | 1 | |
| Conversão (%) | 100 | | 100 | | 100 | | 100 | | 84 | |
| Dg/Dp | 1,1 | | | | 1,0 | | 1,2 | | 1,1 | |
| Ng | 3,8E+16 | | | | 7,9E+16 | | 4,4E+16 | | 4,6E+16 | |
| Np | 9,3E+16 | | | | 8,7E+16 | | 5,6E+16 | | 5,1E+16 | |
| Ng/Np | 2,4 | | | | 1,1 | | 1,3 | | 1,1 | |
| Tempo (min) | Dp | PDI | Dp | PDI | Dp | PDI | Dp | PDI | Dp | PDI |
| | (nm) | | (nm) | | (nm) | | (nm) | | (nm) | |
| 0 | 182 | | - | | 142 | | 173 | | 179 | 0,41 |
| 10 | 175 | 0,15 | 195 | 0,21 | 157 | 0,18 | - | | - | |
| 20 | 157 | 0,18 | 133 | 0,16 | - | | 132 | 0,12 | - | |
| 25 | | | - | | 139 | 0,14 | - | | 119 | 0,24 |
| 30 | 131 | 0,12 | 167 | 0,31 | - | | 126 | 0,06 | - | |
| 40 | - | | 113 | 0,06 | - | | 123 | 0,04 | - | |
| 45 | 138 | 0,17 | - | | 126 | 0,06 | 113 | 0,03 | 115 | 0,05 |
| 50 | - | | 116 | 0,08 | - | | - | | - | |
| 60 | 123 | 0,04 | 131 | 0,16 | 130 | 0,04 | 122 | 0,03 | 122 | 0,07 |
| 90 | 133 | 0,02 | 151 | 0,20 | 189 | 0,17 | 158 | 0,18 | 128 | 0,01 |
| 120 | 175 | 0,14 | 131 | 0,05 | 138 | 0,02 | 141 | 0,02 | 138 | 0,04 |
| 150 | 147 | 0,05 | - | | 143 | 0,03 | 142 | 0,03 | - | |
| 180 | 147 | 0,00 | 133 | 0,01 | 144 | 0,02 | 146 | 0,01 | 157 | 0,02 |
| 210 | 159 | 0,12 | - | | - | | - | | - | |
| 240 | - | | 135 | 0,03 | 145 | 0,01 | - | | 156 | 0,02 |
| 300 | - | | - | | 147 | 0,05 | - | | 159 | 0,01 |
| 330 | - | | - | | 145 | 0,01 | - | | 159 | 0,03 |
| 360 | - | | - | | - | | - | | 157 | 0,01 |

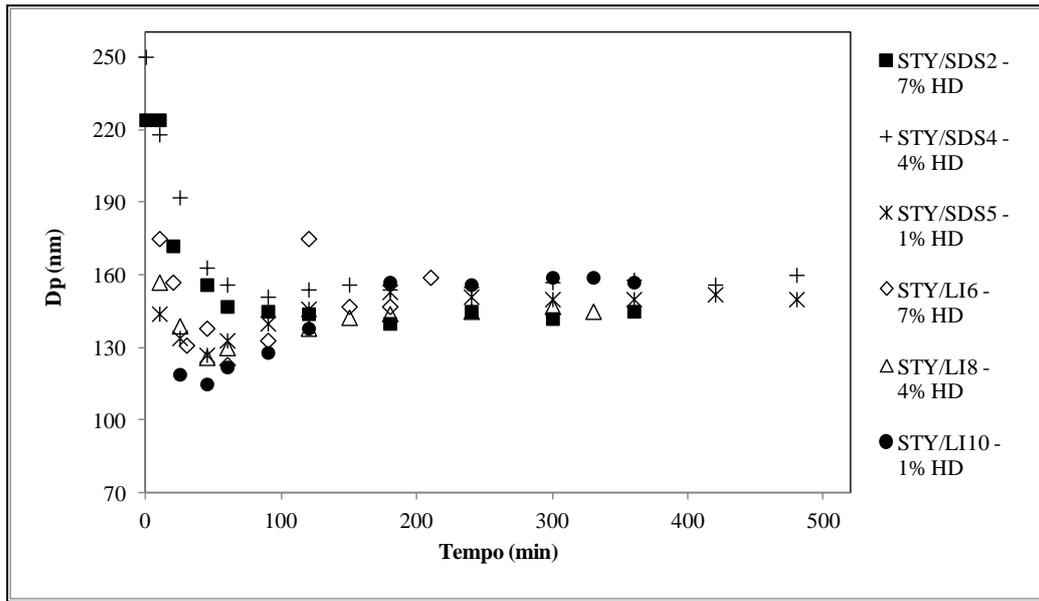
De acordo com CASEY (2009) e ROMIO (2011), quando as gotas iniciais da miniemulsão são maiores e possuem distribuição mais larga que as partículas finais do polímero, subentende-se que existam gotas maiores atuando como reservatórios de monômero para os sítios de reação. Essas gotas fornecem monômero por difusão até desaparecerem. A outra justificativa consiste na contração volumétrica das partículas durante a polimerização, que resulta numa maior densidade do polímero comparada com a do monômero o que proporciona uma diminuição no diâmetro da partícula.

Em alguns ensaios do grupo STY/SDS (HD = 7 e 4%) e STY/LI (HD = 7%), encontram-se altos valores do diâmetro de gota (D_g inicial), por problemas na síntese da polimerização em miniemulsão. Através da razão de D_g/D_p e N_g/N_p que geraram valores acima de 1,0, pode-se comprovar a presença da renucleação (homogênea e/ou micelar) no início da polimerização. Segundo KERMABON-AVON *et al* (2009), as razões N_g/N_p ideais são entre 0,89-1,27 para miniemulsões.

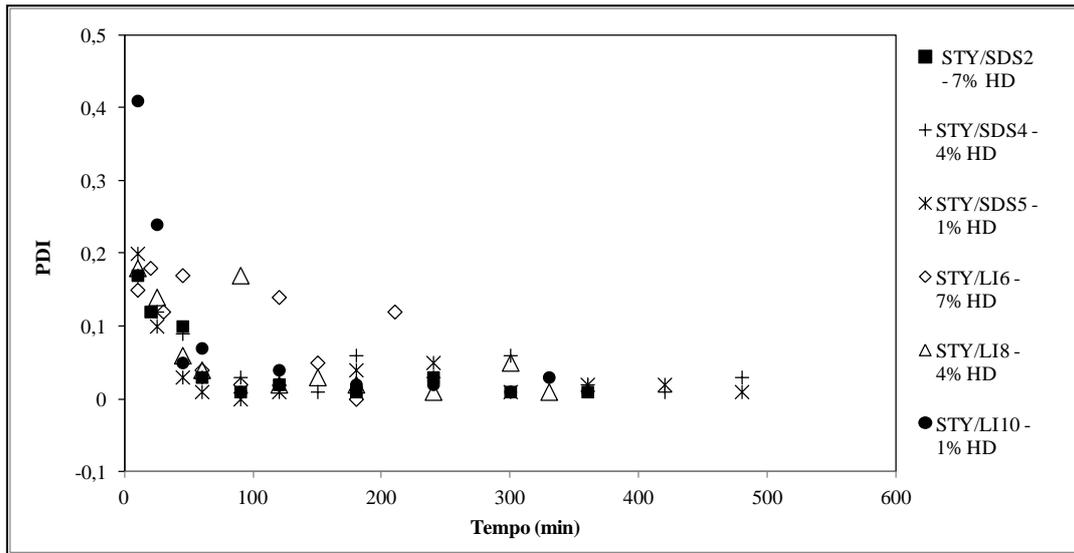
Neste contexto, EL-AASSER e SUDOL (2004) e SAYER e ARAÚJO (2010) explicam que este fenômeno pode ocorrer devido às gotas monoméricas serem termodinamicamente instáveis, mas cineticamente metaestáveis, o que implica em diversas variáveis influenciando na estabilidade do sistema.

Observa-se na Figura 3.6 (A) a evolução do diâmetro de partícula para alguns ensaios e os valores do índice de polidispersibilidade (PDI) (Figura 3.6 B), para os experimentos STY/SDS e STY/LI com diferentes concentrações de hexadecano, a inclusão de todos os ensaios dificultou a visualização e análise de dados. A evolução da conversão em relação ao tempo pode ser visualizada na Figura 3.6 (C).

(A)



(B)



(C)

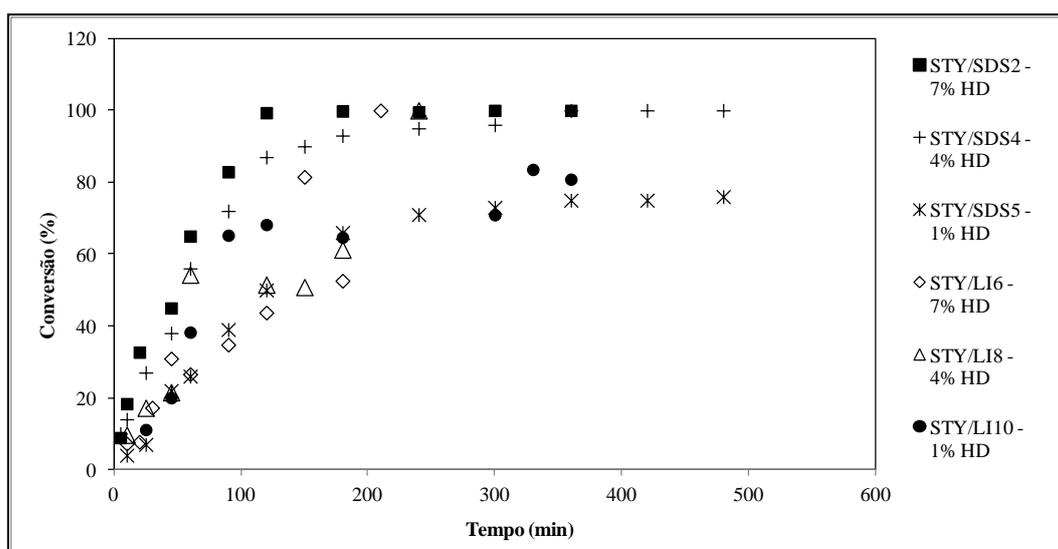


Figura 3.6: (A) Diâmetro da partícula *versus* tempo, (B) PDI *versus* tempo e (C) Conversão *versus* tempo para reações de polimerização em miniemulsão do STY/SDS e do STY/LI.

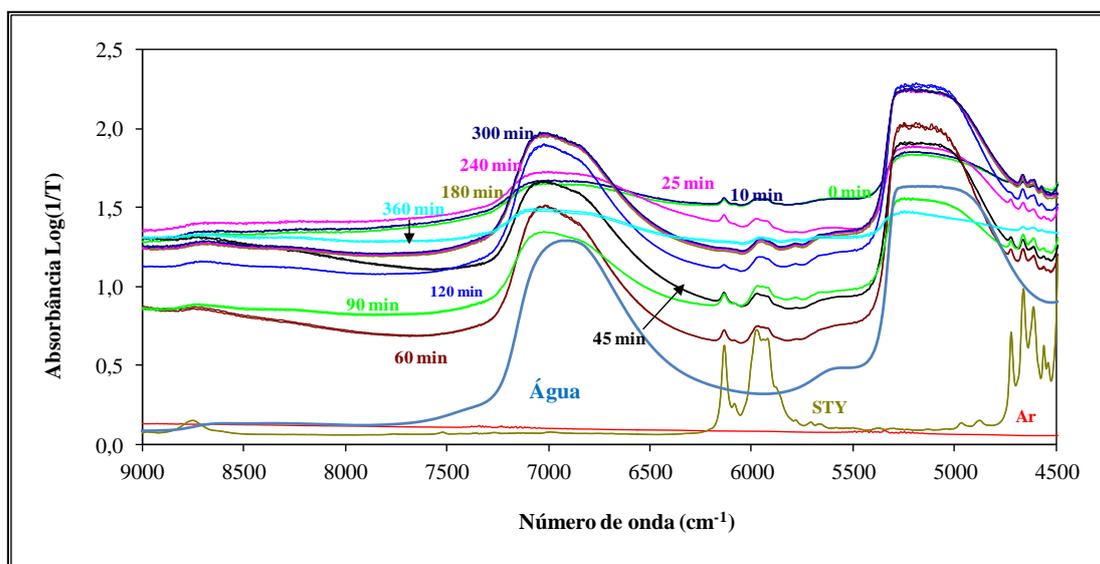
Nota-se que os testes com 7% de HD apresentaram D_p mais instável devido a dificuldades de sintetizar a miniemulsão e na estruturação da melhor condição experimental em comparação aos experimentos com 4% e 1% de HD que foram mais estáveis. Os valores do PDI também indicam a presença de grandes gotas de monômeros no início da reação demonstrando dificuldade de estabilização, principalmente, nos experimentos envolvendo líquido iônico. Além disso, uma sutil redução no valor do D_p foi identificada entre 40 e 60 minutos de reação, este comportamento de acordo com SAETHRE *et al.* (1995) pode ser observado devido ao uso do iniciador KPS em miniemulsões ou devido à nucleação de novas partículas de polímero pelo mecanismo de nucleação homogênea, entretanto este mecanismo é pouco provável em polimerizações com monômeros que apresentem baixa afinidade com a água, como o estireno (ROMIO, 2011).

A formulação que apresentou melhor correlação para o diâmetro de partícula e para a conversão foi com 4% de HD, concentração considerada ideal nos trabalhos de CÓLMAN *et al.*, 2011; CAPELETTO *et al.*, 2012 e RONCO *et al.*, 2015. Os ensaios com 1% de HD também geraram miniemulsões estáveis, entretanto a conversão máxima atingida foi de 80% seja para STY/SDS e STY/LI, devido a fração de monômero que

não polimerizou formando sobrenadante ou gotas não nucleadas, diferente dos estudos com 4% de HD que foi possível atingir 100% de conversão.

Durante a realização destes experimentos foram coletados espectros de modo *on-line* e em linha do sistema. O início da reação (0 min) equivale ao instante da adição do iniciador KPS. A Figura 3.7 (A) exibe os espectros coletados ao longo dos experimentos do grupo STY/SDS4 – 4% HD e a Figura 3.7 (B) apresenta os espectros coletados no ensaio STY/LI9 – 4% HD.

(A)



(B)

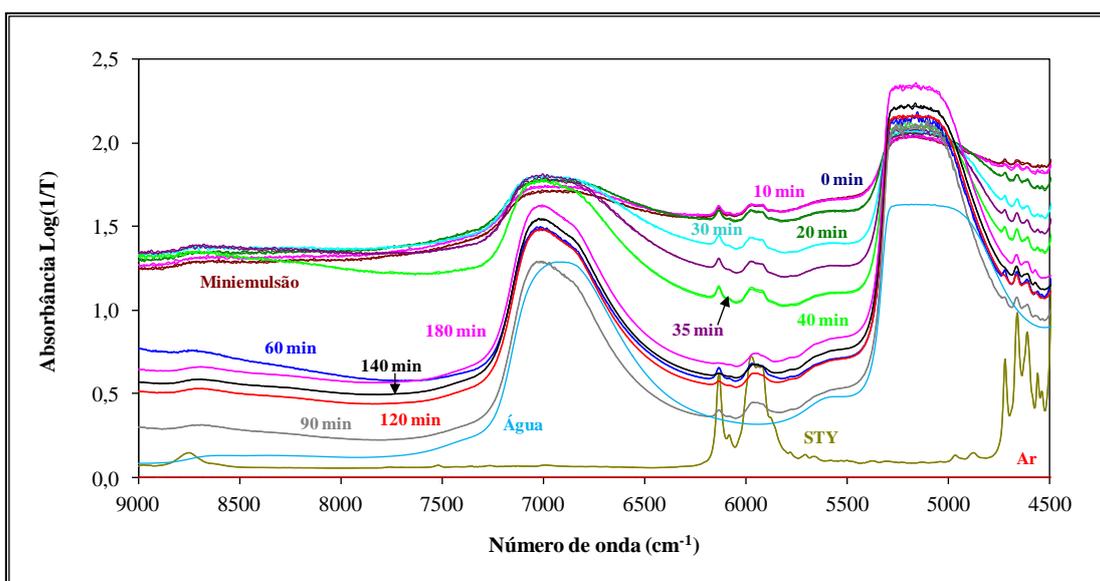


Figura 3.7: (A) Espectros NIR coletados ao longo da polimerização do STY/SDS4 – 4% HD e (B) coletados na polimerização do STY/LI9 – 4% HD.

No início os valores da absorvância são elevados e diminuem ao longo da reação, até tornarem-se sobrepostos, indicando que tanto a conversão quanto a granulometria do látex atingiram o estado estacionário. A seleção da faixa espectral a ser analisada irá depender da intensidade das regiões de absorção espectral. Na região de 5813 a 6200 cm^{-1} , é possível observar bandas espectrais que correspondem ao estireno. Segundo CHICOMA *et al.* (2011) a nucleação e o crescimento de partículas produz deslocamentos de linha base dos espectros na região NIR, e o estudo relata que na região de 5701 a 6447 cm^{-1} contém importantes informações químicas que são correlacionadas às bandas espectrais do monômero.

3.3. Geração dos modelos de calibração e validação para análise dos dados espectrais das reações com Estireno

Os dados experimentais selecionados para a calibração do equipamento foram oriundos dos experimentos STY/SDS2 – 7% HD, STY/SDS3 – 4% HD, STY/SDS4 – 4% HD e STY/SDS5 – 1% HD. O experimento STY/SDS1 – 7% HD constituiu o banco de dados de validação.

Foram testadas as faixas espectrais de 4500 a 6500 cm^{-1} , 4500 a 8000 cm^{-1} e de 4500 a 9500 cm^{-1} , e a última faixa apresentou melhor correlação com as propriedades de diferentes látexes testados. A diminuição da faixa espectral não trouxe ganhos relevantes à modelagem. Ressalta-se que a faixa espectral deste trabalho é bastante distinta da faixa selecionada por CHICOMA *et al.* (2011) para o estireno (9.500 a 13.000 cm^{-1}), o objetivo do grupo era identificar as mudanças no espectro NIR atribuídas aos efeitos de espalhamento de luz nas partículas de polímero na região em que a absorvância dos componentes químicos é mínima. Isto em parte se deve à importância da composição para fins de inferência de conversão, N_p e A_p .

O desempenho dos modelos de calibração obtidos para as diferentes propriedades pode ser observado na Tabela 3.5. Tais modelos consideram espectros brutos (dados sem tratamento) ou espectros pré-processados, e os tratamentos com 1ª e 2ª derivadas. Para os casos onde amostras espúrias foram identificadas, optou-se pela remoção do dado espectral do conjunto de dados. Os tratamentos matemáticos utilizados na série STY/SDS para a calibração foram espectros brutos e 1ª derivada. Já

para a validação, a 2ª derivada gerou melhores correlações. O erro de predição e os tratamentos matemáticos usados para a validação do experimento STY/SDS1– 7% HD também são apresentados na Tabela 3.5.

Tabela 3.5: Resultados de calibração NIR *versus* propriedades das amostras de látex: Série STY/SDS2 – 7% HD, STY/SDS3 – 4% HD, STY/SDS4 – 4% HD e STY/SDS5 – 1% HD, e erro padrão de predição (SEP) dos valores experimentais para o experimento STY/SDS1 – 7% HD.

| Propriedade | Correlação (R ²) | Fatores | MT Calibração | SEP Validação | MT Validação |
|-----------------------|---------------------------------|---------|------------------|------------------|-----------------|
| Dp (nm) | 0,71 | 6 | 1ª derivada | 6,78 | 1ª derivada |
| Conversão (%) | 0,92 | 7 | 1ª derivada | 4,75 | 2ª derivada |
| Np (Partículas/L) | 0,71 | 10 | Bruto | 7,23E+15 | 2ª derivada |
| Ap (cm ²) | 0,84 | 7 | 1ª derivada | 1,80E+06 | 2ª derivada |

MT – Tratamento Matemático

Verifica-se a boa correlação para a conversão, entretanto o modelo apresentou dificuldades para correlacionar os valores experimentais do Dp, Np e Ap com os dados espectrais. Isto decorre provavelmente da variabilidade dos dados de morfologia e mudanças de turbidez ao longo das reações, que dificultam a extração da informação de diâmetro a partir dos espectros.

A Figura 3.8 mostra o erro médio (SECV) e a Figura 3.9 indica o ajuste dos modelos de calibração obtidos para as diferentes propriedades analisadas. Os erros dos testes somados sobre cada fator irá determinar o número ótimo de fatores que deverá ser escolhido para a obtenção do mínimo erro para cada teste (PLSplus IQ, 2004; CHICOMA *et al.*, 2011). O número ideal de fatores (entre 3 e 7) indica o tamanho do polinômio usado para o cálculo da calibração. Nesta calibração os valores se encontram entre 5 e 10 mostrando o grau de complexidade do modelo para efetuar os ajustes e gerar uma boa correlação.

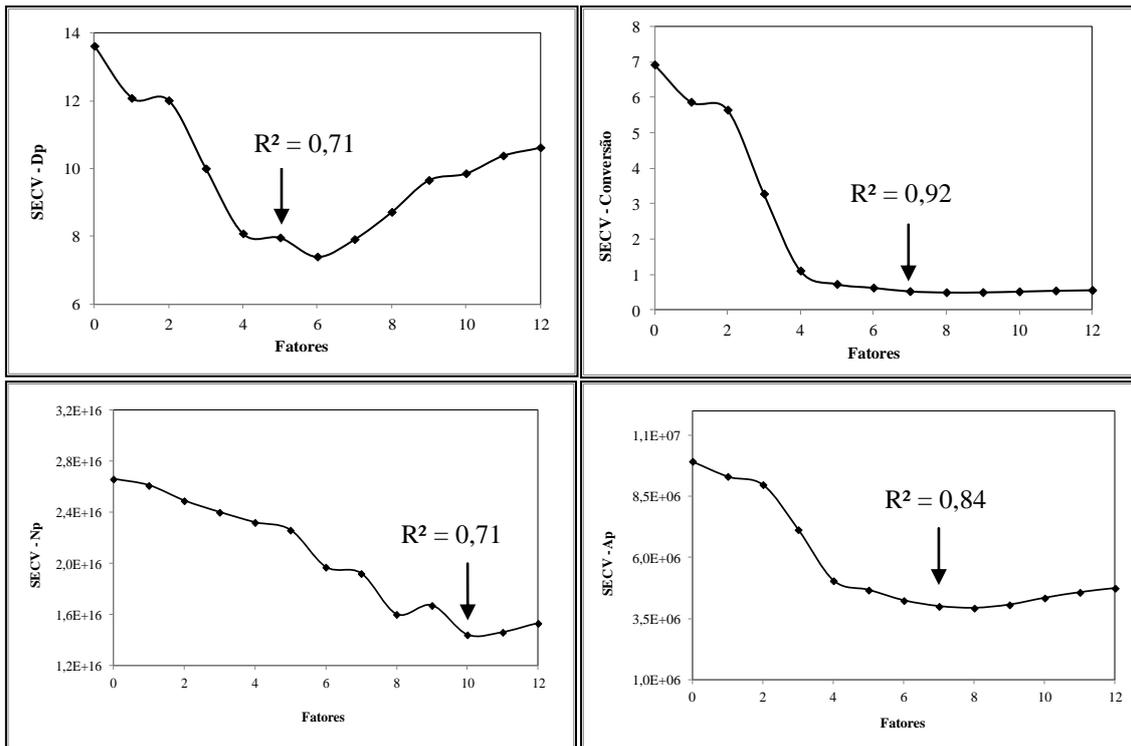
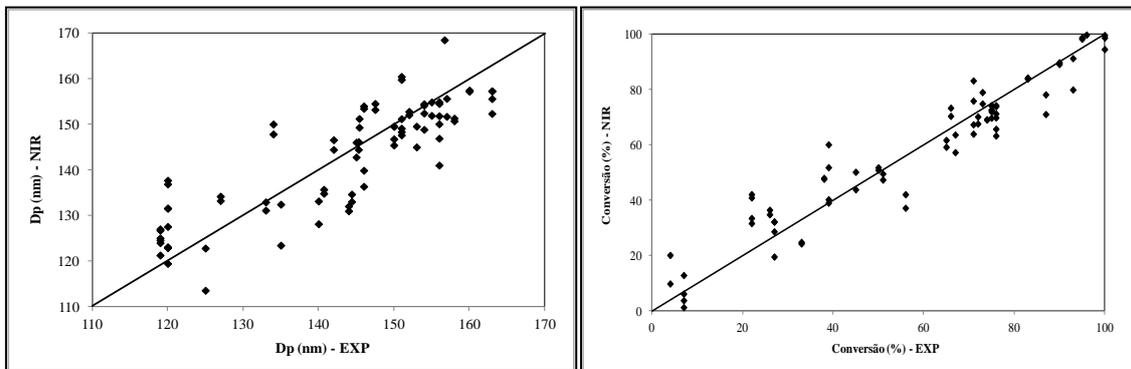


Figura 3.8: Erro médio (SECV) para Série STY/SDS2 – 7% HD, STY/SDS3 – 4% HD, STY/SDS4 – 4% HD e STY/SDS5 – 1% HD: Dp – 1ª derivada, Conversão – 1ª derivada, Np – Espectro Bruto, Ap – 1ª derivada.



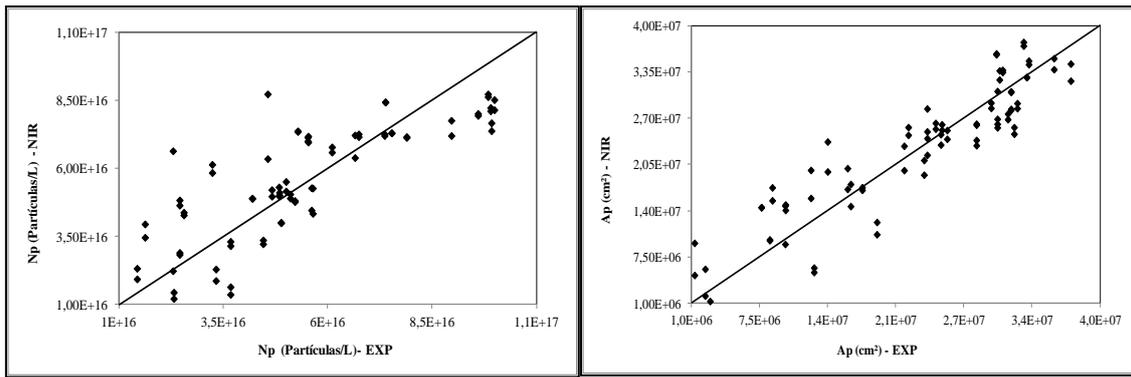


Figura 3.9: Valores preditos vs observados para série STY/SDS2 – 7% HD, STY/SDS3 – 4% HD, STY/SDS4 – 4% HD e STY/SDS5 – 1% HD: Dp – 1ª derivada, Conversão – 1ª derivada, Np – Espectro Bruto, Ap – 1ª derivada.

Em seguida, os modelos de calibração foram correlacionados aos dados espectrais dos ensaios com o líquido iônico $[C_{12}mim]Cl$ através da regressão PLS, com base nas amostras coletadas nos ensaios STY/LI6 – 7% HD, STY/LI7 – 7% HD, STY/LI8 – 4% HD e STY/LI10 – 1% HD. O modelo de calibração gerado foi usado na validação do conjunto de dados independentes do ensaio STY/LI9 – 4% HD. É possível observar na Tabela 3.6 o desempenho dos modelos de calibração, o erro médio (SECV) e os valores dos erros (SEP) para a predição. As Figuras com o coeficiente de correlação e o SECV referente a esta calibração se encontram no Apêndice 6.1.

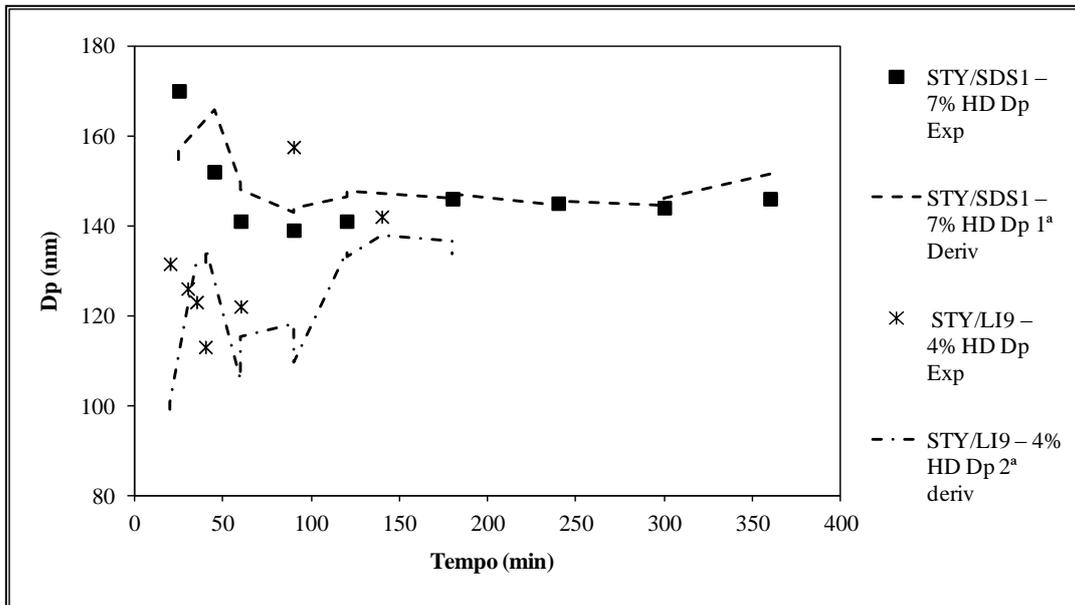
Tabela 3.6: Resultados de calibração NIR *versus* propriedades das amostras de látex: Série STY/LI6 – 7% HD, STY/LI7 – 7% HD, STY/LI8 – 4% HD e STY/LI10 – 1% HD, e erro padrão de predição (SEP) dos valores experimentais para o experimento STY/LI9 – 4% HD.

| Propriedade | Correlação (R ²) | Fatores | MT Calibração | SEP Validação | MT Validação |
|-----------------------|---------------------------------|---------|------------------|------------------|-----------------|
| Dp (nm) | 0,59 | 7 | Bruto | 21,08 | 2ª derivada |
| Conversão (%) | 0,78 | 5 | 1ª Derivada | 24,25 | 2ª derivada |
| Np (Partículas/L) | 0,62 | 6 | 1ª Derivada | 3,24E+16 | 2ª derivada |
| Ap (cm ²) | 0,72 | 4 | 1ª Derivada | 1,34E+07 | Bruto |

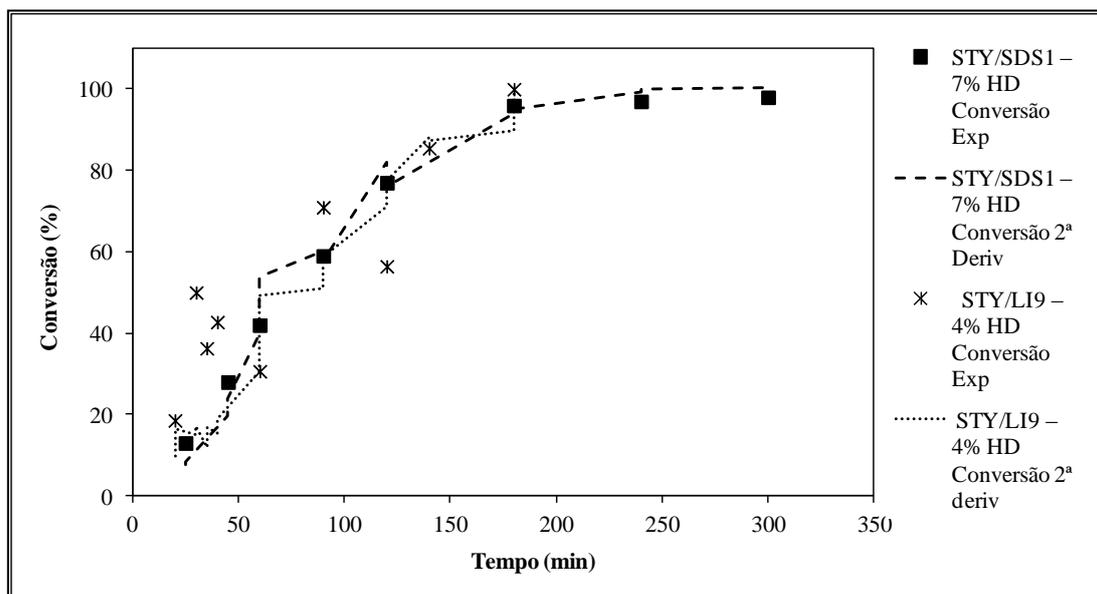
MT – Tratamento Matemático

Durante o experimento foram retiradas dezenas de espectros que monitoraram a reação por completo. Para elaboração do modelo de calibração, os espectros associados ao instante da coleta de amostras do reator foram selecionados para composição do banco de dados. A Figura 3.10 exibe os resultados de monitoramento dos testes de validação externa para os ensaios STY/SDS1 – 7% HD e STY/LI9 – 4% HD, os quais não compuseram o banco de dados de calibração, em comparação com os dados experimentais para todas as propriedades investigadas neste trabalho.

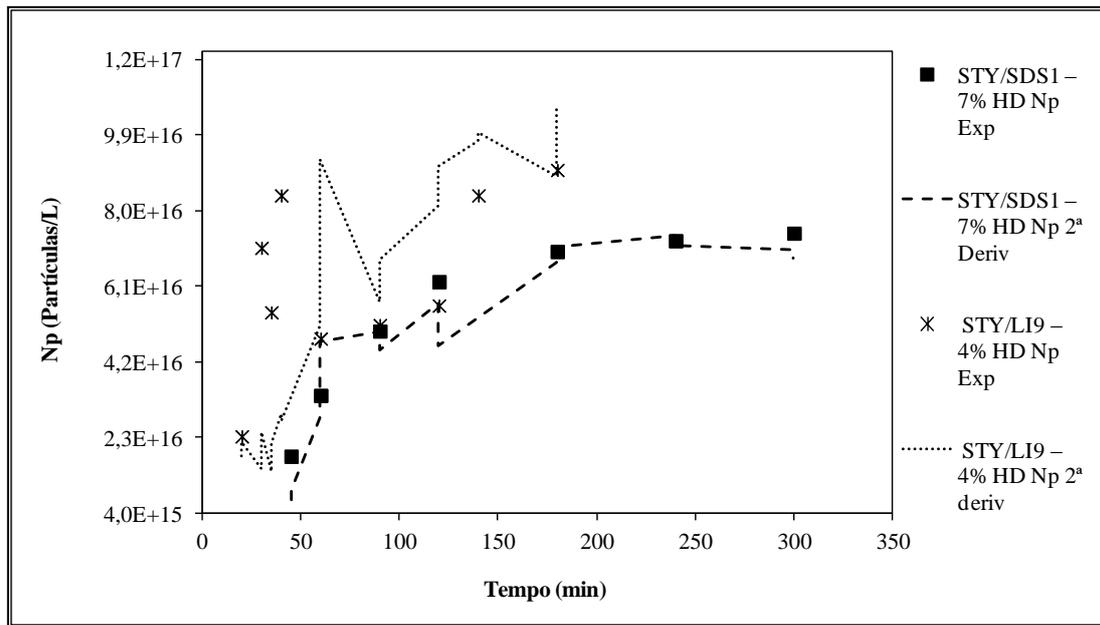
(A)



(B)



(C)



(D)

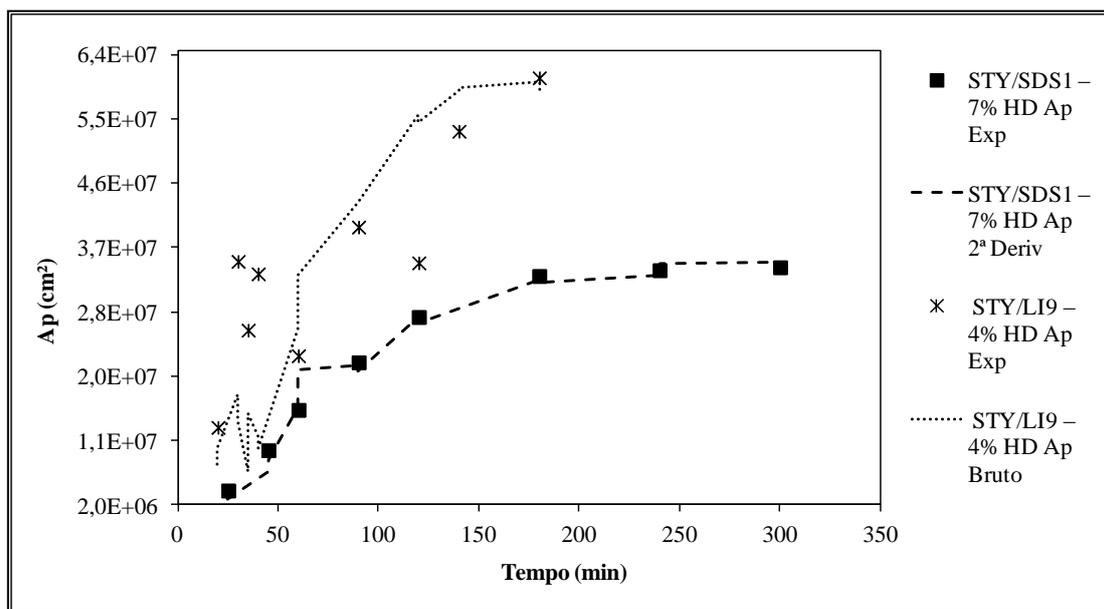


Figura 3.10: Monitoramento de propriedades do látex via modelos de calibração para os experimentos STY/SDS1 - 7% HD e STY/LI9 - 4% HD: (A) D_p versus Tempo, (B) Conversão versus Tempo, (C) N_p versus Tempo e (D) A_p versus Tempo.

Observa-se que o modelo de calibração e o tipo de tratamento espectral pouco influenciam no desempenho dos modelos de validação. Verifica-se que os modelos são capazes de acompanhar de forma eficaz os dados experimentais, o que gera validações

adequadas para todas as propriedades estudadas. As oscilações observadas nas predições do D_p e N_p podem estar relacionadas aos efeitos de espalhamento de luz específicos desta reação e instabilidades reacionais em momentos específicos.

Com base nos perfis experimentais analisados, é possível afirmar que em alguns testes mecanismo de nucleação em gotas de monômero foi predominante e em outros ocorreram nucleações secundárias. O espectrofotômetro NIR foi capaz de detectar estas instabilidades. Entretanto os resultados indicam que a interação do monômero hidrofóbico, como o estireno, com o meio aquoso requer mais atenção no momento de geração e estabilização das partículas, o que difere do comportamento de testes realizados com um monômero hidrofílico como o metacrilato de metila que será apresentado a seguir.

3.4. Monitoramento via espectrofotometria NIR da polimerização do Metacrilato de Metila em sistemas convencionais e em presença de LI

As reações de polimerização em miniemulsão com o metacrilato de metila (MMA) foram realizadas com o emulsificante SDS e em seguida com o líquido iônico $[C_{12}mim]Cl$, sendo monitorada pelo espectrofotômetro NIR. A elaboração de modelos de calibração e o esquema de validação foram desenvolvidos através da estratégia semelhante à realizada com STY. Para garantir a preservação da identidade das nanogotas, foram aplicados co-estabilizantes e emulsificantes em concentrações específicas com o objetivo de minimizar ou retardar a degradação difusional e a coalescência. Com isso, as condições experimentais das corridas de polimerização são descritas na Tabela 3.7.

Tabela 3.7: Condição experimental das corridas com metacrilato de metila em miniemulsão.

| Reações | Hexadecano (% wt/MMA) |
|------------------|----------------------------------|
| MMA/SDS1 – 7% HD | 7 |
| MMA/SDS2 – 7% HD | 7 |
| MMA/SDS3 – 4% HD | 4 |
| MMA/SDS4 – 4% HD | 4 |
| MMA/SDS5 – 1% HD | 1 |
| MMA/SDS6 – 1% HD | 1 |
| MMA/LI7 – 7% HD | 7 |
| MMA/LI8 – 7% HD | 7 |
| MMA/LI9 – 4% HD | 4 |
| MMA/LI10 – 4% HD | 4 |
| MMA/LI11 – 1% HD | 1 |

STY – 20 (% wt/total); KPS - 0,01 (% wt/total); SDS/LI - 0,5 (x CMC); Triton – 1 (x CMC)

Similar ao estudo com estireno, a evolução do diâmetro das partículas, as medidas de N_g e N_p para formulações com diferentes teores de hexadecano. A conversão (X) final e as razões D_g/D_p e N_g/N_p para os experimentos MMA/SDS são apresentadas na Tabela 3.8, e podemos apreciar essas variáveis para os testes com MMA/LI na Tabela 3.9.

Tabela 3.8: Evolução da conversão e do tamanho de partículas em relação ao tempo para diferentes concentrações de hexadecano nas corridas de MMA/SDS.

| Reações | MMA/ SDS1 | | MMA/ SDS2 | | MMA/ SDS3 | | MMA/ SDS4 | | MMA/ SDS5 | | MMA/ SDS6 | |
|----------------------|-----------------------|---------|--------------|---------|--------------|---------|--------------|------|--------------|------|--------------|------|
| | Hexadecano (%) | 7 | 7 | 4 | 4 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Conversão (%) | 100 | 89 | 90 | 92 | 71 | 95 | | | | | | |
| Dg/Dp | 0,8 | 1 | 1,1 | 1 | 0,7 | 0,9 | | | | | | |
| Ng | 1,1E+17 | 1,6E+17 | 1,7E+17 | 1,7E+17 | 2,1E+17 | 1,2E+17 | | | | | | |
| Np | 1,9E+17 | 1,4E+17 | 1,9E+17 | 1,6E+17 | 0,9E+17 | 0,8E+17 | | | | | | |
| Ng/Np | 1,7 | 1,1 | 1,1 | 0,9 | 0,4 | 0,7 | | | | | | |
| <i>Tempo (min)</i> | Dp PDI | | Dp PDI | | Dp PDI | | Dp PDI | | Dp PDI | | Dp PDI | |
| | (nm) | | (nm) | | (nm) | | (nm) | | (nm) | | (nm) | |
| 0 | 126 | 0,14 | 113 | 0,01 | 111 | 0,19 | 109 | 0,15 | 103 | 0,23 | 124 | 0,15 |
| 3 | 100 | 0,14 | 137 | 0,08 | 104 | 0,12 | 103 | 0,09 | 111 | 0,20 | | |
| 6 | 94 | 0,09 | 119 | 0,12 | 98 | 0,10 | 107 | 0,08 | 110 | 0,17 | | |
| 10 | 96 | 0,09 | 106 | 0,13 | 100 | 0,06 | 113 | 0,12 | 109 | 0,03 | 110 | 0,07 |
| 15 | 103 | 0,09 | 106 | 0,09 | 103 | 0,06 | 103 | 0,18 | 124 | 0,05 | 107 | 0,01 |
| 20 | 107 | 0,11 | 110 | 0,07 | 110 | 0,07 | 107 | 0,15 | 125 | 0,00 | 122 | 0,03 |
| 30 | 108 | 0,12 | 115 | 0,11 | 115 | 0,13 | 102 | 0,18 | 142 | 0,04 | 138 | 0,00 |
| 45 | 107 | 0,14 | 111 | 0,15 | 107 | 0,18 | 102 | 0,15 | 121 | 0,16 | 134 | 0,15 |
| 60 | 105 | 0,15 | 113 | 0,10 | 102 | 0,19 | 109 | 0,13 | 120 | 0,21 | 137 | 0,27 |
| 75 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 139 | |
| 90 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 143 | |

Tabela 3.9: Evolução da conversão e do tamanho de partículas em relação ao tempo para diferentes concentrações de hexadecano nas corridas de MMA/LI.

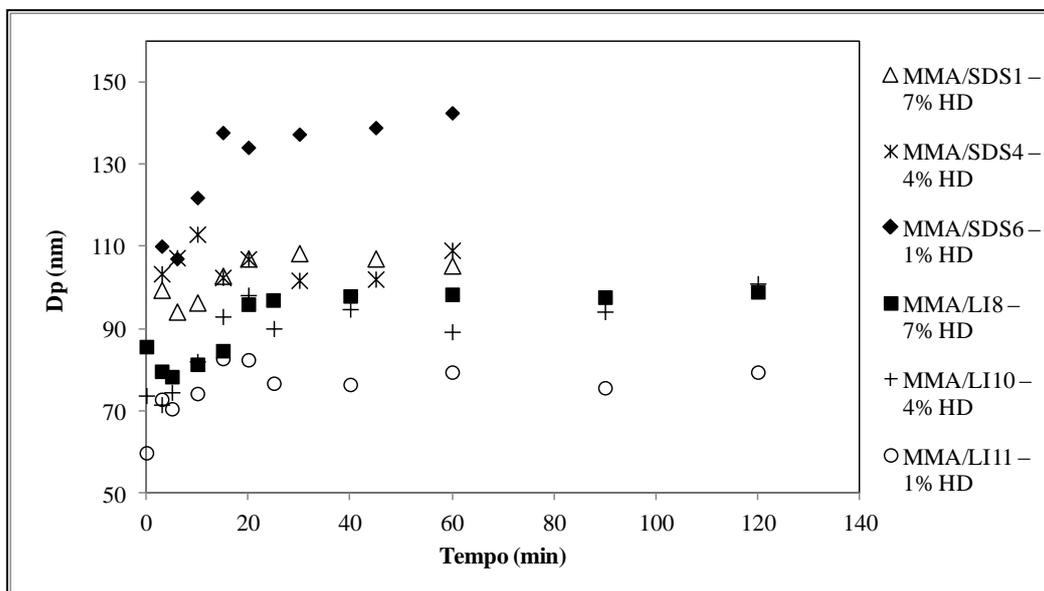
| Reações | MMA/LI7 | MMA/LI8 | MMA/LI9 | MMA/LI10 | MMA/LI11 | | | | | |
|-----------------------|---------|---------|---------|----------|----------|------|------|------|------|------|
| Hexadecano (%) | 7 | 7 | 4 | 4 | 1 | | | | | |
| Conversão (%) | 100 | 99 | 64 | 100 | 98 | | | | | |
| Dg/Dp | 0,9 | 0,9 | 0,8 | 0,7 | 0,7 | | | | | |
| Ng | 2,7E+17 | 3,6E+17 | 5,6E+17 | 5,6E+17 | 10E17 | | | | | |
| Np | 2,4E+17 | 2,3E+17 | 2,0E+17 | 3,1E+17 | 5,1E+17 | | | | | |
| Ng/Np | 0,8 | 1,6 | 2,8 | 1,8 | 1,9 | | | | | |
| Tempo (min) | Dp | PDI | Dp | PDI | Dp | PDI | Dp | PDI | Dp | PDI |
| | (nm) | | (nm) | | (nm) | | (nm) | | (nm) | |
| 0 | 94 | 0,18 | 86 | 0,2 | 74 | 0,22 | 74 | 0,22 | 60 | 0,24 |
| 3 | 92 | 0,13 | 80 | 0,11 | 72 | 0,10 | 72 | 0,11 | 73 | 0,14 |
| 5 | 86 | 0,11 | 78 | 0,08 | 73 | 0,06 | 75 | 0,07 | 71 | 0,12 |
| 10 | 86 | 0,07 | 81 | 0,08 | 82 | 0,05 | 82 | 0,04 | 74 | 0,04 |
| 15 | 93 | 0,04 | 85 | 0,07 | 88 | 0,03 | 93 | 0,06 | 83 | 0,05 |
| 20 | 102 | 0,05 | 96 | 0,05 | 89 | 0,04 | 98 | 0,03 | 83 | 0,03 |
| 25 | 103 | 0,05 | 97 | 0,05 | 89 | 0,07 | 90 | 0,08 | 77 | 0,15 |
| 40 | 105 | 0,02 | 98 | 0,05 | 90 | 0,05 | 95 | 0,08 | 77 | 0,16 |
| 60 | 107 | 0,06 | 98 | 0,06 | 90 | 0,07 | 89 | 0,12 | 80 | 0,14 |
| 90 | 105 | 0,06 | 98 | 0,04 | 87 | 0,05 | 94 | 0,03 | 76 | 0,07 |
| 120 | 102 | 0,05 | 99 | 0,05 | 89 | 0,04 | 101 | 0,03 | 80 | 0,15 |

Nos estudos com MMA/LI observa-se que o diâmetro de partícula se apresenta estável para todas as concentrações de hexadecano. Ademais, os diâmetros observados neste sistema são ligeiramente inferiores aos ensaios correspondentes conduzidos com o sistema MMA/SDS. Para este sistema, o uso de baixos teores de Hexadecano resultou em parcial degradação difusional das partículas, com conseqüente aumento de diâmetro. Além disso, estes ensaios não sofreram influência do iniciador KPS. Em ambos os casos, a razão Dg/Dp e Ng/Np se apresentaram próximo de 1,0, o que indica a

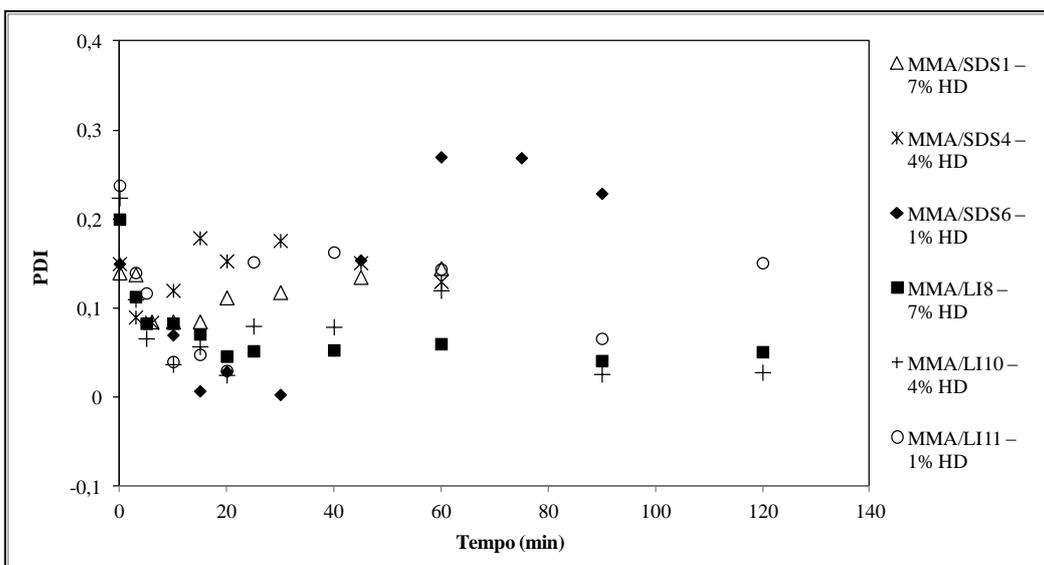
predominância da nucleação em gotas de monômero. Com exceção do experimento MMA/LI9 que teve um alto valor de N_g/N_p por influência da baixa conversão, devido à formação de sobrenadante ou gotas não nucleadas de monômero na superfície da reação. Nota-se que os valores do diâmetro de partícula permaneceram constantes ao longo deste experimento.

Neste contexto, os resultados para o diâmetro da partícula, PDI e conversão nas melhores condições experimentais dos experimentos MMA/SDS e MMA/LI podem ser visualizadas na Figura 3.11 (A), (B) e (C) respectivamente.

(A)



(B)



(C)

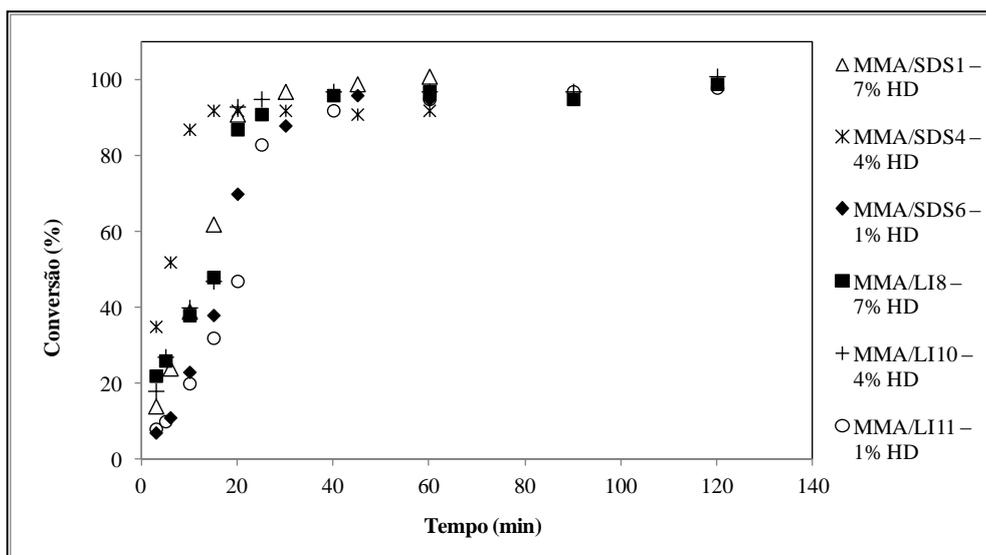


Figura 3.11: (A) Diâmetro da partícula *versus* tempo, (B) PDI *versus* tempo e (C) Conversão *versus* tempo para reações de polimerização em miniemulsão do MMA/SDS e do MMA/LI.

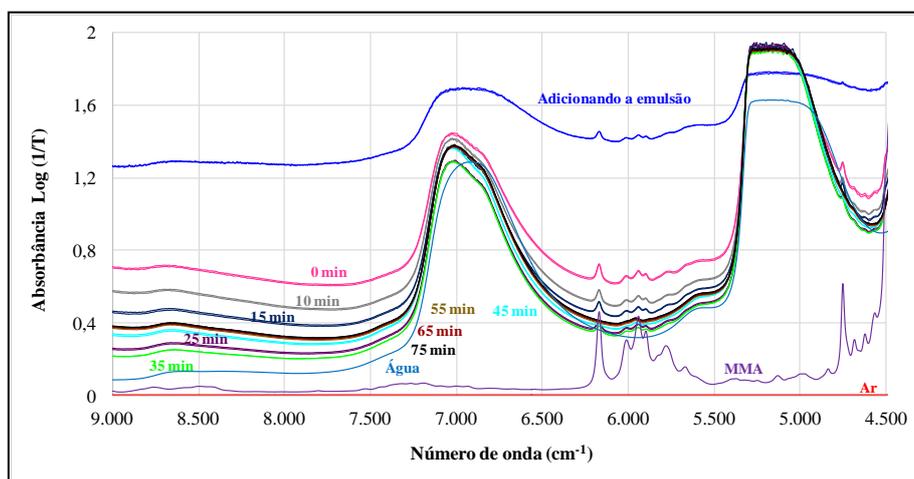
A afinidade do monômero com o meio, por ser hidrofílico, proporcionou grande estabilidade no sistema, mas requer o uso de concentrações maiores de hexadecano para estabilizar as nanopartículas. Esta conclusão foi possível devido à análise do experimento MMA/SDS com 1% de HD em que ocorreu um aumento no D_p e no PDI final da reação, indicando o início da degradação difusional no meio, diferente do sistema com MMA/LI na mesma condição experimental que permaneceu estável, apresentando resultados mais significativos em comparação ao emulsificante convencional.

Além disso, o tempo reacional para garantir a conversão máxima das reações com MMA/LI foram maiores que 120 minutos, pois o tempo de 60 minutos usado nos experimentos com MMA/SDS em alguns casos foi eficaz e em outros não, com isso foi realizado o ajuste no tempo reacional com a obtenção da conversão máxima para todos os experimentos com exceção do MMA/LI9. Provavelmente a presença de uma pequena quantidade de oxigênio pode ter inibido a reação de polimerização dificultando a conversão completa. Outra informação interessante, segundo COSTA (2013), é que para todos os monômeros a velocidade das reações aumenta conforme a diminuição do diâmetro das partículas. Neste trabalho o D_p obtido nos ensaios com MMA foram

menores em comparação aos experimentos com STY devido aos diferentes coeficientes cinéticos de propagação, e com isso o tempo reacional se tornou bem menor.

Os espectros coletados ao longo da reação encontram-se na Figura 3.12 (A) MMA/SDS e (B) MMA/LI, como nos experimentos com STY, os valores da absorvância no início da reação são elevados e diminuem ao longo do tempo, em função da nucleação direta das gotas de monômero que são transformadas em partículas de látex imediatamente após a reação de propagação dos radicais com o monômero. Segundo STUART (2004) esse aumento na faixa espectral ocorre por causa das interações químicas entre os componentes da mistura e se torna um indicativo de miscibilidade.

(A)



(B)

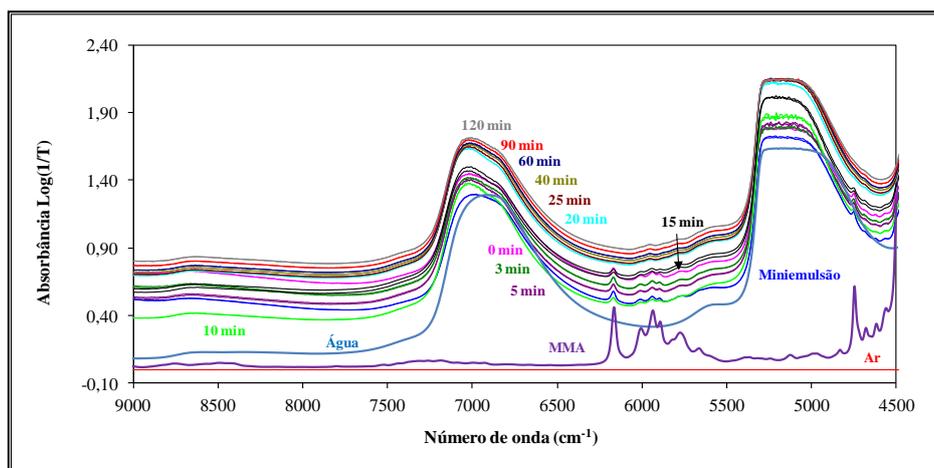


Figura 3.12: (A) Espectros NIR coletados ao longo da polimerização do MMA/SDS6 – 1% HD, (B) coletados na polimerização do MMA/LI7 – 7% HD.

De acordo com a literatura, ocorre o gradativo aumento da conversão com a sobreposição espectral no término da reação. Pode-se observar o desaparecimento das bandas de absorvância na região de 5813 a 6200 cm^{-1} , mesma região descrita por CHICOMA *et al.* (2011) e que foram identificadas nos experimentos com STY (CHERN e CHANG, 2003; CÓLMAN *et al.*, 2014). Os estudos de CHEMTOB *et al.* (2010) para a fotopolimerização em miniemulsão também relatam que a absorvância do grupo acrilato ocorre na região de 6.140 cm^{-1} .

Além disso, VIEIRA *et al.* (2001) identificaram nas reações de polimerização em emulsão do MMA que as mudanças espectrais do látex são essencialmente ocasionadas pela formação de gotículas do monômero no meio reacional. Estima-se que os picos observados nos espectros da segunda derivada das amostras do látex correspondam às mudanças nessa morfologia e que o espalhamento de luz provocado pelas gotas fazem do espectrofotômetro NIR uma boa ferramenta de detecção direta da presença de gotas monoméricas e de partículas do látex no sistema. Com isso, atesta-se a eficiência da técnica para o monitoramento do consumo do monômero em sistemas mais complexos como a polimerização em miniemulsão envolvendo líquidos iônicos.

3.5. Estudo dos espectros e modelos de calibração do espectrofotômetro NIR na polimerização do Metacrilato de Metila

Dando continuidade a análise dos dados, foram construídos os modelos de calibração com os experimentos MMA/SDS1 – 7% HD, MMA/SDS4 – 4% HD, MMA/SDS5 – 1% HD e MMA/SDS6 – 1% HD para a futura predição dos experimentos MMA/SDS2 – 7% HD e MMA/SDS3 – 4% HD. A faixa espectral selecionada foi de 4500 a 9500 cm^{-1} a mesma utilizada nos testes com STY. A Tabela 3.10 apresenta os resultados da calibração NIR em relação às propriedades do látex. As Figuras com o coeficiente de correlação e o SECV referente a esta calibração se encontram no Apêndice 6.2.1.

Tabela 3.10: Resultados de calibração NIR *versus* propriedades das amostras de látex: Série MMA/SDS1 – 7% HD, MMA/SDS4 – 4% HD, MMA/SDS5 – 1% HD e MMA/SDS6 – 1% HD.

| Propriedade | Correlação (R ²) | Fatores | MT Calibração |
|-----------------------|------------------------------|---------|-------------------------|
| Dp (nm) | 0,71 | 7 | 2 ^a Derivada |
| Conversão (%) | 0,99 | 7 | Bruto |
| Np (Partículas/L) | 0,93 | 6 | Bruto |
| Ap (cm ²) | 0,97 | 6 | 1 ^a Derivada |

MT – Tratamento Matemático

Os modelos matemáticos consideram os espectros brutos (dados sem tratamento), 1^a derivada espectral que consiste na medida da inclinação da curva espectral em cada ponto e a 2^a derivada que é eficaz na remoção do deslocamento da linha de base e da inclinação espectral. O método de Savitzky-Golay (SG) foi utilizado com 23 pontos para o cálculo das derivadas (PLSplus IQ, 2004). Este valor diferente do utilizado pelo grupo de CHICOMA *et al.*, 2011 que utilizaram 17 pontos de suavização e COLMÁN *et al.*, 2014 que utilizaram 25 pontos. Este ajuste é variável e tem por objetivo gerar um modelo de calibração com alto poder de determinação.

O modelo de calibração para o diâmetro de partícula apresentou dificuldades em correlacionar os dados experimentais com o espectrofotômetro NIR, mesmo utilizando a 2^a derivada espectral para a correção da linha de base. Nas outras propriedades do látex o modelo matemático foi representativo, sobretudo para conversão e área superficial da partícula. Os resultados da validação espectral para os experimentos MMA/SDS2 – 7% HD e MMA/SDS3 – 4% HD, podem ser visualizados na Tabela 3.11.

Tabela 3.11: Resultados do erro padrão de predição (SEP) dos valores experimentais para os experimentos MMA/SDS2 – 7% HD e MMA/SDS3 – 4% HD.

| Propriedade | MT - MMA/SDS2 | SEP - MMA/SDS2 | MT - MMA/SDS3 | SEP - MMA/SDS3 |
|-------------------|------------------|-------------------|------------------|-------------------|
| Dp (nm) | 2ª derivada | 12,26 | Bruto | 13,51 |
| Conversão (%) | 1ª derivada | 3,34 | 1ª Derivada | 2,59 |
| Np (Partículas/L) | 2ª derivada | 1,28E+16 | Bruto | 2,48E+16 |
| Ap (cm²) | 2ª derivada | 1,50E+06 | Bruto | 2,64E+06 |

Com isso, foi estruturado outro modelo de calibração para os experimentos com o $[C_{12}mim]Cl$, com base nos testes MMA/LI7 – 7% HD, MMA/LI8 – 7% HD, MMA/LI9 – 4% HD e MMA/LI11 – 1% HD. Para a validação foi selecionado o experimento MMA/LI10 – 4% HD. A Tabela 3.12 apresenta os resultados de calibração e validação experimental para o experimento MMA/LI10 – 4% HD em relação às propriedades do látex. Como no caso anterior as figuras do coeficiente de correlação e do SECV referente a esta calibração podem ser analisadas no Apêndice 6.2.2.

Tabela 3.12: Resultados de calibração NIR *versus* propriedades das amostras de látex: Série MMA/LI7 – 7% HD, MMA/LI8 – 7% HD, MMA/LI9 – 4% HD e MMA/LI11 – 1% HD, e erro padrão de predição (SEP) dos valores experimentais para o experimento MMA/LI10 – 4% HD.

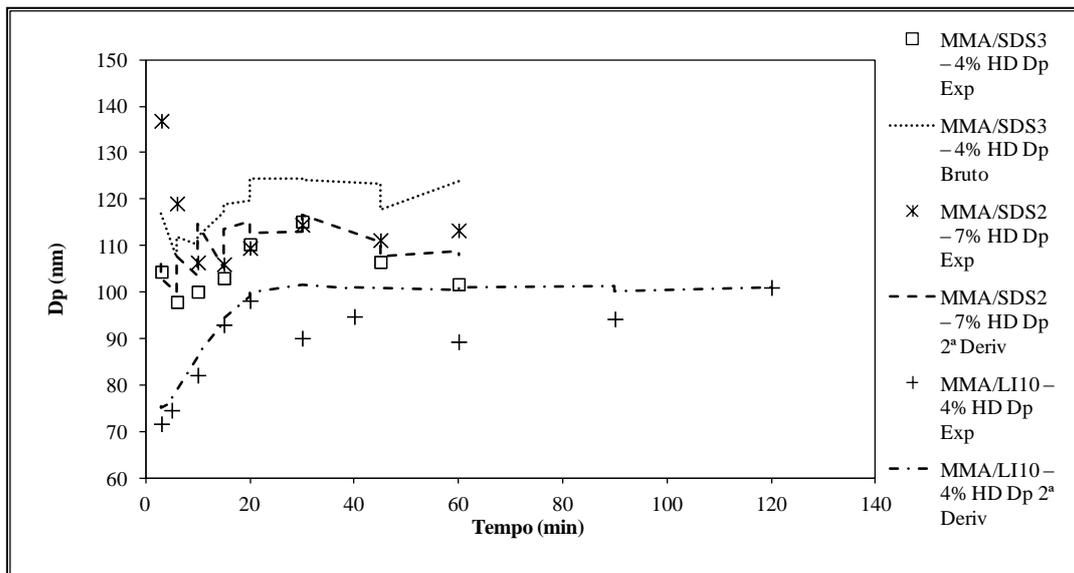
| Propriedade | Correlação (R²) | Fatores | MT Calibração | SEP Validação | MT Validação |
|-------------------|--------------------|---------|------------------|------------------|-----------------|
| Dp (nm) | 0,75 | 10 | Bruto | 6,54 | 2ª derivada |
| Conversão (%) | 0,96 | 5 | 2ª Derivada | 12,74 | 2ª derivada |
| Np (Partículas/L) | 0,76 | 8 | Bruto | 5,56E+16 | 2ª derivada |
| Ap (cm²) | 0,93 | 5 | 1ª Derivada | 1,02E+07 | 2ª derivada |

MT – Tratamento Matemático

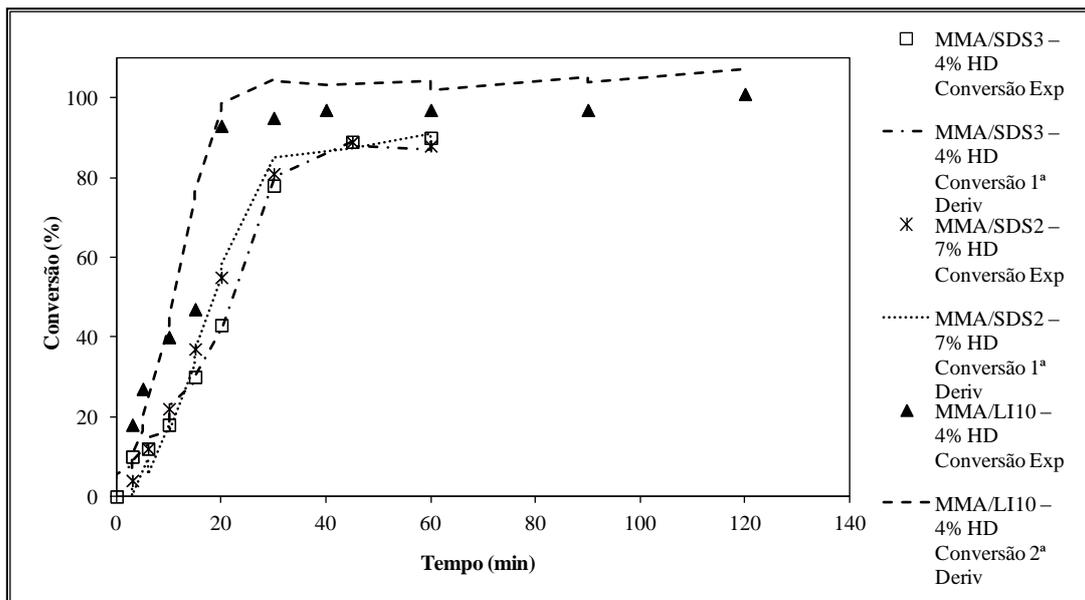
Observa-se que as demais propriedades são bem ajustadas pelo espectrofotômetro, com exceção do Dp e Np, que refletem diretamente o diâmetro de partícula, em relação a Ap que sofre maior influência dos valores da conversão, gerando

melhores resultados. Como os valores do Dp são constantes e muito pequenos o modelo apresenta dificuldades em processar os dados. Com os modelos de calibração estruturados, os valores preditos pelo NIR foram correlacionados com os experimentais que não fazem parte do banco de dados da calibração, para determinar o grau de confiabilidade da técnica. A Figura 3.13 exibe os testes de validação dos experimentos MMA/SDS2 – 7% HD, MMA/SDS3 – 4% HD e MMA/LI10 – 4% HD.

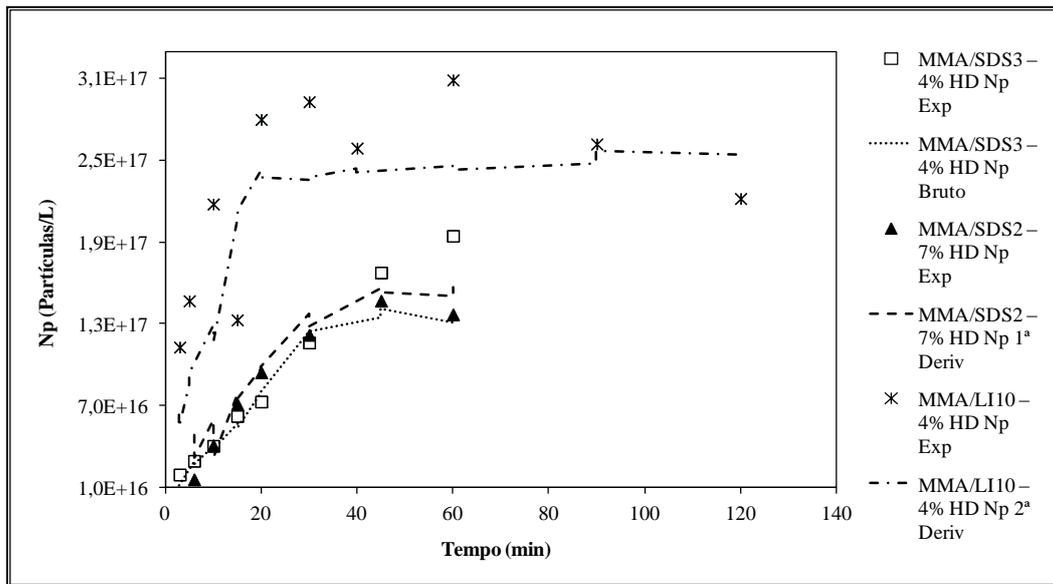
(A)



(B)



(C)



(D)

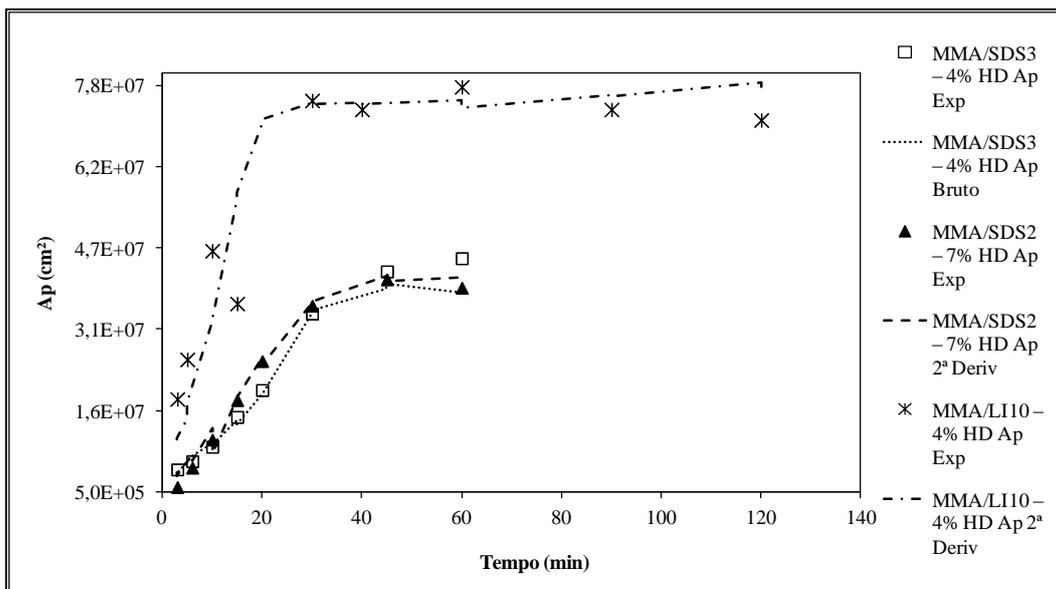


Figura 3.13: Monitoramento de propriedades do látex via modelos de calibração para os experimentos MMA/SDS2 – 7% HD, MMA/SDS3 – 4% HD e MMA/LI10 – 4% HD: (A) D_p versus Tempo, (B) Conversão versus Tempo, (C) N_p versus Tempo e (D) A_p versus Tempo.

Nota-se que os modelos são capazes de acompanhar satisfatoriamente os dados experimentais, mostrando previsões adequadas para todas as propriedades estudadas. Além disso, os resultados cinéticos mostram que o látex é fortemente influenciado pela variação do co-estabilizante em presença do emulsificante SDS, mas efeitos contrários

ocorrem com os experimentos com $[C_{12}mim]Cl$, que independente do percentual de co-estabilizante usado permaneceu com os diâmetros de partícula estáveis.

Neste contexto, a polimerização em miniemulsão se apresentou insensível a mudança de caráter iônico do emulsificante, ou seja, independente do monômero utilizado, os resultados demonstram que o líquido iônico $[C_{12}mim]Cl$ (catiônico) consegue estabilizar as reações de polimerização em miniemulsão e obter 100% de conversão de modo similar ao SDS que tem caráter aniônico, o que permite concluir que este LI tem um comportamento eficaz quando comparado ao emulsificante convencional no meio reacional.

Segundo GUERRERO-SANCHEZ *et al.* (2007) e LI *et al.* (2009) os LIs podem ser utilizados de forma equivalente aos agentes de estabilização comuns, influenciando no tamanho e na área superficial das partículas de polímero. Ou seja, os LIs podem induzir cargas eletrostáticas nas superfícies das partículas do monômero-polímero para impedir a coalescência o que é de extrema importância nas reações de polimerização em miniemulsão.

O espectrofotômetro NIR também foi capaz de estimar o consumo de monômero remanescente do STY e do MMA na faixa espectral de 5800 a 6500 cm^{-1} e os resultados correspondem com o mencionado nos trabalhos de OTHMAN-SHEIBAT *et al.* (2008); CHICOMA *et al.* (2010) e CHICOMA *et al.* (2011). Segundo COLMAN *et al.* (2011) esta mesma região apresentou decréscimo na absorvância durante a polimerização da acrilamida em miniemulsão inversa devido ao consumo das duplas ligações vinílicas (C=C). Esta região também abrange os sobretons dos grupos C=O, C-H e O-H, uma vez que, todos os monômeros e agentes tensoativos possuem uma ou mais combinações destes grupos, portanto, o estudo desta faixa espectral se torna de suma importância para a determinação do consumo de monômero remanescente e conseqüente conversão do meio reacional. Na Figura 3.14 pode-se visualizar a faixa de identificação espectral do consumo de monômero durante a polimerização em miniemulsão do metacrilato de metila.

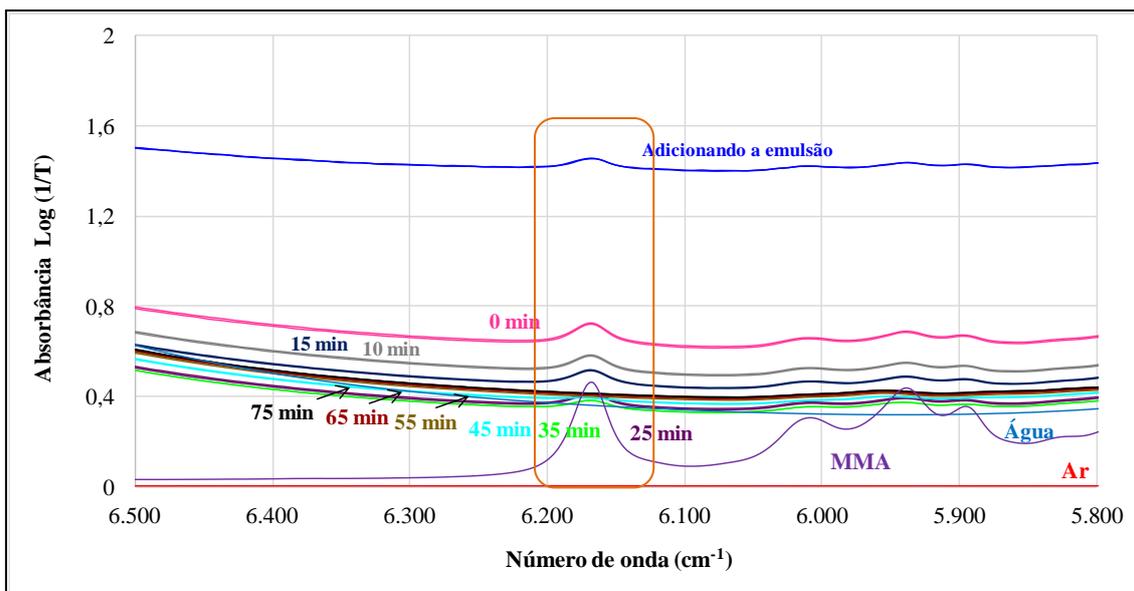
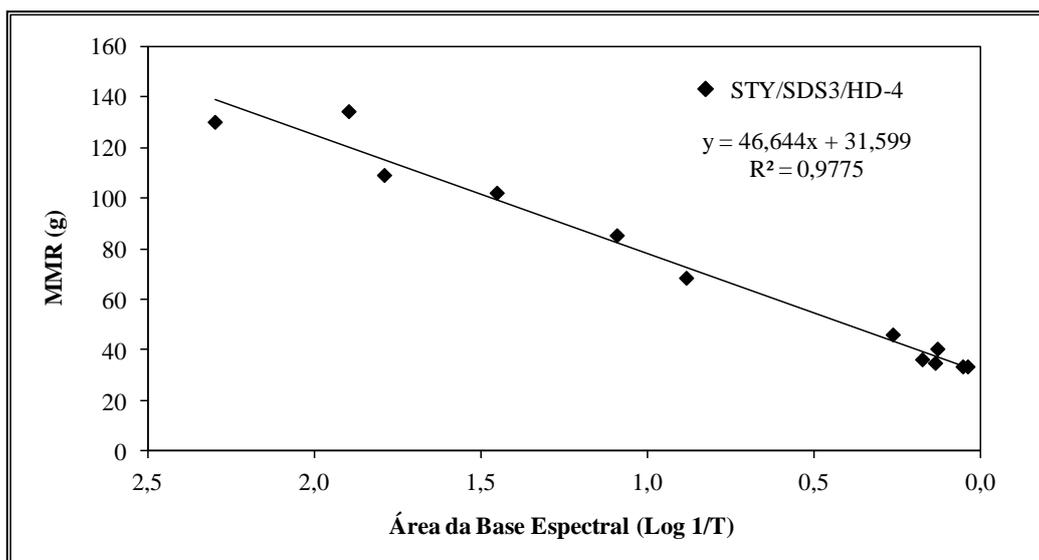


Figura 3.14: Espectros NIR coletados ao longo da polimerização do MMA/SDS6 com 1% de hexadecano, na faixa espectral de 5800 a 6500 cm^{-1} .

A região selecionada para o cálculo da área da base espectral foi de 6100 a 6200 cm^{-1} , que corresponde à banda espectral com maiores informações sobre o consumo de monômero remanescente. A intensidade da banda pode ser calculada através do único comprimento de onda selecionado, normalmente o pico máximo, pela integral da área. Com a escolha da região analisada o equipamento gera o valor da área e da altura correspondente ao determinado pico espectral, com isso, obtém-se a concentração do constituinte da miniemulsão (PLSplus IQ, 2004). Primeiramente, foi calculada a área da base para o experimento STY/SDS3 com 4% de hexadecano, na Figura 3.15 (A) pode-se notar o consumo da massa de monômero remanescente (MMR) em relação a evolução da área da base espectral (ABE) e na Figura 3.15 (B) encontra-se a conversão em relação à evolução da ABE da polimerização em miniemulsão.

(A)



(B)

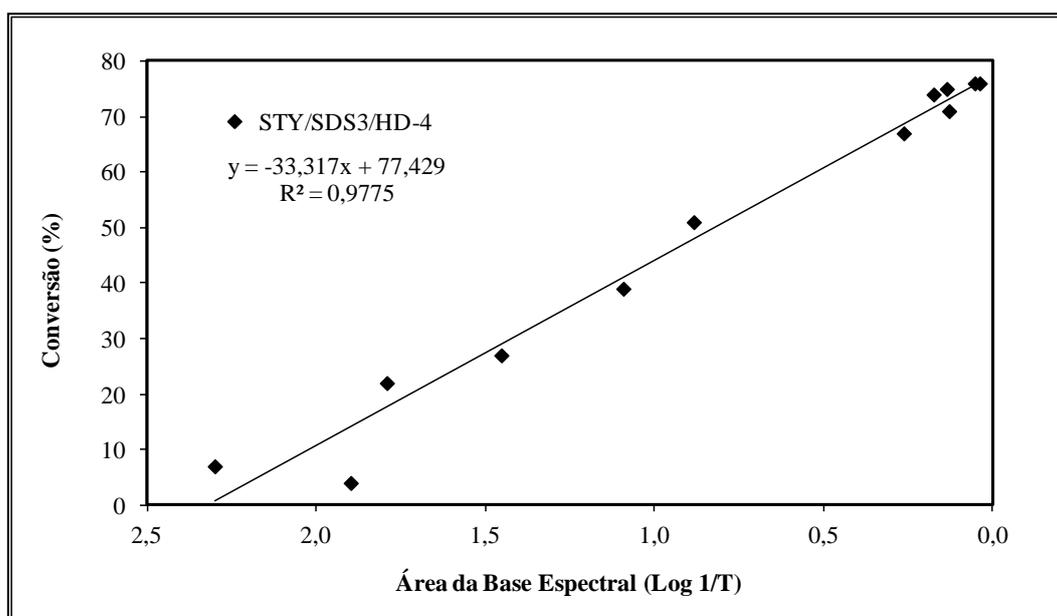
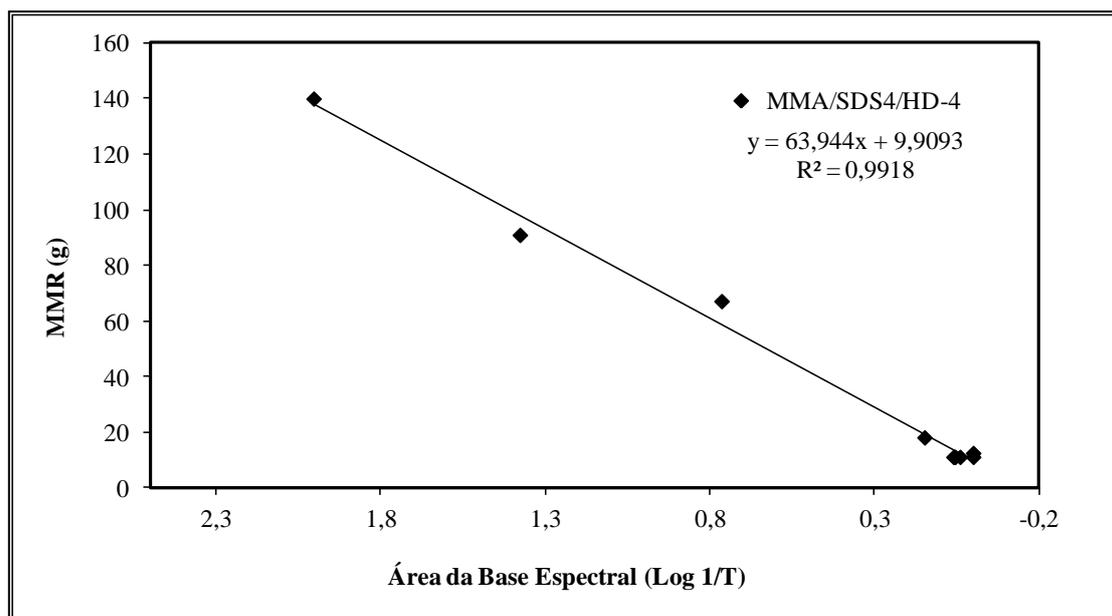


Figura 3.15: (A) Massa de monômero remanescente *versus* evolução da área da base espectral e (B) Conversão *versus* evolução da ABE para o experimento STY/SDS3.

Em seguida, foi realizado o estudo para o ensaio MMA/SDS4 também com 4% de hexadecano. Na Figura 3.16 (A) observa-se o consumo de monômero *versus* a evolução da ABE e na Figura 3.16 (B) a conversão em relação à evolução da ABE do sistema.

(A)



(B)

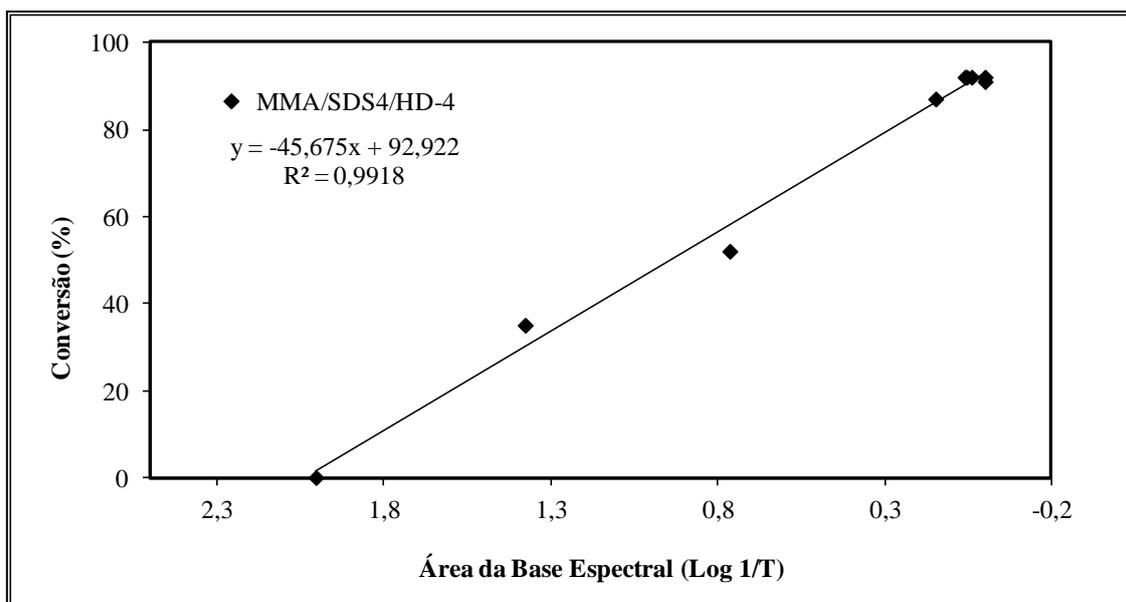


Figura 3.16: (A) Massa de monômero remanescente *versus* evolução da área da base espectral e (B) Conversão *versus* evolução da ABE para o experimento MMA/SDS4.

As correlações feitas para os testes STY/LI9 e MMA/LI10 encontram-se no Apêndice 3, estes resultados também demonstram o decréscimo da absorvância devido o consumo do monômero, mas os coeficientes de correlação não foram significativos, provavelmente pela maior complexidade da cinética envolvida e por pequenos ruídos espectrais nesta região.

Com isso, a medida que o monômero remanescente é consumido através da nucleação direta de gotas de monômero, que são o *locus* primário da polimerização, proporciona uma redução no valor da área da base espectral até o momento que essa banda desaparece por completo, indicando o consumo total do monômero. Os resultados demonstram que existe uma correlação linear entre o consumo de monômero, conversão e a área da base espectral. O tipo de monômero não influenciou este comportamento que foi o mesmo para os diferentes sistemas. Entretanto, observa-se que quanto mais estável for a miniemulsão a visualização deste consumo e a determinação do término da reação podem ser facilmente monitorados.

3.6. Considerações parciais

No estudo referente à geração e estabilização das reações de polimerização em miniemulsão com STY/SDS, STY/LI, MMA/SDS e MMA/LI o percentual de co-estabilizante usado desempenhou um papel importante na estabilização das nanopartículas, com a concentração ideal de 4% de hexadecano (HD) para todos os sistemas. Nos ensaios com 7% de HD (STY/SDS) os valores iniciais do diâmetro de partícula foram maiores, indicando a presença de outros tipos de nucleação (micelar ou homogênea) no sistema devido a problemas na síntese da miniemulsão.

Nos demais experimentos com 1% de HD, as nanopartículas permaneceram estáveis, entretanto a conversão máxima atingida foi de 80% tanto para STY/SDS, STY/LI e MMA/SDS devido à formação de gotas de monômero sobrenadante, resultados que diferem dos estudos com 4% de HD onde foi possível atingir 100% de conversão. As reações com MMA demonstram diâmetros de partícula mais estáveis em concentrações de 7% e 4% de HD, porém no ensaio MMA/SDS com 1% de HD ocorreu um aumento no diâmetro de partícula final indicando a degradação difusional, diferente do sistema com MMA/LI que na mesma condição permaneceu estável.

Outro aspecto interessante consistiu na sutil redução no valor do diâmetro de partícula no início da reação e depois seu retorno aos valores iniciais, permitindo concluir que este comportamento ocorre pela influência do KPS no meio, devido à estabilização dos radicais livres que precipitam na fase aquosa pela ação superficial dos radicais terminados, levando a nucleação homogênea das partículas. Este comportamento foi identificado nos dois monômeros estudados e é comumente citado na literatura.

As propriedades poliméricas (conversão, Dp, Np e Ap) foram correlacionadas com as absorvâncias na região NIR, incluindo as bandas referentes ao estireno e ao metacrilato de metila na região de 5813 a 6200 cm^{-1} . Segundo CHICOMA *et al.* (2011) esta região contém informações valiosas sobre as bandas espectrais dos monômeros. Além disso, a faixa espectral que apresentou melhor correlação para a calibração foi de 4500 a 9500 cm^{-1} . O desempenho do modelo de calibração para o STY/SDS teve boa correlação para a conversão, mas apresentou dificuldades em correlacionar os valores experimentais do Dp, Np e Ap, devido a maior complexidade do meio heterogêneo para este sistema em particular.

Neste contexto, o modelo de calibração gerado para o líquido iônico $[C_{12}mim]Cl$, também apresentou valores de correlação abaixo do esperado. Mas ao fazermos a validação das variáveis independentes, constatou-se que o modelo de calibração e o tipo de tratamento espectral pouco influenciaram no desempenho dos modelos de validação.

Os modelos de calibração para os experimentos com MMA apresentaram correlações representativas devido a maior estabilidade nas miniemulsões. Para os ensaios com MMA/SDS e MMA/LI, o espectrofotômetro NIR apresentou certas dificuldades em correlacionar os dados do diâmetro de partícula. Uma justificativa seria o ajuste do caminho ótico da sonda de transflectância, uma vez que utilizou-se um caminho estreito que se adequa bem em sistemas escuros como petróleo. O aumento deste caminho ótico poderia acentuar a correlação destes dados.

Assim, observa-se que o modelo de validação foi capaz de acompanhar os dados experimentais de forma satisfatória para todas as propriedades estudadas, mesmo com algumas dificuldades na geração do modelo de calibração. Estes resultados mostram que a variação da concentração do co-estabilizante em presença do emulsificante SDS influenciou fortemente a cinética do látex, diferente dos experimentos com o líquido iônico $[C_{12}mim]Cl$, que conseguiu estabilizar as reações de miniemulsão e obter a conversão máxima em menos tempo comparado ao SDS. O que permite concluir que este LI tem um comportamento eficaz se comparado ao emulsificante convencional. Além disso, o espectrofotômetro NIR também foi capaz de estimar a variação no diâmetro de partícula, o consumo de monômero remanescente e a conversão através da correlação com a área da base espectral na mesma faixa utilizada na literatura para diferentes monômeros de modo linear, tornando a técnica interessante tanto para o meio acadêmico como industrial.

Capítulo IV

4. Geração, estabilização e monitoramento da homo e copolimerização do Estireno e Acrilato de Butila via espectrofotometria NIR

Os procedimentos experimentais desenvolvidos neste capítulo foram realizados no Département de Catalyse, Chimie, Polymères et Procédés – C2P2 da Université Claude Bernard Lyon-1 (UCB/Lyon/França), sob orientação do Prof. Timothy F. L. McKenna. Nessa seção, serão descritos os materiais e métodos utilizados no desenvolvimento da pesquisa de geração e estabilização de sistemas poliméricos com diferentes monômeros, além da estruturação de modelos de calibração capazes de prever as variáveis de interesse.

4.1. Procedimento experimental

Os monômeros estudados neste Capítulo foram o estireno (STY) e o acrilato de butila (BA), com grau de pureza superior a 99+%. Os emulsificantes foram o dodecilsulfato de sódio (SDS/aniônico) e o Triton X-405 (não iônico), todos da Acros Organics. O persulfato de potássio (KPS) foi utilizado como iniciador aniônico e o co-estabilizante polimerizável testado foi o metacrilato estearílico (SMA) ambos da Sigma – Aldrich.

A água deionizada atuou como meio contínuo da reação sob a concentração de 60% e 70% (wt/total) em grupos experimentais distintos. A solução aquosa de hidroquinona 1% p/p foi previamente preparada a partir da hidroquinona sólida (Sigma – Aldrich), com o objetivo de interromper a reação nas amostras coletadas. O nitrogênio gasoso é utilizado para garantir a atmosfera inerte da reação.

A estrutura da unidade experimental é similar à utilizada nos testes realizados no Capítulo III e está esquematizada na Figura 4.1. Sendo composta por um reator de vidro borossilicato com volume total de 1000 mL e um banho termostático modelo Maton. A tampa do reator possui quatro entradas para as conexões, uma delas é a haste de agitação, um condensador, um capilar para a injeção de nitrogênio juntamente com o

termopar e um local para a adição de reagentes. Existe também uma saída no fundo do reator que permite a retirada das amostras durante a reação.

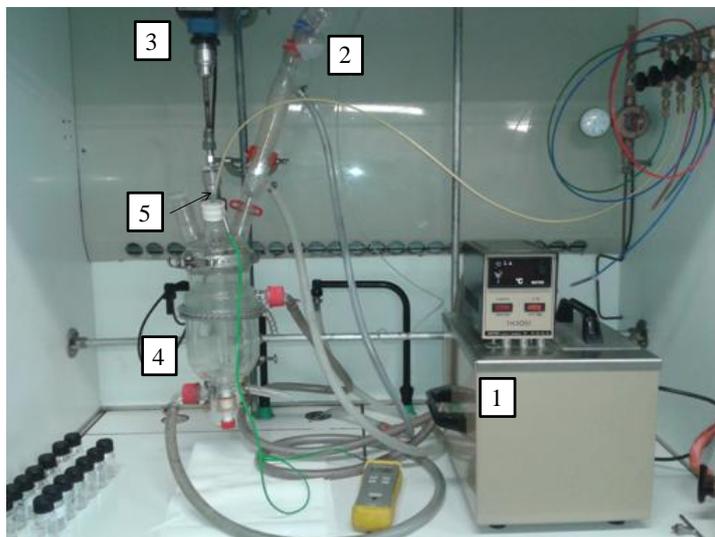


Figura 4.1: (1) Banho termostático; (2) Condensador; (3) Agitador mecânico; (4) Reator de vidro; (5) Termopar e capilar para a injeção de nitrogênio.

Desse modo, foram coletadas amostras durante a reação que passaram pelo processo de caracterização via conversão gravimétrica, diâmetro médio de partículas por Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS) utilizando o Zetasizer Nano Series da Malvern, além do número e da área superficial das partículas calculadas através das equações (2) e (3) descritas no Capítulo III. Os dados obtidos foram então correlacionados com os preditos pelo espectrofotômetro NIR.

O equipamento utilizado no monitoramento das diversas propriedades do látex foi o espectrofotômetro de infravermelho próximo da Thermo Scientific Nicolet iS50 FT-IR Spectrometer que pode ser visualizado na Figura 4.2, este equipamento fornece um alcance multi-espectral de $>20.000\text{ cm}^{-1}$ a 80 cm^{-1} , o que possibilita integrar as técnicas de FT-Raman, NIR-IR, MID-IR, FAR-IR, FAR-ATR e MID-ATR.



Figura 4.2: Espectrofotômetro no Infravermelho Próximo (NIR) - Thermo Scientific Nicolet iS50 FT-IR Spectrometer.

A sua estrutura é compacta e ocupa somente 63 cm da bancada linear. O modelo FT-NIR utiliza o comprimento de onda de 20.000 cm^{-1} a 2000 cm^{-1} , com resolução de $0,09\text{ cm}^{-1}$, possui três divisores de feixe para o Near-Mid-Far e requer menos de 25 segundos para troca de um feixe para o outro. A coleta do espectro é realizada em 8 segundos e após a leitura de 4 amostras o equipamento solicita automaticamente a realização de um background. A sonda de refletância difusa (Figura 4.3) é composta por uma conexão padrão SMA e detector InGaAs (Thermo Scientific, 2012).



Figura 4.3: Fibra óptica e sonda de reflectância.

O software utilizado para a coleta de espectros foi o OMNIC Software e as calibrações/validações foram realizadas através do módulo denominado PLSPlus/IQ. A faixa espectral que gerou melhor correlação entre os dados foi entre 4.400 a 9.000 cm^{-1} , porém, as faixas entre 4.400 a 8.000 cm^{-1} e 4.400 a 6.500 cm^{-1} também foram estudadas. A última gerou informações valiosas sobre as propriedades dos monômeros nas reações de homo e copolimerização. O coeficiente de correlação R^2 e o erro médio de validação cruzada (SECV), descritos anteriormente foram usados na estruturação do modelo de calibração/validação para a determinação das diferentes propriedades do látex.

Neste contexto, o procedimento experimental teve início com o preparo da fase aquosa que consiste na mistura da água com os dois emulsificantes utilizados. Em paralelo misturou-se o monômero (STY ou BA) com o co-estabilizante SMA, obtendo-

se assim a fase orgânica. Este procedimento ocorreu nos ensaios de homopolimerização para cada monômero. O iniciador KPS foi previamente dissolvido em água deionizada.

A mistura da fase orgânica com a fase aquosa foi feita no rotor-estator da Rayneri Turbo Test (Figura 2.2) sob a velocidade de 3000 rpm com o objetivo de homogeneizar o sistema e favorecer a partição das gotas de monômero. Em seguida, a formação e estabilização das nanogotas foram obtidas através do ultrassom VC 750 Vibra-Cell Ultrasonic Processor (Figura 2.4), com 70% de amplitude que corresponde a 745 W, por 5 minutos com o pulso de 30 segundos (ON) e 5 segundos (OFF), tempo em que a amostra era submetida ao alto poder cisalhante no rotor-estator. A quantidade de pulsos utilizados no ultrassom variaram até a descoberta da condição ideal. Na Figura 4.4 é possível visualizar o esquema do preparo da miniemulsão. Todas as Tabelas com as condições experimentais analisadas se encontram no item relacionado ao estudo de cada sistema em específico.

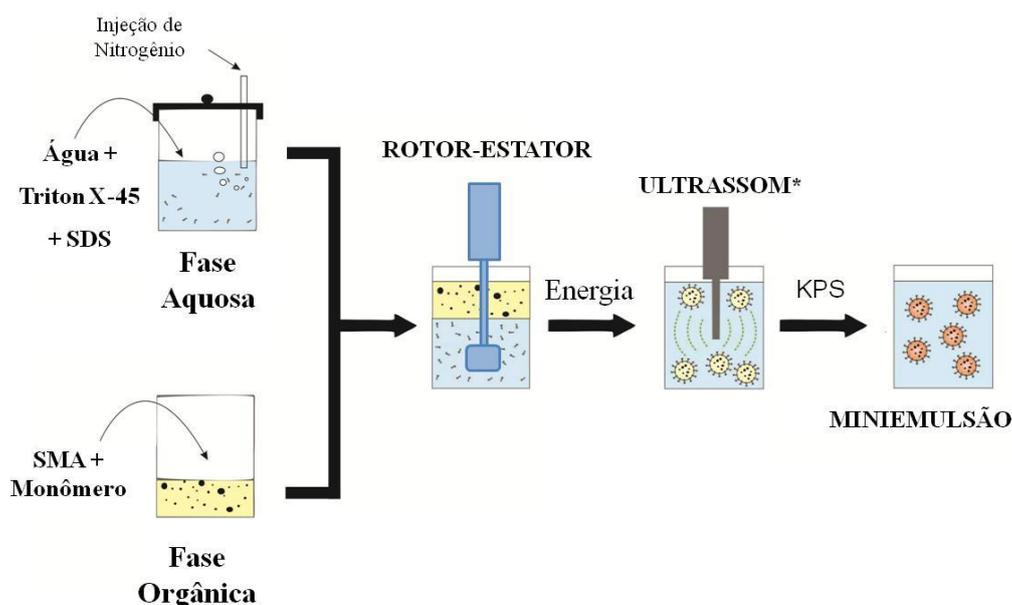


Figura 4.4: Esquema da síntese de polimerização em miniemulsão.

Cabe resaltar que o preparo da fase orgânica nas copolimerizações se diferenciou dos demais processos. Duas vertentes foram estudadas, a primeira consistiu no preparo das miniemulsões do STY e BA separadamente, as duas populações de nanogotículas foram então introduzidas no mesmo reator e polimerizadas ao mesmo tempo. No reator tinha a presença de 50% (w/w) de gotas de estireno e 50% (w/w) de gotas do acrilato de butila; ao longo da tese esta síntese receberá a nomenclatura de síntese 1 (S1). Outra

vertente, que será intitulada de síntese 2 (S2), ocorreu com o preparo da fase orgânica através da mistura de 50:50 (w/w) dos dois monômeros, esta mistura foi então homogeneizada de modo que as gotículas resultantes fossem compostas por 50% do respectivo monômero em relação à concentração de monômero total. Ensaio similares foram realizados por OUZINEB *et al.*(2003), porém sem o uso do espectrofotômetro NIR.

4.2. Geração e estabilização das nanopartículas para miniemulsão do Estireno

A geração e estabilização das nanopartículas foram testadas com diferentes formulações para a obtenção de um maior conhecimento sobre o processo de estabilização das partículas. Primeiramente, foram testados diferentes monômeros nas condições experimentais desenvolvidas por OUZINEB *et al.* (2003). Em seguida, os ensaios de copolimerização foram executados, com o objetivo de analisar se os diâmetros de partículas gerados também eram estáveis. Na Tabela 4.1, pode-se apreciar a condição experimental das corridas envolvendo os diferentes monômeros.

Tabela 4.1: Condição experimental das corridas com STY, BA e da copolimerização STY/BA em miniemulsão.

| Reações | STY (% wt/total) | BA (% wt/total) | SDS (x CMC) | Triton (x CMC) | SMA (% wt/mon) | KPS (% wt/total) |
|----------------|----------------------------|---------------------------|-----------------------|--------------------------|--------------------------|----------------------------|
| STY1 | 38 | - | 0,5 | 8 | 2 | 0,03 |
| STY2* | 38 | - | 0,5 | 8 | 2 | 0,03 |
| STY3* | 38 | - | 0,5 | 8 | 2 | 0,03 |
| BA1 | - | 38 | 0,5 | 8 | 2 | 0,03 |
| STY/BA (S1) | 19 | 19 | 0,5 | 8 | 2 | 0,03 |
| STY/BA (S2) | 19 | 19 | 0,5 | 8 | 2 | 0,03 |

* Duplicata Experimental

Este grupo de miniemulsões foi sintetizado no rotor-estator com diferentes tempos de homogeneização sem o uso do ultrassom. Com isso, investigou-se a influência do co-estabilizante, além da velocidade de agitação e a evolução do tamanho

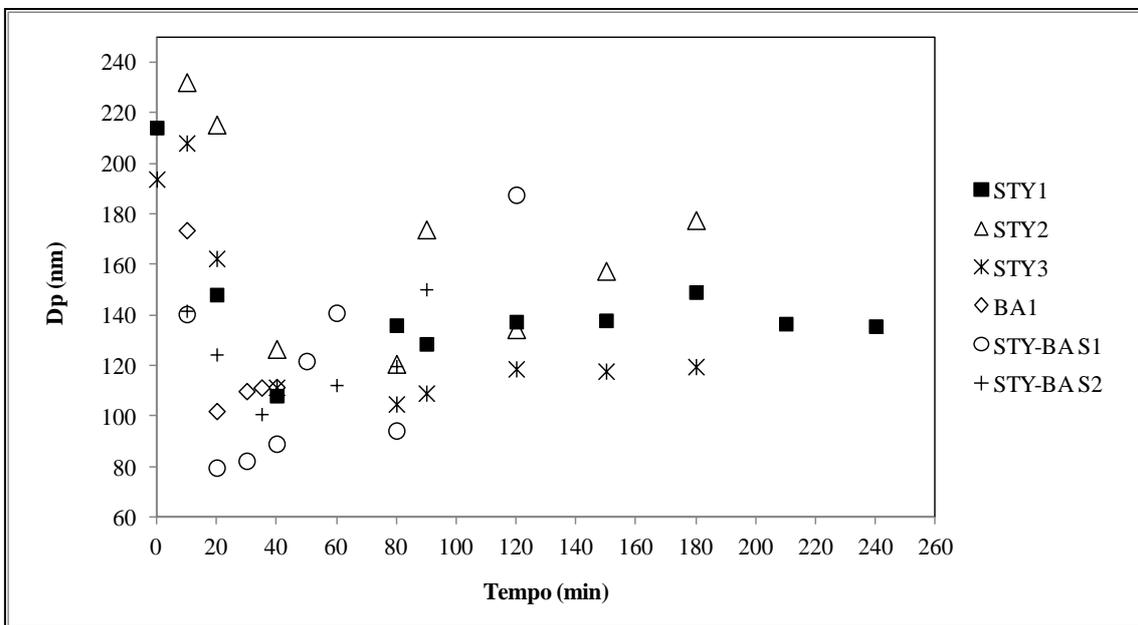
através da distribuição das partículas geradas. Na Tabela 4.2, encontram-se o tempo em que cada miniemulsão foi submetida à tensão de cisalhamento no rotor-estator.

Tabela 4.2: Tempo em que cada miniemulsão esteve no rotor-estator em cada sistema.

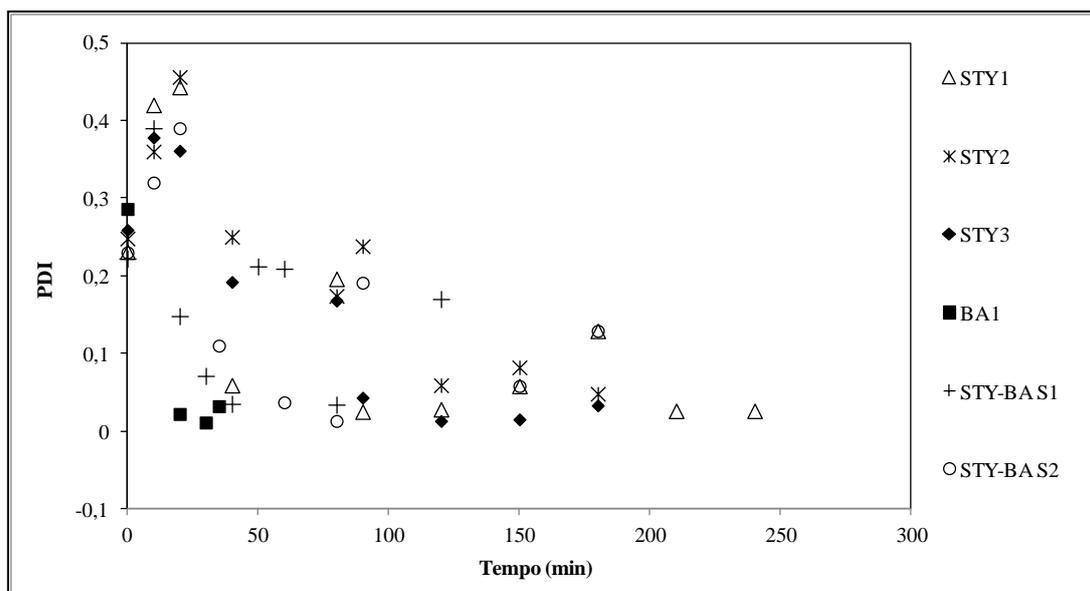
| Rotor-estator | |
|---------------|--------------------|
| Experimento | Tempo (min) |
| STY1 | 45 + 30 |
| STY2 | 60 |
| STY3 | 60 |
| BA1 | 60 |
| STY – BA S1 | STY – 60, BA - 135 |
| STY – BA S2 | 60 |

Os diâmetros de partícula, PDI e as conversões obtidas em relação ao tempo para cada condição experimental são apresentados na Figura 4.5.

(A)



(B)



(C)

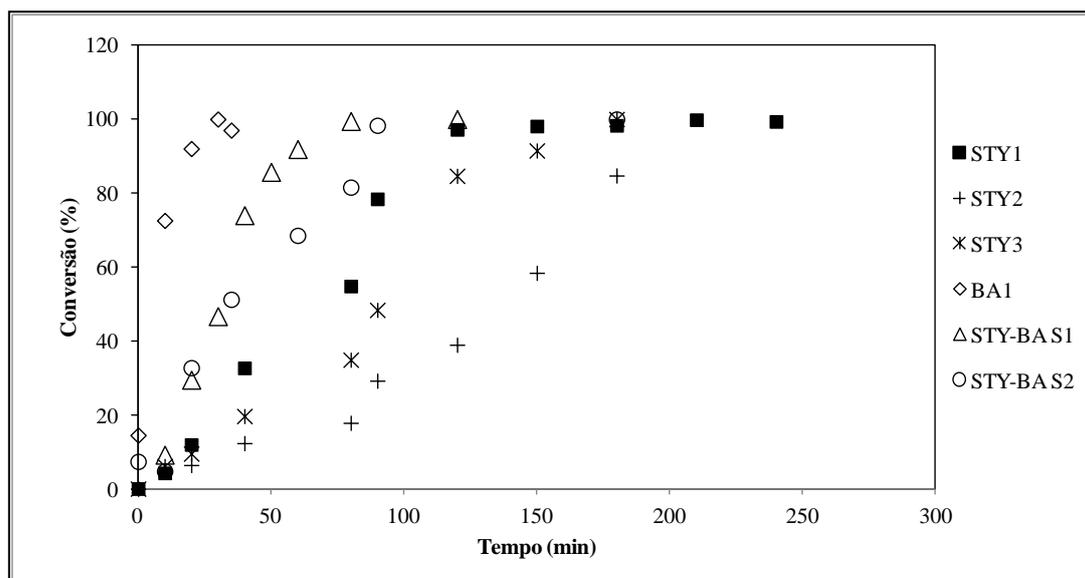


Figura 4.5: (A) Diâmetro de partícula *versus* tempo, (B) PDI *versus* tempo e (C) Conversão *versus* tempo para as reações de polimerização em miniemulsão dos testes com STY, BA e da Copolimerização do STY/BA.

Em todos os experimentos os diâmetros de partículas (D_p) se apresentaram instáveis. Primeiramente ao analisar as reações com STY observa-se que os valores iniciais do D_p são elevados e após 80 minutos de reação se estabilizam, indicando assim a ocorrência de outros tipos de nucleação (micelar e homogênea). O experimento com

BA apresentou o comportamento similar ao STY: as nanopartículas começaram a se estabilizar no tempo de 20 minutos; antes, as nanogotas apresentavam um alto Dp. Nos experimentos de copolimerização do STY-BA os diâmetros de partícula permaneceram instáveis com aumento destes valores no final da reação, o que indica a presença dos dois mecanismos que devem ser evitados: degradação difusional (*Ostwald ripening*) e a coalescência das gotas, outro indicador consiste nos altos valores do PDI, que se aproximam de 0,1 no final da reação.

Segundo EL-JABY *et al.* (2010) que estudaram o preparo da polimerização em miniemulsão para os monômeros metacrilato de metila e o acrilato de butila, variando a velocidade de agitação em três diferentes diâmetros de gotas (300, 400, 600 nm), ao reproduzirem a condição de 300 nm a 3000 rpm durante 95 minutos para diferentes iniciadores o Dp permaneceu estável, nas reações com 400 e 600 nm ocorreu um aumento no diâmetro das partículas devido à coalescência das gotas. Eles também observaram que as mudanças nos parâmetros analisados não geraram impactos na evolução da distribuição do tamanho de partículas, sugerindo que o modelo de 300 nm consiste num sistema de polimerização em miniemulsão robusto.

Diante da melhor condição experimental desenvolvida por EL-JABY *et al.* (2010), observou-se que a concentração de monômero remanescente usada na Tabela 4.1 era alta, o que dificultava a estabilização das nanopartículas. Além disso, constatou-se que o uso do rotor-estator estabilizou parcialmente as nanogotas por um curto espaço de tempo tendendo a coalescência. Com isso, foi desenvolvido uma nova formulação tendo como base teórica o trabalho desenvolvido por OUZINEB *et al.* (2004). Na Tabela 4.3 são apresentadas as condições experimentais estudadas.

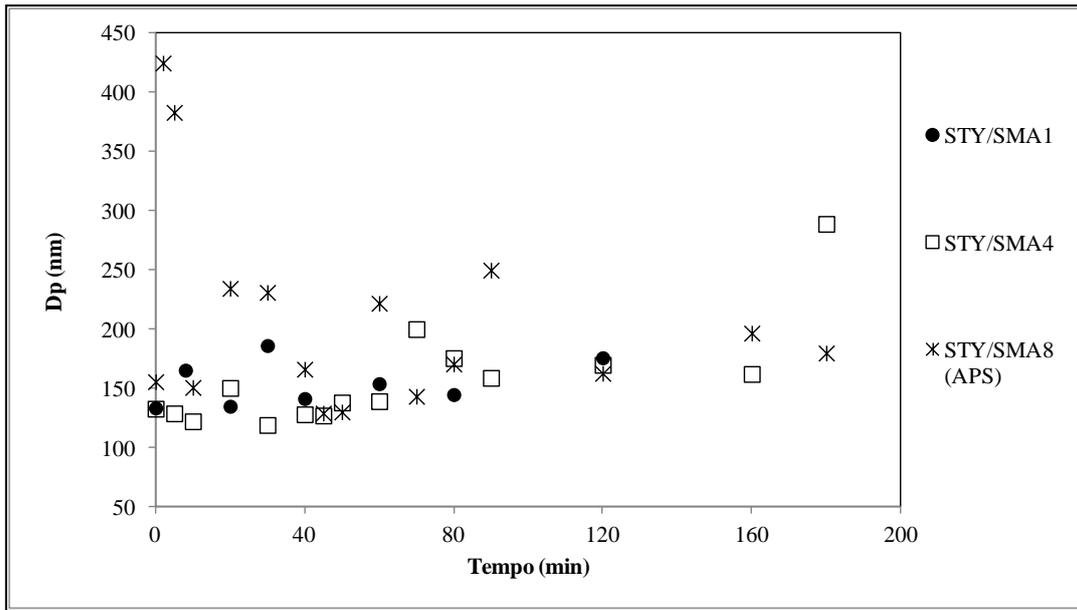
Tabela 4.3: Condição experimental das corridas do STY/SMA em miniemulsão.

| Reações | STY (% wt/total) | SDS (x CMC) | Triton (x CMC) | SMA (% wt/mon) | KPS (% wt/total) | Sintese Rotor–Estator (min)* e Ultrasson ⁺ |
|------------------------|---------------------|----------------|-------------------|-------------------|---------------------|--|
| STY/SMA1 (instável) | 26 | 0,4 | 2,3 | 2 | 0,12 | 10* 3 ⁺ |
| STY/SMA2 | 26 | 0,4 | 2,3 | 2 | 0,12 | 30* 2 ⁺ |
| STY/SMA3 | 26 | 0,4 | 2,3 | 2 | 0,12 | 30* 2 ⁺ |
| STY/SMA4 (instável) | 26 | 0,5 | 3,5 | 2 | 0,12 | 30* 2 ⁺ |
| STY/SMA5 | 26 | 0,4 | 2,3 | 3 | 0,12 | 30* 2 ⁺ |
| STY/SMA6 | 26 | 0,4 | 2,3 | 4 | 0,12 | 30* 2 ⁺ |
| STY/SMA7 | 26 | 0,4 | 2,3 | 4 | 0,12 | 95* 2 ⁺ |
| STY/SMA8 (instável) | 26 | 0,4 | 2,3 | 4 | APS – 0,12 | 95* 2 ⁺ |
| STY/SMA9 | 26 | 0,4 | 2,3 | 4 | 0,12 | 95* 3 ⁺ |

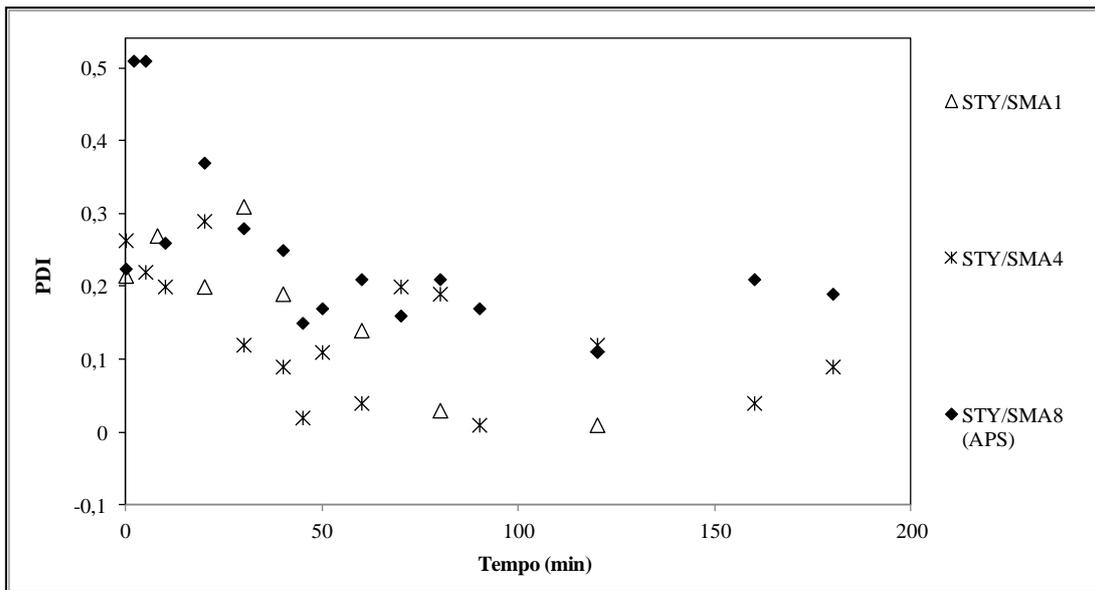
Primeiramente, testou-se diferentes concentrações do agente co-estabilizante (SMA). Em seguida, variou-se a concentração dos emulsificantes como no experimento STY/SMA4 e o tempo em que a miniemulsão era sintetizada no rotor-estator. De acordo com os trabalhos de OUZINEB *et al.* (2003); LANDFESTER *et al.* (2004); LOPEZ *et al.* (2008) o ultrassom consiste numa técnica adequada para o preparo das miniemulsões devido à sua rapidez, simplicidade e facilidade de operação. Com isso, após o cisalhamento e formação das nanogotas no rotor-estator, a miniemulsão passava pelo processo de sonificação para favorecer a diminuição e estabilização das gotas. Assim, dividiu-se a miniemulsão matriz em dois recipientes cada um com 250 g, devido à capacidade máxima da sonda de ultrassom. Cada recipiente passava pelo ultrassom duas ou três vezes, e após cada sonificação era feita a leitura no DLS para identificar se os dois recipientes se encontravam com o mesmo diâmetro de partícula.

Neste contexto, a Figura 4.6 (A) e (B) ilustra o valor do diâmetro de partícula para os experimentos STY/SMA1, STY/SMA4 e STY/SMA8 que apresentaram os Dp instáveis ao longo da reação e, a Figura 4.6 (C) demonstra a evolução da conversão em função do tempo, resultando em conversão máxima para todos os experimentos.

(A)



(B)



(C)

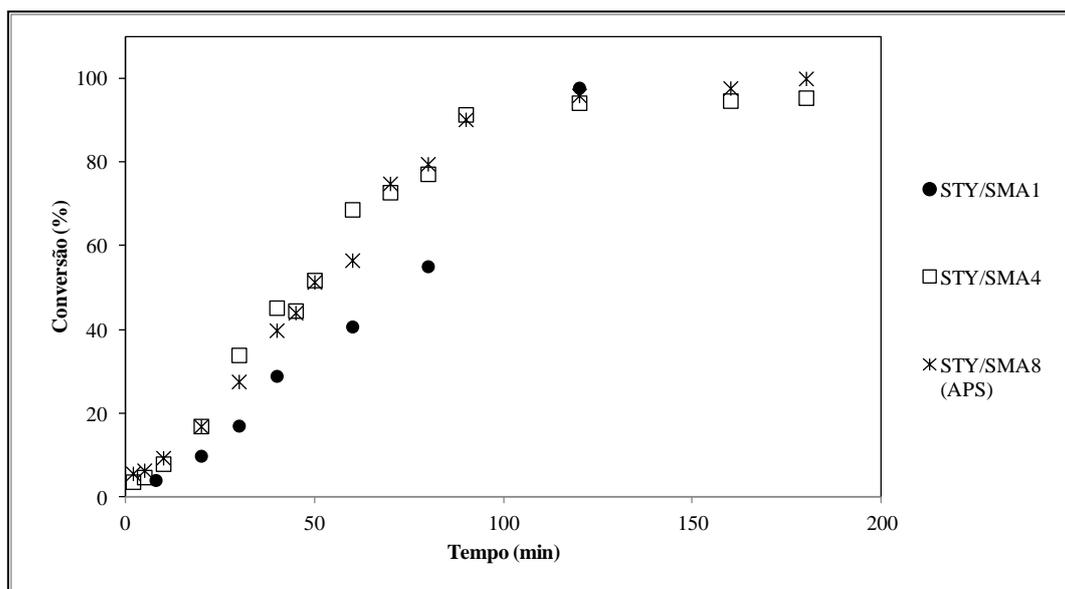


Figura 4.6: (A) Diâmetro da partícula *versus* tempo, (B) PDI *versus* tempo e (C) Conversão *versus* tempo para as reações de polimerização em miniemulsão instáveis do grupo STY/SMA.

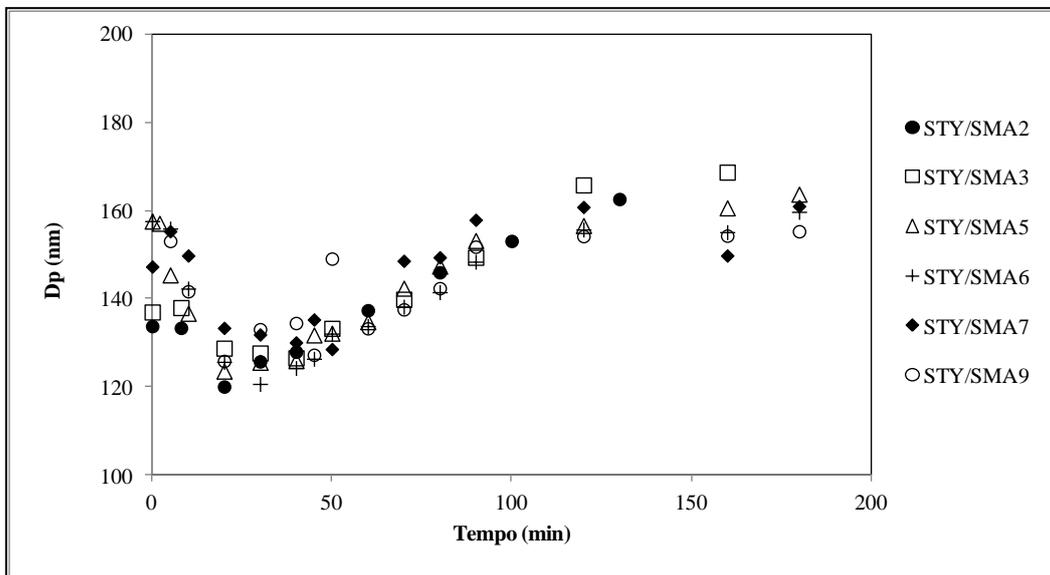
O experimento STY/SMA1 apresentou pequenas oscilações nos valores do Dp e PDI. No final da reação esses valores aumentam gradativamente indicando a presença do mecanismo de coalescência no meio. De acordo com FONTENOT *et al.* (1993) se cada gota contiver certa quantidade de um composto hidrofóbico, também conhecido como co-estabilizante, esta difusão de massa ocorrerá limitadamente. Este foi um indicador de que a quantidade de co-estabilizante necessitava ser ajustada. Além disso, o tempo em que a amostra permaneceu no rotor-estator e no ultrassom foi insuficiente para garantir a homogeneização e estabilização das nanogotas. Então a solução foi aumentar a concentração do co-estabilizante SMA e o tempo de síntese das miniemulsões.

No experimento STY/SMA4 variou-se a concentração de emulsificante, que segundo OUZINEB *et al.* (2006) e EL-JABY *et al.* (2011) auxilia no controle da coalescência por promover estabilidade eletrostática na gotas. Entretanto, neste estudo com essa variação as gotas se apresentaram instáveis e o Dp final indicou a coalescência. Como consequência, foi constatado que identificar a quantidade ideal do co-estabilizante é de fundamental importância para a obtenção de uma miniemulsão estável.

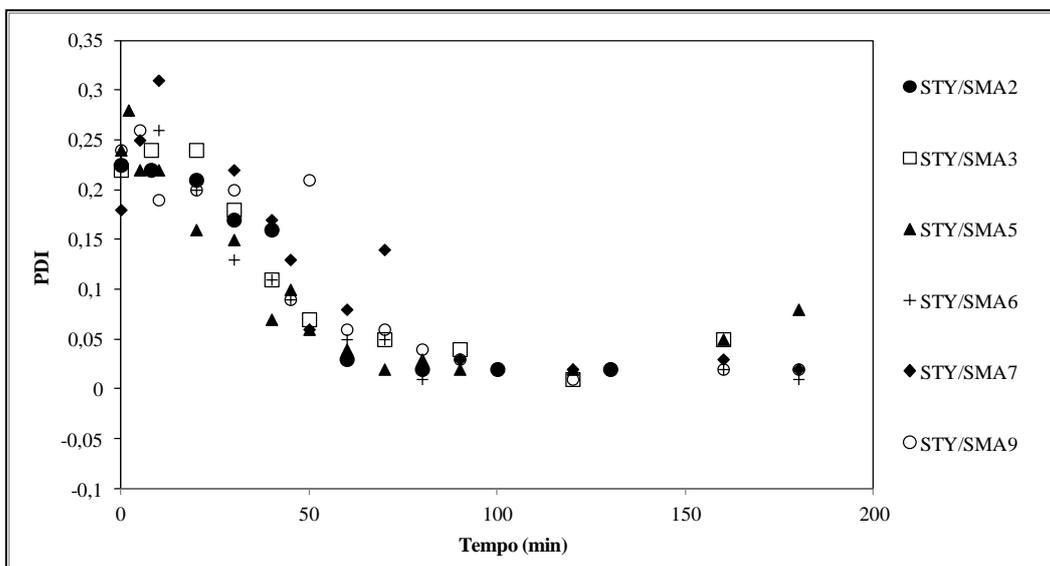
Desta forma, a realização do ensaio STY/SMA8 com o iniciador APS, mostra que uma boa escolha do iniciador pode evitar que ocorram outros tipos de nucleação (EL-JABY *et al.*, 2011). Em particular, a mudança do iniciador não favoreceu a reação por proporcionar a nucleação micelar, homogênea e em gotas de monômero. Com esses resultados optou-se em fixar as concentrações do SDS, Triton X-405 e KPS, variando o co-estabilizante SMA até a definição da condição ideal.

Na Figura 4.7 (A) e (B), observam-se os valores dos diâmetros de partícula para as miniemulsões que se apresentaram estáveis ao longo do processo, indicando as melhores condições experimentais, e a conversão obtida para todos os ensaios.

(A)



(B)



(C)

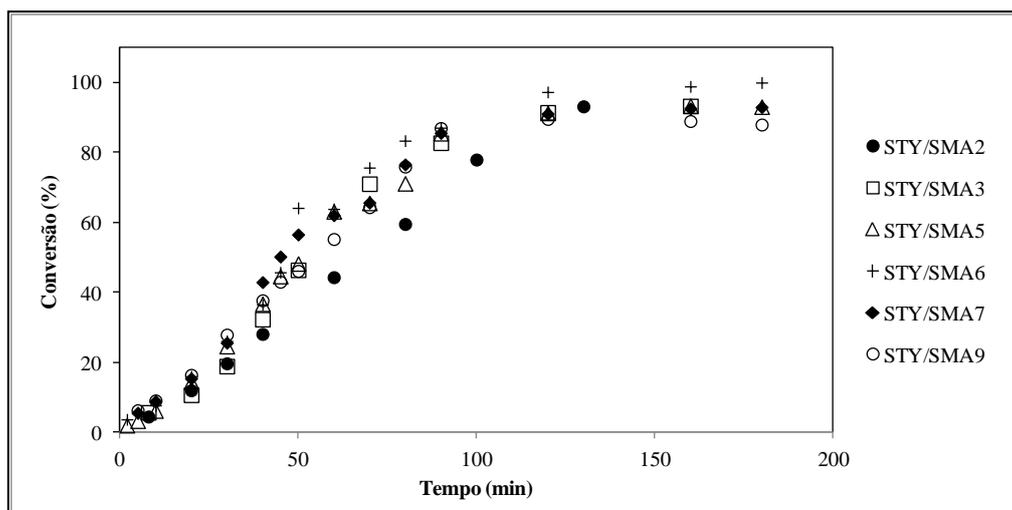


Figura 4.7: (A) Diâmetro da partícula *versus* tempo, (B) PDI *versus* tempo e (C) Conversão *versus* tempo para as reações de polimerização em miniemulsão estáveis do grupo STY/SMA.

Nestes experimentos, os diâmetros de partícula permaneceram estáveis tendo uma leve redução do diâmetro e conseqüente aumento do número de partículas nos primeiros 50 minutos de reação, comportamento comum ao utilizar o iniciador solúvel em fase aquosa KPS. Esse efeito pode, eventualmente, ser atribuído à estabilização dos radicais que precipitam na fase aquosa devido à ação superficial dos radicais terminados com o grupo sulfatado, levando à nucleação homogênea das partículas (SAETHRE *et al.*, 1995). E pode-se observar que em todos os ensaios foram obtidos 100% de conversão. Além disso, observa-se que os experimentos STY/SMA6, STY/SMA7 e STY/SMA9 apresentaram o Dp mais estável em comparação aos ensaios STY/SMA2, STY/SMA3 e STY/SMA5. Este comportamento indica a descoberta da condição experimental ideal com 4% de co-estabilizante SMA, em 95 minutos no rotor-estator e passando 3 vezes pelo ultrassom. Este resultado é semelhante aos obtidos no Capítulo III em diferentes condições experimentais.

4.3. Estudo da faixa espectral mais representativa para a geração dos modelos de calibração e validação na polimerização do Estireno

O grupo experimental da Tabela 4.3 foi usado na estruturação do modelo matemático de correlação linear entre os dados experimentais com os valores preditos pelo espectrofotômetro NIR. Durante a reação foram retiradas 15 amostras ao longo do tempo para que fossem analisadas pelo espectrofotômetro de modo *off-line*. A Figura 4.8 exibe os espectros referentes às amostras retiradas do reator em momentos pré-definidos.

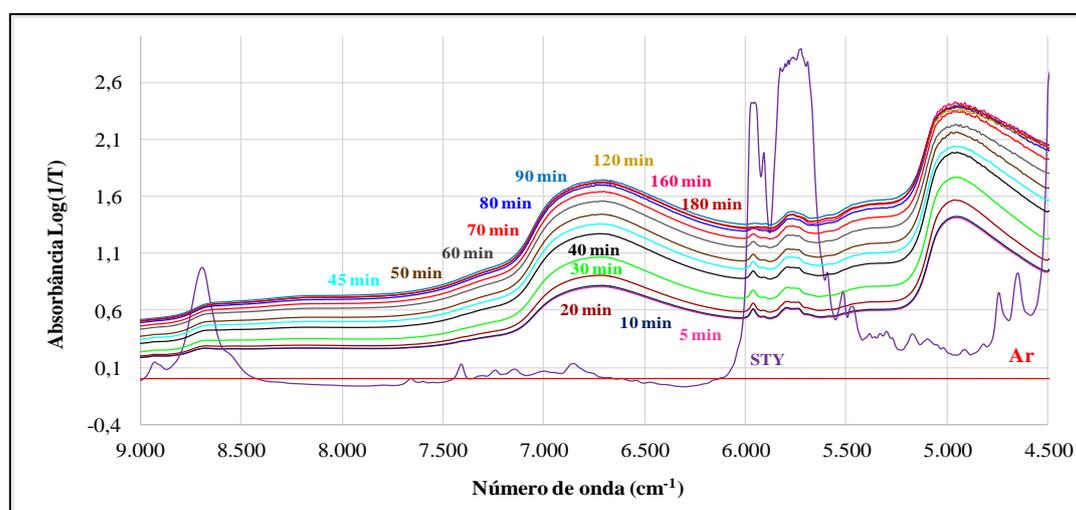


Figura 4.8: Espectros NIR coletados ao longo da polimerização do STY/SMA7.

A Figura 4.8 ilustra a evolução da linha de base espectral/absorbância devido à nucleação e o crescimento das partículas até o momento em que ocorre a conversão máxima e os espectros ficam sobrepostos. Mesmo com um monitoramento *off-line* os espectros conseguiram reproduzir de forma eficaz a cinética reacional. Além disso, o espectro do estireno puro demonstra que na faixa espectral de 5000 a 6200 cm^{-1} e de 8500 a 9000 cm^{-1} , pode-se obter importantes informações sobre a síntese polimérica como descrito nos trabalhos de CHICOMA *et al.* (2011) e CÓLMAN *et al.*, 2014.

Com isso, foi estruturado o banco de dados de calibração contendo os experimentos STY/SMA2, STY/SMA3, STY/SMA6 e STY/SMA7, os experimentos STY/SMA5 e STY/SMA9 fizeram parte do modelo de validação. A Tabela 4.4 apresenta os coeficientes de correlação para a calibração (RMSEC) e validação (RMSEP), com os respectivos tratamentos matemáticos utilizados (bruto, 1ª e 2ª

derivada com 23 pontos de suavização SG) e números de fatores utilizados com o número ideal entre 3 e 7 que indicam se o modelo está sub-dimensionado. Diferentes faixas espectrais foram estudadas com intuito de descobrir a região espectral com mais informações. As faixas selecionadas foram de 4400 – 6500 cm^{-1} , 4400 – 8000 cm^{-1} e 4400 – 9500 cm^{-1} .

Tabela 4.4: Resultados da calibração NIR *versus* propriedades das amostras de látex: Série STY/SMA2, STY/SMA3, STY/SMA6 e STY/SMA7, e erro padrão de predição (SEP) dos valores experimentais para o experimento STY/SMA5 e STY/SMA9.

Faixa Espectral de 4400 – 6500 cm^{-1}

| Propriedades | Correlação (R^2) - | | Fatores | Tratamento |
|---------------------------------|------------------------|-------|---------|------------|
| | RMSEC | RMSEP | | |
| Conversão (%) | 0,99 | 0,99 | 6 | Bruto |
| Dp (nm) | 0,95 | 0,88 | 7 | Bruto |
| Np (10^{16}) (Partículas/L) | 0,96 | 0,98 | 6 | Bruto |
| Ap (10^7) (cm^2) | 0,98 | 0,99 | 5 | Bruto |

Faixa Espectral de 4400 – 8000 cm^{-1}

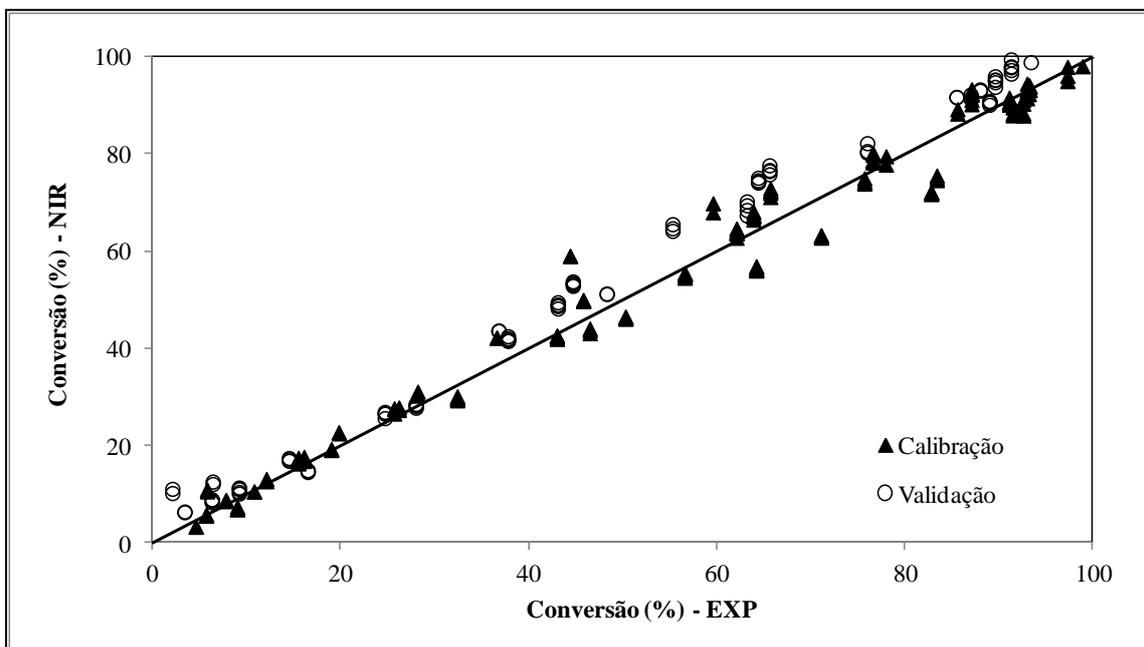
| Propriedades | Correlação (R^2) - | | Fatores | Tratamento |
|---------------------------------|------------------------|-------|---------|-------------|
| | RMSEC | RMSEP | | |
| Conversão (%) | 0,99 | 0,99 | 6 | 1ª derivada |
| Dp (nm) | 0,95 | 0,88 | 7 | 1ª derivada |
| Np (10^{16}) (Partículas/L) | 0,96 | 0,99 | 6 | 1ª derivada |
| Ap (10^7) (cm^2) | 0,98 | 0,99 | 5 | 1ª derivada |

Faixa Espectral de 4400 – 9500 cm^{-1}

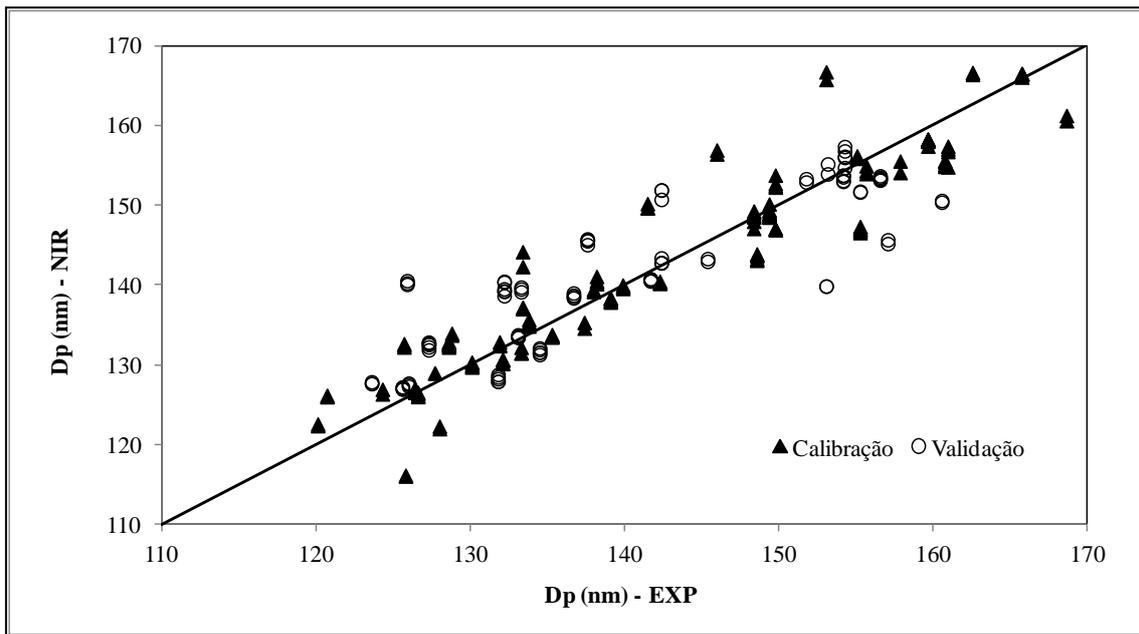
| Propriedades | Correlação (R^2) - | Correlação (R^2) - | Fatores | Tratamento |
|---------------------------------|------------------------|------------------------|---------|------------|
| | RMSEC | RMSEP | | |
| Conversão (%) | 0,99 | 0,99 | 6 | Bruto |
| Dp (nm) | 0,94 | 0,87 | 6 | Bruto |
| Np (10^{16}) (Partículas/L) | 0,96 | 0,98 | 6 | Bruto |
| Ap (10^7) (cm^2) | 0,98 | 0,99 | 6 | Bruto |

Na sequência, a Figura 4.9 apresenta os ajustes dos modelos de calibração e validação para todas as propriedades estudadas. As Figuras referentes ao SECV se encontram no Apêndice 6.3.

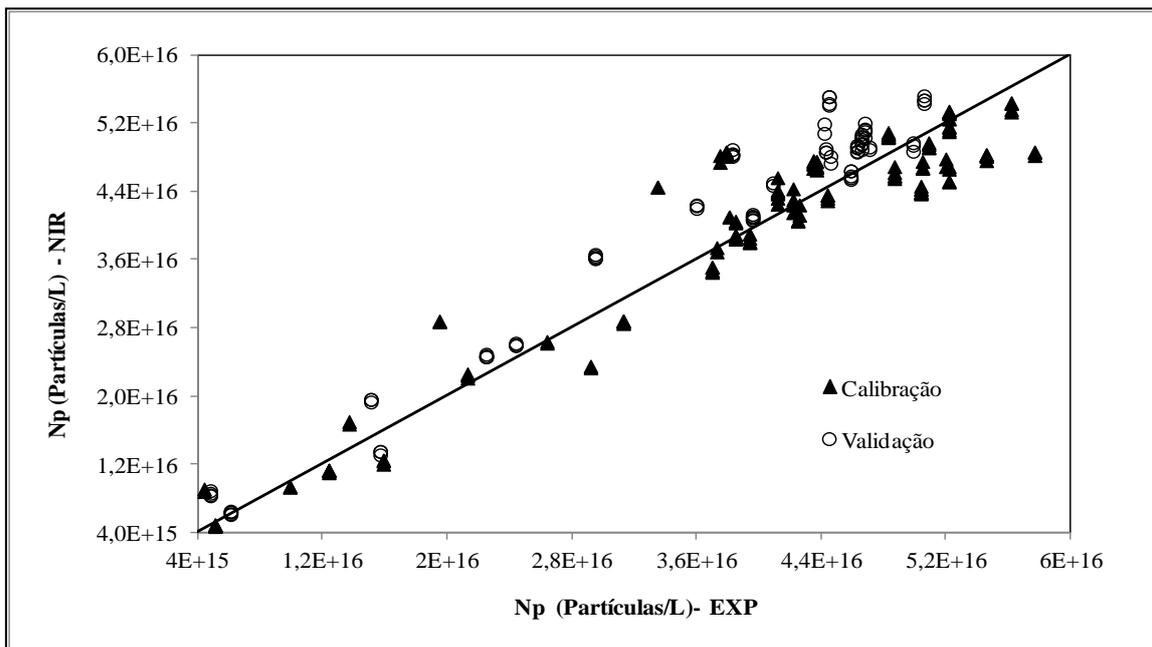
(A)



(B)



(C)



(D)

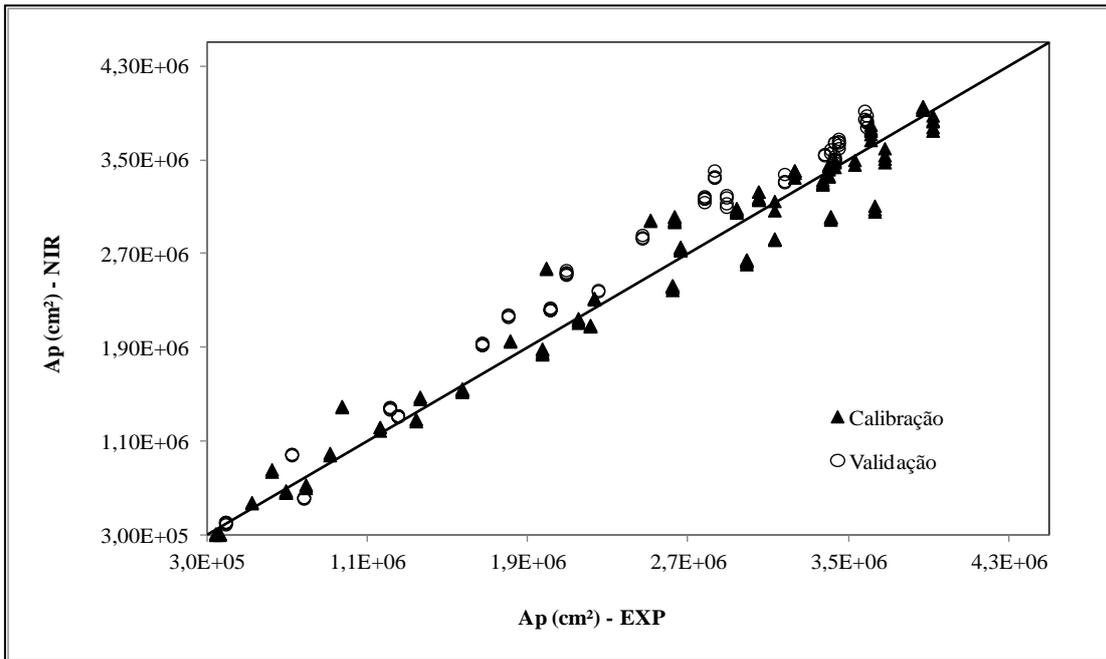


Figura 4.9: Valores preditos *vs* observados para a série de calibração STY/SMA2, STY/SMA3, STY/SMA6 e STY/SMA7, validação dos experimentos STY/SMA5 e STY/SMA9: Modelo matemático - Espectro Bruto (Faixa Espectral de 4400 – 9500 cm^{-1}): (A) Conversão – NIR *versus* Conversão Exp; (B) Dp - NIR *versus* Dp – Exp; (C) Np - NIR *versus* Np – Exp; (D) Ap - NIR *versus* Ap – Exp.

Verificam-se excelentes correlações para todas as propriedades estudadas (conversão, Dp, Np e Ap) tanto na calibração quanto para a validação externa. No Capítulo III os experimentos com estireno apresentaram dificuldades em predizer o Dp, Np e Ap, diferente do observado nestes resultados. Pelos valores do Dp estarem mais estáveis o uso da sonda de reflectância favoreceram a geração de modelos robustos de calibração e validação externa.

4.4. Aplicação do espectrofotômetro NIR em miniemulsões do Acrilato de Butila

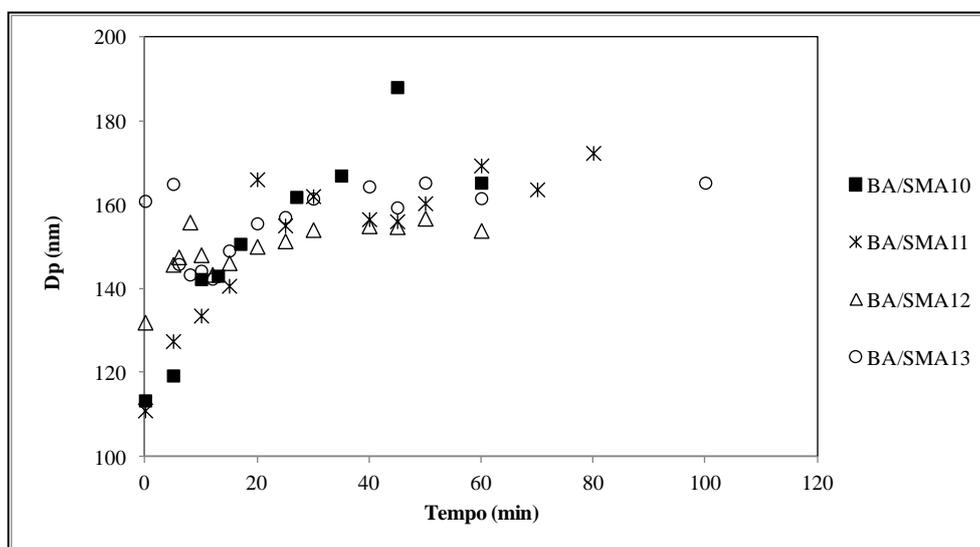
Desenvolvida a condição de síntese experimental ideal, substituiu-se o monômero STY pelo BA para observar o comportamento reacional. Neste estudo o espectrofotômetro NIR foi usado no monitoramento *off-line* das propriedades analisadas. As condições experimentais das corridas de polimerização são descritas na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Condições Experimentais da polimerização em miniemulsão - BA.

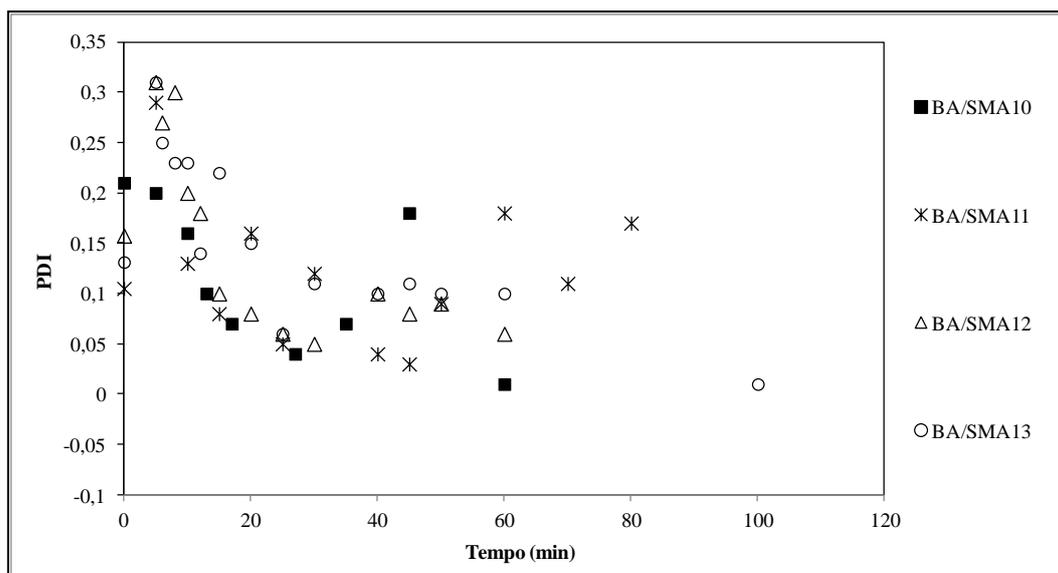
| Reações | BA (% wt/total) | SDS (x CMC) | Triton (x CMC) | SMA (% wt/STY) | KPS (% wt/total) | Síntese (min) Rotor-estator * e Ultrasson ⁺ |
|----------|--------------------|----------------|-------------------|-------------------|---------------------|---|
| BA/SMA10 | 26 | 0,4 | 2,3 | 2 | 0,12 | 30* 2 ⁺ |
| BA/SMA11 | 26 | 0,4 | 2,3 | 2 | 0,12 | 95* 2 ⁺ |
| BA/SMA12 | 26 | 0,4 | 2,3 | 4 | 0,12 | 95* 2 ⁺ |
| BA/SMA13 | 26 | 0,4 | 2,3 | 4 | 0,12 | 95* 2 ⁺ |

Os valores do diâmetro de partícula e da conversão do sistema em relação ao tempo podem ser visualizados na Figura 4.10 para os experimentos do grupo BA/SMA.

(A)



(B)



(C)

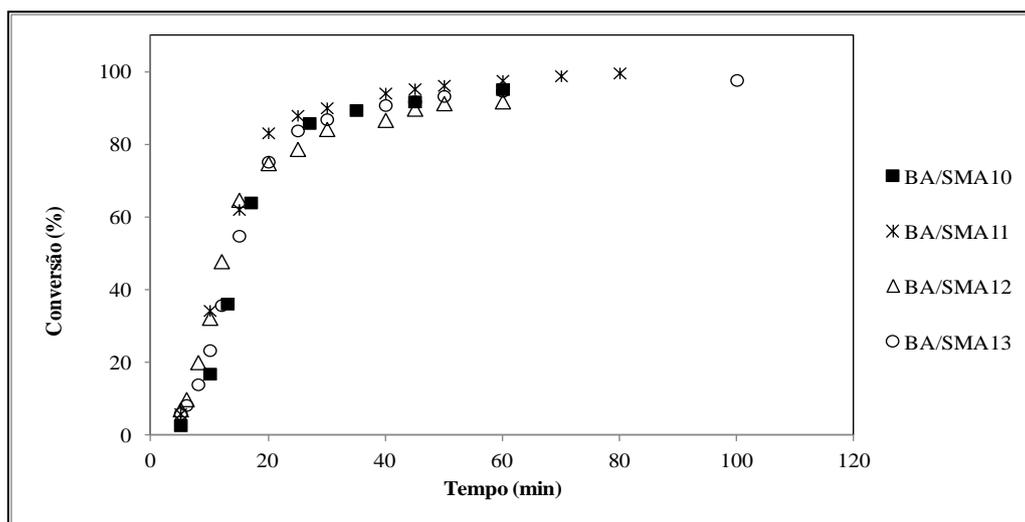


Figura 4.10: (A) Diâmetro da partícula *versus* tempo, (B) PDI *versus* tempo e (C) Conversão *versus* tempo para as reações de polimerização em miniemulsão do grupo BA/SMA.

O monômero acrilato de butila apresenta afinidade com o meio aquoso, por ser hidrofílico o que proporciona a miniemulsão maior estabilidade e velocidade reacional. Em todos os experimentos foram obtidos 100% de conversão. O diâmetro de partícula no teste BA/SMA10 teve um tempo de síntese inferior aos demais apresentando um aumento gradativo no D_p o que indica coalescência. No sistema BA/SMA11 foi

observado uma sutil evolução no Dp, sendo que ambos continham a concentração de 2% de co-estabilizante SMA. Já os demais experimentos com 4% de co-estabilizante permaneceram estáveis ao longo do tempo. Além disso, a influência do KPS na diminuição do Dp também foi observada nos primeiros 20 minutos reacionais.

Os espectros coletados através das amostras obtidas ao longo da reação encontram-se na Figura 4.11. Similar aos experimentos com STY, os valores da absorbância vão aumentando com o tempo devido à nucleação direta das gotas de monômero que são transformadas em partículas de látex (CHEMTOB *et al.*, 2010; JANSEN *et al.*, 2015).

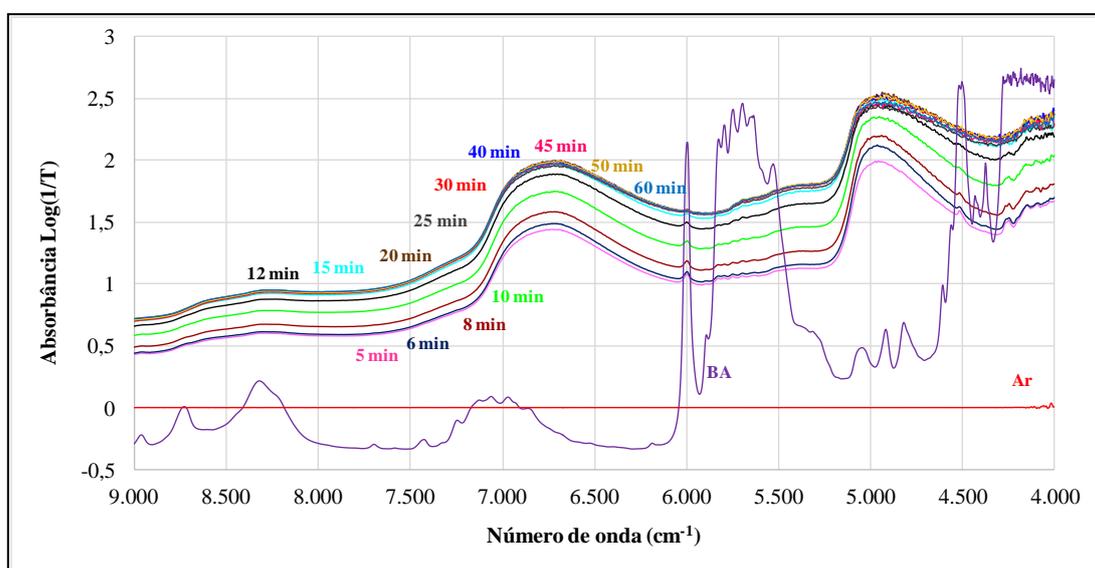


Figura 4.11: Espectros NIR coletados ao longo da polimerização do BA/SMA12

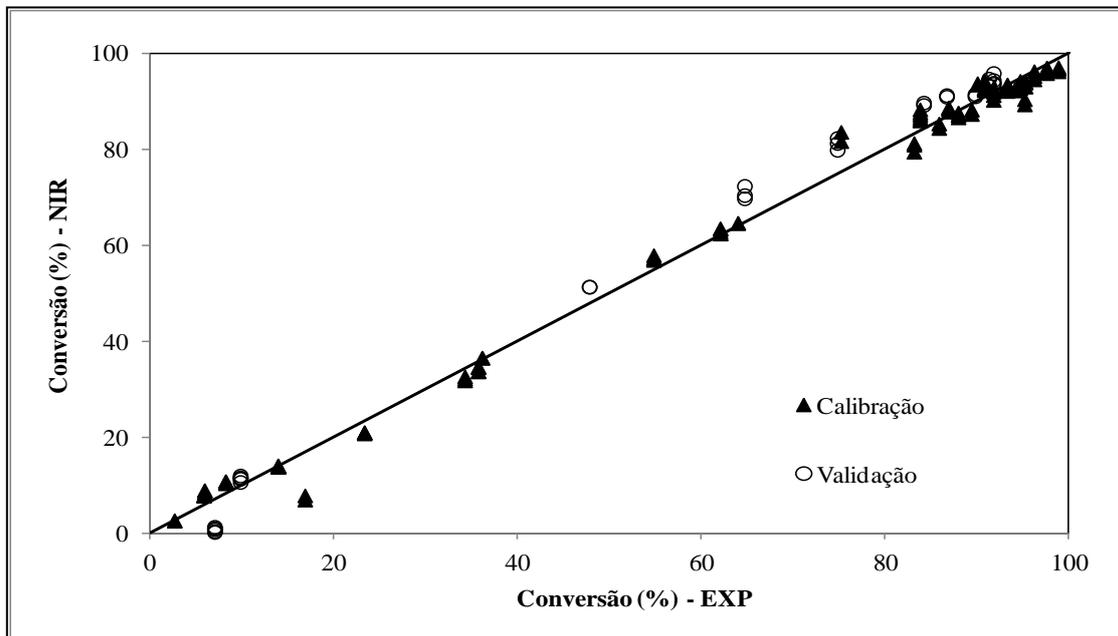
Na Figura 4.11 é possível observar a pouca influência da banda espectral do monômero BA sobre os espectros dos polímeros, o que indica a eficaz miscibilidade do monômero, dos emulsificantes e do co-estabilizante favorecendo a obtenção de uma miniemulsão estável e no tempo de 60 minutos. Com isso, foi estruturado o modelo de calibração com os experimentos BA/SMA10, BA/SMA11, BA/SMA13, a validação externa para os dados experimentais do ensaio BA/SMA12, na faixa espectral de 4400 – 9500 cm^{-1} . A Tabela 4.6 exhibe os resultados de calibração (RMSEC) e validação externa (RMSEP) em relação às propriedades do látex.

Tabela 4.6: Resultados de calibração NIR *versus* propriedades das amostras de látex: Série BA/SMA10, BA/SMA11, BA/SMA13, série para validação: BA/SMA12 na faixa espectral de 4400 – 9500 cm⁻¹.

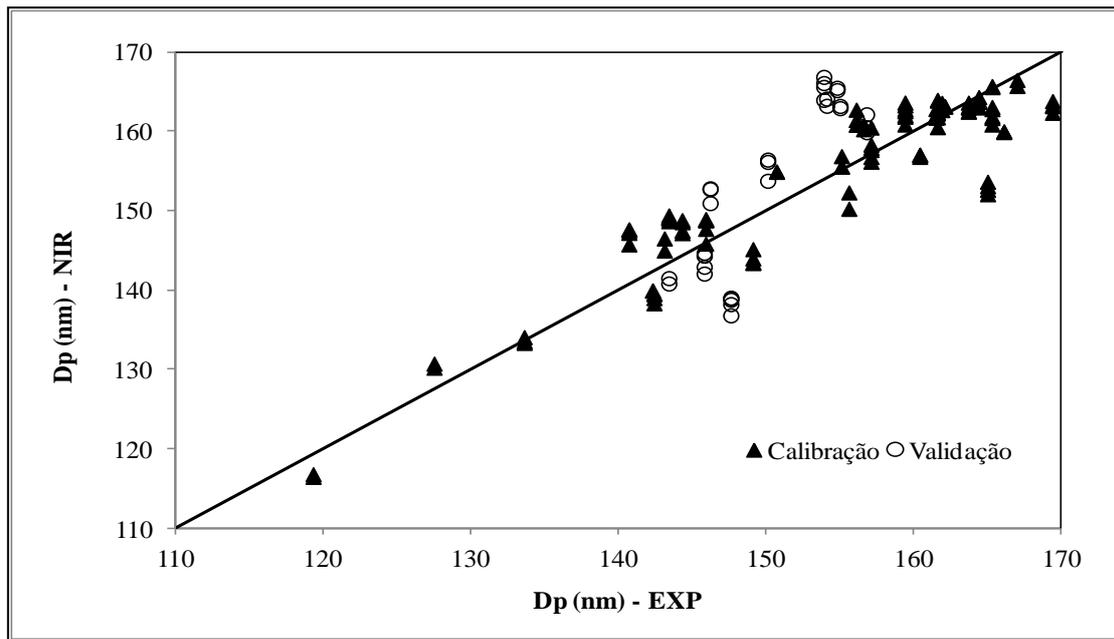
| Propriedades | Correlação (R ²) - RMSEC | Correlação (R ²) - RMSEP | Fatores | Tratamento Matemático |
|--|---|---|---------|--------------------------|
| Conversão (%) | 0,99 | 0,99 | 5 | Bruto |
| Dp (nm) | 0,93 | 0,86 | 5 | Bruto |
| Np (10 ¹⁶) (Partículas/L) | 0,98 | 0,99 | 3 | Bruto |
| Ap (10 ⁷) (cm ²) | 0,99 | 0,99 | 3 | Bruto |

Na Figura 4.12 observam-se os modelos de calibração e validação para todas as propriedades estudadas. As Figuras com os valores do erro de predição SECV se encontram no Apêndice 6.4.

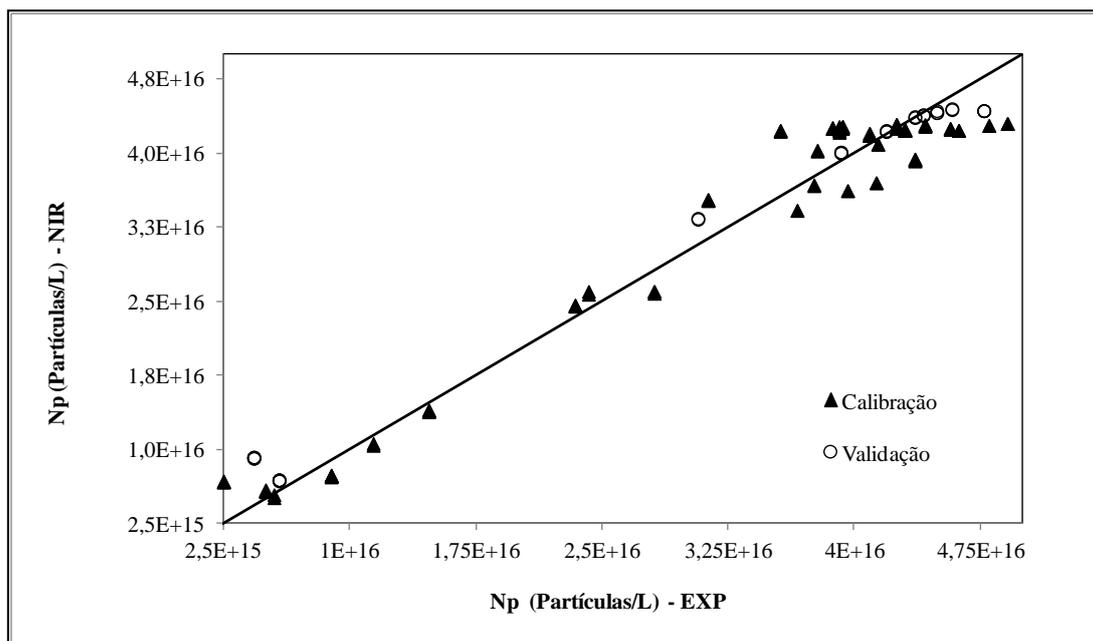
(A)



(B)



(C)



(D)

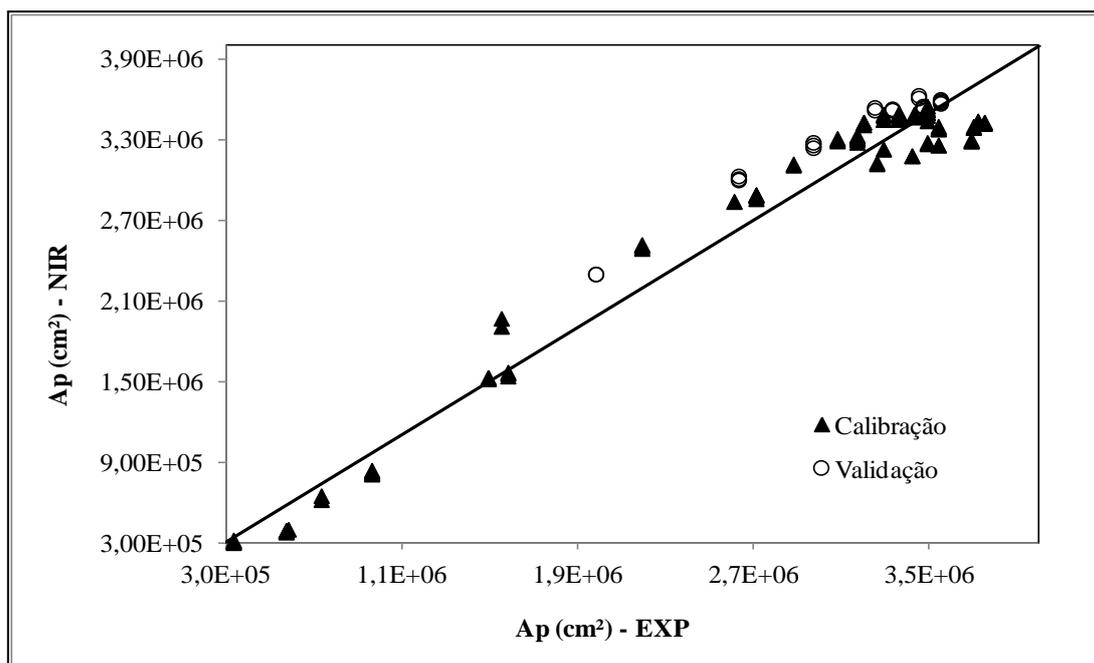


Figura 4.12: Valores preditos *vs* observados para a série de calibração BA/SMA10, BA/SMA11, BA/SMA13 para calibração, validação do experimento BA/SMA12: Modelo matemático - Espectro Bruto (Faixa Espectral de 4400 – 9500 cm^{-1}): (A) Conversão – NIR *versus* Conversão Exp; (B) Dp - NIR *versus* Dp – Exp; (C) Np - NIR *versus* Np – Exp; (D) Ap - NIR *versus* Ap – Exp.

Novamente, os modelos de correlação para todas as propriedades apresentam resultados satisfatórios com o número de fatores ideal e em todos os casos o modelo matemático com melhor correlação foi o espectro bruto, ou seja, sem a necessidade de um tratamento matemático robusto. Nota-se que mesmo com um sistema estável e com alta resolução do espectrofotômetro NIR, monitorar o Dp na polimerização em miniemulsão é um desafio, pois requer agilidade na coleta de amostras e na obtenção de espectros, além de precisão na determinação do Dp na técnica de referência (DLS).

4.5. Identificação da cinética reacional e diâmetros das gotas da copolimerização em miniemulsão do Estireno e Acrilato de Butila utilizando espectros NIR

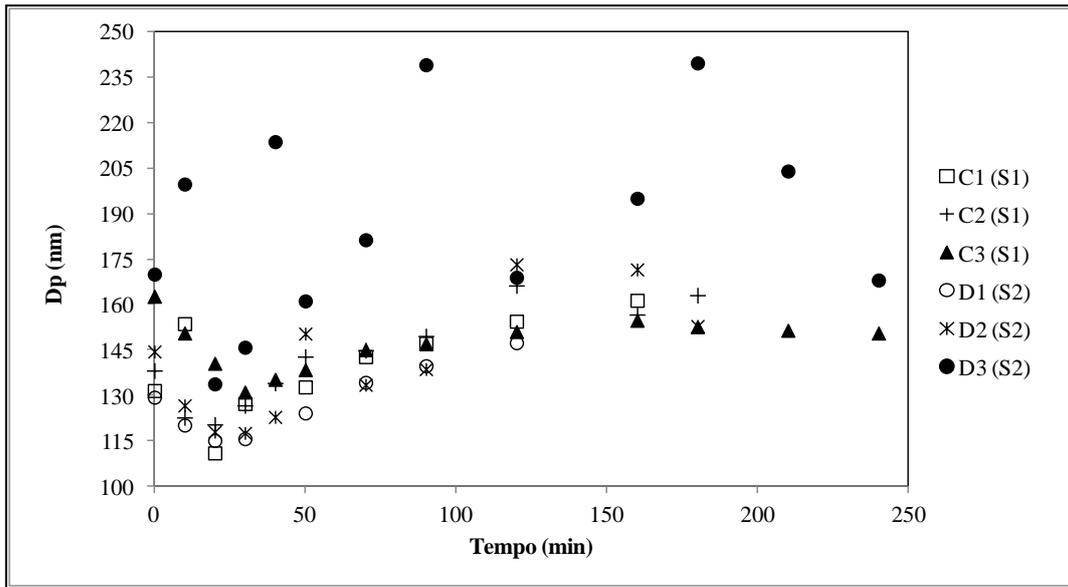
As reações de copolimerização em miniemulsão do STY/BA foram conduzidas com concentrações de co-estabilizante e emulsificantes específicas para preservar a identidade das nanogotas e minimizar os efeitos de coalescência. Na Tabela 4.7 estão descritas as condições experimentais da copolimerização. As alíquotas retiradas durante a reação foram analisadas pelo espectrofotômetro NIR para a elaboração dos modelos matemáticos.

Tabela 4.7: Condições experimentais da copolimerização em miniemulsão do estireno e do acrilato de butila.

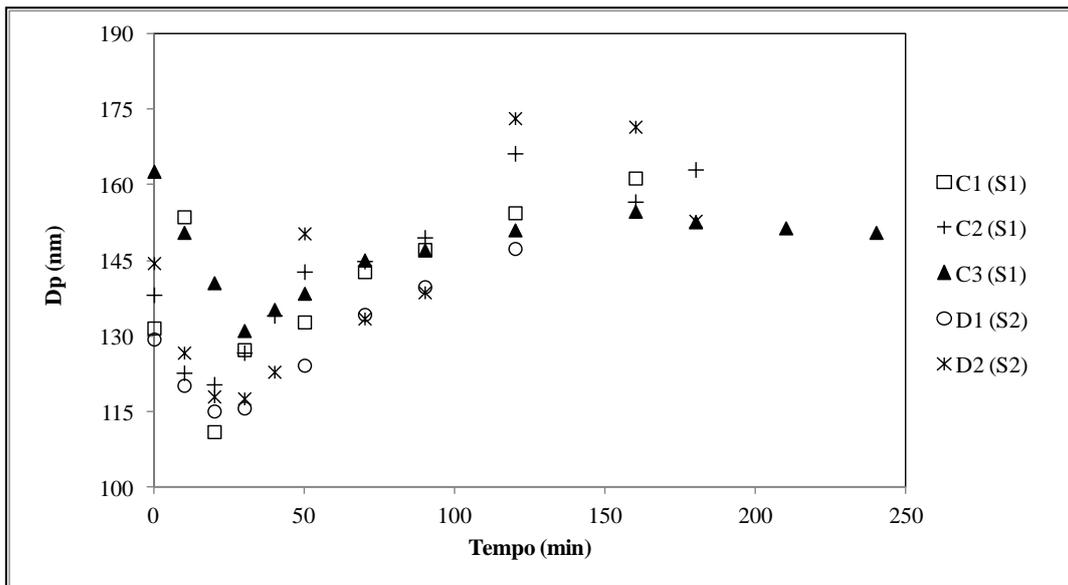
| Reações | STY (% wt/total) | BA (% wt/total) | SDS (x CMC) | Triton (x CMC) | SMA (% wt/STY) | KPS (% wt/total) |
|----------|---------------------|--------------------|----------------|-------------------|-------------------|---------------------|
| C1 (S1) | 13 | 13 | 0,4 | 2,3 | 2 | 0,12 |
| C2* (S1) | 13 | 13 | 0,4 | 2,3 | 2 | 0,12 |
| C3 (S1) | 13 | 13 | 0,4 | 2,3 | 4 | 0,12 |
| D1 (S2) | 13 | 13 | 0,4 | 2,3 | 2 | 0,12 |
| D2* (S2) | 13 | 13 | 0,4 | 2,3 | 2 | 0,12 |
| D3 (S2) | 13 | 13 | 0,4 | 2,3 | 4 | 0,12 |

Na Figura 4.13 são apresentadas a evolução do diâmetro de partícula e a conversão para os experimentos STY-BA/SMA.

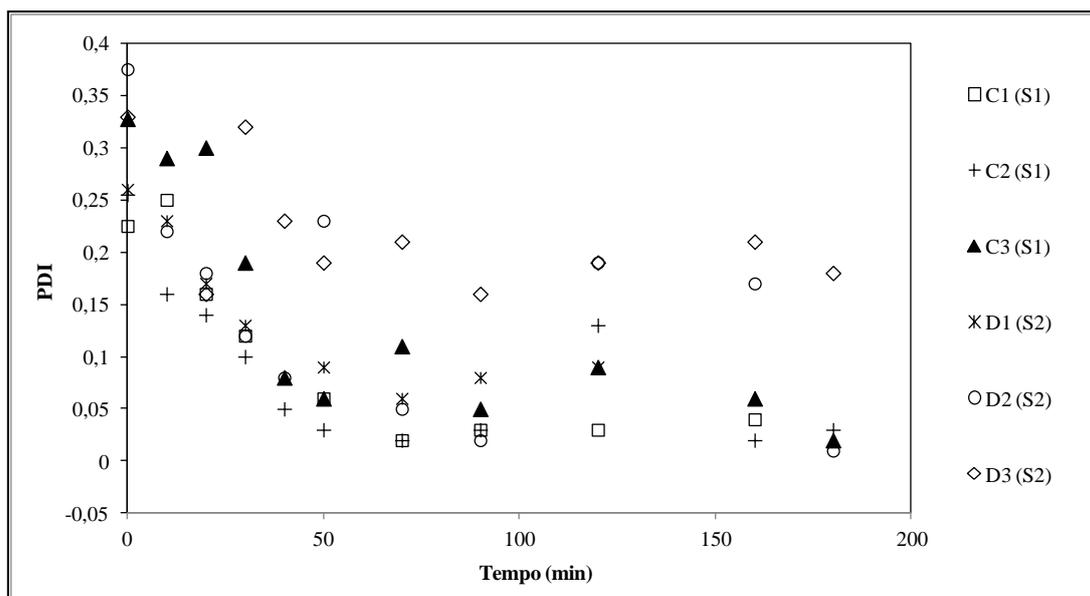
(A)



(B)



(C)



(D)

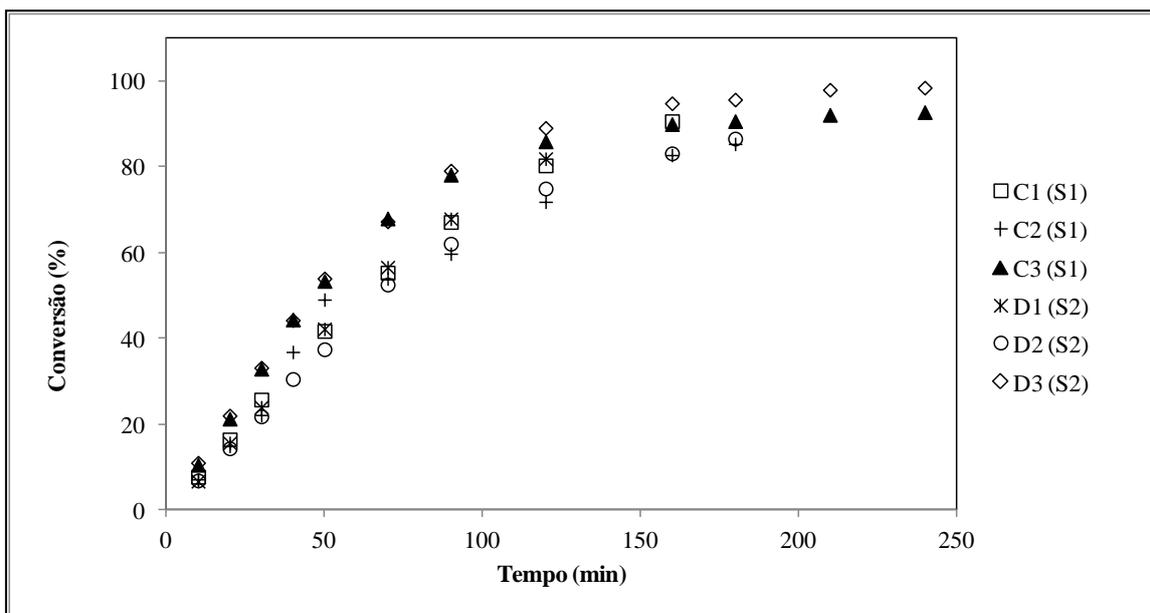


Figura 4.13: (A) Diâmetro da partícula *versus* tempo, (B) Diâmetro da partícula *versus* tempo sem o experimento D3 (S2), (C) PDI *versus* tempo e (D) Conversão *versus* tempo para as reações de copolimerização em miniemulsão do STY-BA/SMA.

Cabe resaltar que para formar nanogotas estáveis na copolimerização em miniemulsão o processo é mais complexo, pois ao sintetizar uma miniemulsão a outra estará no agitador magnético e pode desestabilizar a qualquer momento, fato que

ocorreu no experimento D3 (S2), na síntese da mistura de 50:50 (w/w) dos dois monômeros, com 95 minutos no rotor-estator e 3 vezes no ultrassom, ao analisar os diâmetros de partícula observa-se que são completamente instáveis. O que indica o grau de complexidade dessas miniemulsões.

Na Figura 4.13 (A) é possível observar o comportamento do D_p deste experimento, a Figura 4.13 (B) apresenta o grupo de experimentos sem o teste D3 (S2). A diminuição do diâmetro de partícula devido à atuação do KPS fica nítida nos primeiros 50 minutos iniciais. O tempo reacional foi maior em relação aos testes com o acrilato de butila, pois as nanopartículas de estireno necessitam de maior tempo para polimerizar. Os experimentos com 2% de co-estabilizante SMA apresentaram coalescência como nos casos da homopolimerização do estireno e do acrilato de butila. A conversão máxima só foi obtida para os dois experimentos com 4% de SMA, os demais permaneceram fixos na faixa dos 90% de conversão devido ao menor tempo reacional.

A Figura 4.14 apresenta os espectros dos monômeros puros e das amostras retiradas ao longo da reação. O comportamento espectral é similar ao discutido anteriormente, em que a evolução dos valores de absorbância é diretamente proporcional ao aumento da conversão e formação das nanopartículas.

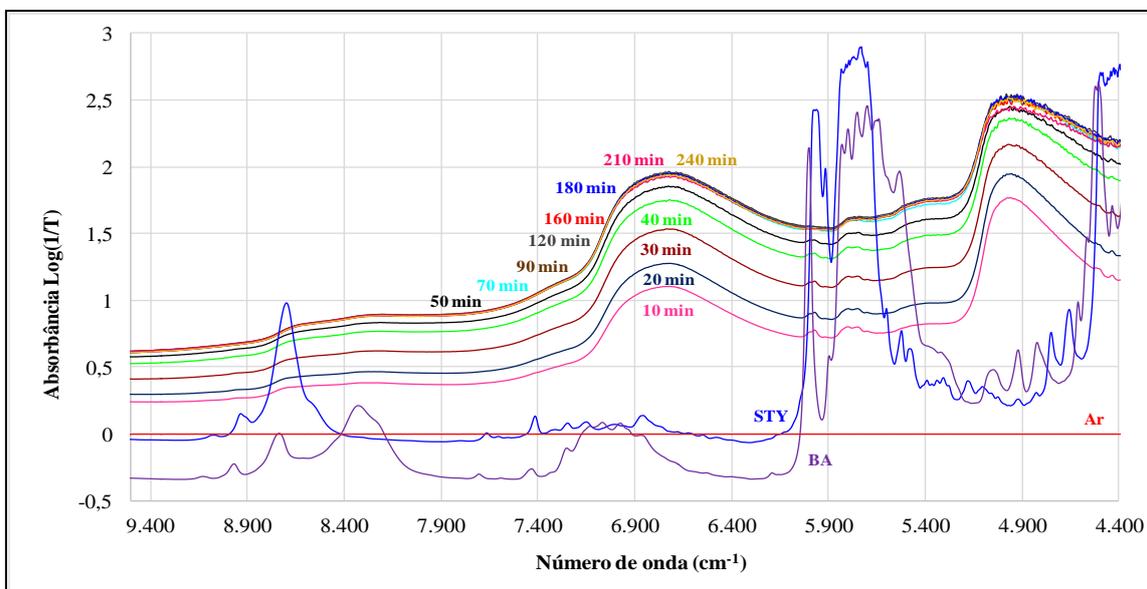


Figura 4.14: Espectros NIR coletados ao longo da polimerização do STY-BA/SDS/SMA C3 (S1).

O modelo de calibração foi gerado com os experimentos C2 (S1), C3 (S1) e D2 (S2), a validação externa foi realizada com os testes C1 (S1) e D1 (S2). As faixas espectrais de 4400 – 6500 cm^{-1} , 4400 – 8000 cm^{-1} e 4400 – 9500 cm^{-1} foram testadas devido a atuação dos dois monômeros no meio reacional. A Tabela 4.8 exibe os resultados de calibração e validação externa para todos os comprimentos de onda analisados.

Tabela 4.8: Resultados de calibração NIR *versus* propriedades das amostras de látex: Série C2 (S1), C3 (S1) e D2 (S2), série para validação: C1 (S1) e D1 (S2) em diferentes faixas espectrais.

Faixa Espectral de 4400 – 6500 cm^{-1}

| Propriedades | Correlação (R^2) - | | Fatores | Tratamento |
|---------------------------------|------------------------|-------|---------|------------|
| | RMSEC | RMSEP | | |
| Conversão (%) | 0,99 | 0,99 | 7 | Bruto |
| Dp (nm) | 0,96 | 0,94 | 7 | Bruto |
| Np (10^{16}) (Partículas/L) | 0,94 | 0,96 | 5 | Bruto |
| Ap (10^7) (cm^2) | 0,99 | 0,99 | 6 | Bruto |

Faixa Espectral de 4400 – 8000 cm^{-1}

| Propriedades | Correlação (R^2) - | | Fatores | Tratamento |
|---------------------------------|------------------------|-------|---------|------------|
| | RMSEC | RMSEP | | |
| Conversão (%) | 0,99 | 0,99 | 6 | Bruto |
| Dp (nm) | 0,91 | 0,97 | 5 | Bruto |
| Np (10^{16}) (Partículas/L) | 0,93 | 0,96 | 3 | Bruto |
| Ap (10^7) (cm^2) | 0,99 | 0,97 | 5 | Bruto |

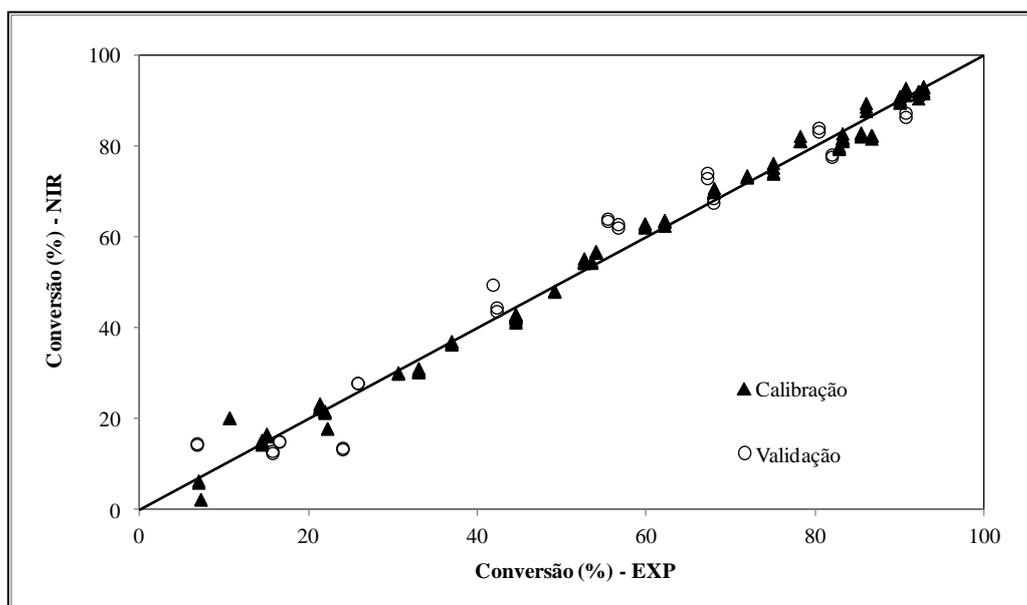
Faixa Espectral de 4400 – 9500 cm^{-1}

| Propriedades | Correlação (R^2) - RMSEC | Correlação (R^2) - RMSEP | Fatores | Tratamento Matemático |
|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------|--------------------------|
| Conversão (%) | 0,99 | 0,98 | 7 | Bruto |
| Dp (nm) | 0,92 | 0,95 | 6 | Bruto |
| Np (10^{16}) (Partículas/L) | 0,93 | 0,96 | 3 | Bruto |
| Ap (10^7) (cm^2) | 0,99 | 0,97 | 6 | Bruto |

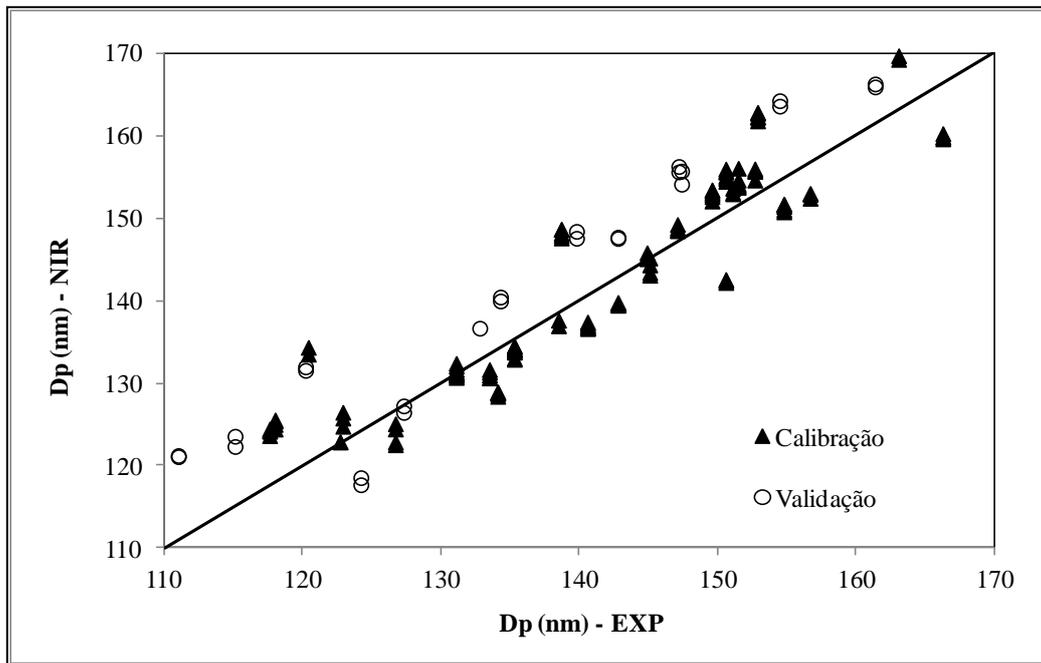
Os resultados da calibração e validação são excelentes para todas as propriedades estudadas com o número de fatores entre 3 e 7 que indica um bom polinômio para a calibração, os espectros também não precisaram de um método de calibração robusto, o espectro bruto foi suficiente para gerar uma boa correlação. O Dp se destaca tanto na calibração quanto na validação externa, pois apresenta bons resultados em diferentes comprimentos de onda.

Neste contexto, a Figura 4.15 ilustra os ajustes dos modelos de calibrações e validação para todas as propriedades estudadas e as Figuras do erro de calibração SECV se encontram no Apêndice 6.5.

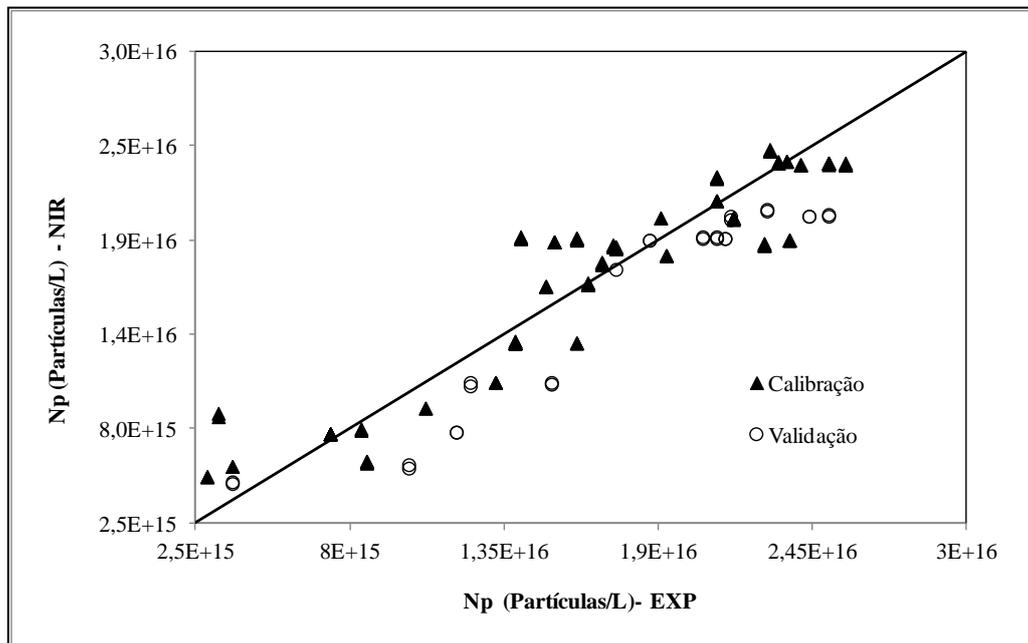
(A)



(B)



(C)



(D)

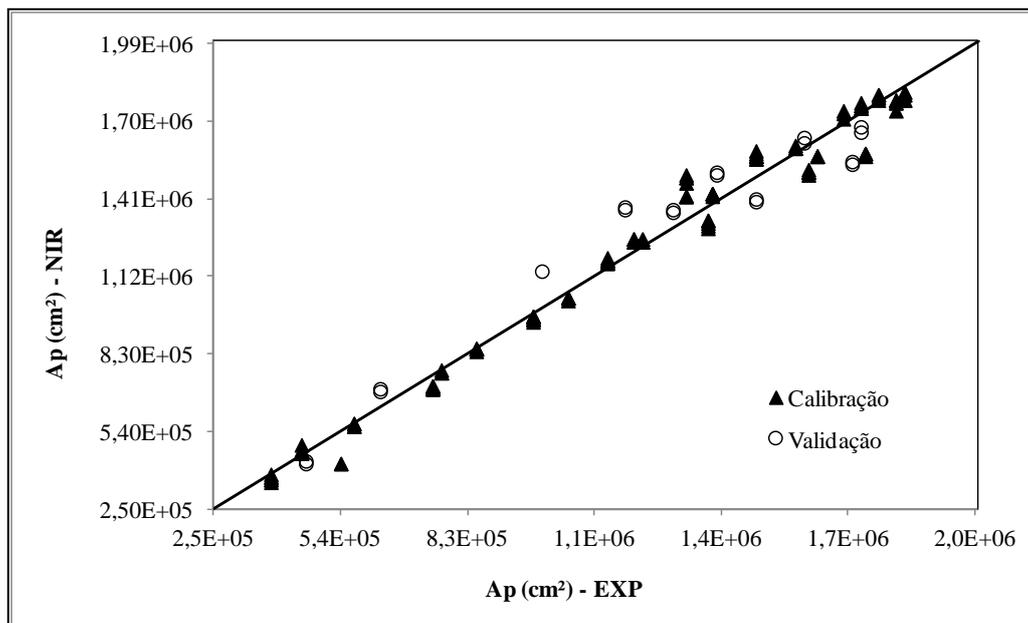
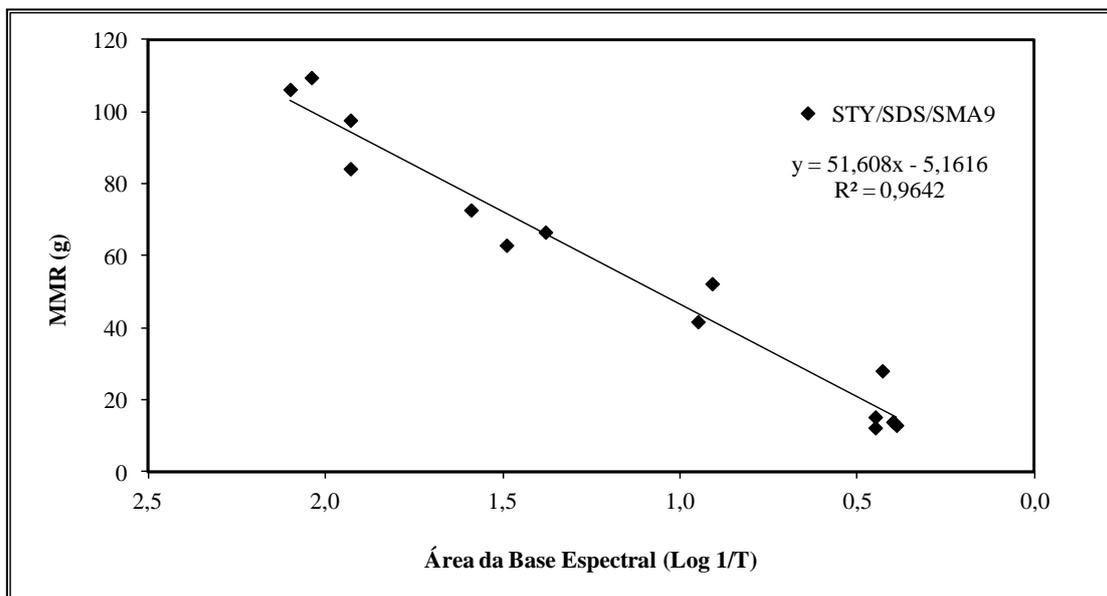


Figura 4.15: Valores preditos *vs* observados para a série de calibração C2 (S1), C3 (S1) e D2 (S2), e validação dos experimentos C1 (S1) e D1 (S2): Modelo matemático - Espectro Bruto (Faixa Espectral de 4400 – 9500 cm^{-1}): (A) Conversão – NIR *versus* Conversão Exp; (B) D_p - NIR *versus* D_p – Exp; (C) N_p - NIR *versus* N_p – Exp; (D) A_p - NIR *versus* A_p – Exp.

Os gráficos de predição dos valores experimentais em relação aos preditos demonstram excelentes correlações para todas as propriedades estudadas. Com isso, é interessante observar que a faixa espectral de 4400 – 6500 cm^{-1} gerou resultados mais significativos que os demais pela quantidade de informações contida nesta região. Segundo CHICOMA *et al.* (2011) a inclusão da faixa espectral de 5.701 a 6.447 cm^{-1} gera melhores modelos de calibração para o monitoramento do crescimento do tamanho das partículas.

Neste contexto, esta região se tornou muito significativa em termos de dados sobre o consumo do monômero remanescente de modo que foi correlacionada a área da base espectral na região de 6100 a 6200 cm^{-1} (Figura 3.14) para a homopolimerização do estireno, do acrilato de butila e da copolimerização STY-BA, de modo similar ao estudo realizado no Capítulo III. A correlação entre o consumo de monômero remanescente em relação à evolução da área da base espectral (ABE) pode ser apreciada na Figura 4.16 (A) e na Figura 4.16 (B), onde têm se a evolução da conversão *versus* a ABE para a homopolimerização em miniemulsão do STY/SDS/SMA9.

(A)



(B)

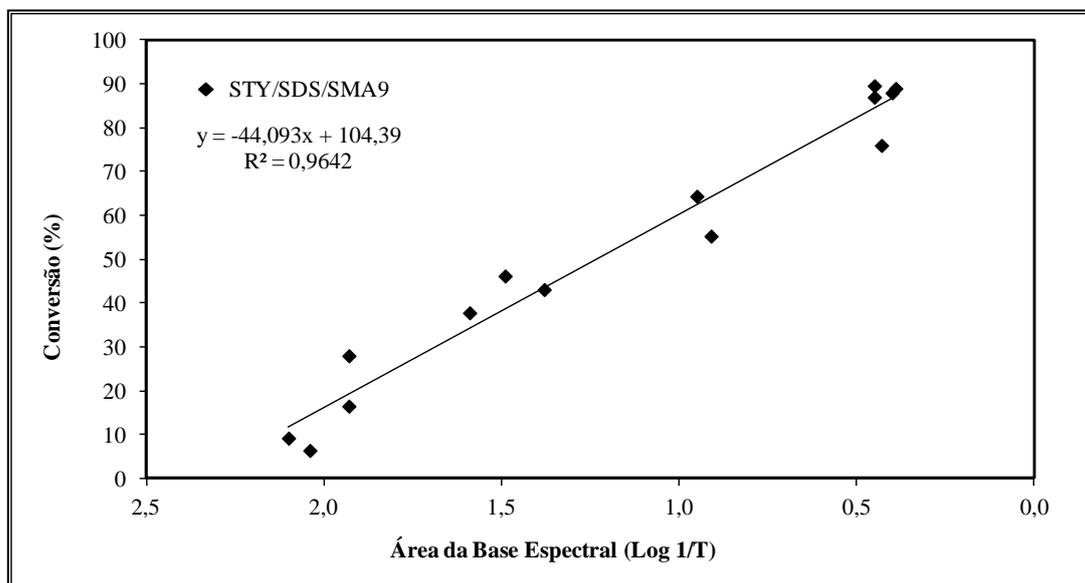
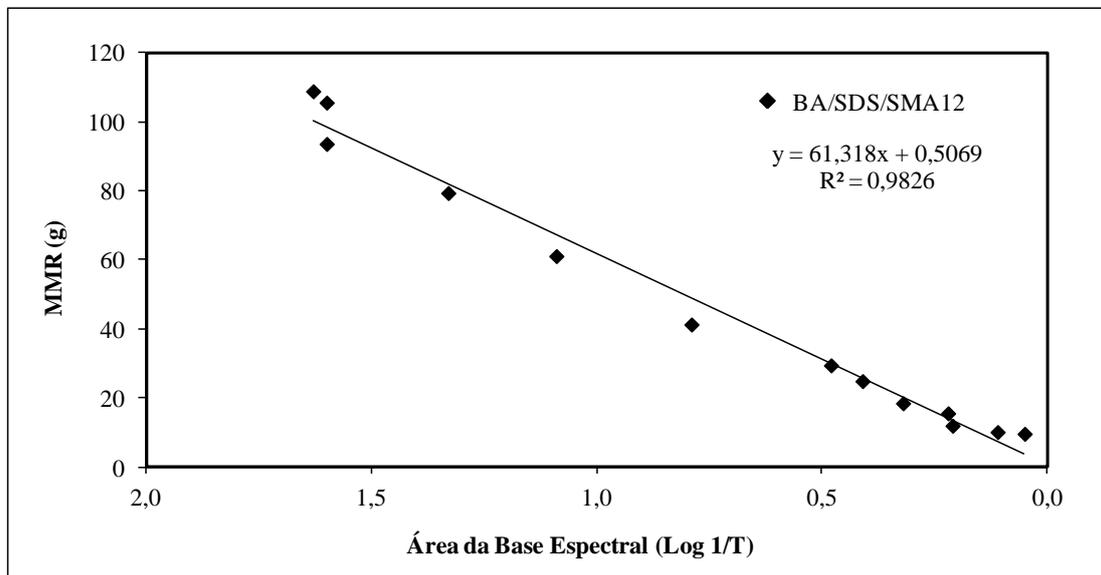


Figura 4.16: (A) Consumo de monômero remanescente *versus* evolução da área da base espectral e (B) Conversão *versus* ABE para o experimento STY/SDS/SMA9.

Em seguida, foi estudada esta correlação para o monômero acrilato de butila. A Figura 4.17 (A) apresenta o consumo de monômero em relação à área da base espectral

e a Figura 4.17 (B) correlaciona à conversão com a ABE para o experimento BA/SDS/SMA12.

(A)



(B)

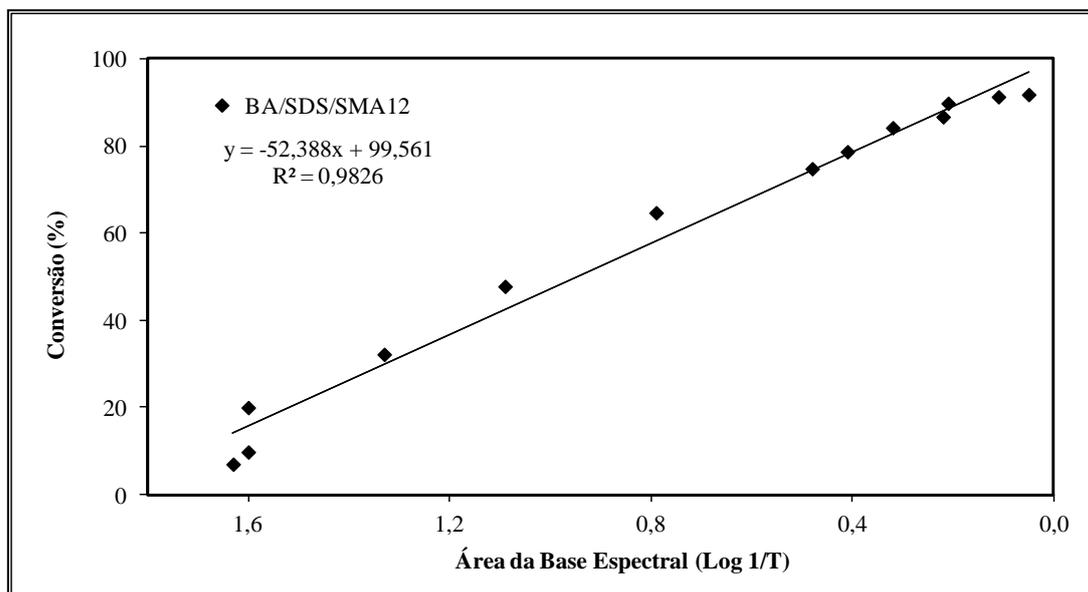
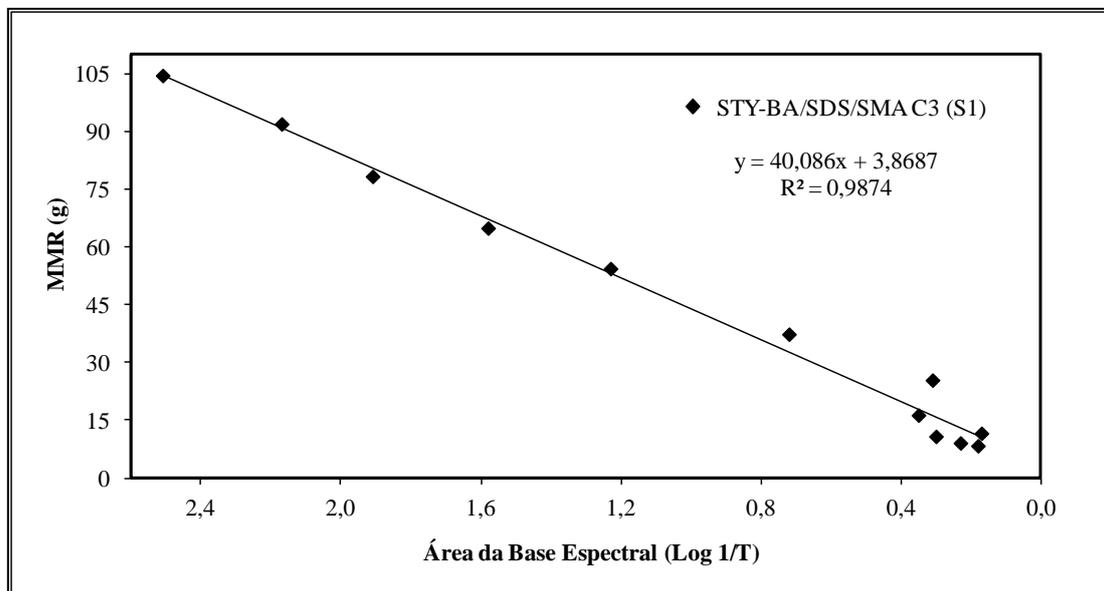


Figura 4.17: (A) Consumo de monômero remanescente *versus* evolução da área da base espectral e (B) Conversão *versus* ABE para o experimento BA/SDS/SMA12.

Para finalizar, foi estabelecida a correlação linear envolvendo a copolimerização do estireno com o acrilato de butila. A Figura 4.18 (A) demonstra o decréscimo da absorvância da área da base espectral em relação ao consumo de monômero e na Figura

4.18 (B) observa-se este decréscimo versus a conversão para o ensaio STY-BA/SDS/SMA C3 (S1)

(A)



(B)

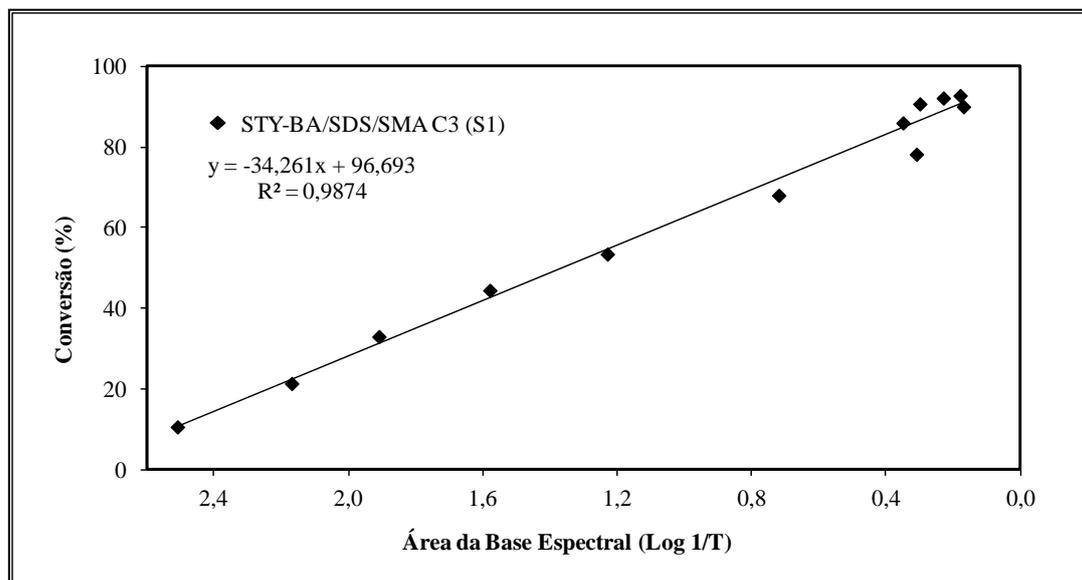


Figura 4.18: (A) Consumo de monômero remanescente *versus* evolução da área da base espectral e (B) Conversão *versus* ABE para o experimento STY-BA/SDS/SMA C3 (S1).

Como discutido anteriormente, a diminuição da área da base espectral é diretamente proporcional ao consumo do monômero durante a reação, sendo

estabelecidos excelentes coeficientes de correlação de forma linear. Nestes experimentos os diâmetros de partícula são estáveis e o espectro possui menos ruídos, o que facilita a análise do processo. Conclui-se que independente do monômero utilizado essa região apresenta importantes informações sobre a formação de nanopartículas e do consumo de monômero remanescente; este estudo proporciona a fácil detecção das propriedades de interesse pelo operador do espectrofotômetro NIR sem a necessidade de técnicas de referência ou métodos de calibração para validar o processo, o que torna a ferramenta ainda mais versátil no meio industrial.

4.6. Estudo da correlação espectral entre diferentes espectrofotômetros NIR

De posse dos espectros obtidos no espectrofotômetro da Thermo Scientific iS50 FT-IR (França) iniciamos o estudo de comparação espectral com os espectros coletados pelo espectrofotômetro NIR da ABB Bomem FTLA – 2000 (Brasil), com o objetivo de testar a calibração/validação entre os diferentes métodos de análise (reflectância e transflectância). Primeiramente os espectros dos monômeros: estireno (STY) e acrilato de butila (BA) dos diferentes espectrofotômetros foram comparados, como pode ser visualizado na Figura 4.19.

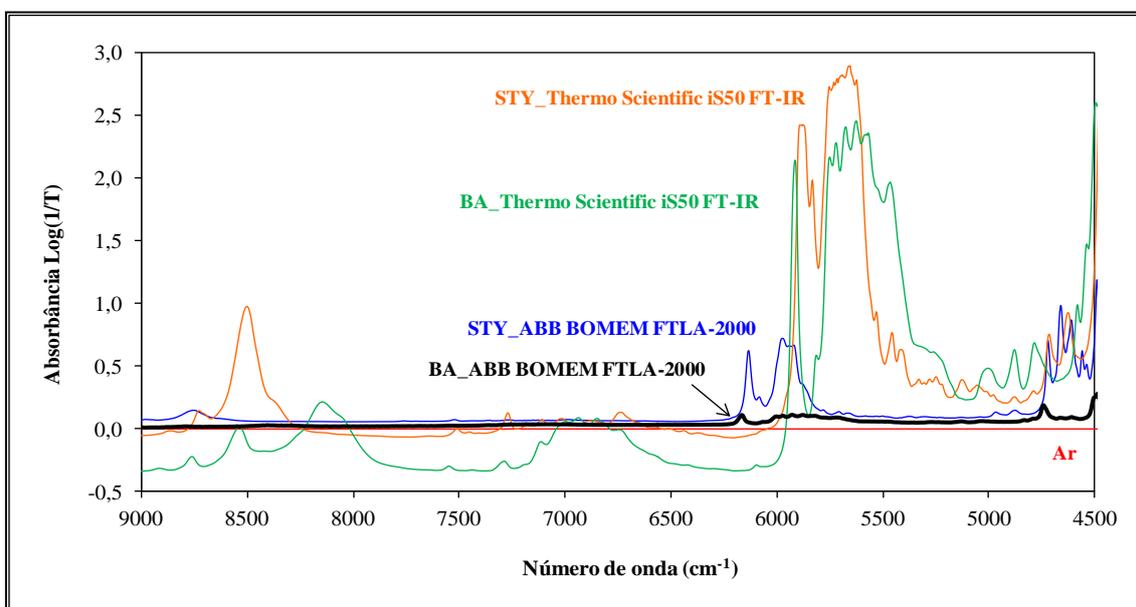


Figura 4.19: Espectros NIR dos monômeros: estireno (STY) e acrilato de butila (BA) coletados em diferentes espectrofotômetros.

Existe grande diferença entre a absorvância dos espectros da Thermo Scientific em relação aos da ABB Bomem FTLA-2000. O modo de análise do primeiro equipamento é por reflectância, no qual a luz incide sobre a superfície da amostra e é refletida de forma difusa para o detector, com resolução de $0,09\text{ cm}^{-1}$, indicada para sistemas opacos (SIESLER *et al.*, 2002). O tipo de sonda usado no segundo equipamento é de transflectância que consiste na combinação do método de transmitância com o de reflectância, possui o caminho ótico de feixe duplo pelo qual a radiação passa duas vezes através da amostra e possui a resolução de 8 cm^{-1} . Esta técnica vem sendo utilizada em emulsões e em líquidos turvos contendo dispersões de partículas sólidas (CHICOMA *et al.*, 2011; GUIMARAES, 2012; CÓLMAN *et al.*, 2014).

Os dados espectrais nos remetem a conclusão de que o modo de análise por reflectância apresenta resultados mais significativos em comparação ao método de transflectância. Cabe ressaltar que o espectrofotômetro da Thermo Scientific lançado em 2012, possui tecnologia mais moderna e melhores resoluções espectrais frente ao da ABB Bomem FTLA-2000 que foi adquirido em 2005.

Com isso, foi estruturado um modelo de calibração no espectrofotômetro da ABB Bomem FTLA – 2000 (Brasil) com os espectros dos experimentos STY/SMA2, STY/SMA3, STY/SMA5, STY/SMA6, STY/SMA7 e STY/SMA9 coletados no espectrofotômetro da Thermo Scientific iS50 FT-IR (França). O comprimento de onda selecionado foi de $4500\text{ a }9500\text{ cm}^{-1}$ e os resultados desta calibração podem ser apreciados na Tabela 4.9. As figuras referentes ao coeficiente de correlação (R^2) e o erro médio de validação (SECV) se encontram no Anexo 6.5.

Tabela 4.9: Resultados de calibração NIR *versus* propriedades das amostras de látex: Série STY/SMA2, STY/SMA3, STY/SMA5, STY/SMA6, STY/SMA7 e STY/SMA9.

| Propriedade | Correlação (R^2) | Fatores | MT Calibração |
|----------------------|----------------------|---------|---------------|
| Conversão (%) | 0,96 | 7 | Bruto |
| Dp (nm) | 0,85 | 7 | Bruto |
| Np (Partículas/L) | 0,92 | 7 | Bruto |
| Ap (cm^2) | 0,97 | 7 | Bruto |

MT – Tratamento Matemático

As melhores correlações observadas neste experimentos foram obtidas a partir do espectro Bruto. Foram testados a 1ª e 2ª derivada espectral, sendo que os resultados nesta fase foram similares aos obtidos com o espectro Bruto. Ao tentarmos realizar a validação externa dos experimentos STY/SDS1 e STY/LY9 (Capítulo III), que foram sintetizados no NUESC/Brasil o software PLSPlus/IQ apresentou erro de validação. A grande diferença da absorbância espectral impossibilitou a validação destes experimentos, que necessitam de uma prévia correção dos efeitos de linha de base para serem correlacionados. Conclui-se então que o estudo de novos softwares que correlacionem à linha de base espectral de diferentes espectrofotômetros é de suma importância para o meio acadêmico e industrial, pois possibilitará o aumento do banco de dados com experimentos gerados em diferentes partes do mundo, fazendo com que a técnica possa prever distintos sistemas de polimerização em miniemulsão.

4.7. Considerações Parciais

Diferentes condições experimentais foram avaliadas com o objetivo de gerar miniemulsões estáveis. O primeiro grupo de experimentos composto pela homopolimerização do STY, BA e copolimerização do STY-BA contendo altas concentrações de monômero e submetido a diferentes tensões de cisalhamento no rotor-estator, apresentou diâmetros de partículas instáveis, que comprovaram a presença de mecanismo de nucleação adicional (micelar e/ou homogênea) no início da reação. Constatou-se ao longo desses testes que o uso do rotor-estator estabilizou parcialmente as nanogotas por um curto espaço de tempo tendendo a coalescência e que alguns ajustes nas condições experimentais precisavam ser feitos para que o emulsificante e co-estabilizante envolvessem completamente a interface da gota.

Com o desenvolvimento de novas condições experimentais, ao variar a concentração dos emulsificantes e do iniciador, as nanogotas permaneceram instáveis. Os experimentos contendo 2% do co-estabilizante SMA para todos os monômeros testados (STY, BA e copolimerização STY-BA) apresentaram estabilidade moderada durante as reações, ocorrendo um aumento nos diâmetros de partícula no final da reação indicando coalescência.

Então a concentração de co-estabilizante foi ajustada para 4% de SMA, o tempo no rotor-estator para 95 minutos e as amostras passaram 3 vezes pelo processo de

sonificação para todos os monômeros estudados. Conclui-se, portanto, que o tempo no rotor-estator, a quantidade de sonificação e a concentração de co-estabilizante são de fundamental importância para a obtenção de uma miniemulsão estável.

Neste contexto, os dados experimentais realizados com o grupo do estireno (STY) quando correlacionados com os dados do espectrofotômetro NIR de modo *off-line* indicaram evolução da linha de base espectral devido à nucleação e o crescimento das partículas, foi possível identificar de forma eficaz a cinética reacional. Através da estruturação do modelo de calibração foi possível testar diferentes comprimentos de onda sendo selecionado a de 4400 – 9500 cm^{-1} . Os resultados da calibração e validação externa para todas as propriedades estudadas apresentaram excelentes correlações, indicando estabilidade das miniemulsões e reprodutibilidade com as técnicas de referência. O uso da sonda de reflectância apresentou ganhos significativos na geração do modelo de calibração/validação.

Estudos similares foram realizados com o acrilato de butila (BA), que apresentou maior estabilidade e velocidade reacional. Todos os experimentos obtiveram 100% de conversão e os espectros coletados apresentaram pouca influência do monômero nas partículas poliméricas formadas na região de 5200 a 6100 cm^{-1} , indicando a eficaz miscibilidade dos reagentes com o meio, favorecendo a obtenção de uma miniemulsão estável. O modelo de calibração gerado e a validação externa apresentaram boas correlações com as propriedades estudadas, utilizando o modelo simples de correlação - espectro bruto. Observa-se que mesmo o espectrofotômetro NIR com um alto poder de resolução apresentou dificuldades em desempenhar a validação externa para o diâmetro de partícula. Outro fator a ser analisado consiste na precisão da técnica de referência DLS que apresentou dificuldades na determinação do diâmetro de partícula para sistemas contendo altas concentrações de monômero.

Nas reações de copolimerização do estireno com o acrilato de butila (STY/BA) cabe ressaltar que a síntese das nanogotas ocorre de modo mais complexo em comparação a homopolimerização. Foram testados dois tipos de síntese e conclui-se que a síntese S1, onde tínhamos a presença de 50% (w/w) de gotas de estireno e 50% (w/w) de gotas do acrilato de butila introduzidas no mesmo reator e polimerizadas ao mesmo tempo, apresentou maior estabilidade reacional com a concentração de 4% de co-estabilizante SMA em comparação com a síntese 2 em que o preparo da fase orgânica através da mistura de 50:50 (w/w) dos dois monômeros foi homogeneizada em conjunto. Os modelos de calibração e validação foram estruturados e todos os

comprimentos de onda foram estudados, na faixa espectral de 4400 – 6500 cm^{-1} foram obtidos excelentes resultados para todas as propriedades devido a grande quantidade de informação referente à influência do monômero na nucleação de partículas.

As informações contidas no comprimento de onda de 5800 a 6200 cm^{-1} foram então correlacionados através do cálculo da área da base espectral com o consumo de monômero remanescente e com a conversão para todos os monômeros e sistemas estudados. Os resultados demonstram que o consumo de monômero e a conversão são diretamente proporcionais com a diminuição da área da base espectral. Esta região apresenta informações importantes sobre o consumo de monômero e a formação das nanopartículas, estabelecendo como técnica de referência à experiência do operador em observar a diminuição desta banda espectral que foi comprovada pela correlação desenvolvida neste trabalho.

Por fim, o estudo da correlação de dados entre o espectrofotômetro da Thermo Scientific iS50 FT-IR com o da ABB Bomem FTLA – 2000 sinalizou grande diferença entre a absorvância dos espectros devido a maior resolução do primeiro equipamento que por utilizar a sonda de reflectância apresentou melhores resultados comparado a de transfectância. Além disso, a estruturação do modelo de calibração no software PLS da ABB Bomem FTLA – 2000 com espectros do grupo experimental STY/SMA da Thermo Scientific iS50 FT-IR demonstrou boas correlações, no entanto, a diferença da absorvância espectral impossibilitou a validação externa do experimentos STY/SDS e STY/LI, pois os espectros necessitam da correção nos efeitos de linha de base para então serem validados. Estas descobertas motivam a pesquisa de novos softwares que proporcionem a correlação espectral. Toda esta gama de conhecimento faz da técnica NIR uma ferramenta ainda mais versátil para o monitoramento da polimerização em miniemulsão.

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O desenvolvimento deste trabalho foi motivado pelo crescente interesse do meio científico em desvendar e monitorar sistemas de polimerização em miniemulsão por serem complexos e de difícil estabilização. Com isso, algumas conclusões podem ser obtidas a partir deste estudo:

- 1) O espectrofotômetro NIR se mostrou eficaz no monitoramento em linha do sistema até então inédito na literatura: a polimerização em miniemulsão contendo líquidos iônicos como emulsificantes. O líquido iônico $[C_{12}mim]Cl$ apresentou comportamento similar ao emulsificante convencional SDS, conseguindo manter estáveis as polimerizações em presença de diferentes monômeros e com um tempo reacional menor em comparação ao emulsificante convencional.
- 2) A descoberta da condição experimental ideal com 4% de co-estabilizante hexadecano ou metacrilato estearílico (SMA), em 95 minutos no rotor-estator e passando 3 vezes pelo ultrassom foi outro aspecto importante na tese. Comprovou-se que em sistemas completamente distintos o percentual de co-estabilizante para proporcionar maior estabilidade é o mesmo, com disso, compreende-se que o tempo de síntese e a concentração de co-estabilizante são de fundamental importância para a obtenção de uma perfeita miniemulsão.
- 3) As propriedades poliméricas como conversão, diâmetro, número e área superficial da partícula indicaram boas correlações com os valores preditos pelo NIR, tanto para a calibração, quanto para a validação externa. Em casos específicos, onde o diâmetro de partícula se apresentou instável, o espectrofotômetro conseguiu detectar estas interferências, no entanto, o modelo de calibração apresentou dificuldades em correlacionar os valores preditos com os observados pelo DLS, devido à estruturação das condições experimentais e caracterização das nanopartículas, demonstrando a importância da precisão do método de referência na elaboração do banco de dados do espectrofotômetro

NIR. Independente das dificuldades do modelo de calibração as validações externas apresentaram resultados satisfatórios em todos os testes.

- 4) Através da análise dos dados espectrais foi observado a evolução da linha de base em função da nucleação e crescimento das nanopartículas, identificando de forma eficaz a cinética da reação. Na região entre 5800 a 6200 cm^{-1} foram obtidas informações valiosas sobre as bandas espectrais para todos os monômeros estudados. Além disso, foi possível testar diferentes comprimentos de onda, verificou-se que a faixa de 4400 – 9500 cm^{-1} englobaram os dados espectrais mais importantes e gerou interessantes modelos de calibração e validação externa.
- 5) Nos ensaios pré-eliminatórios de copolimerização observou-se que o sistema sintetizado com 50% (w/w) de gotas de estireno e 50% (w/w) de gotas do acrilato de butila introduzidas no mesmo reator e polimerizadas ao mesmo tempo apresentou maior estabilidade reacional e menor transferência de massa entre as gotas formadas, diferente das copolimerizações com o preparo da fase orgânica que foi homogeneizada em conjunto através da mistura de 50:50 (w/w) dos dois monômeros. Nestes experimentos a faixa espectral que apresentou melhor correlação foi de 4400 – 6500 cm^{-1} devido a grande quantidade de informação referente à influência do monômero na nucleação das nanogotas.
- 6) Além disso, a área da base espectral na região de 5800 a 6200 cm^{-1} foi correlacionada com o consumo de monômero remanescente e com a conversão para todos os sistemas estudados, onde a área da base decresce de modo linear com o consumo de monômero, informando o término da nucleação e consequente formação de partículas, o que torna este método de análise uma referência para a determinação do consumo de monômero remanescente sem precisar da calibração prévia do espectrofotômetro.
- 7) Cabe salientar que os dados do espectrofotômetro da Thermo Scientific iS50 FT-IR ou serem correlacionados com o da ABB Bomem FTLA – 2000 apresentaram grande diferença entre as absorvâncias espectrais. Foi possível identificar que o monitoramento com as sondas de reflectância geram resultados mais significativos quando comparado à sonda de transreflectância. Com isso, foi possível estruturar um modelo de calibração no software PLS da ABB Bomem FTLA – 2000 com espectros grupo experimental STY/SMA da Thermo Scientific iS50 FT-IR e gerar excelentes resultados de calibração. No entanto,

torna-se necessária uma correção nos efeitos de linha de base para que os espectros da validação externa possam ser validados.

- Perspectivas Futuras:

A correção dos efeitos de linha de base sugere para trabalhos futuros o estudo de novos softwares que correlacionem os dados espectrais entre diferentes equipamentos para a formação de um banco de dados universal que possa prever distintos sistemas de polimerização em miniemulsão.

Para algo mais audacioso, o desenvolvimento de pesquisas voltadas ao monitoramento *on-line* das copolimerizações em miniemulsões contendo líquidos iônicos pode ser testado, com o objetivo de analisar a composição dos produtos formados, a influência dos diferentes reagentes e verificar se o instrumento é capaz de detectar todas essas variáveis.

A caracterização das amostras também pode ser realizada por outras técnicas de referência como a cromatografia gasosa e pelo calorímetro diferencial de varredura (DSC). O estudo da condição experimental ideal para miniemulsões menores com o diâmetro de 10 a 70 nm, também constitui um campo ainda a ser desbravado. Além disso, o uso do espectrofotômetro NIR no monitoramento *on-line* da reação de polimerização em miniemulsão com interferência externa de uma segunda miniemulsão adicionada no sistema, podem gerar interessantes informações para o meio acadêmico e industrial.

Enfim, são raros os relatos na literatura que abordem este tema, então todo esforço com o intuito de ampliar as faixas de utilização da espectrofotometria NIR serão de grande valia para o aperfeiçoamento da técnica e suas aplicações nas indústrias produtoras de látex.

Capítulo VI

APÊNDICE 1. Coeficiente de Correlação (R^2) e erro médio de validação (SECV) para reações com STY/LI, MMA/SDS e MMA/LI

6.1. Figuras do Coeficiente de Correlação (R^2) e erro médio de validação (SECV) para as reações com STY/LI

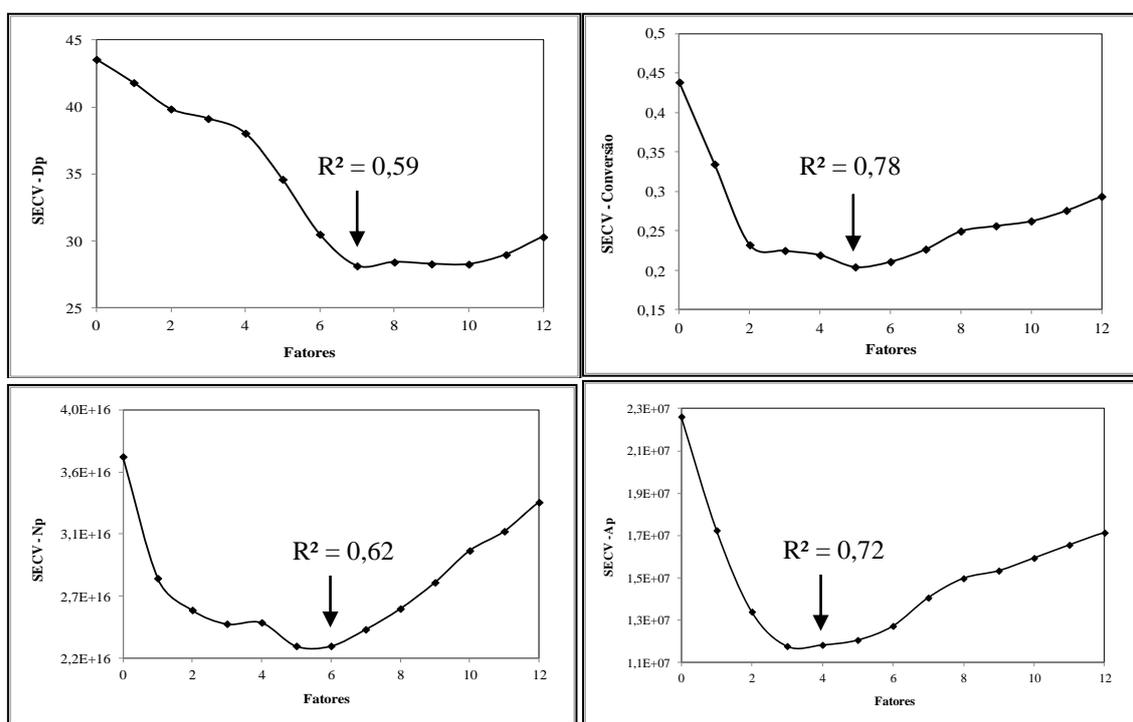
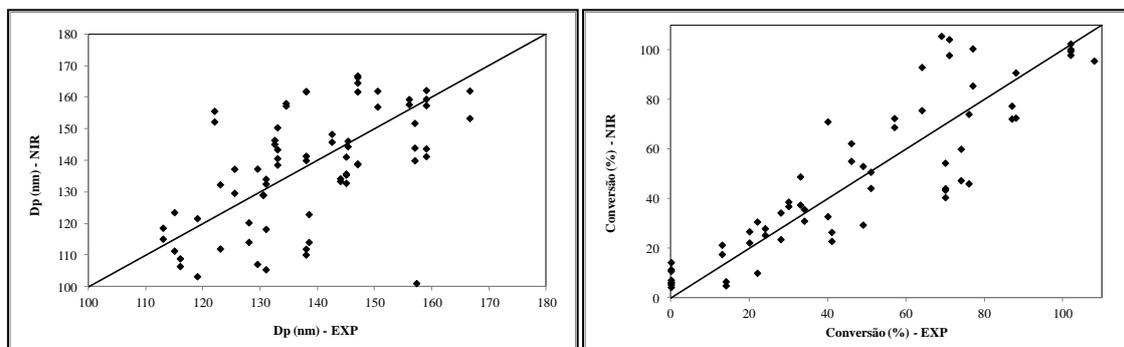


Figura 6.1: Erro médio (SECV) para série STY/LI6, STY/LI7, STY/LI8 e STY/LI10: Dp - Espectro Bruto, Conversão – 1ª Derivada, Np – 1ª Derivada, Ap – 1ª Derivada.



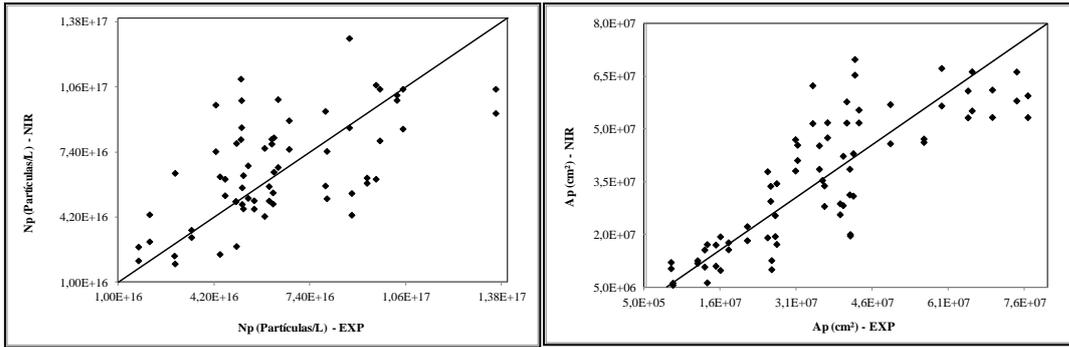


Figura 6.2: Valores preditos vs observados para série STY/SDS2, STY/SDS3, STY/SDS4 e STY/SDS5: Dp - Espectro Bruto, Conversão – 1ª Derivada, Np – 1ª Derivada, Ap – 1ª Derivada.

6.2. Figuras do Coeficiente de Correlação (R^2) e erro médio de validação (SECV) para as reações com MMA/SDS

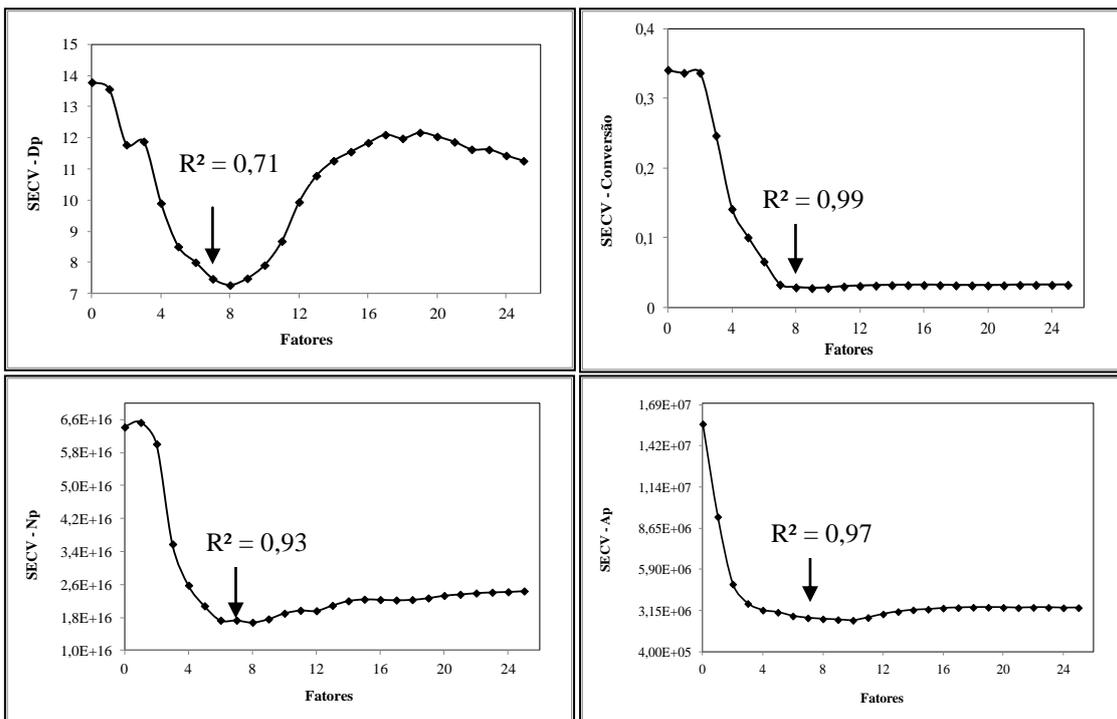


Figura 6.3: Erro médio (SECV) para série MMA/SDS1, MMA/SDS4, MMA/SDS5 e MMA/SDS6: Dp – 2ª Derivada, Conversão – Espectro Bruto, Np – Espectro Bruto, Ap – 1ª Derivada.

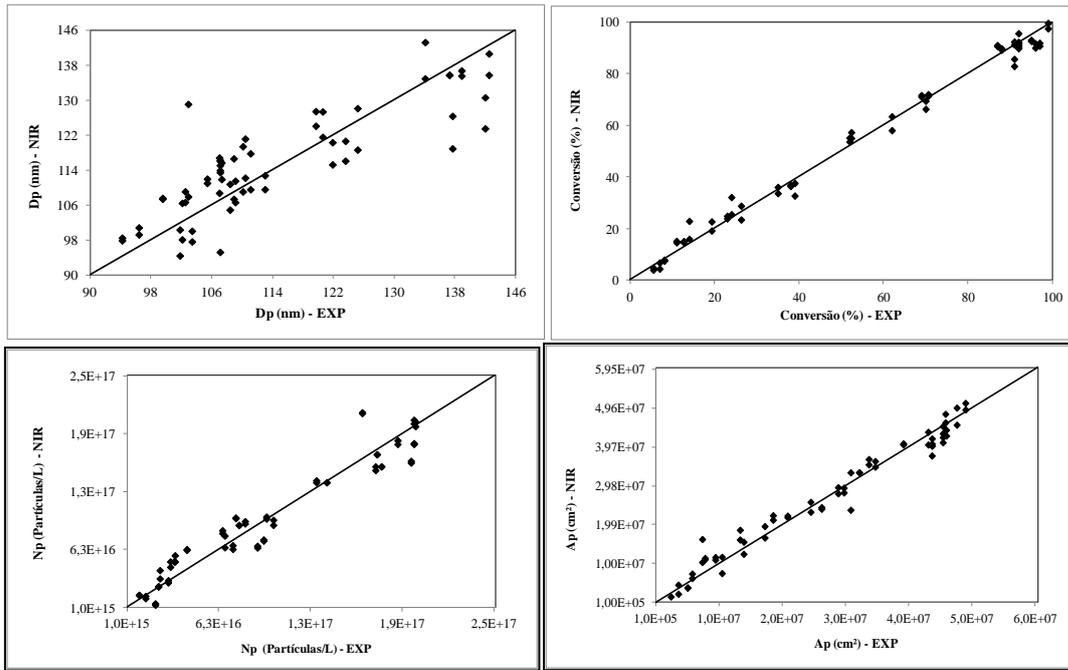
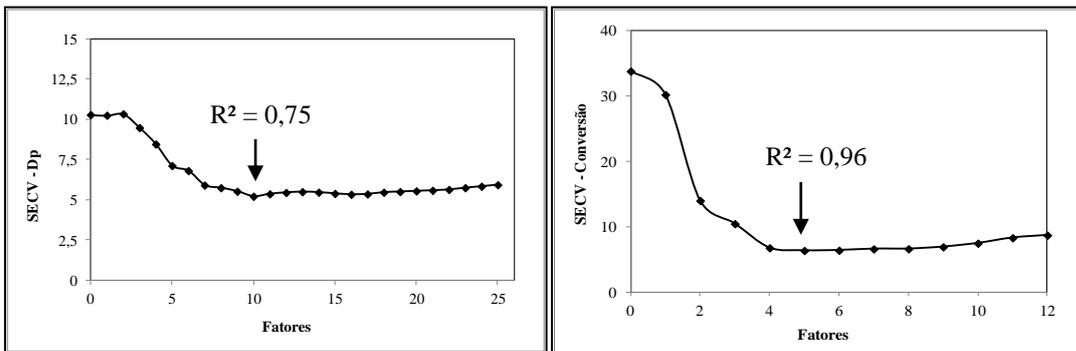


Figura 6.4: Valores preditos vs observados para série MMA/SDS1, MMA/SDS4, MMA/SDS5 e MMA/SDS6: Dp – 2ª Derivada, Conversão – Espectro Bruto, Np – Espectro Bruto, Ap – 1ª Derivada.

6.3. Figuras do Coeficiente de Correlação (R^2) e erro médio de validação (SECV) para as reações com MMA/LI



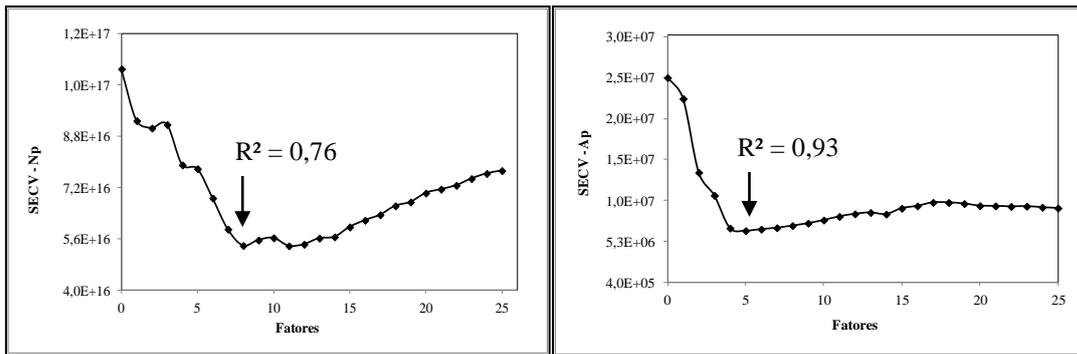


Figura 6.5: Erro médio (SECV) para Série MMA/LI1, MMA/LI2, MMA/LI3 e MMA/LI5: Dp – Espectro Bruto, Conversão – 2ª Derivada, Np – Espectro Bruto, Ap – 1ª Derivada.

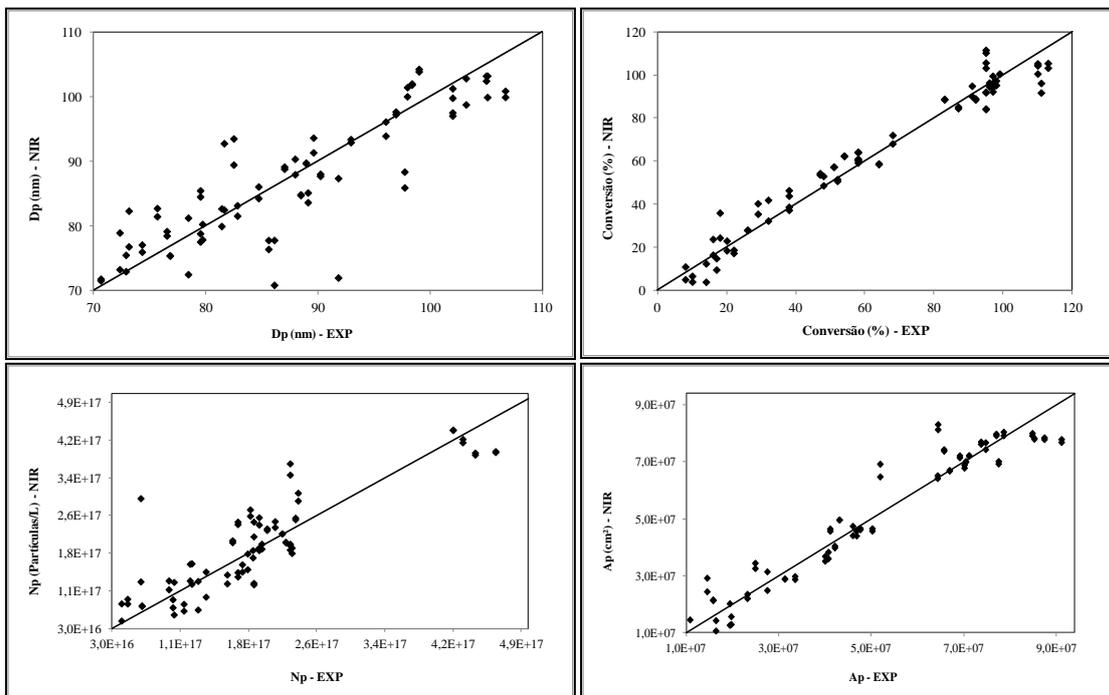


Figura 6.6: Valores preditos vs observados para Série MMA/LI1, MMA/LI2, MMA/LI3 e MMA/LI5: Dp – Espectro Bruto, Conversão – 2ª Derivada, Np – Espectro Bruto, Ap – 1ª Derivada.

APÊNDICE 2. Coeficiente de Correlação (R^2) e SECV para reações com STY/SMA, BA/SMA, Copolimerização STY-BA/SMA, STY/SMA (Calib FR - BR)

6.4. Figuras do Erro médio de validação (SECV) para as reações com STY/SMA na Faixa Espectral de 4400 – 9500 cm^{-1} .

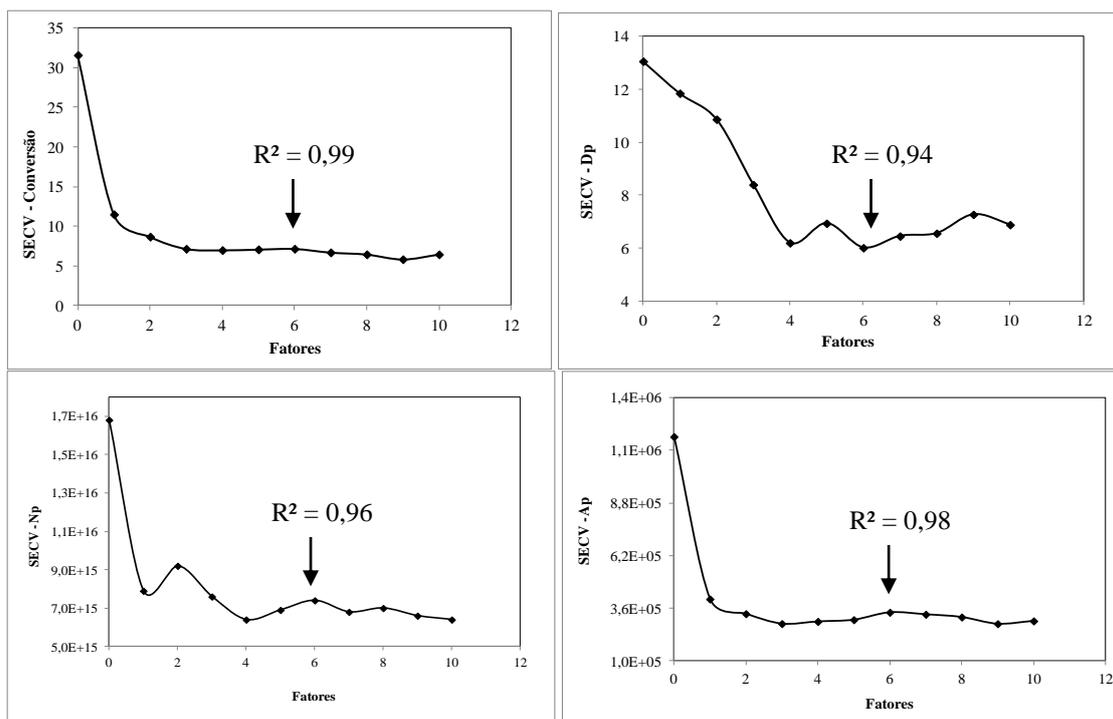


Figura 6.7: Erro médio (SECV) para a série de calibração STY/SMA2, STY/SMA3, STY/SMA6 e STY/SMA7, validação dos experimentos STY/SMA5 e STY/SMA9: Conversão – Espectro Bruto, Dp – Espectro Bruto, Np – Espectro Bruto, Ap – Espectro Bruto.

6.5. Figuras do Erro médio de validação (SECV) para as reações com BA/SMA na Faixa Espectral de 4400 – 9500 cm^{-1} .

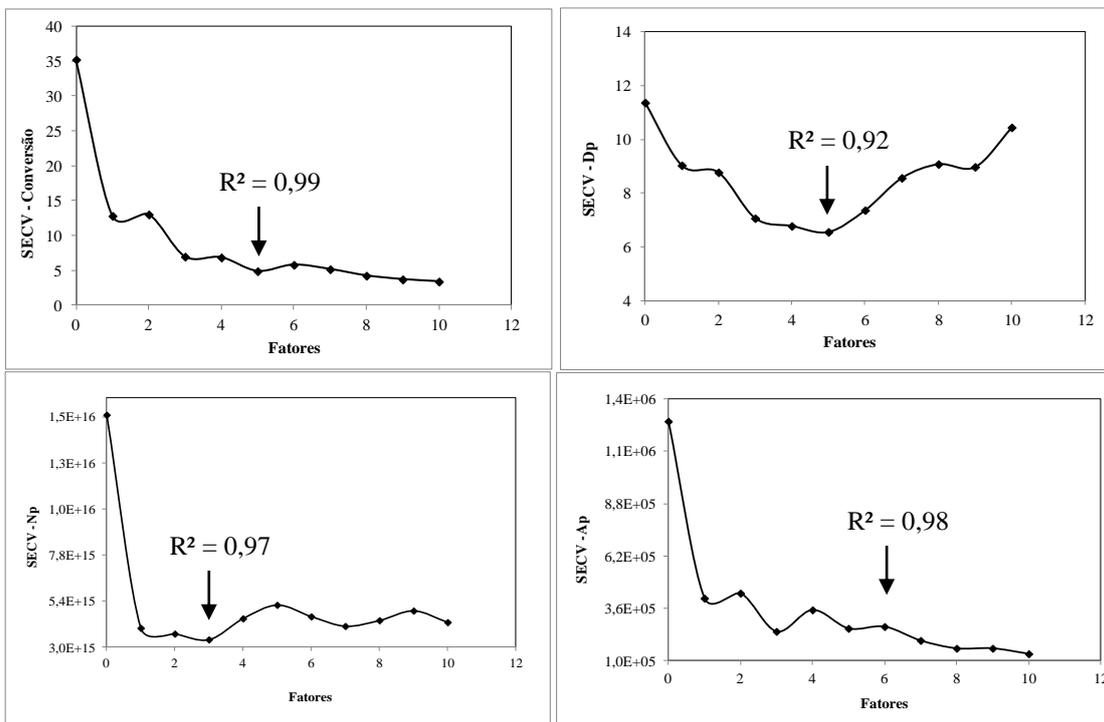
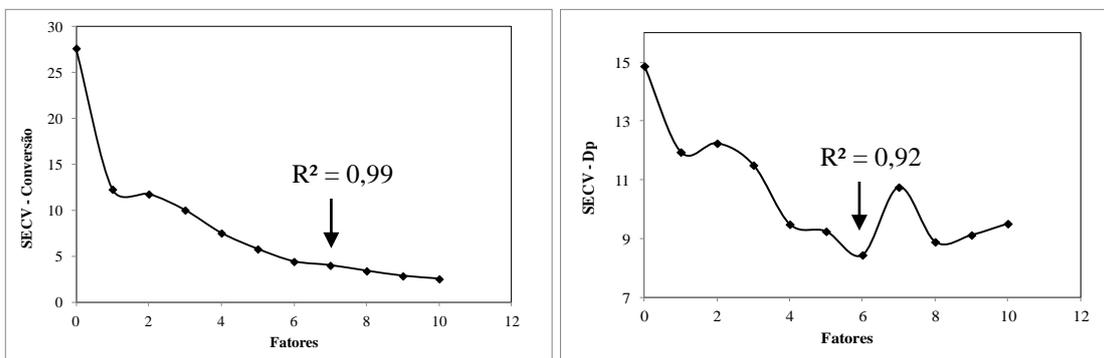


Figura 6.8: Erro médio (SECV) para a série de calibração BA/SMA10, BA/SMA11, BA/SMA13 para calibração, validação do experimento BA/SMA12: Modelo matemático - Espectro Bruto.

6.6. Figuras do Erro médio de validação (SECV) para as reações de Copolimerização em miniemulsão do STY-BA/SMA.



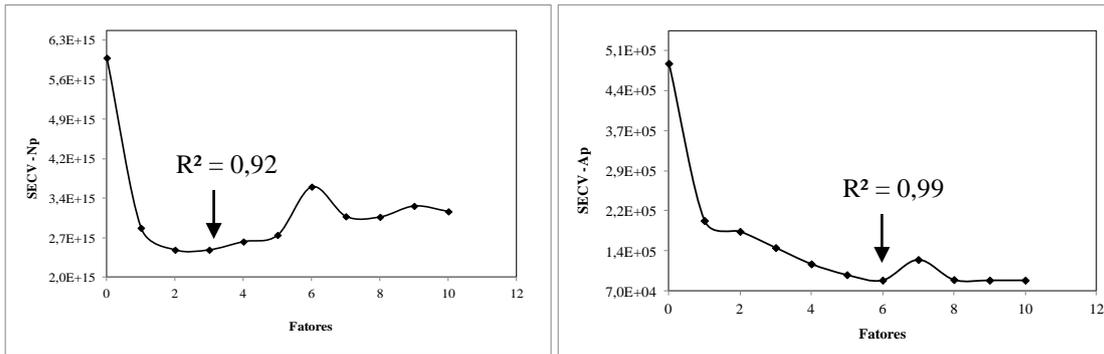


Figura 6.9: Erro médio (SECV) para a série de calibração C2 (S1), C3 (S1) e D2 (S2), e validação dos experimentos C1 (S1) e D1 (S2): Modelo matemático - Espectro Bruto (Faixa Espectral de 4400 – 9500 cm^{-1}).

6.7. Figuras do Coeficiente de Correlação (R^2) e erro médio de validação (SECV) para as reações do STY/SMA (Espectros obtidos na França calibração realizada no Brasil).

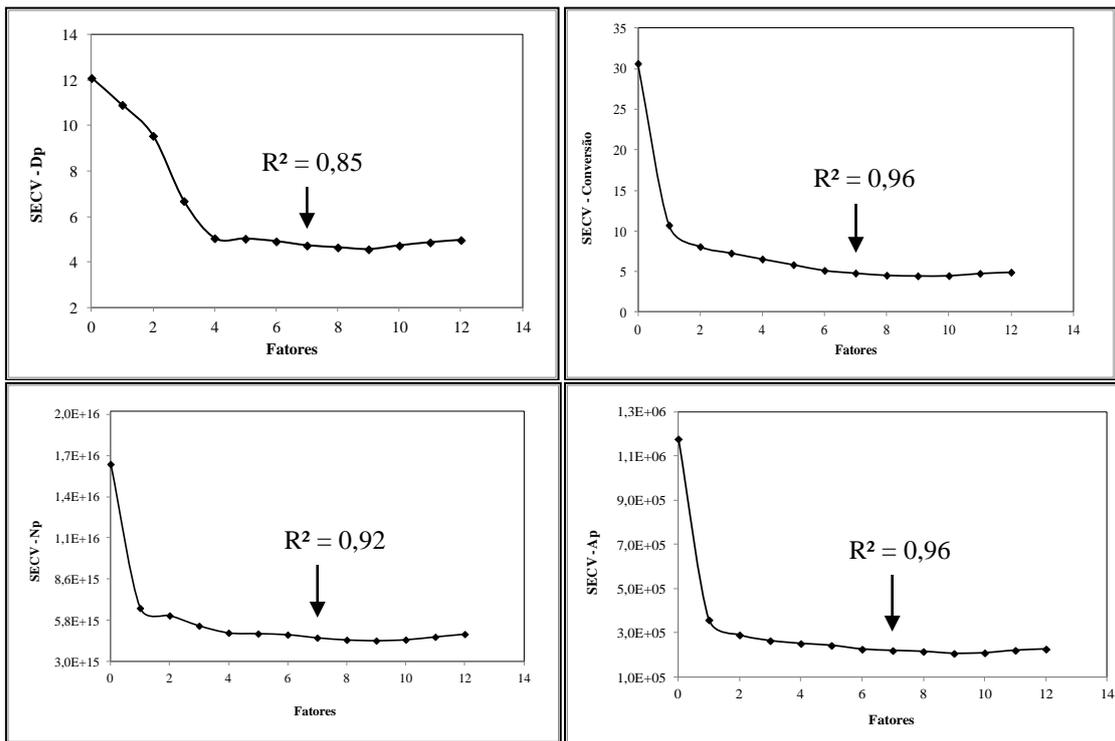


Figura 6.10: Erro médio (SECV) para Série STY/SMA (espectros da Thermo Scientific iS50 FT-IR, calibração no PLS da ABB Bomem FTLA – 2000): Modelo matemático - Espectro Bruto (Faixa Espectral de 4400 – 9500 cm^{-1}).

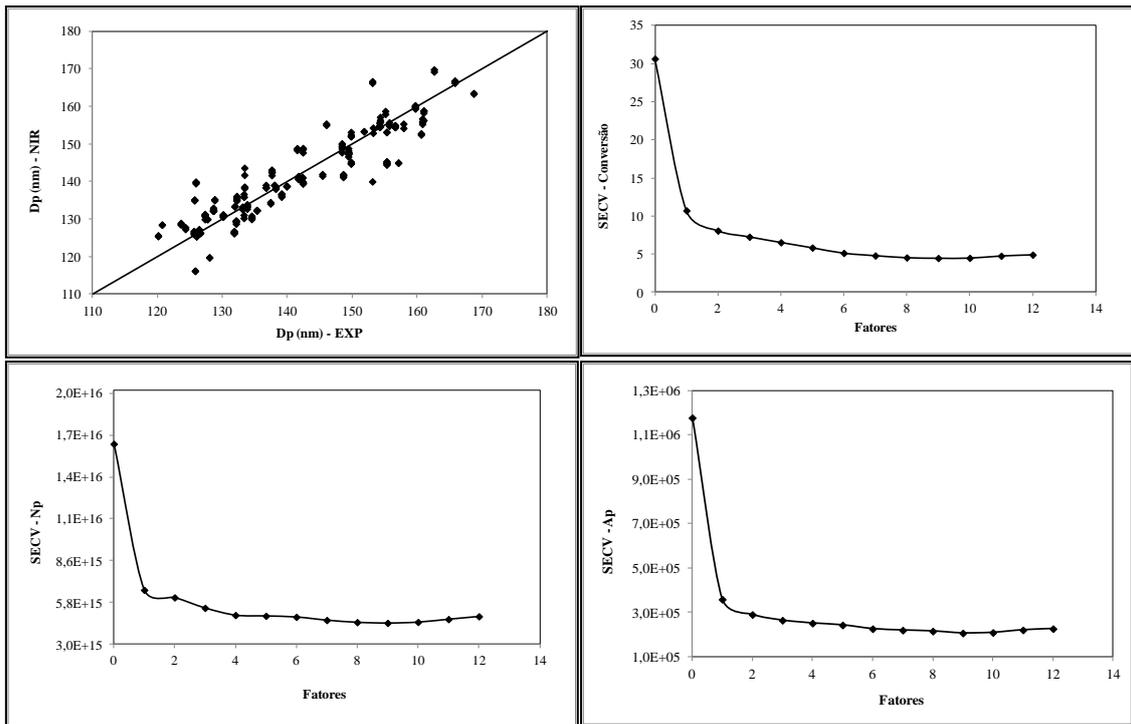
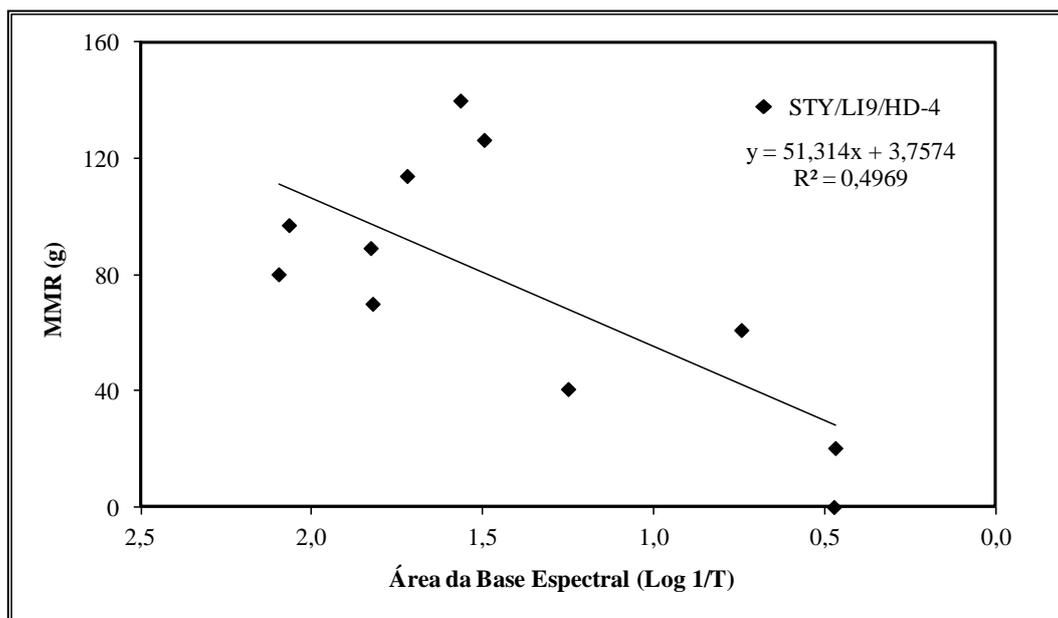


Figura 6.11: Valores preditos vs observados para Série STY/SMA (espectros da Thermo Scientific iS50 FT-IR, calibração no PLS da ABB Bomem FTLA – 2000): Modelo matemático - Espectro Bruto (Faixa Espectral de 4400 – 9500 cm^{-1}).

APÊNDICE 3. Estudo da área da base espectral para reações envolvendo líquidos iônicos

6.8. Evolução da área da base espectral em relação ao consumo de monômero remanescente e da conversão para o experimento STY/LI9 com 4% de hexadecano.

(A)



(B)

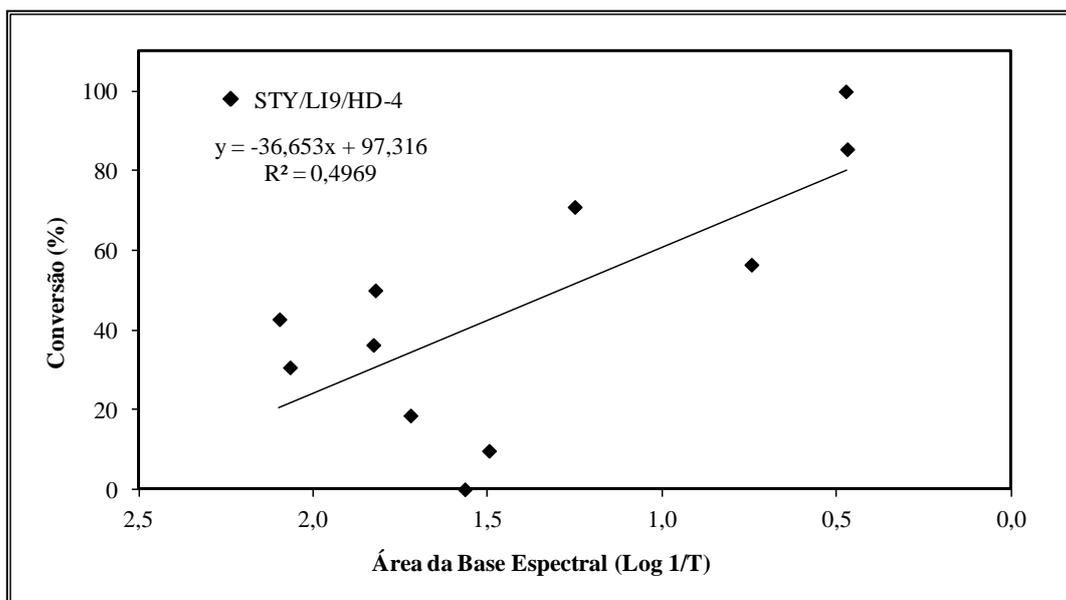
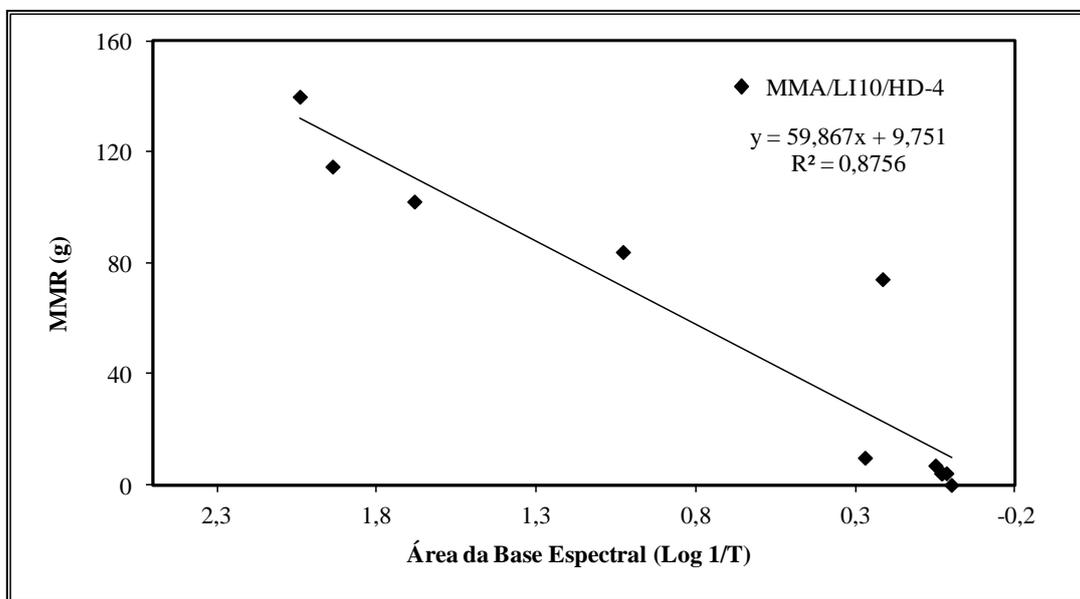


Figura 6.12: (A) Evolução do consumo de monômero remanescente *versus* área da base espectral e (B) Conversão *versus* evolução da ABE para o experimento STY/LI9.

6.9. Evolução da área da base espectral em relação ao consumo de monômero remanescente e da conversão para o experimento MMA/LI10 com 4% de hexadecano.

(A)



(B)

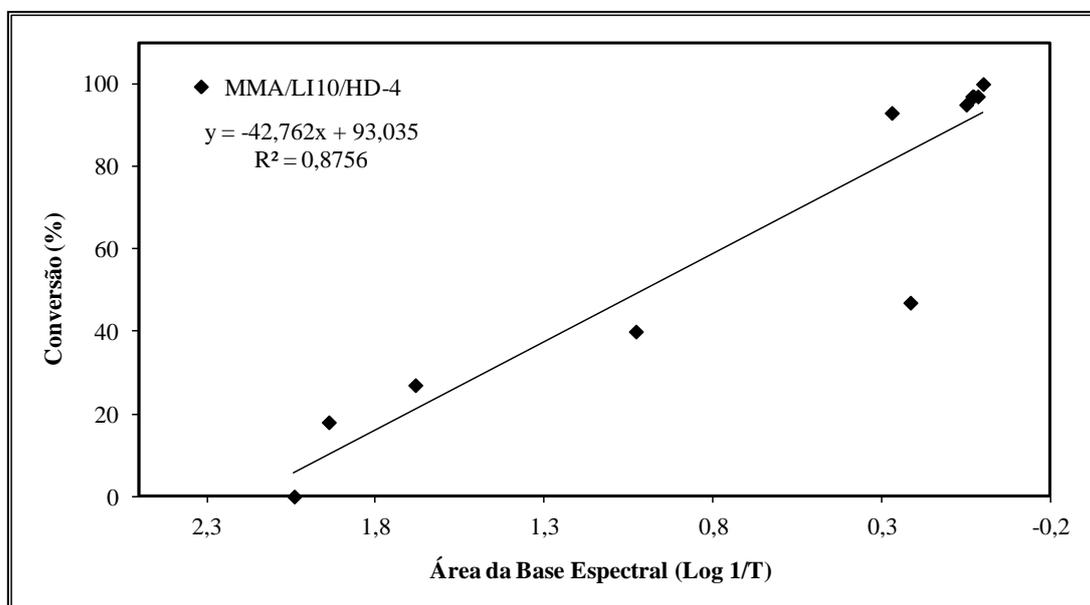


Figura 6.13: (A) Consumo de monômero remanescente *versus* evolução da área da base espectral e (B) Conversão *versus* ABE para o experimento MMA/LI10.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDOU, L. A. W.; EL-MOLLA, M. M.; HAKEIM, O. A.; EL-GAMMAL, M. S.; SHAMEY, R. Synthesis of nanoscale binders through mini emulsion polymerization for textile pigment applications. *Ind Eng Chem Res*, 52, p. 2195–2200, 2013.

AGARWAL, S.; GRABE, N. Use of Reactive and Functional Hydrophobes (Hydrophobins) in the Miniemulsion Polymerization of Styrene and Methyl Methacrylate, *Macromol. Chem. Phys.*, 212, p.391-400, 2011.

ANTONIETTI, M.; LANDFESTER, K. Polyreactions in Miniemulsions, *Progress in Polymer Science*, 27, p. 689 – 757, 2002.

ARAUJO, A.M. **Monitoramento de processos em tempo real espectrofotometria no infravermelho próximo**. Dissertação (Programa de pós Graduação em Engenharia de Processos) – Universidade Tiradentes, Sergipe, 2007.

ARAUJO, A. M.; SANTOS, L. M.; FORTUNY, M.; MELO, R. L. F. V.; COUTINHO, R. C. C.; SANTOS, A. F. Evaluation of water content and average droplet size in water-in-crude oil emulsions by means of near-infrared spectroscopy. *Energy & Fuels*, 22, 3450-3458, 2008.

ASUA, J. M. Miniemulsion Polymerization, *Progress in Polymer Science*, 27, p.1283–1346, 2002.

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

ATTWOOD, D.; FLORENCE, A. T. Surfactant Systems, Their Chemistry Pharmacy and Biology, *Chapman an Hall*, New York, 1983.

AUTRAN, C.; CAL, J. C.; ASUA, J. M. Miniemulsion Polymerization Kinetics Using Oil-Soluble Initiators, *Macromolecules*, 40 (17), p. 6233 – 6238, 2007.

BALABIN, R. M.; SAFIEVA, R. Z. Biodiesel classification by base stock type (vegetable oil) using near infrared spectroscopy data, *Analytica Chimica Acta*, 689, 190-197, 2011.

BALTAZAR, Q. Q.; CHANDAWALLA, J.; SAWYER, K.; ANDERSON, J. L. Interfacial and micellar properties of imidazolium-based monocationic and dicationic ionic liquids, *Colloids & Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 302, p. 150 - 156, 2007.

BASKAR, G.; LANDFESTER, K.; ANTONIETTI, M. Comblike Polymers with Octadecyl Side Chain and Carboxyl Functional Sites: Scope for Efficient Use in Miniemulsion Polymerization, *Macromolecules*, 33, p. 9228-9232, 2000.

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

BLANCHARD, L. A.; BRENNECKE, J. F. Recovery of Organic Products from Ionic Liquids Using Supercritical Carbon Dioxide, *Industrial and Engineering Chemical Research*, 40, p. 287-292, 2001.

BLANCO, M.; VILLARROYA, I. NIR spectroscopy: a rapid-response analytical tool. *Trends in analytical chemistry*, 21, p. 240-250, 2002.

BLESIC, M.; MARQUES, M. H.; PLECHKOVA, N. V. ; SEDDON, K. R.; REBELO, L. P. N.; LOPES, A. Self-aggregation of ionic liquids: micelle formation in aqueous solution, *Green Chemistry*, 9, p.481-490, 2007.

BORGES, G. R. **Desenvolvimento de metodologia para estudo do comportamento de fases em altas pressões de sistemas contendo petróleo e CO₂**. Tese (Programa de pós Graduação em Engenharia de Processos) – Universidade Tiradentes, Sergipe, 2014.

BORGES, G. R.; FARIAS, G. B.; BRAZ, T. M.; SANTOS, L. M.; AMARAL, M. J.; FORTUNY, M.; FRANCESCHI, E.; DARIVA, C.; SANTOS, A. F. Use of near

infrared for evaluation of droplet size distribution and water content in water-in-crude oil emulsions in pressurized pipeline. *Fuel*, 147, p. 43-52, 2015.

BORIN, A. **Aplicação de Quimiometria e Espectroscopia no Infravermelho no Controle de Qualidade de Lubrificantes**. Dissertação (Instituto de Química - Laboratório de Quimiometria em Química Analítica) Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2003.

BOWLAS, C. J.; BRUCE, D. W.; SEDDON, K. R. J. Liquid-Crystalline ionic liquid, *Chem. Soc., Chem. Commun*, p. 1625, 1996.

BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E.H.; GRULKE, E.A. *Polymer Handbook*, 4th ed, Wiley, New York, 1999.

BRENNECKE, J.; MAGINN, E. Ionic liquids: innovative fluids for chemical processing, *AIChE Journal*, 47, p. 2384-2389, 2001.

BRUSAMARELLO, C. Z.; SANTOS, L. M.; AMARAL, M.; BARRA, G. M. O.; FORTUNY, M.; SANTOS, A. F.; ARAÚJO, P. H. H.; SAYER, C. Monitoring pyrrol polymerization using on-line conductivity measurements and neural networks. *Macromolecular Symposia*, 333, p. 113 – 121, 2013.

CALABRESE, V.; ATIEMO-OBENG, V. A. **In handbook of industrial mixing: Science and Practice**. Ed: Paul, Wiley & Sons: New Jersey, p. 479-506, 2004.

CAPEK, I.; CHERN, C. S. Radical Polymerization in Direct Mini-Emulsion Systems, *Advances in Polymer Science*, 155, 2001.

CAPEK, I. Sterically and electrosterically stabilized emulsion polymerization. Kinetics and preparation, *Advances in Colloid and Interface Science*, 99, p.77-162, 2002.

CAPELETTO, C. A.; SAYER, C.; ARAÚJO, P. H. H. Styrene miniemulsion polymerization: Incorporation of N-alkanes, 319, p. 54-63, 2012.

CARDOSO, P. B.; ARAUJO, P. H. H.; SAYER, C. Encapsulation of Jojoba and Andiroba Oils by Miniemulsion Polymerization. Effect on Molar Mass Distribution. *Macromol. Symp.*, v.324, p.114-123, 2013.

CASEY, M. B. **Study of Monomer Droplet Behavior in Miniemulsions**. Thesis of doctorate - Lehigh University, Bethlehem, 2009.

CHEMTOB, A.; KUNSTLER, B.; CROUTXÉ-BARGHORN, C.; FOUCHARD, S. Photoinduced miniemulsion polymerization. *Colloid Polym. Sci.*, 288, p. 579–587, 2010.

CHERN, C.; CHANG, H. A. Competitive particle nucleation mechanism in the polymerization of homogenized styrene emulsions, *European Polymer Journal*, 39, p. 1421–1429, 2003.

CHICOMA, D. L. **Monitoramento em Linha de Reações de Copolimerização em Emulsão de Acetato de Vinila e Acrilato de Butila em um Reator Contínuo Pulsado de Pratos Perfurados usando Espectroscopia NIR**. Tese (Programa de pós Graduação em Engenharia Química) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

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

CHICOMA, D.L.; SAYER, C.; GIUDICI, R. In-Line Monitoring of Particle Size during Emulsion Polymerization under Different Operational Conditions using NIR Spectroscopy, *Macromol. React. Eng.*, 5, 150–162, 2011.

COLMÁN, M. M. E.; MOREIRA, R. P. M.; AMARAL, M.; ARAÚJO, P. H. H.; SAYER, C. Incorporation of PMMA and PS in Styrene and Methyl methacrylate Miniemulsion Homopolymerization, *Macromol. Symp*, 299/300, p. 41–47, 2011.

COLMÁN, M. M. E. **Monitoramento da polimerização de acrilamida em miniemulsão inversa por espectroscopia RAMAN e NIR.** Tese (Programa de pós Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2013.

COLMÁN, M. M. E.; CHICOMA, D. L.; GIUDICI, R.; ARAÚJO, P. H. H.; SAYER, C. Acrylamide inverse miniemulsion polymerization: *in situ*, real-time monitoring using NIR spectroscopy. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 31 (4), p. 925 – 933, 2014.

COSTA, C. **Utilização de irradiação microondas na polimerização em emulsão.** Dissertação (Programa de pós Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2009.

COSTA, C.; SANTOS, V. H. S.; DARIVA, C.; SANTOS, A. F.; FORTUNY, M.; ARAUJO, P. H. H.; SAYER, C. Ionic liquid as surfactant in microwave-assisted emulsion polymerization, *Inc. J. Appl. Polym. Sci.*, 127, p. 448-455, 2013.

COSTA, C. **Modelagem matemática e validação experimental de reações de polimerização em miniemulsão com iniciador organossolúvel.** Tese (Programa de pós Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2013.

COSTA, C.; TIMMERMANN, S. A. S.; PINTO, J. C.; ARAUJO, P. H. H.; SAYER, C. Compartmentalization Effects on Miniemulsion Polymerization with Oil-Soluble Initiator, *Macromol. React. Eng.*, 7, p. 221–231, 2013.

DAVIES, A. M. C.; GIANGIACOMO, R. **Near Infrared Spectroscopy: Proceedings of the 9th International Conference**, NIR Publications, UK, 2000.

DIMITRATOS, J., ELICABE, G.; GEORGAKIS, C. Control of Polymerization Reactors, *AIChE J*, 40, p. 1993 – 2021, 1994.

DONG, B.; LI, N.; ZHENG, L.; YU, L.; INOUE, T. Surface Adsorption and Micelle Formation of Surface Active Ionic Liquids in Aqueous Solution, *Langmuir*, 23, p. 4178-4182, 2007.

EARLE, M. J.; SEDDON, K. R. Ionic liquids. Green solvents for the future. *Pure Appl. Chem.*, 72 (7), p. 1391 – 1398, 2000.

EL-AASSER, M. S.; SUDOL, E. D.; LOVELL, P. A. **Features of emulsion polymerization.** In: Emulsion polymerization and emulsion polymers: Wiley, p. 37-58, 1997.

EL-AASSER, M. S.; SUDOL, D. Miniemulsions: overview of research and applications. *JCT Research*, 1, p. 20-31, 2004.

EL-JABY, U. **Advanced applications of miniemulsion technology: Development of a viable emulsification device.** Thesis submitted to the Department of Chemical Engineering – Queen’s University, Kingston, Ontario, Canada, 2010.

EL-JABY, U.; CUNNINGHAM, M.; McKENNA, T. F. L. Miniemulsions via in situ Surfactant Generation, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 211, 1377–1386, 2010.

EL-JABY, U.; CUNNINGHAM, M.; McKENNA, T. F. L. Continuous Production of Miniemulsions Using In-Line SMX Elements, *AIChE Journal*, 57 (6), p. 1585-1594, 2011.

EL-SEOUD, O. A.; PIRES, P. A. R.; ABDEL-MOGHNY, T.; BASTOS, E. L. Synthesis and micellar properties of surface-active ionic liquids: 1-Alkyl-3-methylimidazolium chlorides. *Journal of Colloid and Interface Science*, 313, p. 296–304, 2007.

ELWORTHY, P. H.; FLORENCE, A. T.; MacFARLANE, C. B. Solubilization by Surface Active Agents, *Chapman an Hall*, London, 1968.

FERREIRA, M. M. C.; ANTUNES, A. M.; MELGO, M. S.; VOLPEY, P. L. O. **Quimiometria I: calibração multivariada**, tutorial, *Quím. Nova*, 5, p.22, 1999.

FIRESTONE, M. A.; DZIELAWA, J. A.; ZAPOL, P.; CURTISS, L. A.; SEIFERT, S.; DIETZ, M. L. Lyotropic liquid –crystalline gel formation in a room-temperature ionic liquid, *Langmuir*, 18, p.7258, 2002.

FLORES-CERRILLO, J.; MACGREGOR J. F. Control of particle size distributions in emulsion semibatch polymerization using mid-course correction policies, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, p. 1805 – 1814, 2002.

FLORENZANO, F. H.; ENOHNYAKET, P.; FLEMING, V.; REED, W. F. Coupling of near infrared spectroscopy to automatic continuous online monitoring of polymerization reactions, *European Polymer Journal*, 41, p. 535-545, 2005.

FONSECA, G. E; McKENNA, T. F. L.; DUBE M. A. Miniemulsion vs. Conventional emulsion polymerization for pressure sensitive adhesives production. *Ind Eng Chem Res*, 49, p. 7303-7312, 2010.

FONTENOT, K; SCHORK, F.J. Batch Polymerization of Methyl Methacrylate in Mini/Macroemulsions, *J. Appl. Polym. Sci.*, 49, p. 633, 1993.

FORTUNY, M.; SANTOS, A.F.; SAYER, C.; ARAÚJO, P. H. H.; MCKENNA, T.F. “Modelagem da Coagulação de Emulsões Poliméricas Industriais”, Anais do XV Congresso Brasileiro de Engenharia Química (COBEQ), 26 - 29 Setembro/2004, Curitiba/PR – Brasil, p. 1-8, 2004.

FORTUNY, M.; COSTA, C.; ARAUJO, P. H. H.; SAYER, C.; SANTOS, V. H. S.; DARIVA, C.; SANTOS, A. F. Processo de Polimerização em Emulsão, Patente, PI0904192-3, INPI-RJ, 2009.

GARTON, A. **Infrared Spectroscopy of Polymer Blends, Composites and Surfaces**. Carl Hanser Verlag, Munich, Germany, 1992.

GENDREAU, R. M. **Spectroscopy in the biomedical sciences**, Boca Raton: CRC Press, 1986.

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

GUERRERO-SANCHEZ, C.; LOBERT, M.; HOOGENBOOM, R.; SCHUBERT, U. S. Microwave-assisted homogeneous polymerizations in water-soluble ionic liquids: an alternative and green approach for polymer synthesis, *Macromol. Rapid Commun.*, 28, p. 456-464, 2007.

GUIMARAES, J. F. S. J. **Monitoramento e controle dos tamanhos de partículas em polimerizações em suspensão do MMA usando NIRS**. Tese (Programa de pós Graduação em Engenharia Química, COPPE) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

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

GY, B.; OVÁDI Z.; SALGÓ A. **Prediction of gasoline properties with near infrared spectroscopy**. *J. Near Infrared Spectroscopy*, n. 6, p.341–348, 1998.

HARRIS, D. C. **Análise química quantitativa**. 6 Ed. LTC, 2005.

HAKANSSON, A.; TRAEGAARDH, C.; BERGENSTAAHL, B. Studying the effects of adsorption, recoalescence and fragmentation in a high pressure homogenizer using a dynamic simulation model. *Food Hydrocolloids*, 23, 1177-1183, 2009 (a).

HAKANSSON, A.; TRAEGARDH, C.; BERGENSTAHL, B. Dynamic simulation of emulsion formation in a high pressure homogenizer. *Chemical Engineering Science*, 64, 2915-2925, 2009 (b).

HECHT, L. L.; WAGNER, C.; LANDFESTER, K.; SCHUCHMANN, H. P. Surfactant concentration regime in miniemulsion polymerization for the formation of MMA nanodroplets by high-pressure homogenization, *Langmuir*, 27, p. 2279-2285, 2011.

HOLBREY, J. D.; SEDDON, K. R. J. Liquid-Crystalline ionic liquid, *Chem. Soc. Chem. Commun*, p.1625, 1996.

HUDDLESTON, J. G.; VISSER, A. E.; REICHERT, W. M.; WILLAUER, H. D.; BROKER, G. A.; ROGERS, R. D. Characterization and Comparison of Hydrophilic and Hydrophobic Room Temperature Ionic Liquids Incorporating the Imidazolium Cation, *Green Chemistry*, 3 (4), p. 156-164, 2001.

INNINGS, F.; TRAEAGAARDH, C. Analysis of the Flow Field in a High – Pressure Homogeniser. *Experimental Thermal Fluid Science*, 32, p. 345-354, 2007.

JAHANZAD, F.; KARATAS, E.; SAHA, B.; BROOKS, B.W. Hybrid polymer particles by miniemulsion polymerization, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 302, p. 424–429, 2007.

JANSEN, T. G. T.; MEULDIJK, J.; LOVELL, P. A.; HERK A. M. V. On the reaction characteristics of miniemulsion polymerization with aqueous phase initiation – experiments and modeling, *Macromolecular Reacion. Engineering*, 9, p. 19-31, 2015.

JUNG, S. M.; GOMES, V. G. Miniemulsion polymerisation in pseudo-bulk regime: Mathematical modelling, prediction and optimal strategy of operation, *Chemical Engineering Science*, 66, p.220-226, 2011.

KERMABON-AVON, G.; BRESSY, C.; MARGAILLAN, A. Statistical design strategies to optimize properties in miniemulsion polymerization of methyl methacrylate, *European Polymer Journal*, v.45, p. 1208–1216, 2009.

KOEL, M. **Ionic liquids in chemical analysis**. Taylor & Francis Group, Boca Raton, United States of America, 2009.

KOHRI, M.; KOBAYASHI, A.; FUKUSHIMA, H.; KOJIMA, T.; TANIGUCHI, T.; SAITO, K.; NAKAHIRA, T. Enzymatic miniemulsion polymerization of styrene with a polymerizable surfactant, *Polym Chem*, 3, p. 900–906, 2012.

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

LANDFESTER, K.; EISENBLAETTER, J.; ROTHE, R. Preparation of Polymerisable Miniemulsions by Ultrasonication, *Journal of Coatings Technology Research*, 1, p. 65-68, 2004.

LANDFESTER, K.; Synthesis of Colloidal Particles in Miniemulsions, *Annu. Rev. Matter. Res.*, v. 36, p. 231 – 279, 2006.

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

LEMOS, R. C. B. **Estudo da desestabilização das emulsões de petróleo pelo uso de líquidos iônicos acoplado à tecnologia de micro-ondas.** Dissertação (Programa de pós Graduação em Engenharia de Processos) – Universidade Tiradentes, Sergipe, 2009.

LENZI, M. K.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C. Modeling styrene simultaneous suspension and emulsion polymerization systems, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 14 (2), p. 112 – 121, 2004.

LI, L.; HUANG, Y.; YAN, G.; LIU, F.; HUANG, Z.; MA, Z. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanospheres synthesized in magnetic ionic liquid. *Materials Letters*, 63, p. 8–10, 2009.

LI, X.; LIU, Y.; GUO, W.; CHEN, J.; HE, W.; PENG, F. Synthesis of spherical PANI particles via chemical polymerization in ionic liquid for high-performance supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 135, p. 550–557, 2014.

LIRA, L. F. B.; ALBUQUERQUE, M. S.; PACHECO, J. G. A.; FONSECA, T. M.; CAVALCANTI, E. H. S.; STRAGEVITCH, L.; PIMENTEL, M. F. Infrared

spectroscopy and multivariate calibration to monitor stability quality parameters of biodiesel. *Microchemical journal*, 96, p. 126-131, 2010.

LOPEZ, A.; CHEMTOB, A.; MILTON, J. L.; MANEA, M.; PAULIS, M.; BARANDIARAN, M. J.; THEISINGER, S.; LANDFESTER, K.; HERGETH, W. D.; UDAGAMA, R.; McKENNA, T.; SIMAL, F.; ASUA, J. M. Miniemulsification of Monomer - Resin Hybrid Systems. *Industrial e Engineering Chemistry Research*, 47, p. 6289-6297, 2008.

LOPEZ, A.; DEGRANDI-CONTRAIRES, E.; CANETTA, E.; CRETON, C.; KEDDIE, J. L.; ASUA, J. M. Waterborne polyurethaneacrylic hybrid nanoparticles by miniemulsion polymerization: applications in pressure-sensitive adhesives, *Langmuir*, 27, p. 3878–3888, 2011.

LOVELL, P. A.; EL-AASSER, M. S. **Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers**, John Wiley and Sons Ltd, England, 1997.

LUCZAK J, HUPKA J, THOMING J, JUNGNICHEL C. Self-Organization of imidazolium ionic liquids in aqueous solution, *Colloids and Surfaces*, 329, p 125–133, 2008.

LUO, Y.; ZHOU, X.; Nanoencapsulation of Hydrophobic Compound by a Miniemulsion Polymerization Process, *Journal of Polymer Science*, 42, p. 2145 – 2154, 2004.

Malvern Instruments Ltd., Zetasizer nano series User manual, 2004.

MANEA, M.; CHEMTOB, A.; PAULIS, M.; DE LA CAL, J. C.; BARANDIARAN, M. J.; ASUA, J. M. Miniemulsification in High - Pressure Homogenisers, *AIChE Journal*, 54, p. 289-297, 2008.

MENG, X.; WEN, T.; QUIANG, L.; REN J.; TANG, F. Luminescent electrophoretic particles via miniemulsion polymerization for night-vision electrophoretic displays, *ACS Appl Mater Interfaces*, 5, p. 3638–3642, 2013.

MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. J. K. V. **Análise química quantitativa**. 6 Ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2002.

MIJOVIC, J.; ANDJELIC, S. In situ real-time monitoring of reactive systems by remote fibreoptic near-infrared spectroscopy, *Polymer*, 36(19), p. 3783-3786, 1995.

MISKOLCZY, Z.; SEBOK-NAGY, K.; BICZOK, L.; GOKTURK, S. Aggregation and micelle formation of ionic liquids in aqueous solution, *Chem. Phys. Lett.*, 400, p. 296 – 300, 2004.

MODARESSI, A; SIFAOU, H.; MIELCARZ, M.; DOMANSKA; ROGALSKI, M. Influence of the molecular structure on the aggregation of imidazolium ionic liquids in aqueous solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochem*, 302, p. 181–185, 2007.

NGUYEN, V. H.; HALDORAI, Y.; PHAM, Q. L.; NOH, S. K.; LYOO, W. S.; SHIM, J. Preparation of poly(vinyl pivalate) microspheres by dispersion polymerization in an ionic liquid and saponification for the preparation of poly(vinyl alcohol) with high syndiotacticity, *European Polymer Journal*, 46, p. 2190–2198, 2010.

OHNO, H. **Electrochemical aspects of ionic liquids**, Department of Biotechnology, Tokyo University of Agriculture and Technology, Koganei, Tokyo, Japan, 2005.

OHNO, H. Functional desing of ionic liquids, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 79 (11) p. 1665 – 1680, 2006.

OLIVEIRA, F. C. C.; SOUZA, A. T. P. C.; DIAS, J. A. A escolha da faixa espectral no uso combinado de métodos espectroscópicos e quimiométricos, *Química Nova*, 27 (2), p. 218-225, 2004.

ONO, L. K. **Reprodução da experiência: interferômetro de michelson**. Instituto de Física da USP - Introdução à Óptica, 2004.

OTHMAN-SHEIBAT, N.; PEYCELON, D.; OTHMAN, S.; SUAOU, J. M.; FÉVOTTE, G. Nonlinear observers for parameter estimation in a solution polymerization process using infrared spectroscopy, *Chemical Engineering Journal*, 140, p. 529–538, 2008.

OUZINEB, K. **Emulsion and miniemulsion polymerization: stabilization, tubular reactor and practical applications**. Thesis submitted to the Ecole Doctorale de Chimie, Spécialité Génie des Procédés – Université Claude Bernard Lyon 1, France, 2003.

OUZINEB, K.; HUA H.; JOVANOVIC, R.; DUBÉ, M. A.; McKENNA, T. F. Monomer compartmentalisation in miniemulsion polymerization studied by infrared spectroscopy. *C. R. Chimie*, 6, p. 1343–1349, 2003.

OUZINEB, K., GRAILLAT, C., McKENNA, T. F. Stabilization and Compartmentalization in Miniemulsion Polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, 91, p. 115–124, 2004.

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

PAHOVNIK, D.; ZAGAR, E.; VOHLIDAL, J.; ZIGON, M. Ionic liquid-induced formation of polyaniline nanostructures during the chemical polymerization of aniline in an acidic aqueous medium, *Synthetic Metals*, 160, p. 1761–1766, 2010.

PAINTER, P. C.; COLEMAN, M. M. Fundamentals of Polymer Science: An Introductory Text, *Technomic Publishing*, Lancaster, PA, USA, 1997.

PASQUINI, C. **Near Infrared Spectroscopy: Fundamentals, Practical Aspects And Analytical Applications**, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2, n. 14, p.198-219, 2003.

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

PAUL, E. L.; ATIEMO-OBENG V. A.; KRESTA, S. M. Handbook of Industrial Mixing: Science and Practice, John Wiley & Sons, 2004.

PÉREZ-RODRIGUEZ, M.; VARELA, L. M.; GARCÍA, M.; MOSQUERA, V.; Sarmiento, F. Conductivity and Relative Permittivity of Sodium *n*-Dodecyl Sulfate and *n*-Dodecyl Trimethylammonium Bromide. *J. Chem. Eng. Data*, 44, p. 944, 1999.

PINZI, S.; ALONSO, F.; OLMO, J. G. DORADO, M. P. Near infrared reflectance spectroscopy and multivariate analysis to monitor reaction products during biodiesel production, *FUEL*, 92, p. 354-359, 2012.

PLSplus IQ, Thermo electron corporation, 2004.

QIN, S. J.; McAVOY, T. J. Nonlinear PLS Modeling Using Neural Networks, *Comp. Chem. Eng.*, 16, p.379-391, 1992.

QUI, Z.; TEXTER, J. Ionic liquids in microemulsions, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 13, p. 252–262, 2008.

REIS, M. M.; ARAÚJO, P. H. H.; SAYER, C.; GIUDICI, R. Comparing NIR infrared and RAMAN spectroscopy for on-line monitoring of emulsion copolymerization reactions. *Macromolecular Symposia*, 206, p. 165-178, 2004.

REIS, M. M.; ARAUJO, P. H. H.; SAYER C.; GIUDICI, R. Spectroscopic on-line monitoring of reactions in dispersed medium: Chemometric challenges, *Analytica Chimica Acta*, 595, p. 257 – 265, 2007.

RICHARDSON, E. S.; PITT, W. G.; WOODBURY, D. J. The Role of Cavitation in Liposome Formation. *Biophysical Journal*, 93, p. 4100-4107, 2007.

RICHARD, R.; LI, Y.; DUBREUIL, B.; THIEBAUD-ROUX, S.; PRAT, L. On-line monitoring of the transesterification reaction between triglycerides and ethanol using near infrared spectroscopy combined with gas chromatography, *Bioresource Technology*, 102, p. 6702-6709, 2011.

RODRÍGUEZ-GUADARRAMA, L. A. Application of online near infrared spectroscopy to study the kinetics of anionic polymerization of butadiene, *European Polymer Journal*, 43, p. 928–937, 2007.

ROMIO, A. P.; BERNARDY, N.; SENNA, E. L.; ARAÚJO, P. H. H.; SAYER, C. Polymeric nanocapsules via miniemulsion polymerization using redox initiation, *Materials Science and Engineering*, 29, p. 514–518, 2009.

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

RONCO, L. I.; MINARI, R. J.; PASSEGGI JR, M. C. G.; MEIRA, G. R.; GUGLIOTTA, L. M. Toughened polystyrene nanoparticles through high-solids miniemulsion polymerization, *Chemical Engineering Journal*, 263, p. 231–238, 2015.

SAJJADI, S.; JAHANZAD, F. Comparative study of monomer droplet nucleation in the seeded batch and semibatch miniemulsion polymerisation of styrene, *European Polymer Journal*, 39, p. 785–794, 2003.

SANTOS, A. F.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C. In-Line Evaluation Of Average Particle Size In Styrene Suspension Polymerizations Using Near-Infrared Spectroscopy, *Journal Of Applied Polymer Science*, 70, p.1737 – 1745, 1998.

SANTOS, A. F.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C. Control and design of average particle size in styrene suspension polymerization using nirs, *Journal of Applied Polymer Science*, 77, p.453-462, 2000.

SANTOS, A. F. **Acompanhamento Em Tempo Real De Propriedades De Sistemas De Polimerização.** Tese de Doutorado, Coppe/UFRJ, Rio De Janeiro, 2003.

SANTOS, A. F.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C.; GRAILLAT, C.; McKENNA, T. F. On-line Monitoring of the Evolution of Number of Particles in Emulsion Polymerization by Conductivity Measurements. Part I. Model Formulation. *J. Appl. Polym. Sci.*, 90, p.1213, 2003.

SANTOS, A. F.; SILVA, F. M.; LENZI, M. K.; PINTO, J. C. Monitoring and control of polymerization reactors using NIRS, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 44, p. 1–61, 2005.

SANTOS JR, G. P.; MARTINS, C.; FORTUNY, M.; SANTOS, A. F.; TURMINE, M.; GRAILLAT, C.; MCKENNA, T. F. L. In-Line and In Situ Monitoring of Ionic Surfactant Dynamics in Latex Reactors Using Conductivity Measurements and Ion-Selective Electrodes, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46, p. 1465-1474, 2007.

SANTOS, L. **Monitoramento da polimerização em emulsão em presença de líquidos iônicos via espectrofotometria de infravermelho próximo.** Dissertação (Programa de pós Graduação em Engenharia de Processos) – Universidade Tiradentes, Sergipe, 2011.

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

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

SCHNEIDER, M. Etude de Procédés de synthèse de latex multipopulés à haut extrait sec, PhD, p. 187-200, University Claude Bernard Lyon I, LCPP, Villeurbanne, France, 2000.

SAETHRE, B.; MORK, P. C.; UGESTAD, J. Preparation of poly(vinyl chloride) latexes by polymerization of stabilized monomer droplets, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry*, 33, p. 2951-2959, 1995.

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

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

SILVA, A. L. C.; PONZETTO, E.; ROSA, F. Tensoativos: conceitos gerais e suas aplicações em tintas. *Artigo técnico Oxiten S/A Indústria e Comércio*, 2003.

SIMÕES, S. D. S. **Desenvolvimento de métodos validados para a determinação de captopril usando espectrometria NIR e calibração multivariada**. Tese (Programa de pós Graduação em Química) – Universidade Federal da Paraíba, Paraíba, 2008.

SIRIEIX-PLENET, J.; GAILLON, L.; LETELLIER, P.; TALANTA. Behaviour of a binary solvent mixture constituted by an amphiphilic ionic liquid, 1-decyl-3-methylimidazolium bromide and water, *Potentiometric and conductimetric studies*, 63, p. 979, 2004.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5 Ed. Bookman, 2002.

STRACKE, M. P. **Líquidos Iônicos: síntese, caracterização, utilização como reservatórios moleculares de hidrogênio e aplicação em baterias**. Tese de doutorado (Programa de Pós-Graduação em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2008.

STUART, B. **Infrared spectroscopy: Fundamentals and applications**. Inglaterra, John Wiley & Sons Ltd, 2004.

SUDOL, E. D.; EL-AASSER, M. S. Miniemulsion polymerization. In: LOVELL, P. A.; EL-AASSER, M. S. Emulsion polymerization and emulsion polymers, *Chichester: Wiley*, p.699-722, 1997.

Thermo Scientific, Part of Thermo Fisher Scientific, 2012.

TRAN, C. D.; YU, S. Near-infrared spectroscopic method for the sensitive and direct determination of aggregations of surfactants in various media. *Journal of Colloid and Interface Science*, 283, p. 613–618, 2005.

TSAVALAS, J. G.; GOOCH, J. W.; SCHORK, F. J. Water-based Crosslinkable Coatings via Miniemulsion Polymerization of Acrylic Monomers in the Presence of Unsaturated Polyester Resin, *Journal of Applied Polymer Science*, 75, p. 916 – 927, 2000.

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

UTOMO, A.; BAKER, M.; PACEK, A. W. The Effect of Stator Geometry on the Flow Pattern and Energy Dissipation Rate in a Rotor - Stator Mixer. *Chemical Engineering Research Design*, 87, p. 533-542, 2009.

URBAN, M. W. **Attenuated Total Reflectance Spectroscopy of Polymers: Theory and Practice**; American Chemical Society: Washington, DC, 1996.

URBINA-VILLALBA, G. An Algorithm for Emulsion Stability Simulations: Account of Flocculation, Coalescence, Surfactant Adsorption and the Process of Ostwald Ripening, *International Journal of Molecular Sciences*, 10, p. 761-804, 2009.

URRETABIZKAIA, A.; ASUA, J. M. High Solids Content Emulsion Terpolymerization of Vinyl Acetate, Methyl Methacrylate, and Butyl Acrylate. I. Kinetics, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 32, p. 1761, 1994.

VIEIRA, R.A.M.; SAYER, C.; LIMA, E.L.; PINTO, J.C. Detection of monomer droplets in a polymer latex by near-infrared spectroscopy, *Elsevier*, 42, p. 8901-8906, 2001.

VIEIRA, R.A.M.; EMBIRUÇU, M.; SAYER, C.; LIMA, E.L.; PINTO, J.C. Control strategies for complex chemical processes applications in polymerization processes, *Computers e Chemical Enginnering*, 27, p. 1307-1327, 2003.

WANG, J.; WANG, H.; ZHANG, S.; ZHANG, H.; ZHAO, Y. Conductivities, Volumes, Fluorescence, and Aggregation Behavior of Ionic Liquids [C4mim][BF4] and [Cnmim]Br (n = 4, 6, 8, 10, 12) in Aqueous Solutions, *J. Phys. Chem. B*, 111, p.6181-6188, 2007.

WANG, G.; LU, M.; WU, H. Preparation of poly(methyl methacrylate) by ATRP using initiators for continuous activator regeneration (ICAR) in ionic liquid/microemulsions, *Polymer*, 53, p. 1093-1097, 2012.

YAN, F.; TEXTER, J. Surfactant ionic liquid-based microemulsions for polymerization, The Royal Society of Chemistry, *Chem. Commum*, p. 2696-2698, 2006.

ZHANG, S.; LU, X.; ZHOU, Q.; LI, X.; ZHANG, X.; LI, S. **Ionic liquids – Physicochemical properties**, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing, China, 2009.