

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS - PEP

**POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO COM A
UTILIZAÇÃO DA RADIAÇÃO MICRO-ONDAS**

Autora: Verusca Henrique da Silva Santos

Orientadores: Prof^a. Montserrat Fortuny, D. Sc.

Prof^o. Alexandre Ferreira Santos, D. Sc.

ARACAJU, SE - BRASIL.

FEVEREIRO DE 2013

POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO COM A UTILIZAÇÃO DA RADIAÇÃO
MICRO-ONDAS

Verusca Henrique da Silva Santos

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA 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.

Aprovada por:



Alexandre Ferreira Santos, D. Sc.



Montserrat Fortuny, D. Sc.



Marcelo Kaminski Lenzi, D. Sc.



Elton Franceschi, D. Sc.

ARACAJU, SE - BRASIL

FEVEREIRO DE 2013

S586p Silva, Verusca Henrique da
Polimerização em miniemulsão com a utilização da radiação micro-ondas /
Verusca Henrique da Silva; Orientador: Montserrat Fortuny, Alexandre Ferreira
Santos. – Aracaju, 2012.

94 f.: il.

Inclui bibliografia.

Dissertação (Mestre em engenharia de processos) Programa de Pós-
Graduação de Processos- Universidade Tiradentes 2013.

1. Polímeros. 2. Miniemulsão. 3. Látex. 4. Micro-ondas. 5. Engenharia de
processos. I. Fortuny, Montserrat (orient.). II. Santos, Alexandre Ferreira (orient.).
III. Universidade Tiradentes. IV. Título.

CDU: 66.095.26

"Mais vale um silêncio certo que uma palavra errada. Demora naquilo que você precisa dizer. Livre-se da pressa de querer dar ordem ao mundo. Em muitos momentos da vida o silêncio é a resposta mais sábia que podemos dar a alguém. Hoje neste tempo de palavras muitas queiramos a beleza dos silêncios poucos."

Pe. Fábio de Melo

"Eu só posso estar na vida do outro para fazer o bem, para acrescentar, caso contrário, eu sou simplesmente dispensável."

Pe. Fábio de Melo

DEDICATÓRIA

A Deus, a familiares e amigos

AGRADECIMENTOS

A Deus que me dá forças para superar todos os obstáculos.

Aos meus orientadores Alexandre Ferreira e Montserrat Fortuny, pela paciência, compreensão e dedicação dispensada na realização deste trabalho.

Aos meus familiares por estarem sempre ao meu lado. Pelo incentivo ao longo desta jornada e ajuda na superação dos obstáculos encontrados. Por todo amor e carinho que dedicam a mim ao longo desses anos.

Ao Bruno, pela dedicação, amor, companheirismo e principalmente muita paciência e compreensão nos momentos difíceis.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes, pela oportunidade proporcionada.

Ao Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais e Instituto de Tecnologia e Pesquisa, pela infraestrutura e recursos disponibilizados para a realização deste trabalho.

A Ediely e Thiara, pela ajuda durante as reações e pela contribuição indispensável para a condução deste trabalho.

Ao pessoal do NUESC pela amizade e companheirismo, sempre dispostos a ajudar.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento, CNPq, pela ajuda financeira.

Enfim a todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente na realização deste trabalho.

Resumo da Dissertação 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.

POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO COM A UTILIZAÇÃO DA RADIAÇÃO MICRO-ONDAS

Verusca Henrique da Silva Santos

O látex polimérico tem ganhado cada vez mais relevância, tendo como grande vantagem a utilização de água como solvente, além de sua massa molecular elevada. O meio mais utilizado na indústria para sua obtenção é a polimerização em emulsão, sendo que estes látexes também podem ser obtidos via polimerização em miniemulsão. Para tais aplicações, são geralmente necessários diferentes estágios de síntese, demandando tempos de processo proibitivos do ponto de vista energético. Uma alternativa bastante promissora e reconhecidamente capaz de acelerar sínteses diversas é obtida com a irradiação por micro-ondas. Assim, neste trabalho avalia-se a síntese polimérica via miniemulsão através da radiação micro-ondas, sendo investigado e comparado com aquecimento convencional baseado em troca térmica entre fluido aquecido. Além disso, foi analisado o método de alta potência com ciclos de aquecimento e resfriamento. Os resultados mostram a redução do tempo de processo em relação a sistemas convencionais, com maiores conversões e estabilizações das partículas poliméricas. Para os experimentos com metacrilato de metila (MMA), o tempo de batelada foi reduzido pela metade. Já para os ensaios com estireno (STY), resultou em reduções para cerca de 1/3 do tempo de batelada sob aquecimento convencional. Quando aplicada uma estratégia de irradiação sob potência máxima com ciclos de aquecimento e resfriamento, foi possível reduzir o tempo de processo para cerca de 1/8 do tempo convencional. Além disso, diferentes efeitos foram observados na nucleação das gotas. Para a polimerização do MMA, a nucleação ocorreu predominantemente nas gotas para os dois modos de aquecimento. Enquanto do STY, ocorreu intensa nucleação secundária para os dois aquecimentos. Apesar disso, o trabalho mostra que a radiação micro-ondas pode ser eficientemente utilizada para favorecer a cinética reacional melhorando o tempo de processo de obtenção do látex.

Palavras-chave: Polimerização, miniemulsão, micro-ondas

Abstract of Dissertation presented to the Process Engineering Graduate Program of Universidade Tiradentes as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

MINIEMULSION POLYMERIZATION IN WITH THE USE OF MICROWAVE RADIATION

Verusca Henrique da Silva Santos

Polymeric latexes have gained more and importance, taking advantage of using water as solvent, beyond their high molecular weights. Emulsion polymerization process is the most used technique to produce latex industrially. Indeed, these latex products can also be obtained through miniemulsion polymerization. For such applications, different stages are typically required for synthesis, which generally yield long process times and prohibitive energy costs. A promising alternative and admittedly able to accelerate various syntheses is obtained with microwave irradiation. Thus, this study aims to evaluate the polymer synthesis via miniemulsion using microwaves and to compare with conventional heating based on heat exchange with a thermal fluid. Moreover, the method was analyzed with high-power heating and cooling cycles. The results show the reduction of process time compared to conventional systems, with greater conversions and stabilization of the polymer particles. For the experiments with methyl methacrylate (MMA), the batch time was halved. For styrene (STY) runs, microwaves allowed for reductions to about 1/3 of the batch time under conventional heating. When applied under a strategy of maximum power with irradiation cycles of heating and cooling, it was possible to reduce the process time to about 1/8 of the conventional time. Furthermore, different effects were observed in the nucleation of the droplets. For the polymerization of MMA, nucleation occurred predominantly in droplets for both heating modes. While in the STY systems, intense secondary nucleation occurred for both heating devices. Nonetheless, it was shown that the microwave radiation can be used to efficiently promote the reaction kinetics improving the process time for obtaining latex products.

Keywords: Polymerization, miniemulsion, microwave

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Polimerização em emulsão (adaptada de SAYER, 1994).....	21
Figura 2: Princípio da polimerização em miniemulsão (LANDFESTER, 2009).....	24
Figura 3: Mecanismo de transferência de monômero entre duas gotas (CAPEK e CHERN, 2001).....	25
Figura 4: Processo de polimerização em miniemulsão (adaptada a MITTAL, 2010). As estruturas com ciclos claros e escuros representam respectivamente os emulsificantes e os co-estabilizantes. Etapa (A) sistema inicial; etapa (B) início da reação; etapa (C) partículas poliméricas formadas.	27
Figura 5: Espectro eletromagnético (STUERGA e DELMOTTE, 2002; STUERGA, 2006).....	32
Figura 6: Efeito da aplicação de um campo elétrico na orientação dos dipolos: a) sem o campo elétrico; b) submetido a um campo elétrico contínuo; c) submetido a um campo elétrico alternado de alta frequência (PERREUX e LOUPY, 2002).....	33
Figura 7: Aquecimento convencional (a) e aquecimento micro-ondas (b) (COLLINS, 2002).....	37
Figura 8: Equipamentos para o preparo da miniemulsão.	48
Figura 9: Esquema dos reatores de polimerização convencional.....	49
Figura 10: Reator Micro-ondas.....	50
Figura 11: Esquema do processo de preparo da miniemulsão.....	52
Figura 12: Esquema do procedimento de ciclos de aquecimento e resfriamento.....	55
Figura 13: Analisador de diâmetro de partículas (Zetasizer Nano Series).....	57
Figura 14: Evolução da conversão durante polimerizações em miniemulsão de MMA, utilizando as formulações A1, A2 e A3: reator convencional.....	60
Figura 15: Perfil de temperatura nas reações de polimerização em miniemulsão de MMA com duplicata de 4% de hexadecano: reator convencional.....	60
Figura 16: Comparação dos dois sistemas de polimerização em miniemulsão.....	61
Figura 17: Evolução do diâmetro médio de partícula durante polimerizações em miniemulsão de MMA, utilizando as formulações A1, A2 e A3: reator convencional.....	62
Figura 18: Diâmetro médio de partícula em função da conversão nas polimerizações em miniemulsão de MMA, utilizando as formulações A1, A2 e A3: reator convencional (a.1).....	62
Figura 19: Evolução da conversão durante polimerizações em miniemulsão de MMA, utilizando as formulações A1, A2 e A3: reator micro-ondas.....	65
Figura 20: Evolução do diâmetro médio de partícula durante polimerizações em miniemulsão de MMA, utilizando as formulações A1, A2 e A3: reator micro-ondas.....	65
Figura 21: Diâmetro médio de partícula em função da conversão durante polimerizações em miniemulsão de MMA, utilizando as formulações A1, A2 e A3: reator micro-ondas.....	66
Figura 22: Perfil de potência aplicada com e sem rampa de aquecimento (MMA).....	67
Figura 23: Evolução da conversão durante polimerizações em miniemulsão de MMA em reator micro-ondas com e sem rampa de aquecimento, utilizando as formulações A2 e A3.	67
Figura 24: Comparação dos processos de pulsos com temperatura constante.....	70
Figura 25: Evolução da conversão no aquecimento convencional e micro-ondas utilizando rampa, com as formulações A1, A2 e A3.....	71
Figura 26: Evolução da conversão no aquecimento convencional e micro-ondas sem rampa, com as formulações A2 e A3.....	72

Figura 27: Evolução da conversão durante polimerizações em miniemulsão com STY, utilizando as formulações A1, A2 e A3: reator convencional (a.2).	74
Figura 28: Perfil da duplicata de temperatura ao longo do tempo durante polimerizações em miniemulsão de STY na formulação A1.. . . .	74
Figura 29: Evolução do diâmetro médio de partícula durante polimerizações em miniemulsão com STY, utilizando as formulações A1, A2 e A3: reator convencional (a.2)..	75
Figura 30: Evolução do diâmetro médio de partícula em função da conversão do STY, utilizando as formulações A1, A2 e A3: reator convencional (a.2).	76
Figura 31: Evolução da conversão durante polimerizações em miniemulsão com STY, utilizando as formulações A1, A2 e A3: reator micro-ondas sob temperatura constante.	78
Figura 32: Evolução do diâmetro médio de partícula durante polimerizações em miniemulsão com STY, utilizando as formulações A1, A2 e A3: reator micro-ondas sob temperatura constante.. . . .	79
Figura 33: Evolução do diâmetro médio de partícula em função da conversão durante polimerizações em miniemulsão com STY, utilizando as formulações A1, A2 e A3: reator micro-ondas sob temperatura constante.	79
Figura 34: Perfil de potência de irradiação micro-ondas durante polimerizações em miniemulsão com STY: reator micro-ondas sob temperatura constante.	80
Figura 35: Evolução da conversão do estireno: comparação entre aquecimento convencional e micro-ondas.	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Mecanismo cinético de polimerização em emulsão via radicais livres.....	22
Tabela 2: Principais diferenças entre aquecimento micro-ondas e aquecimento convencional (FORTUNY et al., 2008)..	36
Tabela 3: Aplicação da tecnologia micro-ondas	46
Tabela 4: Formulações utilizadas nas reações de polimerização em miniemulsão sob aquecimento convencional e micro-ondas à 70°C.....	52
Tabela 5: Conversão (X), diâmetro médio de partícula (Dp)e número de partículas (Np), para polimerizações com MMA em aquecimento convencional (a.1).....	59
Tabela 6: Propriedades das emulsões antes e após a polimerização do MMA: reator convencional (a.1).	63
Tabela 7: Conversão (X), diâmetro médio de partícula (Dp)e número de partículas (Np), para polimerizações de MMA sob aquecimento micro-ondas com temperatura constante 70°C.....	64
Tabela 8: Conversão (X), diâmetro médio de partícula (Dp)e número de partículas (Np), para polimerizações de MMA sob aquecimento micro-ondas com temperatura constante 70°C sem a função rampa de aquecimento, utilizando a potência 1400W	66
Tabela 9: Propriedades das emulsões ante e após a polimerização do MMA : reator micro-ondas.	68
Tabela 10: Conversão (X), diâmetro médio de partícula (Dp)e número de partículas (Np), para polimerizações de MMA sob aquecimento micro-ondas com potência constante 1400W, com ciclos de aquecimento e resfriamento.....	69
Tabela 11: Propriedades das emulsões ante e após a polimerização do MMA : reator micro-ondas sob potência constante.	70
Tabela 12: Conversão final (X) para polimerizações de MMA sob aquecimento convencional e micro-ondas.	72
Tabela 13: Conversão (X), diâmetro médio de partícula (Dp)e número de partículas (Np), para polimerizações de STY em aquecimento convencional (a.2)	73
Tabela 14: Propriedades das emulsões ante e após a polimerização do STY: reator convencional (a.2).	76
Tabela 15: Conversão (X), diâmetro médio de partícula (Dp)e número de partículas (Np), para polimerizações de STY via aquecimento micro-ondas sob temperatura constante de 70°C.	77
Tabela 16: Propriedades das emulsões ante e após a polimerização do STY: reator micro-ondas.	80
Tabela 17: Comparação da conversão (X) das polimerizações de STY em aquecimento convencional e micro-ondas com temperatura constante 70°C.....	81

SUMÁRIO

Capítulo 1	16
1. INTRODUÇÃO	16
Objetivo Geral	17
Objetivos Específicos.....	17
Capítulo 2	19
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1. Polimerização em Emulsão	19
2.1.1. Mecanismos da Polimerização em Emulsão	20
2.2. Polimerização em Microemulsão	22
2.3. Polimerização em Miniemulsão.....	23
2.3.1. Co-estabilizante	25
2.3.2. Mecanismo de Nucleação	28
2.3.2.1. Nucleação Micelar	29
2.3.2.2. Nucleação Homogênea	29
2.3.2.3. Nucleação Coagulativa	30
2.3.2.4. Nucleação de Gotas de monômero	30
2.4. Teoria Micro-ondas	31
2.4.1. Efeitos Térmicos e Não-Térmicos	37
2.4.2. Aplicação da tecnologia Micro-ondas na Polimerização em macroemulsão, microemulsão e miniemulsão	39
Capítulo 3	47
3. METODOLOGIA.....	47
3.1. Materiais e Métodos	47
3.1.1. Reagentes.....	47
3.1.2. Unidades Experimentais	47
3.1.3. Procedimento Experimental	50
3.1.3.1. Procedimento de preparo da miniemulsão.....	51
3.1.3.2. Procedimento em reatores convencional	53
3.1.3.3. Procedimento em reator micro-ondas	53
3.2. Caracterização	55
3.2.1. Conversão gravimétrica	55
3.2.2. Tamanho médio de partícula	56
3.2.3. Número de partícula	57

Capítulo 4	58
4. RESULTADOS E DISCURSÕES.....	58
4.1. Reações de polimerização em miniemulsão com metacrilato de metila (MMA) em reator convencional e micro-ondas	58
4.1.1. Reações de polimerização em miniemulsão com metacrilato de metila (MMA) em reator convencional (a.1)	58
4.1.2. Reações de polimerização em miniemulsão com metacrilato de metila (MMA) em reator e micro-ondas	63
4.1.3. Reações de polimerização em miniemulsão com metacrilato de metila (MMA) em comparação com aquecimento convencional e micro-ondas	71
4.2. Reações de polimerização em miniemulsão com estireno (STY) em reator convencional e micro-ondas.....	73
4.2.1 Reações de polimerização em miniemulsão com estireno (STY) em reator convencional (a.2)	73
4.2.2. Reações de polimerização em miniemulsão com metacrilato de metila (MMA) em reator micro-ondas.....	77
4.2.3. Reações de polimerização em miniemulsão com metacrilato de metila (MMA) em comparação com aquecimento convencional e micro-ondas	81
Capítulo 5	83
5. CONCLUSÕES.....	83
Capítulo 6	85
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	85

NOMENCLATURAS E ABREVIACÕES

AIBN	2,2'-azo-bis-isobutironitrila
CMC	Concentração micelar crítica
DTAB	Brometo de dodeciltrimetilamônio
DLS	Dinamic Light Scattering– Dispersão Dinâmica da Luz
Dp	Diâmetro de partícula
I	Iniciador
KPS	Persulfato de potássio
M	Monômero
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MMA	Metacrilato de metila
Mw	Massa molar
PDI	Índice de polidispersão
PEGA 200	{Azodi [poli(etileno glicol)] isobutirato}
STY	Estireno
V59	2,2'-azobis (2-metilbutironitrila)
V50	dicloridrato de 2,2' azobis (2-metilpropionamidina)
X	Conversão

Capítulo 1

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos 25 anos, o processo de polimerização em miniemulsão tem recebido atenção crescente na indústria química de polímeros como também no meio acadêmico. Tal processo constitui uma técnica alternativa de polimerização em meio disperso, que vem sendo investigada para uma ampla gama de produtos e aplicações, a exemplo de borracha sintética, tintas, adesivos, plásticos modificados, revestimentos, na engenharia e materiais estruturais, embalagens, roupas, dentre outros. Em especial, a polimerização em miniemulsão tem permitido a obtenção de produtos utilizados na biomedicina e aplicações farmacêuticas tais como exames de diagnósticos e sistemas de liberação de medicamentos (do AMARAL, 2003; GOIKOETXEA *et al.*, 2011).

De modo geral, os processos de polimerização em meio disperso possuem uma série de vantagens competitivas para a indústria de polímeros, incluindo a facilidade no processo de mistura o favorecimento da transferência de calor, além de estarem melhor alinhados com interesses ambientais e de regulamentações governamentais, que preconizam a substituição de sistemas baseados em solventes orgânicos por produtos feitos com água como dispersante. Destaca-se também o fato das polimerizações em meio disperso permitirem a produção de polímeros com propriedades únicas que são compatíveis com as principais necessidades do mercado (LI *et al.*, 2007; BARRÈRE e LANDFESTER, 2003).

A polimerização em miniemulsão, que é o foco do trabalho, apresenta algumas vantagens no que tange a incorporação de compostos inorgânicos nas nanopartículas de polímero formadas durante a reação e ao melhor controle da formação das partículas, pois o mecanismo de nucleação predominante neste tipo de polimerização é via gotas de monômero.

Por outro lado, uma alternativa bastante promissora para auxiliar na condução de reações químicas (como a polimerização) é a utilização da tecnologia micro-ondas em

substituição ao aquecimento convencional. Por constituir uma tecnologia de aquecimento mais limpa que as convencionais, econômica, compacta, as micro-ondas vêm sendo aplicadas eficientemente para uma série de processos químicos. Contudo, seu uso na engenharia de reatores de polimerização heterogênea é ainda um assunto bastante recente e pouco explorado.

O trabalho de CORREA et al. (1998) constitui o primeiro relato tratando da aplicação das micro-ondas a processos de polimerização em emulsão. Desde então, surgiram alguns trabalhos adicionais tratando do tema e, apesar da falta de clareza sobre os fundamentos envolvidos na polimerização via micro-ondas, a maioria sustenta evidências sobre a aceleração das reações de decomposição de iniciadores e formação de radicais livres via micro-ondas, além de ganhos em termos de conversão final para certos monômeros (COSTA *et al.*, 2009 e 2010). No que tange à aceleração de reações de polimerização em emulsão, foram identificadas velocidades de polimerização superiores para os processos com irradiação de micro-ondas considerando monômeros como o estireno, metacrilato de metila, metacrilato de butila e acrilato de butila. Entretanto, ainda são escassos os trabalhos envolvendo micro-ondas aplicadas ao processo de polimerização em miniemulsão. Faltam estudos sistemáticos abordando a aplicação da tecnologia micro-ondas ao processo em miniemulsão, investigando suas vantagens e desvantagens frente ao aquecimento convencional.

Neste sentido, o **objetivo geral** desta dissertação é investigar a atuação das micro-ondas na polimerização em miniemulsão e comparar com o processo convencional sob aquecimento por troca térmica entre fluidos. Os **objetivos específicos** incluem a avaliação da cinética de polimerização de monômeros com diferentes polaridades (metacrilato de metila e estireno); estudo do efeito do teor de co-estabilizante sobre o comportamento do processo de polimerização em miniemulsão; investigação de diferentes estratégias de irradiação de micro-ondas sobre a cinética reacional.

A dissertação está organizada em 6 capítulos. O capítulo 2 apresenta uma revisão dos principais temas abordados. O capítulo 3 mostra os materiais e métodos adotados ao longo dos estudos. Os resultados e discussões são apresentados no capítulo

4. No capítulo 5 apresentam-se as principais conclusões e sugestões para trabalhos futuros. Por fim, as referências bibliográficas são detalhadas no capítulo 6.

Capítulo 2

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O processo de polimerização em emulsão caracteriza-se pela formação de partículas poliméricas submicrométricas dispersas em meio aquoso. Classicamente, identificam-se três etapas básicas na polimerização em emulsão: formação de partículas (nucleação), crescimento da partícula na presença de gotas de monômero e crescimento das partículas na ausência de gotas de monômeros (ODIAN, 2004). Atualmente são utilizadas três distintas técnicas de polimerização em emulsão: emulsão convencional (ou macroemulsão), miniemulsão e microemulsão. Esta revisão bibliográfica tem como objetivo apresentar estas técnicas de polimerização em emulsão, com especial atenção à polimerização em miniemulsão, que é o foco do trabalho. Além disso, apresenta-se a teoria da irradiação micro-ondas e suas aplicações, com foco nas distintas técnicas de polimerização em emulsão.

2.1. Polimerização em Emulsão convencional (macroemulsão)

A polimerização em emulsão é uma polimerização que ocorre em meio heterogêneo, via radicais livres, em que um monômero ou uma mistura de monômeros é polimerizada em presença de uma solução aquosa de um emulsificante para a formação do produto, conhecido como látex e definido como dispersão coloidal. Os principais componentes para o processo de polimerização, além do monômero e água, incluem emulsificantes, iniciadores e aditivos (EL-AASSER e SUDOL, 1997; SAYER, 1999). A maior parte da reação de propagação da cadeia ocorre nas partículas poliméricas dispersas na fase aquosa, cujos diâmetros situam-se na faixa de 20 a 1000 nm (ARAÚJO, 1999).

Tradicionalmente, utiliza-se água como fase contínua, que possui como vantagens o fato de ser inerte, manter baixa a viscosidade do meio, facilitando a transferência de calor. A água também age como meio de transferência de monômero das gotas monoméricas para as partículas, como também é o *locus* da decomposição do

iniciador, da formação de oligômeros e constitui o meio de troca dinâmica do emulsificante entre as fases (EL-AASSER e SUDOL, 1997; SAYER, 1999).

O emulsificante (também conhecido como surfactante, tensoativo ou sabão) consiste em uma longa cadeia hidrocarbonatada de natureza hidrofóbica com uma extremidade hidrofílica, útil à estabilidade coloidal das partículas de polímero e a dispersão do monômero em gotas. Quando a concentração do emulsificante é superior a sua concentração micelar crítica (CMC), as moléculas de emulsificante formam agregados coloidais (micelas) que constitui o *locus* de nucleação das partículas (EL-AASSER e SUDOL, 1997).

A maioria dos iniciadores utilizados nas reações de polimerização em emulsão é solúvel na fase aquosa. Os iniciadores organossolúveis, como os azo compostos, são também usados na polimerização em emulsão para controle da morfologia das partículas e para conduzir a reação dentro das partículas (EL-AASSER e SUDOL, 1997). Tradicionalmente, o iniciador hidrossolúvel adicionado ao reator sofre decomposição, iniciando a geração de radicais a uma velocidade que depende da natureza química do iniciador, do pH do meio e da temperatura do sistema. Geralmente, o processo de decomposição do iniciador é ativado por via térmica, química ou fotoquímica.

Além dos componentes relacionados anteriormente, esta técnica de polimerização pode incluir outros aditivos, a exemplo de agentes de transferência de cadeia. Tais agentes podem ser adicionados ao meio de reação, apresentando a função de controlar a massa molecular do polímero formado (EL-AASSER e SUDOL, 1997; CAPEK, 2002).

2.1.1 Mecanismo de polimerização em emulsão

A reação de polimerização em emulsão em batelada pode ser subdividida em três intervalos. De acordo com a Teoria pioneira de Harkins (1945), inicialmente o sistema é composto por gotas de monômero estabilizadas pelo emulsificante, pelas micelas contendo monômero dissolvido e pela fase aquosa. O Intervalo I caracteriza-se pela adição de iniciador solúvel na fase aquosa iniciando a polimerização e logo após surge uma nova fase: as partículas de polímero (nucleação micelar, ou seja, a

polimerização ocorre nas micelas) inchadas por monômero e estabilizadas por emulsificante. Ao decorrer da reação, o monômero vai migrando (por difusão) das gotas para as partículas de polímero em crescimento e com isso, uma quantidade crescente de emulsificante é requerida para estabilizar essas partículas em crescimento, isto ocorre até o esgotamento das micelas indicando o final do período de nucleação micelar (Intervalo II). E por fim o Intervalo III, onde as gotas de monômero também desaparecem e a reação prossegue até o consumo completo do monômero dissolvido nas partículas de polímero. Neste intervalo, a concentração de monômero nas partículas diminui e a taxa de reação tende a cair (SAYER, 1994; LOVELL e EL-AASSER, 1997; MITTAL, 2010). A Figura 1 apresenta o mecanismo de polimerização em emulsão nos três intervalos.

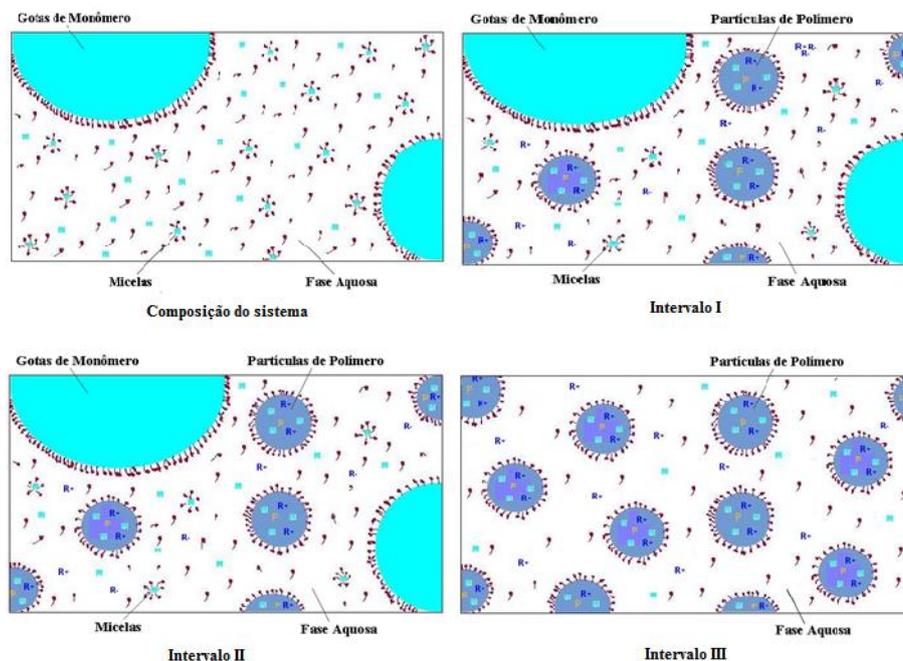


Figura 1: Polimerização em emulsão (adaptada de SAYER, 1994).

O mecanismo cinético da polimerização em emulsão ocorre via radicais livres e segundo GILBERT (1995), ocorre em três etapas básicas que são: iniciação, propagação e terminação, que podem ser observadas na Tabela 1. A etapa de iniciação consiste na decomposição do iniciador (I) formando um par de radicais livres (R^\bullet) e na adição de um desses radicais a uma molécula de monômero (M), produzindo um radical primário (P_1^\bullet). Na etapa de propagação há o crescimento da espécie iniciadora da cadeia (P_1^\bullet) através de adições sucessivas de moléculas de monômero. O crescimento da cadeia polimérica (P_n^\bullet) é interrompido pela reação bimolecular de radicais na etapa de

terminação. A terminação pode ocorrer por combinação, formando uma molécula de polímero (Λ_{n+m}), ou por desproporcionamento, formando duas moléculas de polímero ($\Lambda_n + \Lambda_m$). Também podem ocorrer reações de transferência de cadeia, em ocorre a terminação de uma cadeia polimérica em crescimento (P_n^\bullet) deslocando o radical para uma molécula de monômero (M) ou uma cadeia polimérica formada (Λ_m).

Tabela 1: Mecanismo cinético de polimerização em emulsão via radicais livres

Iniciação	$I \xrightarrow{k_d} 2R^\bullet$
	$R^\bullet + M \xrightarrow{k_M} P_1^\bullet$
Propagação	$P_n^\bullet + M \xrightarrow{k_p} P_{n+1}^\bullet$
Transferência de cadeia para monômero	$P_n^\bullet + M \xrightarrow{k_{fm}} \Lambda_n + P_1^\bullet$
Transferência de cadeia para polímero	$P_n^\bullet + \Lambda_m \xrightarrow{k_{fp}} \Lambda_n + P_m^\bullet$
Terminação por combinação	$P_n^\bullet + P_m^\bullet \xrightarrow{k_c} \Lambda_{n+m}$
Terminação por desproporcionamento	$P_n^\bullet + P_m^\bullet \xrightarrow{k_{dt}} \Lambda_n + \Lambda_m$

2.2. Polimerização em Microemulsão

A polimerização em microemulsão inicia-se com água, monômero, emulsificante (em grande quantidade) e (normalmente) um co-monômero, sendo adicionado um iniciador solúvel em água. Uma microemulsão é formada por gotas extremamente pequenas (*locus* da polimerização) estabilizadas pelo emulsificante (GILBERT, 1995; LANDFESTER *et al.*, 1999).

As gotas da microemulsão são termodinamicamente estáveis, com uma tensão interfacial da fronteira óleo/água próxima de zero. A alta quantidade de emulsificante que é exigida para a preparação contribui para completar o revestimento das partículas, e, portanto, a tensão superficial da microemulsão alcança um valor mínimo. Na polimerização em microemulsão, durante a reação o tamanho da partícula aumenta e resulta em um látex com diâmetro na faixa de 5 a 50 nm. Esta microemulsão formada é opticamente transparente, composta por gotas extremamente pequenas, maiores que as micelas, mas muito menores que gotas comuns de monômeros (GILBERT, 1995; ARAÚJO, 1999; LANDFESTER *et al.*, 1999). Ao final da polimerização encontram-se presentes partículas de polímeros e micelas.

2.3. Polimerização em miniemulsão

A polimerização em miniemulsão é intermediária entre a microemulsão e a macroemulsão, pois frequentemente utiliza-se um tipo de aditivo como co-estabilizante, para formar uma dispersão estável (SUDOL e EL-AASSER, 1997; ARAÚJO, 1999). Assim, evita-se a difusão de monômero de pequenas gotas para as grandes (CAPEK e CHERN, 2001).

O processo de polimerização em miniemulsão passa por duas etapas. Na primeira etapa do processo, dependendo da estabilização do sistema e do processo de mistura, pequenas gotas estáveis de 50 a 500 nm podem ser formadas pela dispersão desse sistema contendo a fase dispersa (fase orgânica), a fase contínua (fase aquosa), emulsificante e um co-estabilizante normalmente hidrofóbico (SUDOL e EL-AASSER, 1997; BASKAR *et al.*, 2000; LANDFESTER, 2006; COLMÁN *et al.*, 2011; JUNG e GOMES, 2011). Para fazer esta dispersão é necessário aplicar um mecanismo de alta tensão cisalhante para, além de quebrar a emulsão de gotas de monômero em submicrométricas, alcançar um estado estacionário obtido pelo equilíbrio das velocidades de rompimento e coalescência das gotas, que, entretanto, não são termodinamicamente estáveis. Para tal, a formação de miniemulsões termodinamicamente estáveis depende das interações específicas entre as moléculas constituintes. Se essas interações são efetivas, e a homogeneização suficientemente intensa, ou ainda, se a concentração de emulsificante for adequada, poderão produzir emulsões termodinamicamente estáveis (CAPEK e CHERN, 2001; SCHORK *et al.*,

2005). Para tanto, o mecanismo envolvido no rompimento das gotas para o preparo da miniemulsão depende fortemente do tipo de dispositivo de homogeneização utilizado. Os principais dispositivos utilizados são dispersores de alto cisalhamento e homogeneizadores de alta pressão, incluindo ultrasonificador, microfluidizador e dispersor rotor-estator (ASUA, 2002; SCHORK *et al.*, 2005). Após a etapa de formação das gotas da miniemulsão, adiciona-se um iniciador (que pode ser hidrossolúvel ou organossolúvel) na miniemulsão formada, estabelecendo assim a segunda etapa do processo que é a polimerização das gotas da miniemulsão, com conseqüente produção de partículas poliméricas. É importante destacar, que nesta etapa, as gotas de miniemulsão são nucleadas e polimerizadas sem modificar suas identidades. O princípio da polimerização em miniemulsão pode ser observado na Figura 2.

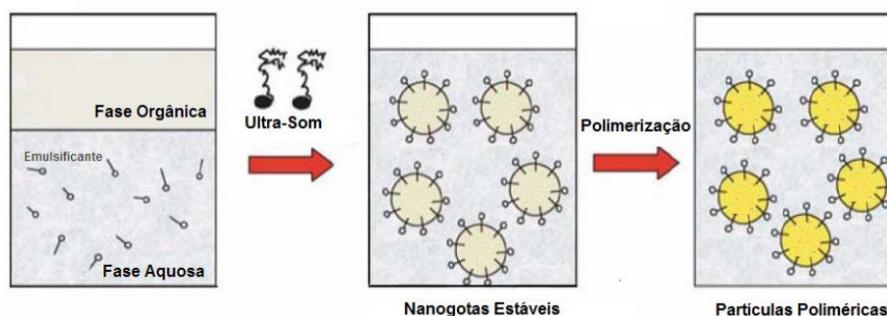


Figura 2: Princípio da polimerização em miniemulsão (LANDFESTER, 2009)

Em princípio, após a dispersão do sistema, 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 (BASKAR *et al.*, 2000; LANDFESTER, 2006).

Quando uma emulsão de óleo em água é criada pela dispersão de um fluido heterogêneo contendo emulsificantes, resulta em uma distribuição do tamanho de gotas (DTG). A transferência de massa das gotas menores (que apresentam um maior potencial químico) para as maiores (*Ostwald ripening*) influencia a DTG. Se as gotas pequenas não são estabilizadas contra a degradação difusional, elas vão desaparecer, aumentando o tamanho médio das gotas.

2.3.1 Co-estabilizante

Para minimizar a degradação difusional e a coalescência, comumente se utiliza um co-estabilizante ou co-emulsificante, constituído por um hidrófobo, ou seja, um componente com alta solubilidade no monômero, insolúvel em água e com baixo peso molecular. Assim, a estabilidade da miniemulsão é significativamente aumentada e muito melhor se comparada à emulsão convencional (macroemulsão) (CAPEK e CHERN, 2001; LANDFESTER, 2006; MITTAL, 2010).

A Figura 3 apresenta o mecanismo da transferência de monômero entre duas gotas de diferentes tamanhos. O monômero tende a se difundir a partir da gota pequena, por meio da fase aquosa, para a gota grande, a fim de equilibrar o gradiente de potencial químico entre as duas gotas de tamanhos diferentes. Portanto, o co-estabilizante é utilizado para minimizar a degradação difusional das gotas menores em gotas maiores, de modo a reduzir a energia superficial total do sistema, criando uma pressão osmótica em cada gota. A exigência mais importante do hidrófobo é sua baixa solubilidade em água, pois essa insolubilidade dificulta a difusão de monômero da fase aquosa para as gotas de monômeros (CAPEK e CHERN, 2001; SCHORK *et al.*, 2005; LANDFESTER, 2006; MITTAL, 2010).

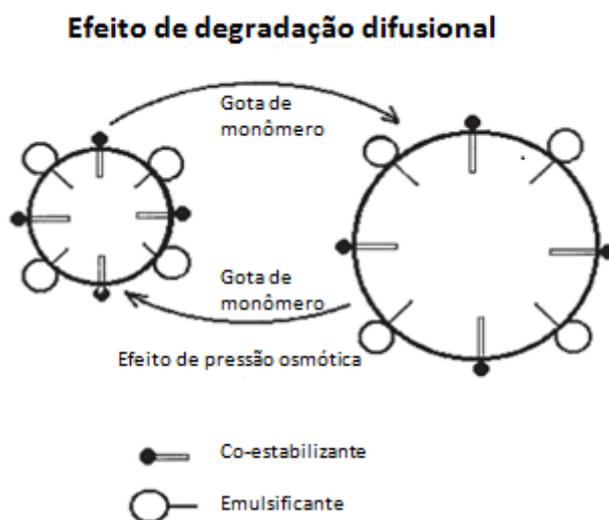


Figura 3: Mecanismo de transferência de monômero entre duas gotas (CAPEK e CHERN, 2001)

Um fator muito importante é a escolha do co-estabilizante, pois este permanece no produto final e pode ter efeito negativo nas propriedades do polímero. Normalmente utilizam-se co-estabilizantes tais como hexadecano, álcool cetílico, alquil mercaptano, etc. A literatura reporta que o comportamento cinético de estabilização de miniemulsões utilizando alcanos como co-estabilizantes (ex. hexadecano) é significativamente diferente das miniemulsões usando alcoóis de cadeia longa (ex. álcool cetílico), ou seja, a taxa inicial de polimerização é menor quando se utiliza o álcool cetílico como co-estabilizante comparado com o hexadecano. Isso devido ao álcool cetílico possuir um período de tempo de nucleação mais longo (BLYTHE *et al.*, 2000). É importante destacar que um alcano de cadeia saturada, como o hexadecano, pode evitar as reações com duplas ligações do co-estabilizador e as reações de transferência de cadeia para este também seriam minimizadas, uma vez que a ligação C-H forte dos alcanos resulta em baixas constantes de transferência de cadeia.

Segundo REIMERS e SCHORK. (1996), alguns polímeros também podem ser utilizados como co-estabilizante em miniemulsões formadas com seus próprios monômeros, aproveitando-se da propriedade comum a muitos polímeros de serem solúveis no próprio monômero, comportando-se assim como um co-estabilizante.

Como os co-estabilizantes não podem difundir-se prontamente na fase aquosa, ao remover monômero de uma pequena gota, ocorrerá um aumento na concentração do co-estabilizante e também da energia livre. Por esta razão, o uso de co-estabilizantes irá retardar significativamente, ou mesmo impedir o efeito de degradação difusional, e assim manter estáveis as pequenas gotas durante a polimerização (ASUA, 2002; SCHORK *et al.*, 2005). Para uma polimerização em miniemulsão ideal, não existe transferência de massa entre gotas.

Além da difusão molecular da fase dispersa, uma desestabilização da emulsão também pode ocorrer pelo processo de colisão ou coalescência. Este processo ocorre quando duas gotas estão próximas o suficiente para permitir um contato íntimo, e assim essas duas gotas tendem a formar uma gota única maior. Uma parcela significativa das minúsculas gotículas pode sofrer colisões em função do movimento Browniano. Para impedir os fenômenos de coalescência, usam-se emulsificantes convencionais, tais como aniônicos, catiônicos, não iônicos, ou uma mistura entre eles.

Com base no exposto, observa-se que o uso combinado de emulsificante e co-estabilizante é fundamental para a minimização de fenômenos de coalescência das gotas. Enquanto o emulsificante protege as gotas contra a coalescência produzida pelo movimento Browniano, o co-estabilizante exerce seu papel impedindo o efeito da degradação difusional (SCHORK *et al.*, 2005). A Figura 4 ilustra o mecanismo de polimerização em miniemulsão, onde uma certa quantidade de emulsificante e co-estabilizante é combinada com as forças de cisalhamento para formar a miniemulsão. Nas etapas A, B e C mostradas na Figura 3, pode-se verificar o processo de miniemulsão, onde a etapa (A) mostra o sistema inicial com o emulsificante, o co-estabilizante e o monômero no meio aquoso; na etapa (B) ocorre a entrada de um ou mais radicais do iniciador na gota de monômero, iniciando a reação; na etapa (C) as gotas de monômero são convertidas em partículas poliméricas.

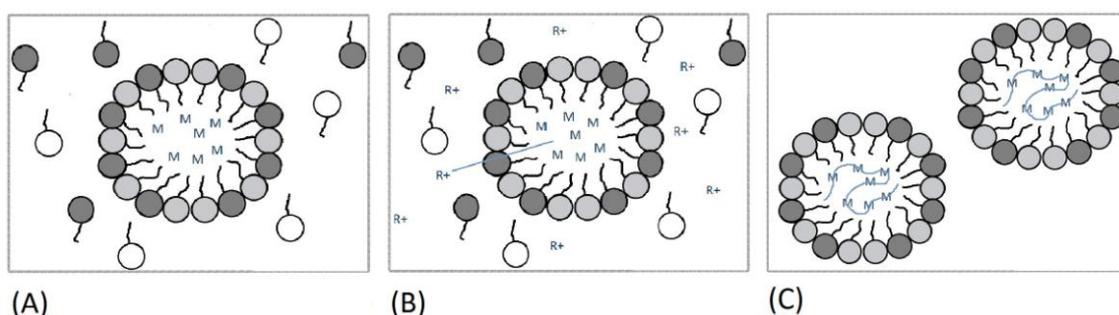


Figura 4: Processo de polimerização em miniemulsão (adaptada de MITTAL, 2010). As estruturas com círculos claros e escuros representam respectivamente os emulsificantes e os co-estabilizantes. Etapa (A) sistema inicial; etapa (B) início da reação; etapa (C) partículas poliméricas formadas.

A polimerização em miniemulsão apresenta um comportamento cinético diferenciado devido ao fato de a área superficial total das gotas ser suficientemente grande (ASUA, 2002; MITTAL, 2010). Dessa forma, estas gotas de tamanho nanométrico, além de serem capazes de competir para capturar os radicais, também requerem uma quantidade maior de emulsificante para alcançar a estabilidade. Conseqüentemente, espera-se não haver emulsificante livre para a formação de micelas ou ainda, para estabilizar partículas poliméricas formadas a partir de outro mecanismo de nucleação. O aparecimento das micelas depende do procedimento de homogeneização e da quantidade de emulsificante utilizada. Por isso que a quantidade

de emulsificante deve ser abaixo da Concentração Crítica Micelar (CMC) para evitar, por exemplo, o mecanismo de nucleação micelar (MITTAL, 2010).

Se as condições de operação forem escolhidas adequadamente, a formação de partículas ocorre preferencialmente pela entrada de um radical (solúvel em água ou solúvel no monômero) em uma gota pré-existente da miniemulsão, a qual será então o *locus* de polimerização, ou seja, cada gota se torna o meio reacional, independente uma das outras, comportando-se assim como um “nanorreator” (ASUA, 2002).

A miniemulsão pode apresentar algumas vantagens sobre a emulsão convencional (macroemulsão). Por exemplo, se a polimerização envolve um ingrediente muito insolúvel em água, este apresenta dificuldade para passar pela fase aquosa em emulsão convencional, mas pode ser posto diretamente nas gotas da miniemulsão que são o *locus* de polimerização. O látex formado por miniemulsão também pode apresentar uma viscosidade e estabilidade coloidal diferente da emulsão convencional. De acordo com MITTAL (2010), a vantagem mais importante é a eliminação da necessidade do monômero se difundir através da fase aquosa proveniente das gotas de monômeros para as partículas de polímero durante a reação de polimerização.

2.3.2 Mecanismo de nucleação

A polimerização em miniemulsão apresenta algumas características interessantes, como a combinação de emulsificante com co-estabilizante que é requerida para impedir a degradação da emulsão e também a utilização de um dispositivo de homogeneização para gerar gotas sub-micrométricas. A competitividade para a captação de radical é extremamente realçada com respeito às gotas grandes de monômero, encontradas geralmente nas formulações de polimerização em emulsão convencional.

Muitos pesquisadores tomaram com base o local de iniciação da cadeia polimérica para a idealização de mecanismos de nucleação e descrição do processo de polimerização. Estes estudos deram origem aos principais mecanismos de nucleação existente: (i) nucleação micelar, (ii) nucleação homogênea, (iii) nucleação coagulativa e (iv) nucleação de gotas de monômero. Em cada mecanismo, a cadeia polimérica é iniciada quando o monômero se encontra (i) dissolvido nas micelas, (ii-iii) dissolvido na

fase aquosa, (iv) emulsificado nas gotas, respectivamente. Convém salientar que o monômero também pode estar dissolvido na camada de emulsificante adsorvido, seja na superfície das micelas, das partículas ou das gotas, podendo sofrer iniciação por radicais e nuclear partículas (VANDERHOFF, 1993). A seguir, apresenta-se uma descrição dos principais mecanismos de nucleação.

2.3.2.1 Nucleação Micelar

Conforme o mecanismo micelar, baseado na teoria de Harkins, o iniciador se decompõe na fase aquosa e forma radicais livres os quais entram nas micelas de emulsificante inchadas de monômero. Cada radical inicia a polimerização do monômero solubilizado na micela, transformando-a em uma partícula de polímero em crescimento, onde este monômero é transportado para as partículas em crescimento por difusão, através da fase aquosa proveniente das gotas de monômeros. Sendo assim, estas gotas são consideradas apenas meros reservatórios de monômero para a reação de propagação nas partículas. Este mecanismo é válido para sistemas contendo micelas e monômeros insolúveis na fase aquosa (LOVELL e EL-AASSER, 1997).

2.3.2.2 Nucleação Homogênea

PRIEST (1952) apresentou um dos primeiros relatos mostrando que a nucleação de partículas também pode ser realizada em ausência de micelas, via nucleação homogênea.

Na nucleação homogênea, os radicais que se encontram na fase aquosa se propagam pela adição de unidades de monômero solúveis em água, formando oligômeros. A partir de certo tamanho de cadeia, estes radicais oligoméricos não são mais solúveis na fase aquosa, ocorrendo então sua precipitação da solução. Os precipitados dos radicais oligoméricos formam partículas primárias que adsorvem as moléculas de emulsificante, provocando a sua estabilização, e absorção do monômero, permitindo maior propagação e crescimento (LOVELL e EL-AASSER, 1997). Tais partículas primárias podem persistir ou coagular quando desprovidas de emulsificante. Por isso, que a distribuição, a quantidade e o perfil do tamanho das partículas são desenvolvidos durante todo o processo da polimerização.

2.3.2.3 Nucleação Coagulativa

A formação de partículas por nucleação coagulativa pode ser considerada uma variante da nucleação homogênea. Na nucleação coagulativa ocorre a formação de uma partícula precursora de pequeno tamanho nos moldes da nucleação homogênea, seguindo a sua agregação até estabilização com conseqüente formação de partículas maduras (LOVELL e EL-AASSER, 1997). Cabe ressaltar que as partículas precursoras também crescem por propagação, porém sob uma taxa menor do que a obtida pelas partículas maduras, já que as precursoras apresentam menor concentração de monômero. Desta forma, as partículas precursoras crescem em volume por coagulação mais rapidamente do que por reações de propagação com unidades monoméricas.

2.3.2.4 Nucleação de Gotas de Monômero

De acordo com UGELSTAD *et al.* (1973), as gotas de monômeros podem tornar-se o local predominante para a nucleação de partículas, se a área superficial das gotas for suficientemente grande para competir efetivamente com as micelas pelos radicais (neste caso não requer presença de micelas no sistema). Neste caso, os radicais formados na fase aquosa difundem até as gotas, onde ocorre a propagação e a formação de partículas. A estabilidade é alcançada pela adsorção de moléculas de emulsificantes na superfície das gotas de monômero ou partículas poliméricas em crescimento. Este é o principal mecanismo de nucleação de sistemas envolvendo gotas de monômero de tamanho diminuto, que ocorre nos processos em miniemulsão e em microemulsão (GILBERT, 1995; LOVELL e EL-AASSER, 1997; SCHORK *et al.*, 1999; COLMÁN *et al.*, 2011). Nesses processos, obtém-se um elevado grau de subdivisão das gotas monoméricas pela aplicação de agitação vigorosa e adição de compostos hidrofóbicos que, associados ao emulsificante, auxiliam na estabilização das gotas.

O foco de nucleação de gotas levanta um grande interesse devido às múltiplas perspectivas e possibilidades de aplicações geradas por esta característica intrínseca da polimerização em miniemulsão. De fato, essa nucleação de gotas é o fator que diferencia a polimerização em miniemulsão e a razão da ampla extensão das aplicações dessa polimerização. Vale ressaltar que a concentração de emulsificantes em

miniemulsões deve se encontrar abaixo da concentração micelar crítica (CMC), com o objetivo de se evitar a formação de micelas.

Um fator muito importante a destacar é sobre distintas velocidades de polimerização em miniemulsão e macroemulsão devido às diferenças no mecanismo de nucleação de partículas, bem como na propagação. Na macroemulsão a taxa de polimerização, primeiro cresce devido ao aumento do número de partículas. Posteriormente torna-se constante, pois as partículas de polímero crescem apenas no tamanho e não em número. O monômero neste intervalo segue por difusão até as partículas e assim quando cessam as gotas de monômero, a taxa de polimerização começa a cair e torna-se zero quando todo o monômero é consumido. Já na miniemulsão como não há difusão de monômero através da fase aquosa, pois a polimerização ocorre nas gotas de monômero, não há taxa de polimerização constante. A taxa inicialmente cresce devido ao aumento do número de partículas de polímero e depois cai quando as gotas de monômero se esgotam (MITTAL, 2010).

2.4. Teoria Micro-ondas

Nos últimos anos, está cada vez mais popular na comunidade científica a condução de reações químicas aquecidas por energia de micro-ondas. Desde as primeiras publicações sobre o uso da irradiação de micro-ondas para realização de transformações químicas orgânicas pelos grupos de GEDYE *et al.* (1986) e GIGUERE *et al.* (1986), o número de relatos vem crescendo muito rápido em relação à utilização de forno de micro-ondas em síntese orgânica. Em muitos dos trabalhos publicados, o aquecimento por micro-ondas favoreceu a severa redução do tempo de reação, melhoria do rendimento e na pureza do produto, diminuição de reações indesejáveis, uma vez comparadas com condições convencionais (PERREUX e LOUPY, 2002).

As micro-ondas classificam-se como radiação eletromagnética não ionizante, com frequência entre 300 GHz a 300 MHz e que corresponde a comprimentos de onda de 1 mm a 1 m. A região de micro-ondas situa-se entre a região de infravermelho e ondas de rádio no espectro eletromagnético, como mostra a Figura 5. Nos fornos de micro-ondas domésticos e nos equipamentos de laboratórios em geral é utilizada a frequência de 2,45 GHz (que corresponde ao comprimento de onda de 12 cm), para

evitar interferência com telecomunicações e telefones celulares (STUERGA e DELMOTTE, 2002; KAPPE, 2004; STUERGA, 2006; BILECKA e NIEDERBERGER, 2010; CHANDRASEKARAN *et al.*, 2011).

Em um forno micro-ondas típico, as ondas são geradas em um magnetron (um aparelho a vácuo que converte energia elétrica alternada em micro-ondas), guiadas para a cavidade do forno e refletidas para as paredes deste. Assim, as substâncias que se encontram no interior do forno absorvem esta energia em diversos pontos e as transferem para o resto do corpo, ao contrário do aquecimento convencional, onde uma substância é aquecida de fora para dentro (SADICOFF e AMORIM, 2000).

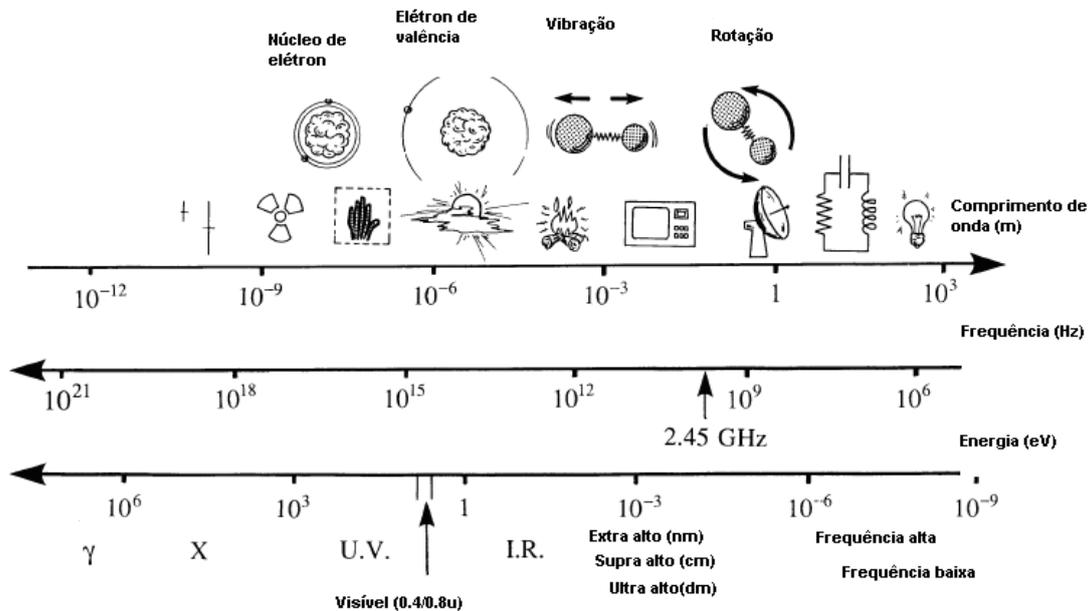


Figura 5: Espectro eletromagnético (STUERGA e DELMOTTE, 2002; STUERGA, 2006).

Diferentemente do aquecimento convencional, que é realizado por condução, irradiação e convecção, o aquecimento por micro-ondas é também chamado de aquecimento dielétrico. Neste tipo de aquecimento, a energia eletromagnética é transformada em calor através de dois mecanismos principais. A orientação por dipolo-dipolo (mecanismo mais importante), onde a energia necessária para a polarização eletrônica e atômica é muito maior do que aquela que pode ser produzida pelas

freqüências de micro-ondas e que envolve, em nível molecular, a distorção da distribuição eletrônica da molécula e a rotação física dos dipolos. No segundo mecanismo, chamado de condução iônica, o calor é gerado através de perdas por fricção, que acontecem pela migração de íons dissolvidos quando sob a ação de um campo eletromagnético. Essas perdas de energia dependem do tamanho, da carga, condutividade dos íons dissolvidos e a interação dos mesmos com o solvente. (STUERGA e DELMOTTE, 2002; SANSEVERINO, 2002; ALVAREZ *et al.*, 2008).

A Figura 6 mostra as moléculas polares sob radiação de micro-ondas que tendem a se reorientarem de acordo com a mudança rápida do campo. Assim, quando o campo é aplicado, as moléculas que possuem momento de dipolo elétrico tendem a se alinhar com o campo; e quando o campo que provocou a orientação dos dipolos moleculares é removido ocorrerá uma relaxação dielétrica, isto é, as moléculas tenderão a voltar para o estado anterior (menos alinhado), dissipando a energia absorvida na forma de calor (BARBOZA *et al.*, 2001; PERREUX e LOUPY, 2002). A irradiação de micro-ondas quando aplicada a um material, as componentes elétricas e magnéticas mudam rapidamente ($\sim 2.4 \times 10^9$ por segundo a uma freqüência de 2.45 GHz) e as moléculas não podem responder rapidamente, mudando de direção, o que eleva a fricção e tem como consequência um aumento no aquecimento (STUERGA e DELMOTTE, 2002; COUTINHO *et al.*, 2005; ALVAREZ *et al.*, 2008).

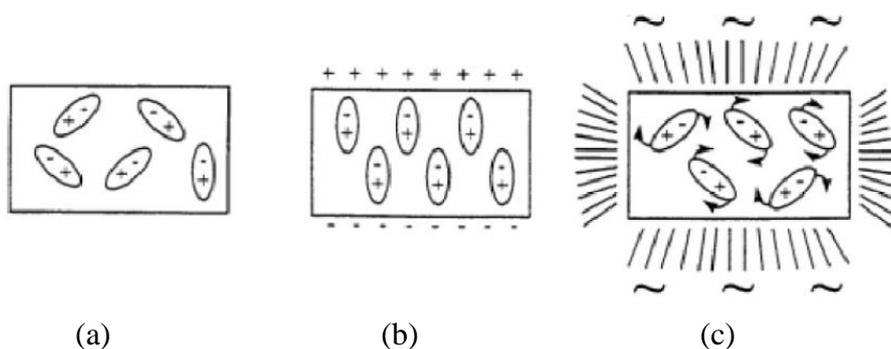


Figura 6: Efeito da aplicação de um campo elétrico na orientação dos dipolos: a) sem o campo elétrico; b) submetido a um campo elétrico contínuo; c) submetido a um campo elétrico alternado de alta freqüência (PERREUX e LOUPY, 2002).

O tipo de deslocamento das cargas e a sua capacidade em transformar energia micro-ondas em calor dependerão da composição de cada material e do seu estado físico (líquido ou sólido). Para materiais constituídos de moléculas polarizáveis, os dipolos se alinham na direção do campo elétrico quando este se encontra ativo e se deslocam de forma aleatória quando o campo se anula. A variação cíclica desta orientação promove o movimento rotacional dos dipolos como resultado da ação do campo elétrico e das forças de interação entre as moléculas (METAXAS, 1983; BARBOZA *et al.*, 2001).

A constante dielétrica, ou permissividade, (ϵ') e o fator de perda dielétrica (ϵ'') são usados para expressar a resposta dielétrica dos materiais a um campo micro-ondas aplicado. A constante dielétrica mensura a habilidade de um material para armazenar energia micro-ondas, ou seja, sua capacidade de ser polarizada. Em baixas frequências esta propriedade apresenta seu valor máximo, pois uma quantidade máxima de energia pode ser armazenada num material. O fator de perda dielétrica mede a capacidade de um material em dissipar a energia armazenada em calor. Seu valor varia até um máximo conforme a constante dielétrica diminui. A razão entre o fator de perda dielétrica e a constante dielétrica define o fator de dissipação $\tan(\delta) = (\epsilon'')/(\epsilon')$, que descreve a habilidade de um material em converter energia eletromagnética em calor a uma dada frequência e temperatura (MINGOS e BAGHURST, 1991).

Os componentes elétricos das radiações induzem também movimento de cargas livres (íons), promovendo assim aquecimento pelo mecanismo de condução iônica. A rapidez das oscilações do campo elétrico origina o deslocamento de íons presentes em materiais semicondutores elétricos, como soluções eletrolíticas e líquidos iônicos. As correntes elétricas resultantes do movimento dos íons ocasionam o aquecimento da amostra devido à resistência elétrica.

Sendo assim, a introdução de íons em uma solução leva ao aumento da velocidade de aquecimento dielétrico, somando-se o efeito de condução iônica à polarização dielétrica. Os materiais, dependendo de sua interação com o campo elétrico, podem ser classificados em: transparentes ou de baixa perda, que são atravessados pelas micro-ondas, sem nenhuma perda; condutores, que refletem as micro-ondas, sem nenhuma penetração; absorventes ou de alta perda, que absorvem as micro-ondas e

dissipam a energia eletromagnética como calor, dependendo do valor de fator de perda dielétrica.

Segundo CLARK *et al.* (2000), existe outra possibilidade, que acontece quando um material contém duas ou mais fases com diferentes propriedades. Assim, as micro-ondas podem aquecer seletivamente a fase de alta perda e passar através da fase de baixa perda sem absorção significativa

A energia micro-ondas apresenta várias vantagens sobre o aquecimento convencional em reações químicas. As principais vantagens serão descritas a seguir (GABRIEL *et al.*, 1998; CLARK *et al.*, 2000; SANSEVERINO, 2002; MOSELEY e KAPPE, 2011; KLINBUN e RATTANADECHO, 2012):

- Aumento da velocidade de reação e diminuição do tempo de reação;
- Não aquecimento dos recipientes, escolhidos de forma que a energia micro-ondas passe através das paredes dos frascos e aqueça somente os reagentes;
- Aquecimento sem contato direto entre a fonte de energia e os reagentes;
- Melhor controle do processo;
- Condução de reações sob altas pressões;
- Aquecimento seletivo de apenas um dos componentes da reação;
- Condução de reações na ausência de solventes;
- Mais eficiente do ponto de vista energético, possibilitando uma maior reprodutibilidade de experimentos;
- Possibilidade de aumentar a temperatura de uma reação acima do ponto de ebulição convencional do solvente.
- Diminuição dos danos ambientais, por não utilizar fluidos para aquecimento e, em algumas aplicações, utilizar pouca ou nenhuma quantidade de solventes;
- Procedimento alinhado com a Química Verde ou Química Limpa, sustentável e ambientalmente amigável (“ecofriendly”), ou seja, por não usar solventes eliminaria a necessidade de descartar, reciclar e manipular um solvente orgânico (tóxico, inflamável e etc).

A tabela 2 resume as principais diferenças entre o aquecimento micro-ondas e o aquecimento convencional.

Tabela 2: Principais diferenças entre aquecimento micro-ondas e aquecimento convencional (FORTUNY *et al.*, 2008).

Propriedade	Aquecimento via micro-ondas	Aquecimento convencional
Velocidade	Rápido	Lento
Modo de transferência	Acoplamento energético	Condução/Convecção
Mecanismo	Acoplamento a nível molecular	Aquecimento superficial
Forma de propagação	Volumétrico	Superficial
Dependência das propriedades do material	Maior	Menor
Seletividade	Seletivo	Não-seletivo
Ponto de ebulição do solvente	Maior	Menor
Dimensão dos equipamentos	Reduzida	Elevada

Assim, vários estudos (GAVIN, 1994; FINI *et al.*, 1999; HAYES, 2002; SANSEVERINO, 2002; AL-MAYMAN *et al.*, 2003; DE LA HOZ, 2005) mostraram que reações orgânicas podem ocorrer mais rapidamente quando aquecidas através de energia na faixa das micro-ondas do que quando aquecidas por outros meios.

Na Figura 7 pode-se observar a diferença nos modos de aquecimento em micro-ondas e em um banho termostático (aquecimento convencional). A irradiação micro-ondas aumenta a temperatura da mistura reacional como um todo, pois o aquecimento por micro-ondas produz um aquecimento interno e eficiente por acoplamento direto de energia micro-ondas com as moléculas (solventes, reagentes, catalisadores) que estão presentes na mistura da reação. Em contraste, no aquecimento convencional, a mistura em contato com as paredes do recipiente é aquecida primeira (a temperatura aumenta da superfície externa para a interna), pois nesse tipo de aquecimento o calor é conduzido através das paredes do vaso até alcançar a mistura. Ou seja, este método é relativamente lento e ineficiente para transferência de energia para todo o sistema, uma vez que depende da condutividade térmica do meio, da transferência de calor pela superfície de

contato, o que geralmente resulta em temperatura do vaso de reação maior do que da mistura da reação (COLLINS, 2002; KAPPE, 2004).

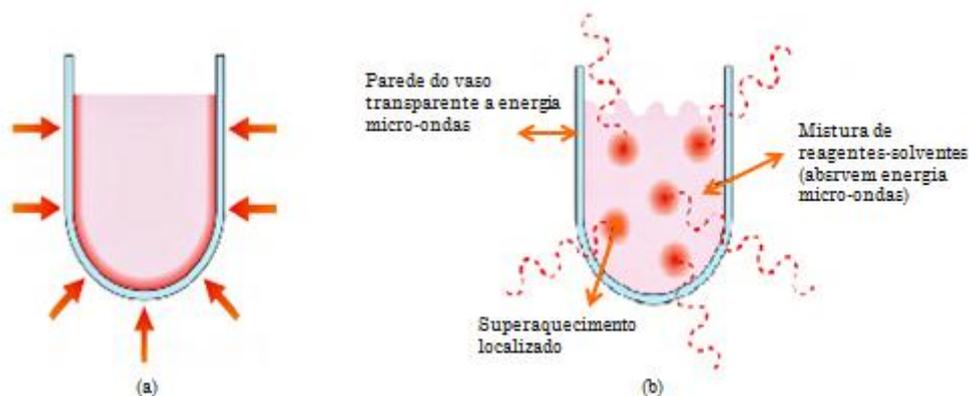


Figura 7: Aquecimento convencional (a) e aquecimento micro-ondas (b) (COLLINS, 2002).

2.4.1 Efeitos térmicos e não-térmicos

Desde os primeiros estudos de síntese orgânica auxiliada por radiação micro-ondas, são relatados efeitos de aceleração das taxas de reação e algumas vezes alterações no produto em relação aos experimentos com aquecimento convencional, gerando especulações sobre a existência dos chamados “efeitos micro-ondas” (efeitos térmicos e não-térmicos) (KAPPE, 2004).

É reconhecido na literatura que o efeito da radiação micro-ondas em síntese orgânica compreende uma relação de efeitos térmicos, resultantes da taxa de aquecimento, do superaquecimento ou “pontos quentes” e da absorção seletiva da radiação por compostos polares, além da transferência de calor invertida (do meio irradiado para o exterior). Estes efeitos podem ser usados de forma eficiente para melhorar os processos, obter melhor rendimento e até mesmo para realizar reações que não ocorrem sob aquecimento convencional (KAPPE, 2004; HOZ *et al.*, 2005).

Segundo BERLAN (1995); HOZ *et al.* (2005), e KAPPE (2008), o superaquecimento de líquidos polares, acima de seu ponto de ebulição normal, é um dos

efeitos térmicos observados na utilização de micro-ondas. Isto pode ser explicado pela transferência de calor invertida, uma vez que os pontos de ebulição são formados na superfície do líquido. Este efeito, que não é facilmente reproduzido pelo aquecimento convencional, pode ser usado para melhorar o rendimento e a eficiência de certos processos.

A presença de pontos superaquecidos (“pontos quentes”) na amostra constitui um efeito térmico que pode ser originado da diferença nas propriedades dielétricas dos materiais (aquecimento seletivo de certos compostos) ou da não homogeneidade do campo eletromagnético aplicado, resultando assim, em alguns pontos da amostra apresentarem temperaturas superiores à temperatura macroscópica medida (MELO-JÚNIOR *et al.*, 2009).

Além dos efeitos térmicos, a literatura indica a existência de efeitos não-térmicos (não puramente térmicos) que podem surgir de interações entre as forças do campo eletromagnético (micro-ondas) e do material, de maneira semelhante aos efeitos térmicos (PERREUX e LOUPY, 2001, 2002; CHATTI *et al.*, 2006; RAZZAQ *et al.*, 2008). Mas existem muitas controvérsias na literatura em relação a esses efeitos, ou seja, não se conhece bem como ocorrem esses efeitos térmicos e não-térmicos. Neste contexto, acredita-se que tais interações possam resultar na alteração de propriedades termodinâmicas de sistemas reacionais. Um exemplo disto seria uma diminuição da energia livre de Gibbs da ativação de reações (seja decorrente do armazenamento de energia de micro-ondas como energia vibracional de uma molécula ou grupo funcional, ou decorrente do alinhamento das moléculas) e pelo aumento do fator pré-exponencial (A) na Lei de Arrhenius devido aos efeitos da orientação polar das moléculas sob o campo eletromagnético (LOUPY *et al.*, 2001; PERREUX e LOUPY, 2001, 2002; RAZZAQ *et al.*, 2008; MOSELEY e KAPPE, 2011). A equação 7 descreve a equação de Arrhenius.

$$k_d = A \exp \frac{E_a}{RT} \quad (1)$$

Além disso, acredita-se que as micro-ondas favorecem a eficiência das colisões moleculares, devido à orientação das moléculas polares envolvidas na reação (PERREUX e LOUPY, 2001).

Contudo, os efeitos produzidos pela irradiação micro-ondas são multifacetados e ainda não foram plenamente esclarecidos, pois é um tema muito controverso. Porém, independente da natureza do efeito (térmica ou não térmica), pode-se concluir pela existência do chamado “efeito micro-ondas”, que resulta em vantagens potencialmente interessantes para uma série de aplicações

2.4.2. Aplicação da tecnologia micro-ondas na polimerização em macroemulsão, miniemulsão e microemulsão.

Numerosos trabalhos têm sido desenvolvidos na utilização da tecnologia micro-ondas para os vários processos de polimerização. O uso da radiação micro-ondas para a preparação e processamento de polímeros vem se expandindo devido às suas vantagens significativas sobre os métodos térmicos convencionais. De fato, a utilização da energia micro-ondas nas reações químicas de síntese de compostos orgânicos evocou esse crescente interesse desde a primeira publicação em 1986. Relatos na literatura informam que reações orgânicas foram drasticamente aceleradas pela irradiação de micro-ondas na mistura, aumentando a velocidade de reação ou melhorando características específicas da formação de produtos (GEDYE *et al.*, 1986; GIGUERE, *et al.*, 1986; CORREA *et al.*, 1998; STRAUSS, 2002; HOLTZE *et al.* (2006b); COSTA *et al.* (2009a e 2009b); EBNER *et al.*, 2011).

As reações de polimerização em emulsão podem ser realizadas rapidamente e convenientemente usando aquecimento micro-ondas ao invés de aquecimento convencional. PALACIOS e VALVERDE *et al.* (1996), CORREA *et al.* (1998), HE *et al.* (2001), HU *et al.* (2003), ZHU *et al.* (2003), CAO e WU *et al.* (2005), SIERRA *et al.* (2006), HOLTZE *et al.* (2006a e 2006b), HOLTZE *et al.* (2007), COSTA *et al.* (2009a; 2009b; 2010; 2011, 2013) publicaram trabalhos abordando aplicação da irradiação micro-ondas na polimerização em emulsão.

CORREA *et al.* (1998) estudaram a polimerização em emulsão de estireno utilizando a radiação micro-ondas em comparação com aquecimento convencional, com

diferentes condições experimentais, tais como: distintas concentrações de iniciador e mudanças nos níveis de potência. Observaram que o tempo de reação em sistema convencional é cerca de 70 vezes maior do que para o método via micro-ondas. A massa molar do poliestireno obtido via micro-ondas foi 1,2 vezes maior que no aquecimento convencional, além de uma conversão de aproximadamente 90% .

Outro estudo bastante interessante de polimerização em emulsão é o de ZHU *et al.* (2003) que estudaram a utilização do metacrilato de metila com a radiação micro-ondas através da técnica pulsada. Nesta técnica, são aplicados pulsos de radiação micro-ondas de alta potência durante curtos intervalos de tempo. Os autores analisaram o efeito da irradiação de micro-ondas sobre alguns parâmetros (concentração de iniciador, peso molecular, etc) comparando-o com aquecimento convencional. Os resultados indicaram aceleração da taxa de polimerização em emulsão via micro-ondas. Contudo, a temperatura de transição vítrea (T_g), o índice de polidispersão (PDI) e a regularidade da composição do polímero obtido através dos dois processos foram semelhantes, indicando que as propriedades físicas e microestrutura do polímero não foram modificadas pelo uso de micro-ondas. Destacam-se também as diferentes conversões do monômero através da energia de irradiação, pois a conversão alcançada pelo pulso de potência menor (30,2 kW) foi maior do que usando o pulso de potência maior (120,4 kW), ou seja, a energia de irradiação com pulso de potência baixa proporcionou uma maior eficiência.

NGAI e WU (2005) analisaram a polimerização em emulsão de estireno em uma mistura de água/ acetona em ausência de emulsificante utilizando o aquecimento micro-ondas. Observaram que o polímero resultante foi de nanopartículas estáveis de poliestireno com uma distribuição estreita dessas nanopartículas.

GAO e WU (2005) estudaram a polimerização em emulsão e microemulsão com estireno utilizando emulsificante (dodecil sulfato de sódio, SDS), iniciador (persulfato de potássio, KPS) conduzindo a reação com o aquecimento micro-ondas. Os autores observaram que a influência da composição inicial da emulsão no tamanho final das partículas levou-os a um modelo de modificação estrutural simples. Neste, foram considerados os efeitos de estabilização do emulsificante e dos grupos iônicos finais gerados a partir do iniciador. Os autores ressaltam que este modelo é capaz de controlar

o tamanho da partícula, prever a concentração de monômero na dependência do número de partículas resultantes do látex e o efeito da diluição da mistura na reação sob o resultado do tamanho de partícula.

Outro trabalho relevante sobre o processo de polimerização é o de SIERRA *et al.* (2006), que prepararam polimetacrilato de metila com a obtenção de massas molares médias maiores e menores valores de polidispersão quando utilizado o aquecimento por micro-ondas. Os autores sugerem que a irradiação micro-ondas de alta energia promove rápida taxa de iniciação e favorece a taxa de propagação em detrimento da taxa de terminação. Um maior número de partículas foi obtido com conseqüente maior taxa de reação sob a radiação micro-ondas em relação ao aquecimento convencional.

HOLTZE *et al.* (2006a), investigaram a absorção de micro-ondas em emulsões contendo gotículas de salmoura aquosa dispersa em um meio dielétrico. Analisaram a variação no tamanho das gotículas, o tipo de íon e da concentração de íons, verificando que a absorção de micro-ondas passa por um máximo que depende do tipo e de sua concentração. O processo de absorção é atribuído à polarização das microgotas por cargas superficiais. Os autores discutiram meios para otimizar o aquecimento micro-ondas de emulsões.

Além dessa pesquisa anterior, HOLTZE *et al.* (2006b) propuseram outro estudo sobre o uso da irradiação de micro-ondas pulsada em alta potência na polimerização em miniemulsão do estireno. Foram investigados efeitos da irradiação de micro-ondas sobre a conversão, massa molar e distribuição de massa molar entre as reações de polimerização por meio convencional e micro-ondas conduzidas sob temperatura constante. Como não encontraram diferenças quanto aos parâmetros estudados, sugeriram um estudo para avaliar o efeito da aplicação de radiação micro-ondas em alta potência. Os pulsos foram de 9-12s sob potência constante de 1000W, permitindo o aquecimento das amostras de miniemulsão da temperatura ambiente até valores entre 75 e 95°C, promovendo rápida decomposição dos iniciadores. Foram aplicados pulsos de aquecimento micro-ondas com resfriamento em banho de gelo (ao menos 15 minutos). Os autores observaram massas molares elevadas (da ordem de 10^7 g/mol), pequenos tamanhos de partículas e conversão de mais de 40% após o primeiro ciclo. Os autores sugeriram que os radicais formados durante a etapa de aquecimento sobrevivem e

continuam a reagir durante o resfriamento (efeito chamado “*surviving radicals*” ou radicais sobreviventes), possibilitando a obtenção de massas molares maiores que os limites teóricos para temperaturas altas. Acredita-se que cada radical sobrevivente produza cerca de 25 cadeias poliméricas por gota. Estes resultados foram obtidos para sistemas utilizando iniciadores organossolúveis (AIBN e PEGA 200).

Posteriormente, os mesmos autores (HOLTZE e TAUER, 2007) utilizaram a metodologia anterior e investigaram mais detalhadamente os efeitos dos radicais livres sobreviventes durante testes de polimerização em miniemulsão sob rápido aquecimento com aplicação de micro-ondas. Os autores concluíram que com o aumento da concentração de iniciador quase não se observam efeitos sobre a massa molar obtida no processo micro-ondas, resultado este que difere do aquecimento convencional, onde se observam reduções de massa molar média com o aumento da concentração de iniciador.

O estudo de LI *et al.* (2007), aplicou a tecnologia micro-ondas ao processo de polimerização em miniemulsão do estireno mediado por nitróxido (NMRP). O látex de poliestireno obtido foi estável sob radiação micro-ondas, com uma maior taxa de polimerização, com polímeros de menores massas molares médias e tamanhos de partículas com menores valores de polidispersão. Contudo, houve um aumento no diâmetro das partículas possivelmente decorrente de eventual difusão de monômero pela fase aquosa, aumentando assim o diâmetro. Tal efeito de aumento de diâmetro ocorreu em ambos os tipos de aquecimento. Todos os parâmetros citados foram comparados com o convencional.

JUNG *et al.* (2007) estudaram a aplicação da copolimerização em emulsão de dois monômeros, o acrilato de butila e o estireno, com diferentes momentos de dipolo, afim de estudar o efeito da irradiação micro-ondas e compará-lo ao aquecimento convencional. Conseguiram a crescente conversão aumentando-se a fração de acrilato de butila na copolimerização com micro-ondas. Assim, mostra-se o efeito do aquecimento dielétrico direto sobre as gotas de monômero dependendo da susceptibilidade do monômero à radiação micro-ondas, sendo que o momento de dipolo do acrilato de butila é maior do que o estireno. Enquanto, no aquecimento convencional os autores observaram um aumento da conversão em um tempo muito maior de reação,

isso quando se aumenta a quantidade de estireno. Vale ressaltar que todas as reações foram realizadas tanto no aquecimento convencional como no micro-ondas.

Um estudo bastante interessante é o de PAULUS *et al* (2007) que relatam pela primeira vez uma polimerização em reator micro-ondas de fluxo contínuo. Eles utilizaram diferentes micro-ondas de fluxo contínuo (CEM Voyager monomodo e Milestone FlowSYNTH multimodo) e observaram o efeito do processo na massa molecular do polímero, onde se alcançaram amplas distribuições de massa molecular se comparado ao reator micro-ondas operando em modo batelada.

COSTA *et al.* (2009a) estudaram os efeitos da irradiação micro-ondas na decomposição do iniciador aniônico (Persulfato de Potássio, KPS) sob condições controladas de temperatura e potência, avaliando a velocidade de decomposição nas reações em comparação com o aquecimento convencional. Para estudarem o efeito da irradiação micro-ondas de alta potência desenvolveram uma estratégia de irradiação pulsada com ciclos de aquecimento e resfriamento em curtos intervalos de tempo. Os autores conseguiram obter altas decomposições em um menor tempo de irradiação, mostrando assim as vantagens cinéticas de reações sob a radiação micro-ondas.

Além deste trabalho, COSTA *et al.* (2009b) investigaram a radiação micro-ondas e o aquecimento convencional comparando-os com a utilização de dois monômeros (metacrilato de metila e acrilato de butila). Eles desenvolveram a mesma técnica do trabalho anterior, da irradiação pulsada no micro-ondas utilizando alta potência na qual as amostras foram repetidamente aquecidas dentro de curtos intervalos de tempo no micro-ondas com energia máxima. Contudo, observaram que com o uso da radiação micro-ondas acelerou a polimerização em emulsão do metacrilato de metila, no entanto esse comportamento não foi observado para o acrilato de butila que apresentou velocidades de reação iguais ou menores tanto para os experimentos das reações no micro-ondas como no convencional. Além disso, em todos os experimentos no reator micro-ondas foram obtidas partículas menores em comparação com as partículas no aquecimento térmico. E vale ressaltar que um aumento significativo na velocidade de reação foi observado nas reações pulsadas, alcançando conversões de 97% de com apenas 6 pulsos em cerca de 27 s e 1400 W.

Além do estudo da decomposição do iniciador (KPS), realizado por COSTA *et al.*, 2009a, outro estudo semelhante foi feito pelo mesmo grupo em COSTA *et al.*(2010), desta vez utilizando um iniciador catiônico (dicloridrato de 2-2'azobis (2-metilpropionamida) V50). Foram efetuados testes de decomposição de V50 e também ensaios de polimerização sob as duas formas de aquecimento. Utilizaram também o efeito da radiação de alta potência com o método pulsado de ciclos de aquecimento e resfriamento. Foram obtidas taxas maiores de decomposição nas reações sob micro-ondas. Os autores relataram que isto pode ser atribuído ao desenvolvimento de pontos quentes no interior da mistura da reação, promovido pela irradiação micro-ondas. Além disso, concluíram que foram obtidas rápidas reações devido a uma grande quantidade de energia que pode ser aplicada em curtos intervalos de tempo.

No ano seguinte, COSTA *et al.* (2011) realizaram reações de polimerização em emulsão conduzidas sob irradiação micro-ondas e aquecimento convencional usando iniciadores aniônicos e catiônicos e emulsificantes. A irradiação micro-ondas promoveu maiores taxas de reação para ambos iniciadores e emulsificantes, em comparação ao aquecimento convencional. Assim, como HOLTZE *et al.* (2006b), o efeito da irradiação de micro-ondas em alta potência foi estudado (como os trabalhos anteriores dos autores) utilizando o mesmo método de ciclos de aquecimento e resfriamento, onde foram obtidas reações rápidas de polimerização. Além disso, foi observada a diminuição de tamanho de partícula como também um aumento na massa molar do polímero.

Em COSTA *et al.* (2013) estudaram o uso de líquidos iônicos (LI) como tensoativos em reações de polimerização em emulsão sob aquecimento convencional e micro-ondas. Os autores compararam o Cloreto de 1-Dodecil-3-metilimidazólio (LI) com o tensoativo brometo de dodeciltrimetilamônio (DTAB) como emulsificantes da polimerização em emulsão do metacrilato de metila, e não observaram diferenças entre ambos quanto aos perfis de conversão ou de diâmetro de partícula polimérica obtidos. O processo com LI na presença de micro-ondas promoveu taxa de reação e massas moleculares levemente mais altas em relação ao processo sob aquecimento convencional.

A tabela 3 a seguir apresenta um resumo da literatura relacionada a aplicação de micro-ondas na polimerização em macroemulsão, miniemulsão e microemulsão.

Com base na revisão bibliográfica, verifica-se que o uso de tecnologia micro-ondas nas reações de polimerização em miniemulsão apesar de ser promissor, ainda é um tema pouco explorado, motivando assim o desenvolvimento desta dissertação, focada na aplicação de micro-ondas sobre a polimerização de metacrilato de metila e estireno em miniemulsão, para avaliação das propriedades poliméricas.

Tabela 3: Aplicações da tecnologia micro-ondas em sistemas de polimerização em macro, micro e miniemulsão

Autor	Processo	M	I	Co-estabilizante	X (%)	Dp (nm)	Mw (g/mol)
Correa et al. 1998	Polimerização em emulsão	STY	KPS	-----	90	-----	35 x 10 ⁴
Zhu et al. 2003	Polimerização em emulsão	MMA	KPS	-----	90	-----	196,7 x 10 ⁴
Ngai e Wu 2005	Polimerização em emulsão	STY	KPS	-----	-----	121	-----
Gao e Wu 2005	Polimerização em emulsão e microemulsão	STY	KPS	-----	-----	-----	-----
Sierra et al. 2006	Polimerização em emulsão	MMA	KPS	-----	100	97	987 x 10 ⁻³
Holtze et al. 2006b	Polimerização em miniemulsão	STY	KPS AIBN V59 PEGA 200	HD	> 40	-----	x 10 ⁷
Holtze e Tauer 2007	Polimerização em miniemulsão	STY	AIBN PEGA 200	HD	> 70	-----	x 10 ⁷
Li et al. 2007	Polimerização em miniemulsão	STY	KPS	HD	62	240	4 x 10 ⁴
Jung et al. 2007	Copolimerização em emulsão	Acrilato de butila (ABu) STY	KPS	=====	> 90	58	-----
Costa et al. 2009a	Decomposição de iniciador	-----	KPS	-----	-----	-----	-----
Costa et al. 2009b	Polimerização em emulsão	MMA ABu	KPS	-----	97	-----	-----
Costa et al. 2010	Decomposição de iniciador	-----	V50	-----	-----	-----	-----
Costa et al. 2011	Polimerização em emulsão	MMA	KPS V50	-----	100	-----	3544 x 10 ³ 2958 x 10 ³
Costa et al. 2013	Polimerização em emulsão	MMA	V50	-----	100	-----	-----

Capítulo 3

3. METODOLOGIA

Nesta seção são estudadas reações de polimerização em miniemulsão, avaliando-se o efeito do aquecimento micro-ondas e convencional, utilizando dois tipos de monômeros e um tipo de iniciador (aniônico). A metodologia utilizada na dissertação visa essencialmente caracterizar e comparar as propriedades das miniemulsões poliméricas obtidas nos diferentes tipos de aquecimentos.

3.1 Materiais e métodos

3.1.1 Reagentes

Os monômeros que foram utilizados neste trabalho são o metacrilato de metila (MMA, 99%) e estireno (STY, 99%). O iniciador empregado foi o Persulfato de Potássio (KPS- aniônico). Os emulsificantes utilizados foram Dodecil Sulfato de Sódio (SDS) e o Triton X-405 (poli(etóxi etanol octilfenóxi)) e o co-estabilizante o hexadecano (HD). Todos os reagentes foram da Sigma-Aldrich. E a água usada era ultrapura (sistema Miliq).

O nitrogênio gasoso foi usado para garantir uma atmosfera inerte à reação, em todas as unidades experimentais.

Uma solução aquosa de hidroquinona 5% foi preparada a partir da hidroquinona sólida, e cerca de 3 gotas eram utilizadas para cessar a reação nas amostras coletadas. A água miliq foi empregada como meio contínuo da reação.

3.1.2 Unidades experimentais

Foram utilizados neste estudo dois equipamentos para o preparo da miniemulsão: um ultrasonificador (Cole Parmer) e um roto-estator (Turrax, T25 Ika)

que podem ser observados na Figura 8. Estes equipamentos estão instalados no Núcleo de Estudos de Sistemas Colidais (NUESC) na Universidade Tiradentes (UNIT).



Turrax



Ultrasonificador

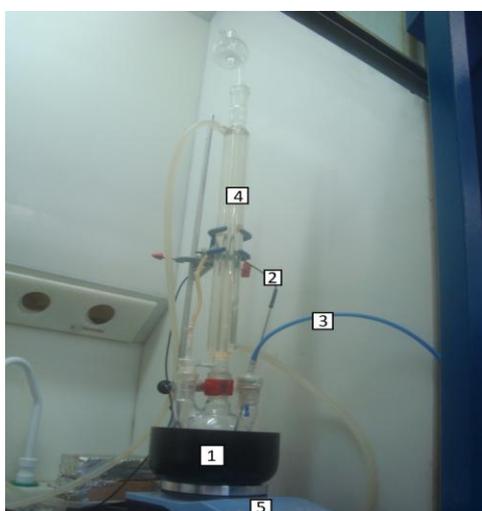
Figura 8: Equipamentos para o preparo da miniemulsão

Além disso, para a realização das reações de polimerização em miniemulsão, foram utilizadas duas unidades experimentais: (a) Reatores Convencionais e o (b) Reator Micro-ondas.

a) Reatores convencionais

Estas unidades experimentais de aquecimento convencional que estão alocadas no Núcleo de Estudos de Sistemas Colidais (NUESC) na Universidade Tiradentes (UNIT), consistem em: reator (a.1) um balão de vidro de volume total de 300 mL dotado de três entradas para as conexões necessárias: uma para um condensador, uma para injeção de nitrogênio e um termopar, este último acoplado a um agitador mecânico, e outra entrada para a coleta das amostras no decorrer da reação. O reator (a.2) consiste de um reator encamisado, tipo tanque agitado sem chicanas, de vidro de borossilicato com volume total de 1000 mL e diâmetro interno de 120 mm (FGG Equipamentos Científicos). A tampa deste reator possui quatro entradas para as conexões necessárias: a haste do agitador, um condensador, um capilar para injeção de nitrogênio e um

termopar. Uma saída no fundo do reator permite a retirada de amostras durante a reação. A agitação é feita 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 com possibilidade de operar em uma faixa de rotação de 0 a 1600 rpm. Um banho termostático modelo MD27, da marca Julabo, promove o aquecimento da água que é circulada na camisa do reator, possibilitando o controle da temperatura do meio reacional. A temperatura do meio reacional pode ser acompanhada junto ao banho termostaticado, que possui um indicador digital, ou através do sistema de aquisição de dados, após amplificação do sinal do termopar tipo J (Novus Produtos Eletrônicos) imerso no meio. Com a finalidade de tornar o meio reacional livre de oxigênio, nitrogênio é continuamente injetado no reator através de um capilar. A alimentação é feita a partir de um cilindro de nitrogênio pressurizado conectado ao reator, e controlada por uma válvula manual. Um condensador acoplado ao reator evita a perda de massa do meio reacional por eventual volatilização dos reagentes. A Figura 9 apresenta um esquema das unidades experimentais de aquecimento convencional.



(1) Banho de Óleo; (2) Termopar; (3) Nitrogênio; (4) Condensador; (5) Chapa de aquecimento com agitação magnética.

Reator convencional (a1)



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

Reator convencional (a2)

Figura 9: Esquema dos reatores de polimerização convencional

b) Reator Micro-ondas

Foi utilizado o reator multimodo da Synthos 3000 da Anton Paar. Este reator que está alocado no NUESC/UNIT e foi utilizado para conduzir testes sob aquecimento dielétrico. O reator micro-ondas pode ser observado na Figura 10, onde observam-se a cavidade, o rotor e os frascos de quartzo inseridos em uma capa protetora.



Figura 10: Reator Micro-ondas: cavidade e detalhe do rotor para inserção de 8 frascos.

A energia micro-ondas opera a uma frequência de 2,45 GHz, alimentado por um gerador de energia de 1400W variável, possibilitando a aplicação de níveis de energia específicos. O reator micro-ondas é equipado por um rotor contendo oito frascos de quartzo com capacidade de 80 mL. Além disso, as amostras podem ser agitadas através de um agitador magnético do sistema. A temperatura pode ser monitorada de duas maneiras: por um sensor a gás inserido na fase líquida de um frasco de referência e por um sensor de infravermelho localizado na parte inferior dos frascos. O reator micro-ondas também possui um transmissor de pressão, que fornece informação sobre a pressão de todos os frascos. O sistema de controle do instrumento permite executar condições de aquecimento bem definidas de temperatura e potência programadas previamente para os testes.

3.1.3 Procedimento experimental

Neste item serão relatados os procedimentos experimentais utilizados para o preparo da miniemulsão, para a condução de reações em batelada, com aquecimento

convencional e aquecimento micro-ondas. Os monômeros estudados foram metacrilato de metila (MMA) e estireno (STY).

3.1.3.1 Procedimento de preparo da miniemulsão

Para cada ensaio, o preparo da miniemulsão polimérica envolve duas etapas principais: i) formação da miniemulsão via dispersão do monômero sob a forma de nanogotas e ii) adição de iniciador para início da polimerização. Na primeira etapa, preparam-se a fase contínua (fase aquosa, com os emulsificantes em água miliq) e a fase dispersa (fase orgânica, com o monômero e o co-estabilizante). Em seguida misturam-se as duas fases com o auxílio do homogeneizador (Turrax). A dispersão obtida é então levada para dispersão no ultrasonificador, este programado para o tempo de sonificação de 6 minutos. A miniemulsão obtida nesta fase é então avaliada em termos de Distribuição de Tamanho de Gotas (DTG). Após a etapa de formação das gotas, o reator é carregado com a miniemulsão preparada, sendo então purgado com nitrogênio. Quando a temperatura do meio reacional estabiliza-se em 70°C, adiciona-se o iniciador (KPS), estabelecendo assim o início do processo de polimerização.

Este procedimento foi realizado para todos os distintos modos de aquecimento, variando somente no volume de reação e no recipiente usado para preparo da emulsão. Em particular, no processo via micro-ondas, miniemulsão e iniciador são adicionados simultaneamente ao reator, efetuando-se em seguida a dispersão magnética do meio e o aquecimento programado da mistura até 70°C (rampa de aquecimento de 1 minuto). A Figura 11 ilustra um esquema do procedimento de preparo da miniemulsão. A Tabela 4 resume as concentrações dos reagentes utilizados nos ensaios considerando os distintos sistemas reacionais.

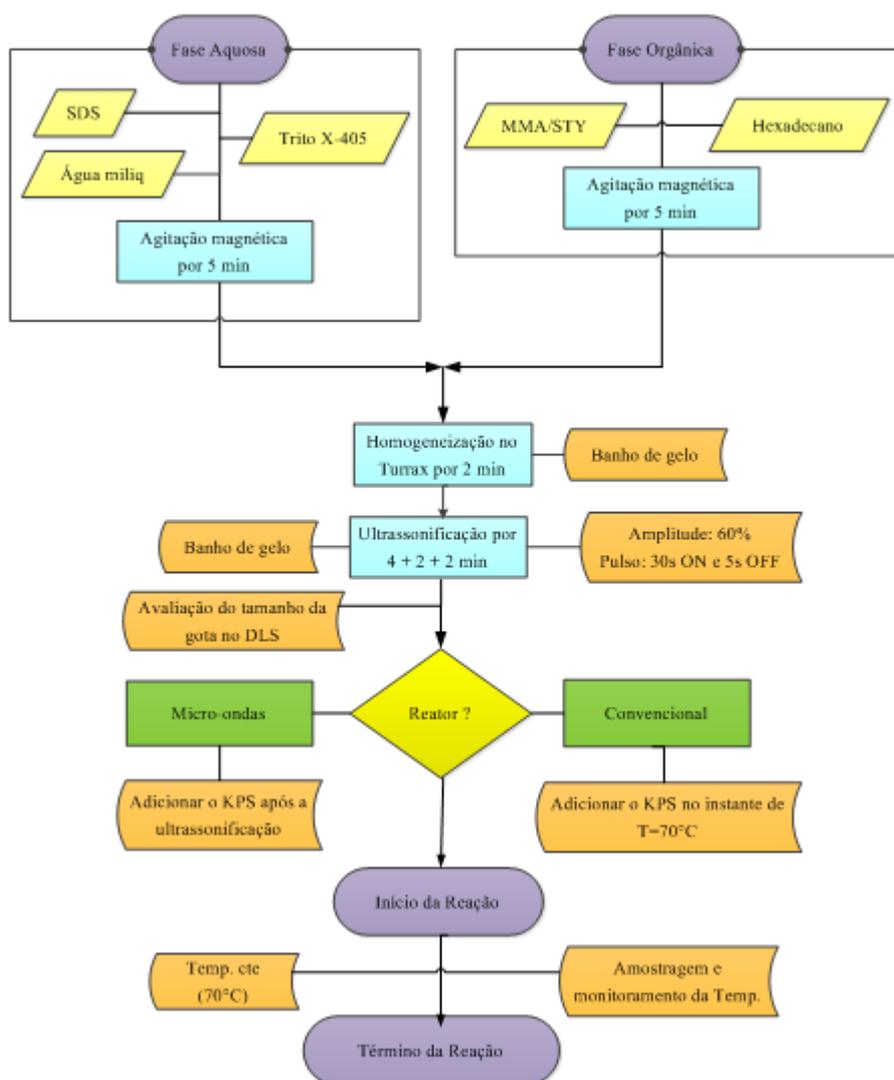


Figura 11: Esquema do processo de preparo da miniemulsão

Tabela 4. Formulações utilizadas nas reações de polimerização em miniemulsão sob aquecimento convencional e micro-ondas à 70°C

Formulações	Reagentes (% m/m em relação a massa total)					
	HD (*)	MMA/STY	SDS	Triton	KPS	Água
A1	1%					
A2	4%	20	0,191	0,48	0,010	79
A3	7%					

*Co-estabilizante: % baseada no monômero; Volume total da reação: 150 mL em balão convencional (a1) e 700 mL no reator convencional (a2).

3.1.3.2 Procedimento em reator convencional

Reator convencional (a.1)

Inicialmente a miniemulsão preparada de volume reacional de 150 mL foi levada para o reator e quando a temperatura do meio reacional manteve-se constante a 70°C adicionou-se o KPS dissolvido em água miliq (4 mL) iniciando a reação. A Temperatura de 70°C, a agitação de 800 rpm e a purga de nitrogênio foram mantidas constantes ao longo da reação. As amostras foram coletadas em intervalos regulares de tempo e três gotas de uma solução aquosa de hidroquinona (5%) foram adicionadas nas mesmas para interrupção da reação, e em seguida, as amostras eram imersas em banho de gelo.

Reator convencional (a.2)

Os testes de polimerização realizados em reator convencional de vidro envolviam um volume reacional de 700 mL. O procedimento experimental adotado foi similar ao procedimento anterior, sendo que o KPS foi dissolvido em água miliq (6 mL), a agitação de 300 rpm e a purga de nitrogênio foram também mantidas constantes ao longo da reação. Amostras foram retiradas em intervalos regulares de tempo, com conseqüente adição de 3 gotas de solução de hidroquinona 5%, para cessar completamente a reação.

3.1.3.3 Procedimento em reator micro-ondas

Para condução das reações em reator micro-ondas, preparava-se um volume de miniemulsão de 220 mL, seguindo o procedimento descrito anteriormente para o reator convencional. Logo após o preparo da miniemulsão, adicionava-se o KPS dissolvido em água miliq (4 mL) e deixava-se agitando a miniemulsão em agitação magnética durante 5 minutos. Em seguida quatro frascos de quartzo eram preenchidos com 20 mL da miniemulsão preparada. Os frascos eram fechados e uma leve corrente de nitrogênio era passada no topo do frasco. Os quatro frascos eram então inseridos no rotor e colocados na cavidade do reator micro-ondas. O programa de aquecimento do reator foi então

selecionado conforme o procedimento desejado: reação com temperatura constante ou reação com ciclos de potência máxima.

A) Reação com temperatura constante

As amostras dispostas no reator micro-ondas foram aquecidas de temperatura ambiente até a temperatura de reação selecionada (70°C), sendo posteriormente mantidas nesta temperatura pelo tempo de reação. Cabe destacar que os frascos são fechados e não permitem a tomada de amostras durante a reação. Assim, para cada tempo de reação foi realizado um ensaio independente. Após o tempo de aquecimento, as amostras eram retiradas do reator e coletadas em frascos de vidro, imediatamente resfriadas por imersão em banho de gelo, e adicionadas de 3 gotas de solução de hidroquinona 5%, para cessar completamente a reação.

As formulações e condições experimentais utilizadas foram iguais às utilizadas nas reações dos dois reatores convencionais (Tabela 3).

B) Reação com ciclos de potência máxima

Os ensaios nos quais o programa de aquecimento do reator micro-ondas foi ajustado para manter a potência de irradiação constante, foram aplicados ciclos de aquecimento e resfriamento. As amostras eram submetidas a pulsos de irradiação micro-ondas (de potência constante de 1400W), sendo aquecidas de temperatura ambiente até uma temperatura final de 70°C (leva um tempo de aproximadamente 27 a 31s para alcançar esta temperatura). Ao atingir a temperatura final, as amostras eram rapidamente retiradas do reator, e resfriadas em banho de gelo por 4 minutos – tempo necessário para diminuir sua temperatura até aproximadamente 25°C. As amostras eram sucessivamente aquecidas e resfriadas. Após cada ensaio, as amostras eram coletadas em frascos de vidro, prontamente resfriadas em banho de gelo, e adicionadas de 3 gotas de solução de hidroquinona 5%, de modo a cessar completamente a reação. As formulações foram iguais às utilizadas nas reações com temperatura constante (Tabela 3). A Figura 12 apresenta um esquema para melhor ilustrar o procedimento de ciclos.

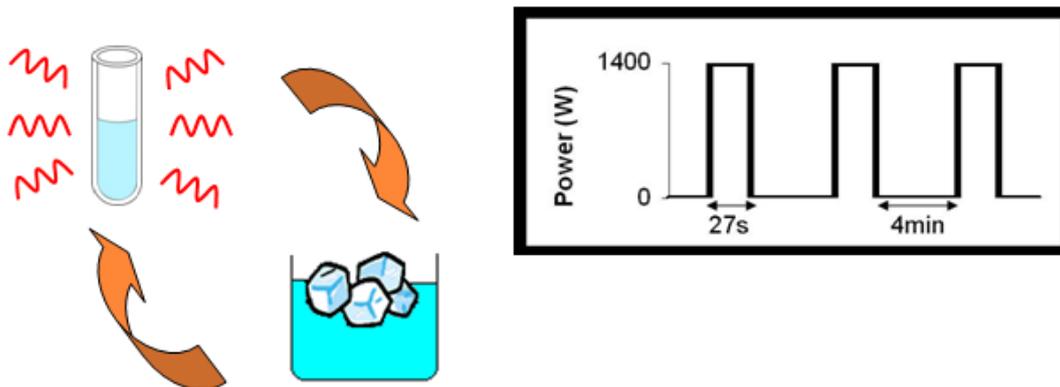


Figura 12: Esquema do procedimento de ciclos de aquecimento e resfriamento

3.2 Caracterização

Com o intuito de avaliar a cinética das reações de polimerização e características do polímero obtido, foram realizadas análises das amostras coletadas ao longo das reações. Esta caracterização constitui na determinação da conversão gravimétrica, do tamanho médio das partículas e no número de partículas.

3.2.1 Conversão gravimétrica

Análises gravimétricas foram realizadas nas amostras coletadas durante as reações, para a construção das curvas cinéticas de reação. A conversão gravimétrica (X) é a razão entre a massa de polímero (m_{pol}) presente no reator e a massa de monômero (m_{mon}) alimentada. A massa de polímero foi calculada a partir da massa de resíduo seco (m_{RS}), obtido após secagem das amostras de látex em uma estufa de convecção forçada (a 60°C) por 24 horas.

$$X = \frac{m_{pol}}{m_{mom}} \quad \text{Equação (2)}$$

$$m_{pol} = (m_{RS} - m_{HID}) * \frac{m_{total}}{m_{amostra}} - m_{SNP} \quad \text{Equação (3)}$$

Onde:

m_{HID} = massa de hidroquinona adicionada à amostra

m_{total} = massa total no reator

m_{amostra} = massa da amostra

m_{SNP} = massa de sólidos não polimerizáveis no reator

3.2.2 Diâmetro médio das partículas

O diâmetro médio das partículas poliméricas foi determinado por Dispersão Dinâmica da Luz (Dynamic Light Scattering– DLS), utilizando o Zetasizer, Nano Series (da Malvern) disponível no NUESC. A Figura 13 ilustra o analisador. O equipamento mensura o diâmetro médio das partículas a partir da taxa de difusão das partículas através do fluido. A amostra é iluminada por um feixe de laser e a luz espalhada pelas partículas é captada por um cabo de fibra ótica colocado em um determinado ângulo e transmitida para o tubo fotomultiplicador e pulso amplificador/discriminador, onde é transformada em um sinal elétrico. Como as partículas mudam de posição no fluido e em relação às demais devido ao movimento Browniano, estas interferem na intensidade de luz captada pelo detector. As partículas maiores mudam de posição mais devagar, e causam uma lenta flutuação de intensidade, ao contrário das menores, que se movem mais rapidamente e causam rápidas flutuações de intensidade. Estas flutuações na intensidade contêm informações sobre a taxa de difusão das partículas. Conhecendo-se o coeficiente de difusão com a equação de Stokes-Einstein, obtém-se o tamanho de partícula. A análise do diâmetro médio das partículas foi realizada para as amostras coletadas ao longo das reações, após diluição destas com água saturada de 1% de monômero (aproximadamente 0,2 mL de látex em 3 mL de água).



Figura 13: Analisador de diâmetro de partículas (Zetasizer Nano Series)

Além de mensurar o diâmetro médio das partículas, o DLS determina também o índice de polidispersão (PDI) do sistema. O índice de polidispersão fornece informações sobre a homogeneidade da distribuição do tamanho de partícula, indicando se há formação de sistema monodisperso. Como regra geral praticada na literatura, considera-se uma distribuição de tamanho de partícula monodispersa quando $PDI < 0,1$ (KERMABON-AVON *et al*, 2009).

3.2.3 Número de partículas

O número de partículas poliméricas (N_p) foi calculado a partir do diâmetro médio das partículas (D_p) e da conversão gravimétrica (X).

$$N_p = \frac{Xm_{mon}}{V_p\rho_p} \quad \text{Equação (4)}$$

Sendo:

$$V_p = \frac{1}{6}\pi D_p^3 \quad \text{Equação (5)}$$

Onde:

m_{mon} = massa de monômero alimentada

V_p = volume de uma partícula polimérica

ρ_p = densidade do polímero

Capítulo 4

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção são apresentados os principais resultados do estudo do uso da radiação micro-ondas em reações de polimerização em miniemulsão, avaliando-se o efeito do tipo de aquecimento (micro-ondas ou convencional) e a influência da irradiação de alta potência sobre a cinética das reações.

As reações de polimerização em miniemulsão foram conduzidas em batelada, com aquecimento convencional e aquecimento dielétrico. Primeiramente, estudou-se a polimerização do metacrilato de metila, visando a para obtenção de perfis cinéticos sob diferentes concentrações de co-estabilizante (hexadecano). Similarmente, estudou-se também a polimerização do estireno.

4.1. EFEITOS DA IRRADIAÇÃO MICRO-ONDAS SOBRE REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO.

As condições experimentais das corridas de polimerização do MMA utilizando o hexadecano como co-estabilizante estão apresentadas no *capítulo 3, item 3.1.3.2 na Tabela 4*. Os experimentos foram realizados sob distintas concentrações de co-estabilizante no intuito de estudar a estabilização das partículas poliméricas em reatores convencionais e micro-ondas.

4.1.1 Reações de polimerização em miniemulsão com metacrilato de metila (MMA) em reator convencional (a.1).

Primeiramente foram realizados testes de polimerização em miniemulsão utilizando MMA em reator convencional (a.1), a 70°C e variando a concentração de hexadecano (1, 4 e 7% m/m em relação ao monômero). A Tabela 5 exhibe o tempo de reação necessário para alcançar conversão máxima (aproximadamente 100%), o diâmetro médio de partícula e o número de partículas das distintas formulações. Através

desses testes é possível inferir a sensibilidade do tamanho de partícula de poli (metacrilato de metila) à concentração de co-estabilizante utilizada ao longo de cada teste. De modo geral, ocorre diminuição do tamanho de partícula com o aumento da concentração de co-estabilizante, possibilitando a redução do tempo de reação.

Tabela 5. Conversão (X), diâmetro médio das partícula (Dp) e número de partículas (Np), para polimerizações de MMA em aquecimento convencional (a.1).

Formulações	Tempo (min)	X_{final}	Dp_{final} (nm)	Np_{final}
A1	50	0,98	127	2,2 x 10 ¹⁶
A2	50	0,98	112	3,4 x 10 ¹⁶
A3	45	0,99	104	4,1 x 10 ¹⁶

A Figura 14 apresenta as curvas cinéticas das distintas formulações em duplicatas para as reações em reator convencional. O tempo de batelada nestes testes foi de 60 minutos. Observa-se uma leve aceleração da reação para elevada concentração de co-estabilizante (7%). Conforme discussão anterior, isso ocorreu devido ao menor diâmetro de partícula e conseqüente maior Np envolvidos nestes testes. De modo geral, ocorreu boa reprodutibilidade dos testes, com exceção de uma duplicata sob 4% (A2.2), para a qual houve desaceleração da reação. Este resultado pode ser explicado por uma eventual falha do controle de temperatura do sistema de aquecimento, com conseqüente redução da taxa de reação. A Figura 15 ilustra o perfil de temperatura dos testes com 4% de Hexadecano. Observa-se intensa redução da temperatura do teste A2.2 nos instantes iniciais do processo, com posterior recuperação da temperatura.

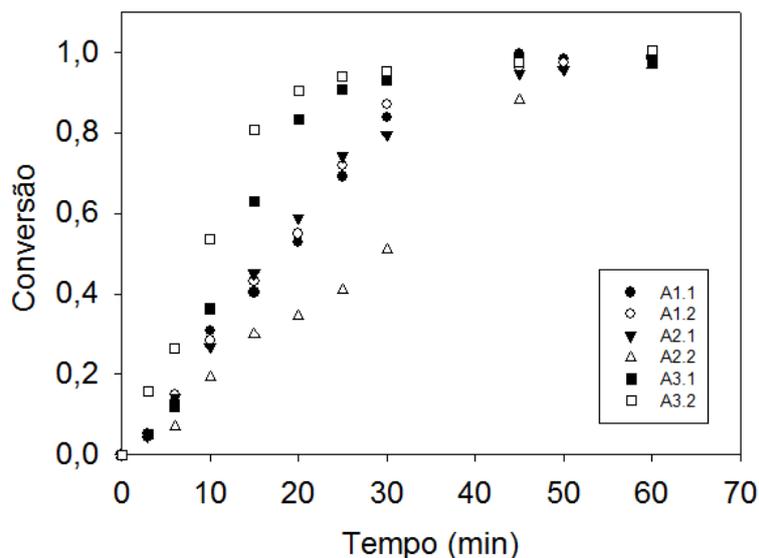


Figura 14: Evolução da conversão durante polimerizações em miniemulsão de MMA, utilizando as formulações A1, A2 e A3: reator convencional (a.1).

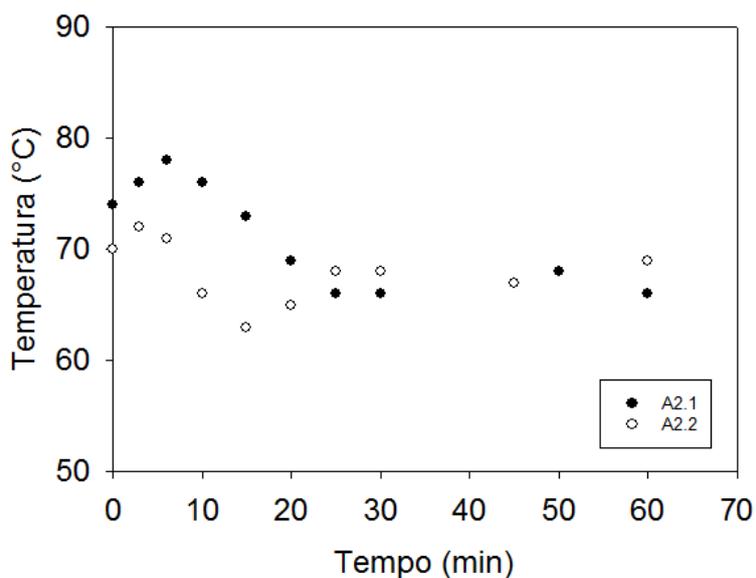


Figura 15: Perfil de temperatura nas reações de polimerização em miniemulsão de MMA com 4% de hexadecano: reator convencional (a.1).

A Figura 16 apresenta uma comparação de dois sistemas de polimerização em miniemulsão: sistema (1) realizado neste estudo e sistema (2) com o estudo de FONTENOT e SCHORK (1993). O sistema (2) utilizado pelos autores foi com MMA, SDS, KPS e HD, usando a temperatura de 50°C e avaliaram a conversão de monômero com os seguintes percentuais: 0,40 e 0,1% m.m de tensoativo e KPS respectivamente, e 2,3 % de co-estabilizante (HD) em relação ao monômero. Os dados da Figura 14

mostram que as condições empregadas neste estudo - sistema (1) - permitem o rápido alcance de 100% de conversão, ao passo que no sistema (2) a reação é mais lenta e a conversão está limitada em 90%.

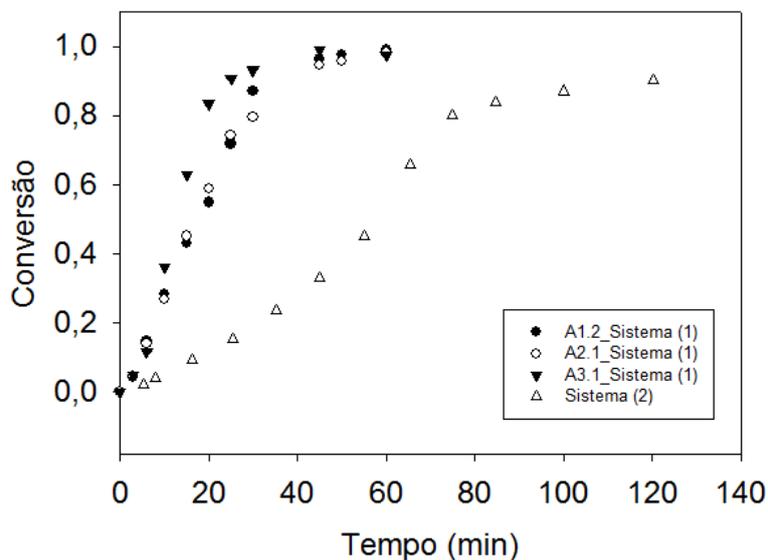


Figura 16: Comparação dos dois sistemas de polimerização em miniemulsão: (1) 0,01% de KPS, 0,191% SDS e 0,48% Triton X-405; 1, 4 e 7% de HD a 70°C; (2) 0,1% KPS; 0,40% SDS; 2,3 % de HD à 50°C.

Além das análises realizadas de conversão e perfil de temperatura deste trabalho, avaliou-se a reprodutibilidade dos ensaios quanto aos diâmetros e número de partículas (Figuras 17 e 18). Observam-se na Figura 17 semelhanças nos perfis de D_p ao longo das reações. Em todos os casos, ocorre uma redução dos valores iniciais de D_p , indicando uma possível nucleação de partículas no processo. Após 20 min, os diâmetros médios situam-se entre 100-130 nm com índice de polidispersão (PDI) abaixo de 0,1 o que reflete uma estreita distribuição dos tamanhos de partícula das amostras. A Figura 18 exibe o perfil de D_p com a conversão, mostrando que ocorre leve aumento do diâmetro médio com o avanço da reação a partir de 30% de conversão. Estes resultados estão de acordo com dados encontrados na literatura. Dentre os poucos trabalhos existentes na literatura de sistemas em miniemulsão com MMA, KPS e HD, os trabalhos de FONTENOT e SCHORK (1993) e KERMABON-AVON *et al.* (2009) mostram variações de diâmetro de partículas respectivamente entre 102-108 e entre 75-157 nm com PDI de 0,1 e entre 0,070-0,163 respectivamente.

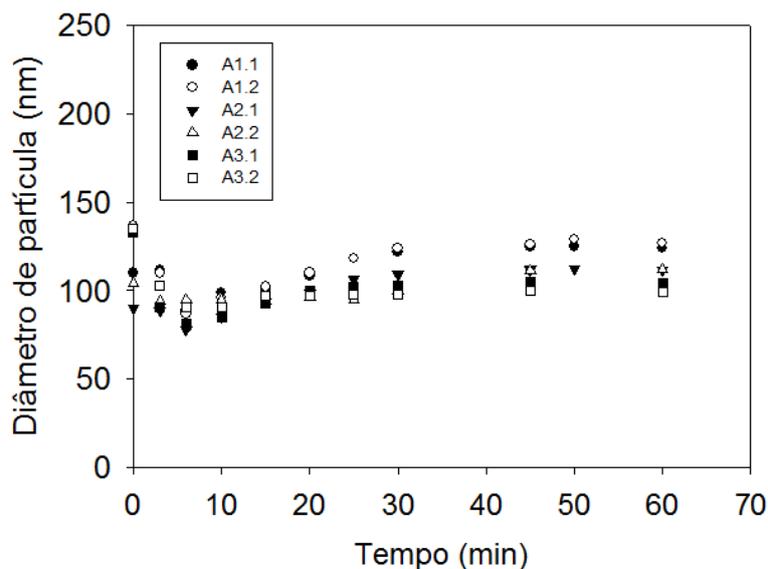


Figura 17: Evolução do diâmetro médio de partícula durante polimerizações em miniemulsão de MMA, utilizando as formulações A1, A2 e A3: reator convencional (a.1).

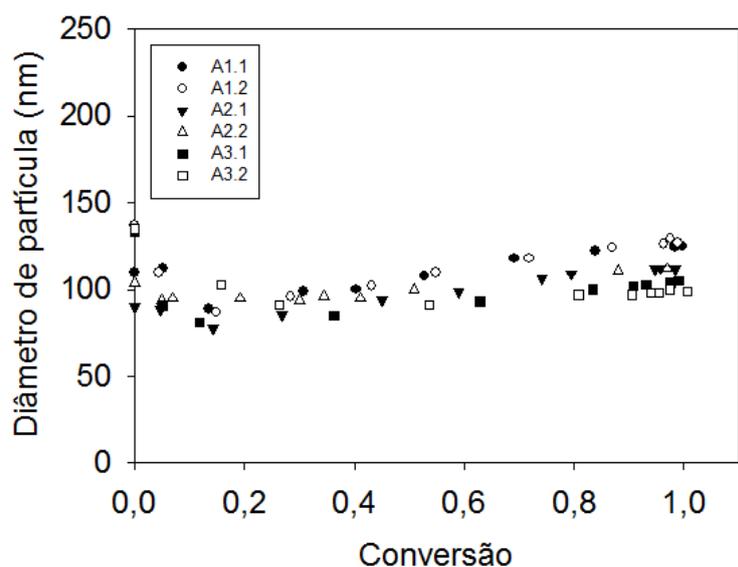


Figura 18: Diâmetro médio de partícula em função da conversão nas polimerizações em miniemulsão de MMA, utilizando as formulações A1, A2 e A3: reator convencional (a.1).

Para avaliação do predomínio da nucleação das gotas de monômero sobre a nucleação secundária (homogênea ou micelar), adotou-se o procedimento utilizado por KERMABON-AVON *et al.* (2009). De acordo com este procedimento, a 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 predomínio da nucleação das gotas sobre a nucleação secundária. A Tabela 6 resume as medidas de D_g (miniemulsões carregadas ao reator), D_p (polímeros finais), as respectivas medidas de PDI, N_g e N_p para formulações com diferentes teores de hexadecano (HD=1, 4 e 7%). Além disso, estão incluídas as razões D_p/D_g e N_p/N_g . Nota-se que para as formulações com HD de 1% e 4% (A1 e A2) ocorre predomínio da nucleação das gotas. Para a formulação com HD=7%, verifica-se um elevado valor de N_p , indicativo de nucleação secundária. KERMABON-AVON *et al* (2009) obtiveram miniemulsões com razões N_p/N_g entre 0,89-1,27.

Tabela 6. Propriedades das emulsões antes e após a polimerização do MMA: reator convencional (a.1)

Form.	Antes da polimerização		Após a polimerização			N_g	N_p	N_p/N_g
	D_g	PDI	D_p	PDI	D_p/D_g			
A1	137	0,26	127	0,04	0,93	$2,4 \times 10^{16}$	$2,2 \times 10^{16}$	0,98
A2	121	0,23	112	0,07	0,93	$3,5 \times 10^{16}$	$3,4 \times 10^{16}$	0,97
A3	133	0,22	104	0,08	0,79	$2,6 \times 10^{16}$	$4,1 \times 10^{16}$	1,61

De fato, é reconhecida na literatura a dificuldade de se restringir a polimerização do MMA nas nanogotas, via processo estritamente em miniemulsão, já que a solubilidade do MMA na fase aquosa favorece a nucleação secundária de novas partículas (ASUA, 2002; do AMARAL, 2003).

4.1.2 Reações de polimerização em miniemulsão com metacrilato de metila (MMA) em reator micro-ondas.

Foram realizados testes de polimerização em miniemulsão utilizando MMA no reator micro-ondas nas mesmas condições experimentais realizadas no convencional (a.1) (com variação na concentração de hexadecano, 1, 4 e 7% em relação ao monômero). A seguir serão relatados os ensaios realizados no micro-ondas através de dois modos de aquecimento: sob temperatura constante e sob potência constante.

A) Reação com temperatura constante

Primeiramente foram feitos os ensaios utilizando a 70°C com rampa de aquecimento de 2 minutos (tempo para atingir a temperatura desejada, no intuito de avaliar o sistema com emissão de potência mais lentamente). A Tabela 7 exibe o tempo de reação necessário para alcançar conversão máxima (aproximadamente 100%), bem como o diâmetro médio de partícula, o número de partículas e a energia total aplicada para as distintas formulações

Tabela 7. Conversão (X), diâmetro médio das partículas (Dp) e número de partículas (Np), para polimerizações de MMA sob aquecimento micro-ondas com temperatura constante 70°C.

Formulações	Tempo (min)	X _{final}	Dp _{final} (nm)	Np _{final}	Energia _{final} (kJ)
A1	30	1	103	6,5x 10 ¹⁶	100,8
A2	30	0,97	99	7,15 x 10 ¹⁶	87,9
A3	20	0,98	110	5,17 x 10 ¹⁶	87,0

Observa-se na Tabela 7 que a conversões superiores a 97% podem ser obtidas em até 30 min, o que representa uma significativa redução do tempo reacional frente aos testes sob aquecimento convencional (45-50 min, vide Tabela 5). Em particular na concentração de 7% de Hexadecano, ocorre queda do tempo reacional para 20 min e uma sensível redução da energia total aplicada frente ao teste sob 1% de Hexadecano. É importante observar que nestes ensaios sob aquecimento micro-ondas, não ocorreram efeitos pronunciados do teor de hexadecano sobre o diâmetro médio final das partículas ou sobre o Np.

A Figura 19 mostra os perfis de conversão de monômero nas três concentrações de hexadecano. A flutuação dos pontos experimentais não permite inferir um efeito nítido do Hexadecano sobre a cinética. Cabe destacar que cada ponto experimental corresponde a uma batelada independente, já que o reator micro-ondas é fechado e não permite a coleta de amostras.

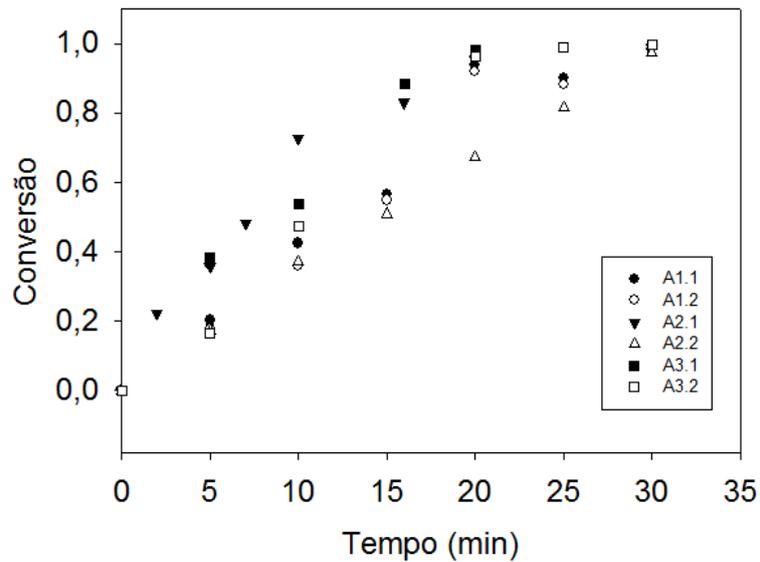


Figura 19: Evolução da conversão durante polimerizações em miniemulsão de MMA, utilizando as formulações A1, A2 e A3: reator micro-ondas

Foram analisados também os diâmetros médios ao longo do processo em reator micro-ondas. Os perfis de D_p com o tempo (Figura 20) e com a conversão (Figura 21) são praticamente constantes ao longo das reações.

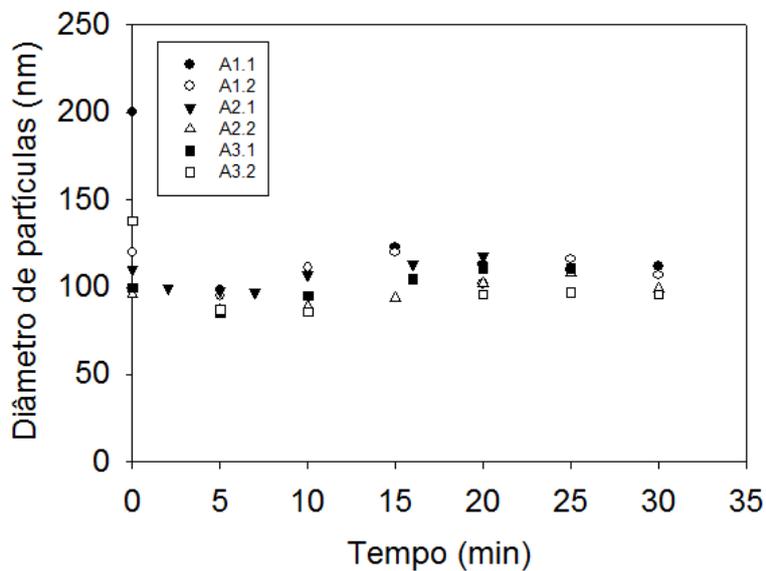


Figura 20: Evolução do diâmetro médio de partícula durante polimerizações em miniemulsão de MMA, utilizando as formulações A1, A2 e A3: reator micro-ondas.

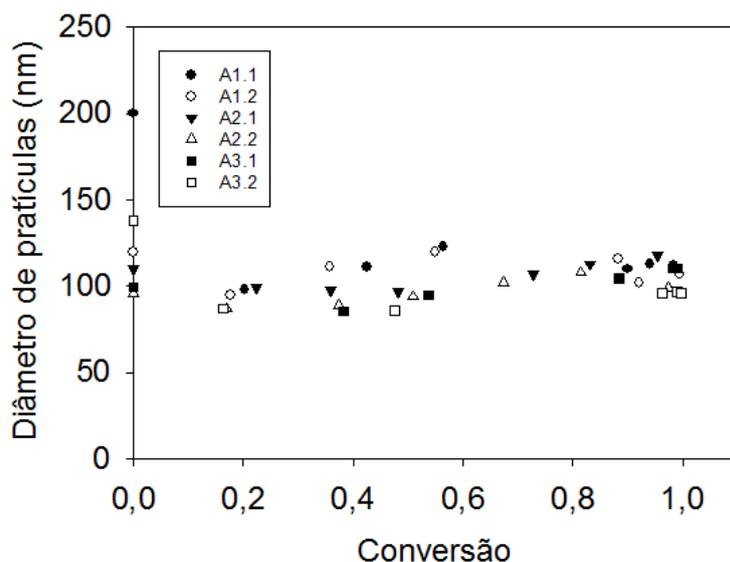


Figura 21: Diâmetro médio de partícula em função da conversão durante polimerizações em miniemulsão de MMA, utilizando as formulações A1, A2 e A3: reator micro-ondas.

Além dos ensaios realizados com rampa de aquecimento foram feitos testes sem rampa de aquecimento para comparação do tempo de aquecimento e a quantidade de energia micro-ondas aplicada no sistema no início da reação. A tabela 8 apresenta os ensaios nas formulações A2 e A3 à temperatura constante 70°C sem rampa de aquecimento.

Tabela 8. Conversão (X), diâmetro médio das partículas (Dp) e número de partículas (Np), para polimerizações de MMA em aquecimento micro-ondas com temperatura constante 70°C sem a função rampa de aquecimento, utilizando a potência de 1400W.

Formulações	Tempo (min)	X	Dp _{final} (nm)	Np _{final}	Energia _{final} (kJ)
A2	20	0,99	103	6,5 x 10 ¹⁶	138
A3	15	1,00	100	7,4 x 10 ¹⁶	80,705

De acordo com a Tabela 8 pode-se concluir que a vantagem de suprimir a rampa de aquecimento reside na aceleração da cinética reacional. Ademais, o incremento da concentração de co-estabilizante permite não apenas a redução do tempo reacional, como também a economia de energia micro-ondas aplicada. Isso se deve a energia micro-ondas liberada no início da reação ser bem maior do que no caso com rampa de

aquecimento, conforme demonstrado na Figura 22. Nesta figura, a operação sem rampa permite a aplicação de potência máxima nos instantes iniciais do processo.

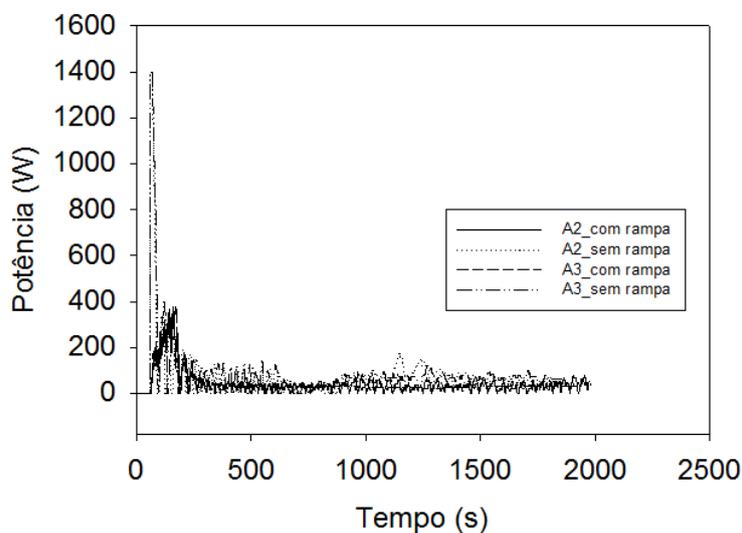


Figura 22: Perfil da potência com e sem rampa de aquecimento.

A Figura 23 apresenta uma comparação da evolução da conversão utilizando a função aquecimento micro-ondas com e sem rampa de temperatura. Observa-se claramente que a cinética reacional é favorecida pelo modo de irradiação sem rampa e pela concentração de hexadecano.

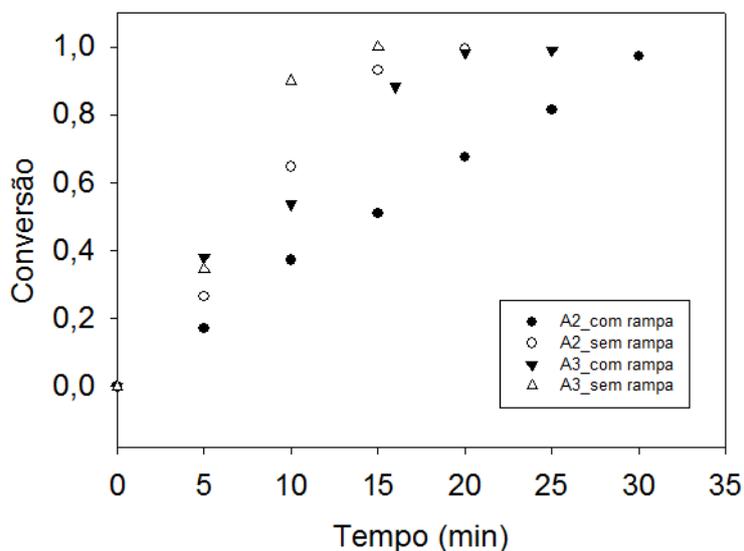


Figura 23: Evolução da conversão durante polimerizações em miniemulsão de MMA em reator micro-ondas com e sem rampa de aquecimento, utilizando as formulações A2 e A3.

Para fins de avaliação do mecanismo predominante de nucleação do processo com micro-ondas, a Tabela 9 resume as medidas de Dg inicial, Dp final, seus respectivos valores de PDI, bem como as razões Dp/Dg e Np/Ng, considerando os casos com e sem rampa de aquecimento. Verifica-se que os procedimentos com ou sem rampa pouco influenciam nos valores finais de Dp e Np. Por outro lado, os valores de PDI obtidos são de modo geral elevados, o que sugere a formação de partículas com distribuição mais larga do que no caso convencional. De todos os ensaios, apenas o teste A3 ‘sem rampa’ possui forte indício de existência de nucleação secundária, devido a sua elevada razão Np/Ng. Nos demais ensaios, houve prioritariamente nucleação das gotas via mecanismo tipicamente em miniemulsão.

Tabela 9. Propriedades das emulsões antes e após a polimerização do MMA: reator micro-ondas.

Com rampa	Antes da polimerização		Após a polimerização			Ng	Np _{final}	Np/Ng
	Dg	PDI	Dp _{final} (nm)	PDI _{final}	Dp/Dg			
Form.	Dg	PDI	Dp _{final} (nm)	PDI _{final}	Dp/Dg	Ng	Np _{final}	Np/Ng
A1	118	0,264	103	0,188	0,87	5,5x10 ¹⁶	6,5x10 ¹⁶	1,2
A2	96	0,218	99	0,175	1,03	1x10 ¹⁷	7,15x10 ¹⁶	0,70
A3	99	0,249	110	0,051	1,11	9x10 ¹⁶	5,17x10 ¹⁶	0,58
Sem rampa								
A2	93	0,260	103	0,117	1,11	1,1x10 ¹⁷	6,5 x 10 ¹⁶	0,58
A3	139	0,190	100	0,110	0,72	3,4x10 ¹⁶	7,4 x 10 ¹⁶	2,21

B) Reação com ciclos de potência máxima

Os testes realizados com ciclos de potência máxima foram conduzidos com ciclos de aquecimento e resfriamento aplicando-se pulsos de irradiação micro-ondas de alta potência (1400W), até atingir 70°C, para as formulações A1, A2 e A3. A tabela 10 apresenta a conversão, o diâmetro médio das partículas, número de partículas, os números de ciclos e a energia do sistema, para polimerizações de MMA em

aquecimento micro-ondas com potência constante nas três concentrações. Conforme apresentado na tabela 10, a conversão atingiu-se 99% (formulação A3) após aplicação de apenas 12 ciclos (12 pulsos de 28s a 31s de irradiação micro-ondas a 1400W). Para este nível de conversão, o tempo total em que a amostra foi submetida à irradiação foi menor que 5 minutos, enquanto no processo a temperatura constante em micro-ondas (tabelas 6 e 7), foram necessários 15 a 20 minutos para atingir 98 a 100% de conversão. Para as formulações A2 foram necessários 14 ciclos (14 pulsos de 28s a 31s de irradiação micro-ondas a 1400W) para alcançar a conversão de 95% em tempo total de irradiação aproximadamente 6 minutos, sendo que no processo a temperatura constante em micro-ondas (tabelas 6 e 7), foram necessários 20 a 30 minutos para atingir 97 a 99% de conversão. Enquanto na formulação A1 mesmo com a aplicação de 17 ciclos a conversão atingiu somente 57%. A tabela 10 pode-se confirmar o que foi relatado anteriormente: quanto maior a concentração de co-estabilizante, menor o diâmetro médio de partícula e menor o tempo reacional nos dois métodos de aquecimento (temperatura e ciclos de potência máxima) e menor demanda energética.

A inferência da predominância da nucleação das gotas para o sistema de polimerização via micro-ondas com ciclos de potência pode ser apreciada na Tabela 11. Nota-se uma reduzida razão N_p/N_g em todos os testes, indicando a reduzida taxa de nucleação secundária com predominância da nucleação via gotas de monômero

Tabela 10. Conversão (X), diâmetro médio das partículas (Dp) e número de partículas (Np), para polimerizações de MMA em aquecimento micro-ondas com potência constante 1400W, com ciclos de aquecimento e resfriamento.

Formulações	Ciclos	Tempo	X	Dp (nm)	Np	Energia (kJ)
	(s)	(min)				
A1	17	~ 7	0,57	124	$2,0 \times 10^{16}$	~ 600
A2	14	~ 6	0,95	116	$4,3 \times 10^{16}$	~ 530
A3	12	~ 5	0,99	106	$5,9 \times 10^{16}$	~ 450

Tabela 11. Propriedades das emulsões antes e após a polimerização do MMA: reator micro-ondas sob potência constante.

Form.	Antes da polimerização		Após a polimerização					
	Dg (nm)	PDI	Dp _{final} (nm)	PDI _{final}	Dp/Dg	Ng	Np _{final}	Np/Ng
A1	130	0,24	124	0,01	0,95	$4,1 \times 10^{16}$	$2,0 \times 10^{16}$	0,49
A2	85	0,26	116	0,11	1,36	$1,5 \times 10^{17}$	$4,3 \times 10^{16}$	0,30
A3	105	0,21	106	0,14	1,01	$7,8 \times 10^{16}$	$5,9 \times 10^{16}$	0,76

A Figura 24 ilustra a eficiência na cinética de reação na utilização do método de ciclos em comparação com o processo sob temperatura constante. No método de ciclos não houve ensaios em duplicata. Estes resultados estão de acordo com os relatados na literatura (HOLTZE; ANTONIETTI; TAUER, 2006b; HOLTZE; TAUER, 2007) para sistemas de polimerização em miniemulsão, em que, aplicando-se método de aquecimento semelhante, rápidas conversões foram obtidas. Vale ressaltar que, estudos na literatura são escassos em relação a polimerização em miniemulsão com reator micro-ondas.

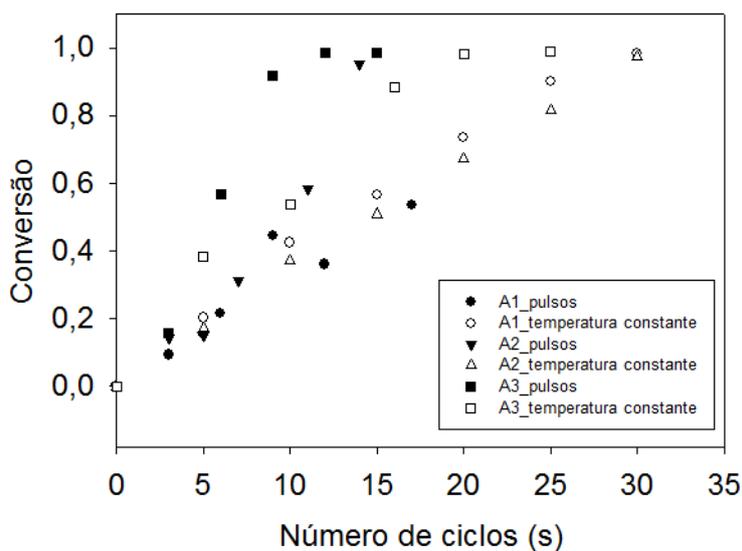


Figura 24: Comparação dos processos de pulsos com temperatura constante.

4.1.3 Reações de polimerização em miniemulsão com metacrilato de metila (MMA) em comparação com reator convencional e micro-ondas.

A literatura reconhece que as reações em aquecimento convencional são de cinética mais lenta em comparação com aquecimento dielétrico (COSTA *et al*, 2009a; 2009b, 2010; 2011; 2013). A Figura 25 apresenta a evolução da conversão nos dois modos de aquecimento. Como pode ser notada na Figura 25, a cinética reacional foi ligeiramente mais rápida no aquecimento dielétrico (com rampa) do que no convencional nas três formulações. Para os ensaios sem rampa (Figura 26), observa-se significativa superioridade cinética do processo micro-ondas sobre o aquecimento convencional. Além disso, a concentração de co-estabilizante favorece sensivelmente a cinética.

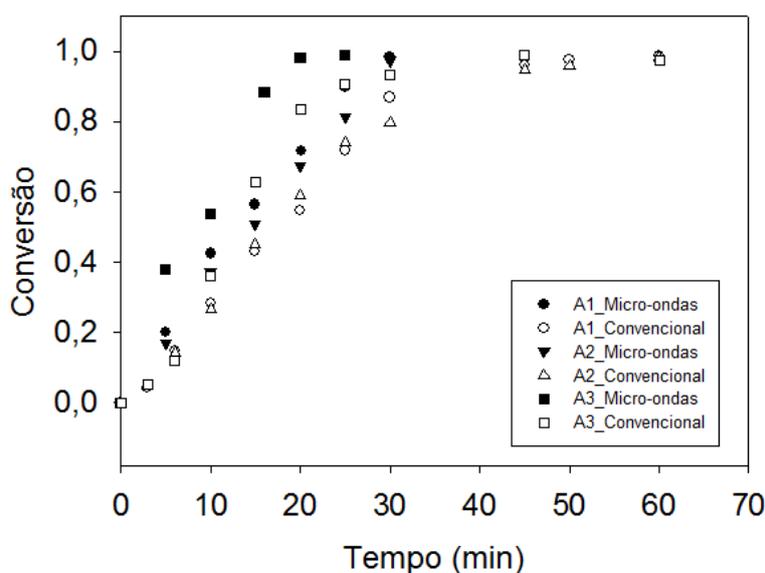


Figura 25: Evolução da conversão no aquecimento convencional e micro-ondas utilizando rampa, com as formulações A1, A2 e A3.

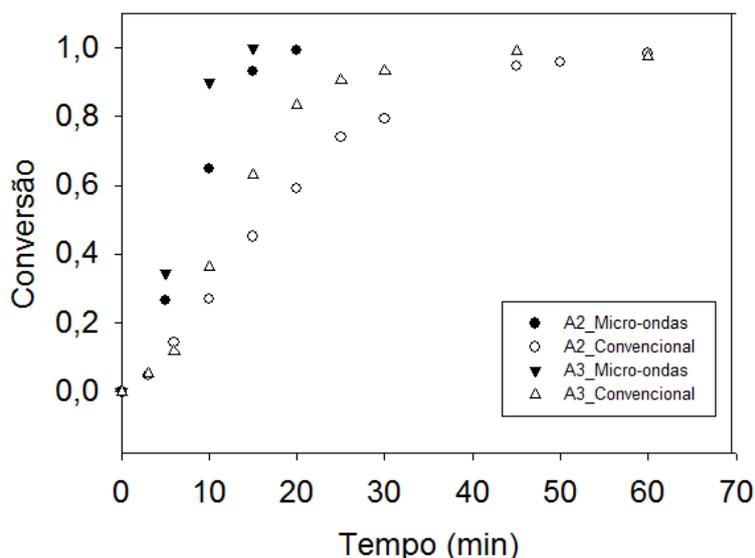


Figura 26: Evolução da conversão no aquecimento convencional e micro-ondas sem rampa, com as formulações A2 e A3.

A Tabela 12 apresenta uma comparação dos melhores resultados cinéticos dos ensaios de polimerização do MMA sob aquecimento convencional e micro-ondas, sob temperatura constante de 70°C e ciclos de potência constante com aquecimento e resfriamento. Estes resultados mostram claramente a importância do perfil de potência aplicada e do teor de hexadecano de 7% para a eficiência do processo.

Tabela 12. Comparação da conversão (X) para as polimerizações de MMA em aquecimento convencional e micro-ondas.

Formulações	Convencional		Micro-ondas (T _{constante})		Micro-ondas (P _{constante})		
	Tempo (min)	X	Tempo (min)	X	Ciclos (s)	Tempo (min)	X
A1	50	0,98	30	0,98	17	~ 7	0,57
A2	50	0,98	30	0,97	14	~ 6	0,95
A3	45	0,99	20	0,98	12	~ 5	0,99

4.2. REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO COM ESTIRENO (STY) EM REATOR CONVENCIONAL E MICRO-ONDAS

4.2.1. Reações de polimerização em miniemulsão com estireno (STY) em reator convencional (a.2)

As reações de polimerização em miniemulsão com STY foram feitas logo em seguida após os ensaios com o MMA. Os testes foram realizados nas mesmas condições experimentais dos ensaios com MMA, *capítulo 3, item 3.1.3.2*, (temperatura a 70°C e variando a concentração de hexadecano 1, 4 e 7% em relação ao monômero), porém em reator convencional diferenciado. A tabela 13 mostra o tempo de reação cuja conversão alcançou aproximadamente 100%, além disso, apresenta o diâmetro médio de partículas e o número de partículas das distintas concentrações com os valores dos melhores resultados dos testes em aquecimento convencional.

Tabela 13. Conversão (X), diâmetro médio das partículas (Dp) e número de partículas (Np), para polimerizações de STY em aquecimento convencional (a.2).

Formulações	Tempo (min)	X	Dp _{final} (nm)	Np _{final}
A1	480	0,92	150	6,1 x 10 ¹⁶
A2	360	0,96	158	5,2 x 10 ¹⁶
A3	180	0,99	140	7,4 x 10 ¹⁶

Os ensaios com STY foram também realizados em duplicatas. As reações com STY são mais lentas requerendo maior tempo reacional. A Figura 27 apresenta as duplicatas comparando a conversão do monômero ao longo dos testes relacionados com as diferentes concentrações de co-estabilizante (1,4 e 7%). O tempo de reação no reator convencional (a.2) foi reduzido com o aumento do teor de Hexadecano, sendo necessários respectivamente para os ensaios a 1, 4 e 7% os seguintes tempos reacionais: 480 min (X=92%), 360 min (X=96%) e 180 min (X=99%). O tempo reacional foi menor na concentração de HD=7%, isso se explica pela maior quantidade de HD na reação, e conseqüentemente, menor diâmetro e, mais rápida a reação. Os testes em duplicata foram semelhantes, porém no teste A1.2 (1%) a conversão desacelerou de modo acentuado, o que poderia ser explicado por alguma eventual falha da inertização do meio (inibição por oxigênio). Contudo, a Figura 28 mostra um notável disparo

térmico nos instantes iniciais do teste, tornando improvável a hipótese de inibição. Por outro lado, as Figuras 29 e 30 mostram que o perfil de Dp neste teste A1.2 foi bastante diferenciado, envolvendo altos valores de Dp nos instantes iniciais do processo, o que poderia justificar a reduzida taxa de polimerização do ensaio.

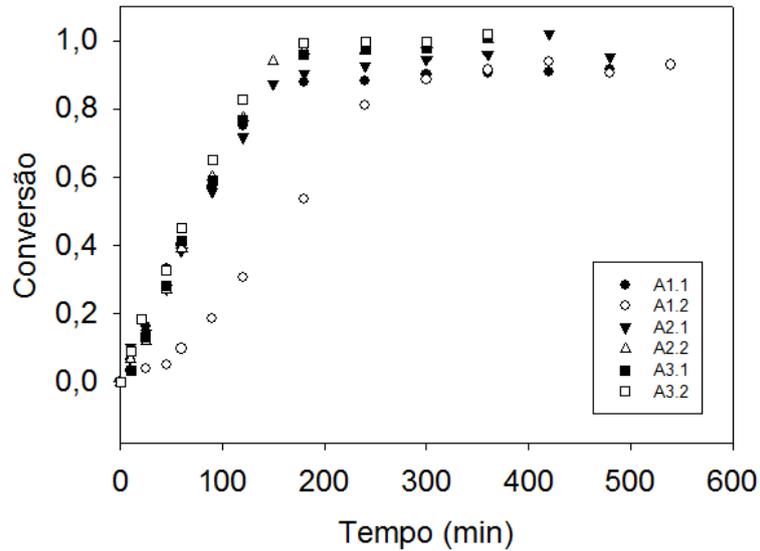


Figura 27: Evolução da conversão em polimerização em miniemulsão com STY em reator convencional (a.2).

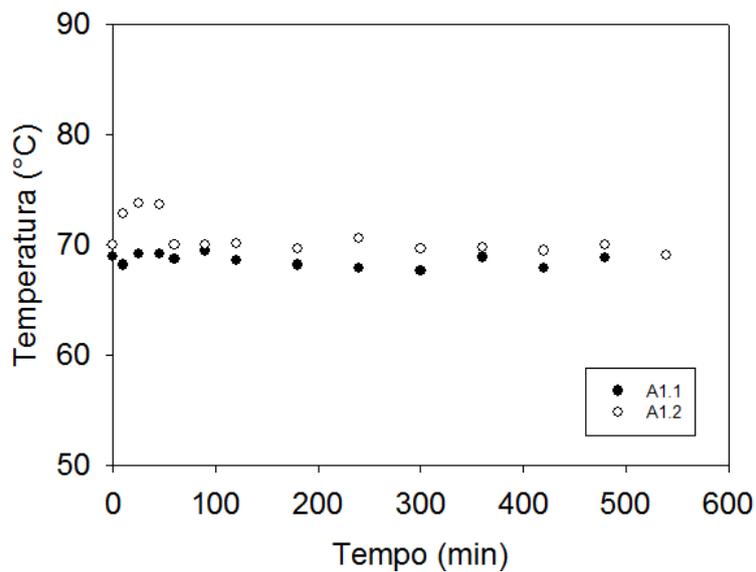


Figura 28: Perfil da duplicata de temperatura ao longo do tempo durante polimerizações em miniemulsão de STY na formulação A1

Ainda sobre o perfil de diâmetro médio de partícula, observa-se na Figura 29 que com exceção dos ensaios A1.2 e A2.2, a evolução de D_p é similar entre os testes. Em particular, no teste A2.2 (HD=4%), as Figuras 29 e 30 mostram que os diâmetros obtidos no ensaio foram extremamente reduzidos. Este resultado é característico de nucleação de um grande número de partículas pequenas, indicativo de que o processo não seguiu o mecanismo exclusivamente em miniemulsão. Por outro lado, na concentração de co-estabilizante de 7% (A3.1 e A3.2) ocorreu um melhor controle de D_p . A Tabela 14 permite confirmar estas observações. As razões N_p/N_g dos diferentes testes estão muito acima da unidade, refletindo a massiva nucleação de partículas novas nos ensaios. É importante destacar que os diâmetros de gota iniciais são elevados e dispersos. O teste com HD=7%, apesar de sua alta razão N_p/N_g , é o que produziu menor variação de diâmetro de partícula entre o início e o final do processo, além de envolver os menores índices de polidispersão.

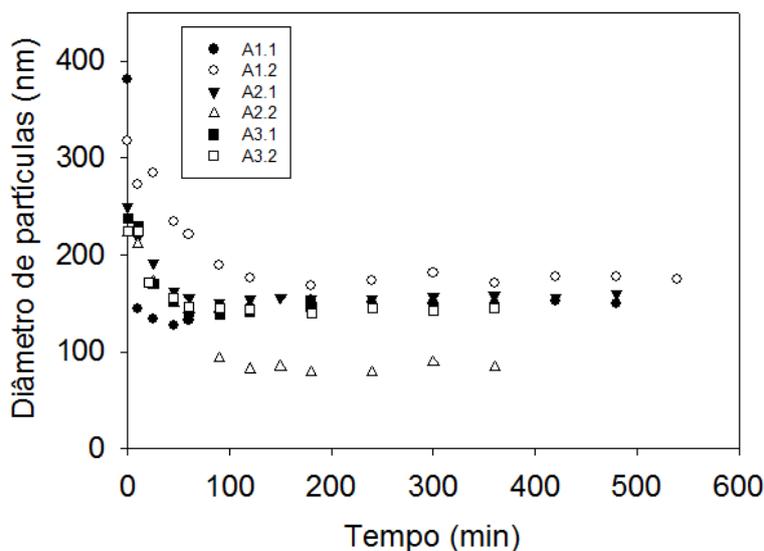


Figura 29: Evolução do diâmetro médio de partícula durante polimerizações em miniemulsão com STY, utilizando as formulações A1, A2 e A3: reator convencional (a.2).

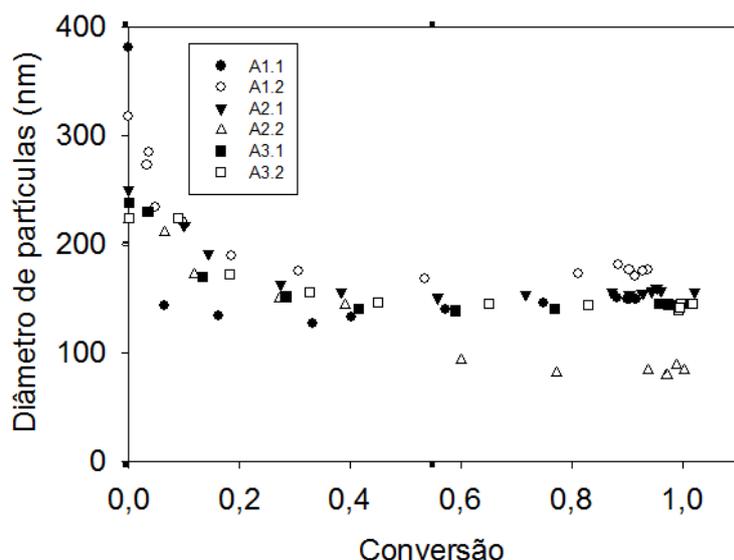


Figura 30: Evolução do diâmetro médio de partícula em função da conversão do STY, utilizando as formulações A1, A2 e A3: reator convencional (a.2).

Tabela 14. Propriedades das emulsões antes e após a polimerização do STY: reator convencional (a.2)

Form.	Antes da polimerização		Após a polimerização					
	Dg (nm)	PDI	Dp _{final} (nm)	PDI _{final}	Dp/Dg	Ng	Np _{final}	Np/Ng
A1	381	0,44	150	0,04	0,39	$5,2 \times 10^{15}$	$6,1 \times 10^{16}$	11,9
A2	255	0,25	158	0,02	0,62	$1,8 \times 10^{16}$	$5,2 \times 10^{16}$	3,0
A3	225	0,15	140	0,01	0,63	$2,5 \times 10^{16}$	$7,4 \times 10^{16}$	3,2

De modo geral, os diâmetros médios das partículas de poliestireno dos ensaios variaram entre 100-180 nm e índice de polidispersão (PDI) baixos (menores que 0,1). Observam-se variações de Dp desta ordem apenas após 40 min de reação. Assim como os sistemas com MMA, existem poucos trabalhos na literatura de sistemas com STY, KPS e HD em miniemulsão. JUNG e GOMES (2011) apresentam dados de Dp entre 120-200nm e LANDFESTER (2000) tamanhos de no máximo 180 nm. SAJJADI e JAHANZAD (2003) obtiveram diâmetros de partículas de 210 nm. Os autores citam

também Dp de 235 nm usando polímero pré-dissolvido como co-estabilizante. Ressalta-se que os trabalhos de miniemulsão com estireno exibidos na literatura empregam em sua maioria o polímero pré-dissolvido como co-estabilizante mesmo utilizando o reagente hexadecano no sistema (BLYTHE *et al.*, 2000; SCHORK *et al.*, 1999; SAJJADI e JAHANZAD, 2003; JAHANZAD *et al.*, 2007).

4.2.2 Reações de polimerização em miniemulsão com estireno (STY) em reator micro-ondas.

As reações com estireno não foram feitas com rampa de aquecimento, pois, como verificado na seção 4.1.2, a cinética de reação via micro-ondas foi mais lenta com rampa de aquecimento do que sem rampa.

Os ensaios foram feitos nas mesmas condições experimentais do MMA, porém somente foi realizado o estudo com reação sob temperatura constante no reator micro-ondas. A Tabela 15 ilustra os valores dos melhores resultados de conversão, diâmetro médio das partículas, Np e energia do sistema para polimerizações de estireno via aquecimento micro-ondas sob temperatura constante de 70°C. Os testes demandaram um tempo reacional máximo de 90 minutos para atingir conversão de 100%, com diâmetros entre 110-140 nm.

Tabela15: Conversão (X), diâmetro médio das partículas (Dp) e número de partículas (Np), para polimerizações de STY em aquecimento micro-ondas com temperatura constante 70°C.

Formulações	Tempo (min)	X	Dp _{final} (nm)	Np _{final}	Energia _{final} (kJ)
A1	90	0,92	135	2,2 x 10 ¹⁶	226,4
A2	90	0,99	125	3,6 x 10 ¹⁶	278,9
A3	90	1	113	4,0 x 10 ¹⁶	238,2

A Figura 31 apresenta as conversões de monômero das duplicatas relacionadas sob diferentes concentrações de hexadecano. Os ensaios realizados com a formulação A1 resultaram em conversões reduzidas (máximo de 92 %). Já nas

formulações A2 e A3 ocorreu forte semelhança do perfil de conversão atingindo 99 e 100%, respectivamente.

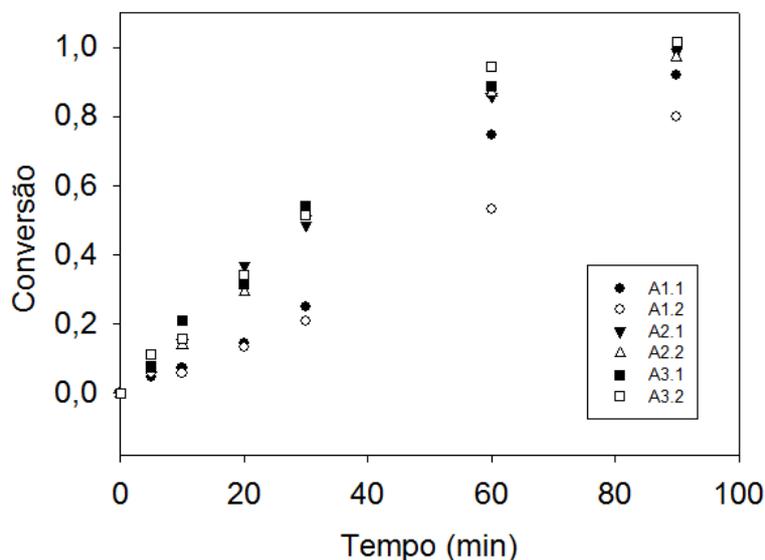


Figura 31: Evolução da conversão durante polimerizações em miniemulsão com STY, utilizando as formulações A1, A2 e A3: reator micro-ondas sob temperatura constante.

Os diâmetros médios de partículas obtidos neste estudo podem ser observados nas Figuras 32 e 33. Verifica-se elevada semelhança dos testes quanto aos perfis de D_p , independente do teor de co-estabilizante utilizado. Conforme esperado, ensaios envolvendo teor mínimo de co-estabilizante (A1, HD=1%) exibiram valores de D_p levemente superiores, com conseqüente redução do N_p , da taxa de reação e da conversão final.

A inferência da forma predominante de nucleação do processo com micro-ondas pode ser feita com base na Tabela 16. Os resultados obtidos seguem as mesmas tendências do caso convencional discutido anteriormente (Tabela 14). As razões N_p/N_g dos diferentes testes estão muito acima da unidade, indicando intensa nucleação de partículas novas nos ensaios. Os diâmetros de gota iniciais são elevados e dispersos. O teste com HD=7%, apesar de sua alta razão N_p/N_g , é o que produziu menor variação de diâmetro de partícula entre o início e o final do processo.

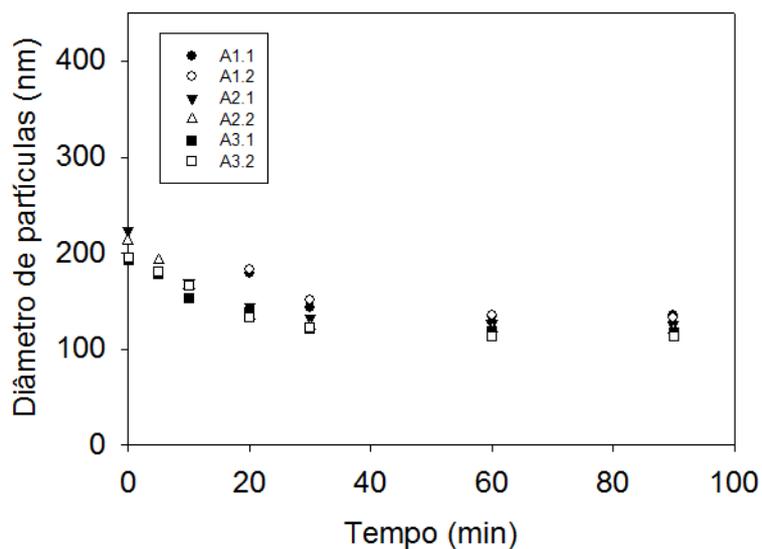


Figura 32: Evolução do diâmetro médio de partícula durante polimerizações em miniemulsão com STY, utilizando as formulações A1, A2 e A3: reator micro-ondas sob temperatura constante.

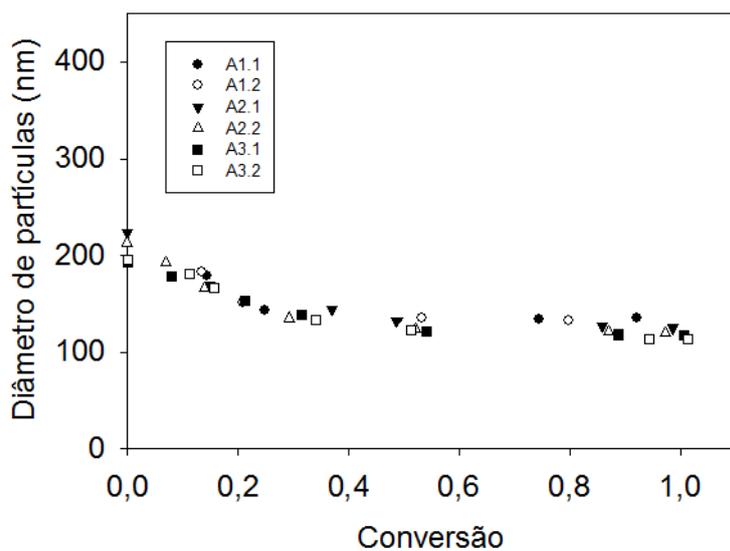


Figura 33: Evolução do diâmetro médio de partícula em função da conversão durante polimerizações em miniemulsão com STY, utilizando as formulações A1, A2 e A3: reator micro-ondas sob temperatura constante.

Tabela 16. Propriedades das emulsões antes e após a polimerização do STY: reator micro-ondas

Form.	Antes da polimerização		Após a polimerização					
	Dg (nm)	PDI	Dp _{final} (nm)	PDI _{final}	Dp/Dg	Ng	Np _{final}	Np/Ng
A1	350	0,49	135	0,01	0,39	$1,7 \times 10^{15}$	$2,2 \times 10^{16}$	12,7
A2	224	0,21	125	0,02	0,56	7×10^{15}	$3,6 \times 10^{16}$	4,5
A3	195	0,21	113	0,07	0,58	$9,9 \times 10^{15}$	$4,0 \times 10^{16}$	4,1

Para avaliar eventuais efeitos do meio reacional sobre a potência aplicada nos ensaios com estireno, foram comparadas as curvas de potência aplicada nas 3 formulações (Figura 34). Verifica-se que os perfis de potência são muito similares, havendo intensa irradiação nos instantes iniciais do processo, e posterior redução da potência que passa a operar em regime on/off para manter a temperatura do processo.

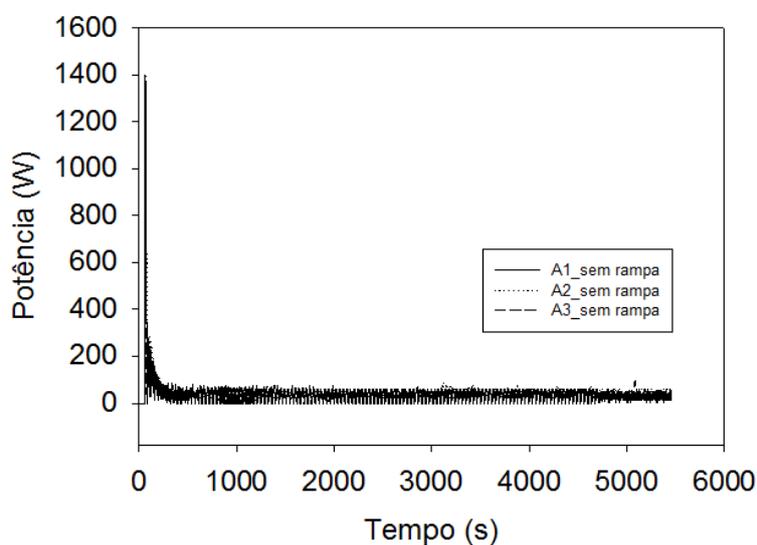


Figura 34: Perfil de potência de irradiação micro-ondas durante polimerizações em miniemulsão com STY: reator micro-ondas sob temperatura constante.

4.2.3 Reações de polimerização em miniemulsão com estireno (STY) em comparação com aquecimento convencional e micro-ondas.

Como já foi discutido anteriormente, os ensaios em aquecimento convencional são de cinética mais lenta em comparação com aquecimento dielétrico. A Tabela 17 apresenta uma comparação dos melhores resultados dos ensaios de polimerização entre os dois modos de aquecimento relacionados com a conversão e tempo. Os dados de tempo de reação indicam claramente a superioridade do processo via micro-ondas, com o qual o tempo de reação pode ser reduzido de 180 min para 90 min (caso com HD=7%). Além disso, a Figura 35 ilustra a evolução da conversão nos dois aquecimentos. Observa-se que o aquecimento dielétrico favorece um tempo reacional menor para atingir a conversão de aproximadamente 100% nas formulações A2 e A3, ao passo que na formulação A1 a conversão alcançou 93%. Conforme esperado, essa menor concentração de co-estabilizante requereu maior tempo de reação para atingir maiores conversões.

Tabela 17. Comparação da conversão (X) das polimerizações de STY em aquecimento convencional e micro-ondas com temperatura constante 70°C.

Formulações	Convencional		Micro-ondas	
	Tempo (min)	X	Tempo (min)	X
A1	480	0,92	90	0,92
A2	360	0,96	90	0,99
A3	180	0,99	90	1

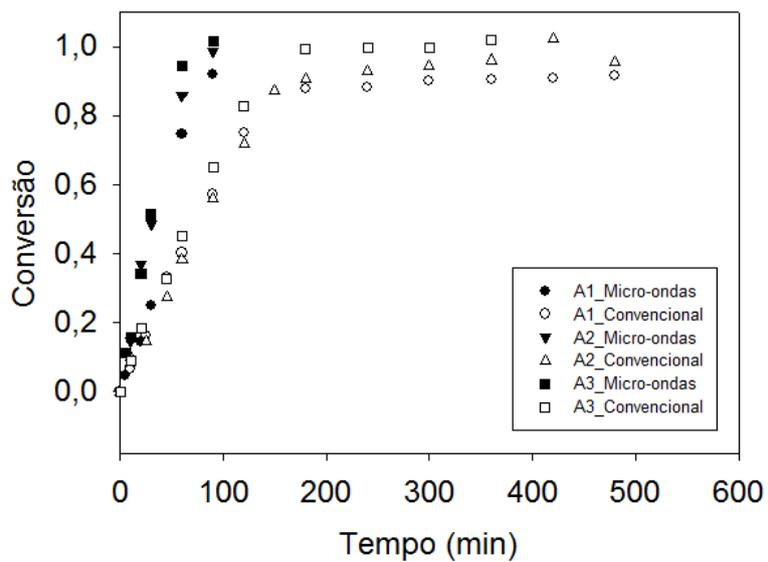


Figura 35: Evolução da conversão do estireno: comparação entre aquecimento convencional e micro-ondas.

Capítulo 5

5. CONCLUSÕES

O estudo de aplicação da radiação micro-ondas na polimerização em miniemulsão e de sua influência nas propriedades do látex é um tema pouco explorado na literatura e ainda constitui um amplo campo de investigações. Neste trabalho, a tecnologia micro-ondas foi aplicada como método de aquecimento durante a polimerização de MMA e de STY em miniemulsão, utilizando KPS como iniciador, SDS e Triton X-405 como tensoativos e hexadecano como co-estabilizante. As formulações estudadas continham 20% m/m de monômero e teores variáveis de hexadecano (1, 4 e 7% m/massa de monômero). Os ensaios assistidos com micro-ondas foram comparados com aquecimento convencional baseado em troca térmica com um fluido aquecido.

De modo geral, a grande vantagem no emprego de micro-ondas durante o processo foi a significativa redução do tempo de batelada. Para os experimentos com MMA, a simples introdução das micro-ondas permitiu reduzir o tempo de batelada pela metade. Já para os ensaios com estireno, a aplicação de micro-ondas resultou em reduções do tempo de batelada para cerca de 1/3 do tempo de batelada sob aquecimento convencional. Quando aplicada uma estratégia de irradiação sob potência máxima com ciclos de aquecimento e resfriamento, foi possível reduzir o tempo de processo de polimerização de MMA em miniemulsão para cerca de 1/8 do tempo convencional. Esta redução significativa do tempo de processo está relacionada à habilidade do processo via micro-ondas em introduzir instantaneamente uma imensa quantidade de energia que permite a dissociação dos radicais de modo rápido, acelerando as reações de iniciação e propagação.

Um aspecto relevante explorado no trabalho foi a suscetibilidade do processo à nucleação secundária de partículas. Foi observado que a nucleação durante o processo de polimerização sob aquecimento micro-ondas seguia essencialmente a mesma tendência do processo sob aquecimento convencional. Para a polimerização do MMA, a

nucleação ocorreu predominantemente nas gotas quando empregados teores de hexadecano de 1 e 4%, tanto no caso do aquecimento convencional quanto via micro-ondas. Já no processo de polimerização do estireno, ocorreu intensa nucleação secundária nos ensaios tanto sob aquecimento convencional quanto via micro-ondas, sobretudo para o teor de HD=1%. Estes resultados demonstram que os mecanismos cinéticos envolvidos no processo convencional são preservados pelo processo via micro-ondas.

Sugestões para trabalhos futuros

Dentre os aspectos que merecem investigação adicional, destacam-se: avaliação comparativa das massas molares dos polímeros obtidos nos processos via micro-ondas e convencional; uma avaliação de eventuais efeitos das micro-ondas sobre a morfologia das nanopartículas através de análises de microscopia de transmissão; estudo do processo de copolimerização em miniemulsão via micro-ondas e investigação do processo de polimerização em miniemulsão em reator micro-ondas contínuo.

Capítulo 6

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-MAYMAN, S. I., AL-ZAHRANI, S. M.; Catalytic Cracking of Gasoils in Electromagnetic Fields: Reactor Design and Performance, *Fuel Processing Tec.*, v.80 p. 169–182, 2003.

ALVAREZ, H. M.; VALDÉS, R. H.; ACOSTA, B. G.; MARTINS, D. L.; ANTUNES, O. A. C. As micro-ondas como alternativa na síntese química, em pauta: *Diálogos & Ciência – Revista da Rede de Ensino FTC*, n. 7, dezembro 2008.

ARAÚJO, P.H.H. **Distribuição de Tamanho de Partícula em Sistemas Heterogêneos de Polimerização.** Tese de Doutorado em Engenharia Química, Programa de Engenharia Química /COPPE – UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, p.273, 1999.

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

BARBOZA, A. C. R. N.; CRUZ, C. V. M. S.; GRAZIANI, M. B.; LORENZETTI, M. C. F.; SABADINI, E. Aquecimento em forno micro-ondas/Desenvolvimento de alguns conceitos fundamentais, em pauta: *Revista Química Nova*, p. 901-904, 2001.

BARRÈRE, M.; LANDFESTER, K. Polyester synthesis in aqueous miniemulsion, *Polymer*, v.44, p.2833–2841, 2003.

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

BERLAN, J. Microwaves in chemistry: another way of heating reaction mixtures, *Radiat. Phys. Chem.*, v.45, p.581-589, 1995.

BILECKA, I.; NIEDERBERGER, M. Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis, *Nanoscale*, v.2, p. 1358–1374, 2010.

BLYTHE, P. J., MORRISON, B. R., MATHAUER, K. A., SUDOL, E. D. and EL-AASSER, M. S. Polymerization of miniemulsions containing predissolved polystyrene and using hexadecane as costabilizer, *Langmuir*, v. 61, 898–904, 2000.

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

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

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

CHANDRASEKARAN, S.; RAMANATHAN, S., BASAK, T. Microwave Material Processing - A Review, *AIChE Journal*, v.00, 2011.

CHATTI, S.; BORTOLUSSI, M.; BOGDAL, D.; BLAIS, J. C.; LOUPY, A. Synthesis and properties of new poly(ether–ester)s containing aliphatic diol based on isosorbide. Effects of the microwave-assisted polycondensation, *European Polymer Journal*, v.42, p. 410-424, 2006.

CLARK, D. E.; FOLZ, D. C.; WEST, J. K. Processing materials with microwave energy, *Mat. Sci. Eng.*, v.A287, p.153-158, 2000.

COLLINS, M. J. **Introduction to Microwave Chemistry.** In: HAYES, B. L. Microwave Synthesis. p. 11-27, USA: CEM Publishing, 2002.

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.

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

COSTA,C.; SANTOS,V.H.S.; SAYER,C.; ARAÚJO, P.H.H.; SANTOS, A. F.; FORTUNY, M. Microwave-assisted rapid decomposition of persulfate, *European Polymer Journal*, v.45, p.2011-2016, 2009a.

COSTA, C.; SANTOS, A. F.; FORTUNY, M.; ARAÚJO, P. H. H.; SAYER, C. Kinetic advantages of using microwaves in the emulsion polymerization of MMA, *Materials Science and Engineering*, v.29, p. 415–419, 2009b.

COSTA,C.; SANTOS,V.H.S.; SAYER,C.; ARAÚJO, P.H.H.; SANTOS, A. F.; DARIVA, C.; FORTUNY, M. Rapid decomposition of a cationic azo-initiator under microwave irradiation, *Journal Applied Polymer Science*, v.118, p.1421-1429, 2010.

COSTA,C.; SANTOS,V.H.S.; SAYER,C.; ARAÚJO, P.H.H.; SANTOS, A. F.; FORTUNY, M. Microwave Effects Due to Anionic or Cationic Initiators in Emulsion Polymerization Reaction, *Macromolecular Symposia*, v.302, p.161-168, 2011.

COSTA,C.; SANTOS,V.H.S.; DARIVA. C.; SANTOS, A. F.; FORTUNY, M.; ARAÚJO, P.H.H.; SAYER,C. Ionic Liquid as Surfactant in Microwave-Assisted Emulsion Polymerization, *Journal Applied Polymer Science*, v.127, p.448-455, 2013.

COUTINHO, R. C. C.; MOREIRA, E. M.; PINHO, A. R.; CARDOSO, M. J. B.; SILVIA, C. R. R.; CUNHA, P. S. M. D.; GRABRIELA. P. Avaliação da Aplicação da Tecnologia de Micro-ondas no Aquecimento de diferentes Emulsões Água/Petróleo. *In: 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás*, Salvador, de 2 a 5 de outubro de 2005.

DE LA HOZ, A., **Microwaves In Organic Synthesis**. Thermal And Nonthermal Effects, 3rd International Microwaves In Chemistry Conference, Orlando, USA, 2005.

do AMARAL, M. **Industrial Aspect of Miniemulsion Polymerization**. Ph.D. Thesis, The University of the Basque Country, 2003.

EBNER, C.; BODNER, T.; STELZER, F.; WIESBROCK, F. One Decade of Microwave-Assisted Polymerizations: Quo vadis, *Macromol. Rapid Commun.*, v.32, p. 254–288, 2011.

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

FINI, A., BRECCIA, A.; Chemistry by Microwaves, *Pure Appl. Chem.*, v. 71, n. 4, p. 573–579, 1999.

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

FORTUNY, M., RAMOS, A.L.D., DARIVA, C., EGUES, S.M.S., SANTOS, A.F. Principais aplicações das micro-ondas na produção e refino de petróleo, em pauta: *Revista Química Nova*, v. 31, n.6, São Paulo, 2008.

GABRIEL, C.; GABRIEL, S.; GRANT, E. H.; HALSTEAD, B. S. J.; MINGOS, D. M. P. Dielectric parameters relevant to microwave dielectring heating, *Chem. Soc. Rev.*, v. 27, p. 213-223, 1998.

GAO, J.; WU, C. Modified Structural Model for Predicting Particle Size in the Microemulsion and Emulsion Polymerization of Styrene under Microwave Irradiation, *Langmuir*, v. 21, p. 782 785, 2005.

GAVIN W., A Basic Introduction to Microwave Chemistry and Microwave Heating Mechanisms, *J. of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, v. 29, n 4, 1994.

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

GIGUERE, R. J.; BRAY, T. L.; DUNCAN, S. M.; MAJETICH, G. Application of commercial microwave ovens to organic synthesis, *Tetrahedron Lett.*, v.27, p.4945-4948, 1986.

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

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

HARKINS, W. D. A General theory of the reaction loci in emulsion polymerization, *J. Chem. Phys.*, v.13(9), p.381-382, 1945.

HAYES, B. L.; **Microwave Synthesis**. CEM Publishing, USA, 2002.

HE, W., PAN, C., LU, T., 2001. Soapless emulsion polymerization of butyl methacrylate through microwave heating, *Journal of Applied Polymer Science*, v.80, p.2455–2459, 2001.

HOLTZE, C.; SIVARAMAKRISHNAN, R.; ANTONIETTI, M.; TSUWI, J.; REMER, F.; KRAMER, K. D. The microwave absorption of emulsions containing aqueous micro- and nanodroplets: A means to optimize microwave heating, *Journal of Colloid and Interface Science*, v.302, p. 651–657, 2006a.

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

HOLTZE, C.; TAUER, K. Surviving radicals: Promises of a microwave effect on miniemulsion polymerization for technical processes, *Macromol. Rapid Commun.*, v.28, p.428-436, 2007.

HOZ, A.; DIAZ-ORTIZ, Á.; MORENO, A. Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects, *Chem. Soc. Rev.*, v. 34, p.164-178, 2005.

HU, J., ZHAO, H., ZHANG, Q., HE, W., 2003. Synthesis and characterization of submicron PMMA particles containing rare earth ions on the surface, *Journal of Applied Polymer Science*, v.89, 1124–1131.

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

JUNG, H. M.; YOO, Y.; KIM, Y. S.; LEE, J. H. Microwave-irradiated copolymerization of styrene and butyl acrylate, *Macromol. Symp.*, p.521-528, 2007.

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

KAPPE, C. O. Controlled microwave heating in modern organic synthesis, *Angew. Chem. Int.*, v. 43, p. 6250-6284, ed.2004.

KAPPE, C. O. Microwave dielectric heating in synthetic organic chemistry, *Chem. Soc. Rev.*, v.37, p.1127-1139, 2008.

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.

KLINBUN, W.; RATTANADECHO, P. Analysis of microwave induced natural convection in a single mode cavity (Influence of sample volume, placement, and microwave power level, *Applied Mathematical Modelling*, v.36, p. 813–828, 2012.

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

LANDFESTER, K. Recent developments in miniemulsions – Formation and stability mechanisms. *Macromol. Symp.*, v. 150, p. 171-178, 2000.

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.*, v.48, p.4488 – 4507, ed.2009.

LI, J.; ZHU, X.; ZHU, J.; CHENG, J. Microwave-assisted nitroxide-mediated miniemulsion polymerization of styrene, *Rad. Phys. Chem.*, v.76, p.23-26, 2007.

LOUPY, A.; PERREUX, L.; LIAGRE, M.; BURLE, K.; MONEUSE, M. Reactivity and selectivity under microwaves in organic chemistry. Relation with medium effects and reaction mechanisms, *Pure Appl. Chem.*, v.73, p.161-166, 2001.

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

MELO-JÚNIOR, C. A. R.; ALBUQUERQUE, C. E. R.; FORTUNY, M.; DARIVA, C.; EGUES, S.; SANTOS, A. F.; RAMOS, A. L. D. Use of Microwave Irradiation in the Noncatalytic Esterification of C18 Fatty Acids, *Energy & Fuels*, v.23, p. 580–585, 2009.

METAXAS, A. C.; MEREDITH, R. J. **Industrial Microwave Heating**. London: Peter Peregrinus, 1983.

MINGOS, D. M. P.; BAGHURST, D. R. Applications of microwave dielectric heating effects to synthetic problems in chemistry, *Chem. Soc. Rev.*, v.20, p.1-47, 1991.

MITTAL, V. **Miniemulsion Polymerization Technology**. Germany: Scrivener Publishing, 2010.

MOSELEY, J. D.; KAPPE, C. O. A critical assessment of the greenness and energy efficiency of microwave-assisted organic synthesis, *Green Chem.*, v.13, p. 794, 2011.

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

ODIAN, G. **Principles of Polymerization**. 4 ed. New York: John Wiley and Sons, Inc., 2004.

PALACIOS, J., VALVERDE, C. Microwave initiated emulsion polymerization of styrene: reaction conditions. *New Polym. Mater.*, v.5, 93–101, 1996.

PAULUS, R. M., ERDMENGER, T., REMZI BECER, C., HOOGENBOOM, R., SCHUBERT, U. S. Scale-Up of Microwave-Assisted Polymerizations in Continuous-Flow Mode: Cationic Ring-Opening Polymerization of 2-Ethyl-2-oxazoline, *Macromol. Rapid Commun*, v.28, 484-491, 2007.

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

PERREUX, L.; LOUPY, A. **Nonthermal effects of microwaves in organic synthesis**. In: LOUPY, A. *Microwaves in Organic Synthesis*. Weinheim: Wiley-VCH, p. 61-114, 2002.

PRIEST, J. M. Particle growth in aqueous polymerization of vinyl acetat, *J. Phys. Chem.*, v.56, p.1077-1082, 1952.

RAZZAQ, T., KREMSNER, J. M., KAPPE, C. O. Investigating the Existence of Nonthermal/Specific Microwave Effects Using Silicon Carbide Heating Elements as Power Modulators, *J. Org. Chem.* v.73, p. 6321–6329, 2008.

REIMERS, J. L.; SCHORK, F.J. Predominat Droplet Nucleation in Emulsion Polymerization, *Journal of Applied Polymer Science*, v.60, p. 251 – 262, 1996.

SADICOFF, B. L.; AMORIM, M. C. V. Uma demonstração simples e visual do efeito do aquecimento com micro-ondas em reações de poliadição, em pauta: *Revista Química Nova*, v.23, p.557-559, 2000.

SANSEVERINO, A. M. Micro-ondas em síntese orgânica, em pauta: *Revista Química Nova*, v.25, p. 660-667, 2002.

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

SAYER, C. **Modelos dinâmicos de um reator contínuo para a produção de SBR em emulsão refrigerado por termossifão**. Dissertação do Programa de pós Graduação em Engenharia Química– PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 1994.

SAYER, C. **Modelagem e Controle de Sistemas de Polimerização em Emulsão**, Tese de D.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1999.

SCHORK, F. J.; POEHLEIN, G. W.; WANG, S.; REIMERS, J.; RODRIGUES, J.; SAMER, C. Miniemulsion Polymerizations. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.153, p. 39 – 45, 1999.

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

SIERRA, J.; PALACIOS, J.; VIVALDO-LIMA, E. Effect of Microwave Activation on Polymerization Rate and Molecular Weight Development in Emulsion Polymerization of Methyl Methacrylate, *Journal of Macromolecular Science w, Part A: Pure and Applied Chemistry*, v.43, p. 589–600, 2006.

STRAUSS, C. R. **Microwave-assisted Organic Chemistry in Pressurized Reactors**. In: LOUPY, A. *Microwaves in Organic Synthesis*. Weinheim: Wiley-VCH, p.35-58, 2002.

STUERGA, D.; DELMOTTE, M. **Wave-material interactions, Microwave technology and equipment.** In: LOUPY, A. *Microwaves in Organic Synthesis.* Weinheim: Wiley-VCH, p.1-34, 2002.

STUERGA, D. **Microwave–Material Interactions and Dielectric Properties, Key Ingredients for Mastery of Chemical Microwave Processes.** In: LOUPY, A. *Microwaves in Organic Synthesis*, 2 ed. WILEY-VCH, p.1-56, 2006.

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.

UGELSTAD, J., EL-AASSER, M.S., VANDERHOFF, J.W. "Emulsion Polymerization - Initiation of Polymerization in Monomer Droplets", *J. Polym Sci Poll. Lett.*, v. 11(8), p. 503-513, 1973.

VANDERHOFF, J.W. "Recent Advances in the Preparation of Latexes", *Chem. Eng. Sci.* v. 48, p. 203-217, 1993.

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