CAPÍTULO 3

Metodologia Experimental

3.1 Introdução

Neste capítulo apresentam-se os procedimentos para sintetizar as partículas com morfologia núcleo-casca através das técnicas de polimerização em emulsão e/ou fotopolimerização em dois estágios, e também as técnicas analíticas utilizadas para caracterizar tanto as partículas quanto o processo. A metodologia experimental foi baseada tanto nas técnicas de análise fatorial (2x2) e as técnicas de tentativa e erro, integrando dessa forma o estatístico e o bom senso. A análise fatorial permitiu elaborar um esquema de experimentos, tentando de forma simples correlacionar a influência dos parâmetros a serem avaliados sobre os resultados obtidos. Já as técnicas de tentativa e erro foram utilizadas como critérios de experiência para direcionar os experimentos. Nesse sentido a metodologia experimental como um todo se desenvolveu em três etapas principais, a saber:

- **Primeira etapa:** Avaliação dos parâmetros cinéticos que controlam a morfologia núcleo-casca. Esta etapa foi subdividida em três, nas quais se realizaram as seguintes atividades:

  P.1°: Síntese de partículas núcleo ou semente em sistema de polimerização em emulsão com emulsificante e livre de emulsificante. Avaliaram-se as influências de alguns parâmetros do processo sob o tamanho médio das partículas e a estabilidade coloidal da emulsão. Os parâmetros avaliados foram: temperatura do processo, concentração de iniciador, concentração de monômero, introdução de agentes modificadores de superfície.

  P.2°: Revestimento das sementes adotando algumas receitas da literatura para formar partículas preliminares com morfologia núcleo-casca. Isto foi feito com o intuito de avaliar a eficiência de revestimento preliminar destas sementes segundo a receita adotada.

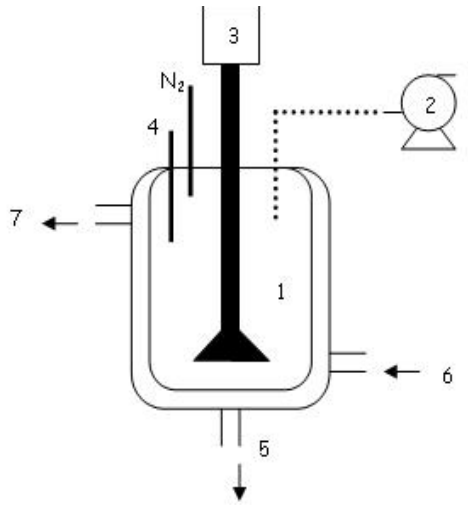
P.3°: Após avaliação dos resultados anteriores, as receitas para preparar as partículas núcleo-casca foram otimizadas. Nesta etapa foram sintetizadas as partículas núcleo-casca através da polimerização em emulsão em dois estágios utilizando dois sistemas experimentais. Os resultados obtidos em cada sistema foram comparados em função à eficiência de revestimento. Estes dois sistemas experimentais se diferenciam pelo uso de técnicas de polimerização diferentes no segundo estágio. O primeiro sistema usa a técnica de polimerização em emulsão tradicional e o outro emprega a técnica de polimerização fotoiniciada. Os parâmetros de processo variam segundo a técnica utilizada (vide tabelas 3.1 e 3.2).

- **Segunda etapa:** A caracterização das partículas obtidas, tanto sementes quanto núcleo-casca, foi realizada através das diferentes técnicas analíticas descritas no item 2.4. Isto com o intuito de avaliar a eficiência de cada uma das receitas e dos sistemas utilizados. O processo foi monitorado através de técnicas cromatográficas (GC) e espectroscópicas (NIR e Raman), ambas mencionadas no item 2.5, com o intuito de avaliar a formação das partículas, e o comportamento do sistema ao longo do processo em cada um dos sistemas experimentais. E no final desta etapa é apresentada uma avaliação do sistema fotoquímico usado no segundo estágio do segundo sistema experimental.

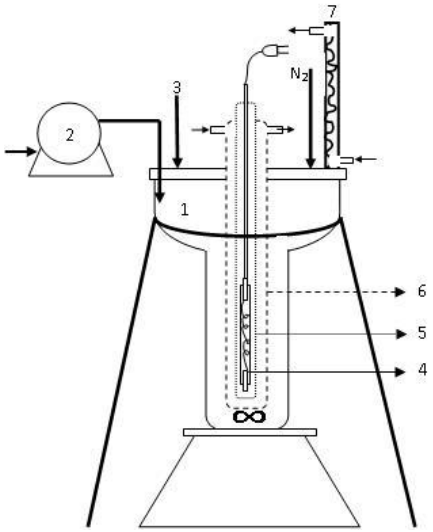
- **Terceira etapa:** Avaliação dos parâmetros termodinâmicos que controlam a morfologia de uma partícula núcleo-casca para o sistema poliestireno/poli(metacrilato de metila). Nesta etapa as três abordagens, apresentadas no item 2.2.1, são avaliadas e comparadas com os resultados experimentais obtidos na primeira etapa (P.3°).

3.2 Avaliação cinética

Dois estágios foram desenvolvidos para a síntese de partículas núcleo-casca. Os reatores utilizados para o desenvolvimento desta síntese são apresentados esquematicamente na figura 3.1.



Representação esquemática do Reator de tanque agitado: 1) méio de reação, 2) bomba de alimentação, 3) agitador, 4) condensador, 5) porta amostras, 6) Entrada de água de esfriamento, 7) saída de água de esfriamento.



Representação esquemática do fotoreator. 1) Meio reacional, 2) bomba de alimentação, 3) Amostrador, opção para sonda de imersão, 4) Lâmpada UV, 5) Camisa de resfriamento do poço, 6) Poço de vidro Duran, 7) Condensador.

Figura 3.1 - Representação esquemática dos reatores utilizados nos dois sistemas experimentais. Esquerda: Reator de tanque agitado. Direita: Reator fotoquímico.

O estágio 1 teve como objetivo obter partículas semente de poliestireno e/ou poli(metacrilato de metila) com boa estabilidade coloidal, monodisperso, com estreita distribuição de tamanho e com diâmetros de partículas entre 100 e 250 nm como máximo, para isso foram estudadas experimentalmente varias receitas da literatura (HERGETH *et at*. 1989; JONSSON *et at*. 1991; LEE, 2000; LEE, 2002; SHERMAN e FORD 2005; JÖNSSON *et at*. 2007; KHAN *et at* 2009; WANG *et at*. 2010) e foram avaliadas as diversas influências dos reagentes utilizados. O segundo estágio teve como objetivo ancorar de forma estável e concentricamente as partículas sementes. Nesse sentido a metodologia da avaliação cinética consta de três etapas, a primeira consistiu em avaliar diferentes parâmetros sobre a preparação de sementes de PS e PMMA tais como: Temperatura de processo, concentração de iniciador e monômero, uso de agentes modificadores de superfície: NaCl, AA, SSA, EGDM.

O sistema experimental utilizado para a primeira etapa consistiu de um reator de tanque agitado (ver figura 3.1, lado esquerdo), as receitas adotadas são detalhadas no capítulo 4, item 4.2.1 (Tabelas 4.1 e 4.2). A segunda etapa consistiu no revestimento preliminar de algumas sementes, as quais foram selecionadas segundo às características mais ótimas obtidas na primeira etapa (segundo os critérios procurados). O sistema experimental utilizado consistiu do mesmo reator de

tanque agitado (figura 3.1, lado esquerdo), nesta etapa foram avaliadas algumas condições tais como: forma de alimentação do monômero, grau de saturação do monômero, massa molar da semente, e superfície da semente. As receitas adotadas são detalhadas no capítulo 4, item, 4.2.1 (tabela 4.17). Já na terceira etapa, após definir as melhores condições para os dois estágios, baseadas nos resultados das duas etapas preliminares, se estabeleceu dois sistemas experimentais os quais se descrevem a seguir nos itens 3.2.1 e 3.2.2.

3.2.1 Primeiro Sistema Experimental

O desenvolvimento deste sistema experimental se mostra esquematicamente na figura 3.2, neste usa-se o reator tanque agitado de vidro de 1L de capacidade para os dois estágios, porém, os parâmetros e condições operacionais de cada estágio são diferentes e se apresentam detalhadamente na tabela 3.1. As receitas empregadas para cada um dos estágios são detalhados no capítulo 4, tabelas 4.22 e 4.23. A agitação foi limitada na faixa entre 300 até 350 rpm, foi utilizado um agitador mecânico marca IKA. Durante toda a reação a temperatura é mantida constante através de água que circula por uma camisa de resfriamento controlada por um banho termostatizado, um condensador de refluxo ajuda a condensar o monômero para retornar ao sistema. Gás nitrogênio a uma vazão constante entra ao sistema para inertizar-lo. No inicio da avaliação das receitas preliminares, antes de fixar as condições finais do sistema experimental, o sistema operou para ambos estágios a temperatura entre 70°C e 80°C dependendo do tipo de monômero utilizado em cada estágio, estireno (Sty, de pureza ≥ 99,0%) e metacrilato de metila (MMA de pureza ≥ 99,0%). O iniciador utilizado para ambos estágios foi persulfato de potássio (KPS de pureza ≥ 99,0%). Também, o tempo de reação foi variado dependendo do monômero e os agentes de superfície utilizados na preparação da semente. Já para o segundo estágio as condições do sistema seguiram o mesmo critério do que o primeiro. Nesse sentido, após as primeiras avaliações, as condições de tempo de reação e temperatura do sistema para o segundo estágio também foram estabelecidas. Cabe destacar que as diferentes condições operacionais foram definidas após vários testes de laboratório considerando diversos reportes da literatura. Por exemplo, alguns autores definiram que uma faixa de entre 200 até 500 rpm de agitação seria ótimo para alcançar partículas estáveis no final da

polimerização. Em relação ao uso de KPS nas receitas fundamentalmente deve-se a que não somente serve com um iniciador se não também como um estabilizador do látex e do crescimento do tamanho de partículas (Tanrisever *et al.*1996).

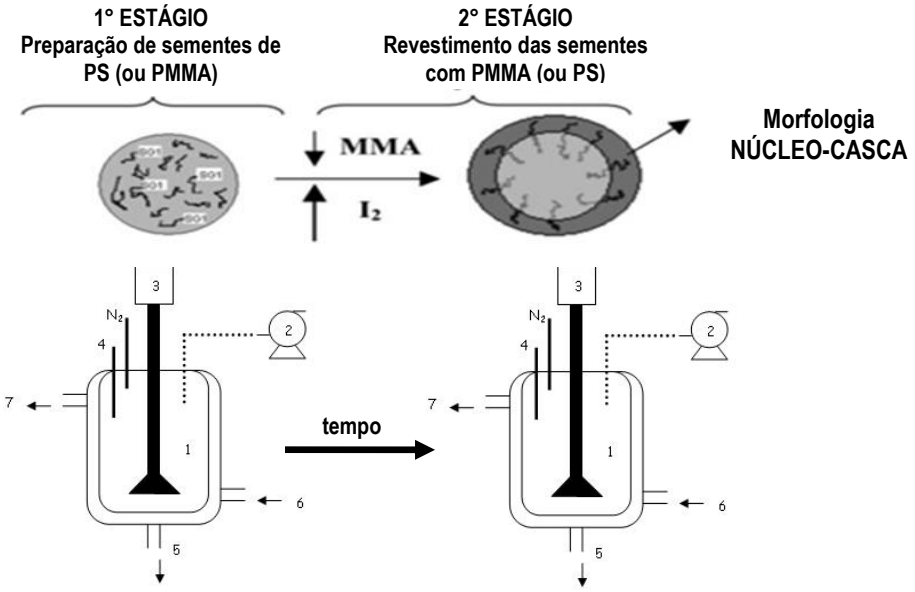


Figura 3.2 - Representação esquemática do primeiro sistema experimental. Uso de reator de tanque agitado para primeiro e segundo estágio.

Tabela 3.1 - Parâmetros e condições operacionais gerais para o primeiro sistema experimental

	Estágio 1		**Estágio 2**	
Regime	Batelada		Batelada e semi-batelada	
Monômeros	Sty	MMA	Sty	MMA
Iniciador	KPS	KPS	KPS	KPS
Temperatura de reação	80 ºC	70 ºC	80 ºC	70 ºC
Agitação	300-350 rpm	300-350 rpm	300-350 rpm	300-350 rpm
Tempo aproximado de reação	6-10hs	4-6hs	6-10hs	1-4hs
Tempo de alimentação do monômero			45 minutos	45 minutos
Amostragem	10-60 minutos	10-60 minutos	10-60 minutos	10-60 minutos
% saturação de monômero para formar casca			25-75%	25-75%
Agentes modificadores de superfície	AA, EGDM, SSA, NaCl, CH3OH, [SSA/EGDM]			

3.2.2 Segundo Sistema Experimental

No segundo sistema experimental, um reator de tanque agitado (o mesmo utilizado no primeiro sistema experimental, vide item 3.2.1) é utilizado para o primeiro estágio. Os parâmetros e condições deste primeiro estágio são similares aos do primeiro sistema experimental (vide tabela 3.1 e 3.2). Já para o segundo estágio é utilizado um reator fotoquímico cilíndrico de imersão de quartzo, de 1L de capacidade, o sistema opera a 30°C e está equipado com uma lâmpada de vapor de Hg de média pressão (Philips 125W, Heraus TQ 150W) que está posicionada axialmente no reator, dentro de uma camisa de resfriamento de vidro Duran®, com emissão de radiação para um comprimento de onda maior a 300 nm (λ > 300 nm), pois segundo Silvares (2006) devido às características ópticas deste vidro, radiações emitidas pela lâmpada de comprimento de onda inferior a 280nm não são transmitidas para a região anular irradiada. No interior desta camisa de resfriamento circula água proveniente de um banho termostatizado (marca TECNAL) que mantém a temperatura do sistema constante (T=30°C±1°C). A injeção de nitrogênio a uma vazão constante, que entra ao reator por uma entrada na parte superior, mantém todo o experimento em atmosfera de nitrogênio. Esta atmosfera de nitrogênio impede a desativação dos radicais produzidos através de reações com oxigênio (SILVARES, 2006). Um agitador magnético mantém o sistema a 250 rpm aproximadamente durante toda a reação, além disso um condensador de refluxo é colocado na parte superior do reator para condensar o monômero evaporado durante a reação. A amostragem foi realizada por uma saída na parte superior do reator. O procedimento adotado para operar este sistema foi baseado no descrito no trabalho de Silvares (2006). Assim, apropriadas soluções de MMA contendo 1% de benzoína em relação à massa do monômero foram misturados em um beaker de pirex e desgaiseficado com gás nitrogênio antes e durante toda a irradiação (toda a reação). Esta mistura foi adicionada continuamente ao sistema de reação durante os primeiros 90 minutos. A tabela 3.2 mostra os parâmetros e condições deste segundo sistema experimental, e a figura 3.3 o representa esquematicamente. Cabe destacar que ao igual que o primeiro sistema experimental a escolha das condições operacionais para este segundo sistema basearam-se em algumas referências da literatura, porém, neste caso mais especificamente a questão dos testes experimentais preliminares para o segundo estágio da polimerização foram decisivos

para estabelecer as condições apresentadas na tabela 3.2, pois não se encontraram referências em relação a este tipo de sistema que se propõe neste trabalho. Assim, dita proposta define-se como uma contribuição na área de aplicações da fotopolimerização para sintetizar partículas núcleo-casca.

Tabela 3.2 – Parâmetros e condições operacionais gerais para o segundo sistema experimental

	Estágio 1		**Estágio 2**	
Regime	Batelada		Semi batelada	
Monômeros	Sty	MMA	Sty	MMA
Iniciador	KPS	KPS	Benzoina	Benzoina
Temperatura de reação	80 °C	70 °C	30 °C	30 °C
Agitação	250-350 rpm	250-350 rpm	250-350 rpm	250-350 rpm
Tempo aproximado	6-10hs	4-6hs	3hs	3hs
Tempo de alimentação do monômero			90minutos	90minutos
Amostragem	10-60 minutos	10-60 minutos	10-30 minutos	10-30 minutos
% saturação de monômero para formar casca			25-75%	25-75%
Agentes modificadores de superfície	AA, EGDM, SSA, NaCl, CH3OH, [SSA/EGDM]			

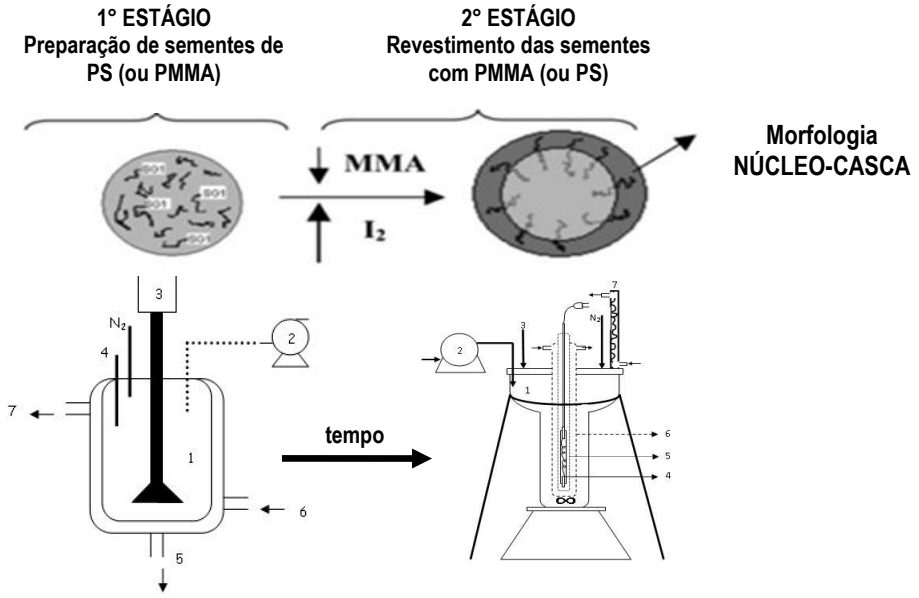


Figura 3.3 - Representação esquemática do segundo sistema experimental. Uso de reator agitado para primeiro estágio e reator fotoquímico para segundo estágio.

3.3 Caracterização das partículas núcleo-casca

A caracterização das partículas núcleo-casca foi realizada considerando os dois estágios da polimerização. Nesse sentido, as técnicas utilizadas no projeto

caracterizaram tanto as partículas resultantes do primeiro estágio quanto das do segundo estágio, porém a caracterização das primeiras apontaram na sua avaliação estrutural para defini-la adequada antes de serem utilizadas para o segundo estágio (por exemplo, temperatura de transição vítrea, T_g, diâmetro medio das partículas, Dp, distribuição de tamanho medio da partícula, polidispersidade, morfologia das sementes, massa molar, carga de superfície). Já as partículas resultantes do segundo estágio foram avaliadas principalmente na sua morfologia. Em ambos os casos as técnicas de preparação de amostras foram otimizadas segundo o tipo de partículas e segundo as condições exigidas pelas diferentes técnicas. A figura 3.4 mostra as fotografias de alguns dos equipamentos principais utilizados na caracterização.

Figura 3.4 – Espectrômetro Raman (Superior esquerda), Cromatógrafo a gás (Superior direita), Calorímetro diferencial de varredura, DSC (médio esquerdo), Analisador de partículas (médio direita). MET (inferior esquerda) Microscópio eletrônico de transmissão. HPLC (inferior direito) Cromatógrafo líquido de alta resolução.

A seguir são descritas sucintamente cada uma das técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho, tanto na preparação de amostra quanto ao funcionamento dos equipamentos.

3.3.1 Tamanho da partícula e distribuição de Tamanho

O equipamento de difração dinâmica de luz, de modelo Coulter N4 Plus, determina o tamanho médio das partículas através da medida da velocidade de difusão das partículas pela técnica de espalhamento dinâmico de luz (DLS *Dynamic light scattering*) ou espectroscopia de correlação de fótons (PCS *Photon correlation spectroscopy*). Este equipamento analisa as emulsões e partículas com diâmetros variando na faixa entre 3 nm e 3000 nm. Fornece também, a distribuição de tamanhos de partículas, adequadas para amostras mono-modais.

Preparação e condições de análise da amostra

A amostra para esta análise é coletada e diluída com água deionizada e conduzida ao equipamento de difração dinâmica de luz para a determinação do tamanho médio das partículas. O ângulo de incidência do laser utilizado foi de 90º com uma faixa de luz espalhada igual a $5x10^4$ – $1x10^6$ contagens/segundo (faixa de velocidade recomendada em que os fótons de luz atingem o fotomultiplicador), as amostras devem ser bem diluídas para que não ocorram espalhamentos múltiplos. A análise é feita à temperatura ambiente. O tempo total de análise de cada amostra é de 5 minutos.

3.3.2 Massa molar do polímero

As medidas da massa molar foram realizadas no HPLC da Shimadzu, modelo Class-VP com a técnica GPC, equipado com detector de índice de refração (IR), detector UV (DPA). Uma curva de calibração foi construída com padrões de Poliestireno. A tabela 3.3 apresenta os 15 padrões de poliestireno (Phenomenex) utilizados para a construção da curva de calibração, e a figura 3.3 mostra o ajuste da curva. As condições para preparação da curva de calibração foram: razão de fluxo (vazão) de 1ml/min em THF a 40°C, utilizaram-se 4 colunas fenogel (500 a 10000 Å), volume de injeção 40 µL.

Preparação e condições de análise da amostra

A preparação das amostras consiste em secar o látex e o pó obtido logo é dissolvido em THF (5 mg/mL). Esta solução é deixada em repouso por 24 horas e depois é analisada. O tempo total de análise por amostra é 50 minutos. As constantes de Mark-Houwink (K=0.0055mL/g e a=0.79) foram utilizadas para corrigir a curva de calibração para amostras de PMMA. Na tabela 3.3 e figura 3.5 são apresentados os dados para curva de calibração.

Tabela 3.3 - Dados da Curva de Calibração para GPC (padrões de Poliestireno).

MW (g/mol)	tr (min)	Vol. eluição (Vazão x TR)	log(MW)
1180	40,74	40,74	3,071882
43500	31,525	31,525	4,638489
335000	26,5295	26,5295	5,525045
1070000	24,35	24,35	6,029384
2340	38,5375	38,5375	3,369216
23800	33,491	33,491	4,376577
101000	29,398	29,398	5,004321
497000	25,7445	25,7445	5,696356
5610	36,83	36,83	3,748963
12500	35,23	35,23	4,09691
120000	28,905	28,905	5,079181
9830	35,74	35,74	3,992554
65000	30,56	30,56	4,812913
51500	31,19	31,19	4,711807
2530000	22,55	22,55	6,403121

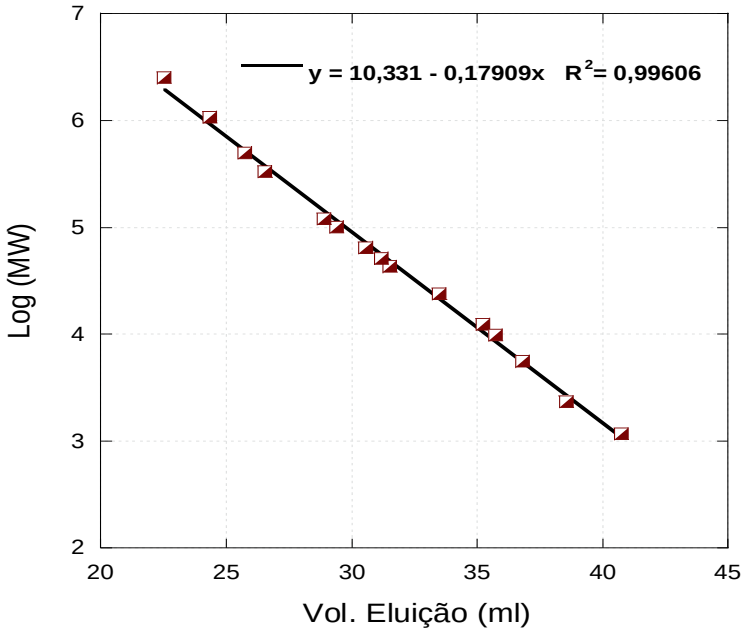


Figura 3.5 - Ajuste da curva de calibração para GPC (Poliestireno)

3.3.3 Temperatura de Transição vítrea

Um calorímetro diferencial exploratório, modelo DSG 60 acoplado a um FC-60-A da Shimadzu, foi utilizado para determinar a curva de aquecimento do polímero, possibilitando a obtenção de sua temperatura de transição vítrea e fusão. A análise da temperatura de transição vítrea dos polímeros produzidos envolve o conceito de que cada substância possui uma temperatura característica de transição vítrea (T_g) e esta pode ser observada a partir de uma curva que relaciona a potência utilizada no aquecimento, o tempo e a temperatura obtida. As condições operacionais estabelecidas para este trabalho foram: o fluxo de gás nitrogênio para inertizar o sistema (equipamento) foi de 100 ml por minuto. Taxa de aquecimento adequada para garantir sensibilidade do equipamento para realizar boas medidas, após alguns testes foi adotada uma taxa de 10ºC por minuto. Um tempo de dois minutos de estabilização da temperatura antes e depois do aquecimento da amostra. A massa do polímero aproximadamente 10mg. A faixa de temperatura para observar os fenômenos térmicos foi definida segundo os valores de T_g dos polímeros padrões.

Preparação e condições de análise da amostra

A preparação da amostra envolve a secagem do látex a condições ambientes e depois pulverizado para melhor recobrimento da base do cadinho (panela de alumínio) que vai para o forno do aparelho. Este cadinho deve comportar uma massa considerável de polímero (~10 mg) e deve ser adequadamente lacrado. A qualidade do processo de lacre do cadinho é importante para garantir que não haja vazamentos durante o processo de aquecimento, o que pode danificar o forno do aparelho, que é muito sensível. A partir das irregularidades na curva de aquecimento e de ferramentas do software utilizado, como a primeira da curva de aquecimento, pode-se identificar a faixa de temperatura em que se encontra o ponto de transição vítrea e também o ponto de fusão da substância. Assim, determina-se uma temperatura de transição vítrea do material analisado. Com a análise dessa temperatura e sua comparação com a literatura, pode-se estabelecer uma relação entre a composição da amostra e a qualidade do recobrimento e nucleação das partículas.

3.3.4 Estabilidade Coloidal

O equipamento utilizado para esta medida foi um *"Zetasizer Nano Series"* da Malvern. Três parâmetros fundamentais podem ser medidos com este equipamento, tamanho de partícula, potencial Zeta e peso molecular. Mas neste trabalho foram medidos os valores de potencial Zeta. Para realizar esta medida as amostras não precisarão de concentrações restritas como as utilizadas para medidas de tamanho e massa molar das partículas. Porém, muitas amostras precisarão ser diluidas, este procedimento é absolutamente crítico na determinação do valor final medido. Para medidas significativas o meio de diluição é crucialmente importante. Um resultado de medição indicado sem referência ao meio de diluição em que o material está disperso não faz sentido. O potencial Zeta é tão dependente da composição da fase dispersa como o é a natureza da superfície da partícula. Dessa forma, destaca-se o objetivo principal da preparação da amostra que é preservar o estado existente da superfície durante o processo de diluição. Por exemplo, em meio aquoso (o caso de látex poliméricos obtidos por emulsão) ou em sistemas polares deve-se observar o pH, a concentração total iônica do sistema, a concentração de algum surfatante ou polímeros presente.

Preparação e condições de análise da amostra

Para a preparação das amostras do látex só se faz necessário uma diluição de um microlitro do látex em 5 mL de água deionizada para logo ser vertida em uma celda adequada. No entanto, deve-se tomar cuidado ao momento de realizar as diluições, pois não todas as amostras precisam ser bem diluídas, isto basicamente tem que ser testado na hora da medição devido à sensibilidade do equipamento. A medida é iniciada automaticamente pelo instrumento após ajustar a seqüência das medidas, cada 10 minutos por amostra. O resultado final do potencial Zeta é um valor médio das medidas individuais acumuladas, mas detalhes da técnica podem ser observados em "*Zetasizer Nano Series User Manual,* MAN0317, vol. 1.1, 2004". As faixas de estabilidade podem ser observadas na tabela 3.4.

Tabela 3.4. - Faixas de estabilidade de potencial Zeta

Potencial Zeta [mV]	Comportamento de estabilidade dos colóides
0 até ±5	Rápida coagulação ou floculação
±10 até ±30	Instabilidade incipiente
±30 até ±40	Estabilidade moderada
±40 até ±60	Boa estabilidade
Mais de ±61	Excelente estabilidade

3.3.5 Morfologia das partículas

Para observar a morfologia da partícula utilizaram-se três técnicas microscópicas. A microscopia eletrônica de varredura (MEV), a de transmissão (MET) e a de força atômica (AFM). O objetivo de qualquer tipo de microscopia é determinar a estrutura do objeto a partir do qual está se obtendo a imagem observada. Cada uma delas apresenta vantagens sob a outra. Uma descrição mais detalhada de como e de porque foram empregadas é apresentada a seguir:

3.3.5.1 Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV)

Em uma primeira etapa do projeto foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura, modelo LEO 440, este possui detectores de elétrons secundários e retro espalhados, cátodo-luminescência e corrente de amostra. O equipamento está acoplado a sistemas de micro análise química por EDS e WDS marca OXFORD Isis (EDS) integrado a um Microscópio 600i (WDS). Este equipamento encontra-se disponível no Departamento de Engenharia de Materiais da Escola Politécnica da USP. Outro equipamento, utilizado para a etapa final do projeto, foi SEM – FEG (*Scan Eletronic Microscope - Field Emission Gun*), fabricado por FEI Company, modelo nova Nano SEM 400. Este possui resolução em alto vácuo de 1.0 nm com15 Kv. Dois modos de análise em alto vácuo (*field free and imersion*). No modo *field free* pode alcançar aumentos de até 300.000 x sem perder resolução. No modo *imersion* utiliza lentes de imersão que fazem com que aumentos a partir de 100.000 x sejam alcançados facilmente com alta resolução de imagem. Tem ainda a opção de trabalhar com materiais biológicos sem a metalização, sendo que para isso deve-se utilizar um detector de baixo vácuo. Resolução de imagem 15 KV (*imersion*) 1.0 nm. Resolução em baixo vácuo 3 Kv a 30 Pa e pressão 1,8 nm. Avanços ópticos e detecção incluindo modo de imersão, desaceleração de feixe, elétrons secundários e

retroespalhados, os quais permitem uma melhor seleção e otimização da imagem. Este equipamento se encontra disponível em Laboratório de Sistemas Integráveis do Departamento de Engenharia Elétrica da Escola Politécnica da USP. As características destes equipamentos permitiram, basicamente, avaliar a polidispersidade das sementes e exploratoriamente a formação de algum tipo de morfologia das partículas.

Preparação e condições de análise da amostra

As amostras para esta técnica são coletadas em forma de látex e logo deixadas para secagem em estufa a 60°C por 24h. Antes da leitura no microscópio, a amostra seca é colocado em uma placa metálica para ser previamente recoberta com uma fina camada de ouro (21nm) pelo equipamento Sputter Coater® S150B a uma pressão de 2torr e uma intensidade de 40 mA por três minutos a uma taxa de deposição de 70A/minuto (descrição para uso do modelo "N*ova Nano SEM* 400**).** Para aquisição da imagem, magnitudes de resolução ótica de 50000x até 200000x foram utilizadas com uma faixa de resolução de 100nm até 10um, respectivamente.

3.3.5.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

O Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) da marca JEOL, modelo JEM 1011, o qual se encontra disponível na Universidade Federal de Santa Catarina (Florianópolis) foi utilizado nas primeiras etapas do projeto. Assim, um grupo de amostras foi caracterizado com este equipamento e outro grupo foi analisado com o microscópio eletrônico JEOL, modelo JEM2100 localizado no IPEN (Instituto de Pesquisas Nucleares). Na etapa final do projeto outro modelo LEO 906E (Programa de captura de imagem ITEM, Olympus Soft Imaging Solutions GmbH - Version ITEM_E_23082007, câmera Mega View) disponível no Instituto Butantã também foi utilizado para leituras de amostras. Estes microscópios permitiram avaliar a morfologia final das partículas provenientes de ambos os estágios com maior resolução do que o MEV, porém a preparação das amostras provenientes do segundo estágio foram mais elaboradas, assim como é descrito a continuação.

Preparação e condições de análise da amostra

Duas metodologias foram utilizadas para preparar as amostras. A primeira metodologia é simples de realizar e permite observar a micrografia das partículas sem nenhuma preparação muito elaborada. Assim, estas amostras de látex são primeiramente diluídas, essa diluição é gotejada sobre uma grade de cobre (malha 200 ou 300), após secagem em vácuo são revestidas com uma fina camada de carbono para evitar degradação rápida do polímero (basicamente para o caso de PMMA) quando submetidas ao feixe de elétrons, que é operado em uma faixa de 80kV até 100kV. Na segunda metodologia as amostras de látex são embebidas em resina tipo epóxi. Neste caso, diversas formulações de resinas do tipo epoxi podem ser utilizadas para preparar amostras para MET. A característica principal na escolha da resina vai depender muito do tipo de amostra a ser embebida. Porém, em temos gerais, nas aplicações poliméricas procuram-se as que produzam blocos duros com bom contraste de imagem e que sejam facieis de seccionar. Nesse sentido a literatura aponta a uma mistura de resina chamadas POLY/BED 812 e ARALDITE 502 (Polisciences) (LEE e RUDIN, 1992). Este tipo de resina tem propriedades de viscosidade média, bom contraste e são estáveis sob o feixe de elétrons. No desenvolvimento do projeto foram testadas 3 tipo de resinas, SPURR, EPON, e mistura de POLY/BED – ARALDITE. Sendo selecionada a última por apresentar melhor desempenho. A metodologia para embeber o látex foi padronizada após vários testes. Assim, ela se descreve nas seguintes etapas e se esquematiza na figura 3.6: O látex polimérico é secado em estufa por 24 hs a 60°C, após secagem, uma quantidade suficiente deste material é colocado na base do molde (cápsula de pastilha), enseguida a resina é vertida sobre o material para logo centrifugar a mistura a 10000 rpm por 10 minutos gerando assim uma dispersão homogênea da amostra na matriz da resina, esta mistura é levada para cura em estufa a 60°C por 48hs, ao final deste tempo estão prontas para cortá-las. Os cortes com uma espessura entre 60 a 100nm são realizados com faca de diamante em um ultramicrótomo (modelo Leica ULTRACUT R, disponível no Departamento de Parasitologia do Instituto de Ciências Biomédicas da USP). Estes cortes logo são tingidos com vapor de tetróxido de rutênio por 8hs depois de algumas horas podem ser analisados pelo microscópio de transmissão de elétrons, JEOL E960.

Uma vantagem deste tipo de análise é que permite melhor observação da morfologia das partículas, e assim podem-se levantar hipóteses sobre sua formação e qualidade no revestimento. Porém, o extenso tratamento que as amostras recebem nesta metodologia leva muitas vezes a perder informação real da partícula formada e sua morfologia.

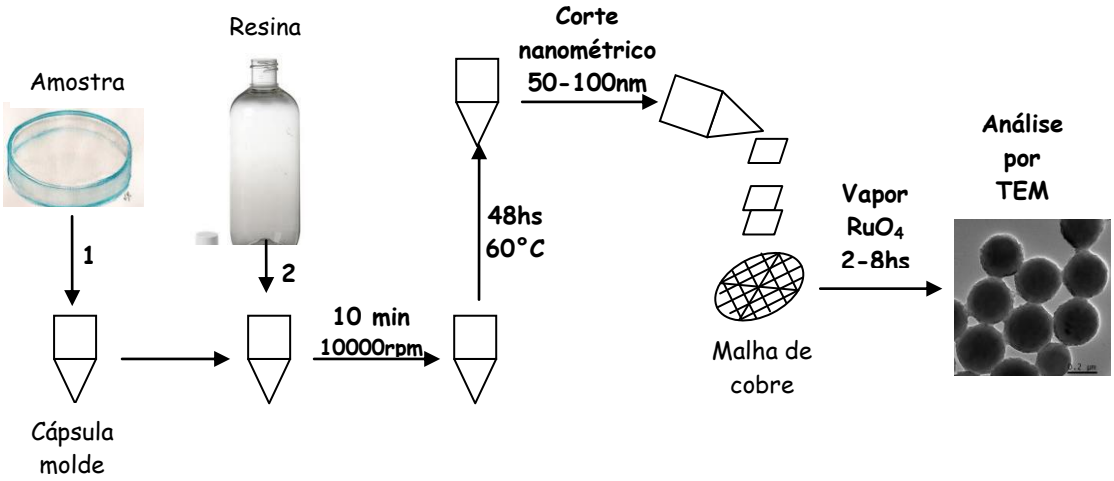


Figura 3.6 - Esquema da metodologia para preparação de amostra polimérica embebido em resina tipo epóxi para medidas por MET

3.3.5.3 Microscopia de força atômica (MFA)

As análises de MFA foram realizadas em um microscópio MultiMode Nanoscope 3a (VEECO - *Digital Instruments*). Utilizou-se o modo de contato intermitente (*tapping mode*) com um *cantilever* de silício a uma freqüência de oscilação de 330.000 Hz. A velocidade de varredura foi de 10mm/s, coletando a imagem na direção do retorno de varredura para ambas imagens de relevo e de amplitude. A vantagem de utilizar esta técnica é que ela permite observar detalhes de superfície da partícula que não são visíveis através de MEV e MET.

Preparação e condições de análise da amostra

A preparação da amostra é simples, uma diluição do látex em água destilada para logo ser pingada sobre o suporte de amostragem do equipamento é suficiente para iniciar as observações. Para o estudo deste projeto os detalhes da preparação de amostras para análise pelo microscópio de força atômica passa pelo corte de substratos de mica no tamanho de 1cm x 1cm. Estes substratos foram então clivados duas vezes em ambos os lados e fixados a vácuo no dispositivo de

centrifugação da amostra (*spin coatter*). Sobre o substrato de mica foram depositados 5 µL do látex. O dispositivo é então posto a girar até atingir uma rotação de 8000 rpm e deixado rotacionar a esta velocidade durante 2 minutos. A amostra é então deixada em uma estufa a 60°C durante 24h para eliminação total do solvente e logo são recobertas com fina camada de carbono, via "*sputter coating*", depois é feita a análise AFM.

3.4 Monitoramento do processo de polimerização

O processo foi monitorado utilizando técnicas gravimétricas, cromatográficas e espectroscópicas. Observaram-se a velocidade de reação, a conversão do monômero e a formação de polímero. Destaca-se que a aplicação em conjunto equipamento-ferramenta estatística sobre reações de polimerização em emulsão foi estudada satisfatoriamente sob regimes em batelada, semi-contínuo e contínuo, principalmente, para monitoramento em linha da concentração residual do monômero e o teor de polímero ao longo do processo de polimerização, isto com base em trabalhos apresentados por vários autores (WU *et at*., 1996; VIEIRA *et at.,* 2001 e 2002; REIS *et at.,* 2003 e CARVALHO *et at.,* 2006). Atualmente, existem poucos trabalhos em relação à técnica NIR sobre o monitoramento do tamanho médio das partículas durante o processo de polimerização sendo ainda difícil no acompanhamento do tamanho em etapas de recobrimento num segundo estágio de polimerização, por esse motivo apresenta-se neste projeto de doutorado um estudo inicial em relação a este tipo de monitoramento sobre a formação de partículas com morfologia tipo núcleo-casca, e especificamente sobre as sementes. A seguir é apresentada com mais detalhe os procedimentos das técnicas utilizadas.

3.4.1 Cromatografia a gás

Um cromatógrafo a gás modelo GC 17A com detetor tipo FID (marca Shimadzu) disponível no Departamento de Engenharia Química da USP foi utilizado para o acompanhamento do processo de polimerização. O resultado da análise cromatográfica (cromatograma) é caracterizado por uma série de picos cujas áreas se relacionam linearmente com a massa do componente. Na figura 3.7 exibem-se os tempos de retenção característicos dos diferentes monômeros identificados pela cromatografia a gás, assim mesmo, são apresentadas as curvas de calibração dos

monômeros em estudo (figura 3.8), onde se observa a relação entre a área e a fração mássica dos monômeros na emulsão. A curva de calibração foi obtida com amostras preparadas com látex isento de monômero, adicionando-se massas conhecidas de Sty e MMA.

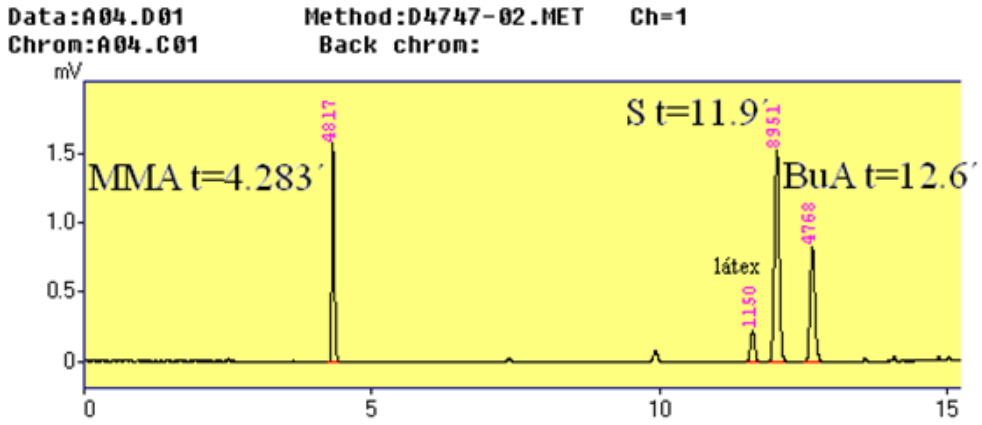


Figura 3.7 - Identificação dos tempos de retenção de uma mistura de vários monômeros, Sty, MMA e BuA através da GC.

Preparação e condições de análise da amostra

Para esta estimativa as amostras são coletadas e analisadas pelo método gravimétrico e pelo cromatógrafo gasoso. Para a gravimetría é coletada aproximadamente 1,5g de amostra em uma cápsula de alumínio contendo aproximadamente 0,03g de hidroquinona para inibir a polimerização. Rapidamente mede-se a massa úmida e, em seguida, a cápsula é levada a uma estufa a uma temperatura constante (70ºC) por um período de 24h, ou até peso constante. Após a evaporação da fase líquida (água e monômero residual) é realizada a pesagem da cápsula seca que contém o polímero. Já no caso da análise cromatográfica, as concentrações dos monômeros residuais são medidas através de um cromatógrafo HS-GC-17A da Shimadzu. Na coleta são usados frascos de 10 ml, contendo 2g de água com uma gota de solução aquosa de hidroquinona (1% em solução) e 0,03g de amostra. O *vial* contendo a amostra é conduzido ao sistema de amostragem automática com *head space* do cromatógrafo onde é aquecido por 20 minutos a 70°C. Uma alíquota da fase gasosa é injetada na coluna cromatográfica, nesta são realizadas três etapas de aquecimento por 21 minutos: 13 minutos a 50°C, incremento da temperatura a uma razão de 40°C por minuto até chegar a 250°C,

temperatura que é mantida por 4 minutos. Na análise a razão de *split* é 1:10 e o volume de amostra injetada é de 1μL.

As curvas de calibração para o cromatógrafo a gás, apresentadas na figura 3.8, foram preparadas para definir os valores residuais dos monômeros em cada uma das reações. O método para preparar as curvas de calibração e a medida posterior de amostras utiliza os parâmetros detalhados na tabela 3.5:

Tabela 3.5 - Condições de Análise Cromatográfica*.

CONDIÇÃO	VALOR
Temperatura do Injetor	240°C
Temperatura de Forno	40°C
Temperatura do Detector	260°C
Pressão do Ar sintético para o *Head Space*	$3kg_f/cm^2$
Pressão de Ar sintético para a chama	30kPa
Pressão de H_2 para a chama	50kPa
Pressão na Entrada da Coluna	80kPa
Vazão de He na Coluna	0.95 ml/min

* Coluna cromatográfica utilizada: DB5 (5% fenil e 95% de polimetil siloxano, comprimento de 30m, D.I. 0.25 mm e espessura do filme igual a 0.25 μm.

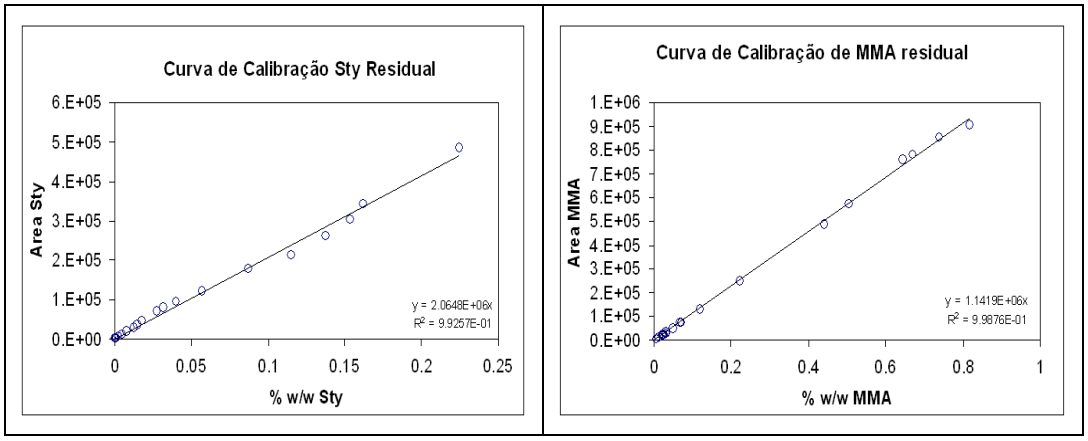


Figura 3.8 - Ajuste das curvas de calibração GC para a concentração residual de Sty e MMA.

Para estimar a conversão global pelo método cromatográfico, as seguintes equações foram utilizadas:

$$Xglob_{GC} = \frac{F_M - w_{AB}^{GC} \cdot 0,01}{F_M} \qquad (3.1)$$

O valor de 0,01 corresponde à porcentagem das concentrações dos monômeros no vials. Sendo que $w_{AB}^{GC} = w_{A}^{GC} + w_{B}^{GC}$, onde w_{A}^{GC} e w_{B}^{GC} correspondem às frações mássicas dos monômeros A e B na amostra, respectivamente. Estas frações são estimadas da seguinte forma:

$$w_{A}^{GC} = \omega_{A}^{GC} \frac{\left(m_{H2O}^{GC} + m_{amostra}^{GC}\right)}{m_{amostra}^{GC}} \qquad (3.2)$$

Onde ω_{A}^{GC} é a fração mássica do monômero A medido pelo GC no frasco, m_{H2O}^{GC} é a massa da água na amostra e $m_{amostra}^{GC}$ é a massa do látex. A fração mássica dos monômeros analisados pelo GC é estimada como segue:

$$\omega_{A}^{GC} = \frac{A_{A}^{GC}}{\varphi_{A}} \qquad (3.3)$$

Onde A_{A}^{GC} é a área correspondente ao monômero A obtido no cromatograma e φ_{A} corresponde ao coeficiente angular da reta de calibração do monômero A. Segundo a Figura 3.8, os coeficientes angulares para o Sty e o MMA são 2,0648x10^{6} e 1,1419x10^{6} (unidades de área).(g mistura no frasco)/(g monômero), respectivamente.

3.4.2 Espectroscopia NIR e Raman

Para monitoramento do processo através de NIR e Raman foi utilizado o espectrofotômetro NIR, de modelo IFS 28/N (marca Bruker), possui um interferômetro mecânico com alinhamento robusto, este é controlado por um laser de He-Ne. O laser é de 1Mw, com uma faixa de freqüência de 12500-5300 cm^{-1} e uma resolução de 32 cm^{-1}. Possui um detector de Diodo Ge e um quartzo como divisor de feixe. Adicionalmente, o equipamento encontra-se acoplado a um espectrômetro Raman modelo FRA106. A faixa espectral é de 0 até os 4000 cm^{-1}. O equipamento está dotado de uma célula para a análise *off-line* e de conexões para uso da fibra óptica. A velocidade de varredura é de 2 espectros/s. As informações coletadas pela sonda são enviadas a um computador controlado por um banco óptico com um controlador de velocidade digital, sistema de diagnóstico e verificador de sistemas

avançados. A aquisição de dados e o tratamento dos espectros foram desenvolvidos através do pacote computacional OPUS 6.5, próprio do equipamento.

Preparação e condições de análise da amostra

Os espectros NIR são obtidos no modo *in-line* através de um sensor de imersão *in situ* e os espectros Raman no modo *off-line* empregam celas de quartzo de 2mm de trajetória óptica (Hellma, modelo QX-110). Ambos, detectores NIR e Raman, são conectados a um espectrofotômetro. Os espectros obtidos são tratados para a construção dos modelos de calibração. Para a análise via espectrometria Raman devem-se tomar os cuidados necessários com o equipamento: manter a sala resfriada e carregar o equipamento com nitrogênio líquido para que se possa resfriar o compartimento do laser. Deve-se esperar que o aparelho estabilize antes de iniciar a operação. As informações coletadas no compartimento são enviadas a um computador. A manipulação dos espectros, assim como a elaboração de futuros modelos de calibração incluindo pré-processamento de dados espectrais e conjunto de validação (interna e externa) são (e serão) efetuados através do pacote computacional OPUS, próprio do equipamento, através da ferramenta QUANT2.

3.4.3 Modelos de calibração

Neste projeto a elaboração das curvas de calibração são realizadas correlacionando os espectros coletados em cada uma das reações (tanto em modo *in-line* no caso da espectroscopia NIR quanto em modo *at-line* na espectroscopia Raman) com o tamanho médio das partículas sementes. Em futuros trabalhos pretende-se elaborar modelos de calibração que possam identificar alguma correlação na preparação da casca, segundo estágio da polimerização. A figura 3.9 apresenta a rota do diagrama de fluxo para a elaboração destes modelos de calibração.

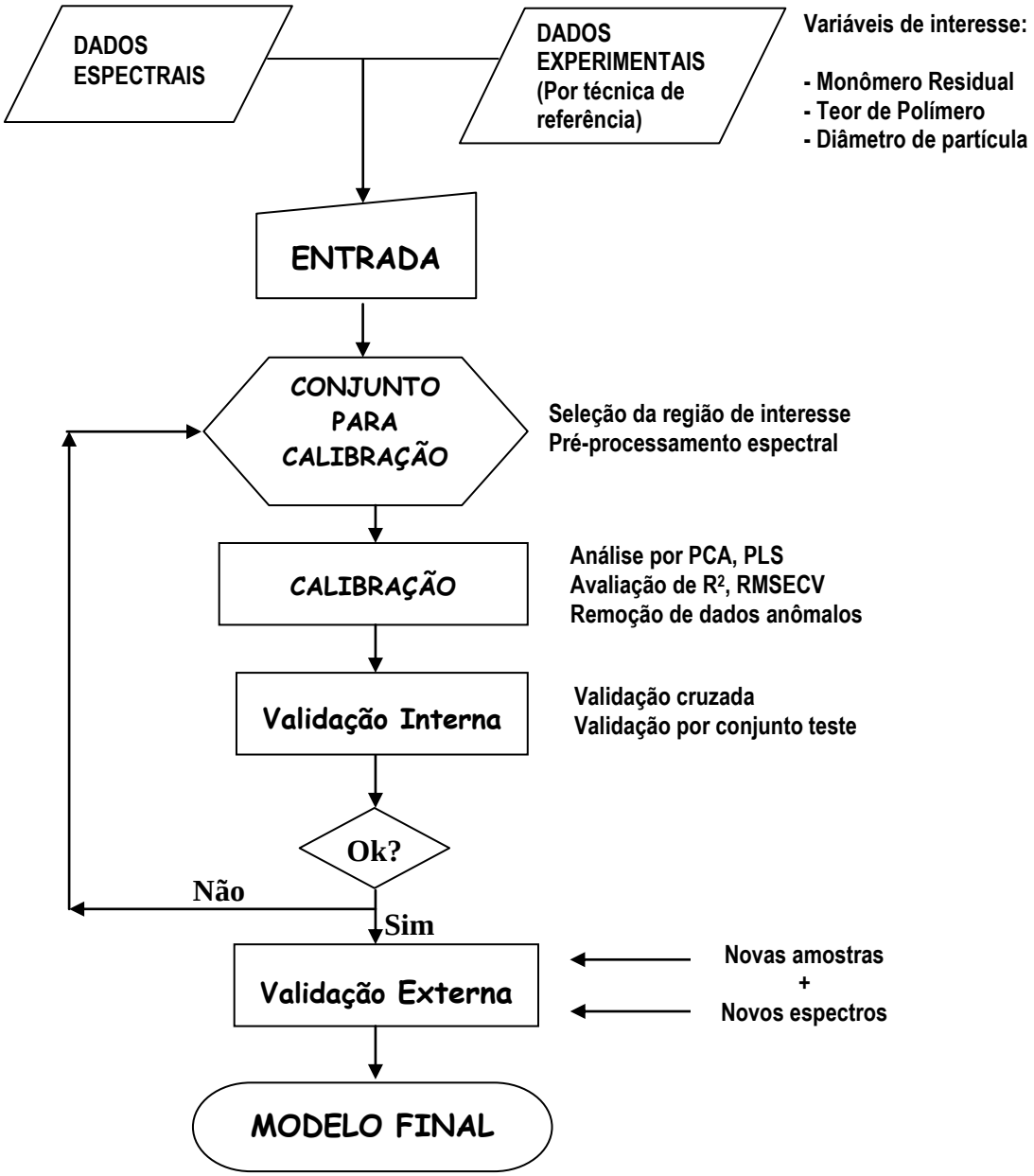


Figura 3.9 - Diagrama de Fluxo para elaboração do modelo de calibração

3.5 Avaliação fotoquímica do segundo sistema de polimerização

A avaliação fotoquímica deste segundo sistema é de interesse para os resultados experimentais de revestimento de sementes poliméricas (PS) (especificamente nesta etapa inicial de exploração desta técnica para preparação de partículas com morfologia núcleo-casca). Para isso preliminarmente foram avaliadas a eficiência de emissão das fontes de radiação (Philips 125W, Heraus TQ 150W) através da técnica chamada radioespectrometria, e em um segundo passo foi determinada a faixa de

incidência de fótons através de técnicas actinométricas. Os detalhes do procedimento de cada uma das técnicas se descrevem nos seguintes itens.

3.5.1 Radiometria

A energia total irradiada pela fonte de luz é usualmente avaliada segundo à resposta de um detector que tem uma sensibilidade espectral bem definida (Braun *et at*. 1991). O sistema utilizado para estas medidas consiste de um instrumento de medida do espectro de emissão de lâmpadas, espectrorradiômetro UV-visível (*Luzchem Research, modelo SPR-02*) (Figura 3.10). Os espectros são gerados em mW m^{-2} nm^{-1} em função do comprimento de onda em nm. O sensor (módulo integrador de radiação UV-visível) é incorporado ao próprio módulo de controle e permite monitoramento do *background*. O módulo de controle contém um espectrômetro baseado em um sistema de malha de diodos de 3648 elementos, que permite medidas entre 235-850 nm, além de componentes ópticos que otimizam a detecção na região do UV; dados são medidos em intervalos de ca. 0,3 nm (apresentados pelo *software* em intervalos de 1 nm), para tempos de integração entre 10 ms-60 s. A radiação não detectada é pequena (por exemplo, <0,05% em 600 nm, <0,1% em 435 nm e <0,1% em 250 nm). O equipamento opera conjuntamente com PC através de um cabo USB. O *software* associado (Ocean Optics, versão 4.11.3), baseado no LabVIEW, permite aquisição de espectros em intervalos de 0,1 s a algumas horas.

Figura 3.10 – Espectroradiômetro UV-visível (Luzchem Research, modelo SPR-02).

Preparação e condições de análise da amostra

O tempo de medida é realizado em intervalos de 3 a 5 minutos. O procedimento consiste em ligar a lâmpada inicialmente por um minuto para realizar a calibração e a medida do *background*, que são coletados e tratados pelo software. Após a calibração, a lâmpada é ligada novamente para realizar as medidas da energia total irradiada pela lâmpada, isto é feito até que as curvas dos espectros se mantenham constantes, o que demora aproximadamente até 5 minutos, dependendo do tipo de lâmpada. Deve-se tomar cuidado para não aquecê-las muito. Como referencia na literatura na figura 3.11 são apresentados os diferentes espectros de emissão das lampadas utilizadas neste trabalho, o espectro do iniciador, do monômero e do vidro do qual é feito o poço que contem a lâmpada.

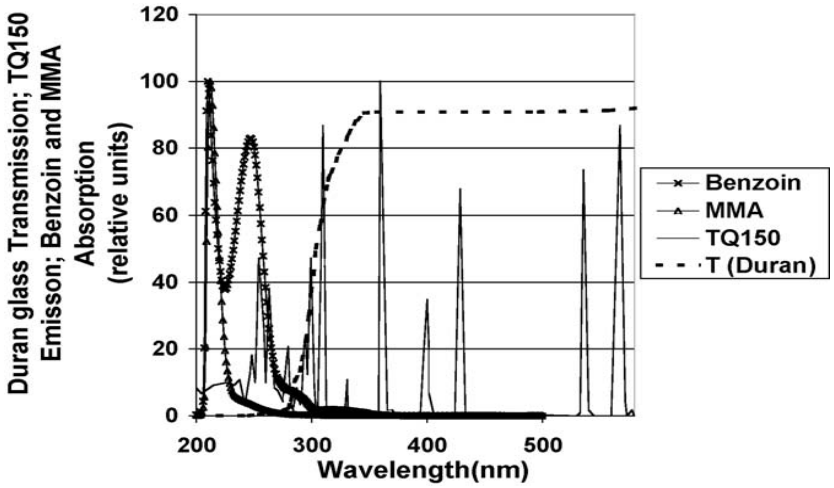


Figura 3.11 – Espectro de emissão (TQ 150W), de transmissão (Duran®) e de absorção de MMA e Benzoina. (SILVARES, 2006b)

3.5.2 Actinometria

Como actinômetro (AC) escolhe-se uma substância que reage fotoquimicamente com rendimento quântico conhecido ($\Phi_{AC,\lambda}$). Determina-se a quantidade de moléculas do actinômetro (Δn_{AC}) que reagem durante o período de irradiação Δt. Nos trabalhos do CESQ-EPUSP (Centro de Engenharia de Sistemas Químicos – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo) tem sido usada a actinometria baseada no ferrioxalato de potássio, apropriado para UV-visível de 250 a 550 nm, com rendimento quântico aproximadamente igual a 1,24 (BRAUN et al., 1991) (Figura 3.12), por isso, neste trabalho optou-se pelo uso deste actinômetro. A

irradiação da solução aquosa de ferrioxalato provoca a redução fotoquímica de Fe(III) a Fe(II) assim como se descreve nas equações seguintes:

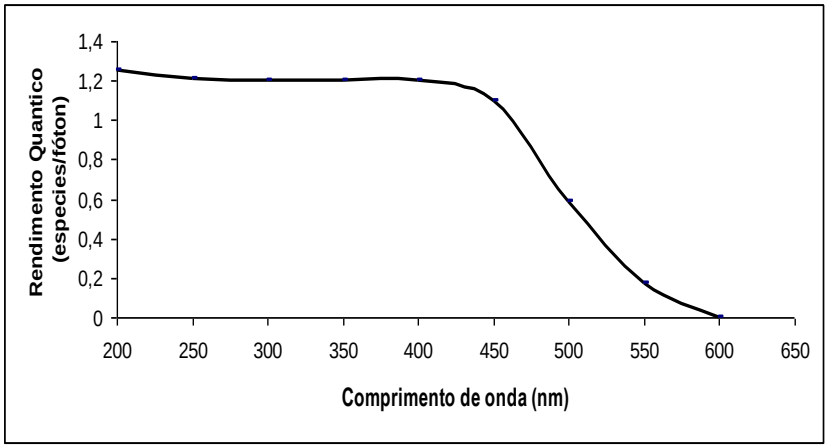


Figura 3.12 - Rendimento quântico para formação de íons Fe(II) a partir de ferrioxalato (BRAUN *et al.* 1991)

$$[Fe(C_2O_4)_3]^{3-} \rightarrow [Fe(C_2O_4)_2]^{2-} + C_2O_4^{-} \quad (3.4)$$

$$[Fe(C_2O_4)_3]^{3-} + C_2O_4^{-} \xrightarrow{h\lambda} [Fe(C_2O_4)_2]^{2-} + C_2O_4^{2-} + 2CO_2 \quad (3.5)$$

Preparação e condições de análise da amostra

O ambiente e os materiais utilizados para a realização da actinometria devem ser isolados de qualquer fonte de luz e o processo deve ocorrer em ausência de oxigênio. Duas soluções são preparadas: o actinômetro e a solução complexante. A primeira é preparada segundo o volume do reator nas seguintes concentrações: Acido oxálico 0,75 mol/L e sulfato férrico 0,15 mol/L. O segundo é preparado para 1 litro de solução com acido acético 0,5 mol/L, acetato de sódio 0,5 mol/L e fenontralina 0,01M mol/L. A solução complexante é divida em uma quantidade de frascos de acordo com o número de amostragem para uma medida de 24,75 mL cada um, e aguardam amostras retiradas da reação com o actinômetro para completar 25 mL. A reação se inicia ao ligar a lâmpada e dura aproximadamente 30 minutos (este tempo é determinado dependendo da potência da lâmpada ou da aplicação). As amostras retiradas são cada 2 minutos e todo o procedimento deve ser rápido e sem luz no ambiente. Depois de finalizada a reação as amostras aguardam 90 minutos em repouso para garantir completa complexação antes de

serem medidas no espectrofotômetro a 510 nm. Os resultados são tratados para o cálculo do número de fótons irradiados pela fonte de luz na geometria do reator e seu volume irradiado. A figura 3.13 mostra uma fotografia do sistema montado para realização da actinometria.

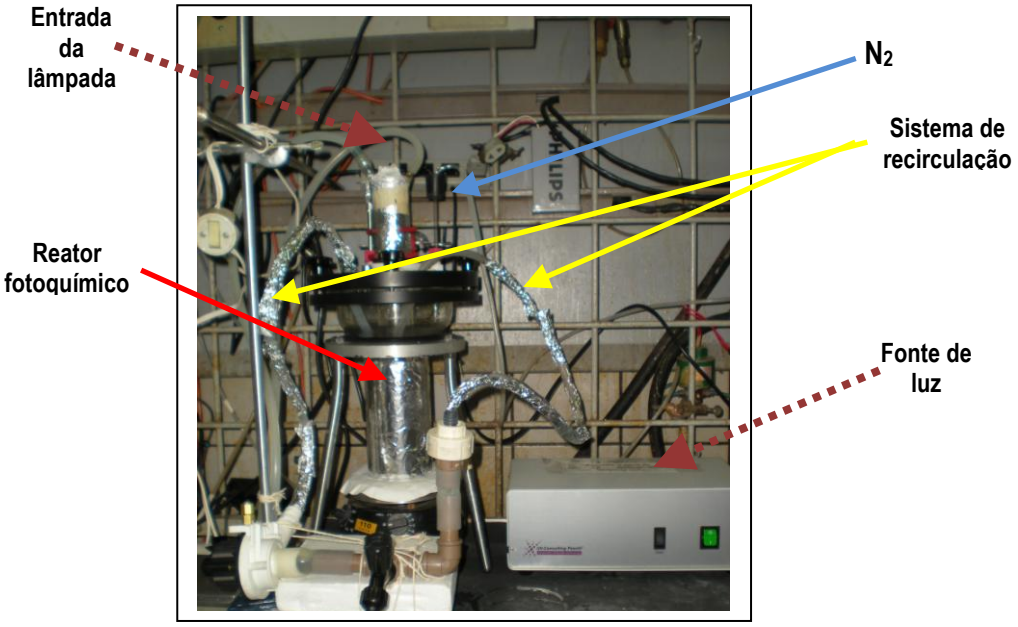


Figura 3.13 – Sistema de reação fotoquímico montado para realização da actinometria.

3.6 Avaliação termodinâmica

Esta etapa teve como objetivo predizer a morfologia final de uma partícula estudando previamente as propriedades de superfície das partículas sementes. Para isso, as três abordagens citadas no item 2.2.1 foram desenvolvidas e os resultados de cada uma delas foram comparados, primeiro entre eles mesmos para verificar sua concordância mutua, e segundo com os resultados obtidos das fotomicrografias do MET para verificar a eficiência de predição. As sementes utilizadas para ditas avaliações foram tomadas dos dois sistemas experimentais finais definidos após as avaliações cinéticas preliminares (terceira etapa da avaliação cinética). Assim, estas sementes são provenientes dos resultados do item 4.2.3.1 (tabela 4.22).

A primeira abordagem permite a predição através do cálculo de energia livre de superfície, sendo que o mínimo valor da energia livre, observada entre os valores calculados para cada morfologia, indica qual será a morfologia esperada ao final do segundo estágio. Para isso realizaram-se cálculos de propriedades de superfície dos

látex através das equações resumidas na tabela 3.6 e o tipo de morfologia foi definido através das equações da tabela 3.7.

Tabela 3.6 - Propriedades de superfície.

	Propriedades de superfície	Descrição	Eq.
Equação de Young	$\sigma_i = \gamma_{iw} + \sigma_w \cos\theta$	σ_i : tensão superficial; θ : ângulo de contato γ_{iw} : tensão interfacial (polímero/água)	(2.11)
Equação meia harmônica	$\gamma_{12} = \sigma_1 + \sigma_2 - 4[\sigma_1^d \sigma_2^d / (\sigma_1^d + \sigma_2^d) + \sigma_1^p \sigma_2^p / (\sigma_1^p + \sigma_2^p)]$	σ_i^d, σ_i^p : tensão superficial dispersivo e polar. γ_{12} : tensão interfacial (polímero1/polímero2)	(2.12)
Fração Polar	$X_i^p = \sigma_i^p / \sigma_i$; $\sigma_i = \sigma_i^d + \sigma_i^p$	Polaridade superficial	(2.14)
Equação Owens-Wendt-Kaelble	$\frac{\sigma_l (1+\cos\theta)}{2} = \left[\left(\sigma_l^d \sigma_s^d\right)^{1/2} + \left(\sigma_l^p \sigma_s^p\right)^{1/2} \right]$	$\sigma_l \sigma_s$: tensão superficial de liquido e solido.	(2.15)

Tabela 3.7 - Mudança de energia livre por área de todos os tipos de partículas.

Tipo	Energia livre de superfície/área	Eq.
Núcleo-Casca	$(\Delta\gamma)_{CS12} = \gamma_{12} + \gamma_{2w}\left(1-\phi_2\right)^{-2/3} - \gamma_{1w}$; $\phi_2 = \frac{V_2}{V_2+V_1}$	(2.5)
Núcleo-Casca invertido	$(\Delta\gamma)_{CS21} = \gamma_{1w}\left[(1-\phi_2)^{-2/3} - 1\right] + \gamma_{12}\left[\frac{\phi_2}{(1-\phi_2)}\right]^{2/3}$	(2.6)
Individual	$(\Delta\gamma)_{IP} = \gamma_{2w}\left[\frac{\phi_2}{(1-\phi_2)}\right]^{2/3}$	(2.7)
Hemisférico	$(\Delta\gamma)_{HS} = (1-\phi_2)^{-2/3}\left\{\gamma_{2w}(h/2R) + \gamma_{1w}\left[1-(h/2R)-(1-\phi_2)^{2/3}\right] + \gamma_{12}(h/2R)\left[1-(h/2R)\right]\right\}$	(2.8)

Tabela 3.8 - Critérios para predição de morfologia de partículas. Segunda abordagem.

Tipo	Critérios de predição
Núcleo-Casca	$\gamma_{1w} > \gamma_{2w}$; $\gamma_{12} < \gamma_{2w}$
	$\gamma_{12} < \gamma_{1w}$; $\gamma_{12} > \gamma_{2w}$
Núcleo-Casca invertido	$\gamma_{2w} > \gamma_{1w}$; $\gamma_{12} < \gamma_{2w}$
Hemisférico	$\gamma_{12} \approx \gamma_{2w}$
	$\gamma_{12} < \gamma_{2w}$; $\lvert \gamma_{2w} - \gamma_{12} \rvert \leq \gamma_{1w}$
	$\gamma_{12} > \gamma_{2w}$; $\lvert \gamma_{2w} - \gamma_{12} \rvert \leq \gamma_{1w}$
Individual	$\gamma_{1w} < \gamma_{12}$; $\gamma_{2w} < \gamma_{12}$

Na segunda abordagem (vide item 2.2.1.1 (B)) também são calculadas as propriedades de superfície mostradas na tabela 3.6. Através dos critérios mostrados na tabela 3.8 podem-se predizer a morfologia final da partícula. A figura 2.3 (apresentada no capítulo 2) mostra qualitativamente este comportamento.

De forma similar a terceira abordagem usa os valores calculados das propriedades de superfície mostradas na tabela 3.6. Nesta abordagem se prediz a probabilidade de obter uma morfologia definida através da relação comparativa entre a polaridade de superfície e a tensão de superfície das sementes. Aqui também são calculadas estas propriedades para o polímero formador da casca (PMMA), que for preparado nas mesmas condições em que entraria no segundo estágio, porém sem a semente na receita. Com este cálculo para o PMMA define-se a faixa limite tanto da polaridade quanto da tensão de superfície para as sementes, e através de uma avaliação destes resultados em função à tabela 3.8 e figura 2.3 consegue-se predizer a morfologia que será obtida no final do processo.

Nas três abordagens, as medidas de polaridade de superfície e tensão de superfície das partículas sementes, são realizadas através da metodologia descrita na norma ASTM D7490-08. Nesta metodologia, as medidas do ângulo de contato são realizadas sobre uma superfície lisa do polímero seco (o látex foi secado a temperatura ambiente e obteve-se um pó), para preparar esta superfície se adotou a metodologia de preparação de pastilhas do tipo KBr, usadas na técnica de FTIR, *Fourier transformed Infra Red,* que não se descreve na norma. O procedimento é moer o pó polimérico até um conseguir um pó fino e homogêneo, logo coloca-se de 200 a 400 mg em molde conforme descrito no manual (*Instruction manual for KBr tablet die, 206-96470K*) e se pressiona o molde (diâmetro de 13mm) por cerca de 5-10 minutos, utilizando prensa hidráulica, a fim de formar a pastilha. Aplica-se em geral uma pressão de 10000 kgf aproximadamente, sob purga de vácuo no molde do pastilhador. Desmonta-se o molde e retira-se cuidadosamente o disco de látex formado, evitando sua quebra e reservando-o até a realização das medidas dos ângulos de contato com o equipamento chamado goniômetro.