CAPITULO 4

Resultados e Discussão

4.1 Introdução

Os sistemas estudados neste trabalho buscaram produzir partículas com morfologia núcleo-casca de poliestireno e poli(metacrilato de metila) em dimensões nanométricas e com boa estabilidade. Nesse sentido, os dois fatores que determinam a morfologia final da partícula foram estudados, o cinético e o termodinâmico. Para o estudo cinético, três etapas foram desenvolvidas, as duas primeiras para definir as melhores condições de preparação de sementes e de revestimento das mesmas respectivamente. E a terceira etapa, após seleção das melhores condições resultantes das duas primeiras, para definir dois sistemas experimentais, os quais serão avaliados comparativamente na sua eficiência para obter partículas com morfologia núcleo-casca. Estes sistemas foram descritos no capítulo 3 (itens 3.2.1 e 3.2.2). Para o estudo termodinâmico, três abordagens foram avaliadas e os resultados de predição de morfologias são apresentados segundo a energia livre de *Gibbs* (ou de superfície), as tensões superficiais e interfaciais dos látex obtidos em cada sistema experimental, e a polaridade de superfície para cada um dos látex. A caracterização das partículas e do processo é apresentada durante o desenvolvimento de cada uma das etapas do estudo cinético. Um esquema representando a forma de apresentação dos resultados é mostrado na figura 4.1.

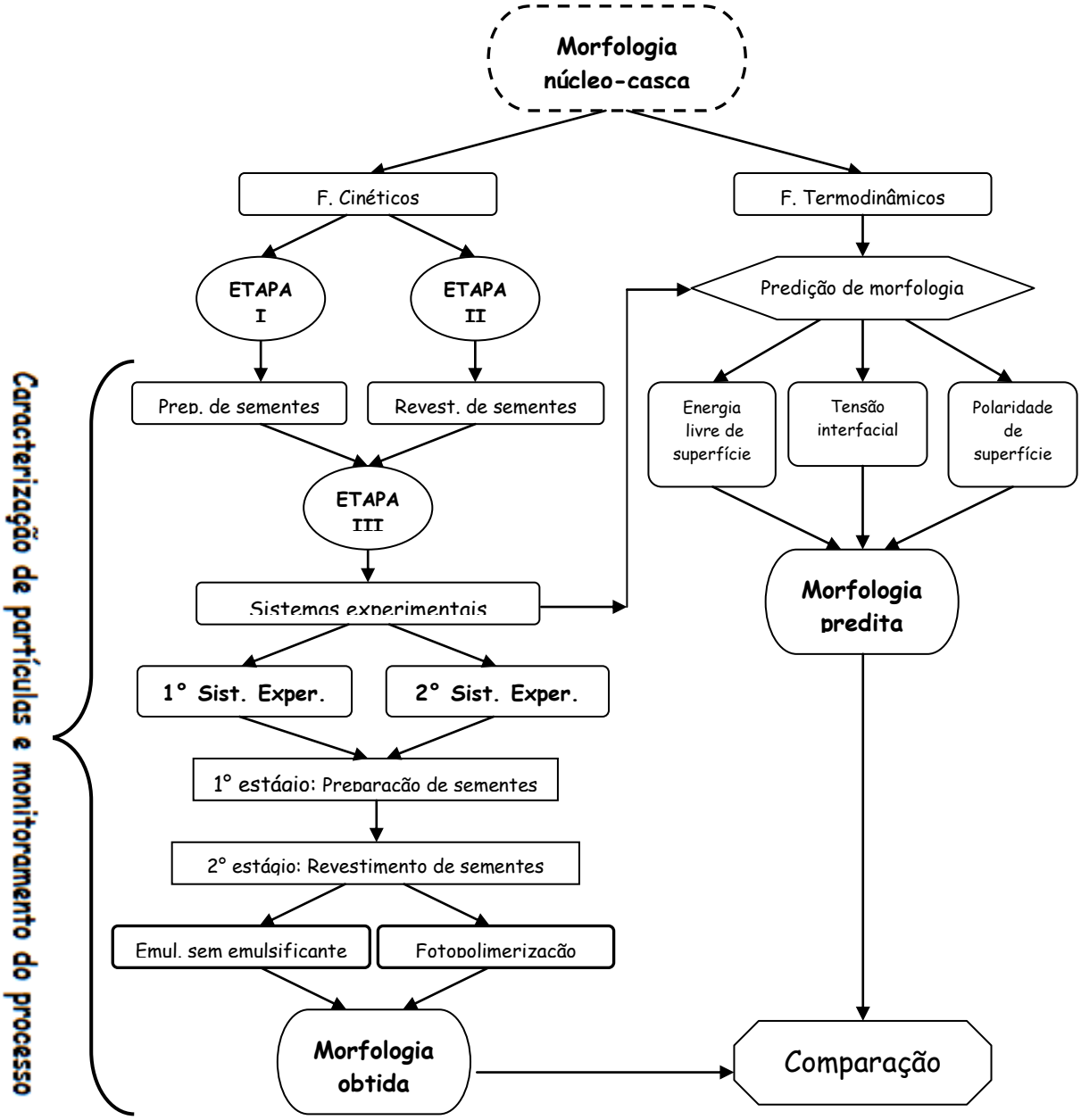


Figura 4.1 – Esquema de apresentação de resultados do capítulo 4.

4.2 Discussão da avaliação cinética

A avaliação cinética foi dividida em três partes. A primeira detalha e discute as condições adotadas para atingir uma semente com as características adequadas para entrar ao segundo estágio de revestimento. Assim, foram avaliadas a influência da variação de temperatura do processo, concentração de iniciador e monômero e variações de diferentes agentes modificadores de superfície tais como: AA, NaCl,

EGDM, Álcool metílico, SSA. Os resultados dessa etapa foram caracterizados (partículas e processo) para definir as melhores condições na preparação de sementes. Na segunda parte são detalhadas e discutidas as condições necessárias para que o polímero do segundo estágio atinja um revestimento uniforme sobre as partículas sementes. Estes resultados são caracterizados (partículas e processo) para definir as melhores condições de revestimento. Já na terceira parte são utilizadas as receitas otimizadas fundamentadas nos resultados das duas primeiras etapas. Estas últimas receitas são empregadas em dois sistemas experimentais para avaliar a eficiência de cada sistema sobre a formação de partículas com morfologia núcleo-casca. Finalmente estes resultados são caracterizados e comparados em eficiência sob a preparação de partículas com dita morfologia.

4.2.1 Avaliação preliminar das condições de preparação de sementes

No primeiro estágio foram realizadas reações de homopolimerização livre de emulsificante para obter tanto PS quanto PMMA. No total foram trinta e nove reações preliminares, das quais trinta e cinco em regime batelada e quatro em regime semi-batelada. Apresenta-se a seguir o resumo das receitas empregadas, a tabela 4.1 apresenta trinta e uma receitas para sintetizar PS e a tabela 4.2 apresenta oito para sintetizar PMMA.

Tabela 4.1 - Homopolimerização de Estireno (Sty)

NOME	REGIME	NÚCLEO	w M	w I	w H_2O	% sólidos	Agente	T ºC
CS1	Batelada	PS	31,140	0,228	270,730	~10	----	70
CS2	Batelada	PS	7,209	0,078	293,280	2,4	----	70
CS4	Batelada	PS	6,954	0,154	294,300	2,3	----	80
CS6	Batelada	PS	6,810	0,153	293,130	2,3	----	80
CS10	Semibate	PS	8,400	0,500	293,500	2,8	----	80
CS11	Batelada	PS	6,850	0,153	293,280	2,3	----	70
CS14	Batelada	PS	3,340	0,152	293,200	1,1	----	80
CS15	Batelada	PS	3,430	0,154	293,120	1,2	----	80
CS16	Batelada	PS	3,448	0,158	293,129	1,2	----	80
CS17	Batelada	PS	6,830	0,153	293,738	2,4	$0,301^{NaCl}$	80
CS18	Batelada	PS	3,400	0,158	297,240	1,3	$0,310^{NaCl}$	80
CS20	Batelada	PS	3,340	0,158	296,000	1,2	$0,159^{NaCl}$	80
CS19	Semibate.	PS	40,146	0,237	245,645	15,3	$4,010^{AA}$	70
RD	Batelada	PS	0,519	0,026	49,455	1,1	$0,0093^{AA}$	80
RE	Batelada	PS	0,5204	0,0145	49,431	1,1	$0,0227^{AA}$	80
RF	Batelada	PS	0,5189	0,0257	49,4502	1,1	$0,0052^{AA}$	60
CS21	Batelada	PS	0,347	0,155	296,16	0,4	$0,6^{EGDM}$	80

CS24	Batelada	PS	3,449	0,15	296,401	1,2		80
CS25	Batelada	PS	3,41	0,156	296,29	1,2	$0,12^{EGDM}$	80
CS27	Batelada	PS	5,177	0,235	443,81	1,4	$0,9^{EGDM}$	80
CS27-2	Batelada	PS	3,446	0,156	296,43	1,3	$0,3^{EGDM}$	80
CS26	Batelada	PS	5,137	0,23	404,25	~10	$40,43^{CH_30H}$	80
CS28	Batelada	PS	3,4	0,156	296,446	1,2	$0,035^{SSA}$	80
CS29	Batelada	PS	3,4	0,164	296,303	1,2	$0,061^{SSA}$	80
CS30	Batelada	PS	3,41	0,309	296,41	1,3	$0,059^{SSA}$	80
CS31	Batelada	PS	3,43	0,158	295,746	1,2	$0,097^{R}$	80
CS32	Batelada	PS	3,45	0,156	295,774	1,2	$0,051^{R}$	80
CS33	Batelada	PS	5,18	0,274	443,63	1,2	$0,055^{R}$	80
CS34	Batelada	PS	49,63	2,273	438,14	~10	$0,05^{R}$	80
CS37	Batelada	PS	50	0,233	448,52	~10	$0,028^{R}$	80
CS38	Batelada	PS	50	0,529	448,48	~10	$0,026^{R}$	80

w M : massa do monômero (g); w I : massa do iniciador (g); w H20 : massa de água (g);
T : Temperatura do processo (°C); NaCl, AA, EGDM, SSA, CH_3OH: massa de agentes (g)
R: Relação [SSA/EGDM] sem unidades

Tabela 4.2 - Homopolimerização de Metacrilato de metila (MMA)

NOME	REGIME	NÚCLEO	w M	w I	% sólidos	w H_2O	T ºC
CS5	Batelada	PMMA	6.423	0.151	2,1	293.840	80
CS7	Batelada	PMMA	6.823	0.152	2,3	293.130	70
CS7b	Batelada	PMMA	6.810	0.156	2,3	293.230	80
CS7c	Batelada	PMMA	6.800	0.150	2,3	293.000	70
CS8	Semibate.	PMMA	6.860	0.235	2,3	296.230	80
CS9	Semibate.	PMMA	6.860	0.300	2,3	294.050	80
CS12	Batelada	PMMA	3.440	0.152	1,2	293.290	70
CS13	Batelada	PMMA	6.813	0.311	2,3	293.425	70

w M : massa do monômero (g); w I : massa do iniciador (g)
w H_2O : massa de água (g); T : Temperatura do processo (°C)

4.2.1.1 Influência de parâmetros e condições do processo

Os parâmetros e condições avaliados neste estágio são direcionados a verificar sua influência sobre o tamanho médio, polidispersidade e estabilidade da partícula semente. Assim as discussões são apresentadas com esse intuito.

a) Temperatura de processo

Foram realizadas reações de homopolimerização sob duas diferentes temperaturas: 70ºC e 80 ºC. Das reações realizadas, foram escolhidas aquelas que tiveram os mesmos parâmetros divergindo apenas na temperatura do meio reacional.

Tabela 4.3 – Influência da temperatura nas reações de homopolimerização de Sty e de MMA.

Regime	BATELADA					
Monômero Semente	Sty		MMA			
Reação	CS4	CS11	CS5	CS7	CS7b	CS7c
Dp final (nm)	348	372	213	177	208	195
wM (g)	6,954	6,85	6,42	6,82	6,81	6,8
wI (g)	0,154	0,153	0,151	0,152	0,156	0,15
wH2O (g)	294,3	293,28	294	293	293	293
T (°C)	80	70	80	70	80	70

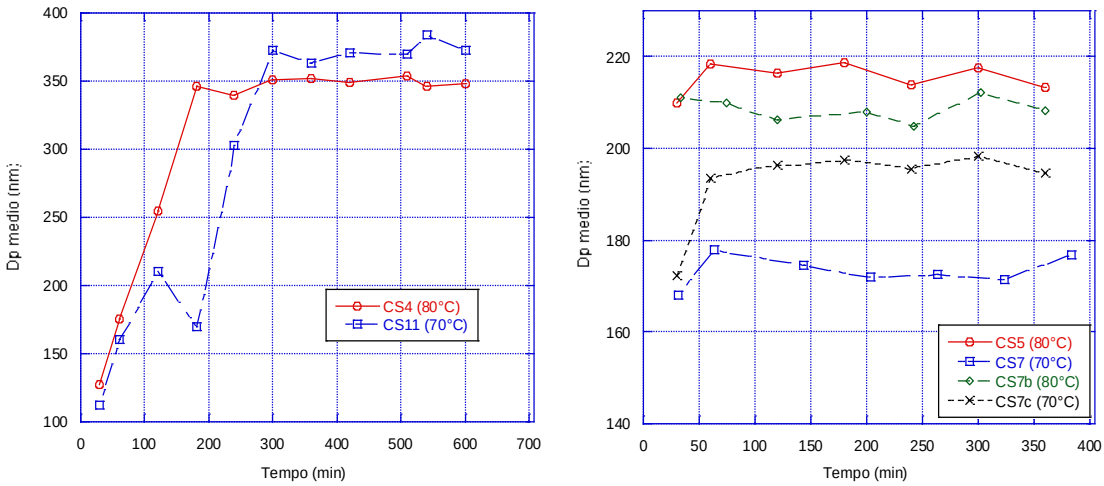


Figura 4.2 - Influência da temperatura nas reações de homopolimerização de Sty (esquerda) e de MMA (direita) sob o tamanho da partícula

Segundo os resultados da Tabela 4.3 e figura 4.2 foi observada uma sensibilidade no tamanho das partículas frente a uma variação da temperatura. Especificamente, nas reações de homopolimerização de Sty foi observada a diminuição do diâmetro com o aumento da temperatura. Já nas reações de homopolimerização de MMA acontece o contrário. Estas variações de aumento e decréscimo podem ser atribuídas ao fato que estes monômeros apresentam diferenças significativas na sua solubilidade em água (o MMA é mais solúvel que o Sty) assim como em seus dados cinéticos (com ênfase nas taxas de propagação e terminação). Por outro lado, o comportamento inverso no caso do estireno pode ser atribuído a que a polimerização foi desenvolvida sem uso de emulsificante.

b) Concentração de iniciador

Foram realizadas reações de homopolimerização com variações na massa de iniciador sendo que as demais condições foram aproximadamente constantes. Nos

resultados da tabela 4.4 e figura 4.3 pode-se constatar o aumento do tamanho médio de partículas sementes com o aumento da concentração de iniciador, inclusive sob diferentes regimes de alimentação (batelada e semi-batelada). Estes resultados são compatíveis com aqueles observados nos trabalhos de Kotera *et al*. (1970) para o caso de Sty e Tanrisever *et al*. (1996) para o caso de MMA. Neste último comenta-se o efeito oposto que tem o KPS neste sistema de polimerização, assim, quando a concentração do KPS aumenta o número de íons sulfatos aumenta no sistema, e isto esta envolvido na estabilização das partículas gerando como conseqüência tamanhos pequenos de partícula. Por outro lado, o efeito inverso envolve o aumento da força iônica da fase aquosa ao aumentar a concentração do KPS o qual resulta em partículas maiores. Desta análise pode-se inferir que este último efeito estaria sendo reportado na tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Influência do iniciador nas reações de homopolimerização de Sty e de MMA.

Regime	BATELADA		BATELADA		SEMI-BATELADA	
Monômero Semente	STY		MMA			
Reação	CS2	CS11	CS7	CS13	CS8	CS9
Dp final (nm)	282	372	177	260	209	271
wM (g)	7,209	6,85	6,823	6,813	6,86	6,86
wI (g)	0,078	0,153	0,152	0,311	0,235	0,3
wH2O (g)	293	293	293	293	296	294
T (°C)	70	70	70	70	80	80

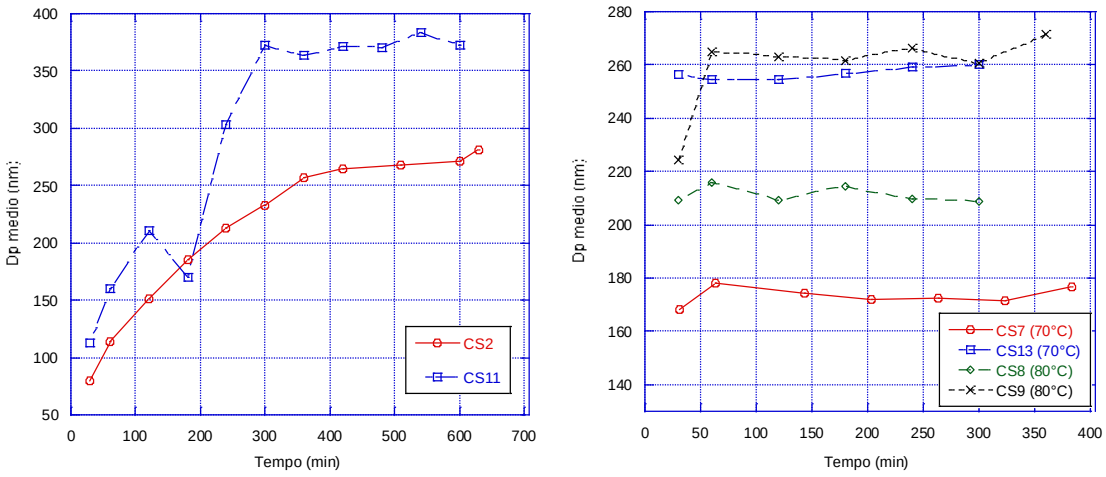


Figura 4.3 - Influência do iniciador nas reações de homopolimerização de Sty e de MMA sob o tamanho da partícula

c) *Concentração de monômero*

Foram realizadas reações com diversas quantidades mássicas de monômero. As demais condições de reação foram fixadas tal como se apresenta na tabela 4.5. De acordo com as observações experimentais (figura 4.4) o aumento de tamanho médio da partícula ocorre com o aumento da concentração de monômero alimentado ao reator. Este resultado também apresenta coerência com o trabalho de Tanrisever *et al*. (1996) que reportara um aumento leve do tamanho de partículas ao aumentar a concentração do monômero no sistema. Contudo o autor menciona que o comportamento do tamanho também depende levemente das condições de reação.

Tabela 4.5 - Influência da concentração de monômero nas reações de homopolimerização.

Regime	BATELADA				BATELADA	
Monômero Semente	STY				MMA	
Reação	CS4	CS14	CS6	CS16	CS7	CS12
Dp final (nm)	348	238	372	263	177	142
wM (g)	6,954	3,34	6,81	3,406	6,823	3,44
wI (g)	0,154	0,152	0,153	0,158	0,152	0,152
wH2O (g)	294	293	293	293	293	293
T (°C)	80	80	80	80	70	70

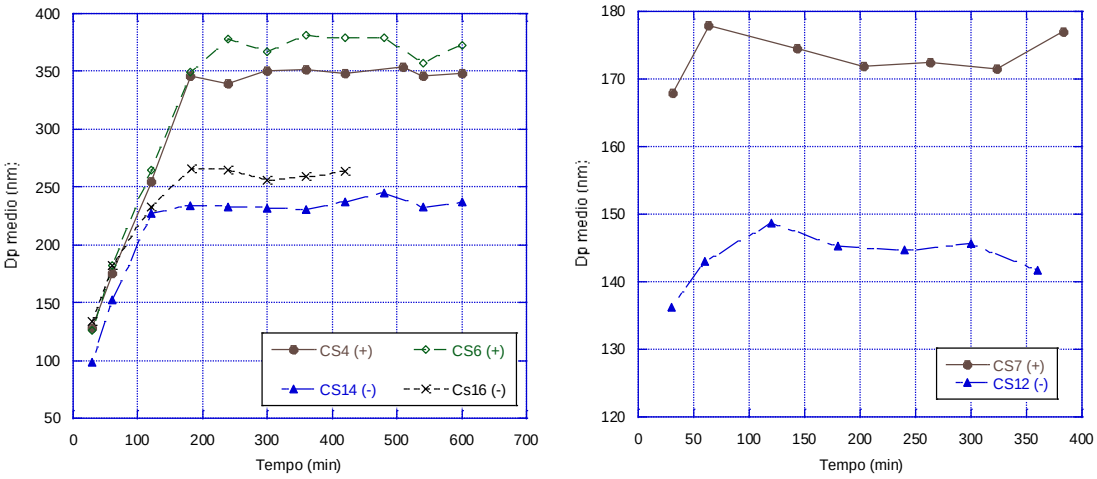


Figura 4.4 - Influência do Sty e do MMA nas reações de homopolimerização sob o tamanho da partícula

d) *Agentes modificadores de superfície*

Após o estudo de alguns parâmetros de processo que influênciam sobre o tamanho da partícula foi desenvolvida uma serie de reações, considerando somente o

monômero de Sty e alguns agentes modificadores de superfície, tais como: ácido acrílico (AA), cloreto de sódio (NaCl), reticulante (EGDM), álcool metílico (CH_3OH), e co-monômero, sal de sódio do ácido estireno-sulfônico (SSA, ou estireno-sulfonato de sódio), e finalmente se estudou a relação SSA/EGDM. Os resultados são apresentados e discutidos a seguir.

- Ácido Acrílico (AA) e Cloreto de Sódio (NaCl)

A tabela 4.6 apresenta as receitas utilizando o AA e o NaCl no sistema. Ambos compostos são utilizados em muitas formulações de polimerizações em emulsão para melhorar a estabilidade coloidal durante e depois da produção do látex. Teoricamente a melhora da estabilidade provem da repulsão eletrostática complementada com a repulsão estérica (Reynhout *et al*. 2005). Porém, os autores indicam que em relação ao processo de polimerização, uma mistura insuficiente e uma alta concentração de alimentação de eletrólitos podem ser fonte de incrustações e aprimorar o fenômeno de coagulação macroscópica.

Nesse sentido, o uso do acido acrílico foi estudado neste trabalho para verificar sua influência sobre a estabilidade do sistema de polimerização livre de emulsificante e sobre o tamanho da partícula. Os resultados indicaram que realmente o sistema permanece estável, pois em nenhum dos casos estudados se apresentam fenômenos tais como: coalescência, coagulação ou precipitação. Por outro lado, observando sua influência sob o tamanho da partícula, nos resultados da figura 4.5 lado esquerda, verificou-se que a baixas concentrações de AA a partícula se mantém pequena.

Já para o caso do uso de cloreto de sódio na formulação, este permitiu incrementar a força iônica do sistema, isto permitiria uma nucleação mais rápida e em conseqüência um sistema com partículas altamente monodispersas. Os resultados apresentados no gráfico da direita da figura 4.5 mostram uma relação direta entre a quantidade de NaCl e o tamanho final da partícula. Assim, em concentrações maiores de NaCl, o tamanho da partícula aumenta. Pode-se verificar também nestes resultados que o efeito da concentração de monômero é ainda mais intenso para uma concentração de NaCl constante como for ser mostrado nos resultados da figura 4.5 lado direito. Tanrisever *et al.* 1996 refere que devido a razoável correlação linear observada entre o diâmetro da partícula e a força iônica da fase aquosa, tanto

o diâmetro da partícula e a massa molar podem ser controladas facilmente pela força iônica da fase aquosa.

Tabela 4.6 - Influência do AA e NaCl nas reações de homopolimerização de Sty.

Regime	SEMI-BATELADA	BATELADA			BATELADA		
Monômero Semente	STY	STY			STY		
Reação	CS19	RD	RE	RF	CS17	CS18	CS20
Dp final (nm)	353	217	218	209	465	320	291
wM (g)	40,15	0,52	0,52	0,52	6,83	3,4	3,34
wI (g)	0,237	0,026	0,015	0,026	0,153	0,158	0,158
wH2O (g)	246	49	49	49	294	297	296
wAA (g)	4,01	0,0093	0,0227	0,0052			
wNaCl (g)					0,301	0,31	0,159
T (°C)	70	80	80	60	80	80	80

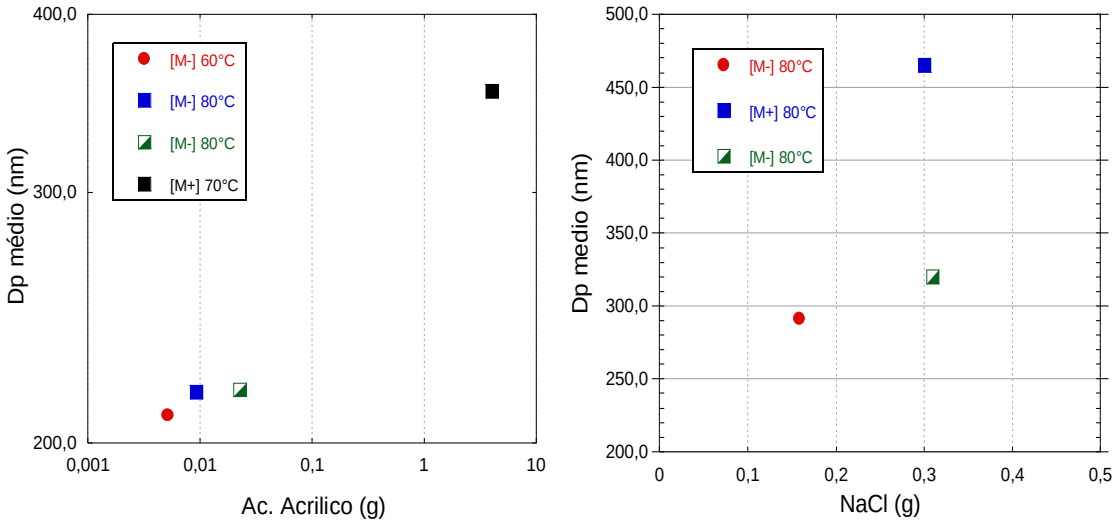


Figura 4.5 – Influência do Ácido Acrílico (esquerda) e NaCl (direita)

- <u>Reticulante Dimetacrilato de etilenoglicol (EGDM) e co-monômero sal do ácido estirenossulfônico (SSA)</u>

O uso do reticulante, EDGM, permite obter uma partícula reticulada (superfície reticulada da semente), dessa forma se prevê que a polimerização do segundo estágio seja feita sobre a superfície da partícula semente, evitando a difusão do monômero do segundo estágio dentro do polímero semente (Lee e Chiu, 1997). Além disso, o uso de um reticulante permitiu observar a diminuição do tamanho de partícula, isto pode ser explicado pelo fato de que o uso de um reticulante na polimerização permite aumentar a taxa de polimerização (Tanrisever et al. 1996) e

em conseqüência a formação das partículas é mais rápida e assim o tamanho delas é pequena.

Tabela 4.7 - Influência do EDGM e SSA nas reações de homopolimerização.

Regime	BATELADA			BATELADA		
Monômero Semente	STY			STY		
Reação	CS21	CS25	CS27-2	CS28	CS29	CS30
Dp final (nm)	184	278	186	155	123	130
wM (g)	3,47	3,41	3,45	3,4	3,4	3,4
wI (g)	0,155	0,156	0,156	0,156	0,164	0,309
wH2O (g)	296	296	296	296	296	296
wEGDM (g)	0,6	0,12	0,3			
wSSA (g)				0,035	0,061	0,059
T (°C)	80	80	80	80	80	80

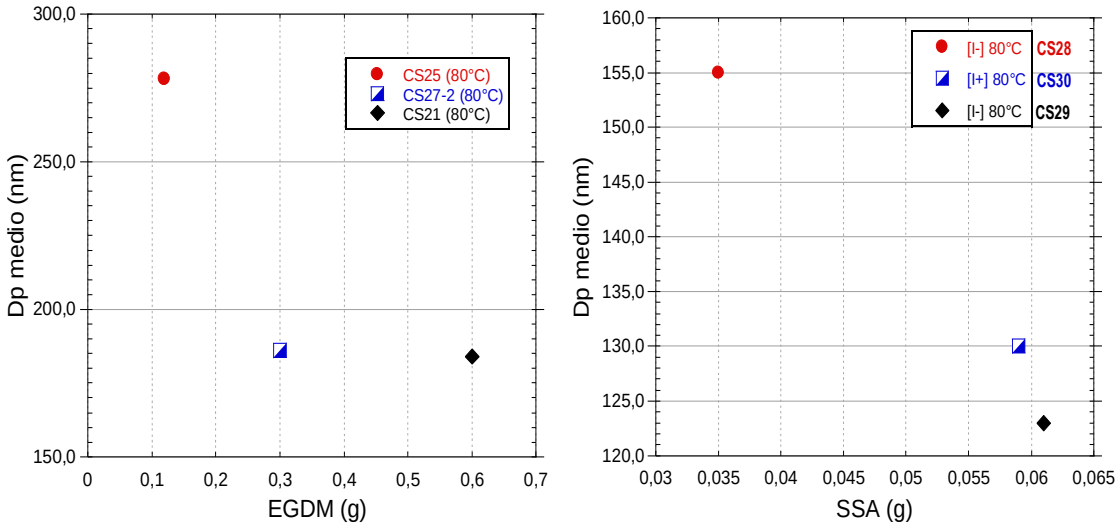


Figura 4.6 - Influência do EGDM (esquerda) e do SSA, Sal de sódio ácida de estireno sulfônico (direita)

Nos resultados mostrados na tabela 4.7 e figura 4.6 (esquerda) observa-se que o aumento da concentração do EDGM (para baixas concentrações) diminui o tamanho da partícula. Porém parece que para concentrações maiores de EDGM este efeito deixa de prevalecer pois, mesmo duplicando a quantidade de EDGM no sistema (receitas CS27-2 e CS21) o tamanho da partícula não apresenta variação significativa. Este comportamento pode ser explicado pelo fato de que ao atingir um limite determinado para uma estrutura reticulada, não existe mais possibilidade de influenciar no tamanho da partícula formada nessas condições.

No caso do SSA (estireno sulfonato de sódio), co-monômero iônico, ao copolimerizar com o estireno, ele introduz carga na cadeia polimérica, de modo que estas cadeias de copolímero tenderão a se posicionar junto à superfície externa das partículas, colaborando para estabilizar a partícula por atuar de modo similar a um emulsificante. Com isso, o aumento da quantidade de SSA leva a uma diminuição do tamanho das partículas (Shouldice *et al*. 1994), como mostrado na figura 4.6 (direita).

- Álcool metílico (CH_3OH)

O uso de CH_3OH visou verificar qual o efeito de um álcool solúvel na fase aquosa. Os resultados são apresentados na tabela 4.8 e na figura 4.7. Os ensaios tem praticamente o mesmo teor de sólidos. O uso do metanol causou uma diminuição do tamanho final das partículas, em relação aos ensaios em que o metanol não foi usado. Este resultado concorda com os reportados por Chonde e Krieger (1981). Este efeito pode ser explicado pelo fato de ser o metanol solúvel na fase aquosa, mas ter uma menor polaridade que a água; assim, sua presença causa uma diminuição no caráter polar do meio aquoso (que seria similar a uma redução da força iônica). O efeito observado de aumentar a concentração de metanol (menor tamanho de partícula quando se usa metanol) parece, em princípio, ser similar ao efeito de reduzir a concentração de NaCl. Porém, não foram testadas mais formulações para chegar a uma conclusão definitiva sobre este efeito.

Tabela 4.8 - Influência do CH_3OH nas reações de homopolimerização sob o tamanho da partícula

Regime	BATELADA		
Monômero Semente	STY		
Reação	CS16	CS24	CS26
Dp final (nm)	264	244	176
wM (g)	3,44	3,44	5,14
wI (g)	0,16	0,15	0,156
wH2O (g)	293	296	404
wCH_3OH (g)			40,43
% sólidos	1,2	1,2	1,1
T (°C)	80	80	80

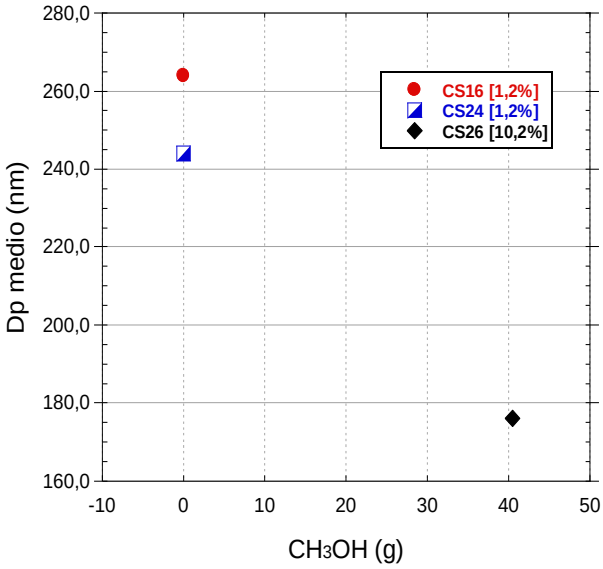


Figura 4.7 - Influência do CH_3OH nas reações de homopolimerização sob o tamanho da partícula

- <u>Relação de SSA/EGDM</u>

Os resultados anteriores mostraram que o uso de EGDM e de SSA individualmente apresentaram algumas vantagens em comparação aos efeitos dos outros agentes, isto em relação ao tamanho da partícula, e ao fato de que ao conseguir uma superfície reticulada que evita a difusão do monômero do segundo estágio dentro dela e como conseqüência evitaria inverter a morfologia desejada núcleo-casca. Em principio, em referência a Shouldice *et al.* 1994, uma estratégia para gerar partículas pequenas para uma concentração de iniciador que assegure uma boa conversão, significa que ao adicionar os grupos estabilizadores do sistema (grupos sulfato provenientes do iniciador) eles não afetem muito a força iônica da fase aquosa de modo que este efeito não cause aumento do tamanho da partícula. Nesse sentido, a adição de um co-monômero iônico, SSA, o qual poderia participar no período de nucleação onde os grupos finais aniônicos se localizem na superfície da partícula ou copolimerizem com o estireno para formar oligômeros os quais podem difundir-se na superfície da partícula para polimerizar com o estireno e orientar-se sobre a superfície da partícula, e dessa forma o consumo dos grupos estabilizadores por parte do SSA favorece ao mantimento da força iônica no sistema e reduz o tamanho das partículas formadas. Por outro lado, ao usar um reticulante, EGDM, o aumento da taxa de polimerização será garantida e em conseqüência altas conversões serão atingidas, e também será possível formar partículas reticuladas com tamanhos pequenos, e por ser reticuladas a vantagem de evitar difusão do monômero do

segundo estágio dentro das partículas sementes. Nesse sentido, procurou-se estudar a influência conjunta destes dois agentes, assim algumas relações foram avaliadas. E os resultados são apresentados na tabela 4.9 e figura 4.8, nestes observou-se que a relação mais eficiente (para reduzir o tamanho final das sementes) dentre as testadas foi 0.052. No entanto, esta comparação não pode ser generalizada pois os ensaios comparados na Tabela 4.9 apresentam também valores diferentes de teor de sólidos, e concentrações de monômero e iniciador.

Tabela 4.9 - Influência da relação SSA/EGDM nas reações de homopolimerização.

Regime		BATELADA	
Monômero Semente		STY	
Reação	CS32	CS33	CS34
Dp final (nm)	121	153	513
wM (g)	3,45	5,18	49,63
wI (g)	0,16	0,274	2,273
wH2O (g)	296	444	438
SSA/EDGM	0,052	0,055	0,050
% sólidos	1,4	1,4	12,2
T (°C)	80	80	80

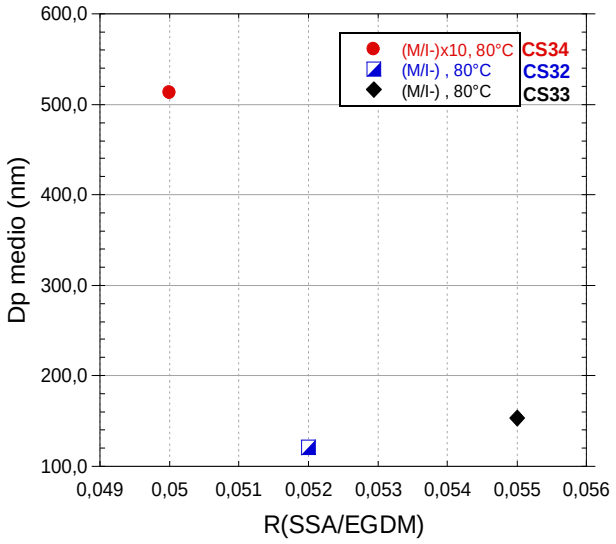


Figura 4.8 - Influência da relação SSA/EGDM

Dessa forma os dois agentes utilizados, SSA e EGDM, cumprirão um papel importante no desenvolvimento da polimerização livre de emulsificante e na obtenção de partículas sementes adequadas para o propósito deste trabalho. Embora os resultados até aqui apresentados sejam favoráveis para o objetivo de obter partículas sementes estáveis, altamente monodispersas e de tamanhos

pequenos, é necessário ainda verificar os resultados da segunda etapa para confirmar a eficiência no processo de revestimento destas sementes para atingir a morfologia final em equilíbrio núcleo-casca.

A seguir são apresentadas as características das partículas sementes produzidas.

4.2.1.2 Caracterização da partícula semente

A caracterização das sementes foi realizada com o foco na necessidade de conhecer algumas propriedades que possam definir uma semente adequada para ingressar no segundo estágio (formação da casca). Nesse sentido, as características avaliadas nesta etapa são apresentadas sucintamente, e estas são: tamanho de partículas, massa molar da semente, temperatura de transição vítrea e estabilidade coloidal. A discussão mais detalhada destas características é apresentada em forma comparativa na etapa preliminar de revestimento (vide item 4.2.2).

a) Tamanho da partícula

Observando os resultados qualitativos da figura 4.9 pode-se concluir que a faixa de tamanhos médio das partículas de PS, conseguida com as diferentes receitas (provenientes da tabela 4.1), encontra-se entre 120 até 380 nm. Já para o caso do PMMA este valor médio encontra-se entre 170 até 220 (receitas provenientes da tabela 4.2). Estes resultados mostram que o tamanho de partículas podem ser considerados pequenos e com estes pode-se continuar para o segundo estágio.

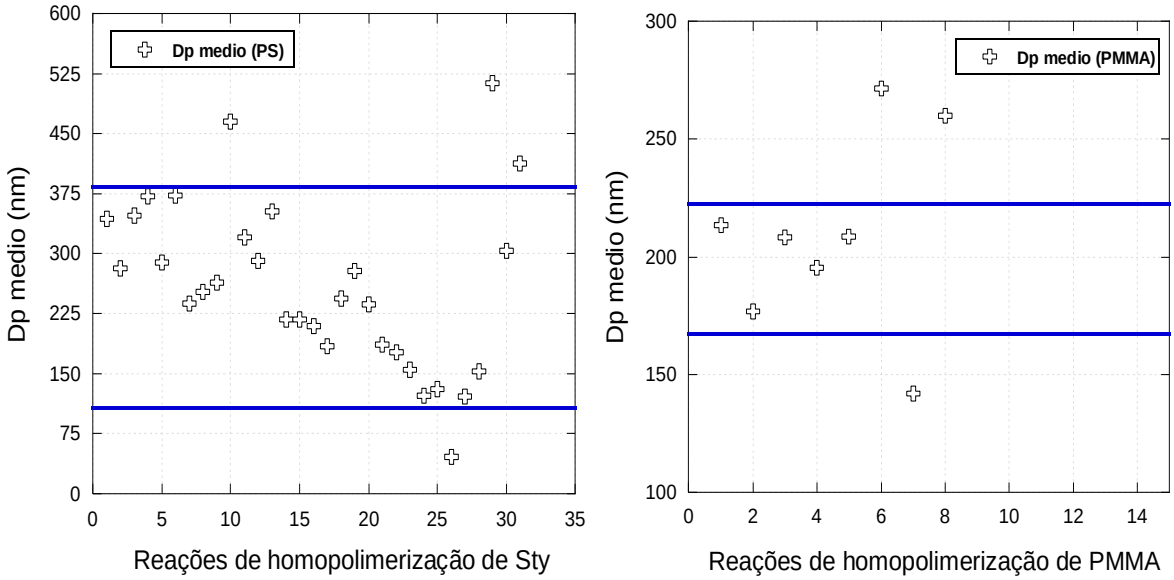


Figura 4.9 – Comparação de tamanho de partículas. Esquerda: Sementes de PS. Direita: Sementes de PMMA

b) Massa molar da semente

Os resultados das medidas de massa molar médio das sementes de PS (receitas CS16 e CS38) e PMMA (receita CS12) apresentados qualitativamente na figura 4.10, mostram-se como referência para serem avaliados na etapa de revestimento.

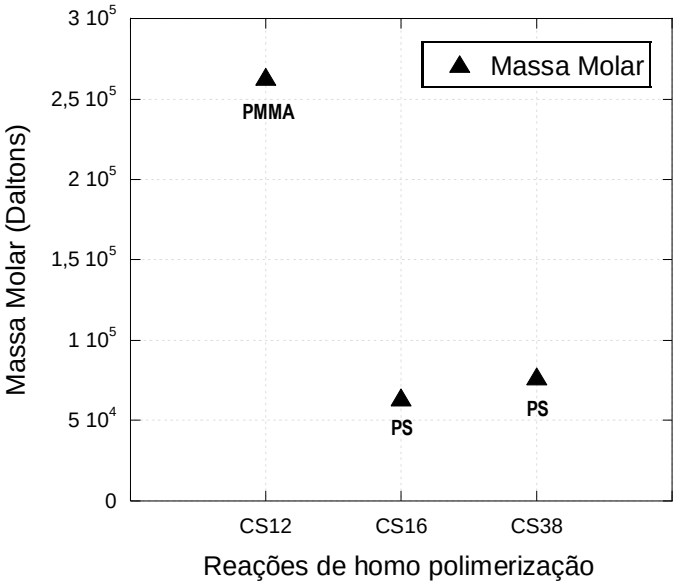


Figura 4.10 – Comparação de massa molar de sementes de PS e PMMA

Porém, uma observação interessante em relação às sementes de PS representadas para esta análise é o fato de que elas correspondem à síntese através da polimerização em emulsão livre de emulsificante e nas mesmas condições de temperatura, agitação e tempo de reação, no entanto a diferença entre elas foi a adição de agentes modificadores de superfície na semente CS38 (R=[SSA/EGDM]). Comparando as massas molares de ambas sementes de PS medidas pela técnica GPC verifica-se que um aumento não muito significativo teve a semente que for preparada com a relação R. Porem, este resultado não pode ser comparativamente apresentado pois uma semente tem comportamento de cadeia linear (CS16) e a outra (CS38) tem comportamento de polímero reticulado. Assim, destes resultados podemos resgatar a informação que cada uma delas proporciona, nesse sentido pode-se observar que o aumento da massa molar é verificado para o caso do polímero reticulado, caso que é reportado na literatura (Lee e Chiu, 1997), além dessa informação indiretamente pode-se inferir que a transição vítrea tenha sofrido uma variação para este tipo de polímeros reticulado, o que será verificado no próximo item. Já para o caso da semente de PMMA comprova-se que o massa molar é alto, porém maiores análises não foram feitos sobre sementes de PMMA

devido a eleição de trabalhar somente com sementes de PS nesta primeira etapa do projeto e esta informação ficou com base de informação na caracterização da massa molar do PMMA para o segundo estágio.

c) Temperatura de transição vítrea

Uma propriedade muito importante a ser avaliada em materiais poliméricos é a temperatura de transição vítrea (T_g), no caso das sementes de poliestireno foram lidos dois padrões de PS de dois diferentes massas molares (Mw) para serem referência aos resultados obtidos, estes são apresentados na tabela 4.10 e na figura 4.11.

Tabela 4.10 - Temperatura de transição vítrea de dois padrões de PS

Padrões	Massa molar (Armstrong)	Tg (°C)
PS	26000	66,51
PS	106000	104,04

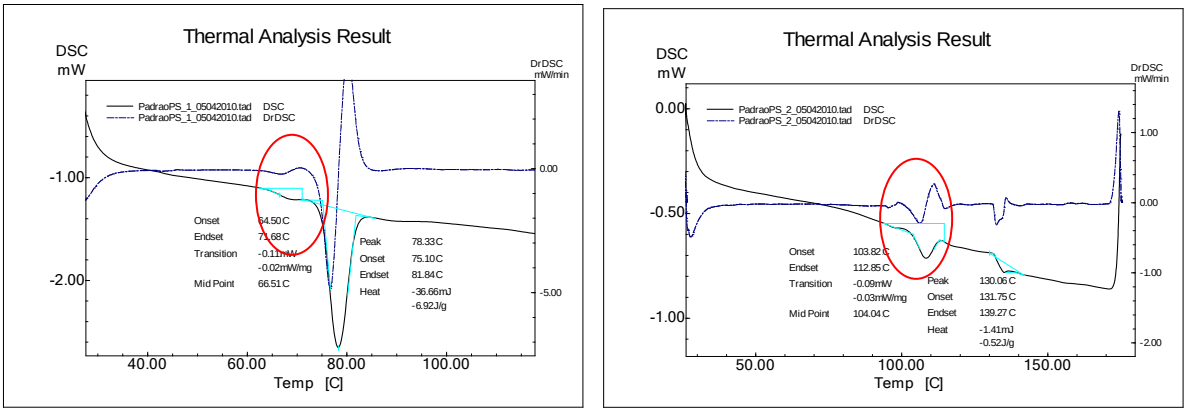


Figura 4.11 – Temperatura de transição vítrea (Tg) de dois padrões de PS

Já as medidas de transição vítrea das sementes poliméricas de PS e PMMA sintetizadas nesta etapa são apresentadas na tabela 4.11 e figura 4.12, lado esquerdo e direito respectivamente.

Tabela 4.11 - Temperatura de transição vítrea de sementes de PS e PMMA

Sementes PS	T_g °C	Sementes PMMA	T_g ºC
CS4	89,09	CS5	108,5
CS6	76,1	CS7	114,7
CS10	86,08	CS7b	128,3
CS11	86,14	CS7c	125,8
CS14	87,38	CS8	123,8

CS16	87,72	CS9	107,5
CS17	95,41	CS12	111,24
CS18	86,71	CS13	117,55
CS20	88,82		
CS21	117,9		
CS24	72,7		
CS25	96,38		

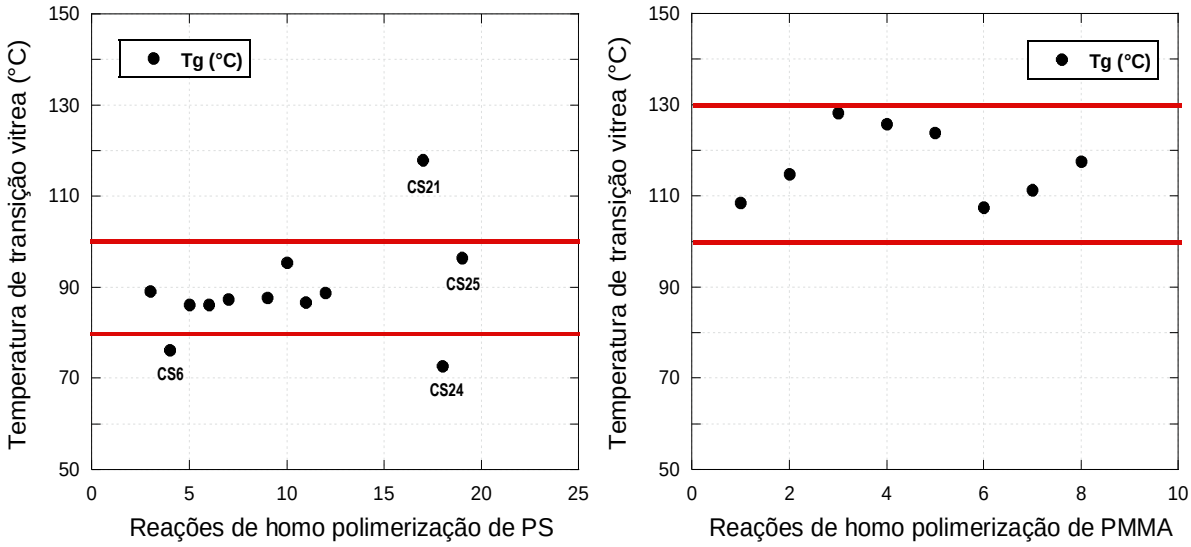


Figura 4.12 – Comparação de temperaturas de transição vítrea. Esquerda: Sementes de PS. Direita: Sementes de PMMA

Dos resultados pode-se concluir que os valores de T_g correspondentes às diversas reações de homopolimerização de PS se encontram dentro da faixa de valores reportados pela literatura, assim também são concordantes com os valores de referência da tabela 4.10. Estes valores, na maioria dos casos estudados, encontram-se acima de 80°C, isso permitiu definir a temperatura do processo do segundo estágio em 70°C. Já para o caso das T_g's da semente de PMMA estes valores encontram-se por acima dos 100°C, mostrando desta forma que a diferença entre as transições de ambos polímeros preparados nas condições estabelecidas no projeto não são tão próximos. Isto pode sugerir que nas medidas de transição vítrea das partículas revestidas poderão ser observados picos diferenciados. Outra observação interessante que pode ser resgatado destes resultados é o valor alto de T_g das sementes CS21 e CS25, ambas preparadas com reticulante EGDM, a CS21 com a concentração de EGDM aumentada em 5 vezes em relação à CS25 (vide tabela 4.1), este resultado sugere que o uso de reticulante em alta concentração

mudará fortemente a transição vítrea do polímero, resultado que foi verificado também pelas medidas de massa molar mostrados no item anterior.

d) Estabilidade coloidal

A estabilidade das partículas foi avaliada pela carga de sua superfície através das medidas de potencial Zeta. Para avaliação desta estabilidade 9 sementes foram estudadas, os resultados numéricos são apresentados na tabela 4.12 e qualitativamente são apresentados na figura 4.13. Estes resultados mostram que a maioria das sementes estudadas encontram-se dentro da faixa de estabilidade moderada a boa (vide tabela 3.4). Os picos 2 e 3 indicam que o látex apresenta uma mistura de partículas com diferentes cargas. No entanto, destes resultados pode-se concluir que as receitas adotadas estão possibilitando obter sementes estáveis

Tabela 4.12 - Potencial Zeta de sementes de poliestireno

REAÇAO	Dp(nm)	Z (mV)	pico 1	%	pico 2	%	pico 3	%
CS16	263	-32,4	-32,4	100				
CS24	244	-36,2	-36,2	100				
CS25	278,3	-39,3	-39,3	100				
CS26	176,4	-33,7	-33,7	100				
CS28	154,9	-38,7	-38,7	100				
CS29	122,6	-46,1	-50,2	80,9	-25,7	19,1		
CS31	46	-25,6	-20,8	84,4	-56,1	15,5	-93,2	0,1
CS37	303	*						
CS38	413	-32,7	-32,7	100				
CS39	351	-33,8	-33,8	100				

* partícula instável

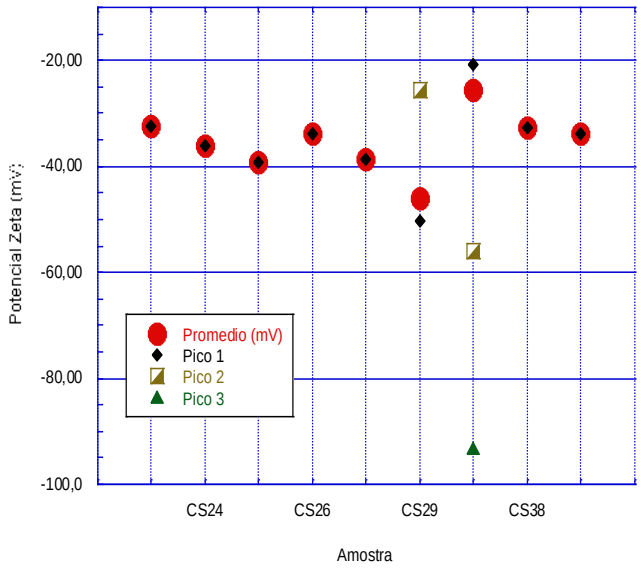


Figura 4.13 - Resultado qualitativo de medidas de potencial Zeta de sementes de poliestireno.

e) Morfologia da partícula

A morfologia das partículas sementes foi estudada através de três tipos de técnicas micrográficas. A primeira foi a microscopia eletrônica de varredura, a qual permitiu de forma indireta observar os resultados de tamanho, forma e distribuição de partículas. A segunda foi a microscopia eletrônica de transmissão, a qual permitiu ver com mais detalhes as estruturas das sementes. E a terceira foi a microscopia de força atômica que for empregada com o intuito de observar detalhes estruturais mais definidos da partícula. Assim, algumas micrografias de sementes foram selecionadas para serem apresentadas nestes resultados, figuras 4.14, 4.15 e 4.16. Porém, mais detalhes e mais resultados de micrografias são apresentados na próxima etapa, de revestimento, em forma comparativa entre semente e seu revestimento.

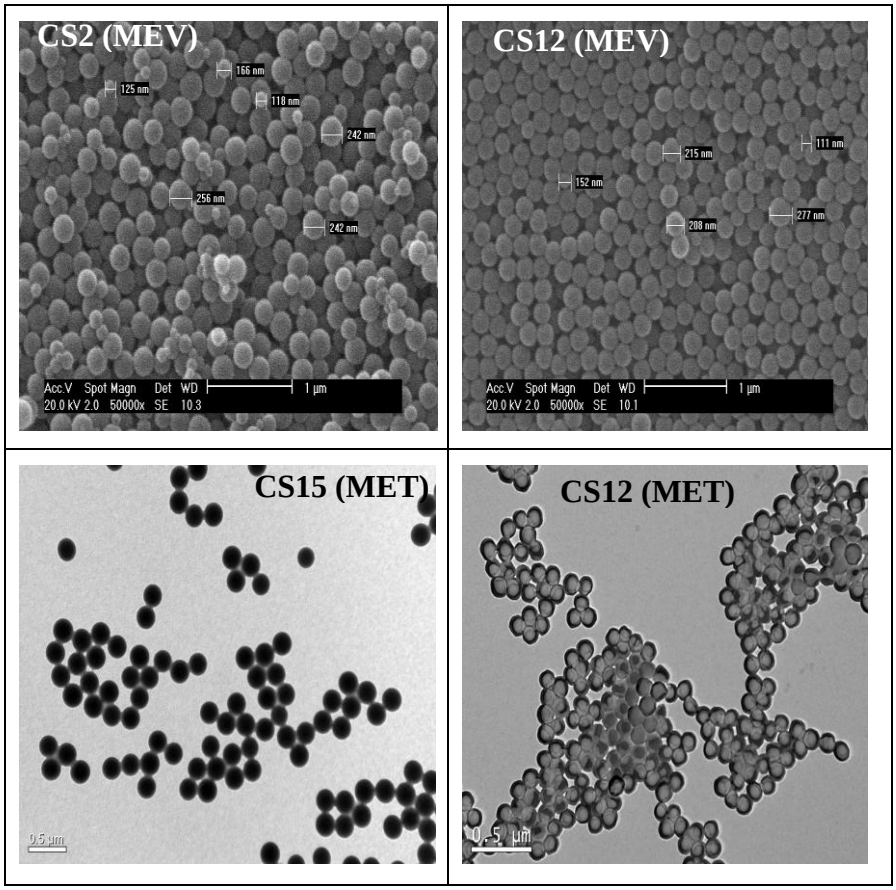


Figura 4.14 - Fotomicrografias MEV (superior) e MET (inferior) de vários tipos de sementes: Esquerdo: Sementes de PS, reações CS2 (Dp=281nm) e CS15 (Dp=253nm). Direito: Sementes de PMMA, reação CS12 (Dp=142).

Uma observação interessante pode ser feita sobre os resultados das micrografias da reação CS3 da figura 4.15, a qual foi polimerizada para formar uma semente copolimérica de PS-PMMA. Este resultado comprova que a monodispersidade prevalece para este tipo de sementes.

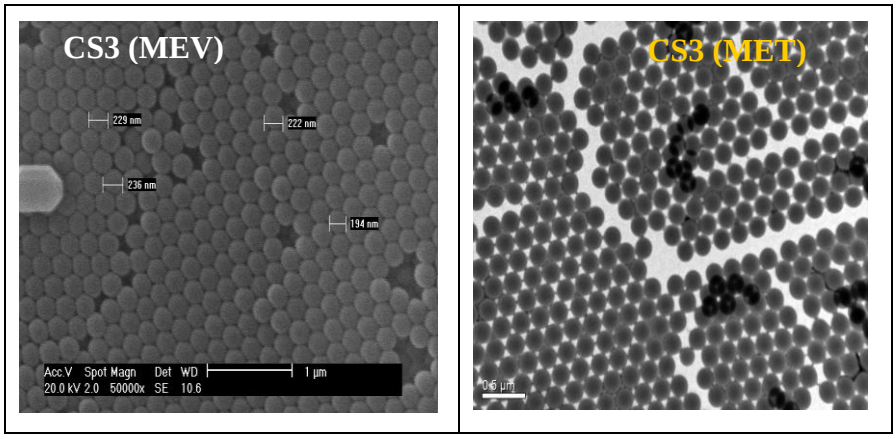


Figura 4.15 - Fotomicrografias MEV (esquerdo) e MET (direito), reação CS3 (semente copolímero de PS-PMMA, Dp=250nm)

Nas micrografias AFM, figura 4.16, observa-se também clara tendência a formar sistemas monodispersos, mesmo sendo estas micrografias de sementes preparadas com adição de álcool metílico e EGDM respectivamente.

.

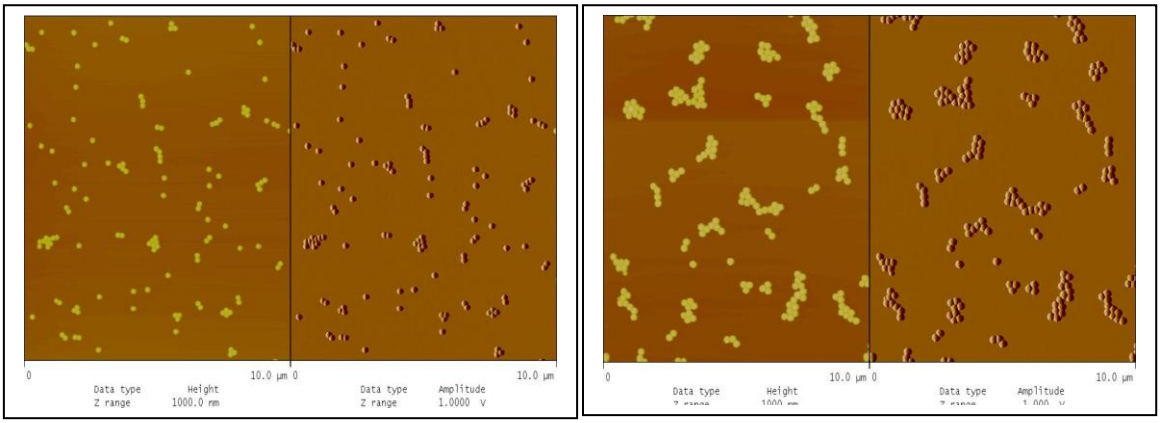


Figura 4.16 - Fotomicrografias AFM, sementes de PS. Esquerdo: Reação CS26 (Dp=176nm) com adição de CH_3OH. Direita: Reação CS27 (Dp=237nm) com adição de EGDM.

No entanto, ao observar os resultados dos três tipos de micrografias das figuras 4.14, 4.15 e 4.16 conclui-se que existe uma forte tendência de formar sementes monodispersas na maioria dos casos estudados.

4.2.1.3 Monitoramento do processo de polimerização das partículas sementes

O processo foi monitorado através do avanço da reação, para isto foram avaliadas a conversão de monômero e taxa de polimerização. Técnicas gravimétricas em conjunto com técnicas cromatográficas e espectroscópicas foram utilizadas para este propósito. As duas primeiras são realizadas em modo *off-line* ou *at-line*, e a terceira em modo *in-line*. As técnicas espectroscópicas também foram utilizadas para achar alguma relação que permitisse identificar a evolução da formação de partículas, seja em tamanho e/ou morfologia. Os resultados apresentados nos próximos itens detalham os avanços alcançados em relação a isso.

a) Conversão do monômero

A conversão de monômero foi medida através da técnica gravimétrica e validada pela cromatografia a gás. Embora as duas técnicas sejam realizadas para monitorar o processo, e sejam muito utilizadas na prática, elas não provêem a informação necessária em tempo real para permitir tomada de decisões durante o processo. Nesse sentido, as técnicas espectroscópicas (NIR e Raman) estão sendo exploradas para atingir estes propósitos, e a literatura reporta resultados muito promissores, como apresentado no capítulo 2. Os resultados que são mostrados a seguir permitiram avaliar a eficiência destas novas técnicas em relação às mais comuns com o objetivo específico de monitorar sistemas para sintetizar partículas núcleo-casca.

- <u>Cromatogramas</u>

O monitoramento da reação através da cromatografia a gás e a gravimetria mostram resultados interessantes em relação à conversão de monômero e qualitativamente à taxa de conversão. As sementes avaliadas foram preparadas com receitas livres de emulsificante, e com diferentes agentes modificadores de superfície. Cada uma destas foi escolhida com o intuito de verificar a eficiência da técnica (livre de emulsificante) e a influência de cada agente sobre a evolução da conversão. Assim, os resultados das três receitas livres de emulsificante apresentados na figura 4.17 mostram que estas duas características – conversão e velocidade - têm valor alto.

Assim, pôde-se concluir que a polimerização em emulsão livre de emulsificante é eficiente em relação a estas características.

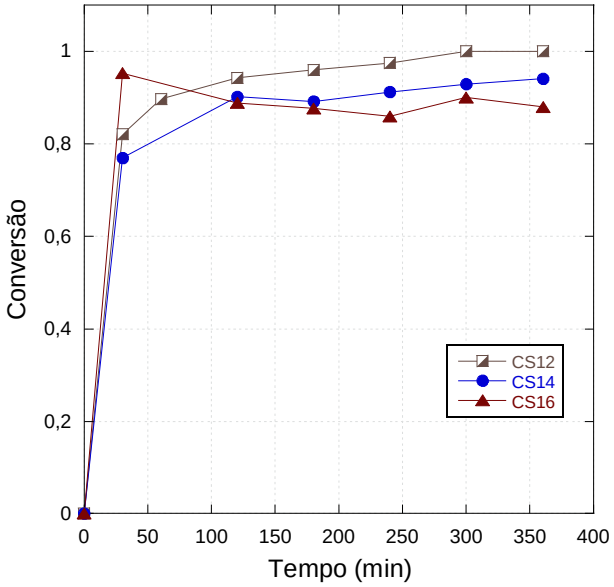


Figura 4.17 - Conversão global do monômero, amostras CS12, CS14 e CS16, receitas livres de emulsificante

Na figura 4.18 observam-se os resultados destas duas características em receitas que utilizam diversos agentes modificadores de superfície. Para o caso de sementes preparadas com NaCl, figura 4.18, lado esquerdo superior, observa-se que a menor concentração de NaCl a conversão do monômero e a taxa de polimerização são maiores do que utilizando maiores concentrações de NaCl. Um aumento na concentração do monômero foi testado para verificar alguma mudança nos resultados, porém comprovou-se que mesmo este aumento não acelerou significativamente a taxa nem a conversão atingiu os 100% em tempos menores. Este resultado mostra que a formulação unicamente com baixo concentração de NaCl é suficiente para atingir conversões de 100% a uma velocidade maior. Um comportamento inverso é observado ao utilizar EGDM na formulação, figura 4.18, lado esquerdo inferior, assim, a concentrações maiores de EGDM a conversão atinge os 100% a uma taxa alta, e também se comprovou que mesmo um aumento na concentração do monômero na formulação com menor quantidade de EGDM não é tão eficiente como no caso contrário. Resultados sem significativas variações na conversão e taxa de polimerização foram observados ao usar AA, CH_3OH, e variações de SSA, como pode ser visto na figura 4.18, superior e inferior direito.

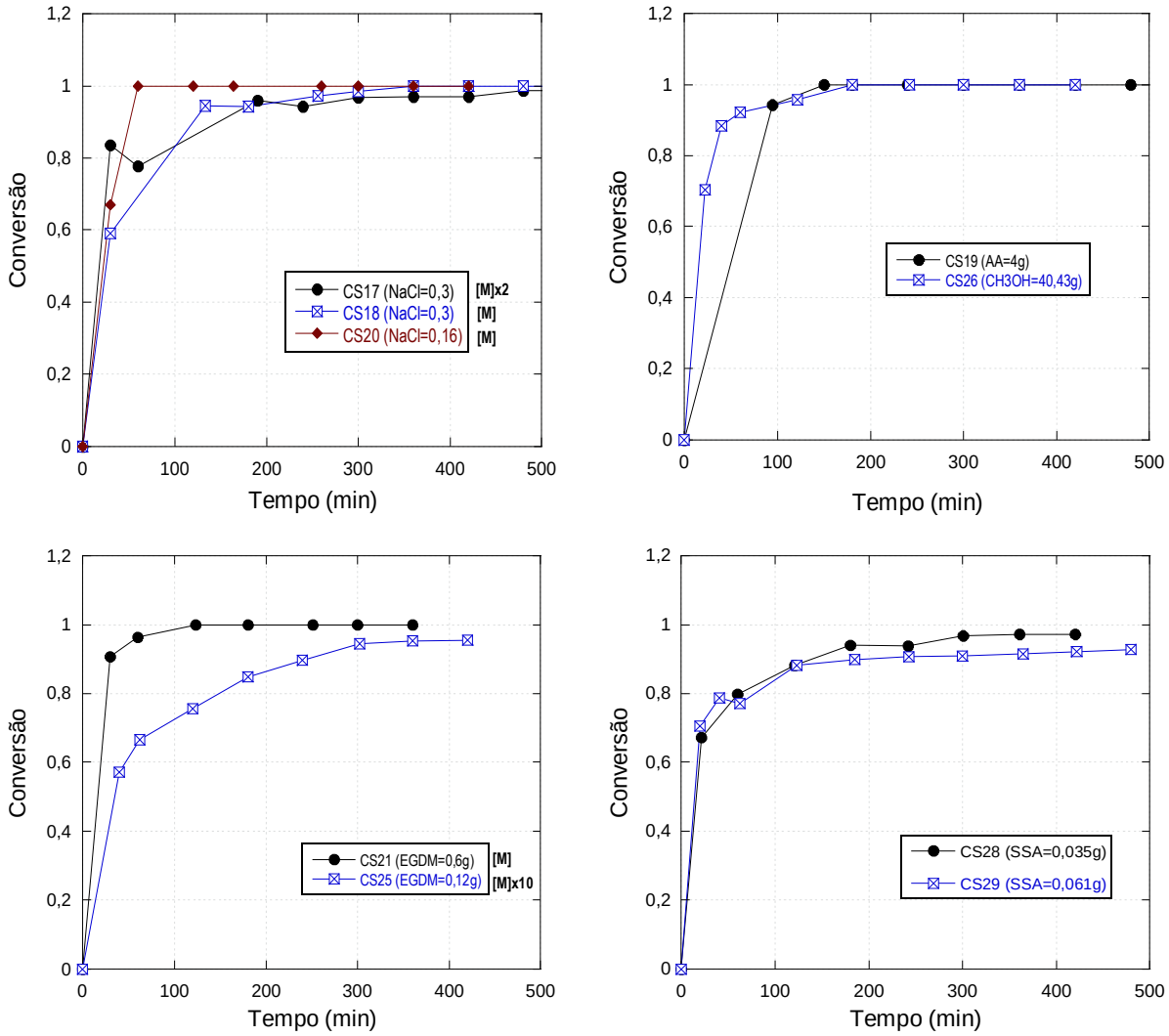


Figura 4.18 - Conversão global do monômero, formulações usando diversos agentes modificadores de superfície. NaCl (lado esquerdo superior), EGDM (lado esquerdo inferior), AA e CH_3OH (lado direito superior) e SSA (lado direito superior)

A avaliação sobre os resultados utilizando a relação R=[SSA/EGDM], figura 4.19, indicam que altas conversões a altas taxas de polimerização são alcançadas em todas as relações testadas. No entanto, um incremento na concentração de monômero pode acelerar a conversão.

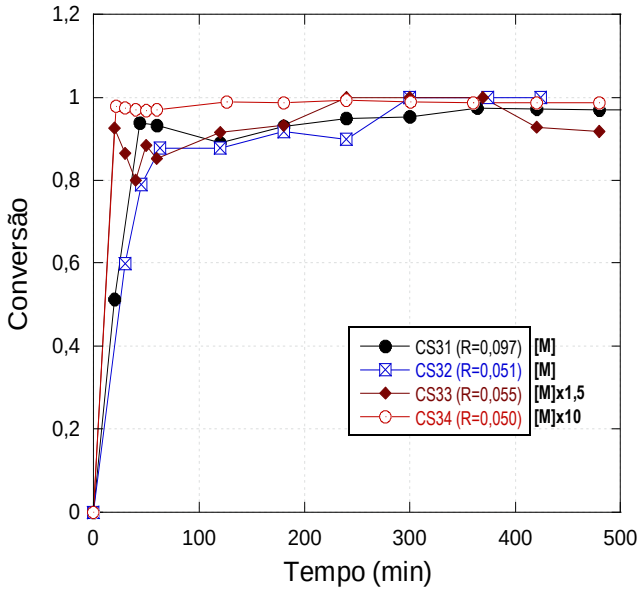


Figura 4.19 - Conversão global do monômero em formulações com a relação R= [SSA/EGDM]

- <u>Espectros NIR</u>

A técnica de espectroscopia NIR foi utilizada neste projeto devido a sua interessante aplicação na área de polímeros. Os espectros NIR coletados ao longo da reação de modo *in-line* permitiram observar o andamento da cinética de polimerização em tempo real, assim, o consumo de monômero e a formação das partículas poliméricas foi acompanhada durante toda reação. Devido a que os espectros são obtidos diretamente pela sonda NIR e coletados no computador, sua representação não precisa de tratamentos sofisticados, mas merecem uma interpretação. Nesse sentido, a seguir são apresentados e discutidos os espectros de várias sementes.

A figura 4.20 apresenta os espectros NIR coletados durante a reação de preparação de sementes CS21 e CS27, ambas em emulsão sem emulsificante e com EGDM na receita. Observa-se que as variações de intensidade (absorbância) mais representativas em ambas as reações se encontram entre os 4500 até os 5000 cm^{-1} e entre os 5900 até os 6200 cm^{-1}, os quais correspondem aos movimentos vibracionais da dupla ligação C=C que correspondem à presença do monômero. Destaca-se a faixa espectral entre 5900 até 6200 cm^{-1} em que as variações são mais intensas ao início do processo, isto explica-se pelo fato de ter no sistema maior concentração de monômero, já no final observa-se uma curva mais lisa.

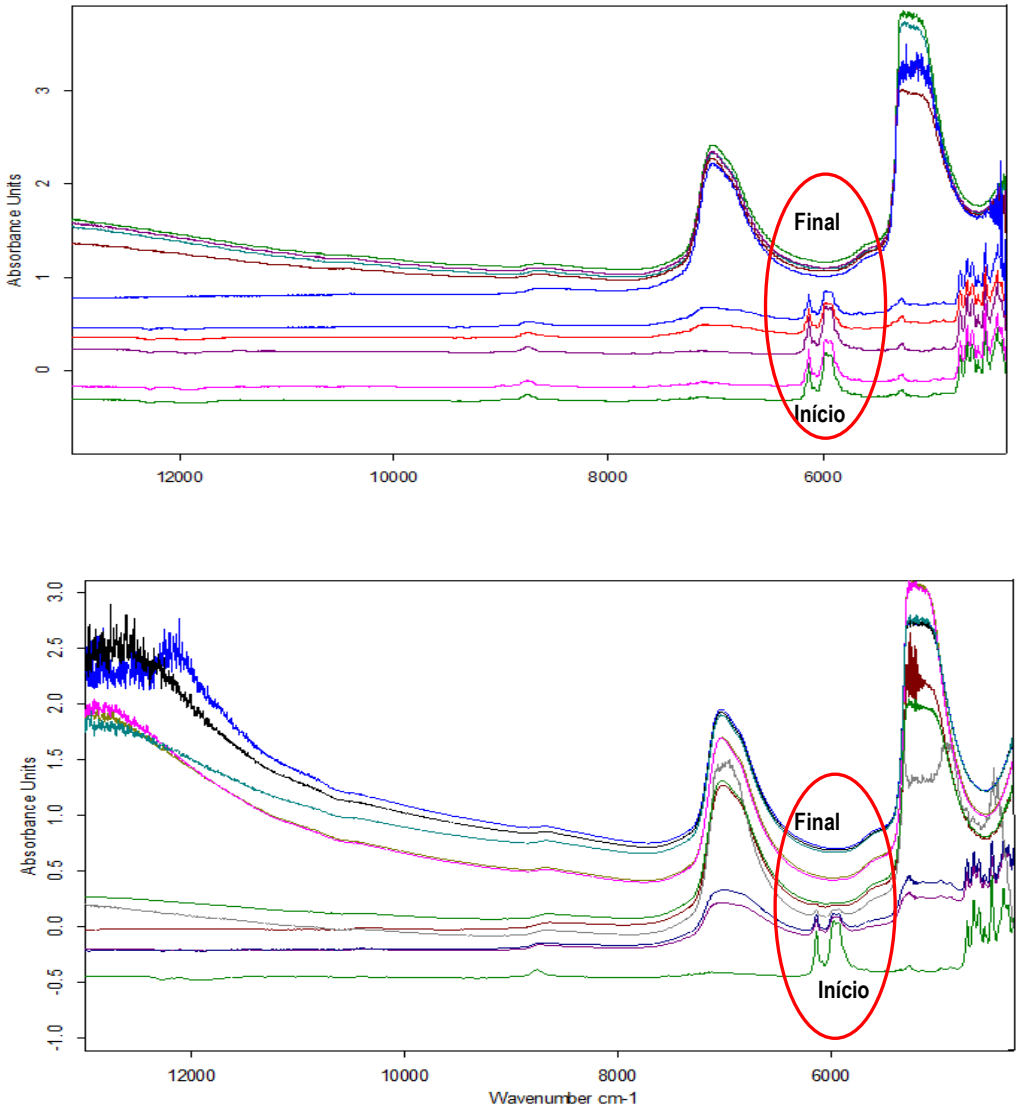


Figura 4.20 – Espectros NIR. Monitoramento de sementes Homopolimerização de Sty (EGDM na preparação). Superior: CS21. Inferior: CS27

Na figura 4.21 apresenta-se o monitoramento da reação CS57 (copolimerização de Sty-MMA preparada com a relação R=[SSA/EGDM] sem emulsificante), neste caso na mesma faixa que for destacada nos dois casos anteriores (CS21 e CS27) com grande movimento vibracional, não é observado, porém na faixa compreendida entre 9000 até 14000 cm^{-1} onde a absorbância dos componentes é mínima, um grande incremento de intensidade é notado depois da metade do tempo de reação, este resultado pode ser relacionado ao espalhamento de luz incidente sobre a formação e crescimento da partícula. Esta informação pode ser utilizada para ser

correlacionada com a informação espectral e assim construir modelos de calibração específicos para monitorar o tamanho das partículas.

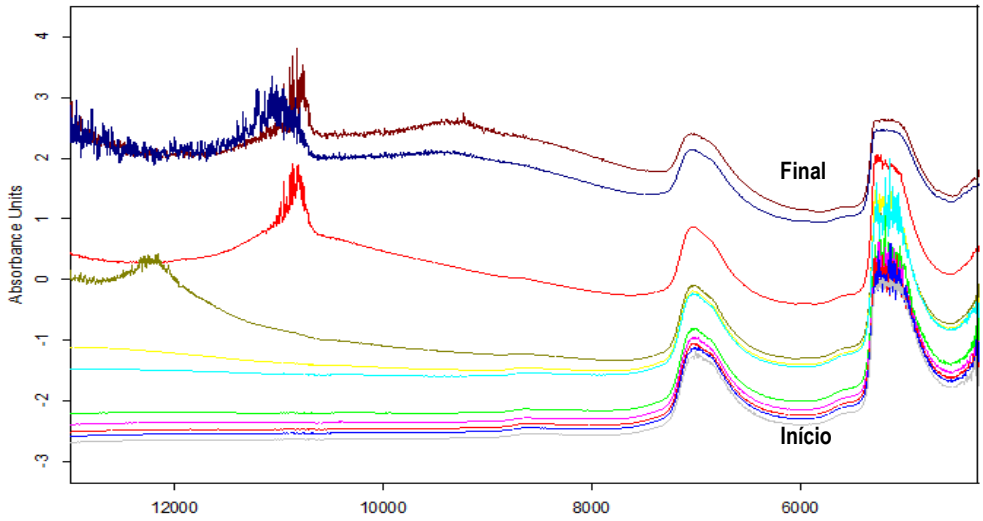


Figura 4.21 – Espectros NIR. Monitoramento de sementes Copolimerização de PS-PMMA, CS57 (R=[SSA/EGDM])

- <u>Espectros Raman</u>

Durante a fase inicial do projeto utilizou-se a espectroscopia Raman como ferramenta de monitoramento durante o período da reação no modo "*off-line*" (retiradas periódicas de amostras) utilizando celas de quartzo com trajetória óptica de 2mm. Assim mesmo, para a caracterização das amostras foi escolhido a menor resolução espectral ($4cm^{-1}$) e 512 varreduras (*scans*). Uma vez escolhidas as condições de operabilidade do equipamento Raman, foram caracterizados, inicialmente, os compostos puros (Sty e MMA). Na Figura 4.22 são observados os espectros Raman para o Sty e o MMA, estes espectros apresentam uma vasta informação química dos diferentes movimentos vibracionais (de estiramento e de deformação) das diferentes ligações que constituem as moléculas destes monômeros, principalmente de vibrações C-C, C=C, C=O, entre outros.

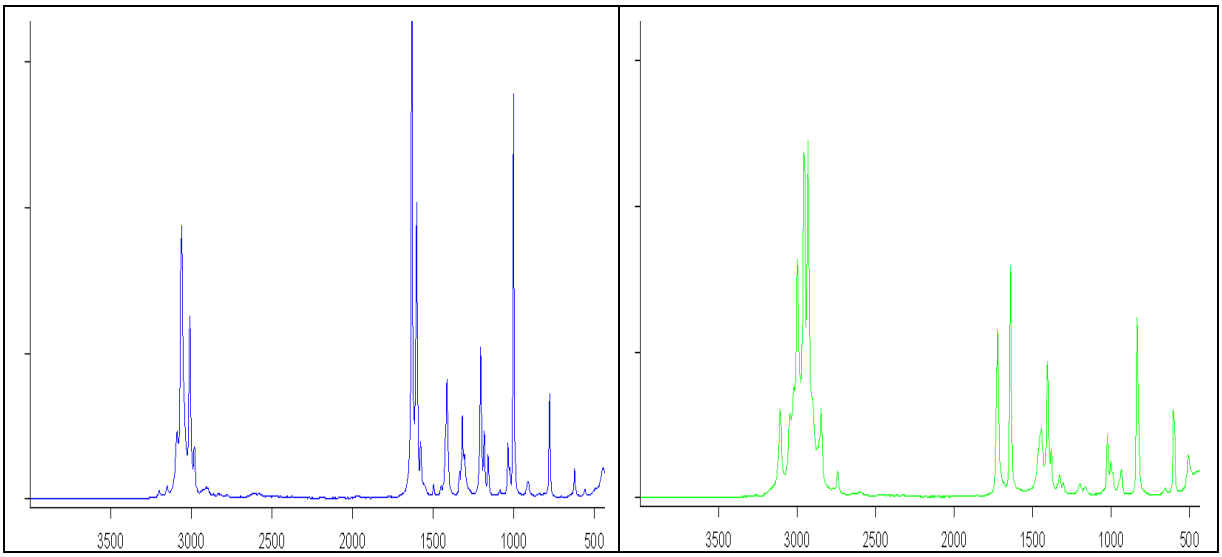


Figura 4.22 – Representação espectral do Sty (esquerda) e MMA (direita). Resolução: 4 cm^{-1}, Varreduras: 512 scans.

Na figura 4.23 é apresentada a evolução da concentração residual do Sty (lado esquerdo) e do MMA (lado direito) ao longo do processo de polimerização em emulsão.

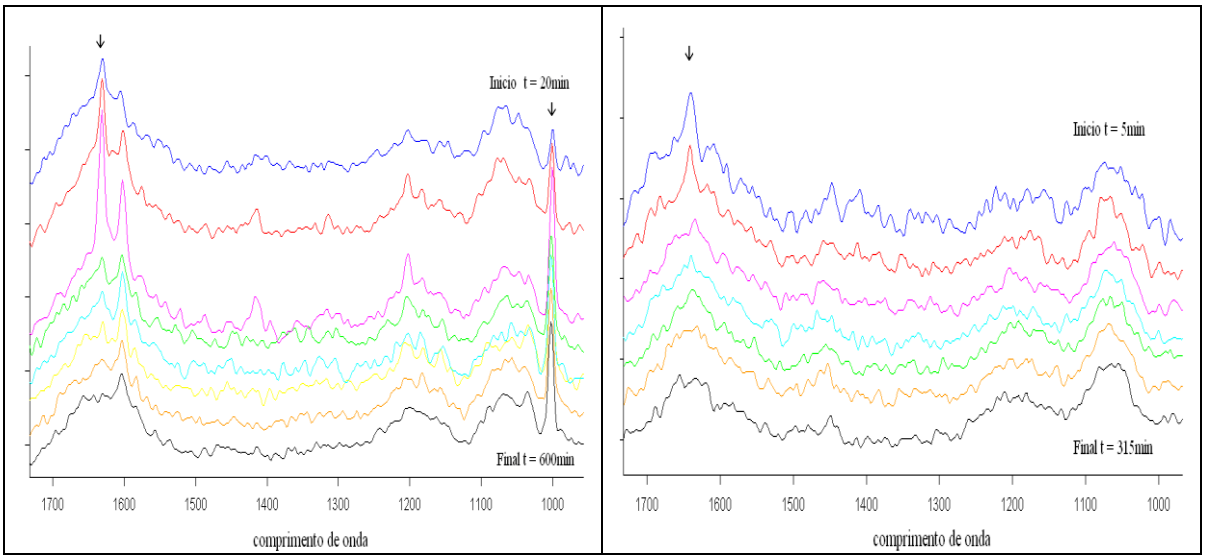


Figura 4.23 – (Esquerda) Evolução Raman de uma reação de polimerização em emulsão de PS (Reação CS14, regime batelada). Primeira coleta Raman aos 20 minutos da reação, tempo total de reação igual a 600 minutos. (Direita) Evolução Raman de uma reação de polimerização em emulsão de pMMA (Reação CS12, regime batelada). Primeira coleta Raman aos 5 minutos da reação, tempo total de reação igual a 360 minutos. Modo off-line com trajetória óptica de 2mm, 4cm^{-1} de resolução e 512 scans.

A sensibilidade Raman é reportada no decréscimo dos picos correspondentes à dupla ligação C=C dos monômeros (banda em 1603 cm^{-1} e banda em 1640 cm^{-1}

para o Sty e MMA, respectivamente, indicadas com uma seta) esta informação permite, por exemplo, elaborar modelos de calibração referentes à concentração residual destes monômeros para a estimação em linha da conversão global (Reis *et al.,* 2004). Pode-se observar também, que existem outros picos que podem ser utilizados como dado importante na calibração, por exemplo, no caso da evolução do Sty, existe a possibilidade de utilizar o pico em 1002 cm^{-1} (atribuído à vibração C-C do anel aromático) como um padrão interno, assim mesmo, a faixa espectral dos 1100-1000 cm^{-1} do MMA pode ter a mesma função. Maiores estudos deverão ser realizados visando obter modelos de calibração robustos e precisos.

Com o intuito de verificar o desempenho da técnica Raman na avaliação de qualitativa do consumo de monômero e formação de polímero, nas figuras 4.24, 4.25 e 4.26 são apresentados os espectros Raman de acompanhamento de reações de homopolimerização de PS preparadas com diferentes receitas. Basicamente a informação proporcionada pela técnica destaca os movimentos vibracionais característicos para dupla ligação do monômero Sty envolvido na polimerização, isto nas bandas de 1603 cm^{-1} e banda de 1002 cm^{-1} para vibração C-C do anel aromático do monômero.

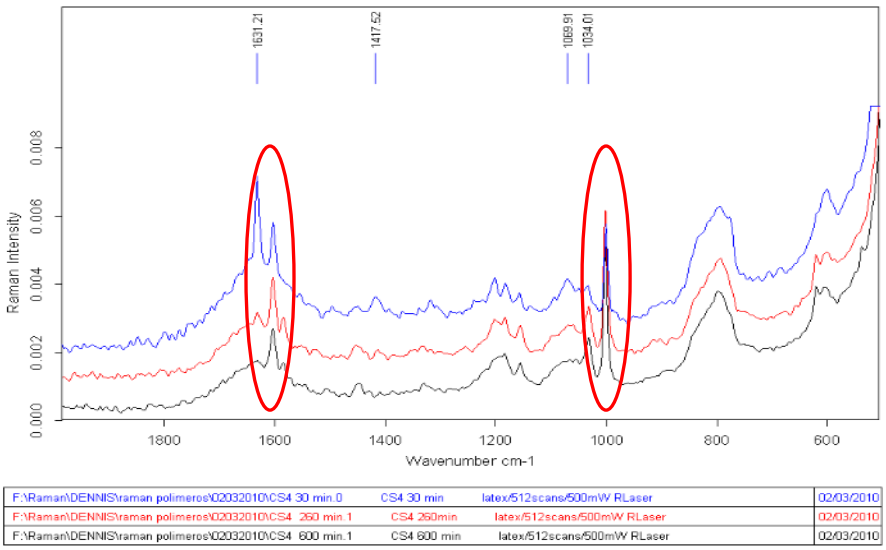


Figura 4.24 - Evolução Raman de uma reação de polimerização em emulsão de Sty (Reação CS4, regime batelada). As coletas Raman aos 30, 260 e 600 minutos da reação, tempo total de reação igual a 600 minutos. Modo *off-line* com trajetória óptica de 2mm, 4cm^{-1} de resolução e 512 *scans*.

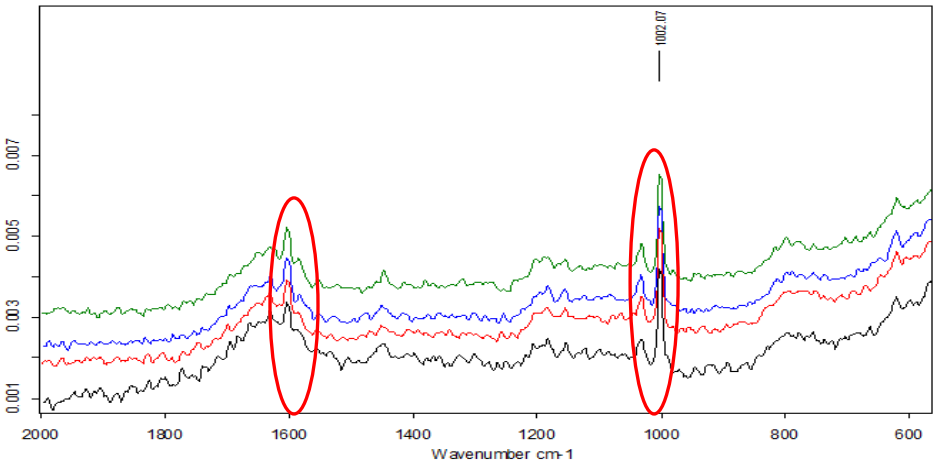
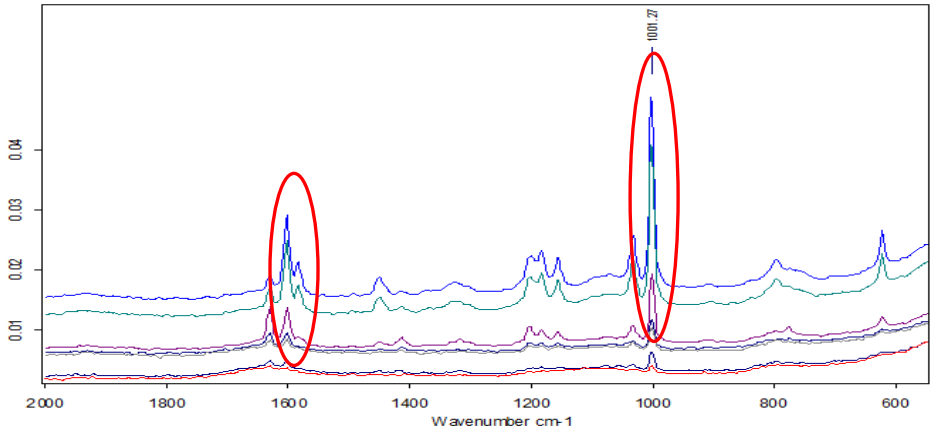


Figura 4.25 - Evolução Raman da reação de polimerização em emulsão de Sty, regime batelada: Reação CS21. As coletas Raman aos 30, 260 e 600 minutos da reação, tempo total de reação igual a 600 minutos. Modo *off-line* com trajetória óptica de 2mm, 4cm^{-1} de resolução e 512 *scans*.



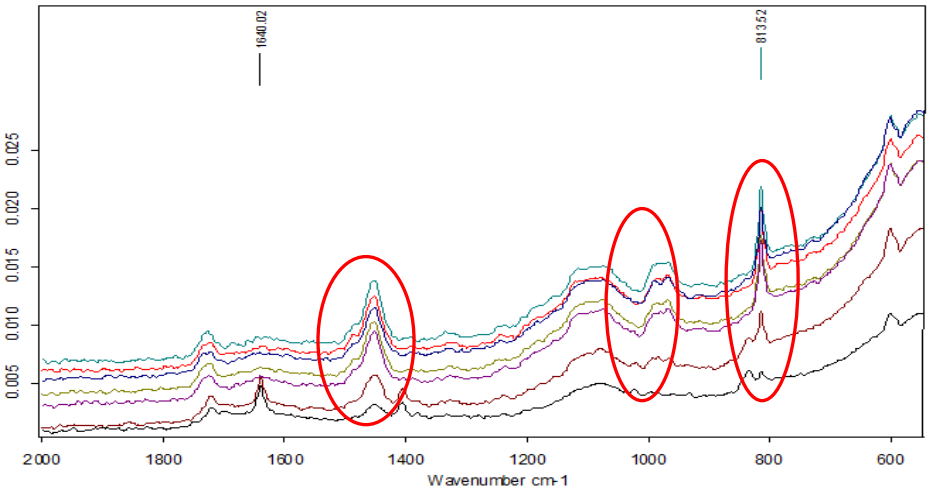


Figura 4.26 - Evolução Raman da reação de polimerização em emulsão de Sty, regime batelada. As coletas Raman aos 30, 260 e 600 minutos da reação, tempo de reação: 600 minutos. Modo *off-line* com trajetória óptica de 2mm, 4cm^{-1} de resolução e 512 *scans*. Superior: Reação CS37. Inferior: CS38.

Nos resultados da figura 4.26 inferior, destaca-se a aparição de picos em diferentes regiões espectrais Raman, os quais não são característicos para o enlace C=C e para o anel C-C do monômero, acredita-se que este comportamento esta relacionado aos ingredientes utilizados na receita, pois nesta reação (CS38) foi utilizada a relação R=[SSA/EGDM]. Maiores estudos devem ser continuados no futuro, pois tanto as técnicas Raman e NIR apresentam-se promissoras para muitas aplicações, neste etapa do trabalho apenas foram utilizadas para avaliar preliminarmente sua utilidade no acompanhamento das reações de polimerização.

4.2.1.4 Elaboração de modelos de calibração NIR para partículas semente

Com o objetivo de avaliar a eficiência das técnicas espectroscópicas foram elaboradas curvas de calibração que permitiram observar a correlação entre algumas propriedades da partícula e o avanço da polimerização em tempo real. Nesse sentido, para a elaboração de modelos de calibração foram utilizadas sementes de PS e PMMA, ambas sintetizadas em reações de polimerização em emulsão convencional livre de emulsificante sob o regime em batelada no modo *on-line*. Neste trabalho adotou-se o tamanho médio da partícula como característica a ser avaliada, visando a procurar outras propriedades que possam ser também avaliadas em etapas posteriores. Os resultados experimentais indicaram que na faixa espectral estudada é possível o monitoramento do diâmetro das partículas quando a evolução do conteúdo de polímero é similar ao longo das reações. O procedimento e resultados são descritos a continuação.

a) Sementes de Poliestireno (PS)

Para a construção deste modelo foram coletados espectros através da sonda de imersão NIR ao longo das reações de polimerização de estireno. Segundo a Figura 4.27, observa-se que existem variações de intensidade (absorbância) em algumas regiões da faixa espectral, sendo as mais representativas os compreendidos entre os 4500 até os 5000 cm^{-1} e de 5900 até os 6200 cm^{-1} que correspondem aos movimentos vibracionais da dupla ligação C=C. Além desses espectros, observa-se com grande atenção o incremento da intensidade no final da faixa espectral (aproximadamente entre os 9000 até os 14000 cm^{-1}) onde a absorbância dos

componentes é mínima. Acredita-se que o aumento deste desvio na linha base seja atribuído ao espalhamento da luz incidente sobre a formação e crescimento da partícula. Embora, isto justifique sua independência frente à concentração do monômero, o atual modelo não consegue separá-lo do teor do polímero já que estas variáveis estão diretamente relacionadas. Para "desacoplar" estas variáveis, as reações foram realizadas seguindo uma evolução similar até que se atinja um teor de polímero de até 20%.

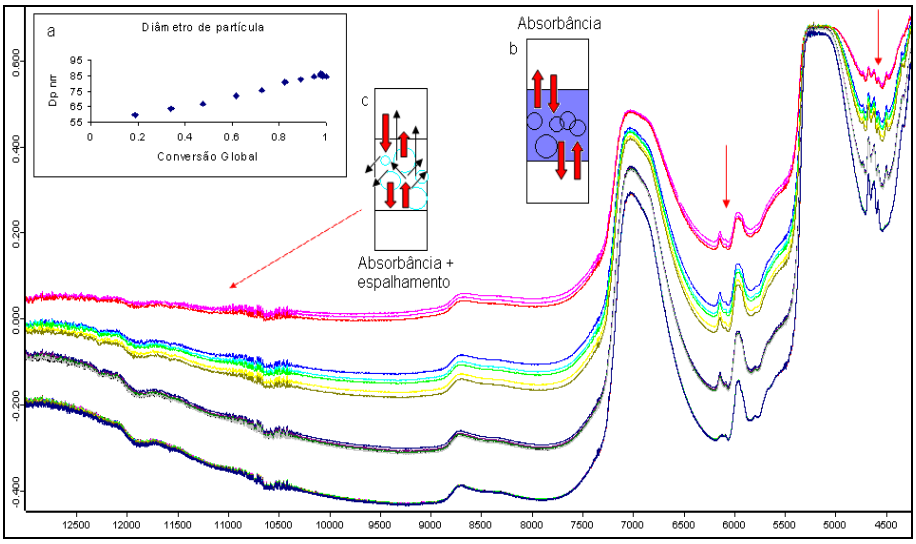


Figura 4.27 - Evolução espectral da polimerização do estireno. a) Acompanhamento do tamanho de partícula ao longo da conversão global. b) Evolução das regiões de absorbância das ligações duplas e simples. c) Evolução da intensidade devido ao incremento do diâmetro de partícula e teor de polímero.

O modelo de calibração NIR foi elaborado a partir de dados coletados em linha ao longo de varias reações de polimerização sob diversas condições operacionais. A tabela 4.13 apresenta as reações utilizadas para elaborar o modelo de calibração e para a validação externa.

Foram utilizados como pré-tratamentos espectrais a primeira derivada com 17 pontos de alisamento e o vetor de normalização na região dos 9500-13000 cm^{-1}. Estes pré-tratamentos foram adotados pela experiência do grupo de pesquisa na área de monitoramento em linha de processos de polimerização do LSCP-DEQ-USP (Reis *et al.* 2003ª, Chicoma *et al.* 2011). Quatro componentes principais foram usados atingindo um coeficiente de correlação igual a 0.91 e um erro médio de predição por validação cruzada igual a 9.52nm. O gráfico de paridade da calibração (vide figura 4.28a) exibe uma boa concordância entre os dados experimentais e os

dados estimados pela validação cruzada (validação interna). O modelo de calibração foi testado com os espectros de reações que não participaram do treinamento do modelo (denominando-se de “validação externa”) para verificar sua capacidade de predição, este resultado observa-se na figura 4.28b. As figuras 4.29a e 4.29b exibem os dados para novas reações tratadas com este modelo.

Tabela 4.13 - Reações utilizadas para elaborar o modelo de calibração.

Reação	Regime	Dp final (nm)
CALI 1	Batelada	74
CALI 2	Semicontinuo	184
CALI 3	Semicontinuo	72
CALI 4	Semicontinuo	85
CALI 5	Semicontinuo	99
CALI 6	Batelada	99.9
VALI 1	Semicontinuo	91
VALI 2	Batelada	111.8
VALI 3	Batelada	125.8

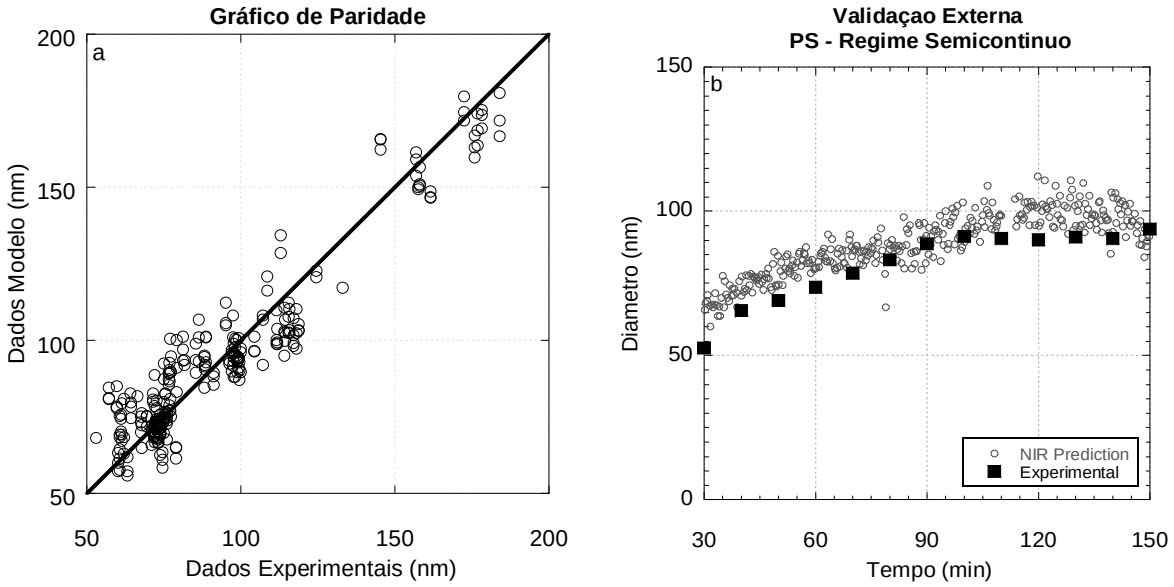


Figura 4.28 - a) Gráfico de paridade entre os dados experimentais e os dados preditos pelo modelo via validação cruzada. b) Validação externa dos dados preditos pelo modelo de calibração NIR e os dados experimentais (VALI1) coletados pela técnica de referência (DLS) ao longo da reação de polimerização em emulsão convencional em regime semicontinuo.

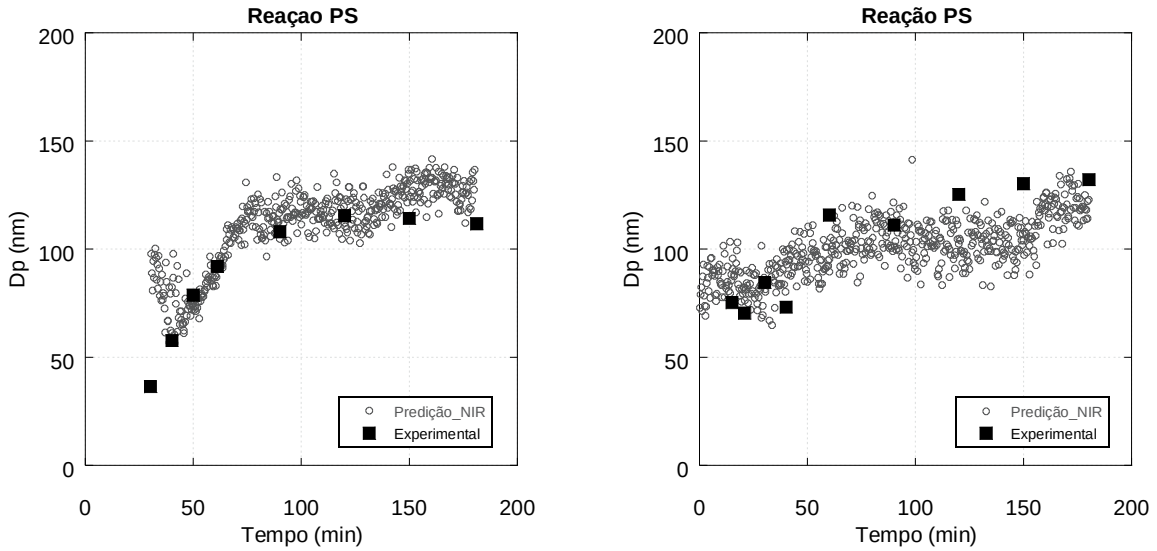


Figura 4.29 - Validação externa dos dados preditos pelo modelo de calibração NIR e os dados experimentais coletados pela técnica de referência (DLS) ao longo das reações (a) VALI 2 e (b) VALI 3 de polimerização em emulsão convencional em regime batelada.

Em todos os casos, o modelo foi capaz de predizer satisfatoriamente a evolução do tamanho médio das partículas ao longo do processo de polimerização em emulsão convencional livre de emulsificante. Uma observação no resultado da figura 4.29a em relação a predição NIR é a aparição de um diâmetro inicial em torno a 100 nm e seguidamente uma diminuição deste diâmetro até alcançar um tamanho médio de aproximadamente 60 nm e logo um aumento continuo até atingir o tamanho final. Esse comportamento inicial pode ser atribuído à formação de gotas de monômero ao início da polimerização, os quais desaparecem após início da polimerização. O resultado apresentado nesta figura também estaria mostrando a capacidade da técnica NIR de acompanhar todo o fenômeno de formação de partículas na polimerização.

b) Sementes de po(limetacrilato de metila) (PMMA)

Seguindo o mesmo procedimento adotado no item (a) foi elaborado um modelo de calibração que permita o monitoramento em linha da evolução do tamanho médio das partículas de PMMA ao longo de reações de polimerização em emulsão convencional. O modelo de calibração foi elaborado com reações que seguiram diferentes condições operacionais. A tabela 4.14 apresenta as diferentes reações utilizadas na elaboração do modelo de calibração assim como as usadas na validação. O modelo utilizou a primeira derivada com 17 pontos de alisamento como

pré-tratamento espectral, com apenas três componentes principais atingiu um coeficiente de correlação igual a 0.97 e o RMSECV igual 5.78nm.

As figuras 4.30a e 4.30b exibem os gráficos da validação interna (via validação cruzada) entre os dados preditos pelo modelo e os dados experimentais coletados pelo método de referência (CALI 7 e CALI 8). Na figura 4.31 e na figura 4.32 são apresentadas as validações externas entre o modelo de predição com as reações que não participaram da calibração (VALI 4, VALI 5 e VALI 6, respectivamente) exibindo uma razoável concordância.

Tabela 4.14. Receitas utilizadas para polimerização em emulsão de MMA.

Reagentes	CALI 7	CALI 8	VALI 4	VALI 5	VALI 6
MMA	-----	-----	-----	10.10	-----
AA	-----	-----	-----	-----	-----
$Na_2S_2O_8$	0.62	0.21	0.16	0.1	0.06
Água	98.36	74.67	74.7	89.65	99.76
SLS	0.88	0.17	0.21	0.1	0.12
Igepal 880	0.1	0.01	0.01	-----	-----
Na_2CO_3	0.04	0.04	0.04	0.05	0.06
Semente	-----	24.9*	24.88**	-----	-----
Alimentação (%)					
MMA	99.0[a]	99.0[b]	99.0[c]	-----	100[d]
AA	1.0[a]	1.0[b]	1.0[c]	-----	-----
$Na_2S_2O_8$	-----	-----	-----	-----	"shot"[e]
Água	-----	-----	-----	-----	"shot"[e]
Temperatura	65	65	65	70	70[f]
Final Dp (nm)	80.9	156.9	246.4	87.3	73.2

* Látex a partir da reação CALI 7, ** Látex a partir da reação CALI 8.
[a] MMA/AA = 99/1 (%) quatro adições equivalentes , representa 23.64% da massa total.
[b] MMA/AA = 99/1 (%) quatro adições intermitentes equivalentes, representa 25.12% da massa total.
[c] MMA/AA = 99/1 (%) quatro adições intermitentes equivalentes, 33.47% da massa total.
[d] adição de MMA durante duas etapas, aproximadamente 10% da massa total.
[e] Solução aquosa de água/iniciador % (98.9/0.01) após 90 minutos da reação.
[f] Temperatura durante os primeiros 30 minutos, logo, a temperatura foi incrementada a 80ºC.

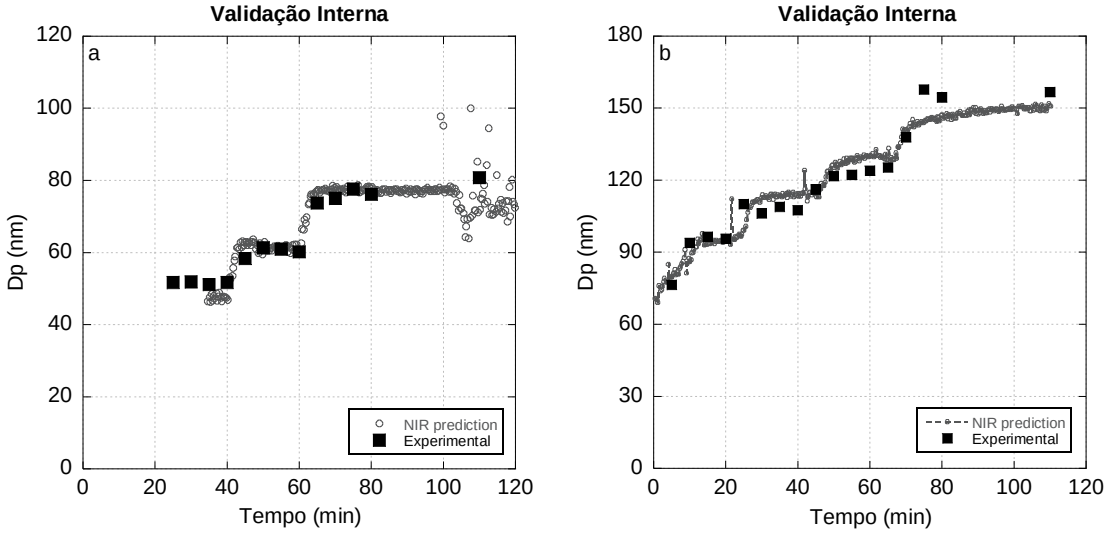


Figura 4.30 - Comparação entre os dados estimados pelo modelo de calibração e os dados experimentais por validação interna. a) Reação CALI 7 e b) Reação CALI 8.

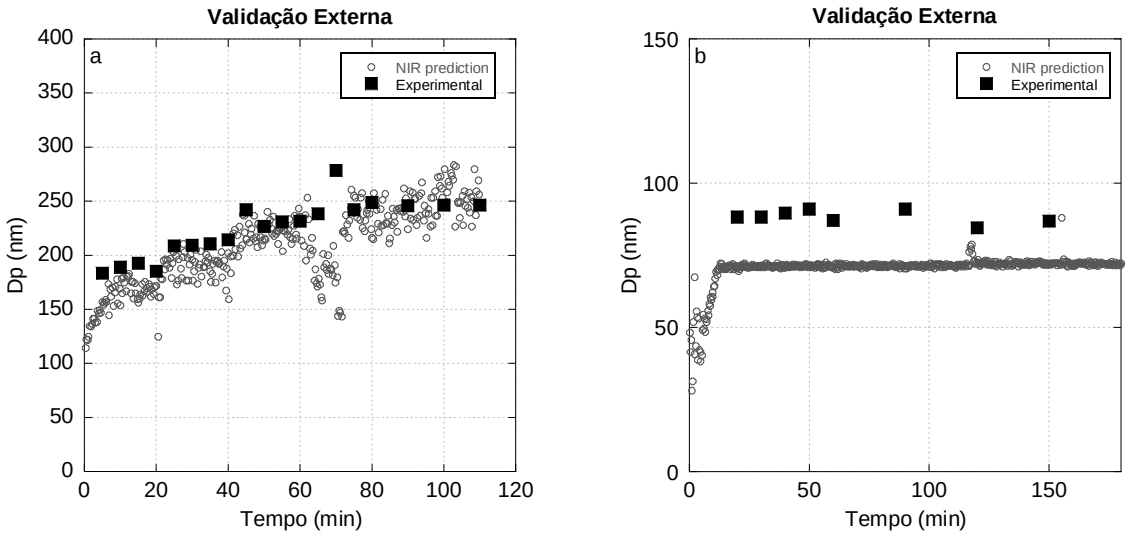


Figura 4.31 - Comparação entre os dados estimados pelo modelo de calibração e os dados experimentais por validação externa. a) Reação VALI 4 e b) Reação VALI 5.

Até agora, o modelo de calibração descreve o monitoramento do crescimento do tamanho médio das partículas no caso de sementes poliméricas de PS e PMMA utilizando o mecanismo por nucleação micelar, posteriores estudos devem ser realizados para complementar o monitoramento acompanhando sementes livre de emulsificante.

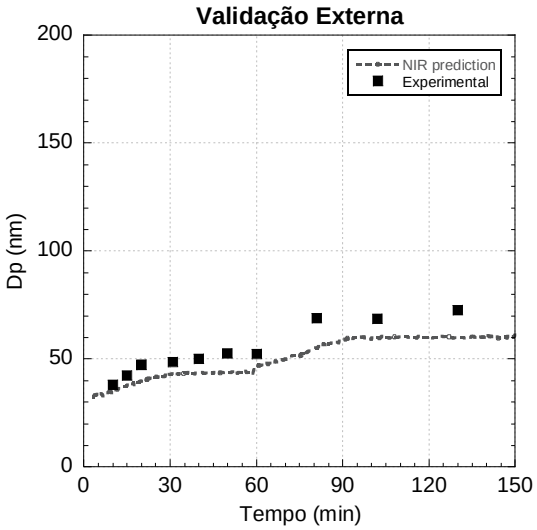


Figura 4.32 - Comparação entre os dados estimados pelo modelo de calibração e os dados experimentais por validação externa (VALI 6).

Finalmente, o modelo foi testado com a reação CS58 e CS58B com objetivo de avaliar a sensibilidade do modelo frente ao crescimento das partículas como

produto do revestimento da semente (PS) pela segunda etapa de polimerização (PMMA). Pode-se observar na figura 4.33, o modelo de predição NIR é capaz de identificar o crescimento das partículas ao longo das duas etapas de polimerização apresentando boas concordâncias com os dados experimentais coletados pela técnica DLS.

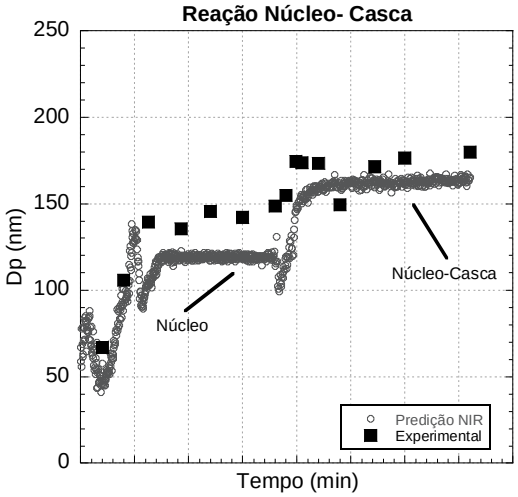


Figura 4.33 - Validação do modelo de calibração NIR frente aos dados experimentais da reação CS58 e CS58B para a formação de partículas tipo núcleo-casca (PS/PMMA).

4.2.1.5 Elaboração de modelos de calibração Raman para partículas semente

Neste projeto, a sensibilidade da espectroscopia Raman é testada sobre sistemas de polimerização em emulsão livre de emulsificante para a produção de sementes de estireno e metacrilato de metila e seu copolímero sob o regime em batelada no modo *at-line*. A elaboração de modelos de calibração quimiométrica é proposta (de acordo com a figura 3.9) com objetivo de correlacionar o espectro Raman com o tamanho médio da partícula ao longo do processo de polimerização. No entanto, a idéia da aplicação desta técnica sobre elaboração de partículas núcleo-casca (etapa de revestimento) deve ser desenvolvida em posteriores trabalhos de pesquisa.

O procedimento para elaboração destes modelos de calibração utilizou os espectros de um total de 11 reações de polimerização livre de emulsificante para preparação de sementes de PS, PMMA e PS-PMMA com diferentes tamanhos médios. Cinco reações foram selecionadas para o conjunto de calibração e seis para o conjunto de validação externa. A tabela 4.15 descreve a porcentagem em peso dos componentes envolvidos em cada reação. As reações para formar PS, PMMS e PS-

PMMA foram codificadas aleatoriamente para evidenciar a capacidade de predição do modelo.

Tabela 4.15. Receita das reações utilizadas para elaborar o modelo de calibração (porcentagem em massa).

Reação	Monômeros	% mon_1	% mon_2	% KPS	% H_2O	%SVBS	%EGDM
RaCAL1	Sty	9.826		0.078	89.892	0.005	0.199
RaCAL2	MMA	9.997		0.106	89.690	0.005	0.202
RaCAL3	MMA	10.002		0.060	89.734	0.004	0.200
RaCAL4	Sty	10.002		0.151	89.626	0.011	0.210
RaCAL5	MMA	9.936		0.157	89.695	0.011	0.201
RaVAL1	Sty-MMA	5.022	5.122	0.151	89.492	0.011	0.202
RaVAL2	Sty	10.045		0.158	89.573	0.012	0.212
RaVAL3	MMA	9.996		0.155	89.638	0.011	0.200
RaVAL4	Sty	10.315		0.152	89.322	0.012	0.199
RaVAL5	Sty-MMA	5.021	5.004	0.158	89.603	0.013	0.201
RaVAL6	Sty-MMA	5.013	5.004	0.157	89.613	0.012	0.201

A tabela 4.16 exibe os diferentes tamanhos médios finais obtidos em cada uma das reações utilizadas para a elaboração do modelo de calibração assim como o conjunto de reações designadas para a validação externa.

Tabela 4.16 - Diâmetro final via DLS para as reações.

Reação	Monômeros	Set	Diâmetro Final (nm)
RaCAL1	Sty	Calibração	305.6
RaCAL2	MMA	Calibração	413.1
RaCAL3	MMA	Validação	344.7
RaCAL4	Sty	Calibração	346.9
RaCAL5	MMA	Validação	402.1
RaVAL1	Sty-MMA	Validação	274.9
RaVAL2	Sty	Calibração	289.7
RaVAL3	MMA	Calibração	365.9
RaVAL4	Sty	Validação	302.3
RaVAL5	Sty-MMA	Validação	284.6
RaVAL6	Sty-MMA	Validação	296.4

De acordo com a figura 4.34, é observado o decréscimo dos picos atribuídos aos monômeros e o incremento de outros, produto da formação do polímero ao longo do

processo de polimerização livre de emulsificante. Adicionalmente, além de observar picos constantes que correspondem aos grupos funcionais repetitivos na cadeia polimérica, observa-se também o deslocamento significativo da linha base, com maior acentuação nas regiões de menores freqüências da faixa espectral. Este deslocamento pode ser melhor observado na figura 4.35 onde é comparado com o espectro de água pura e uma mistura de água e monômero, estes espectros não apresentam um desvio da linha base como o apresentado pela seqüência de espectros de formação de látex ao longo do progresso da reação, como tal, atribuímos que isto se deve á formação das partículas poliméricas e também do teor de polímero gerado.

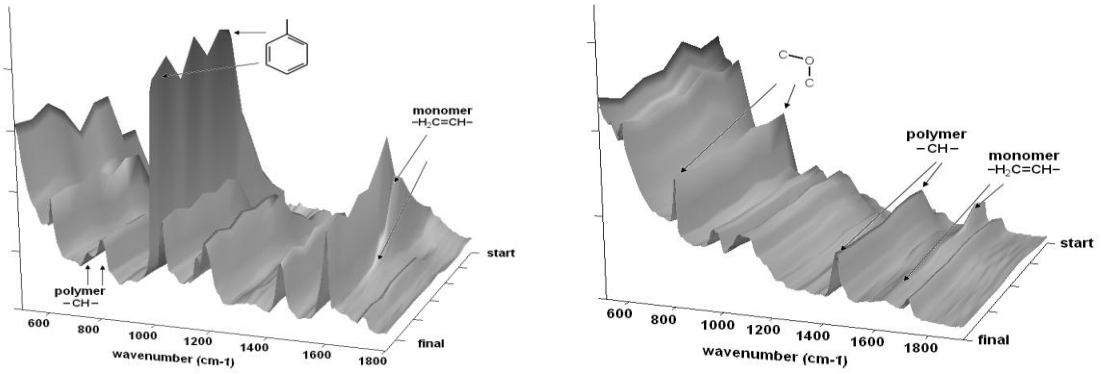


Figura 4.34 - Acompanhamento Raman (3D) ao longo das reações de polimerização em emulsão de poliestireno (esquerda) e polimetacrilato de metila (direita).

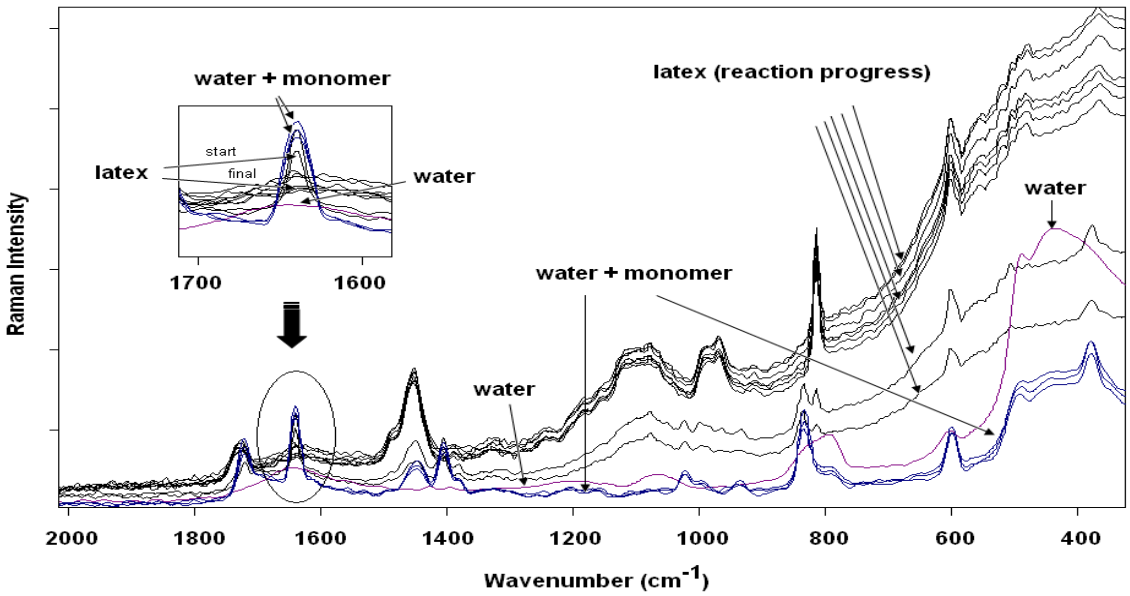


Figura 4.35 - Comparação espectral Raman de água, água + monômero e o látex ao longo de processo de polimerização em emulsão.

O conjunto de calibração foi elaborado a partir dos valores coletados pelo método de referência (DLS) e as informações espectrais adquiridas via Raman através da retirada de amostras em diferentes intervalos de tempo do processo. Foi selecionada a região espectral 600–200 cm^{-1} utilizando a primeira derivada com 17 pontos de alisamento como pré-processamento espectral. Na calibração, foram escolhidos 6 componentes principais (vide figura 4.36a) como aquele que representa o menor erro de predição de uma validação interna desenvolvida via validação cruzada no modo “leave-one-out” (RMSECV=26.6 nm). Em seguida, os resultados desta validação foram exibidos em um gráfico de paridade (figura 4.36b) observando-se uma boa concordância entre os valores preditos pelo modelo de calibração e os dados experimentais (R^2=0.9304).

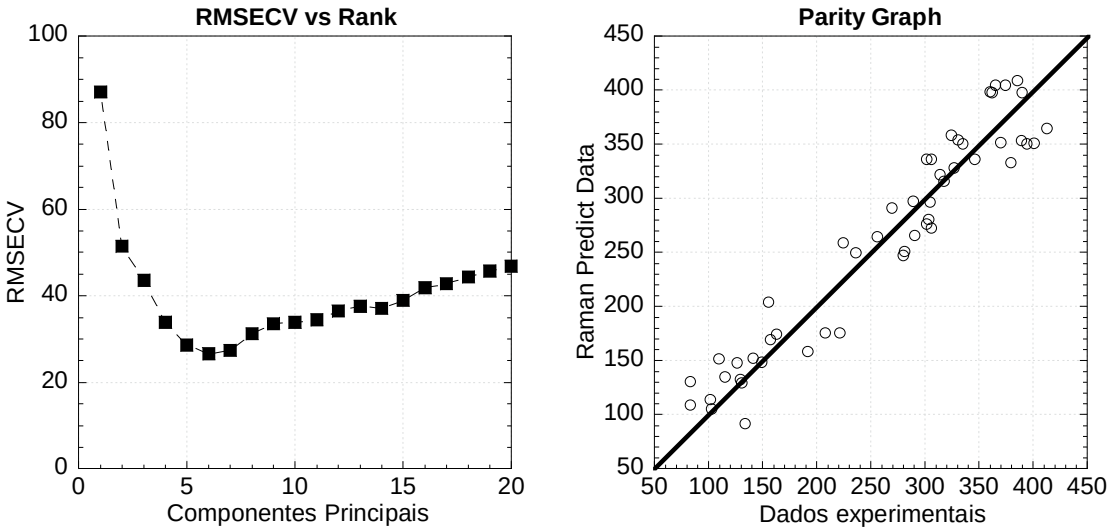
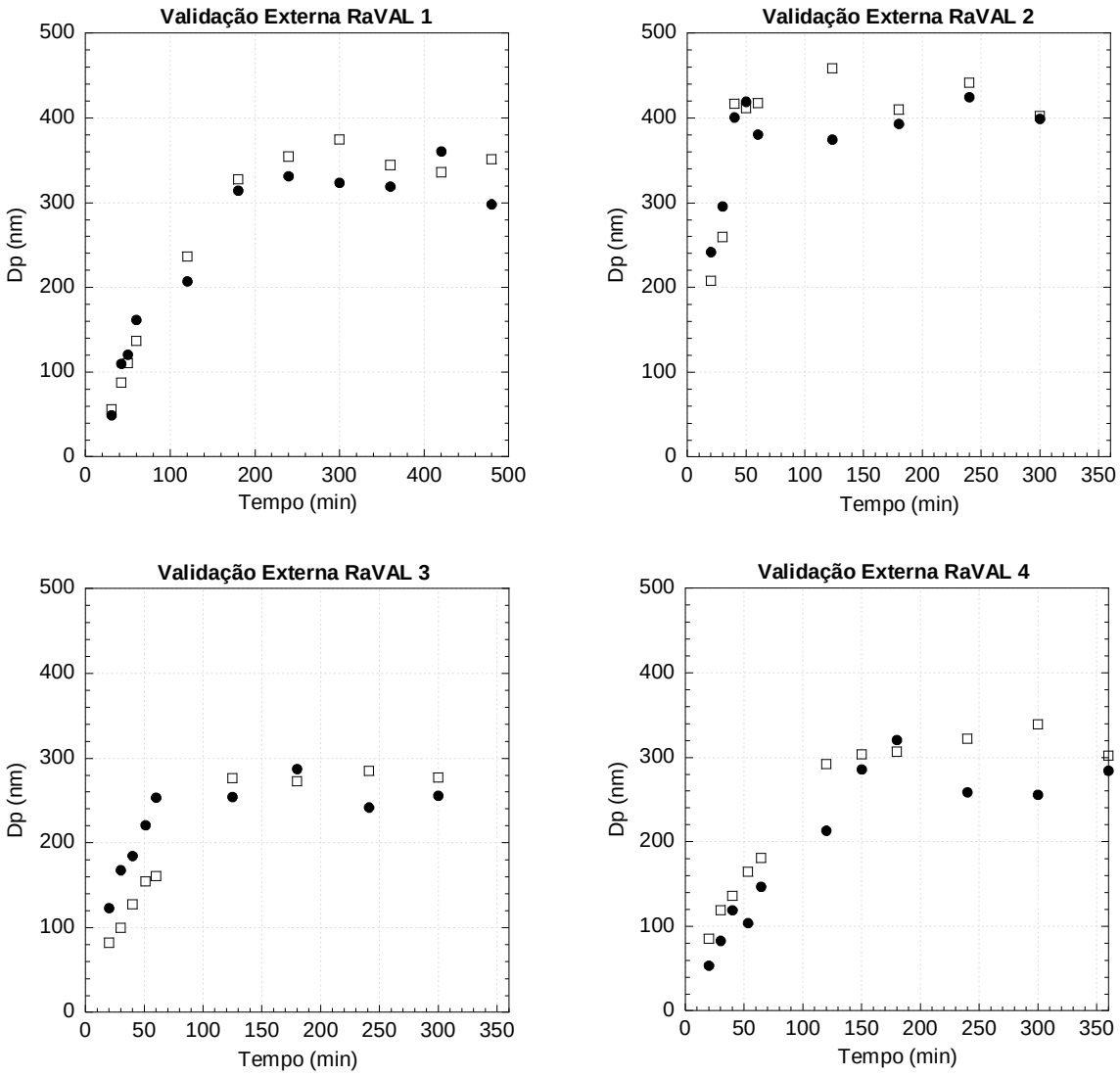


Figura 4.36 - Validação interna do modelo de calibração. a) RMSECV vs PC´s, b) Gráfico de paridade entre os dados preditos Raman e os dados experimentais medidos pelo analisador de partículas.

O modelo de calibração foi testado com um conjunto de reações (no total de 6 reações da tabela 4.16) que seguem as mesmas condições operacionais e que não participaram na preparação do modelo. De acordo com a figura 4.37 o modelo de predição acompanha satisfatoriamente a evolução do crescimento da partícula polimérica em cada uma destas reações. Cabe destacar que, a evolução do tamanho médio das partículas e o teor do polímero se encontram intimamente relacionados e que todas as reações envolvidas seguem um teor de polímero final de 10%. A independência entre estas variáveis deve ser desenvolvida em futuras pesquisas.

Os resultados obtidos indicam satisfatoriamente o uso da espectroscopia Raman como uma ferramenta de predição para a evolução do tamanho médio de partículas poliméricas indistintamente do material produzido (seja *homo*- ou *co*- polímero) durante as reações de polimerização livre de emulsificante.



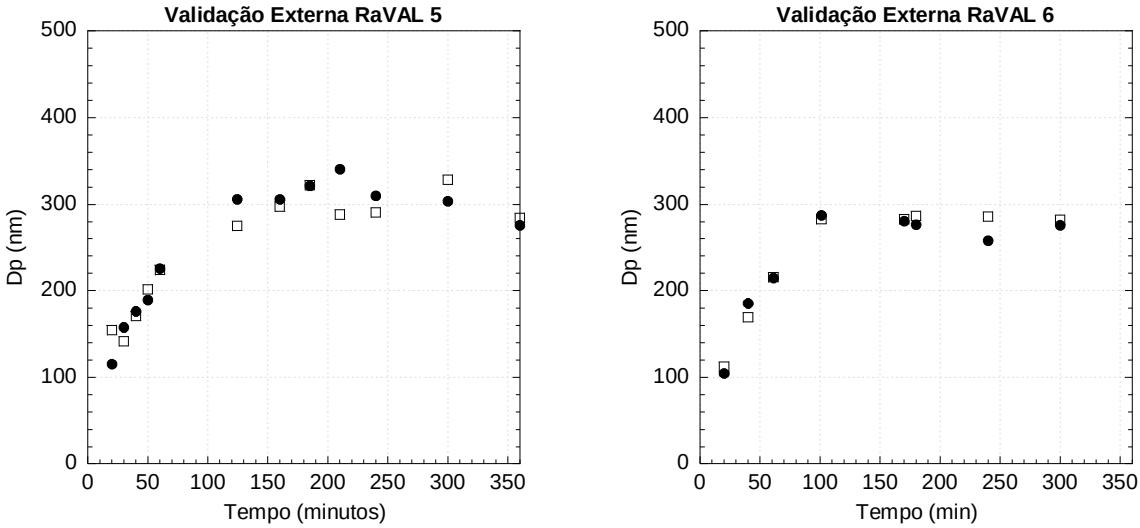


Figura 4.37 - Validação externa do modelo de calibração Raman (●) com dados experimentais (□) retirados no modo "at-line" ao longo de reações de polimerização em emulsão de PS, PMMA e PS-PMMA.

Cabe destacar que a elaboração de modelos de calibração para a proposta desta tese, tem duas etapas. A primeira para identificar propriedades que possam ser correlacionadas com os espectros obtidos das reações de polimerização livre de emulsificante. E a segunda etapa para avaliar a eficiência de ambas técnicas, NIR e Raman, na elaboração de modelos de calibração que permitam predizer as diferentes morfologia de uma partícula estruturada núcleo-casca. A primeira etapa foi desenvolvida e apresentada através dos modelos descritos nos itens anteriores, os quais correlacionaram o crescimento da partícula, que também apresenta correlação com o teor de sólidos. Já a segunda etapa foi desenvolvida parcialmente, pois só as sementes foram estudadas pela limitação de tempo, por este motivo, nas seguintes etapas do trabalho não será tratado o tópico sobre modelos de calibração para predição de morfologias núcleo-casca. O único resultado em relação à formação de partículas núcleo-casca que for testado com mo modelo NIR pode ser observado no item 4.2.1.4, figura 4.33. Neste resultado claramente é vista a variação de tamanho ao longo do processo de polimerização, porém não podemos ainda inferir alguma relação direta em referência a morfologia da partícula mais se uma relação indireta com o crescimento de tamanho da partícula ao início do segundo estágio de polimerização.

Acredita-se que em trabalhos futuros se consigam construir modelos de calibração que permitam identificar o comportamento da etapa de revestimento para formação

de partículas com estrutura núcleo-casca utilizando as duas técnicas espectroscópicas NIR e Raman. Com estes resultados a linha de pesquisa nesta área continua ampliando o foco de aplicações destas técnicas.

4.2.2 Avaliação preliminar das condições de revestimento das sementes

Nesta etapa as sementes preparadas na etapa anterior são escolhidas para ser revestidas. A seleção foi feita considerando o menor tamanho obtido, a monodispersidade e a estabilidade do polímero semente. Da mesma forma, os parâmetros e condições do processo para este segundo estágio também foram definidos, neste caso são consideradas algumas características das sementes, principalmente a Tg, e as características de superfície (agentes utilizados na sua preparação). A massa molar da semente foi observado só como medida de referência. A tabela 4.17 apresenta as sementes escolhidas com as respectivas receitas para o segundo estágio (revestimento) e uma discussão breve sobre a seleção destes parâmetros e condições é apresentada.

Tabela 4.17.- Revestimento de sementes, segundo estágio da polimerização

NOME	REGIME	NÚCLEO	CASCA	w M	w I	w H_2O	w Semente	T°C
CS2	Batelada	PS		7,21	0,078	293		70
CS2b	Batelada	PS	MMA	32,68	0,169	103	159	70
CS3	Batelada	STY-MMA		7,03	0,156	294		80
CS3b	Batelada	STY-MMA	MMA	38,63	0,170	102	165	80
CS14	Batelada	PS		3,34	0,152	293		80
CS14b	Batelada	PS	MMA	6,85	0,152	128	165	80
CS15	Batelada	PS		3,43	0,154	293		80
CS15b	Batelada	PS	MMA	50,25	0,150	50	180	70
CS16	Batelada	PS		3,41	0,158	293		80
CS16b	Batelada	PS	MMA	15	0,154	135	151	70
CS21	Batelada	PS		0,35	0,155	296		80
CS21b	Batelada	PS	MMA	1,13	0,062	200	99	70
CS24	Batelada	PS		3,45	0,15	296		80
CS24b	Batelada	PS	MMA	1,13	0,052	200	99	70
CS25	Batelada	PS		3,41	0,156	296		80
CS25b	Batelada	PS	MMA	0,7	0,103	158	0,751	70
CS37	Batelada	PS		50,132	0,233	448,52		80
CS37b	Batelada	PS	MMA	21,39	0,0208	300		60
CS38	Batelada	PS		49,99	0,529	448,48		80
CS38b	Batelada	PS	MMA	21,39	0,081	300		60

w M : massa do monômero (g);
w H20 : massa de água (g);
T : Temperatura do processo (°C)
w I : massa do iniciador (g)
w Semente: massa da semente (g)

4.2.2.1 Influência de parâmetros e condições de processo

Diversos parâmetros do processo do segundo estágio influenciam sobre a polimerização do polímero formador da casca, por isso eles devem ser estabelecidos com atenção visando atingir um revestimento homogêneo sobre a superfície das sementes. Para tal objetivo devem-se levar em conta algumas características das sementes. Uma discussão breve sobre cada um dos parâmetros e condições estabelecidas, segundo as características das sementes, é apresentada nos próximos itens.

a) Temperatura do processo e condições de alimentação do monômero

A temperatura do processo e as condições de alimentação estabelecidas para o segundo estágio foi definido segundo os valores de temperatura de transição vítrea (T_g) das sementes. Assim, a temperatura do processo foi definida para um valor menor que a temperatura de transição vítrea da semente, devido a que a maioria das sementes escolhidas tem sua T_g acima de 80°C, então a temperatura do segundo estágio foi definida como 70°C. Algumas considerações mencionadas na literatura em relação a T_g da semente e a seleção da forma de alimentação do monômero do segundo estágio, indicam que para T_g's muito baixas a alimentação do monômero deveria ser feito de uma vez, ou seja o sistema operaria em batelada para evitar formação de partículas secundárias. Já no caso em que as T_g's fossem altas, então a estratégia adotada para a alimentação pode ser feita através de condições de semi-batelada, neste modo consegue-se que a alimentação seja em regime de avidez (*starved*), evitando assim também a formação de partículas secundárias no segundo estágio da polimerização. Considerando os resultados de T_g's das sementes obtidas na etapa anterior (figura 4.12), as quais mostram um aumento da T_g com o uso de agentes de superfície (por exemplo, CS21 com EGDM), logo este resultado sugere que a estratégia de alimentação de monômero a ser adotada deve considerar a alimentação em condições de avidez e assim o regime do processo adotado foi em semi-batelada.

b) Grau de saturação do monômero formador de casca

A quantidade de monômero a ser utilizado para o segundo estágio da polimerização também é de importância para evitar a formação de novas partículas (ou nucleação

secundária). Também o tamanho e estabilidade da partícula serão afetados quando a concentração do monômero formador da casca varia. Considerando o estudo apresentado por Chen e Sajjadi (2009), neste projeto se adotou uma porcentagem de saturação de monômero para o segundo estágio dentre 25% até 75%. Os resultados em que se observam a influência destas variações são as amostras CS21B e CS25B. Em ambas amostras a porcentagem de saturação mais adequada resultou ser 75%, por tanto se adotou esse valor para as seguintes formulações de revestimento.

c) Massa molar do polímero semente

Estes valores foram utilizados como referência para preparação do revestimento das sementes. Nos resultados da figura 4.10, ao comparar as massas molares de duas sementes (CS16 e CS38) preparadas nas mesmas condições, mas com variação no uso da relação [SSA/EGDM] na última, observa-se que ambas sementes apresentam uma leve variação na sua massa molar. Porém, o uso de agentes no caso da CS38 limita a comparação entre ambos resultados, como for explicado no item 4.2.1.2 (b). Estudos mais pontais sob a influência da massa molar de sementes para formar partículas estruturadas devem ser realizados em futuros trabalhos para complementar os resultados obtidos neste projeto.

d) Superfície da partícula semente

Os agentes modificadores de superfície permitem criar diversas possibilidades na cinética de reação em um segundo estágio. A semente antes de ingressar a este estágio precisa estar em condições de tamanho pequena, monodispersa, e ser tanto termodinâmica quanto cineticamente estável devido a que isso significaria uma condição que permita um revestimento ótimo das mesmas, e assim, atingir uma partícula final estável com morfologia núcleo-casca, portanto, os agentes que possam ser utilizados no primeiro estágio são de importância para garantir ditas condições. Nesse sentido, considerando varias sementes preparadas com diferentes agentes nas suas formulações foram usadas para ser revestidas neste segundo estágio. Colocou-se muita atenção nos resultados da preparação de sementes com uma relação ótima de R=[SSA/EGDM] (vide item 4.2.1.1d), pois devido as características que estas mostraram (ser de tamanho pequena, monodispersa, estável e com boa chance de evitar difusão dos radicais dentro das partículas

sementes, pelo uso do reticulante) pode-se concluir que este tipo de semente se torna adequada para os objetivos da etapa de revestimento.

4.2.2.2 Caracterização de partículas obtidas no segundo estágio

A caracterização das partículas e processo deste segundo estágio foi realizada de forma comparativa com os resultados do primeiro estágio. Assim, as sementes e as partículas finais foram caracterizadas juntas. Os detalhes da caracterização são discutidos nos próximos itens.

a) Tamanho da partícula e distribuição de tamanho

Nesta avaliação varias sementes preparadas em diferentes condições foram revestidas (CS3, CS12, CS14, CS15, CS16, CS21, CS25, CS37 e CS38). Os resultados do crescimento da partícula do segundo estágio são apresentados em todos os casos de forma comparativa em relação ao crescimento das sementes. Já para o caso da avaliação da distribuição de tamanho os resultados são apresentados considerando a etapa inicial e final do processo de revestimento, sendo que estas medidas foram realizadas pelo analisador de partículas tipo *Coulter* NP4 (DEQ-USP).

Os resultados obtidos em cada um dos revestimentos são discutidos a seguir. Nas figuras 4.38 e 4.39, lado esquerdo, observa-se comparativamente o crescimento da partícula em relação à semente CS3 e CS12 respectivamente, estes resultados indicariam indiretamente que realmente conseguiu-se de forma homogênea revestir as sementes. Nas figuras 4.38 e 4.39, lado direito, observa-se uma distribuição estreita em ambas etapas (inicial e final), de ambas sementes (CS3 e CS12), indicando que os sistemas são monodispersos.

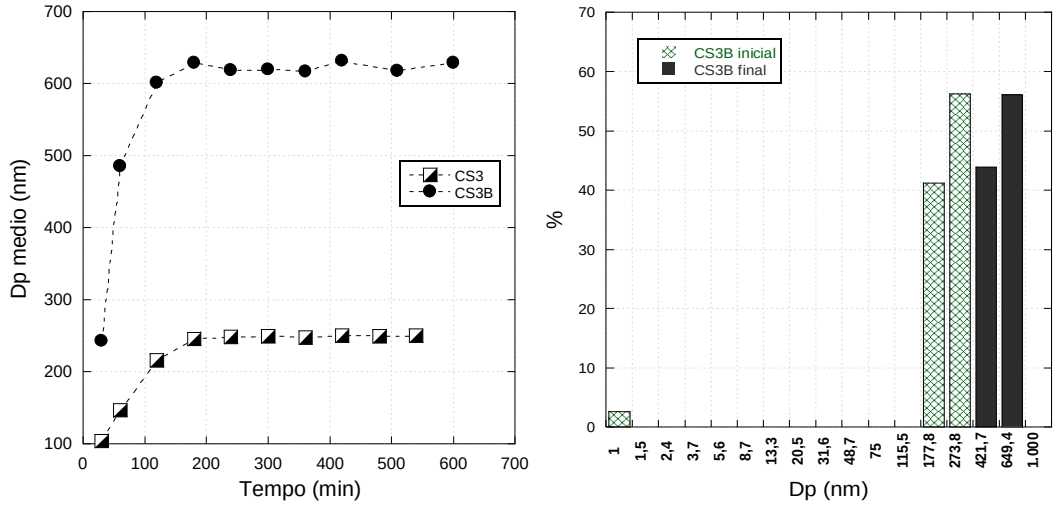


Figura 4.38 – Medidas realizadas com DLS**.** Esquerda: Comparação do tamanho da partícula revestida e sua semente (CS3B e CS3 respectivamente). Direita: Evolução da distribuição do tamanho da partícula revestida CS3B

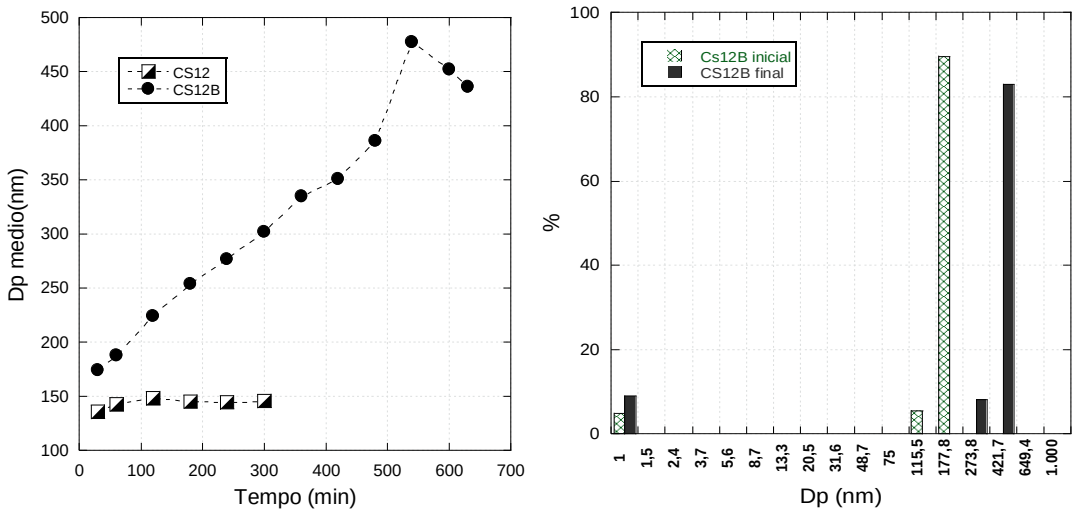


Figura 4.39 – Medidas realizadas com DLS**.** Esquerda: Comparação do tamanho da partícula revestida e sua semente (CS12B e CS12 respectivamente). Direita: Evolução da distribuição do tamanho da partícula recoberta CS12B

Para o caso da amostra CS14 e CS14B, o resultado da figura 4.40, lado esquerdo mostra uma condição inversa ao esperado no crescimento da partícula final, fato que indicaria claramente que a formulação gerou nucleação secundária no segundo estágio da polimerização, isso explicaria a presença de tamanhos bem menores em relação às sementes iniciais. Isto é confirmado nos resultados da figura 4.40, lado direito, em que se observa três faixas de tamanhos de partículas mostrando-se assim que a distribuição de tamanho é polidispersa ao final do segundo estágio.

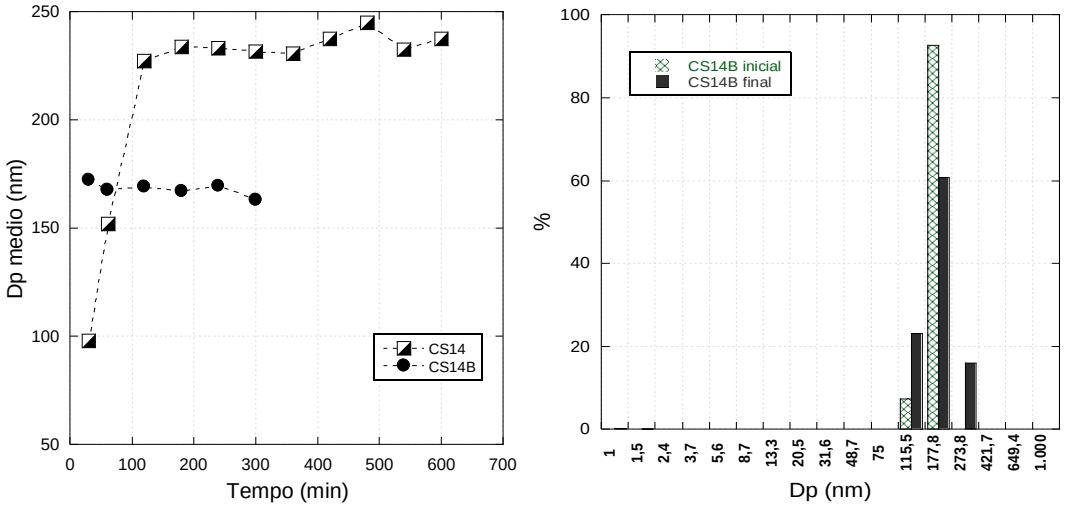


Figura 4.40 – Medidas realizadas com DLS. Esquerda: Comparação do tamanho da partícula revestidas e sua semente (CS14B e CS14 respectivamente). Direita: Evolução da distribuição do tamanho da partícula revestida CS14B.

Por outro lado, nas figuras 4.41 e 4.42 observa-se que depois de 300 minutos de reação para CS15b e CS16b o sistema perde estabilidade, este fenômeno é observado pelo crescimento abrupto da partícula, o que significaria algum fenômeno de coalescência ou coagulação acontecendo depois desse tempo. Observando que em 300 minutos a reação já alcançou 87% de conversão para ambas formulações e devido à aparição do fenômeno de desestabilização do sistema após este tempo é que se definiu o tempo de reação para estes casos em 300 minutos. Uma explicação a este fenômeno pode ser a alta concentração de monômero utilizada nestas formulações e somada a baixa concentração de iniciador seriam as possíveis causas de desestabilização do sistema, pois não existem suficientes cargas no meio para manter as partículas suspendidas.

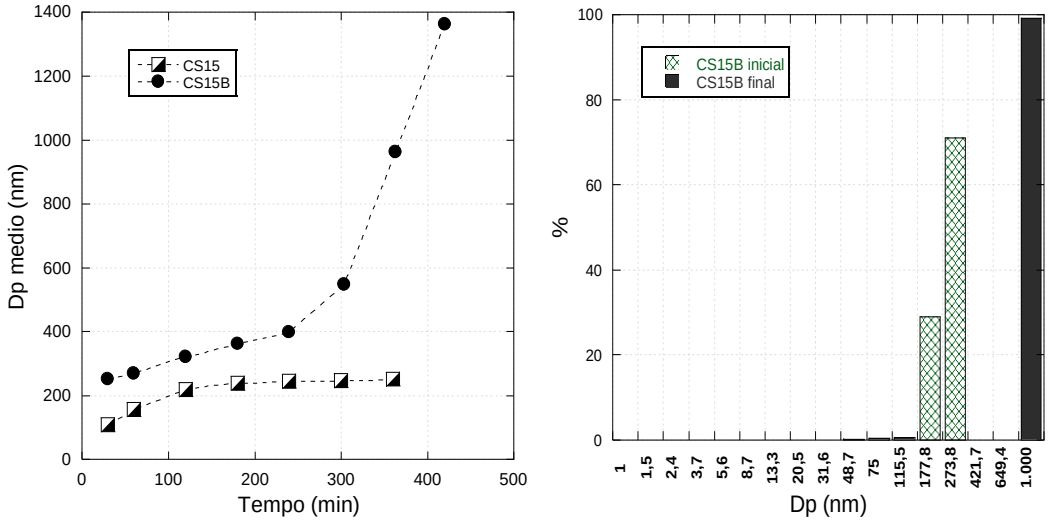


Figura 4.41 – Medidas realizadas com DLS. Esquerda: Comparação do tamanho da partícula revestida e sua semente (CS15B e CS15 respectivamente). Direita: Evolução da distribuição do tamanho da partícula revestida CS15B

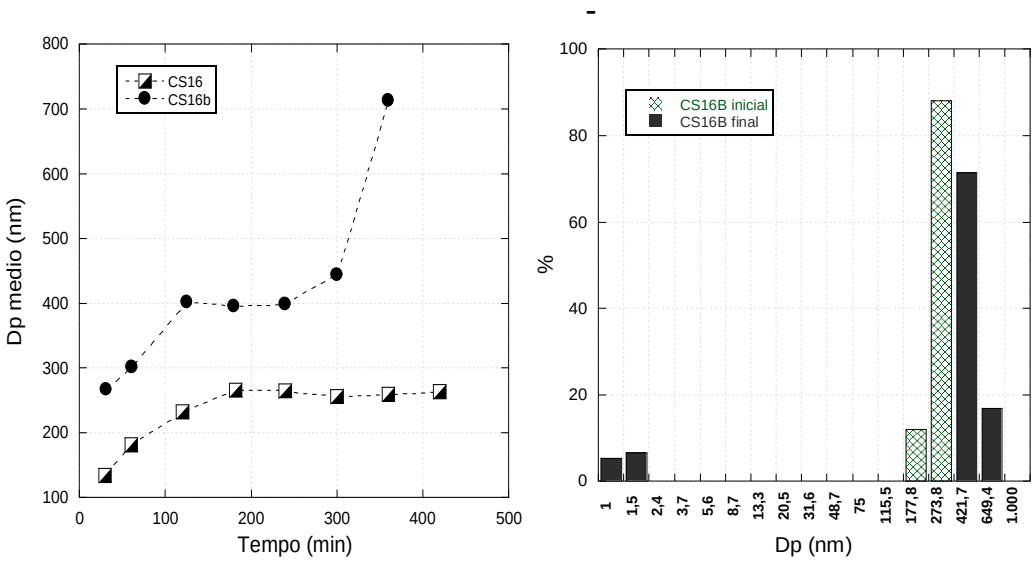
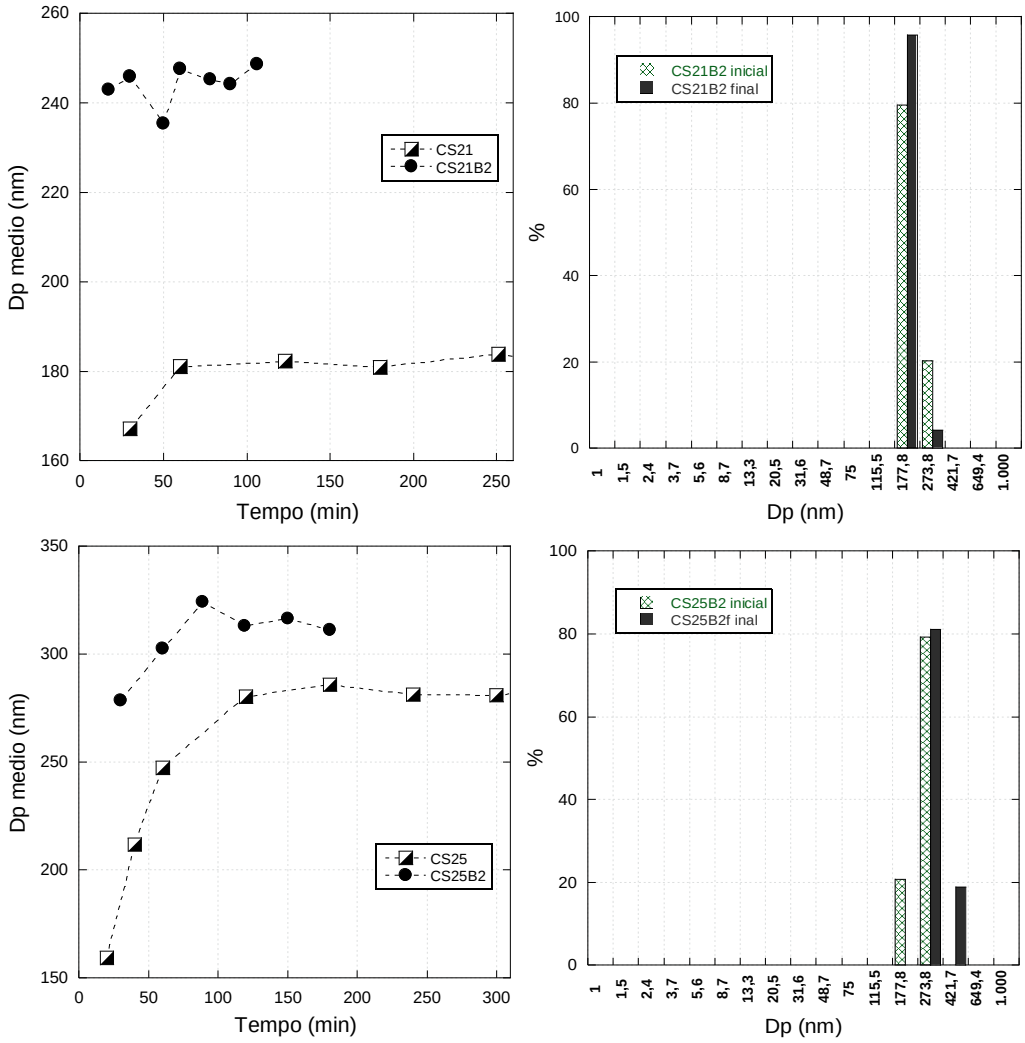


Figura 4.42 – Medidas realizadas com DLS. Esquerda: Comparação do tamanho da partícula revestida e sua semente (CS16B e CS16 respectivamente). Direita: Evolução da distribuição do tamanho da partícula revestida CS16B.

Observando os resultados da figura 4.43, lado esquerdo, do revestimento das sementes CS21, CS25, CS37 e CS38, pode-se concluir que o crescimento da partícula em todos os casos foi homogênea e o tamanho maior do que a semente, o que indicaria um revestimento das mesmas. E a figura 4.43, lado direito, mostra em todos os casos que a distribuição é estreita indicando de forma indireta que a o sistema se mantém monodisperso até o final da reação. A conversão de monômero nestes casos alcançou valores maiores a 90% e dependendo de cada formulação os

tempos de reação foram diferentes. Assim, para CS21B2 e CS25B2 o tempo de reação esteve na faixa de 100 a 200 minutos. Já para os casos CS37B e CS38B quase se alcançou aos 500 minutos, este procedimento foi adotado para observar o efeito dos agentes de superfície utilizados na preparação de ambas reações sobre a estabilidade do sistema após um longo tempo de reação. O resultado foi positivo em relação a estabilidade pois até o final da reação (~500 minutos) não se observou nenhum fenômeno de coalescência ou coagulação no látex final.



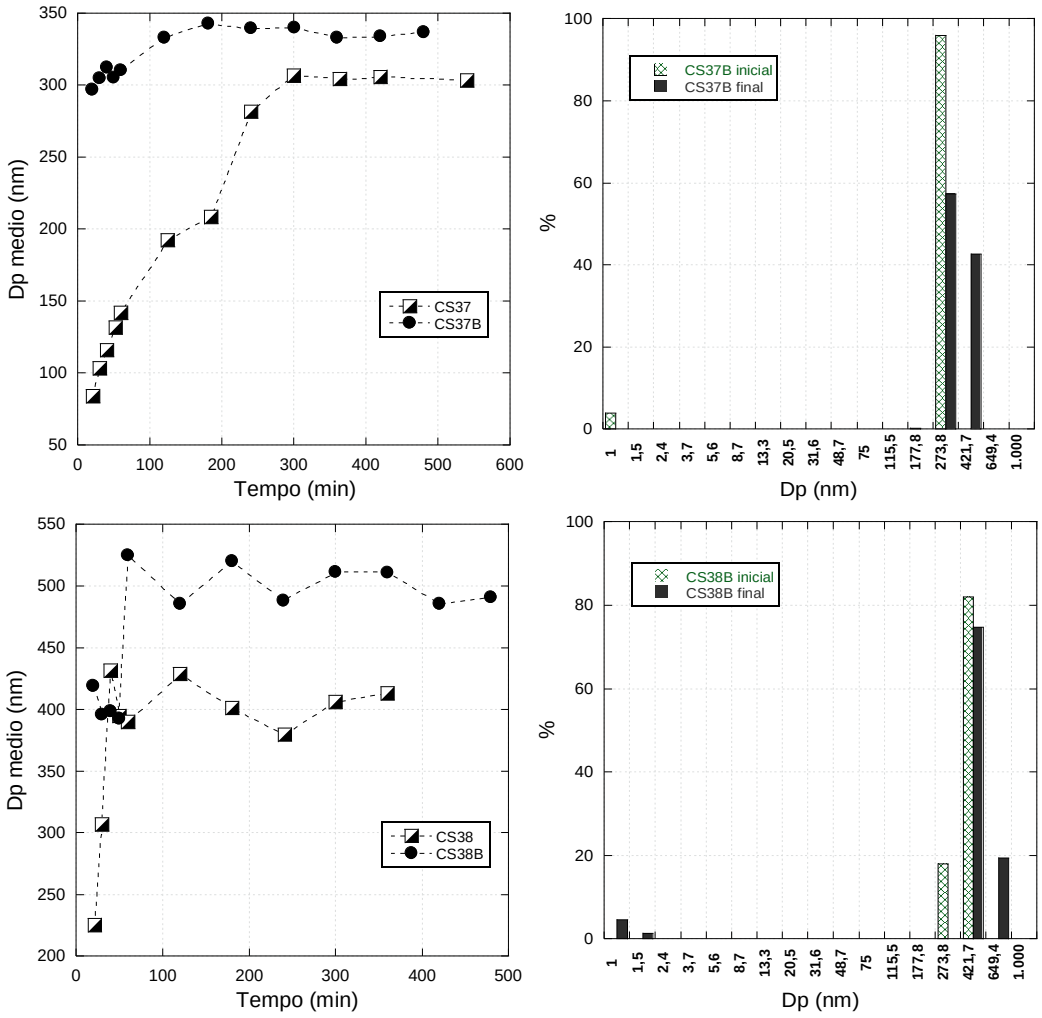


Figura 4.43 – Medidas realizadas com DLS. Esquerda: Comparação do tamanho da partícula revestida e sua semente (CS21B e CS21, CS25B e CS25, CS37B e CS37, CS38B e CS38 respectivamente). Direita: Evolução da distribuição do tamanho da partícula revestida CS21B, CS25B, CS37B, CS38B.

b) Temperatura de transição vítrea

A tabela 4.18 e a figura 4.44 apresentam o resumo dos resultados das temperaturas de transição vítrea (T_g) de varias reações de revestimento de sementes de PS e PMMA com PMMA e PS respectivamente. Unicamente a reação CS3B tem sementes copoliméricas de PS-PMMA e foi revestida com PMMA. Em todos os casos de revestimento estudados observa-se a variação da T_g. Nos casos em que as sementes são de PS os valores aumentaram, já para o caso da semente de PMMA (CS12) este valor diminuiu, este resultado se mostrou concordante com a teoria (vide item 2.4.3). Por outro lado, observa-se também que quase todos exibem um só valor de T_g, exceto as amostras CS14B e CS21B, as quais apresentam dois valores. O único valor de T_g em um tipo de mistura de polímeros indicaria que o

sistema é miscível (ver apêndice A, A3), já para o caso em que dois valores de T_g são observados indicaria que esta mistura pode ser parcialmente miscível. Outro resultado interessante a ser comentado é da reação CS21B, pois a semente desta apresentou um valor de T_g alto em comparação às demais sementes, isto explica-se pelo uso de um reticulante na receita desta reação, o que indicaria a influência deste agente sobre esta propriedade, mas a T_g ao final do revestimento aumentou seu valor mostrando que seu comportamento foi coerente com os resultados das outras reações. No caso da reação CS24 e CS24B não se observa significativa variação no valor de T_g, isto indicaria que a concentração de monômero formador da casca foi muito baixo e que por isso não se tenha conseguido polimerizar em grande extensão durante o segundo estágio.

Tabela 4.18 – Temperatura de transição vítrea de sementes de PS e sementes revestidas com PMMA

Sementes		Tg °C	Revestidas com		Tg °C
PS	PMMA		PMMA	PS	
			CS2B		105.4
	CS3		CS3B		64,8
	CS12	111		CS12B	99,1
CS14		87,38	CS14B		113,3 / 114,3
			CS15B		105,07
CS16		87,72	CS16B		111,46
CS21		117,9	CS21B		121 / 125,8
CS24		72,7	CS24B		77,39

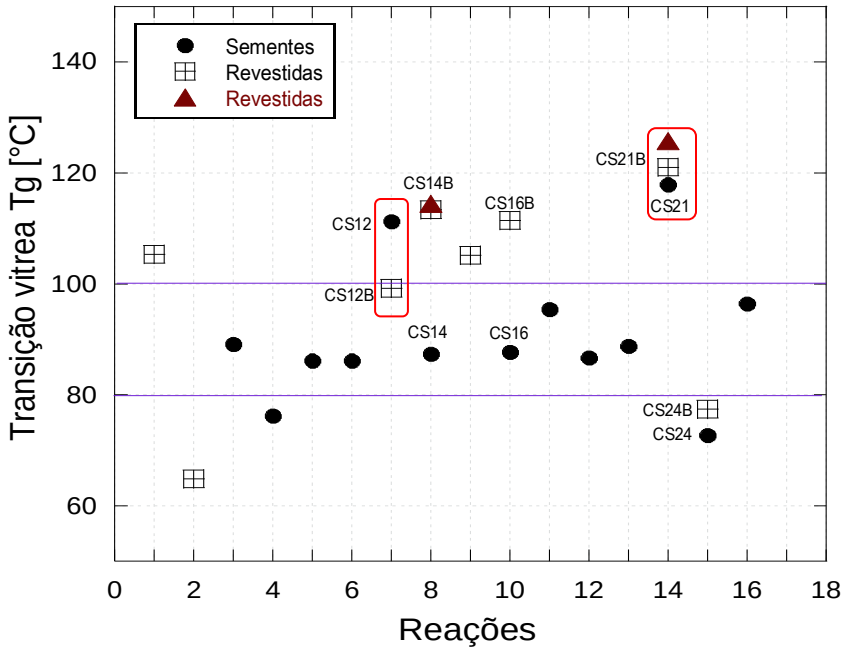


Figura 4.44 – Temperatura de transição vítrea de sementes de PS e sementes revestidas com PMMA

Os resultados apresentados na figura 4.45 reportam os detalhes das medidas de T_g para as receitas mais relevantes mostradas na tabela 4.18.

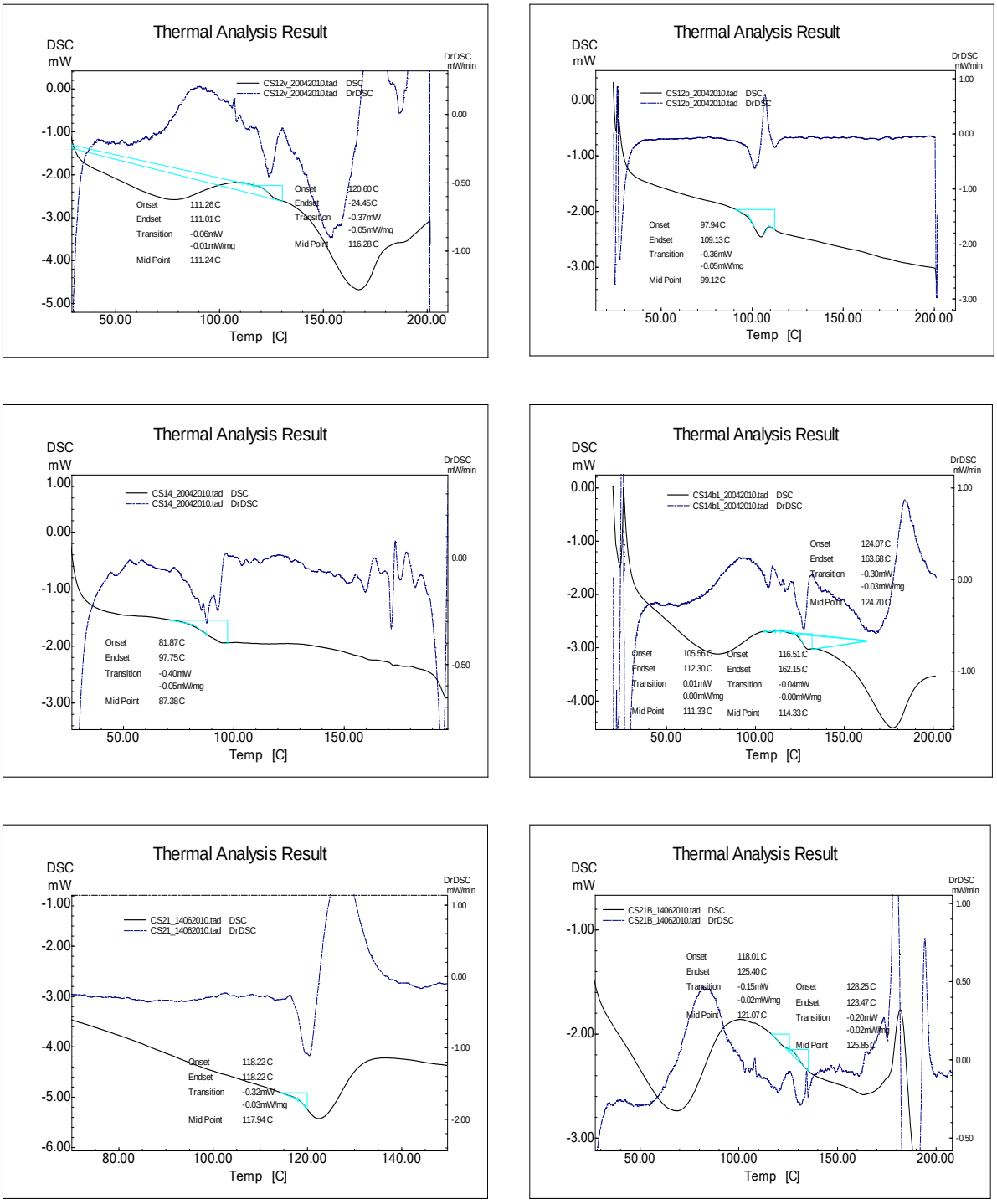


Figura 4.45 – Temperatura de transição vítrea (Tg) de sementes lado esquerdo e revestidas lado direito. Superior: CS12(PMMA) e CS12B(PMMA/PS). Médio: CS14 (PS) e CS14B (PS/MMA). Inferior: CS21 (PS preparado com reticulante) e CS21B (PS/PMMA).

A figura 4.46 apresenta de forma comparativa a variação da temperatura de transição vítrea segundo as diferentes formulações utilizadas da reação de revestimento da semente CS21. Claramente observa-se que o resultado das polimerizações no segundo estágio para CS21b e CS21b2, preparadas com diferentes concentrações de monômero formador da cascas, 25% e 75% de saturação respectivamente, apresentam um mesmo comportamento porém, com leves variações no valor final de Tg para cada caso. Isto é uma mostra de que a concentração de monômero para o revestimento também influência sobre o valor da T_g.

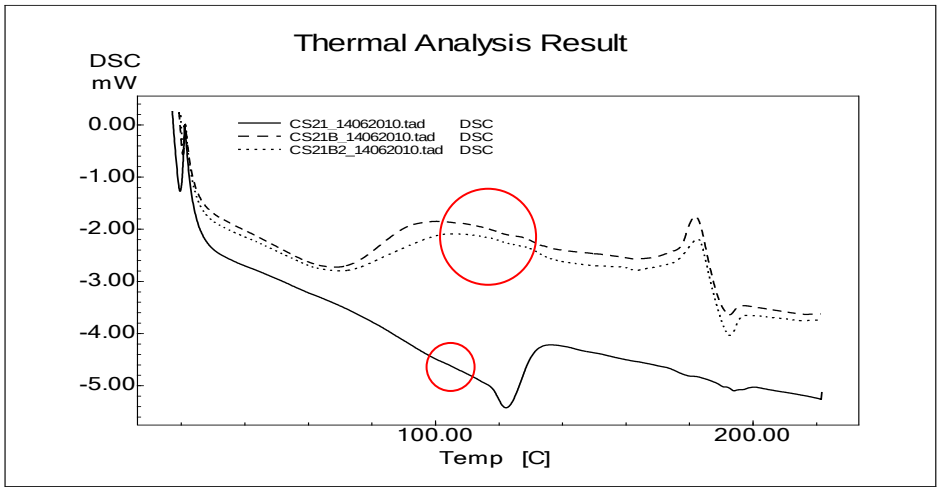


Figura 4.46 – Comparação da temperatura de transição vítrea (Tg) da amostra CS21 (semente de PS), CS21B (revestida com 25% de saturação de monômero MMA) e CS21B2 (revestida com 75% de saturação de monômero MMA).

c) Estabilidade coloidal da partícula

O potencial Zeta de sete látex mais representativos resultantes do revestimento foram medidos, estas medidas são apresentados na tabela 4.19. Na figura 4.47 algumas destas medidas são apresentadas comparativamente com suas respectivas sementes. Observa-se desses resultados que as sementes CS16 e CS24, que foram preparadas em emulsão livre de emulsificante sem nenhum agente modificador de superfície, ao serem revestidas no segundo estágio de polimerização (CS16B, CS24B), a estabilidade de ambas diminui, encontrando-se na faixa de instabilidade incipiente em comparação às sementes preparadas somente com reticulante (CS21_1 e CS25) e CS38 preparada com um co-monômero além do reticulante (relação R=[SSA/EGDM]), estes látex revestidos (CS21B1, CS25B e CS38B) se

encontram na faixa de [-40 mV a -50 mV] indicando uma boa estabilidade. Isto permite concluir que a estabilidade do látex final contendo partículas revestidas foi atingido com sementes preparadas com alguns agentes de superfície, assim a relação R, se destaca para a continuação das próximas etapas como uma boa alternativa na preparação de sementes. Cabe destacar que a aparição dos picos 2 e 3 das amostras CS16B, CS21B_1, CS21B_2 mostradas na tabela 4.19 sugerem a presença de dois ou três populações com cargas diferentes no mesmo sistema, no entanto uma porcentagem alta do pico 1 em relação aos outros dois picos, levam a inferir que o látex resultante apresenta estabilidade, verificada pela porcentagem do pico 1 da tabela 4.19 para essas reações (CS16B, CS21B_1, CS21B_2), e pelo resultado visual do látex, assim pode-se inferir destes resultados que os sistemas continuam sendo monodispersos mas com distribuição não tão estreita. Se as porcentagens fossem maiores poderíamos definir o sistema como polidisperso no caso das sementes, e para o caso em que este comportamento é observado na etapa de revestimento pode-se afirmar a tendência da formação de partículas secundárias. Outra observação deve ser feita sobre o resultado da reação CS16B, pois mencionou-se no item 4.2.2.2a, figura 4.42, que o sistema se desestabiliza após 300 minutos, nessas condições a caracterização do látex foi realizado sobre amostras de CS16B final sem considerar a presença de coágulos.

Tabela 4.19 - Potencial Zeta de sete látex provenientes do revestimento de sementes de PS com PMMA.

REAÇAO	Dp(nm)	Z (mV)	pico 1	%	pico 2	%	pico 3	%
CS16B	713	-22,3	-19,2	86,1	-46,3	13,9		
CS21B_1	188	-44,8	-44,3	69,8	16	10,1	-91,9	7,9
CS21B_2	248	-31,9	-34,9	87,4	-9,14	12,6		
CS24B	248,6	-27,2	-27,2	100				
CS25B	283	-45	-45	100				
CS37B	337	-37,9	-37,9	100				
CS38B	490	-46,8	-46,8	100				

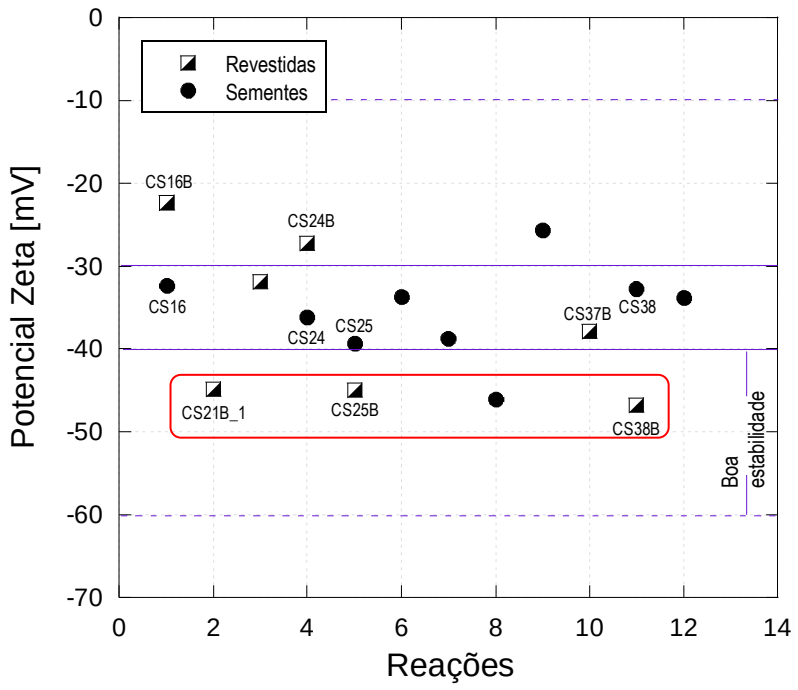


Figura 4.47 – Potencial Zeta de varias sementes de PS comparado com o potencial Zeta de sementes revestidas resultantes do segundo estágio de polimerização.

d) Morfologia da partícula

Nesta etapa as morfologias das partículas também serão apresentadas de forma comparativa com as suas respectivas sementes. Para esta caracterização igual que na etapa anterior são empregadas 3 técnicas microscópicas para avaliar o formação de partículas com morfologia núcleo-casca, MEV, MET e AFM.

- <u>Micrografias do MEV</u>

Através da análise realizada pela MEV identificaram-se diferentes diâmetros de partícula final de cada amostra, observando-se assim a existência de várias distribuições em algumas das reações de revestimento. Esta técnica foi utilizada com o intuito de fornecer dados complementares à informação do tamanho médio das partículas. Uma hipótese adotada indicaria que ao acontecer um aumento do tamanho com uma distribuição estreita da partícula, cabe a existência de um revestimento eficiente dos núcleos poliméricos, no caso contrario, uma diminuição ou se permanece constante o tamanho com uma ampla distribuição das partículas será entendido como uma segunda geração de partículas na fase aquosa e uma baixa probabilidade de revestimento.

Nas figuras 4.48, 4.49, 4.50 e 4.51 são observadas os látex finais das reações CS3/CS3B, CS14/CS14B, CS15/CS15B e CS16/CS16B respectivamente. Em referência à figura 4.48, observa-se que as sementes constituídas pelo copolímero Sty-MMA apresentam uma distribuição uniforme com tamanhos médios na faixa dos 194-236nm aproximadamente. Esta informação concorda razoavelmente com o tamanho médio indicado pelo DLS. Na etapa de revestimento da amostra CS3B, foi observado um aumento de tamanho (maior a 750nm), entretanto, podem-se ver também partículas muito menores (menor a 70nm) o que indica a existência de uma segunda nucleação.

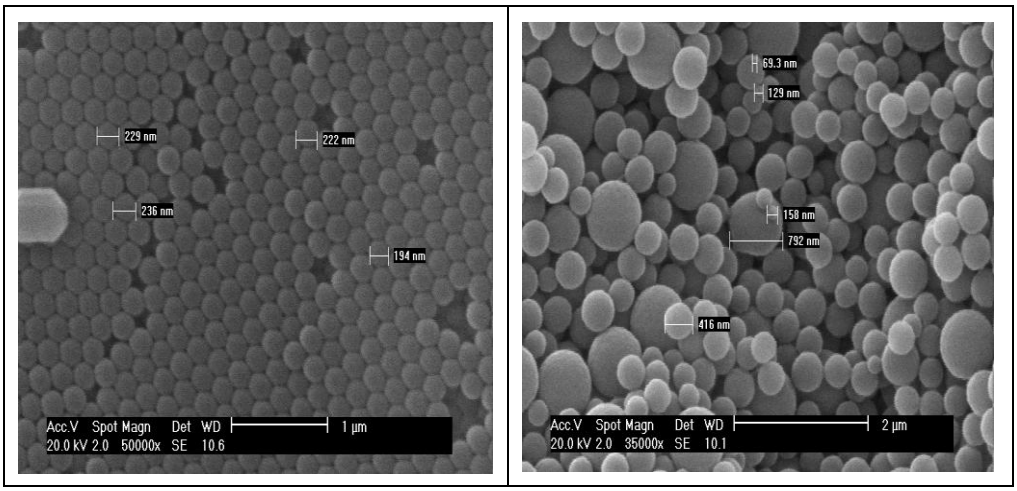


Figura 4.48 - Amostra CS3 (esquerda) e CS3b (direita): Núcleo: Copolímero Sty-MMA (80-20). Casca: PMMA. T= 80°C. Diâmetro final médio (DLS) = 629 nm.

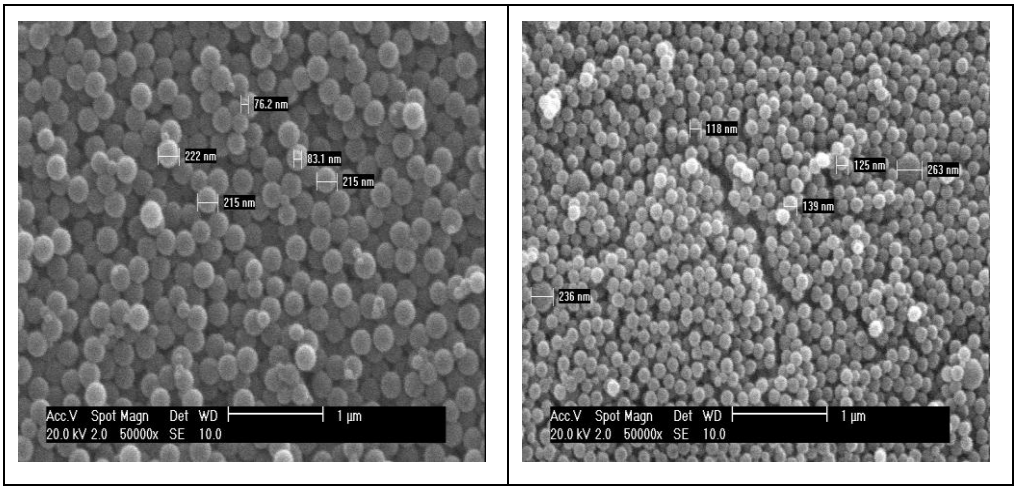


Figura 4.49 - Amostra CS14 (esquerda). Núcleo: PS. T= 80°C. Diâmetro final médio = 237.5 nm. Amostra CS14b (direita). Casca: pMMA. T= 80°C. Diâmetro final médio (DLS) = 163 nm.

Este efeito também foi verificado na figura 4.49 (reações CS14 e CS14B), em que o tamanho médio da partícula revestida, medido pelo DLS, foi de 163,2 nm, sendo este valor menor ao tamanho médio da semente que foi de 237,5 nm (valores concordantes com os observados pelo MEV). Adicionalmente, o pouco crescimento das partículas pode ser também atribuído aos vários tamanhos registrados nas sementes poliméricas desta amostra.

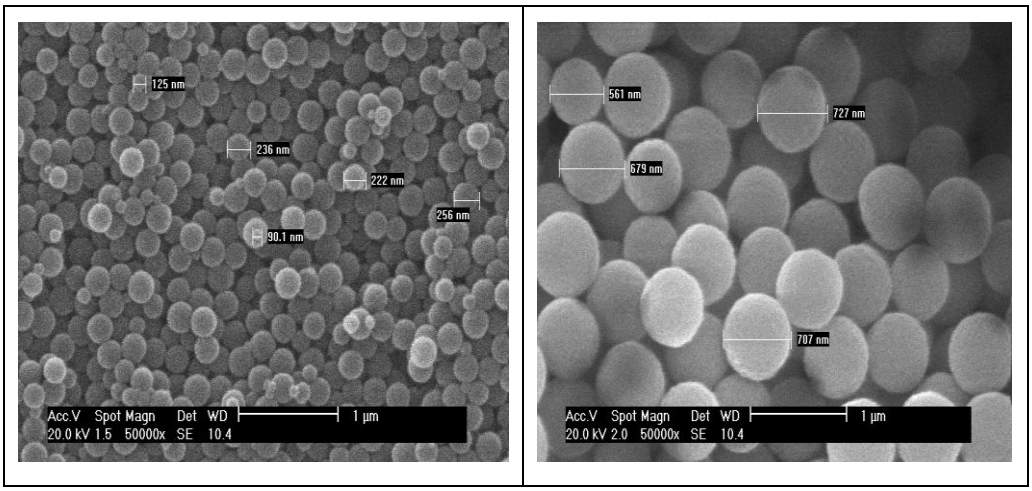


Figura 4.50 - Amostra CS15 (esquerda). Núcleo: PS. T=80°C. Diâmetro final médio (DLS) = 252,7 nm. Amostra CS15b (direita). Casca: PMMA. T=70°C. Diâmetro final médio (DLS) = 1361nm.

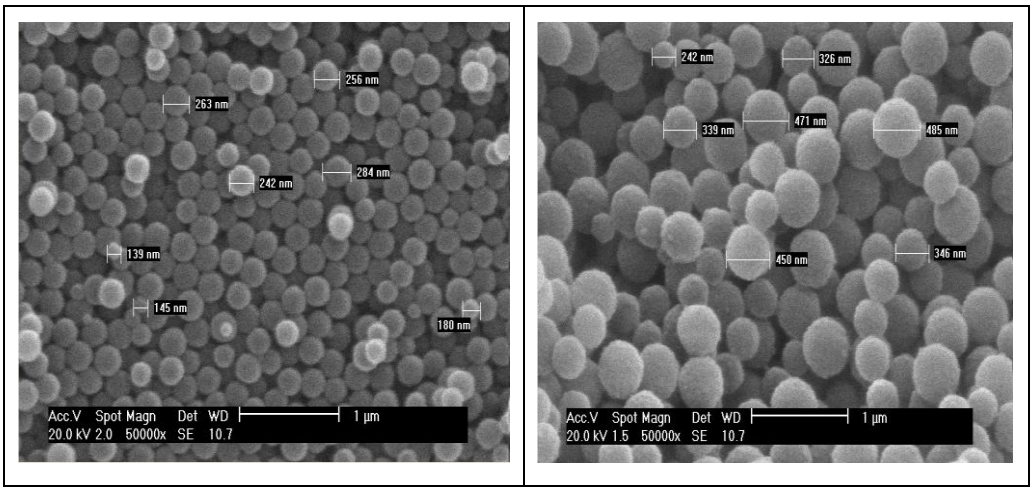


Figura 4.51 - Amostra CS16 (esquerda). Núcleo: PS. T=80°C. Diâmetro final médio (DLS) = 263 nm. Amostra CS16b (direita). Casca: PMMA. T=70°C. Diâmetro final médio (DLS) = 713nm.

Uma grande chance de revestimento pode ser contemplada nas figuras 4.50 e 4.51 (reações CS15/CS15B, CS16/CS16B) onde foi observado um crescimento considerável (pelo DLS) das sementes apesar de observar na primeira etapa da reação vários tamanhos de sementes. Isto pode ser atribuído à baixa quantidade de

água adicionada na segunda etapa (vide tabela 4.17) existindo uma pouca probabilidade de crescimento de uma nova partícula na fase aquosa e sim na superfície da semente. Estes resultados deverão ser confirmados futuramente pela microscopia eletrônica de transmissão (MET). Um ponto a destacar nestas duas amostras é o fato de que as medidas foram realizadas sobre o látex sem considerar os coágulos formados após os 300 minutos de reação que for comentado nos itens anteriores (item 4.2.2.2 a).

- Micrografias do MET

Em total foram analisadas 23 estruturas, das quais 11 correspondem à semente ou núcleo e os outros 12 correspondem às estruturas "núcleo-casca" formadas na base dessa semente. Na tabela 4.31 mostra-se o resumo dos látex analisados, e nas figuras 4.52 até 4.60 apresentam-se as micrografias de cada um dos látex estudados nesta etapa.

Tabela 4.20 - Látex observados por MET.

Amostra Sementes	Teor de sólidos (%)	Dp (nm)*	Polímero (núcleo)	Amostra Núcleo-casca	Teor de sólidos (%)	Dp (nm)*	Polímero (casca)
CS2	~ 2	343.3	PS	**CS2B**	~ 66	840.9	PMMA
CS3	~ 2	250.0	PS-PMMA 80/20	**CS3B**	~ 66	628.9	PMMA
CS12	~ 1,19	141	PMMA	**CS12B**	~ 17,37	436	PS
CS14	~ 1,17	237	PS	**CS14B**	~ 3	163	PMMA
CS15	~ 1,17	252	PS	**CS15B**	~ 18,69	1361	PMMA
CS16	~ 1,17	263	PS	**CS16B**	~ 5,6	713	PMMA
CS21	~ 0,3	184	PS	**CS21B**	~ 0,5	188	PMMA
				CS21B2			PMMA
CS24	~ 1,2	244	PS	**CS24B**	~ 0,8	248	PMMA
CS25	~ 1,2	278	PS	**CS25B2**	~ 0,8	283	PMMA
CS37	~ 10	304	PS	**CS37B**	~ 14	337	PMMA
CS38	~ 10	413	PS	**CS38B**	~ 14	491	PMMA

*Dp (nm) medidas realizadas no Coulter NP4

Após acondicionamento das amostras com a metodologia mais simples (látex, diluido e disperso sob a grade de cobre e recobrimento com fina camada de carbono dependendo do tipo de polímero de revestimento), descrita no item 3.4.5.1, tanto as sementes quanto as partículas finais do segundo estágio (revestidas) foram analisadas por MET e algumas observações pontuais são comentadas a seguir.

A diferença na coloração nas bordas das partículas explica-se pelo fato de que tanto em partículas pequenas quanto nas bordas das maiores o feixe de elétrons deve atravessar menos massa, por tanto elas ficam mais claras nessas regiões. Em certas regiões de algumas micrografias a coloração mais escura se deve a sobreposição de partículas.

A polidispersidade também pode ser observada claramente pela diferença de tamanhos, assim, das micrografias da figura 4.52 (superior) da amostra CS2/CS2B e 4.52 (inferior) da amostra CS3/CS3B, pode-se afirmar a formação de sementes bastante monodispersas, e no caso da semente CS3 observa-se ainda uma organização espacial das partículas. Já no caso das partículas finais revestidas, estas parecem apresentar duas ou mais populações com diferentes tamanhos. Isto foi confirmado pelo MEV (vide figura 4.48).

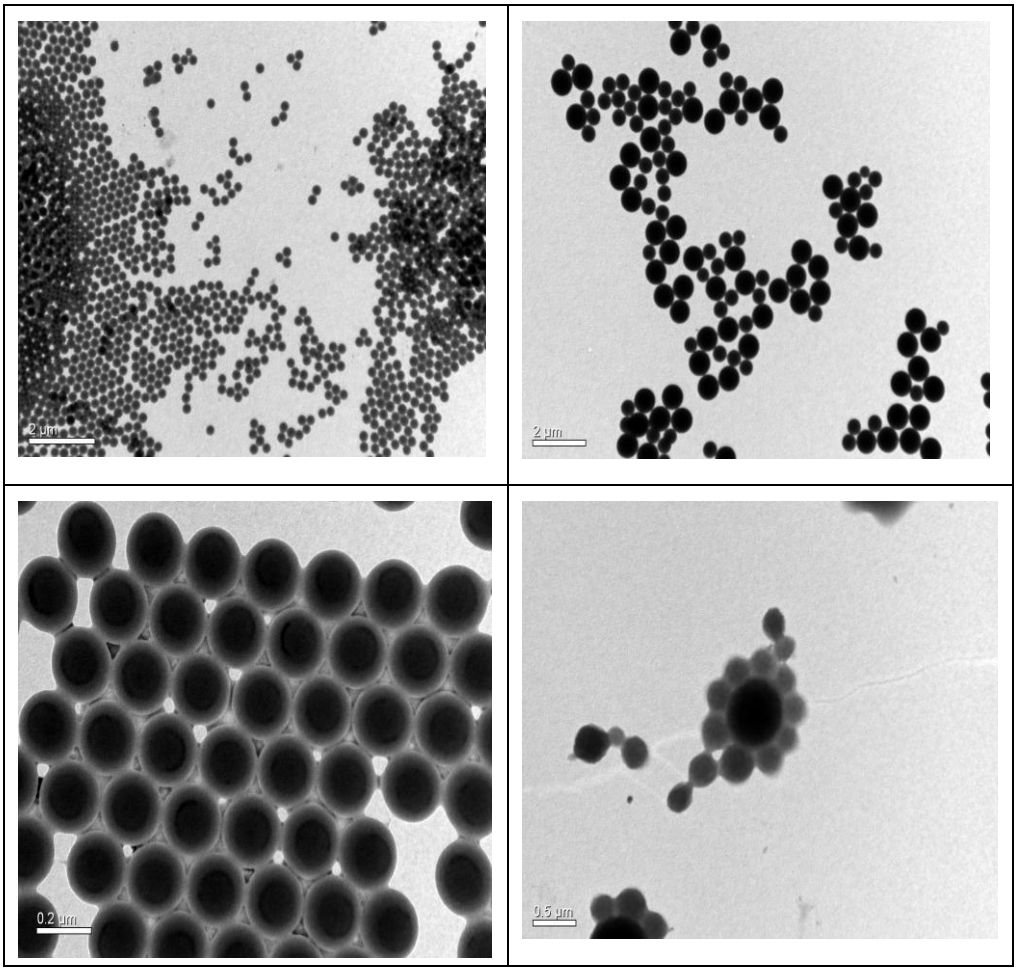


Figura 4.52 – Micrografias das partículas por MET: Superior: CS2 (esquerda) e CS2B (direita) Inferior: CS3 (esquerda) e CS3B (direita).

A avaliação destes primeiros resultados, permite concluir parcialmente que as micrografias da figura 4.52 superior (amostra CS2B) mostram um revestimento uniforme da partícula semente, isto deve-se ao fato de que o tamanho médio da partícula do segundo estágio é maior em tamanho comparada a sua semente. Já para o caso da figura 4.52 inferior (amostra CS3B) o revestimento não parece ter sido tão eficiente, pois nas micrografias observa-se a formação de núcleos poliméricos ao redor de partículas maiores, porém nos resultados observados pelo DLS (Coulter NP4) desta amostra verifica-se que existiu um crescimento das partículas sementes, este fato contraditório pode ser explicado pela resposta do equipamento DLS, pois este apresenta uma media das partículas lidas, assim, tendo partículas muito grandes coexistindo com partículas muito pequenas o resultado final será uma media que em principio neste caso mostra-se maior do que a semente. Por isso, ao observar comparativamente o resultado das micrografias MEV e MET sim consegue-se ver mais claramente a formação de partículas de diferentes tamanhos.

Com o intuito de observar a estrutura de partículas de PMMA e seu revestimento com poliestireno, foi analisada a amostra CS12/CS12B.

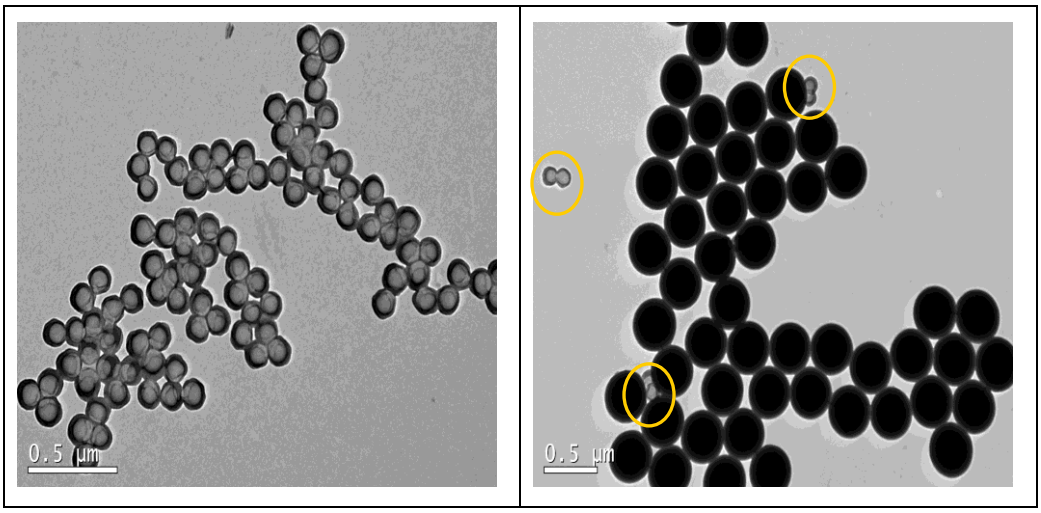


Figura 4.53 – Micrografias das partículas CS12 (esquerda) e CS12b (direita) através da MET.

A figura 4.53 (direita) mostra clara diferencia desta estrutura se comparado às partículas de PS. Aqui a semente de PMMA é muito mais clara, mesmo porque o PMMA se degrada mais rapidamente com o feixe de elétrons do MET, apresenta uma morfologia bem características, e também forma sementes bastante monodispersas. Embora, o revestimento destas partículas parece ser eficiente

devido ao crescimento uniforme e homogêneo das partículas, como visto na figura 4.53, ainda pode-se afirmar que a quantidade de monômero para revestimento não atingiu o 100% das sementes devido a presença de partículas de PMMA no meio.

Na figura 4.54 observa-se novamente formação monodispersa de sementes de PS, no entanto o seu revestimento não foi tão eficiente devido a que na tentativa de melhorar o revestimento de PS aumentou-se a quantidade de monômero de MMA resultando na formação de partículas secundárias no sistema, claramente observada na imagem da direita. Este resultado é verificado também pelas micrografias MEV e pelos resultados apresentados pelos DLS (Coulter NP4).

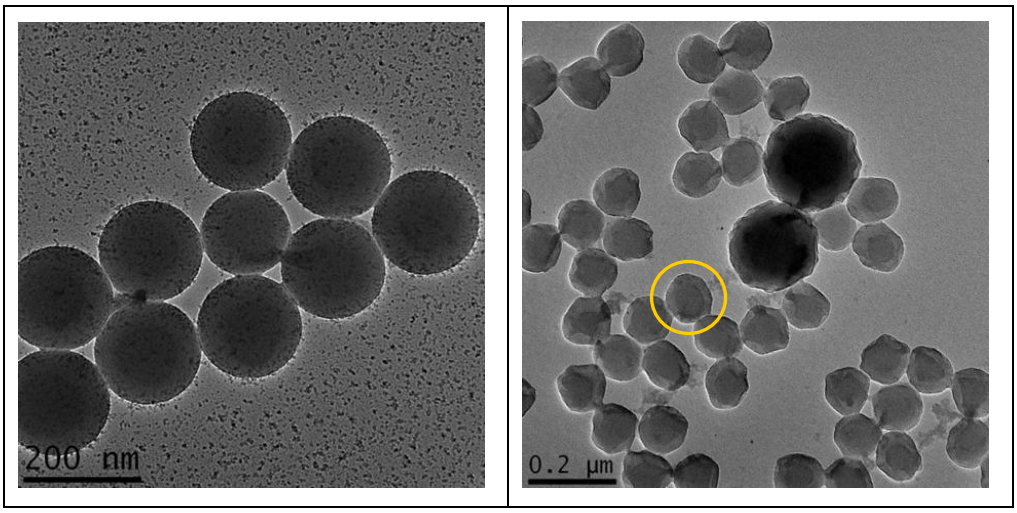


Figura 4.54 – Morfologia das partículas CS14 (esquerda) e CS14b (direita) através da MET.

Na figura 4.55 observa-se a formação de sementes homogêneas de PS, no entanto, para melhorar o seu revestimento em relação ao caso anterior, diminuiu-se a quantidade de água adicionada à polimerização, isto com o intuito de evitar a formação de partículas secundárias,. Porém a figura 4.55, lado direito, mostra o revestimento parcial da semente e uma clara difusão dos polímeros. Pode-se atribuir este fato à mudança das condições da superfície dos polímeros em relação ao médio aquoso.

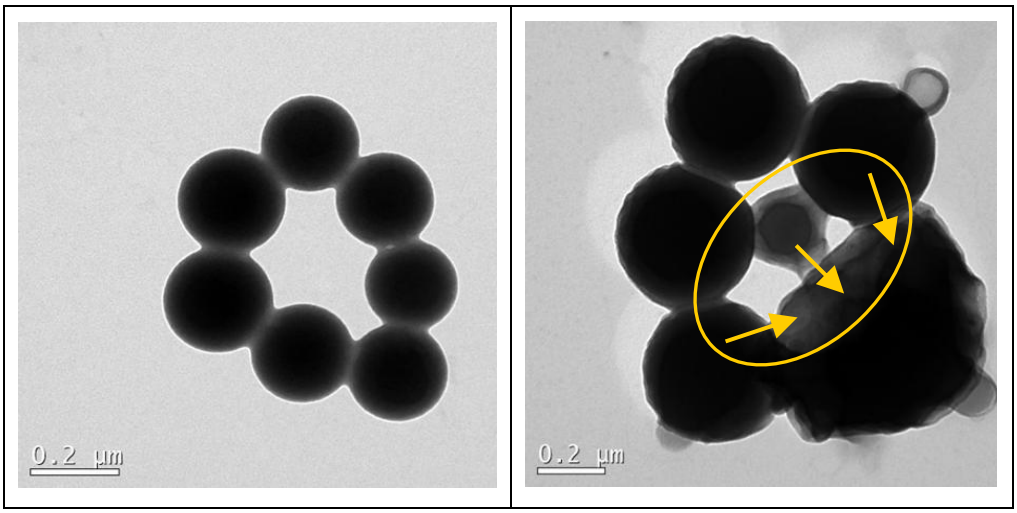


Figura 4.55 - Morfologia das partículas CS15 (esquerda) e CS15b (direita) através da MET.

Na figura 4.56 mostra-se outro resultado de sementes parcialmente homogêneas de PS. Para conseguir maior eficiência no revestimento destas sementes se diminuiu a quantidade de monômero e se manteve a quantidade de água em relação ao caso anterior, embora, o resultado na imagem do lado direito mostra a melhora no revestimento da semente, sem aparente formação de partículas secundárias, devido a estrutura não lisa observada na sua superfície, ainda fica em dúvida se tal revestimento foi uniforme e atingiu partículas do tipo núcleo-casca concêntricas. Neste caso, a casca pode ter sido formada pela aglomeração, sobre as sementes, de partículas pequenas formadas durante o segundo estágio, formando desse modo uma casca “rugosa”. Outra observação em relação a este rugosidade pode ser entendida pela falta de MMA para conseguir um revestimento mais liso da superfície da semente, pois em comparação à amostra CS15B em que se observa sua superfície mais lisa, porém com formação de partículas secundárias, que pode ser atribuída a uma quantidade maior de MMA, esta usou a terceira parte do que for usada na CS15B.

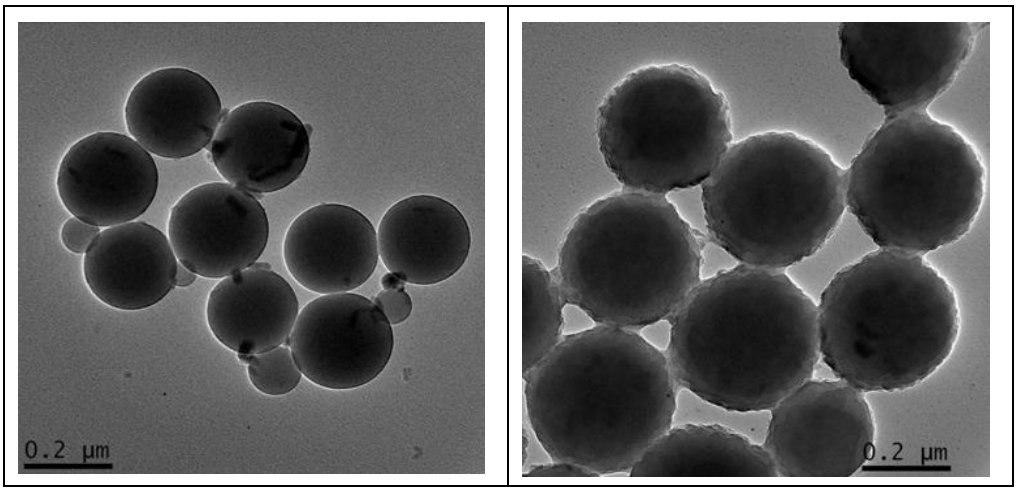


Figura 4.56 – Morfologia das partículas CS16 (esquerda) e CS16b (direita) através da MET.

As micrografias da figura 4.57 apresentam os resultados de duas sementes de PS bastante homogêneas, ambas foram preparadas quase com a mesma formulação, a única diferença entre elas é que a CS21 utiliza um reticulante. O objetivo de usar este agente é verificar sua eficiência na formação da casca no momento do revestimento na segunda polimerização com monômero MMA. Os resultados apresentados na figura 4.57 (superior) mostram um leve aumento do tamanho da partícula, quase imperceptível, destaca-se a formação rugosa da superfície da semente, que se mantêm também na partícula final após o revestimento. Estes resultados mostrariam uma fraca tendência na formação da casca. Assim mesmo, no caso da figura 4.57 (inferior), a micrografia não apresenta aparente mudança da condição inicial da semente, provavelmente deve-se a pouca quantidade de monômero utilizada na formulação (25% saturação de MMA). Uma opção para conseguir melhores resultados é aumentar a quantidade de reticulante e a % de saturação de monômero de revestimento.

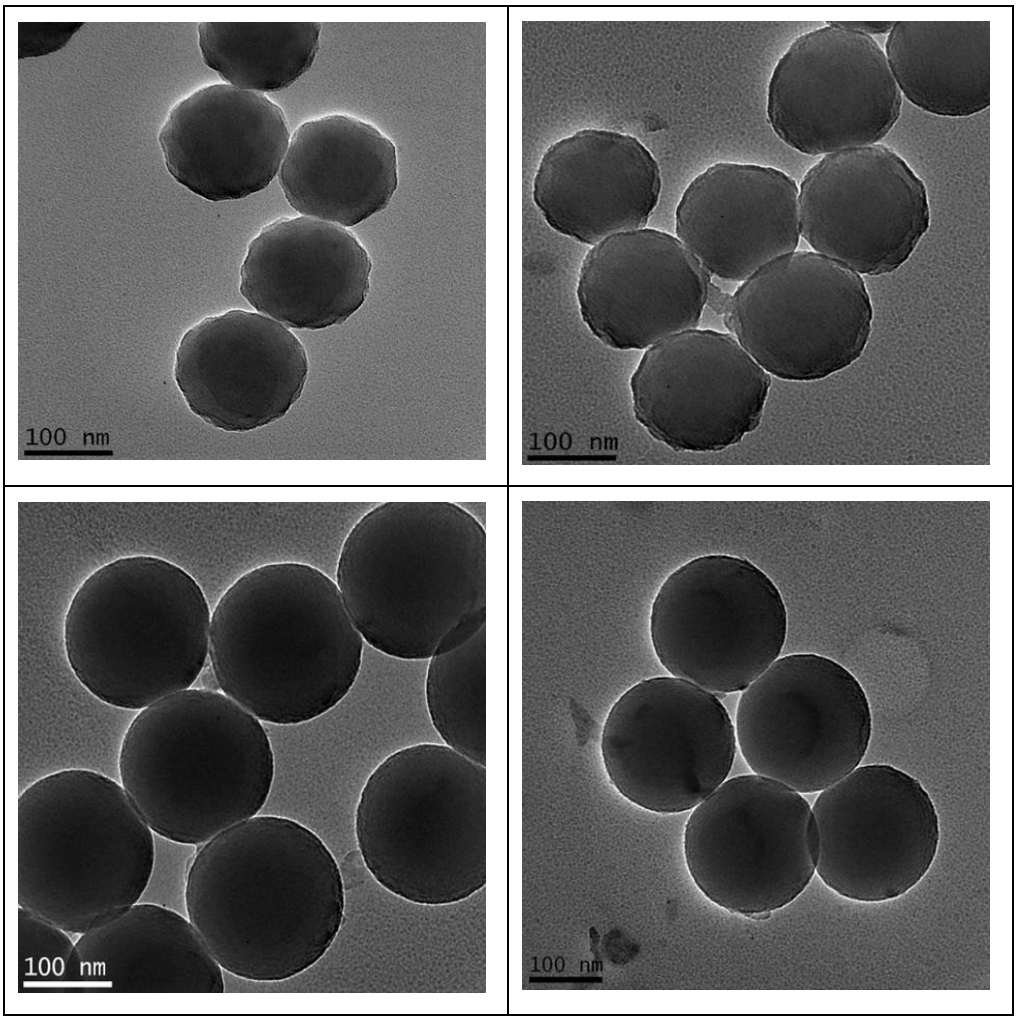


Figura 4.57 – Morfologia das partículas por MET: Superior: CS21(esquerda) e CS21b2 (direita). Inferior: CS24 (esquerda) e CS24b (direita).

Para conseguir melhor revestimento das sementes CS25 diminuiu-se a quantidade de reticulante e aumentou-se a quantidade de iniciador, mantendo a porcentagem de saturação em 25% de MMA, o resultado foi mais eficiente comparado aos dois casos anteriores (figura 4.57). Aqui, obteve-se crescimento mais regular da partícula e com formação rugosa sobre a superfície das sementes, o que estaria indicando a formação de casca mais definida do que nos casos anteriores mesmo que a semente é polidispersa. Na figura 4.58 lado esquerdo observam-se as sementes de PS um tanto polidispersas com superfície lisa, e seu revestimento ao lado direito com superfícies rugosas mantendo a polidispersidade da semente, isto sugeriria que a espessura do revestimento esta sendo homogênea.

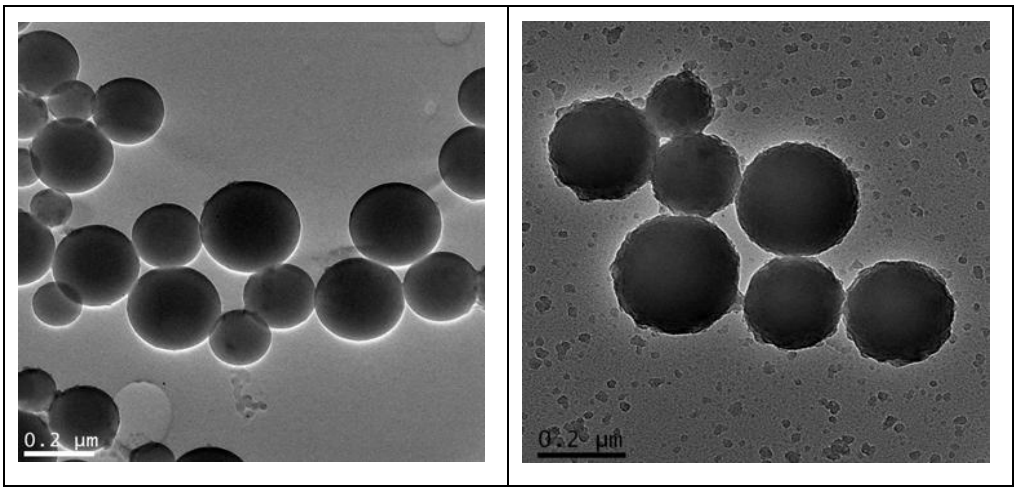


Figura 4.58 - Morfologia das partículas CS25 (esquerda) e CS25b2 (direita) através da MET.

Nos dois últimos casos, figura 4.59, a estratégia foi aumentar o teor de sólidos dos látex, mantendo como base as receitas já definidas nos casos anteriores (sementes preparadas com a relação R=[SSA/EGDM].

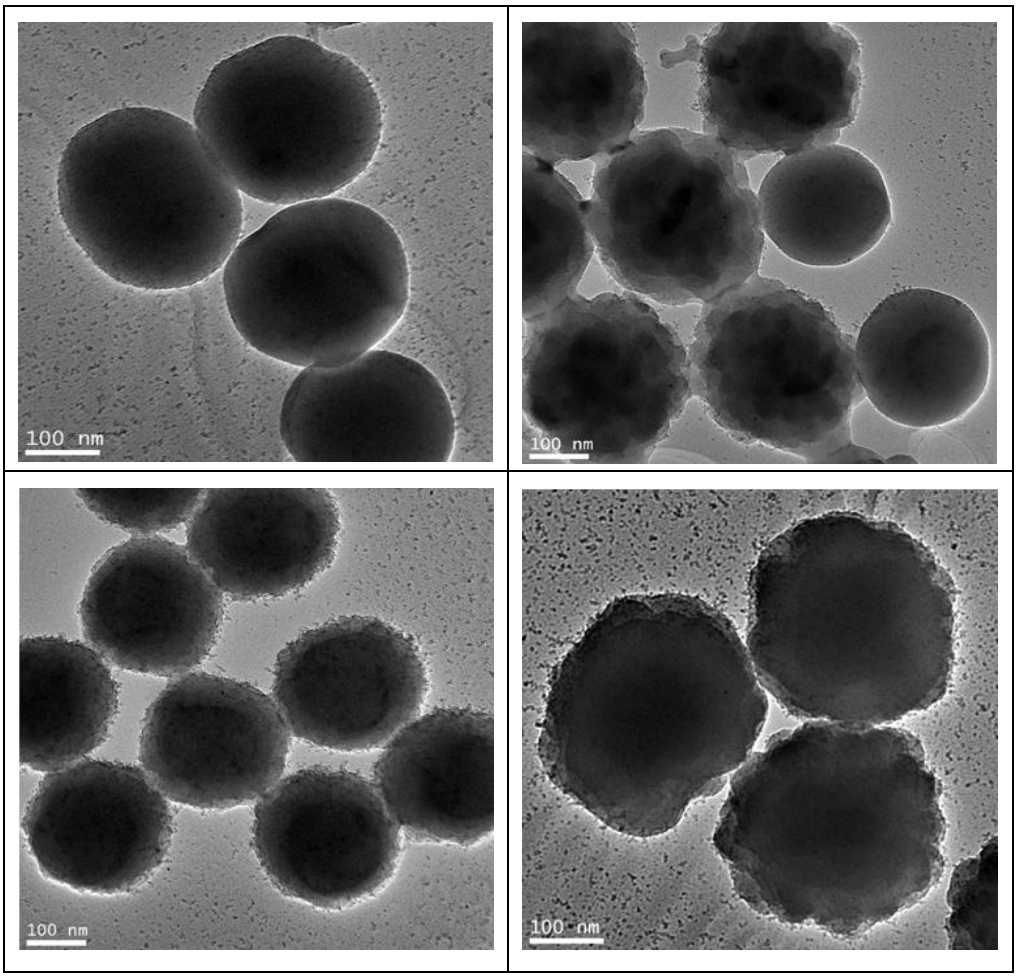


Figura 4.59 – Morfologia das partículas por MET: Superior: CS37(esquerda) e CS37B (direita). Inferior: CS38 (esquerda) e CS38B (direita).

Os resultados mostraram a formação de sementes homogêneas e monodispersas de PS. O látex CS38 apresenta uma superfície rugosa comparada ao CS37, porém nos dois casos as partículas finais revestidas tem aparência rugosa, e pelo aumento do tamanho da partícula pode-se afirmar que conseguiu-se revestimento mais eficiente porém ainda parcial das partículas sementes.

Nas etapas anteriores observaram-se os resultados obtidos das amostras diretamente preparadas sobre grades de cobre de malha 200 ou 300 com filme de formvar/carbono. Na literatura recomenda-se preparar as amostras com uma mistura de resinas do tipo epóxi para fazer um corte transversal do bloco formado, tingí-las, e depois observá-las cortadas para verificar se realmente foi formada uma partícula com morfologia desejada, núcleo-casca. Nesta tentativa foram preparadas varias amostras com este tipo de metodologia (vide item 3.3.5.2).

A figura 4.60 apresenta o resultado da amostra CS16B, como uma primeira tentativa de uso da metodologia de infiltração do látex com resina epóxi.

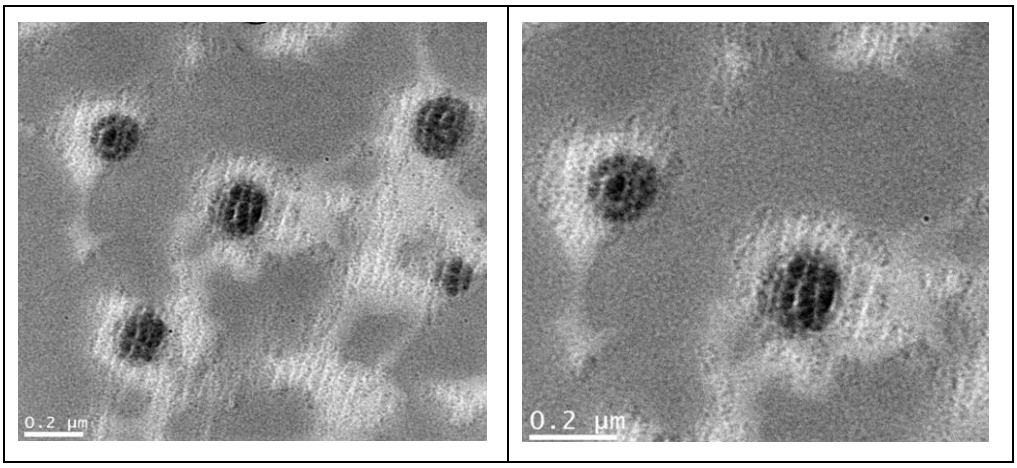


Figura 4.60 – Morfologia do látex CS16B após mistura com resina e corte no ultramicrotomo, espessura do filme de 50-100nm.

A imagem que se obteve ainda não é muito clara na definição da morfologia esperada, pois núcleos escuros, que corresponderiam a poliestireno são claramente vistos, no entanto manchas brancas ao redor delas indicariam a presença de PMMA, porém sem formar um revestimento uniforme sobre elas. Este resultado é um tanto contrastante com os resultados apresentados nas micrografias da figura 4.56 da mesma amostra, uma explicação para isto é o fato de que a preparação desta amostra com a resina ainda nesta etapa foi exploratória.

Nos próximos itens serão apresentadas as micrografias das amostras preparadas com dita metodologia em fase mais otimizada.

- **Micrografias do AFM**

A aplicação desta técnica neste projeto tem como objetivo avaliar de forma preliminar a eficiência desta técnica na observação de alguma característica a mais, do que a observação de morfologias, e que possam ser resgatadas além dos objetivos do projeto. Nesse sentido preliminarmente foram analisadas 6 estruturas, 2 correspondem à sementes de PS e seus revestimentos e 4 correspondem a sementes revestidas com PMMA, o resumo das amostras avaliadas se apresentam na tabela 4.21.

Tabela 4.21 - Látex observados por microscopia de força atômica (AFM).

Amostra Sementes	Dp (nm)	Polímero (núcleo)	Amostra Núcleo-casca	Dp (nm)	Polímero (casca)
CS16	263	PS	**CS16B**	713	PMMA
			CS21B	188	PMMA
CS24	244	PS	**CS24B**	249	PMMA
			CS25B	283	PMMA

As micrografias da figura 4.61 apresentam comparativamente as morfologias de duas sementes de PS e do seu revestimento com PMMA (CS16/CS16B e CS24/CS24B). Nestes resultados observa-se que a partícula final tem forma esférica e os tamanhos aumentaram em relação a sua semente, além disso sua superfície tem aparência rugosa no caso da figura 4.61 superior direito (CS16B), o que não acontece no caso da figura 4.61 inferior direita (CS24B), este resultado é coerente com as análises microscópicas por MEV e MET feitas sobre esta amostra, as quais indicam que o revestimento de esta semente (CS24) não foi eficiente devido à concentração baixa de monômero.

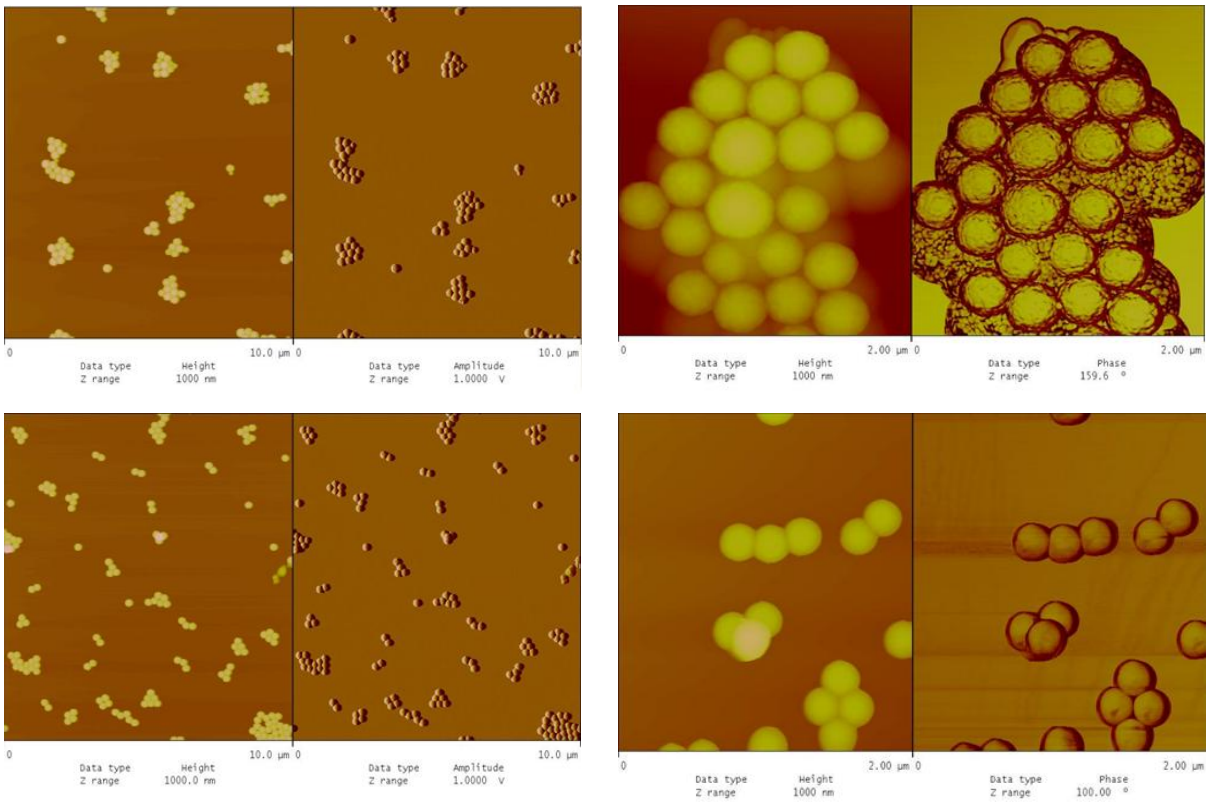


Figura 4.61 - Morfologia das partículas por AFM: Superior : CS16 (esquerda) e CS16B (direita). Inferior: CS24 (esquerda) e CS24B (direita).

Já na figura 4.62 esquerda observa-se mais claramente outro fenômeno acontecendo dentro da partícula revestida, embora o tamanho tenha aumentado homogeneamente no segundo estágio evidenciando o revestimento da partícula, claramente a micrografia revela a formação de micro domínios no seu interior. Este fenômeno não foi possível de ser observado através do MET, o qual representaria uma vantagem do uso desta técnica na caracterização de superfícies das partículas. E finalmente na figura 4.62 direita se revela novamente que a partícula final revestida apresenta uma superfície rugosa; mesmo que não existe homogeneidade no tamanho das partículas, elas apresentam regularidade na camada de sua superfície, o que indicaria também a eficiência no revestimento, esta amostra tem sementes preparadas com EGDM na sua formulação.

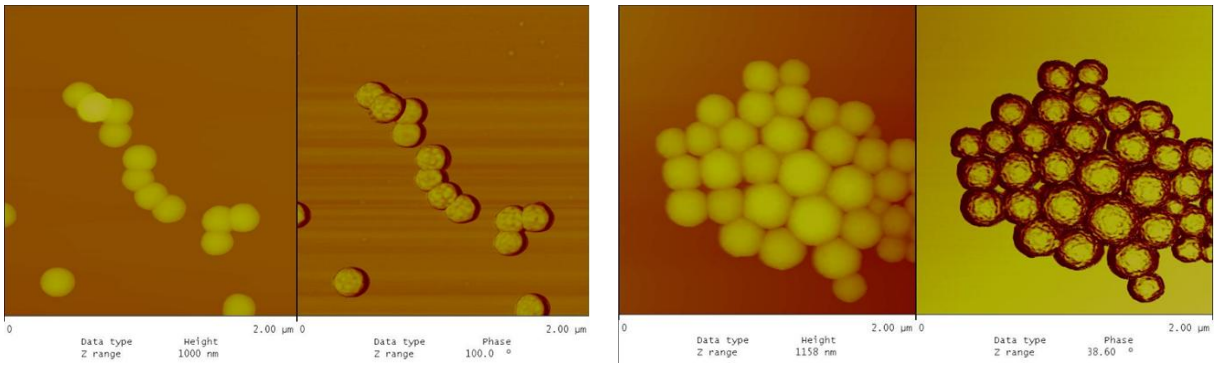


Figura 4.62- Morfologia das partículas através da AFM. Esquerda: CS21B. Direita: CS25B

4.2.3 Avaliação das receitas otimizadas para preparação das partículas núcleo-casca

Os resultados dos estudos preliminares da primeira etapa (de preparação de sementes, vide item 4.2.1) e segunda etapa (de revestimento das sementes, vide item 4.2.2) permitiram entender e selecionar as melhores condições e parâmetros do processo, tanto para a preparação de sementes com características adequadas para ingressar a um segundo estágio de polimerização, quanto para revestir estas sementes neste segundo estágio de forma homogênea, e assim obter partículas com morfologia final núcleo-casca. Esta seleção permitiu estabelecer dois sistemas experimentais, ambos descritos no capitulo 3 item 3.2.1 e 3.2.2 respectivamente. Como referenciado anteriormente a diferença nestes dois sistemas basicamente é o uso de um reator fotoquímico no segundo estágio da polimerização, assim, na parte final serão descritos alguns detalhes importantes no uso deste tipo de reator. Outras condições impostas em cada um dos sistemas e a caracterização das partículas e do processo de ambos sistemas serão apresentados e discutidos nos próximos itens de forma comparativa.

4.2.3.1 Avaliação do primeiro e do segundo sistemas experimentais

Para ambos os sistemas experimentais, no primeiro estágio da polimerização foram preparadas partículas sementes em emulsão convencional (somente usando emulsificante como agente se superfície) e emulsão livre de emulsificante (usando neste caso a relação R=[SSA/EGDM]). O uso de emulsificante neste estágio foi com o intuito de comparar a eficiência de preparação de sementes em ambos os tipos de

emulsões visando obter características adequadas para seu uso no segundo estágio. Além do tipo de emulsão, também foram preparados dois tipos de sementes, homopolímero (PS) e copolímero (PS/PMMA), estas foram preparadas com o intuito de avaliar sua influencia nas características desejadas.

A tabela 4.22 apresenta as quatro receitas empregadas para a preparação das sementes que serão utilizadas para ambos os sistemas experimentais.

Tabela 4.22 - Receitas para preparação de sementes para o primeiro e o segundo sistema experimental. (Primeiro estágio)

	R1 PS	R2 PS-PMMA copolímero	R3 PS	R4 PS-PMMA copolímero
Estireno (g)	100	50	100	50
Metacrilato de metila (g)	-----	50	-----	50
Iniciador ($K_2S_2O_8$) (g)	1,5	1,5	0,94	0.94
SLS (g)	-----	-----	1,04	1,04
$NaHCO_3$	-----	-----	0,5	0,5
SSA (g)	0,1	0,1	-----	-----
EGDM (g)	2	2	-----	-----
Água deionizada (g)	896,4	896,4	897,52	897,52
Tempo de reação (hs)	6	6	3	3
% Sólidos	10	10	10	10

A caracterização do tamanho médio, a distribuição de tamanho e a morfologia serão apresentadas independentemente para cada sistema. Já as temperaturas de transição vítrea, estabilidade do látex e o monitoramento do processo serão apresentados de forma comparativa entre ambos os sistemas experimentais.

A) Avaliação do primeiro sistema experimental

Este primeiro sistema foi desenvolvido para preparar partículas núcleo-casca através da polimerização em emulsão em dois estágios utilizando reator de tanque agitado para ambos os estágios. A preparação da semente foi descrita no item anterior e apresentado na tabela 4.22. A polimerização do segundo estágio foi desenvolvida em emulsão livre de emulsificante nas mesmas condições para todas as sementes, porem com algumas modificações na receita, as quais podem ser vistas com detalhe na tabela 4.23. A caracterização das partículas resultantes deste primeiro sistema é apresentada de forma comparativa entre a semente e seu revestimento para avaliar a eficiência de cada condição imposta para atingir partículas finais com morfologia núcleo-casca em cada estágio da polimerização.

Tabela 4.23 - Receita para a polimerização do segundo estágio – revestimento das sementes (primeiro sistema experimental)

	RR1 PS/PMMA	RR2-2 PS-PMMA/PMMA	RR3 PS/PMMA	RR4-3 PS-PMMA/PMMA
Monômero MMA (g)	11	50	15	15
Iniciador ($K_2S_2O_8$) (g)	0,14	1	0,75	0,75
Semente R1 (g)	540	-----	-----	-----
Semente R2-2 (g)	-----	440	-----	-----
Semente R3 (g)	-----	-----	250	-----
Semente R4-3 (g)	-----	-----	-----	250
Água deionizada (g)	156	9	235	235
Tempo de reação (hs)	3	3	3	3
% Sólidos	9,2	19	8,1	8,1

(N_2; 30°C; taxa de agitação, 250 rpm)

a.1) Caracterização de partículas sementes e revestidas do primeiro sistema experimental

Neste item a caracterização das partículas é apresentada em forma comparativa entre as sementes e seu respectivo revestimento. Os resultados de tamanho médio, distribuição de tamanho e morfologia que são apresentados e discutidos nos próximos itens pertencem a 4 sementes e seus revestimentos. Estas sementes foram selecionadas de um total de 7 preparadas com as receitas da tabela 4.22, tendo como critério de seleção as características finais das partículas sementes e sua reprodutibilidade.

- <u>Tamanho da partícula e distribuição de tamanho</u>

A figura 4.63 e 4.64 lado esquerdo apresentam o crescimento do tamanho das partículas semente no primeiro estágio e o crescimento das partículas revestidas no segundo estágio. Já no lado direito de ambas as figuras apresenta-se a distribuição de tamanho, neste caso somente das partículas formadas no segundo estágio. Observando os resultados da distribuição de tamanho em todas as figuras pode-se concluir que esta foi monodispersa tanto para semente quanto para as sementes revestidas. Isto é deduzido indiretamente para as sementes, pelo fato de que nestas figuras somente foram apresentadas os resultados de distribuição de tamanho do inicio e final do processo do segundo estágio, porem, ao inicio deste as únicas partículas presentes são as sementes.

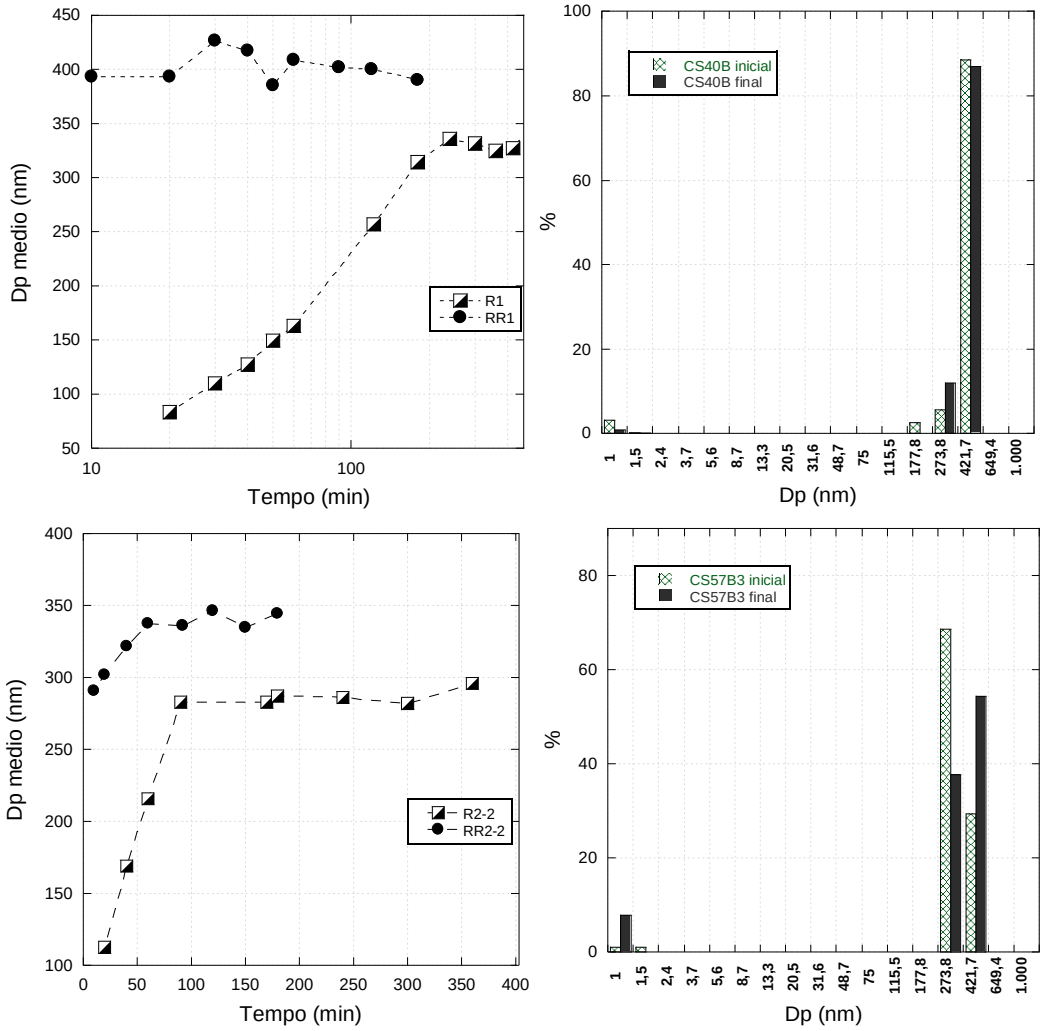


Figura 4.63 - Medidas realizadas com o CULTER NP4. Primeiro sistema experimental, livre de emulsificante. Esquerda: Tamanho médio das partículas da polimerização do primeiro e segundo estágio. Direita: Distribuição de tamanho das partículas do segundo estágio. Superior: Semente de PS e revestimento com PMMA (R1 e RR1). Inferior: Semente copolimérica de PS-PMMA com revestimento de PMMA (R2-2 e RR2-2).

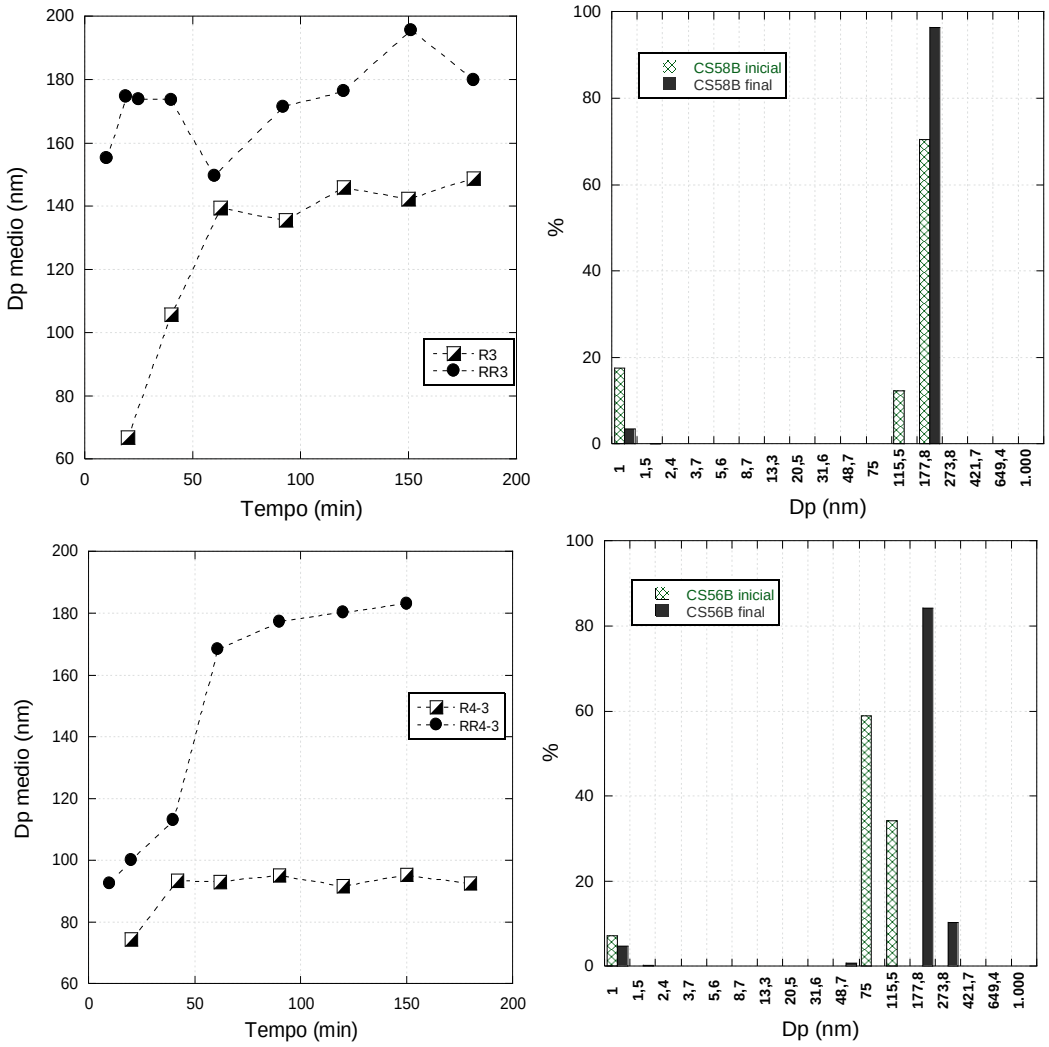


Figura 4.64 - Medidas realizadas com o CULTER NP4. Primeiro sistema experimental, com emulsificante para o primeiro estágio. Esquerda: Tamanho médio das partículas da polimerização do primeiro e segundo estágio. Direita: Distribuição de tamanho das partículas do segundo estágio. Superior: Semente de PS e revestimento com PMMA (R3 e RR3). Inferior: Semente copolimérica de PS-PMMA com revestimento de PMMA (R4-3 e RR4-3).

Em relação ao tamanho médio das partículas, observa-se das figuras anteriores que o crescimento de tamanho de todas as sementes foi regular até atingir um valor constante. No caso das sementes preparadas em emulsão sem emulsificante, mas com a relação R ([SSA/EGDM]), R1 e R2-2 (figura 4.63), este valor foi constante após os 100 minutos para R2-2 e 200 minutos para R1. Já para o caso das sementes preparadas com emulsificante, R3 e R4-3 (figura 4.64), este valor foi constante a um tempo menor do que nos casos anteriores, começando logo após os 50 minutos. Este resultado indica que a polimerização utilizando emulsificante atinge mais rápido um valor constante para o tamanho da partícula. E em relação aos

tamanhos das sementes destacam-se valores menores alcançados nas reações utilizando emulsificante e preparadas como copolímeros. Na etapa de revestimento em que todas as reações foram preparadas nas mesmas condições e parâmetros, observou-se que o comportamento deste crescimento se apresentou de forma regular nas reações RR3 e RR4-3, que tem sementes copoliméricas. Porem, para o caso das reações RR1 e RR2-2 este crescimento foi um tanto irregular, destacando-se o fato de que no transcurso da reação observou-se aumento e diminuição do tamanho da partícula, isto sugere a formação de novas partículas durante a polimerização, o que indicaria a formação de partículas poliméricas do segundo monômero (PMMA).

Cabe destacar que as medidas de distribuição de tamanho foram obtidas pelo analisador de tamanho de partículas DLS (Coulter NP4), para verificar se o equipamento é eficiente e confiável nestas medidas, utilizou-se outra metodologia para avaliar dita distribuição. Esta metodologia consiste na contagem de partículas observadas através do MET e após o tratamento matemático dessa informação calcula-se a distribuição (a partir da micrografia). Esses resultados são apresentados comparativamente com os obtidos pelo Coulter (DLS) na figura 4.65. Isto foi realizado para 2 das reações estudadas RR1 (CS40B) e RR3 (CS58).

A comparação dos resultados observados na figura 4.65 indica que as metodologias para avaliação da distribuição de tamanho são concordantes, validando desta forma o resultado obtido pelo equipamento analisador de partículas (Coulter NP4). Uma discussão interessante sobre este resultado é que o Coulter é um equipamento que realiza medidas de distribuição de tamanho e o resultado é confiável se as partículas analisadas apresentam distribuição monomodal, em outros casos as medidas não são tão confiáveis e seria necessário o uso de outras metodologias (por exemplo: a contagem de partículas) para avaliar a distribuição de tamanhos. Por outro lado, se um resultado não é concordante ao comparar ambas as metodologias, ainda que o sistema aparente ser monomodal, indicaria que o número de partículas usadas para a contagem não foi o suficiente (a literatura recomenda de como mínimo 500 partículas de amostras representativas observadas pelo MET, Gilbert, 1995).

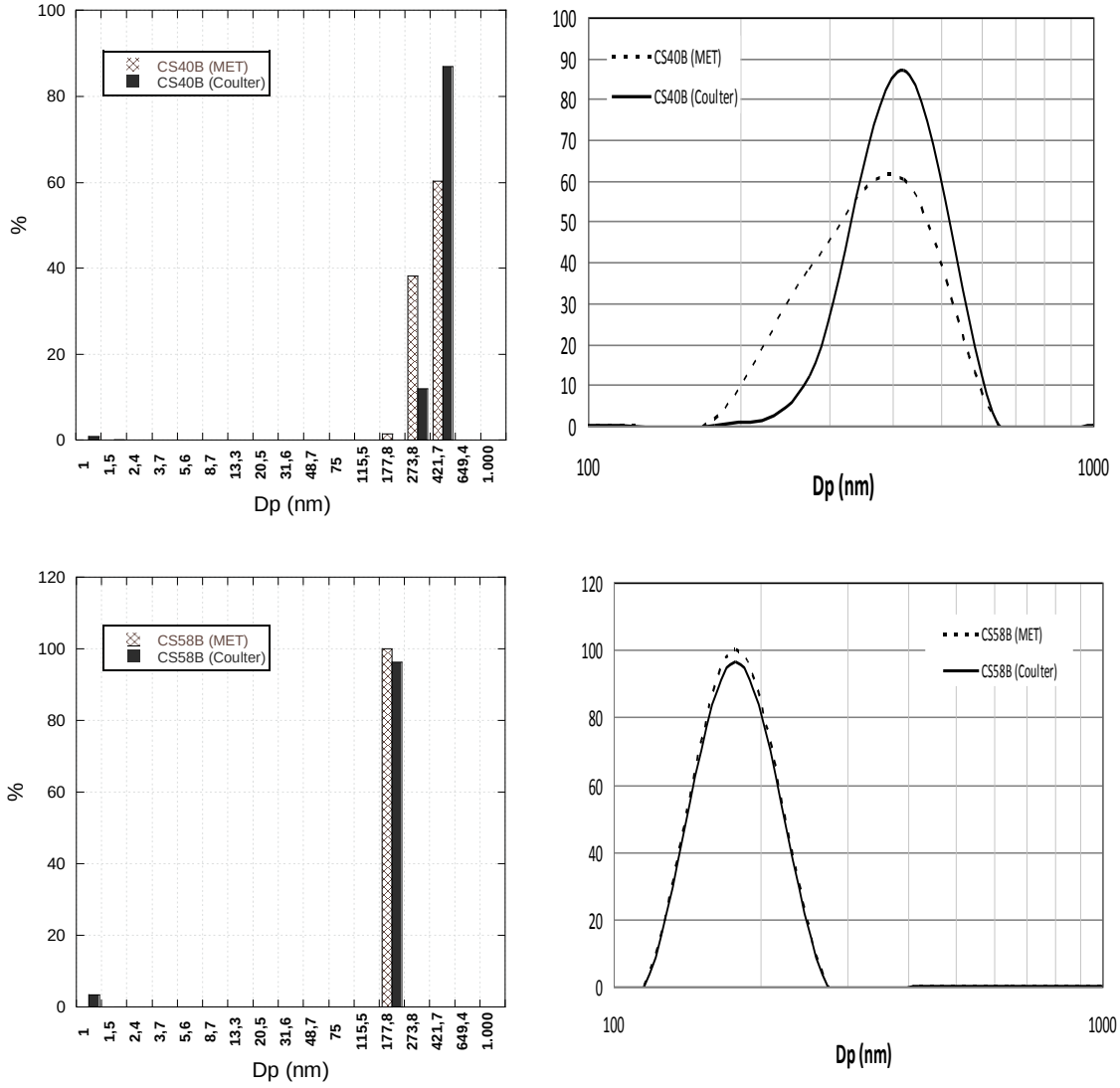


Figura 4.65 – Comparação da distribuição de tamanho de partícula obtidas através das micrografias MET e do Coulter. Primeiro sistema experimental. Reações RR1 (superior) e RR3 (inferior)

- <u>Morfologia da partícula</u>

As morfologias das partículas deste sistema foram observadas por MEV e MET, os resultados são apresentados comparativamente entre as sementes e seus revestimentos.

Micrografias MEV

As micrografias das sementes R1 (homopolímero de PS) e R2-2 (copolímero de PS-PMMA), preparadas em emulsão sem emulsificante, mas com a relação

R=[SSA/EGDM], são apresentadas na figura 4.66 superior e inferior respectivamente. Já as micrografias do revestimento destas sementes RR1 e RR2-2, as quais foram polimerizadas nas mesmas condições e parâmetros (vide tabela 3.3, estágio 2, e tabela 4.24), mostram-se ao lado direito da figura 4.66.

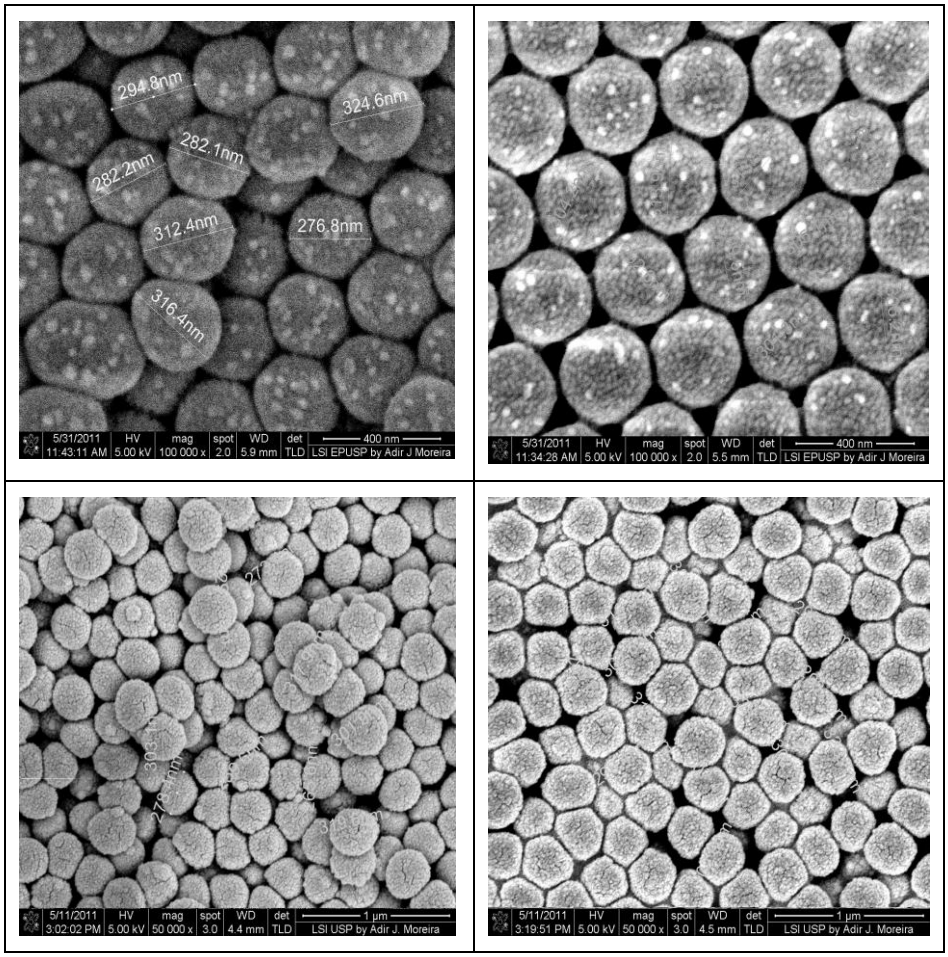


Figura 4.66 - Micrografias do MEV, primeiro sistema experimental: **Esquerda**: Sementes preparadas em emulsão sem emulsificante com R=[SSA/EGDM]. Superior: R1 (homopolímero de PS). Inferior: R2-2 (copolímero de PS-PMMA) **Direita**: Sementes revestidas por emulsão livre de emulsificante com PMMA. Superior: RR1. Inferior: RR2-2.

Observando as micrografias da figura 4.66 claramente pode-se ver que existe uma diferença ressaltante entre a forma e a superfície das sementes R1 e R2-2. Esta última tem uma superfície mais rugosa do que a primeira e seu revestimento mostra-se pouco esférico. E em relação ao tamanho observa-se qualitativamente o crescimento da partícula para os dois revestimentos.

Por outro lado, na figura 4.67 apresentam-se as micrografias das sementes R3 (homopolímero de PS) e R4-3 (copolímero de PS-PMMA), preparadas ambas em emulsão unicamente com emulsificante como agente de superfície, e seus revestimentos RR3 e RR4-3 respectivamente. Estas micrografias encontram-se nas mesmas posições que foram descritas para a figura 4.66.

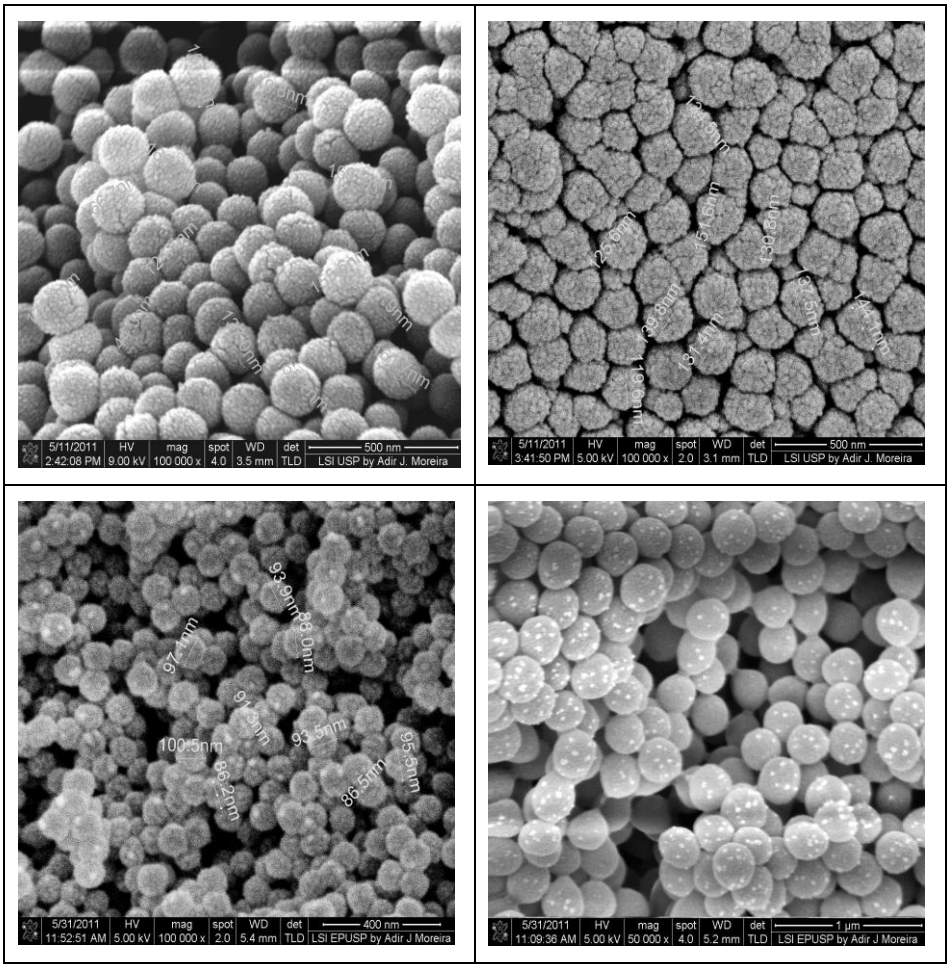


Figura 4.67 - Micrografias do MEV, primeiro sistema experimental: **Esquerda**: Sementes preparadas em emulsão com emulsificante. Superior: R3 (homopolímero de PS). Inferior: R4-3 (copolímero de PS-PMMA) **Direita**: Sementes revestidas por emulsão livre de emulsificante com PMMA. Superior: RR3. Inferior: RR4-3.

Nesta figura observa-se também maior rugosidade da superfície e perda da esfericidade da partícula revestida RR3 em comparação ao resultado da RR4-3. Visualmente pode-se perceber que os tamanhos aumentaram em relação à semente para ambos os casos.

Micrografias MET

Nesta etapa, após um estudo mais focado na obtenção da formulação mais ótima para a preparação da resina do tipo epóxi (vide item 3.3.5.2) visando melhor observação da morfologia da partícula revestidas através do MET, todas as amostras foram embebidas com esta resina e acondicionadas para sua leitura pelo MET. Com o intuito de comparar a eficiência de revestimento sobre os dois tipos de sementes utilizadas, homopolímeros de PS (R1 e R3) e copolímeros de PS-PMMA (R2-2 e R4-3), é por sua vez, também o tipo de agentes de superfície utilizados na preparação das mesmas, é que se apresentam as micrografias das 4 sementes revestidas RR1, RR2-2 e RR3, RR4-3 divididas nas figuras 4.68 e 4.69 respectivamente.

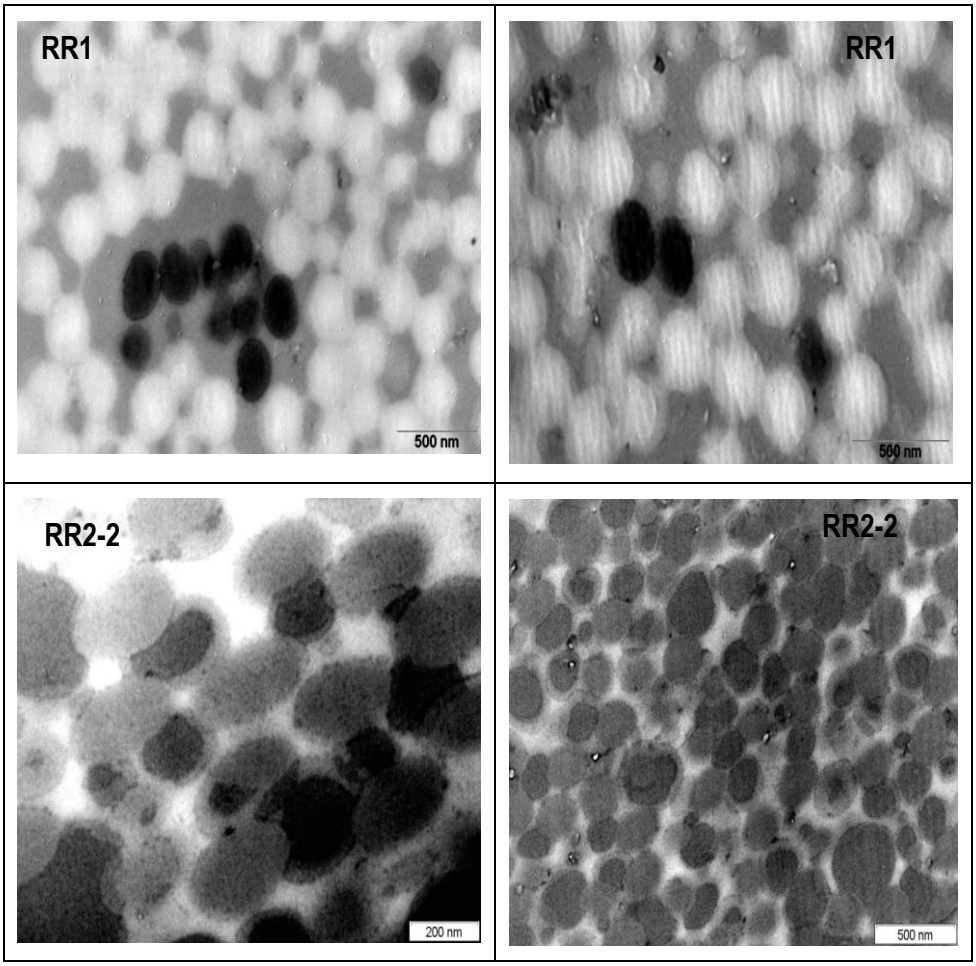


Figura 4.68 - Micrografias do MET de sementes revestidas com PMMA. Primeiro sistema experimental: **Superior**: RR1 (semente homopolimérica de PS). **Inferior**: RR2-2 (semente copolimérica de PS-PMMA).

Os cortes nanométricos das partículas revestidas que se observam nas micrografias da figura 4.68 mostram claramente a morfologia da estrutura formada em dito revestimento. Nos resultados da micrografia para a reação RR1 observam-se somente partículas de PS (escuras) e PMMA (brancas) de forma individual, sem presencia de algum tipo de mistura entre os dois tipos de polímeros. O que indicaria que a superfície da partícula e/ou as condições da polimerização para o segundo estágio influenciaram de tal forma que não se atingiu um revestimento sobre as sementes e sim a formação de novas partículas, neste caso as de PMMA. Este comportamento pode ser predito também de forma indireta através das medidas do tamanho de partícula mostradas na figura 4.63 superior esquerda, na que se observou o decrescimento do tamanho da partícula e depois o crescimento, mas sem ser este maior do que o tamanho inicial da partícula no segundo estágio. Já nas micrografias da reação RR2-2, embora se observe maior presença de partículas com morfologia núcleo–casca, a amostra indica que esta morfologia não parece ser tão regular para todo o sistema, no entanto a presencia deste tipo de morfologia em grande parte da amostra apresentada sugere que o revestimento desejado esta sendo alcançado com sucesso.

Por outro lado, a figura 4.69 que mostra as reações RR3 e RR4-3, apresenta resultados similares às da reação RR2-2, nesta observa-se a presencia de morfologia núcleo-casca, porem ainda não com a regularidade desejada para toda a amostra. No entanto, esta afirmação não é definitiva já que dependendo da área do corte não necessariamente todos os cortes passam pela metade de uma partícula, assim, superfícies e diversas regiões da partícula podem ser cortada e ao serem observadas não será possível ver homogeneidade da partícula tanto em tamanho quanto em forma.

Em conclusão, após a observação de todas estas micrografias, destaca-se a melhor regularidade de formação de partículas com morfologia núcleo-casca para a semente R2-2, homopolímero de PS, que for preparada em emulsão sem emulsificante e com a relação R=[SSA/EGDM], e seu revestimento preparado com alta porcentagem de sólidos (~20%) e alta concentração de monômero. Contudo a presencia desta morfologia também é vista nas reações RR3 e RR4-3, que foram revestidas nas mesmas condições (vide tabela 4.23), e suas sementes homopolímero de PS e copolímero de PS-PMMA preparadas com emulsificante.

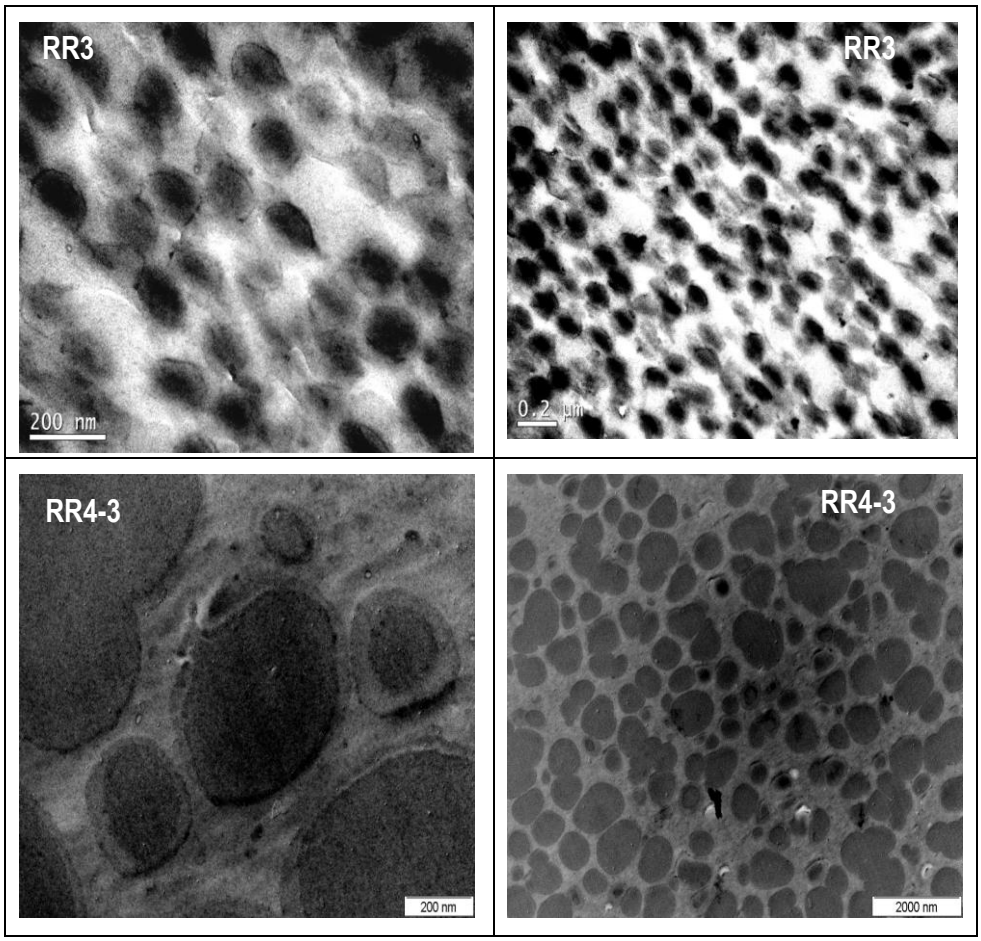


Figura 4.69 - Micrografias do MET de sementes revestidas com PMMA. Primeiro sistema experimental: **Superior**: RR3 (semente homopolimérica de PS). **Inferior**: RR4-3 (semente copolimérica de PS-PMMA).

B) Avaliação do segundo sistema experimental

Este segundo sistema tem o mesmo objetivo do que o primeiro. A diferença básica entre ambos é o uso de um reator fotoquímico para a polimerização do segundo estágio. O uso do reator fotoquímico impõe outras condições e parâmetros para a polimerização, os quais foram apresentados no capítulo 3 tabela 3.2. E as receitas para a polimerização do segundo estágio são apresentadas na tabela 4.24. No final da caracterização comparativa de ambos os sistemas experimentais, item C, serão apresentadas os resultados e discussões sobre a actinometria química desenvolvida para o uso deste reator fotoquímico.

Neste segundo sistema foram elaboradas 4 sementes com a receitas da tabela 4.22, 2 homopolímeros de PS (R5 e R7), e 2 copolímeros de PS-PMMA (R6 e R8). As receitas para o revestimento destas 4 sementes, que se detalham na tabela 4.24,

mostram que para a semente R5 somente uma receita de revestimento foi utilizada. Já para o caso das sementes R6, R7 e R8, duas formulações de revestimentos diferentes para cada uma delas foi empregada, contabilizando em total 7 reações de revestimentos das 4 sementes. Isto foi desenvolvido com o intuito de avaliar a variação de algumas condições do processo visando melhorar o revestimento das sementes. Cada uma das formulações apresentadas na tabela 4.24 foram definidas depois de uma avaliação e desenvolvimento de um conjunto de experimentos testes visando formulações que permitam atingir um bom revestimento das sementes, isto foi realizado pela falta de literatura em relação a este tópico. A seguir as caracterizações de tamanho, distribuição de tamanho e morfologia são apresentados nos próximos itens.

Tabela 4.24 - Receita para a polimerização do segundo estágio – revestimento das sementes (segundo sistema experimental)

	PS/PMMA	PS-PMMA/PMMA		PS/PMMA		PS-PMMA/PMMA	
	RR5 (FP18)	RR6-A (FP10)	RR6-B (FP19)	RR7-A (FP12)	RR7-A (FP20)	RR8-A (FP13)	RR8-B (FP21)
Monômero MMA (g)	50	50	50	100	50	50	50
Benzoina (g)	1	1	1	2	1	0,5	1
Semente R5 (g)	500	------	------	------	------	------	------
Semente R6-A; R6-B (g)	------	540	500	------	------	------	------
Semente R7-A; R7-B (g)	------	------	------	450	500	------	------
Semente R8-A; R8-B (g)	------	------	------	------	------	450	500
Água deionizada (g)	449	10	449	48	449	10	449
Tempo de reação (hs)	3	3	3	3	3	3	3
% Sólidos	**10**	**17,6**	**10**	**24,5**	**10**	**18,7**	**10**

(N_2; 30°C; stirring rate: 250 rpm)

b.1) Caracterização de partículas sementes e revestidas do segundo sistema experimental

A caracterização do tamanho, distribuição de tamanho e morfologias das partículas sementes e seus revestimentos são apresentados de forma comparativa nos seguintes itens. E como já for comentada anteriormente, a caracterização da transição vítrea, estabilidade do látex e monitoramento do processo serão apresentados comparativamente com as caracterizações do primeiro sistema experimental no item C.

- <u>Tamanho da partícula e distribuição de tamanho</u>

A figura 4.70 lado esquerdo apresenta comparativamente os tamanhos de partículas, tanto da semente (R5) quanto do seu revestimento (RR5), já o lado direito apresenta a distribuição de tamanhos das partículas revestidas (RR5) no inicio e no final do processo.

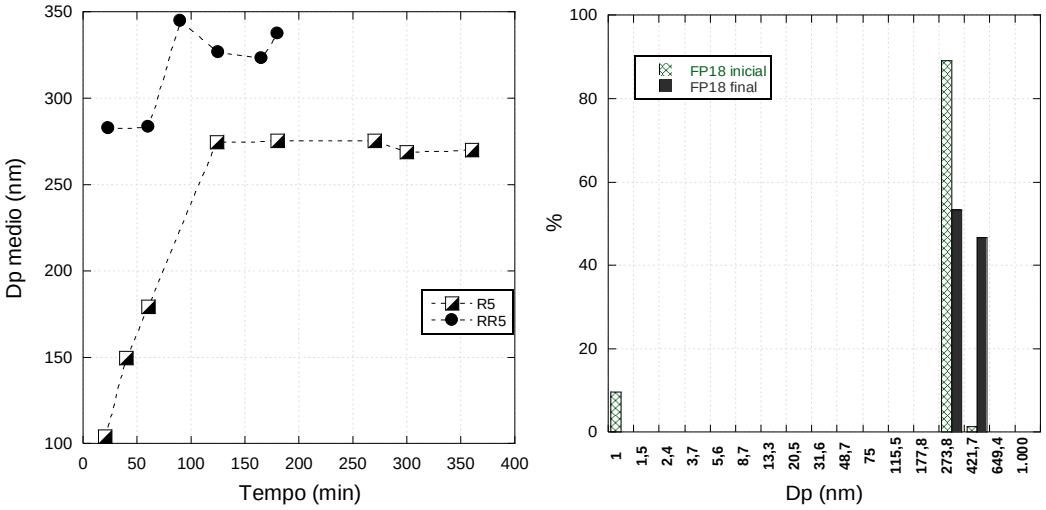


Figura 4.70 - Segundo sistema experimental, livre de emulsificante. Semente de PS e revestimento com PMMA (R5 e RR5). Esquerda: Tamanho médio das partículas da polimerização do primeiro e segundo estágio. Direita: Distribuição de tamanho das partículas do segundo estágio.

Observam-se destes resultados que o crescimento do tamanho foi regular para a semente, enquanto que no revestimento observou-se a diminuição do tamanho após 90 minutos de reação, e novamente aumento aos 170 minutos aproximadamente. Esta variação pode ser explicada através da formação de novas partículas depois destes 90 minutos, porem a faixa de variação de aproximadamente 25 nm não seria tão significativo como para se dizer que o sistema é polidisperso, e isto é mostrado através da figura 4.70 lado direito, na qual se observa que a distribuição de tamanhos é monodispersa no inicio e no final do processo de revestimento.

A figura 4.71 apresenta a comparação de tamanhos e distribuição de tamanhos das sementes (R6-A e R6-B) e seus revestimentos (RR6-A e RR6-B).

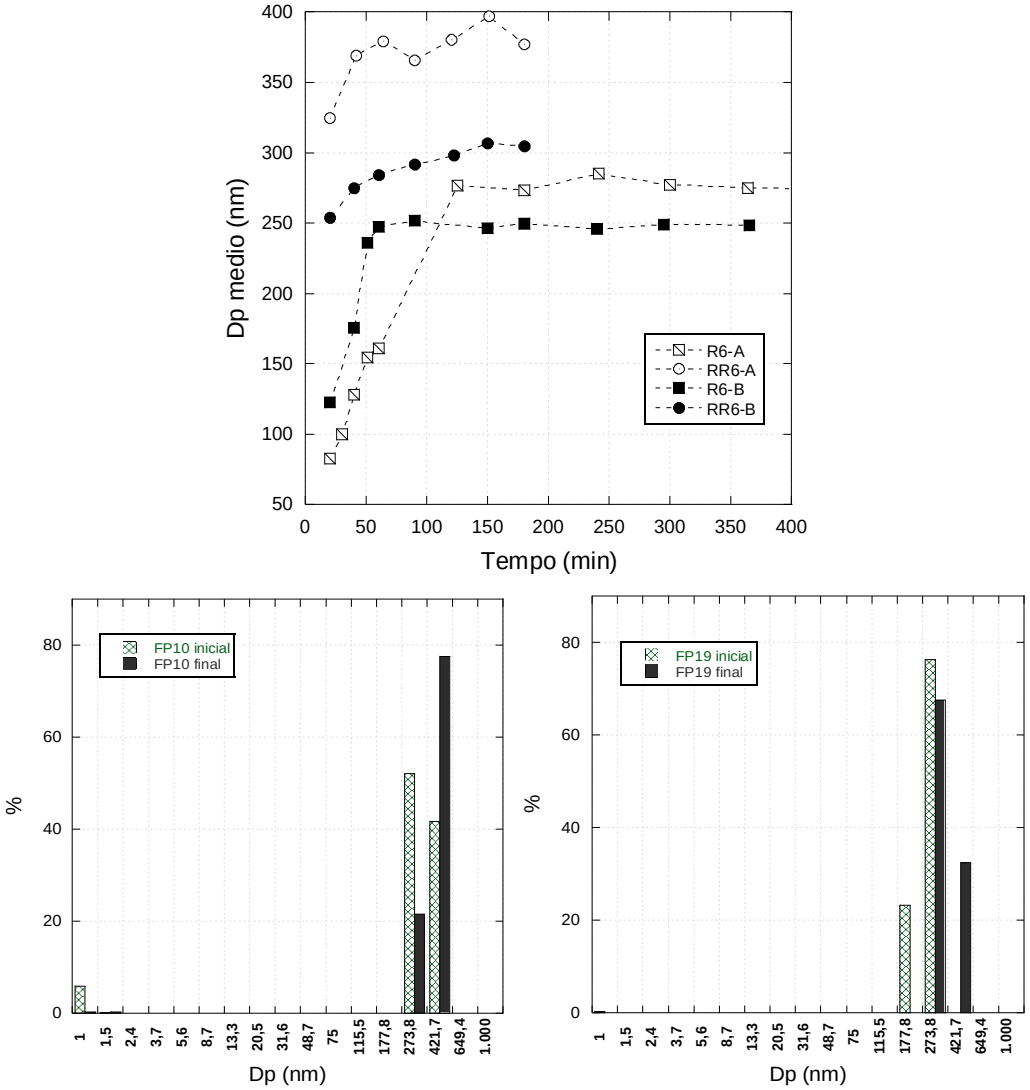


Figura 4.71 - Segundo sistema experimental, livre de emulsificante. Semente copolimérica de PS-PMMA (R6) e revestimento com duas formulações (RR6-A e RR6-B). **Superior:** Tamanho médio das partículas do primeiro e segundo estágio. **Inferior:** Distribuição de tamanho das partículas do segundo estágio. Inferior esquerdo: RR6-A (FP10). Inferior direito: RR6-B (FP19).

Na parte superior da figura, ao observar as sementes pode-se ver que o crescimento foi regular para ambas (R6-A e R6-B), mesmo que a diferencia nos tamanhos teve uma variação de 25 nm aproximadamente de um processo para outro (ainda sendo preparados nas mesmas condições), isto não é tão relevante. Por outro lado, ao observar o crescimento de tamanhos para a etapa de revestimento, uma diferença significativa nos tamanhos finais, comparando ambos os revestimentos, é visto. No caso da reação RR6-A em que a porcentagem de sólidos foi de aprox. 20% (vide tabela 4.24) o crescimento foi maior se comparado com RR6-B que teve aprox. 10% de sólidos. Este resultado sugere que no caso em que a concentração de sementes foi maior na emulsão, o revestimento teve uma espessura maior. Contudo, a

distribuição de tamanhos para ambos os revestimentos (figura 4.71 inferior) se manteve estreita, e por tal o sistema monodisperso.

A figura 4.72 apresenta os resultados de tamanho e distribuição de tamanho para as sementes (R7-A e R7-B) e seus revestimentos (RR7-A e RR7-B).

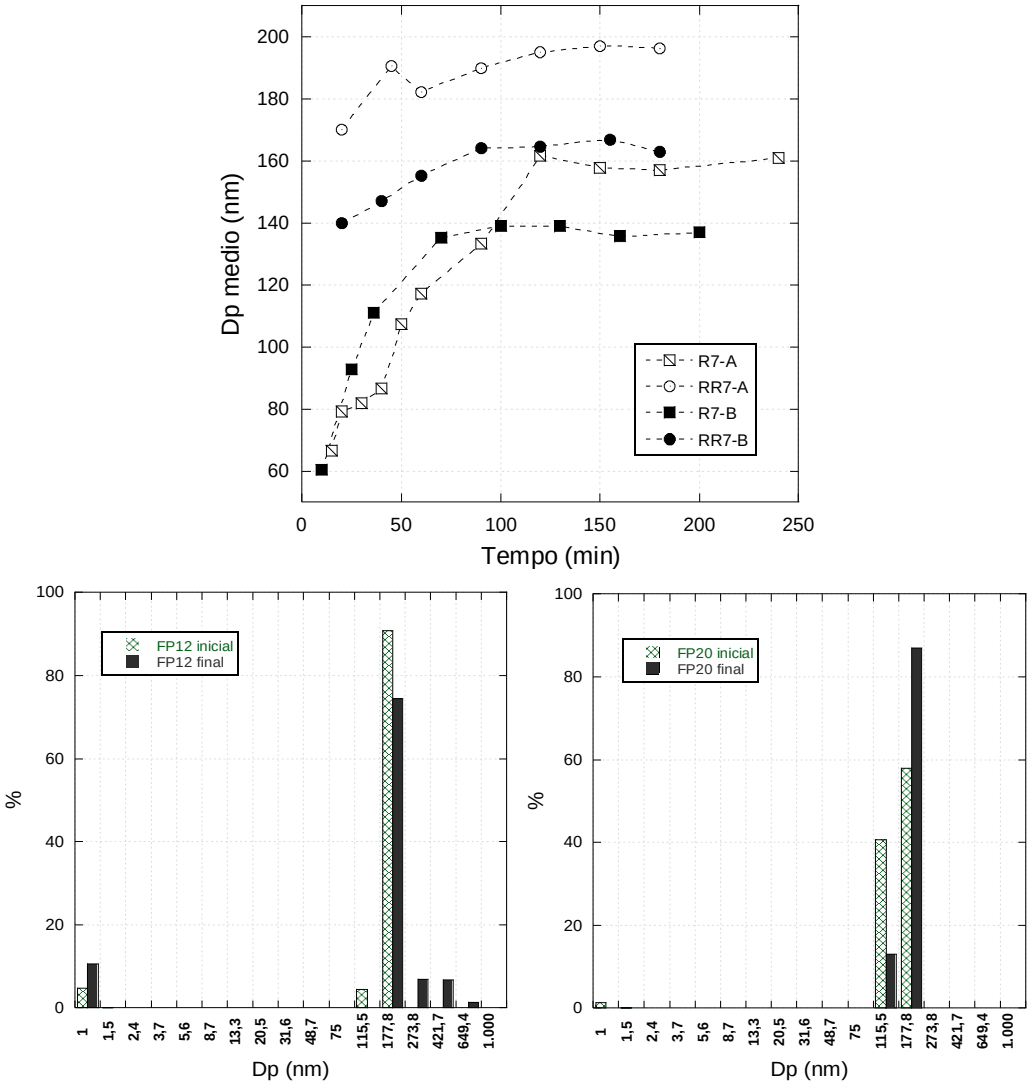


Figura 4.72 - Segundo sistema experimental, livre de emulsificante. Semente de PS (R7) e revestimento com duas formulações (RR7-A e RR7-B). **Superior:** Tamanho médio das partículas do primeiro e segundo estágio. **Inferior:** Distribuição de tamanho das partículas do segundo estágio. Inferior esquerdo: RR7-A (FP12). Inferior direito: RR7-B (FP20).

Um comportamento similar ao caso anterior é observado, tanto para as sementes quanto para os seus revestimentos. A diferença ressaltante nestes resultados em comparação ao caso anterior é o fato de que, mesmo com uma porcentagem de sólidos de aprox. 20% para um dos processos de revestimento, a variação de

espessuras entre ambos (RR7-A e RR7-B) em relação a sua semente não foi significativo. No entanto, observando a distribuição de tamanhos para o caso de RR7-A verifica-se a aparição de populações de diferentes tamanhos em uma faixa de 300 a 600 nm, porem em porcentagem baixa, o que indiretamente sugeriria a aparição de algum fenômeno de agregação ou floculação, isto talvez pelo fato de ter alta porcentagem de sólidos na emulsão. Também a pouca estabilidade das partículas pode ser atribuída às poucas cargas do iniciador na superfície das partículas.

Na figura seguinte, 4.73, apresentam-se os resultados de tamanho e distribuição de tamanho para as sementes (R8-A e R8-B) e seus revestimento (RR8-A e RR8-B). Em relação ao tamanho das sementes R8-A e R8-B, ambas apresentam um crescimento irregular durante o processo, o pico baixo indicaria que existe surgimento de novas partículas aos 90 e 150 minutos de reação aproximadamente, mantendo o tamanho após os 150 minutos. Já para o caso do revestimento a diferença de espessuras de ambos RR8-A e RR8-B em relação a sua semente não tem variação significativa, o que indicaria que provavelmente foi atingido um revestimento uniforme porem de espessura fina, destacando-se mais para o caso do revestimento com menos porcentagem de sólidos (RR8-B). Observando a distribuição de tamanho de ambos revestimentos, verifica-se que provavelmente fenômenos de agregação o floculação tem acontecido para o caso de RR8-A, pois populações com tamanhos maiores a 1000 nm se observam na figura 4.73 inferior esquerdo. Este comportamento é similar ao caso anterior (RR7-A), logo o fato de que ambas reações apresentam alta porcentagem de sólidos na emulsão poderia explicar o surgimento desses fenômenos.

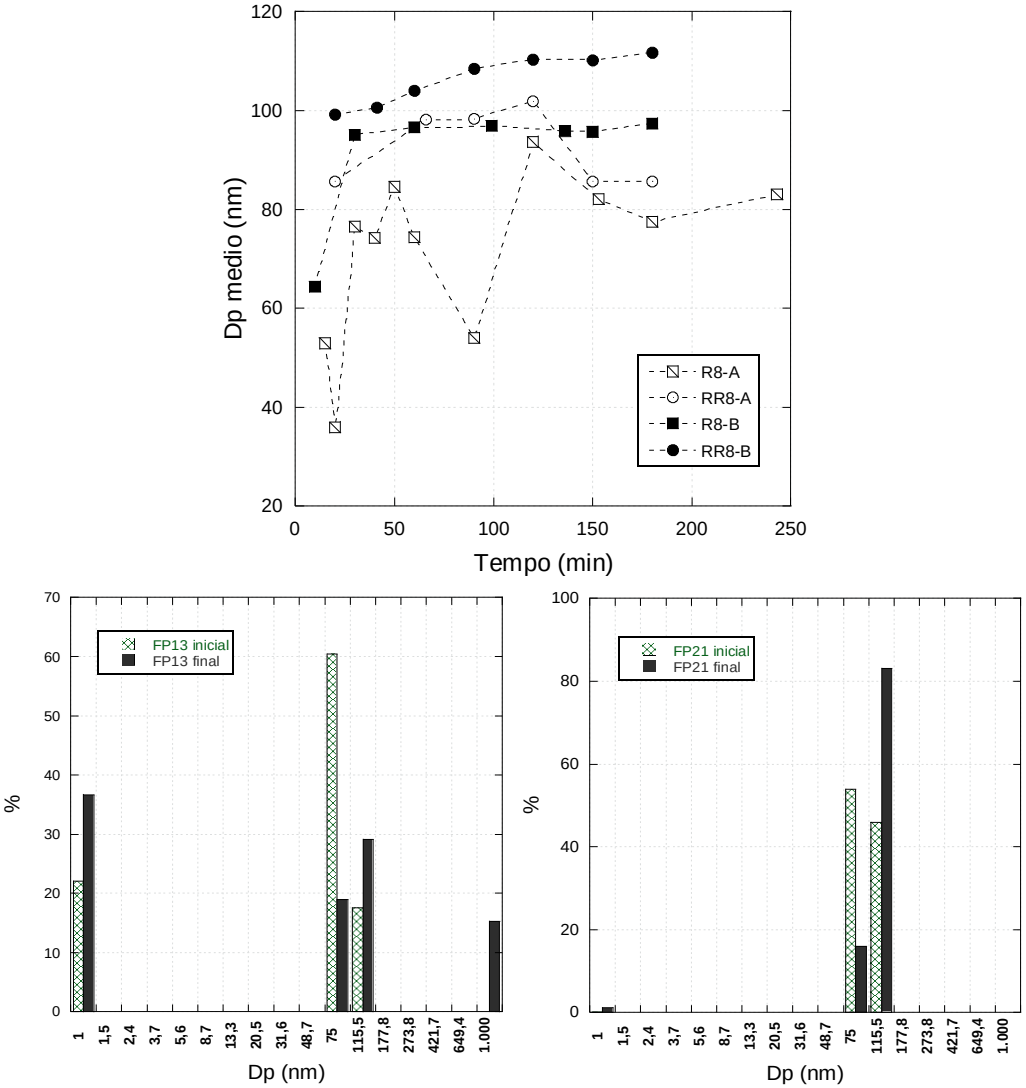


Figura 4.73 - Segundo sistema experimental, livre de emulsificante. Semente copolimérica de PS-PMMA (R8) e revestimento com duas formulações (RR8-A e RR8-B). **Superior:** Tamanho médio das partículas do primeiro e segundo estágio. **Inferior:** Distribuição de tamanho das partículas do segundo estágio. Inferior esquerdo: RR8-A (FP13). Inferior direito: RR8-B (FP21).

Similarmente ao procedimento realizado para o primeiro sistema experimental, aqui também aleatoriamente foram escolhidas 3 reações de revestimento para avaliar a confiabilidade dos resultados obtidos pelo Coulter. Estas reação são RR5 (FP18), RR6-A (FP10) e RR8-A (FP13) e os resultado da comparação de metodologias é apresentada na figura 4.74.

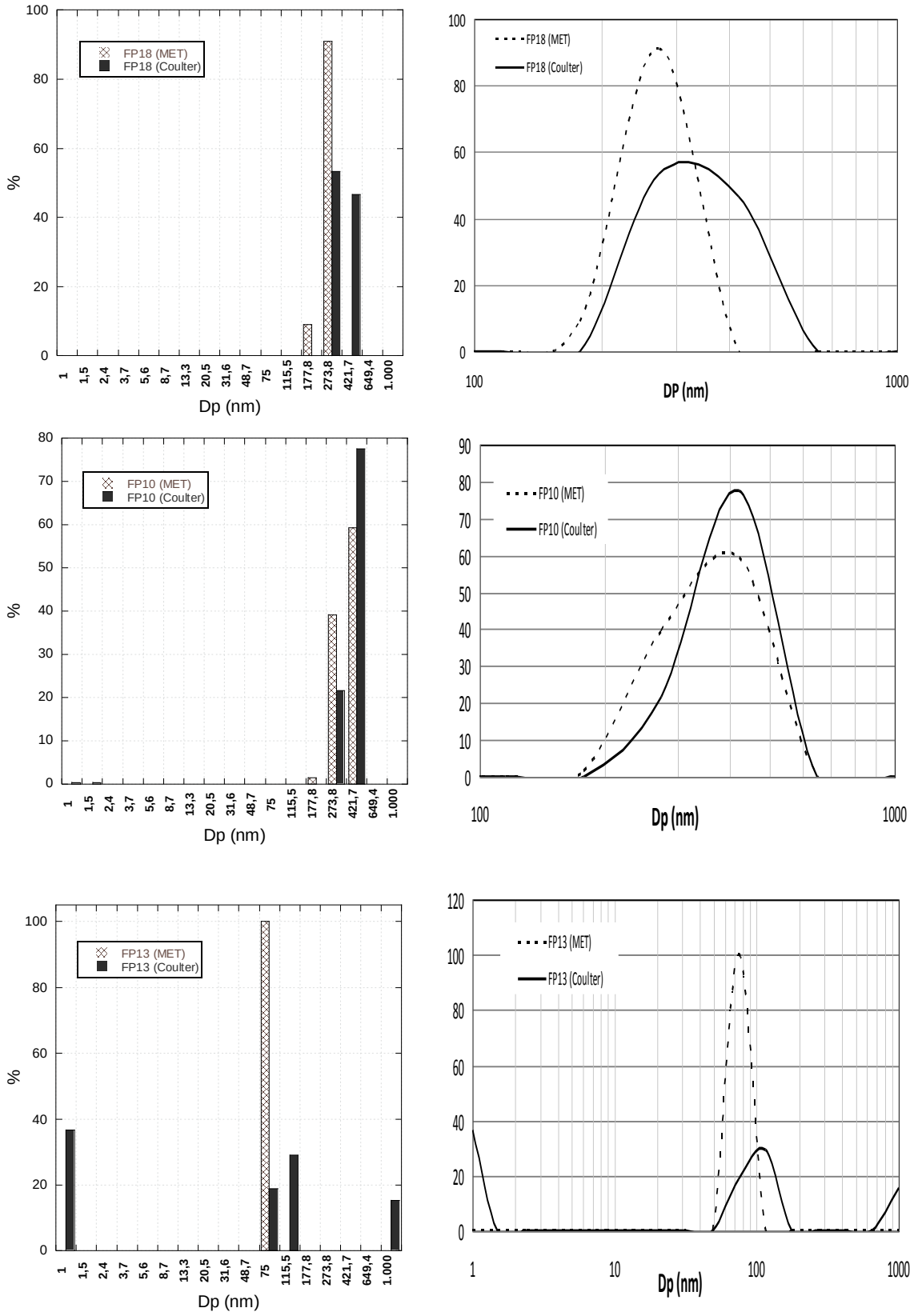


Figura 4.74 – Comparação da distribuição de tamanho de partícula obtidas através das micrografias MET e do Coulter. Segundo sistema experimental. Reações RR5 (superior), RR6-A (médio) e RR8-A (inferior).

Observando a comparação dos resultados da distribuição de tamanho, obtidos através do Coulter e das micrografias MET, dentre as 3 reações escolhidas somente o resultado da reação RR8-A mostra os que as partículas contabilizadas pelo MET se encontram dentro da faixa mais representativa de tamanhos, porém não apresentam sinal de partículas pequenas ou maioires a esta faixa o que sim é mostrado pelo Coulter, isto significaria que a amostra utilizada para contabilizar as partículas não foi amplamente representativa. Contudo, pode-se concluir que as leituras atraves do Coulter são confiáveis.

- Morfologia da partícula

As morfologias das partículas sementes e revestidas são apresentadas e discutidas de forma comparativa nos próximos itens. As técnicas utilizadas foram MEV e MET.

Micrografias MEV

A técnica da MEV foi utilizada como complementaria para observar as superfícies das partículas formadas e para verificar os tamanhos e distribuição de forma qualitativa. A seguir a figura 4.75 mostra 4 micrografias de sementes revestidas (RR5, RR6-A, RR7-A e RR8-A) com diferentes concentrações de sólidos na emulsão (vide tabela 4.24). Esta variação de sólidos no médio de reação foi realizada com o intuito de avaliar a influência dessas concentrações no revestimento uniforme e na espessura da camada de revestimento tomando em conta também que cada semente foi preparada em condições diferentes (vide tabela 4.22). Por outro lado, a figura 4.75 apresenta as micrografias das outras sementes R6-B, R7-B e R8-B comparando-las com seus respectivos revestimentos RR6-B, RR7-B e RR8-B. Já estas últimas foram preparadas nas mesmas condições de porcentagem de sólidos (10%), neste caso serão observadas fundamentalmente a influencia do tipo de semente na etapa de revestimento.

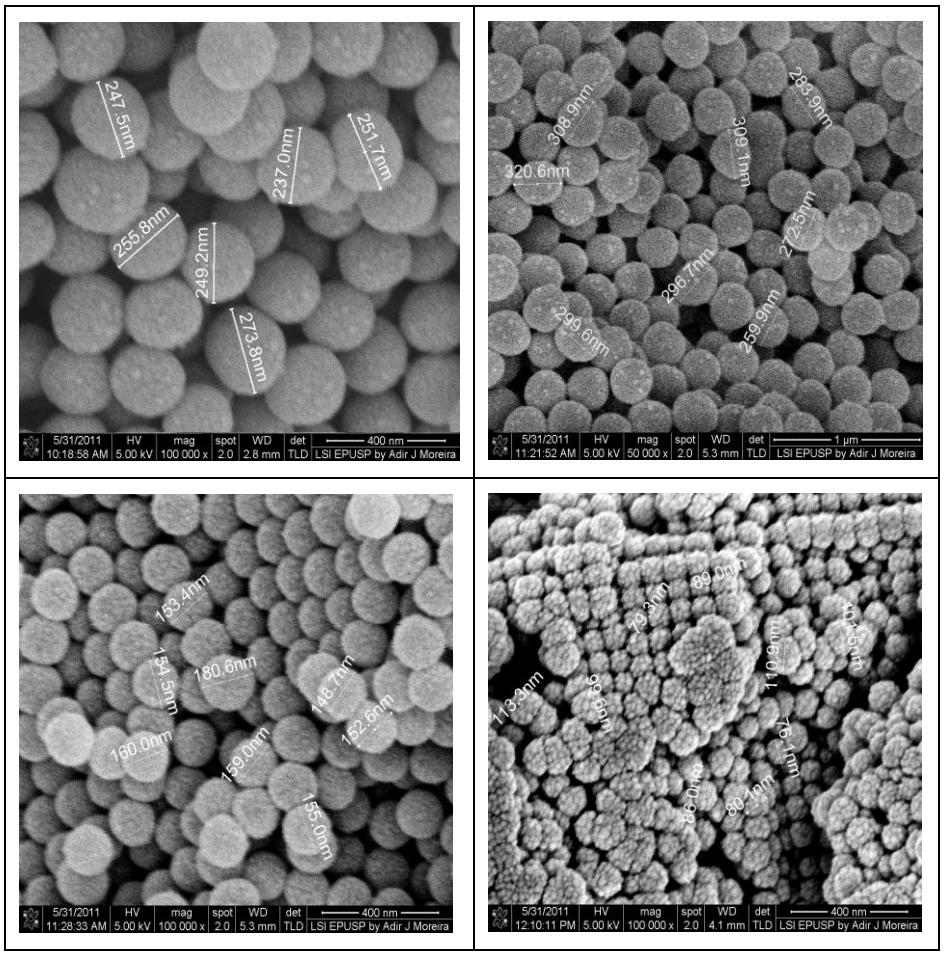


Figura 4.75 - Micrografias do MEV. Segundo sistema experimental. Sementes revestidas com PMMA em emulsão livre de emulsificante: **Superior**: RR5 e RR6-A (Sementes R5 e R6-A preparadas em emulsão sem emulsificante com R=[SSA/EGDM]). **Inferior**: RR7-A e RR8-A (Sementes R7-A e R8-A preparadas em emulsão só com emulsificante).

As micrografias da figura 4.75 mostram claras diferenças entre as superfícies finais das partículas revestidas. Destaca-se o caso da reação RR8-A, em que tanto a superfície altamente rugosa, a forma não esférica e os tamanhos variados das partículas, é totalmente diferente e contraria às outras reações mostradas na mesma figura. Este resultado confirma as discussões apresentadas na análise do item anterior de tamanho e distribuição de tamanho para estas reações. Por outro lado, avaliando qualitativamente o revestimento das sementes pode-se ver nas micrografias uma superfície uniforme somente para as reações RR5, RR6-A e RR7-A, o que indicaria um revestimento uniforme, enquanto a espessura destes revestimentos nada pode ser dito através das micrografias MEV, pois não é possível ver o interior das mesmas, por isso, a técnica da MET será utilizada para esse propósito nos próximos itens.

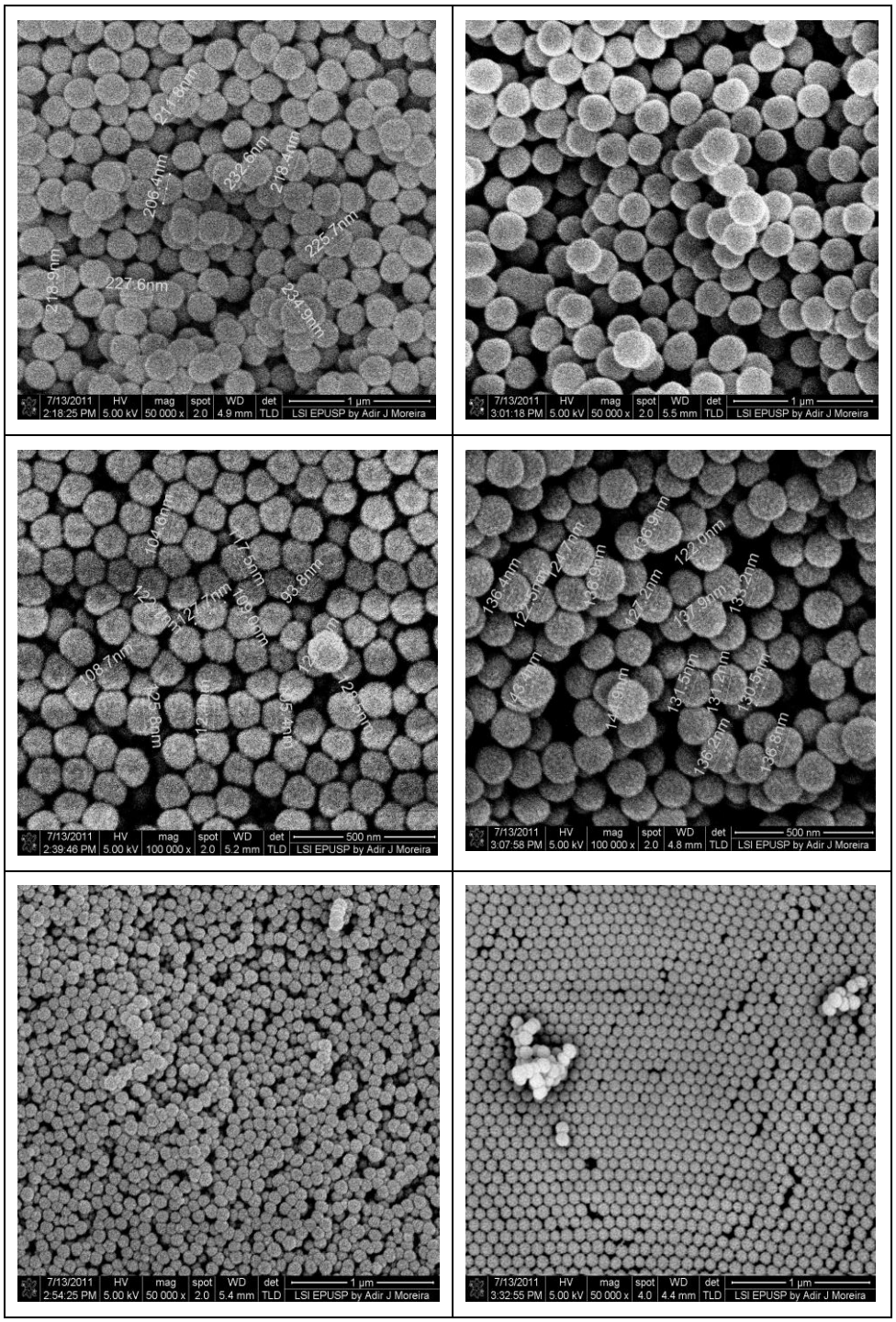


Figura 4.76 - Micrografias do MEV. Segundo sistema experimental. Sementes revestidas com PMMA em emulsão livre de emulsificante: **Superior**: R6-B e RR6-B **Médio**: R7-B e RR7-B **Inferior**: R8-B e RR8-B

Seguindo ainda com os resultados da técnica MEV, pode-se observar na figura 4.76 a comparação de micrografias de sementes (lado esquerdo) e seus revestimentos (lado direito) para as reações RR6-B, RR7-B e RR8-B, as quais foram preparadas

com as mesmas concentrações de sólidos no médio de reação (10%). No caso das sementes todas apresentam forma esférica, pouco rugosa e sistema monodisperso. Já para o caso do revestimento destas, observa-se nos dois primeiros casos um crescimento pequeno das partículas, verificado também pelas medidas de tamanho no item anterior, somente no caso da última RR8-B observa-se claramente formação de partículas novas no médio, de cores mais claras e de tamanhos um tanto maiores do que as sementes, as quais parecem não ter sofrido nenhum tipo de modificação na etapa de revestimento ou pode-se atribuir este efeito a uma sobreposição das partículas no momento da leitura. Para verificar este fato a técnica MET será utilizada. A continuação os resultados das micrografias através da MET é apresentada.

Micrografias MET

A continuação as micrografias que serão apresentadas correspondem às sementes revestidas embebidas em resina tipo epóxi (vide item 3.3.5.2) e acondicionadas para sua análise através do MET. Cabe destacar que a caracterização por MET permite observar detalhes mais relevantes das morfologias formadas.

A figura 4.77 corresponde à semente revestida RR5, nesta micrografia claramente se observa a formação de partículas núcleo-casca (PS/PMMA), tanto o revestimento e a espessura são bastante homogêneos em toda a amostra.

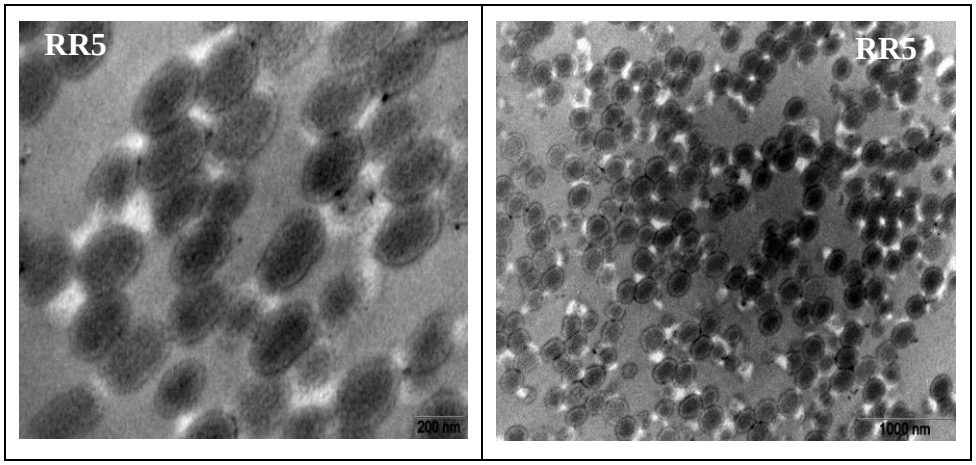


Figura 4.77 – Micrografias do MET de sementes revestidas com PMMA. Segundo sistema experimental: Reação RR5.

A figura 4.78 apresenta as micrografias das sementes revestidas (RR6-A e RR6-B) de forma comparativa. Os resultados observados indicam que embora este revestimento não seja unicamente para cada partícula semente presente no médio, em ambos casos existe a tendência de que o polímero formador da casca (PMMA) revista a superfície das sementes formando redes envolta destas partículas. Outra observação que se resgata destas micrografias é o revestimento de PMMA sob as sementes aglomeradas, como pode ser visto na parte superior esquerda e inferior direita da figura 4.78.

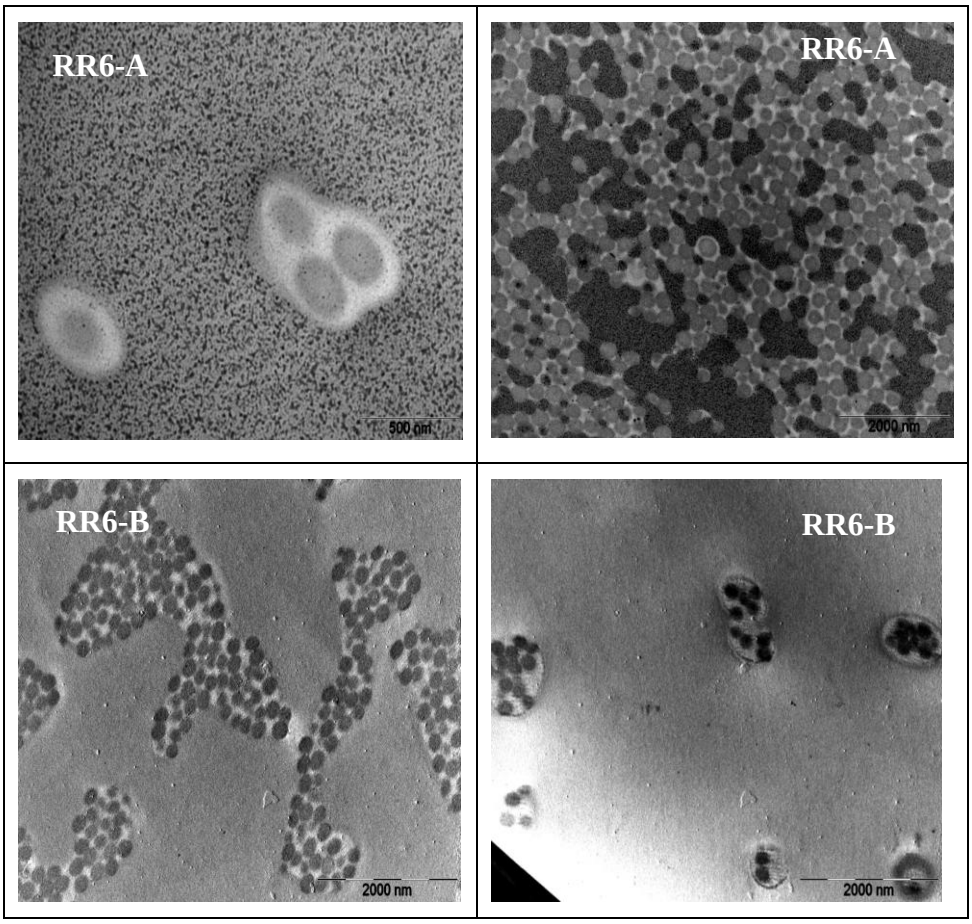


Figura 4.78 – Micrografias do MET de sementes revestidas com PMMA. Segundo sistema experimental: **Superior**: RR6-A (~20% sólidos). **Inferior**: RR6-B (~10% sólidos).

Ao observar a seguinte figura 4.79 nota-se que a formação de partículas com morfologia núcleo-casca para as sementes revestidas RR7-A e RR7-B foi incipiente, pois as micrografias não ficaram muito claras para permitir a definição de um tipo de estrutura observada. Mesmo assim, na parte inferior esquerda da figura observa-se

uma estrutura com aparência de uma matriz de PMMA e núcleos de PS organizados de forma regular sobre dita matriz.

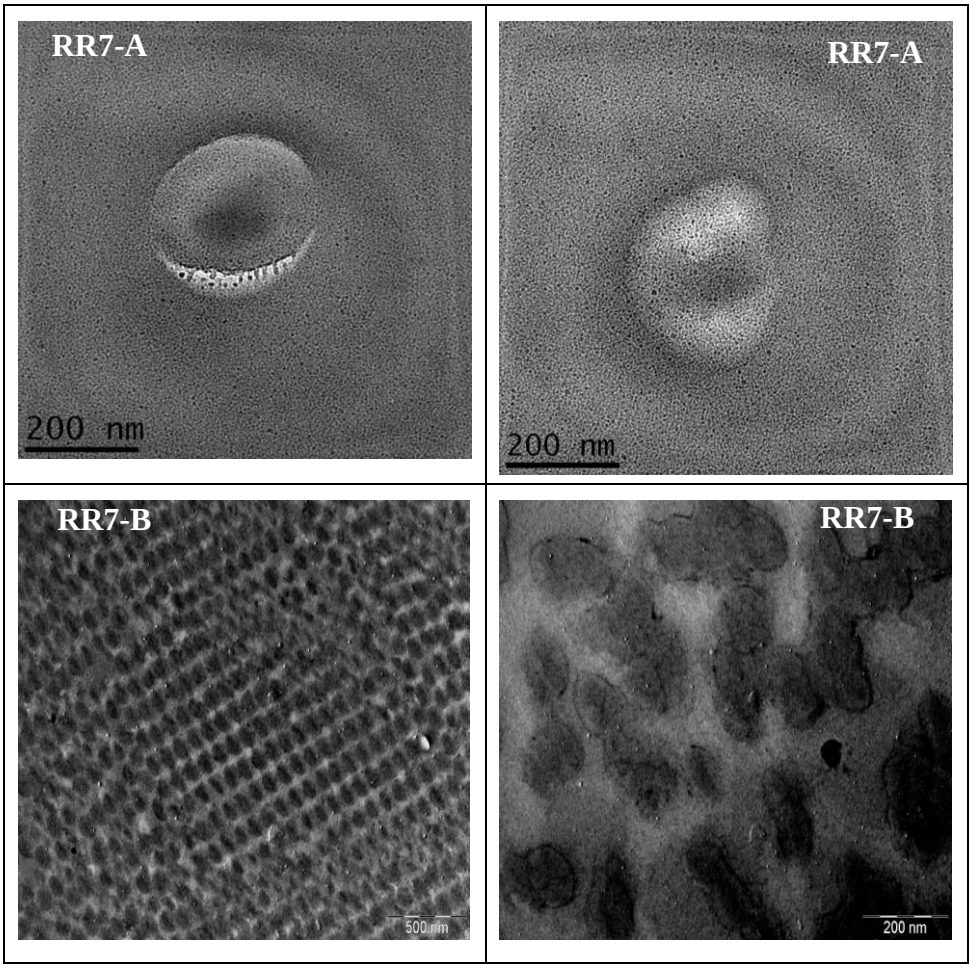


Figura 4.79 - Micrografias do MET de sementes revestidas com PMMA. Segundo sistema experimental: **Superior**: RR7-A (~20% sólidos, alta concentração de monômero e iniciador). **Inferior**: RR7-B (~10% sólidos).

As próximas micrografias observadas na figura 4.80 das sementes revestidas RR8-A e RR8-B, mostram um comportamento bem diferente entre ambas, pois a primeira apresenta uma estrutura similar ao caso RR7-B, de aparência de matriz de PMMA com núcleos de PS. Já para o caso da RR8-B a formação de revestimento com PMMA foi sobre aglomerados de sementes, neste caso do copolímero de PS-PMMA.

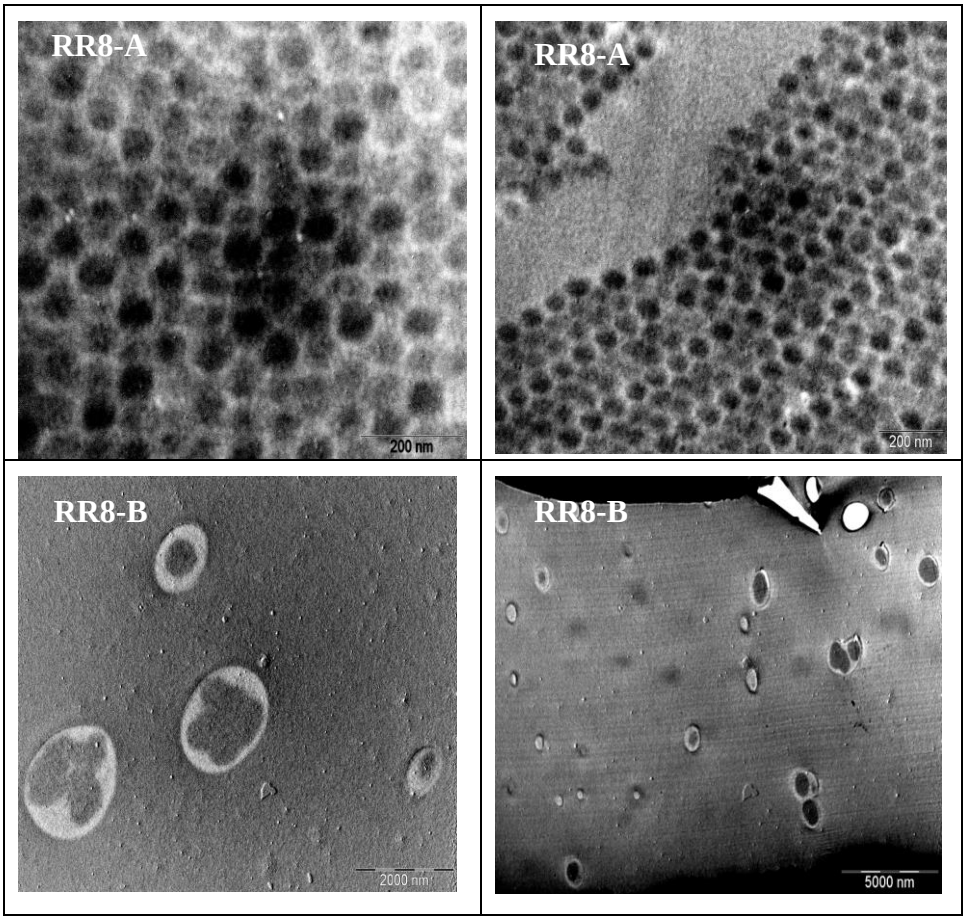


Figura 4.80 - Micrografias do MET de sementes revestidas com PMMA. Segundo sistema experimental: **Superior**: RR8-A (~20% sólidos, baixa concentração do iniciador). **Inferior**: RR8-B (~10% sólidos).

Finalmente a comparação das micrografias das 4 sementes revestidas nas mesmas condições é observada na figura 4.81. Deste resultado pode-se concluir que a preparação de partículas núcleo-casca partindo das 4 sementes iniciais (R1, R2, R3 e R4), as quais foram preparadas em condições diferentes, e revestidas nas mesmas condições apresentam comportamentos diferentes. Unicamente a semente de PS, preparada em emulsão sem emulsificante com a relação R=[SSA/EGDM], revestidas com 10% de sólidos, atingiu o resultado esperado.

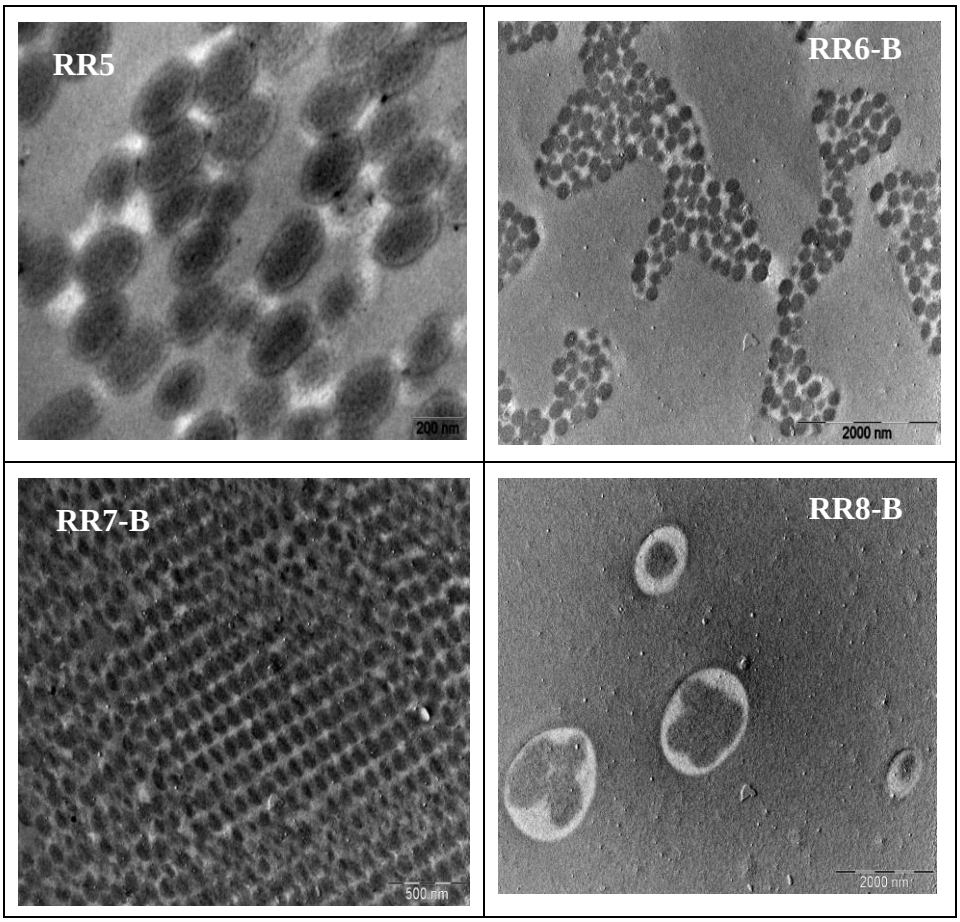


Figura 4.81 - Micrografias do MET. Sementes revestidas com PMMA (10% sólidos). Segundo sistema experimental: **Superior**: RR5 e RR6-B. **Inferior**: RR7-B e RR8-B.

Uma explicação aos diferentes resultados observados nas micrografias das figuras 4.78 até 4.81 em comparação às micrografias MEV pode-se dever a possibilidade de modificações que sofre a amostra durante seu preparo com a resina antes de ser lidos no microscópio de transmissão. Outra explicação em referencia a baixa resolução de algumas micrografias MET pode ser o uso do tipo de resina epóxi. Pois segundo a experiência de diversos pesquisadores na área e após de muitos testes sobre a forma de preparação e os diferentes tipos de resina utilizados em matérias poliméricos, ainda precisam-se realizar estudos em relação ao uso desta metodologia para estabelecer alguns padrões de preparação de amostras para MET em função ao tipo de amostra a ser preparada.

C) Caracterização comparativa do primeiro e segundo sistemas experimentais.

Os resultados mostrados a continuação apresentam comparativamente a temperatura de transição vítrea, potencial Zeta e o monitoramento do processo

através da cromatografia a gás, espectros NIR e Raman dos dois sistemas experimentais estudados. O intuito desta comparação é avaliar a influencia dos dois processos de revestimento (emulsão livre de emulsificante e fotopolimerização) sobre algumas características da partícula final revestida. No entanto, cabe destacar que esta etapa é o inicio de uma linha de pesquisa para o uso de ambas as técnicas na preparação de partículas poliméricas estruturadas, nesse sentido muitos mais estudos devem ser realizados em trabalhos futuros.

- Temperatura de transição vítrea

A temperatura de transição vítrea das sementes revestidas através do primeiro e segundo sistemas experimentais é apresentada comparativamente na tabela 4.25 e figura 4.82. As temperaturas das sementes também são apresentadas juntamente a estes resultados para servirem como referência.

Tabela 4.25 – Comparação da temperatura de transição vítrea das sementes revestidas. Primeiro e segundo sistemas experimentais

SEMENTE		SEMENTES REVESTIDAS			
		1° Sistema Experimental		2° Sistema Experimental	
Reação	T_g [°C]	Reação	T_g [°C]	Reação	T_g [°C]
R1	130,35	RR1	129,64	RR5	108,11
R2	106,82	RR2-2		RR6-A	103,44 / 111,84
R3	104,13	RR3		RR7-A	106,22
R4	113,18	RR4-3	111,89	RR8-A	120,92

Uma observação bastante interessante que deve ser ressaltada desta tabela, a qual não foi discutida nos itens anteriores, é que a T_g das sementes encontram-se por acima de 100°C. Este resultado se mostra concordante com os resultados que foram apresentados na tabela 4.18, em que se verifica que o uso de alguns agentes de superfície, especificamente reticulante EGDM e emulsificante, tem influência sobre esta temperatura, elevando seu valor em relação às sementes que foram preparadas sem nenhum agente.

Por outro lado, já na etapa de comparação da T_g dos dois sistemas experimentais observa-se qualitativamente através da figura 4.82 que existe uma variação desse valor para ambos os sistemas tomando como referência as T_g's das sementes. Algo interessante a se destacar é que para o primeiro sistema experimental as T_g's das partículas revestidas encontram-se bem próximas às das suas sementes, isto

indicaria a pouca probabilidade de revestimento das sementes (R1 e R4). Este mesmo comportamento é observado para o caso da semente (R3) revestida no segundo sistema experimental. Para o resto das sementes revestidas (R1, R2 e R4) no segundo sistema experimental observa-se variação significativa da T_g em relação a sua semente, indicando que sim existiu algum tipo de revestimento, e isto é mais claramente verificado no caso R1 revestido pela fotopolimerização, em que se observa uma T_g bem mais baixa em relação a sua semente, e este resultado foi comprovado através da morfologia apresentada na figura 4.81 superior esquerdo. A variação para acima o para abaixo do valor de T_g da partícula revestida em referência a sua semente explica-se pelo fato de que misturas de polímeros apresentam variações de T_g dentro da faixa dos extremos das T_g's do polímero semente e do polímero de revestimento desta semente além da concentração de cada uma na mistura (ver apêndice A, secção A3). Por outro lado, uma vantagem interessante em relação ao uso do reator fotoquímico no segundo sistema experimental seria o fato de trabalhar em temperaturas muito abaixo da T_g das sementes, o que garante a não desestabilização desta partícula durante a etapa de revestimento.

Finalmente, em relação ao estudo de transição vítrea muitos mais testes podem ser desenvolvidos visando uma avaliação completa do comportamento do processo de preparação deste tipo de partículas estruturadas.

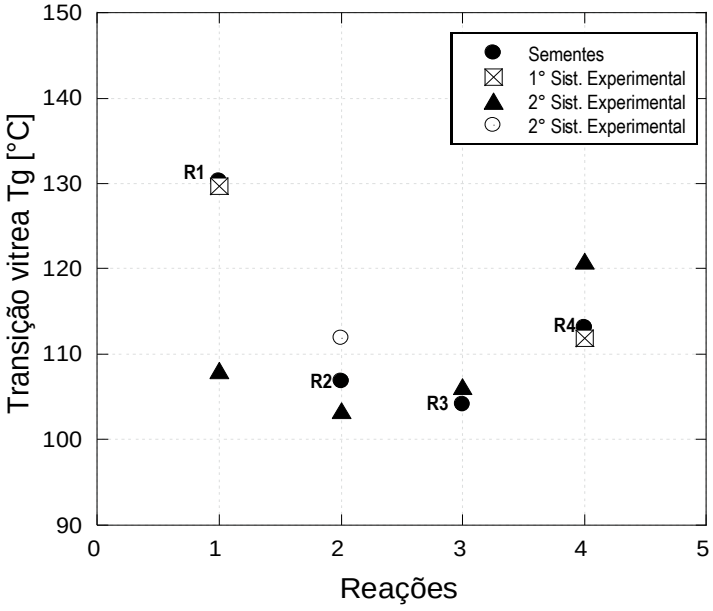


Figura 4.82 – Comparação de Temperaturas de transição vítrea das sementes revestidas do primeiro e segundo sistemas experimentais.

- Estabilidade da partícula

A estabilidade da partícula foi medida através do potencial Zeta do látex. Nesta etapa a comparação destas medidas para o primeiro e segundo sistemas experimentais é apresentada na tabela 4.26 e figura 4.83.

Tabela 4.26 – Comparação do potencial Zeta dos látex do segundo estágio de revestimento. Primeiro e segundo sistemas experimentais

SEMENTE		SEMENTES REVESTIDAS			
		1° Sistema Experimental		2° Sistema Experimental	
Reação	Z (mV)	Reação	Z (mV)	Reação	Z (mV)
R1	-34,3	RR1	-28,800	RR5	-28,000
R2	-32,7	RR2-2	-18,600	RR6-B	-39,100
R3	-41	RR3	-20,500	RR7-B	-33,000
R4	-25,5	RR4-3	-33,100	RR8-B	-30,500

Os resultados observados qualitativamente na figura 4.83 indicam que a estabilidade do látex revestidos em relação aos valores das sementes R1 e R3 diminuiu nos dois sistemas experimentais. Já para o caso dos látex revestidos em relação aos valores das sementes R2 e R4 aumentaram para o segundo sistema experimental, mas diminuiu para o caso da R2 no primeiro sistema. Desses resultados pode-se concluir que não existe uma relação direta entre o tipo de preparação de semente, sem ou com emulsificante, ou homopolímero ou copolímero, para o primeiro sistema experimental. Mas no caso do segundo sistema experimental uma relação observada é o aumento do potencial Zeta nos casos em que a semente for um copolímero, e diminuição no caso em que as sementes são homopolímeros. Contudo a estabilidade dos látex do segundo sistema experimental encontra-se em uma faixa de estabilidade moderado, ou que não acontece para o primeiro sistema em que a maioria desses valores se encontra em uma faixa instabilidade incipiente.

Finalmente pode-se concluir que o estudo de estabilidade de látex para formar partículas estruturadas é uma área que precisa ser bem mais explorada para entender os fenômenos que poderiam afetar a preparação deste tipo de partículas.

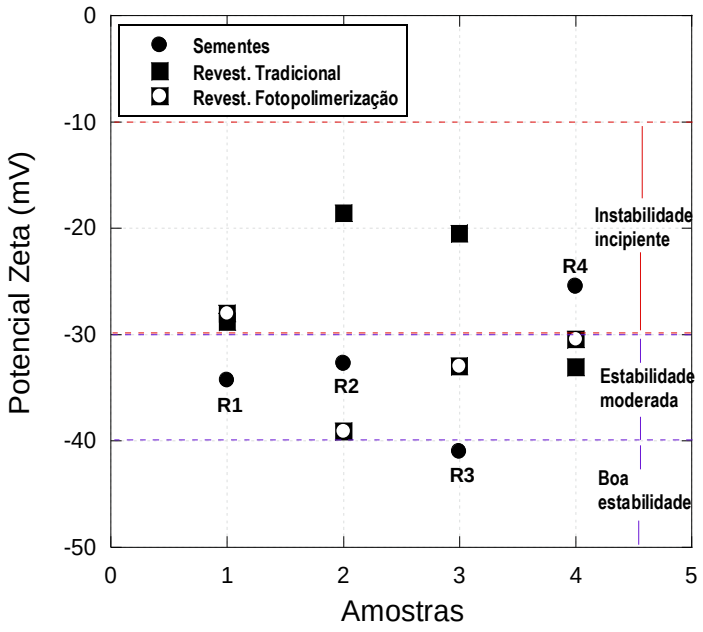


Figura 4.83 - Comparação do Potencial Zeta das sementes revestidas do primeiro e segundo sistemas experimentais.

- <u>Monitoramento do processo de polimerização</u>

O monitoramento do processo de polimerização foi realizado através das técnicas cromatográficas (cromatografia a gás) e espectrométricas (NIR e Raman). Nesta etapa de comparação do comportamento do processo ao longo da reação de ambos os sistemas experimentais somente são apresentados os resultados de conversão de monômero e taxa de polimerização através da técnica cromatográfica. Os espectros NIR e Raman recomendam-se ser estudados com mais detalhes em trabalhos futuros devido a sua ampla aplicabilidade nesta área de polímeros.

Conversão do monômero e taxa de polimerização através da cromatografia a gás

Antes de apresentar a comparação da conversão do monômero e taxa de polimerização para os dois sistemas experimentais, é interessante apresentar estas duas características para os processos de preparação das sementes (vide tabela 4.22), devido a este não ter sido comentado nos itens anteriores. Assim, a continuação na figura 4.84 é apresentada esta primeira comparação. E já na figura 4.85 é apresentada a comparação entre os dois sistemas experimentais.

A comparação apresentada na figura 4.84, mostra a conversão dos monômeros preparados tanto em emulsão sem emulsificante e com a relação R=[SSA/EGDM], quanto em emulsão com emulsificante. No lado esquerdo a homopolimerização de PS e o lado direito a copolimerização de PS/PMMA.

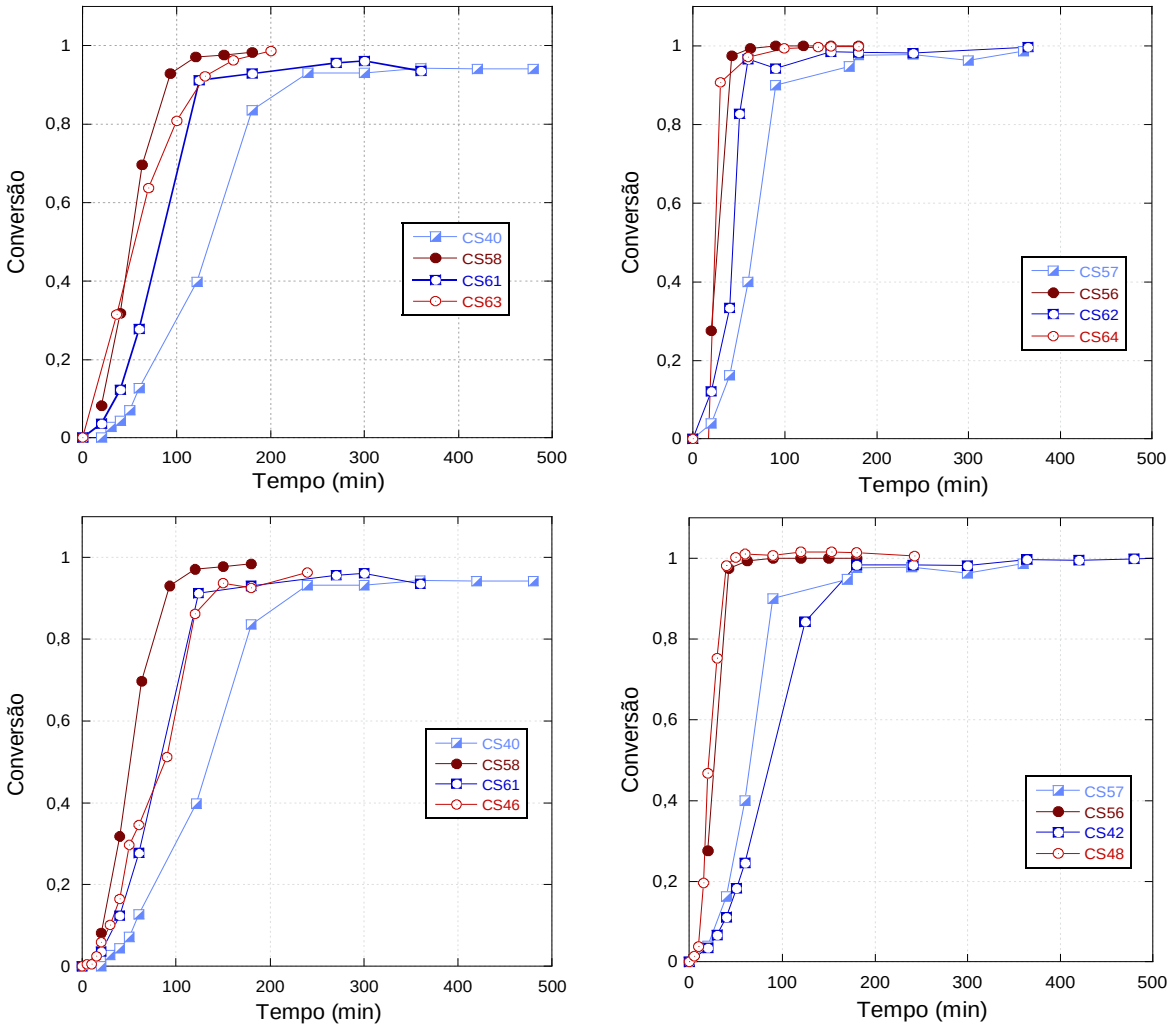


Figura 4.84 - Comparação da conversão do monômero em emulsão sem emulsificante e com a relação R=[SSA/EGDM], e com emulsificante. Esquerda: homopolimerização de Sty. Direita: copolimerização de Sty-MMA.

Os quatro gráficos da figura 4.84 mostram o total de reações desenvolvidas na etapa de avaliação de receitas otimizadas para preparação de sementes. Pode-se observar que em todos os casos as receitas preparadas sem emulsificante e com a relação R (destacadas com cores azuis) apresentam conversão alta de mais de 90% após 100 minutos de reação, sendo que as que foram preparadas somente com emulsificante também atingem uma conversão alta, porém quase 100 % e para um tempo menor do que as anteriores. Contudo a conversão alta e a taxa de polimerização estão dentro da faixa esperada como ótima para este estudo.

A figura 4.85 apresenta finalmente a comparação da conversão de monômero para os dois sistemas experimentais. O lado esquerdo acompanha o processo de revestimento das sementes de homopolímero de PS, e o lado direito acompanha o revestimento das sementes copoliméricas de PS-PMMA. Observa-se das figuras que para todos os processos o grau de conversão de monômero MMA para o revestimento é alto, mais do que 90%, com exceção da reação CS57B3 (RR2-2), em que a conversão foi menor a 80%. Destacam-se os revestimentos sob as sementes que foram preparadas com emulsificante em que tanto homopolímero e copolímero alcançaram uma conversão de quase 100 %, e com alta taxa de polimerização, menos de 50 minutos para atingir uma alta conversão para o caso da semente homopolimérica de PS (CS58B). Porém, uma conversão e taxa de polimerização alta também foi alcançado para o revestimento da semente CS40, que for preparada sem emulsificante e com a relação R=[SSA/EGDM]. Contudo altas conversões foram atingidas para o processo de revestimento em ambos os sistemas experimentais.

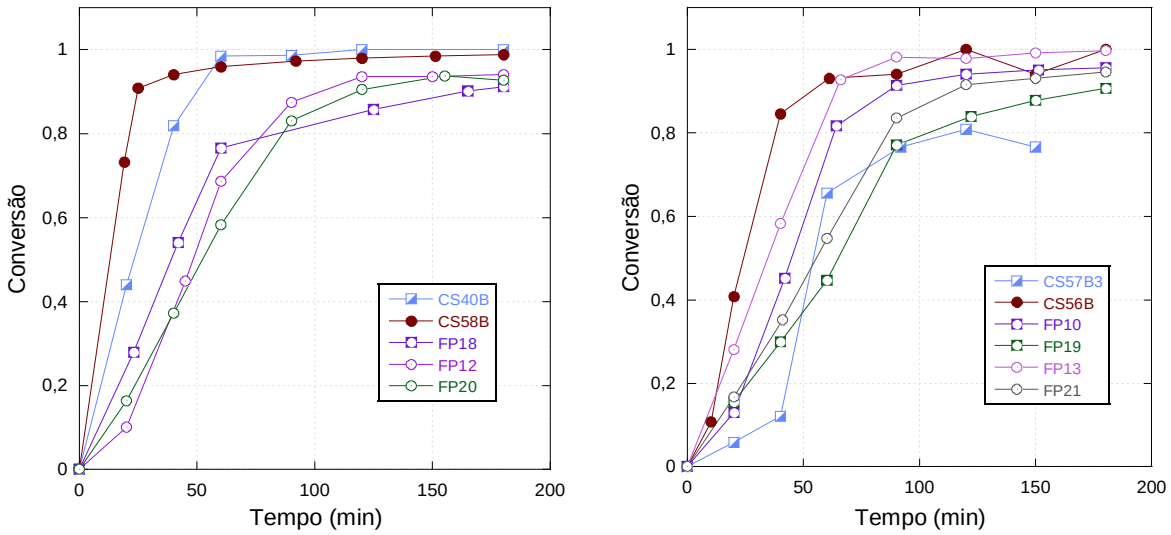


Figura 4.85 - Comparação da conversão do monômero MMA para revestimento de sementes, primeiro e segundo sistemas experimentais. Esquerda: Sementes de homopolímero de PS. Direita: Semente de copolímero de PS-PMMA.

Uma vantagem a se destacar em relação ao tipo de reator utilizado é o fato de que o reator de tanque agitado de uso mais convencional na área de polimerização consegue altas conversões do monômero comparativamente ao reator de fotoquímico de imersão modelo utilizado neste projeto. Porém, o reator fotoquímico deste projeto ainda não foi completamente estudado e adequado as necessidades

fundamentais de um sistema de polimerização. No entanto, se a comparação é feita em relação ao tipo de partícula a se obter este reator respondeu muito melhor ao objetivo proposto. O que sugere que com as adequações necessária poderemos ter um sistema muito mais eficiente. Nesse sentido, o item seguinte desenvolve um conjunto de atividades que visam a entender os sistemas fotoquímicos para adequar o sistema de reator fotoquímico proposto no projeto.

D) Avaliação do reator fotoquímico

Um reator fotoquímico de imersão com um novo desenho foi utilizado para a polimerização de revestimento das sementes poliméricas no segundo sistema experimental (ver item 3.2.2). Com o intuito de avaliar o comportamento e eficiência deste novo reator na obtenção de partículas com morfologia do tipo núcleo-casca, alguns procedimentos para caracterização do sistema fotoquímico têm que ser realizados. Assim, neste projeto, medidas espectroradiométricas da fonte de luz e a actinometria química sobre a geometria do reator foram desenvolvidas. A seguir estes procedimentos são detalhados e os resultados preliminares são discutidos. Cabe destacar que estudos mais direcionados nessa nova área de pesquisa, tal como é a Fotopolimerização, iniciadas no Laboratório de Simulação e Controle de Processo do departamento de Engenharia química da Escola Politécnica da USP, com os trabalhos de Plácido (2000), Teixeira (2003) e Silvares (2006) devem continuar para o desenvolvimento de novas tecnologias e novos produtos, assim como para a otimização e melhoramento de tecnologias e produtos existentes.

<u>Espectrorradiometria</u>

Um radiômetro é um instrumento usado para medir e controlar a potencia radiante que alcançam as diferentes zonas de um reator fotoquímico. A avaliação da potência radiante sob pequenos intervalos de comprimento de onda é a prática de espectroradiometria. A totalidade de tais medidas fornece a distribuição espectral de uma fonte radiante. Nesse sentido, foram avaliadas essas distribuições espectrais para duas fontes radiante utilizadas no projeto. Philips 125W e Heraus TQ 150W, estes resultados são apresentados na figura 4.86 superior e inferior respectivamente.

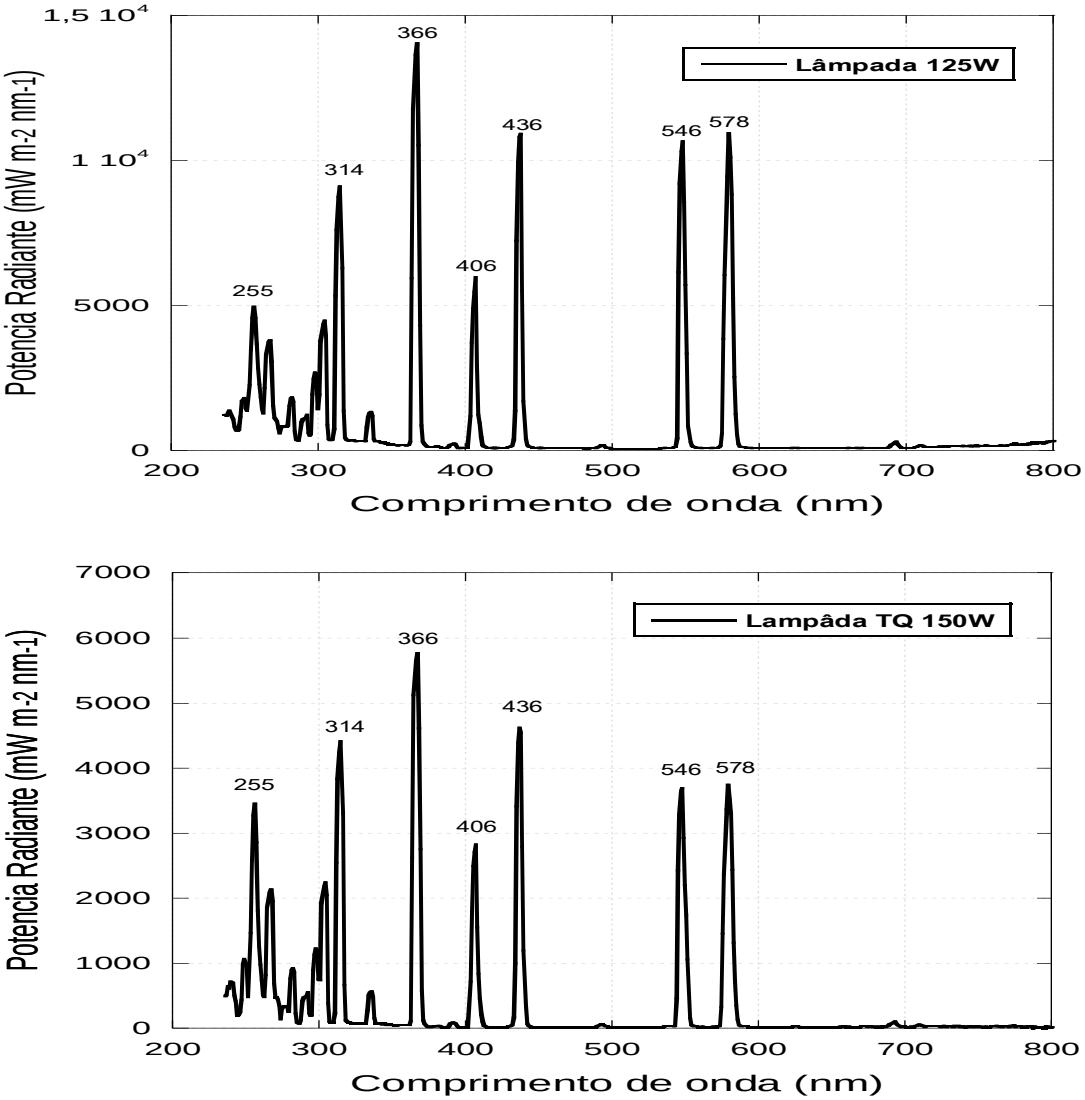


Figura 4.86 – Distribuição espectral das fontes radiante & Potência radiante. Lâmpadas utilizadas para a fotopolimerização (Segundo estágio, segundo sistema experimental). Superior: Lâmpada Philips de 125W. Inferior: Lâmpada Heraus TQ 150W

Comprovam-se destes resultados que ambas as lâmpadas emitem potência radiante na mesma faixa de comprimentos de onda, tal como era de se esperar. Por tanto, com este primeiro resultado qualquer uma das lâmpadas encontra-se em condições adequadas e pode ser selecionada para realizar a fotopolimerização. No entanto, a actinometria química permitirá definir com maior precisão qual das lâmpadas é mais eficiente na radiação incidente sobre as paredes do reator mesmo que o resultado da potencia radiante das lâmpadas já tem mostrado que a lâmpada de 125W mostra maior potência radiante o que sugere que esta lâmpada pode ter melhor desempenho em comparação à TQ 150W.

Foram verificadas também que os espectros de absorbância da benzoína e do MMA dissolvido em água, apresentados na figura 4.87, encontram-se dentro da faixa espectral que varrem estas duas lâmpadas.

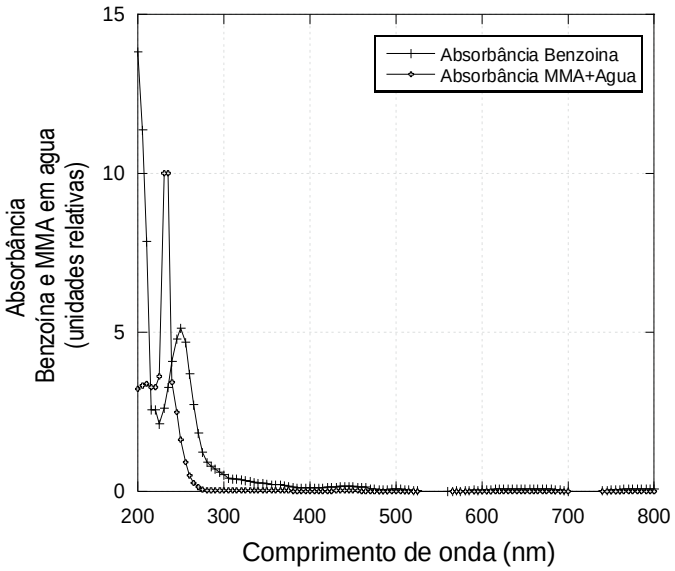


Figura 4.87 – Espectro de absorção de Benzoína e MMA dissolvido em água.

Actinometria química

A análise de actinometria é desenvolvida para determinar a taxa de fótons incidentes na parede interna de um reator de geometria específica, emitida por uma fonte de radiação qualquer com distribuição espectral bem definida. Neste trabalho a actinometria foi realizada com o intuito de determinar a taxa de fótons incidentes na parede do reator fotoquímico utilizado no segundo estágio do segundo sistema experimental (vide figura 3.1 direita), emitidas pelas duas lâmpadas de mercúrio de media pressão, Philips 125W e Heraus TQ 150W. Uma fotografia do sistema montado foi apresentada na figura 3.13.

Os parâmetros e condições do sistema para o experimento de actinometria são apresentados na tabela 4.27.

Tabela 4.27 - Parâmetros e condições experimentais para a avaliação actinométrica de duas lâmpadas de Hg.

Actinometria química: Reator de Quartzo	
Regime	Batelada
Volume do sistema (L)	0,9
Lâmpadas	Philips 125W / Heraus TQ 150W
Actinômetro (p/0,9L)	Acido oxálico (0,75M); $Fe_2(SO_4)_3.5H2O$ (0,15M)
Complexante (p/1L)	Acido acético (0,5M); Acetato de sodio (0,5M); Fenontralina (0,01M)
Tempo aproximado de reação	30 minutos
Coleção de amostras	2 – 5 minutos

* Agitação cte. aprox.: 250 rpm. Resfriamento continuo. N_2 em todo o sistema de reação.

A partir dos resultados obtidos das leituras no espectrofotometro, determinou-se a variação do número de moles de íons ferrosos em função do tempo de irradiação como mostra a figura 4.88, para as duas lâmpadas em estudo. A reação é considerada até 15% de conversão devido a que após este valor as condições da solução actinométrica mudam, e o rendimento quântico não representaria o valor real (vide item 3.5.2). Nesse sentido, o tempo de reação considerado para a lâmpada Philips 125W foi de 8 minutos e para a lâmpada Heraus TQ 150W foi de 12 minutos.

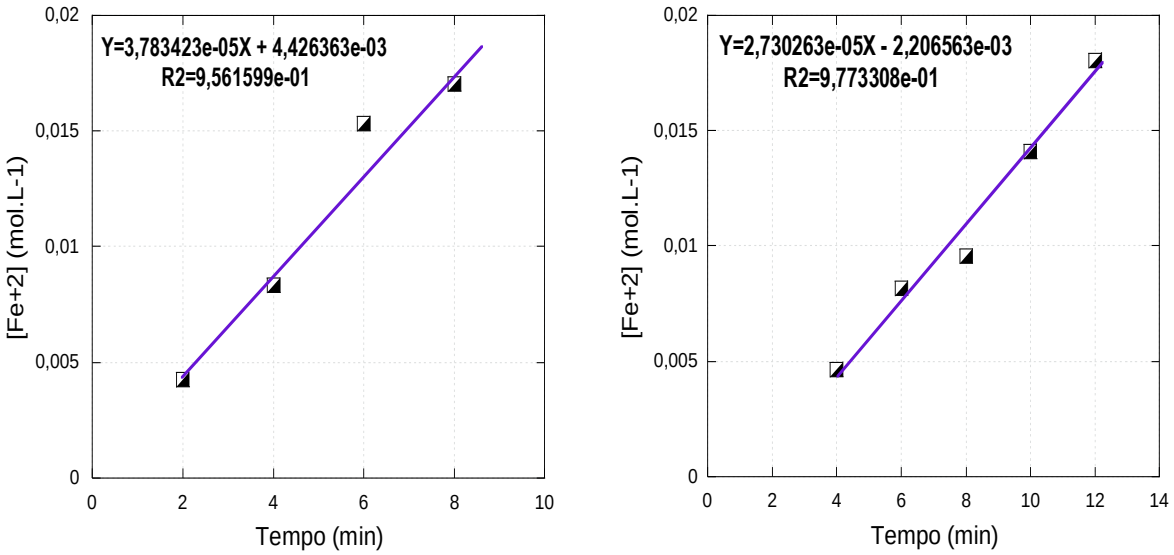


Figura 4.88 – Variação do número de moles de íons ferrosos em função do tempo de irradiação para o experimento de actinometria. Esquerda: lâmpada Philips 125W. Direita: lâmpada Heraus TQ 150W

Seguindo o procedimento para a determinação dos fótons incidentes no reator, (vide item 2.3.3.3 c.2), determinou-se este valor para ambas as lâmpadas. Sendo para

Philips 125W igual a 3,67934x10^{19} fótons.s^{-1}, e para lâmpada Heraus TQ 150W igual a 2,65516x10^{19} fótons.s^{-1}. Nota-se que os fótons emitidos pela lâmpada Philips 125W foi maior do que Heraus TQ 150W, este fato explica-se pelo valor da potencia radiante da primeira lâmpada (figura 4.86) é maior comparado à segunda lâmpada medidas nas mesmas faixas de absorção. Com o número de fótons também é possível calcular a potência de radiação real incidente na parede do reator de cada uma das lâmpadas, Philips 125W e Heraus TQ 150W, correspondendo esses valores a 20,6W e 14,9W respectivamente. Com estes resultados pode-se verificar que a potencia radiante real da lâmpada Philips 125W é mais eficiente do que a TQ 150W o que também se mostra compatível com os resultados de número de fótons emitidos ao reator.

Destes resultados uma interessante vantagem é resgatada em referência a escolha das lâmpadas para o desenvolvimento da fotopolimerização. Assim, a lâmpada Philips 125W foi a escolhida para continuar os trabalhos. Pois em comparação com a Heraus TQ 150W, a qual tem um valor muito alto no mercado, além de ser importada, a Philips 125W é de uso comercial no mercado brasileiro e com preço acessível.

Embora, a avaliação do reator fotoquímico tenha mostrado dois resultados interessantes com a análise da actinometria, ainda estudos mais profundos em relação a geometria do reator e seus efeitos sobre a polimerização devem ser complementados em futuros trabalhos.

4.3 Discussão da avaliação Termodinâmica

A morfologia final de uma partícula pode ser predita através de algumas propriedades de superfície dos materiais envolvidos na análise. Neste projeto foram avaliadas três abordagens descritas no capítulo 2. Para as três, foi necessário calcular as propriedades de superfície descritas na tabela 3.6 (polaridade de superfície do polímero, tensão interfacial do polímero 1 e 2 em relação à água, e a tensão interfacial entre os polímeros 1 e 2). Para tais medidas, adotou-se uma metodologia mista para conseguir obter todas as características pretendidas de forma simples, rápida e confiável, assim, usou-se a metodologia da norma ASTM D7490-08, a equação de Young e a equação da média harmônica. Antes de dar início ao procedimento é importante destacar que as partículas devem ser limpadas

(sementes e partículas finais) por técnicas de troca iônica, após esta limpeza as propriedades foram calculadas para as sementes (núcleos) e para o polímero de revestimento (casca), definidos ambos nas receitas de cada sistema experimental (ver tabela 4.22, 4.23 e 4.24). Por último, os resultados são comparados para verificar a eficiência de predição da morfologia através das três abordagens apresentadas.

Nesse sentido, a avaliação termodinâmica foi direcionada para predição da morfologia final da partícula formada no segundo estágio. Para isso são considerados os dados das receitas otimizadas de preparação de sementes mostrados na tabela 4.22. Cabe destacar que para os cálculos de predição de morfologia não é necessário *a priori* conhecer as receitas e os resultados experimentais do revestimento destas sementes. Embora as receitas de revestimento sejam apresentadas nas tabelas 4.23 e 4.24, elas serão usadas ao final dos cálculos de predição para comparar os resultados experimentais que se observam através das micrografias de transmissão. As sementes avaliadas foram preparadas para ambos sistemas experimentais, cada uma em diferentes condições segundo os detalhes que se apresentam nos próximos itens. A avaliação destas sementes foi feita em forma comparativa. A seguir, cada sistema experimental será descrito segundo a avaliação realizada.

4.3.1 Predição de morfologias: Primeiro Sistema Experimental

Para realizar o estudo termodinâmico da formação de partículas com morfologia núcleo-casca, seguiu-se a premissa da avaliação cinética dos dois sistemas experimentais definidos na terceira etapa dessa avaliação (ver item 4.2.3). A qual apresenta um planejamento fatorial de 2x2 para definir a influência do tipo de semente (homopolímero ou copolímero) e os aditivos (surfatante ou agentes de superfície e de reticulação [SSA/EGDM]) sobre as propriedades de superfície, os quais permitirão logo fazer os cálculos de predição da morfologia final da partícula do segundo estágio.

As sementes utilizadas para a predição de morfologias foram quatro e detalham-se na tabela 4.22 e no esquema da figura 4.89. Nota-se que as receitas R1 e R3 são sementes de homopolímeros de PS, porém R1 foi preparada em emulsão livre de

surfatante, mas, com SSA/EGDM, e R3 foi preparada por polimerização em emulsão com surfatante, respectivamente. Similarmente são preparadas as receitas R2 e R4, porém, estas são sementes de copolímeros de PS/PMMA.

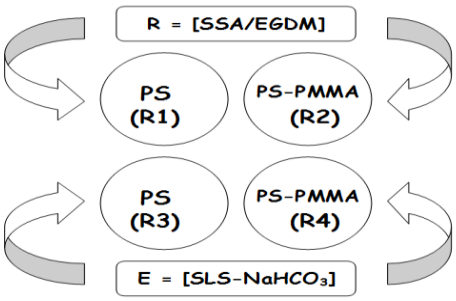


Figura 4.89 – Sementes utilizadas para avaliação termodinâmica, predição de morfologia da partícula final para os dois sistemas experimentais.

Observando as receitas empregadas para o segundo estágio da polimerização na tabela 4.23, nota-se que as três primeiras receitas (RR1, RR2 e RR3) foram variadas em concentração de iniciador, monômero e % de sólido (ou, inversamente, quantidade de água). A receita RR4 manteve as condições da RR3. Isto foi feito com o intuito de avaliar a influência dessas diferentes condições sobre o revestimento das partículas sementes.

Com as observações anteriores e o desenvolvimento da metodologia mista, a tabela 4.28 e a figura 4.90 apresentam comparativamente os resultados dos valores das diferentes propriedades de superfície para sete sementes preparadas com as receitas definidas na tabela 4.22. Das sete sementes, duas são homopolímeros de PS e cinco copolímeros de PS-PMMA. Com base nestes resultados são desenvolvidas as predições com as três abordagens que se descrevem nos próximos itens. Os cálculos das propriedades mostradas na tabela 4.28 foram realizados em triplicata para verificar a confiabilidade das medidas, a media foi considerada e apresentada na tabela 4.28, o procedimento basicamente é como segue: Primeiro as tensões de superfície de ambos polímeros e sua respectiva fração de superfície foram calculados pelo método da norma ASTM D7490-08 (Ver anexo C), logo conhecendo as tensões de superfície de ambos polímeros a tensão interfacial frente a água de ambos, mas individualmente, pode ser calculada através da equação de Young (ver eq. 2.11). Finalmente para obter a tensão interfacial entre ambos polímeros usou-se a equação da media harmônica (ver eq. 2.12) a qual

precisa previamente conhecer a tensão de superfície dos polímeros e sua fração polar. Para o caso do PMMA, as propriedades foram medidas preparando individualmente o látex porém nas mesmas condições nas que este entraria na reação de polimerização do segundo estágio. A massa molar deste PMMA produzido nestas condições foi medido para referência das avaliações, seu valor foi de 2,6368x10^5 Dalton.

Tabela 4.28 - Comparação entre os valores da fração polar de superfície, da tensão interfacial dos polímeros em relação à água e entre ambos polímeros. Sete sementes (primeiro sistema experimental).

Semente	Sem emulsificante, Relação R = [SSA/EGDM]			Com emulsificante, Relação E = [SLS, $NaHCO_3$]			
	PS	PS-PMMA		PS	PS-PMMA		
Reação	R1 (CS40)	R2-1 (CS53)	R2-2 (CS57)	R3 (CS58)	R4-1 (CS48)	R4-2 (CS55)	R4-3 (CS56)
γ_{1w} Tensão interfacial (polimero1/água) [din/cm]	17,77	17,74	17,20	39,44	24,55	26,26	26,76
γ_{2w} Tensão interfacial (polimero2/água) [din/cm]	13,84	13,84	13,84	13,84	13,84	13,84	13,84
γ_{12} Tensão interfacial (polimero1/polimero2) [din/cm]	0,507	0,537	0,383	10,660	3,109	4,156	4,411
X_1^p Polaridade fracional, (polímero 1)	0,225	0,230	0,234	0,027	0,135	0,112	0,108
X_2^p Polaridade fracional, (polímero 2)	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28

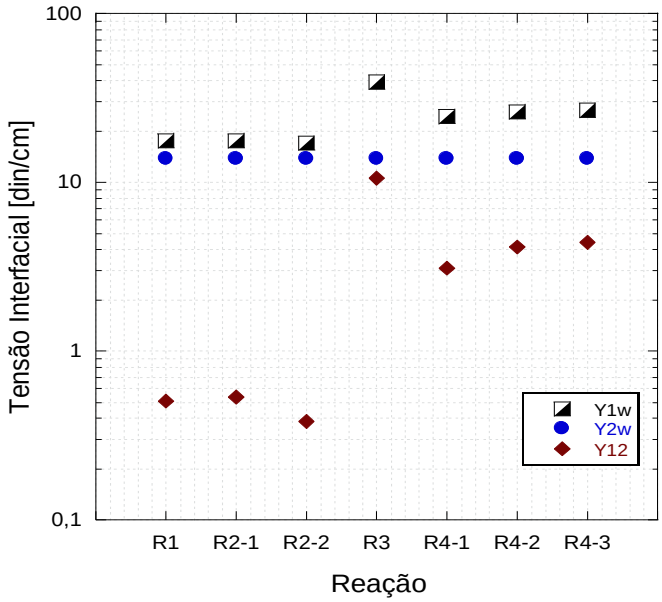


Figura 4.90 - Comparação dos valores de tensão interfacial de sete sementes. Primeiro sistema experimental

Ao comparar os resultados obtidos na tabela 4.28 com dados da literatura podemos comprovar que existe uma variação de valores para ambos polímeros. Segundo os valores reportados em Dong e Sumdberg (2003), a γ_{1w} no caso de semente de PS é 31 ou 32 mN/m, já no resultado da tabela 4.28 o valor para esta semente é de 17,77 din/cm, sendo este muito próximo ao valor da semente de copolímero. Cabe destacar que a data reportada sobre estes valores são muito raros e variam significativamente desde as diversas fontes da literatura, este fato deve-se à variação de diferentes fatores, por exemplo: os procedimentos experimentais, a presença de resíduos e grupos terminais, impurezas e alta viscosidade nas amostras poliméricas e a natureza dinâmica dos movimentos dos segmentos poliméricos (Dong e Sundberg, 2003). Nesse sentido é interessante assumir os resultados apresentados na tabela 4.28 como referência relativa de acordo ao procedimento experimental desenvolvido para seus cálculos e não como uma referência absoluta.

4.3.1.1 Abordagem de Energia livre de superfície

A análise termodinâmica da predição da morfologia é desenvolvida através da avaliação da mudança de energia livre de *Gibbs* ou também chamado de energia de superfície $(\Delta\gamma)$. Estes valores são calculados segundo as equações da tabela 3.7, e com os resultados da tabela 4.28. Os valores de ho e hp, mostrados na figura 4.91, usados para calcular a morfologia de hemisfério, são considerados zero. Nesse sentido, somente três morfologias foram estudadas.

Os resultados dos cálculos para a predição da morfologia final da partícula do segundo estágio são mostrados na tabela 4.29. Nesta, observa-se que a morfologia das partículas finais preditas das 4 reações estudadas (RR1, RR2-2, RR3 e RR4-3), em todos os casos, tem preferência para o tipo núcleo-casca, indicando que o valor mínimo para $(\Delta\gamma)_{CS12}$ é aquele que define a morfologia final. Assim, assume-se que existe uma alta probabilidade de que as condições da semente permitam a formação, no segundo estágio, de um revestimento uniforme. Porém, as condições termodinâmicas e cinéticas para o desenvolvimento do segundo estágio podem variar os resultados desta predição, e em conseqüência o resultado experimental não ser como o predito.

Tabela 4.29 - Energia livre de superfície para diferentes morfologias de 4 reações avaliadas do primeiro sistema experimental

Diâmetro médio da partícula [nm] Reações		RR1 CS40B	RR2-2 CS57B	RR3 CS58B	RR4-3 CS56B
Do	Inicial	347	149	297	92
Dp	Final	390	180	345	183
ho	Fig. 4.3	0	0	0	0
hp	Fig. 4.3	0	0	0	0
Morfología	Energía de superfície/área [mN/m]	RR1	RR2-2	RR3	RR4-3
Núcleo-casca (CS)	$(\Delta\gamma)_{CS12}$	7,704	-1,506	9,094	36,579
CS. inverso	$(\Delta\gamma)_{CS21}$	14,944	53,899	15,521	103,659
CS. individual	$(\Delta\gamma)_{IP}$	17,516	20,231	18,630	54,277
CS. hemisferio	$(\Delta\gamma)_{HS}$	17,516	20,231	18,630	54,277

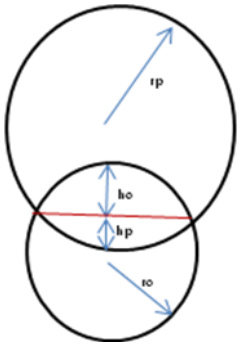


Figura 4.91 - Morfologia da partícula para análise hemisférica.

Finalmente a análise comparativa entre a morfologia predita através desta abordagem (vide tabela 4.29) e os resultados experimentais, observados através das micrografias da figura 4.92, foi realizada com o intuito de validar os cálculos teóricos com esses resultados experimentais.

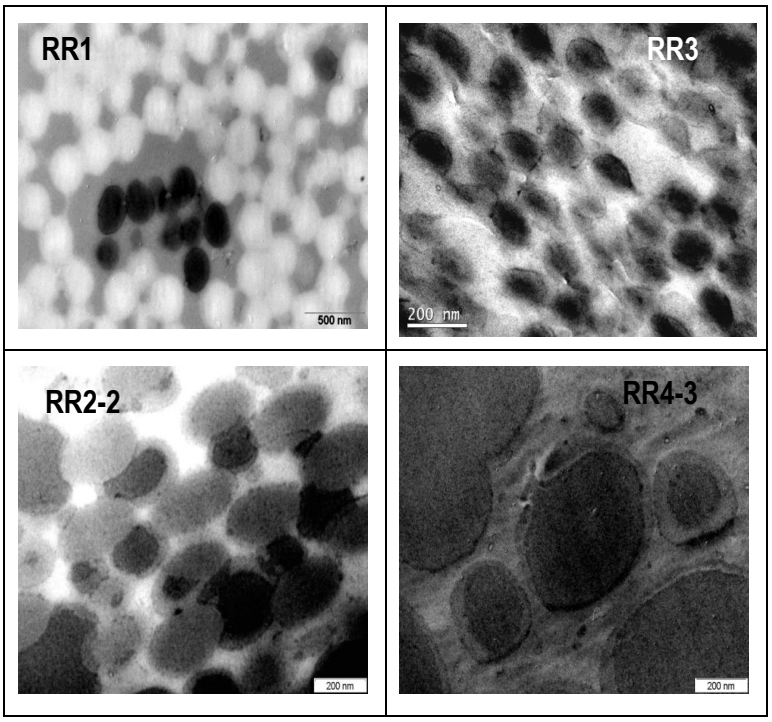


Figura 4.92 - Micrografias das partículas finais de quatro dos sistemas estudados. Reações RR1, RR2-2, RR3 e RR4-3. Primeiro sistema experimental

Comparando as micrografias das quatro reações estudadas com as morfologias preditas verifica-se que somente para as reações RR2-2, RR3 e RR4-3 os resultados foram correlativos, observando-se presença de morfologia núcleo-casca como for predito, já para o caso da reação RR1 a predição era de morfologia núcleo-casca porém na micrografia não foi possível observar esse resultado e sim somente partículas individuais. Este último fato pode-se dever a que a tensão interfacial do polímero núcleo em relação à água é baixa e próxima ao valor de tensão do polímero de revestimento, o que gera a tendência de manter os dois polímeros de forma individual.

4.3.1.2 Abordagem dos critérios de tensão interfacial

A tabela 4.30 mostra a análise realizada em função dos critérios comparativos das diferentes tensões interfaciais das sete sementes estudadas. Além disso, uma análise probabilística simples (especificado na tabela com a letra P*) também foi realizada.

Tabela 4.30 - Critérios comparativos de tensões interfaciais para determinar morfologias, primeiro sistema experimental

	REAÇÕES	R1	R2-2	R2-2	R3	R4-1	R4-2	R4-3	P*
Núcleo-Casca	Y1w>Y2w	v	v	v	v	v	v	v	v (75%)
	Y12<Y2w	v	v	v	v	v	v	v	
	Y12<Y1w	v	v	v	v	v	v	v	
	Y12>Y2w	f	f	f	f	f	f	f	f (25%)
Núcleo-Casca Invertido	Y2w>Y1w	f	f	f	f	f	f	f	f (50%)
	Y12<Y2w	v	v	v	v	v	v	v	v (50%)
Individual	Y1w<Y12	f	f	f	f	f	f	f	f (100%)
	Y2w<Y12	f	f	f	f	f	f	f	
Hemisfério	Y12~Y2w	f	f	f	f	f	f	f	f (20%)
	Y12<Y2w	v	v	v	v	v	v	v	v (40%)
	|Y2w-Y12|<=Y1w	v	v	v	v	v	v	v	
	Y12>Y2w	f	f	f	f	f	f	f	f (20%)
	|Y2w-Y12|<=Y1w	v	v	v	v	v	v	v	v (20%)

V= verdadeiro, f = falso

Esta análise comparativa mostra as seguintes probabilidades: A probabilidade de formar partículas do tipo núcleo-casca é de 75%. Para o caso do tipo núcleo-casca invertido a probabilidade é de 50%. Já para o caso do tipo individual a probabilidade

é de 0%, e finalmente a probabilidade de formar morfologias do tipo hemisfério é de 60%. Assim, pode-se concluir parcialmente através destes resultados que temos maior probabilidade de formar partículas do tipo núcleo–casca, núcleo-casca invertidas e hemisféricas, todas em um mesmo sistema, mas não individuais, porém as condições tanto cinéticas e termodinâmicas estabelecidas para a realização da polimerização do segundo estágio definiram a morfologia final da partícula, as quais não necessariamente podem coincidir com as preditas.

Já os resultados da tabela 4.31, os quais são ilustrados na figura 4.93, mostram a probabilidade de formar partículas com morfologia núcleo-casca e hemisféricas em todos os casos estudados.

Tabela 4.31 - Relações comparativas de tensões interfaciais para determinar morfologias, primeiro sistema experimental

Reação	R1	R2-1	R2-2	R3	R4-1	R4-2	R4-3
Y_{12}/Y_{2w}	0,037	0,039	0,028	0,770	0,225	0,300	0,319
$\frac{(Y_{2w}-Y_{12})}{Y_{2w}}$	0,963	0,961	0,972	0,230	0,775	0,700	0,681

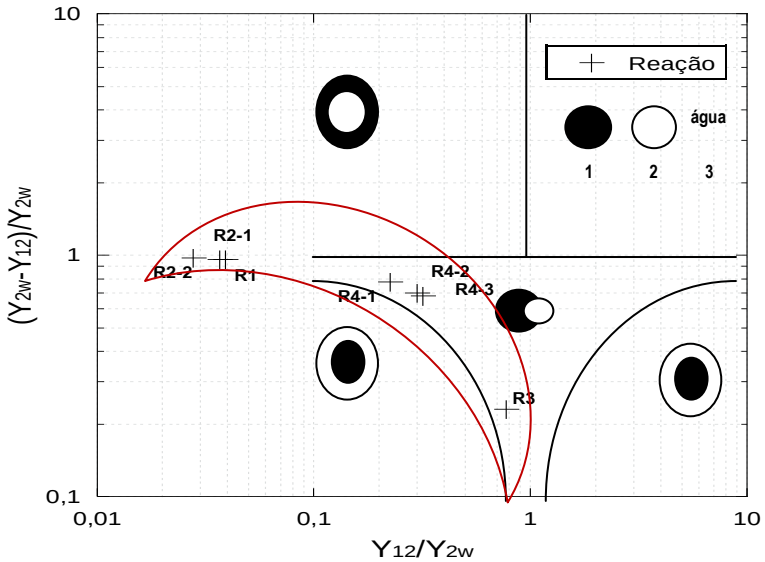


Figura 4.93 - Comparação das diferentes tensões interfaciais segundo a relação Y_{12}/Y_{2w} &$(Y_{2w}-Y_{12})/Y_{2w}$. Sete sementes avaliadas. R1, R2-1, R2-2, R3, R4-1, R4-2 e R4-3. Primeiro sistema experimental.

4.3.1.3 Abordagem da polaridade de superfície em relação à tensão interfacial

No desenvolvimento desta abordagem, a medida da tensão interfacial entre polímero 1 e polímero 2 (calculado com o enfoque de BROSETA *et al.,* 1987) usado por Chen *et al.* (1991), não é considerado devido à imprecisão na preparação do sistema simulado da polimerização real no segundo estágio. Portanto, realizou-se a comparação dos valores da polaridade de superfície em correlação inversa com a tensão interfacial do polímero semente/água, pela qual se predisse qualitativamente a tendência da morfologia final da partícula. Uma análise desta comparação, permite fazer as seguintes observações: se a polaridade é baixa e a tensão interfacial alta, logo o sistema tende a formar a morfologia núcleo-casca; no caso contrário, a tendência seria de inversão desta morfologia. Por outro lado, se os valores da polaridade e da tensão interfacial do núcleo é igual ou próximo ao valor do polímero que o reveste, logo estamos frente à possibilidade de obter partículas individuais.

Neste contexto, a figura 4.94 foi preparada na base dos resultados das propriedades de superfície apresentadas na tabela 4.28. A figura permite visualizar comparativamente o comportamento da fração de polaridade da superfície frente à tensão interfacial do polímero de cada uma das sete sementes estudadas, e também do polímero que irá revesti-las, neste caso do PMMA.

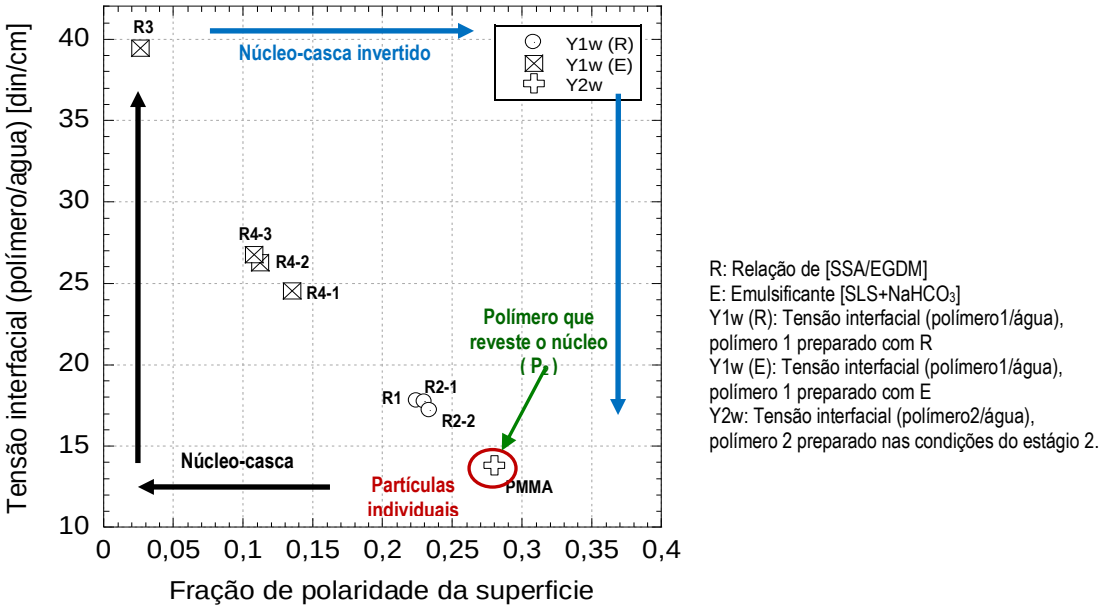


Figura 4.94 - Comparação da fração polar da superfície do látex e as tensões interfaciais das sementes preparadas com relação R e com E. Primeiro sistema experimental.

Observa-se na figura 4.94 que, na medida em que a fração de polaridade da superfície diminui, a tensão interfacial aumenta em todos os casos, esses resultados mostram concordância com a teoria termodinâmica na avaliação de superfícies (CHEN *et al*. 1991). Por outro lado também se observam dois resultados interessantes em relação ao tipo de semente preparada. As sementes preparadas com a relação R, livre de emulsificante, apresentam os valores mais altos de polaridade de superfície e tensões interfaciais menores se comparados às sementes preparadas com emulsificante. Embora, estes resultados indicam que existe maior probabilidade de obter morfologias núcleo-casca usando emulsificante nas receitas das reações (R3, R4-1, R4-2 e R4-3), também, podem ser obtidas ao trabalhar com a relação otimizada de R (R1, R2-1 e R2-2). E comparando o tipo de semente homopolímero e copolímero utilizado na análise, observa-se que só no caso das reações sem emulsificante os valores das propriedades avaliadas apresentam valores muito próximos. No entanto, nos casos em que a semente foi preparada com emulsificante, observa-se que a semente copolímero tende a baixar sua tensão interfacial em relação à água, resultando na probabilidade de inversão da formação da morfologia núcleo-casca ou simplesmente mantendo cada polímero como partículas individuais.

Finalmente podemos concluir que através dos resultados de predição da morfologia com as três abordagens, as sete sementes estudadas apresentam diferentes tendências. Embora, seja interessante encontrar ao final da polimerização do segundo estágio partículas com diferentes morfologias coexistindo em um mesmo meio, também elas têm maior tendência de serem do tipo núcleo-casca.

4.3.2 Predição de morfologias: Segundo Sistema Experimental

Para a predição de morfologias deste segundo sistema experimental foram preparadas 7 sementes (R5, R6-A, R6-B, R7-A, R7-B, R8-A, R8-B) utilizando as 4 receitas mostradas na tabela 4.22. Neste sistema uma nova técnica é utilizada para a polimerização do segundo estágio, a fotopolimerização. O uso desta nova técnica tem como objetivo a avaliação da sua eficiência tanto de operação quanto do revestimento para atingir morfologias do tipo núcleo-casca. Para isso foram adotadas diferentes condições nas receitas de revestimento, tais como: variação na

concentração do monômero, do iniciador e o teor de sólidos. Estas receitas foram apresentadas na tabela 4.24.

Da mesma forma como no caso do item anterior, neste segundo sistema experimental as propriedades de superfície apresentadas na tabela 3.6 foram calculadas para sete sementes preparadas com as receitas definidas na tabela 4.22. A tabela 4.32 e figura 4.95 apresentam comparativamente os valores calculados destas propriedades para sete sementes. Das sete sementes, três são homopolímeros de PS e quatro copolímeros de PS-PMMA. Em base a estes resultados são desenvolvidas as predições com as três abordagens que se descrevem nos próximos itens.

Tabela 4.32 – Comparação entre os valores de fração de polaridade de superfície, tensão interfacial dos polímeros em relação à água e tensão interfacial entre ambos polímeros. Sete sementes (Segundo sistema experimental)

	Sem emulsificante, Relação R = [SSA/EGDM]			**Com emulsificante, Relação E = [SLS, $NaHCO_3$]**			
	PS	PS-PMMA		PS		PS-PMMA	
Reação	R5 (CS61)	R6-A (CS42)	R6-B (CS62)	R7-A (CS46)	R7-B (CS63)	R8-A (CS48)	R8-B (CS64)
γ_{1w} Tensão interfacial (polimero1/água) [din/cm]	31,80	22,04	22,55	29,13	7,25	24,55	15,37
γ_{2w} Tensão interfacial (polimero2/água) [din/cm]	13,84	13,84	13,84	13,84	13,84	13,84	13,84
γ_{12} Tensão interfacial (polimero1/polimero2) [din/cm]	7,176	2,241	2,16	5,389	2,18	3,109	0,42
X_1^p Polaridade fracional, (polímero 1)	0,066	0,155	0,16	0,095	0,40	0,135	0,24
X_2^p Polaridade fracional, (polímero 2)	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28

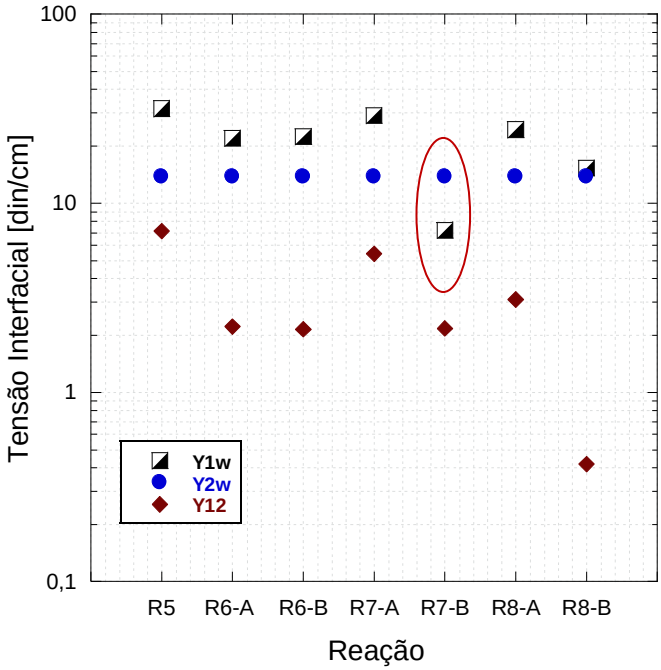


Figura 4.95 - Comparação dos valores de tensão interfacial de sete sementes. Segundo sistema experimental

Cabe ressaltar que a discussão dos valores apresentados na tabela 4.28 são válidos para os resultados apresentados na tabela 4.32. No entanto, verifica-se que o valor para a tensão superficial do PS na reação R5 desta vez ficou bem mais próximo ao valor reportado por Dong e Sunberg (2003), já no caso de PS na reação R7 este valor baixo muito, o que indicaria que algum fator foi modificado e dessa forma alterou o valor final deste. Desse modo espera-se que a predição da morfologia para este caso possa ter uma variação em relação ao esperado.

4.3.2.1 Abordagem de Energia livre de superfície

A predição da morfologia neste segundo sistema experimental foi desenvolvido com os valores calculados a partir da tabela 3.7 e os resultados das propriedades de superfície das 7 sementes (R5, R6-A, R6-B, R7-A, R7-B, R8-A e R8-B) são apresentados na tabela 4.32. Da mesma forma que no primeiro sistema experimental os valores de Ho e Hp são considerados zero, portanto somente três morfologias foram estudadas. A tabela 4.33 apresenta os valores da mudança de energia livre de *Gibbs* das reações que foram revestidas através do processo de fotopolimerização. Segundo estes valores, a morfologia núcleo-casca é a que prevalece quase em todos os casos, com exceção da reação RR7-B, segundo as

condições das propriedades de superfície da semente R7-B a morfologia predita para a partícula final seria de núcleo-casca invertido.

Tabela 4.33 - Energia livre de superfície para diferentes morfologias de 4 reações avaliadas do segundo sistema experimental.

Diâmetro médio da particular [nm]		**RR5**	**RR6-A**	**RR6-B**	**RR7-A**	**RR7-B**	**RR8-A**	**RR8-B**
Reação		FP18	FP10	FP19	FP12	FP20	FP13	FP21
Do	Inicial	270	284	248	161	137	83	94
Dp	final	337	377	304	196	163	86	112
ho	Fig. 4.3	0	0	0	0	0	0	0
hp	Fig. 4.3	0	0	0	0	0	0	0
Morfología	Energia de superfície/area [mN/m]	RR5	RR6-A	RR6-B	RR7-A	RR7-B	RR8-A	RR8-B
Núcleo-casca (CS)	$(\Delta\gamma)_{CS12}$	3,876	11,188	7,374	3,852	21,657	1,228	11,833
CS. inverso	$(\Delta\gamma)_{CS21}$	44,916	31,276	25,949	36,980	9,845	18,978	14,969
CS. individual	$(\Delta\gamma)_{IP}$	21,640	24,466	20,792	20,596	19,588	14,718	19,644
CS. hemisferio	$(\Delta\gamma)_{HS}$	21,640	24,466	20,792	20,596	19,588	14,718	19,644

Os resultados teóricos ao serem comparados com os resultados experimentais, os quais se observam através das micrografias da figura 4.96, mostram que nos casos das reações RR5, RR6-A, RR6-B, RR7-B e RR8-A a tendência é formar partículas núcleo-casca, porém observa-se que na reação RR6-B coexistem com esta morfologia também as partículas hemisféricas, já na reação RR6-A, coexistem também partículas sementes aglomeradas e revestidas por PMMA; caso similar acontece na reação RR8-B. Somente na reação RR7-A a micrografia não é bem definida. Finalmente a reação RR7-B, para a qual foi predita núcleo-casca invertida, as partículas não apresentaram essa tendência.

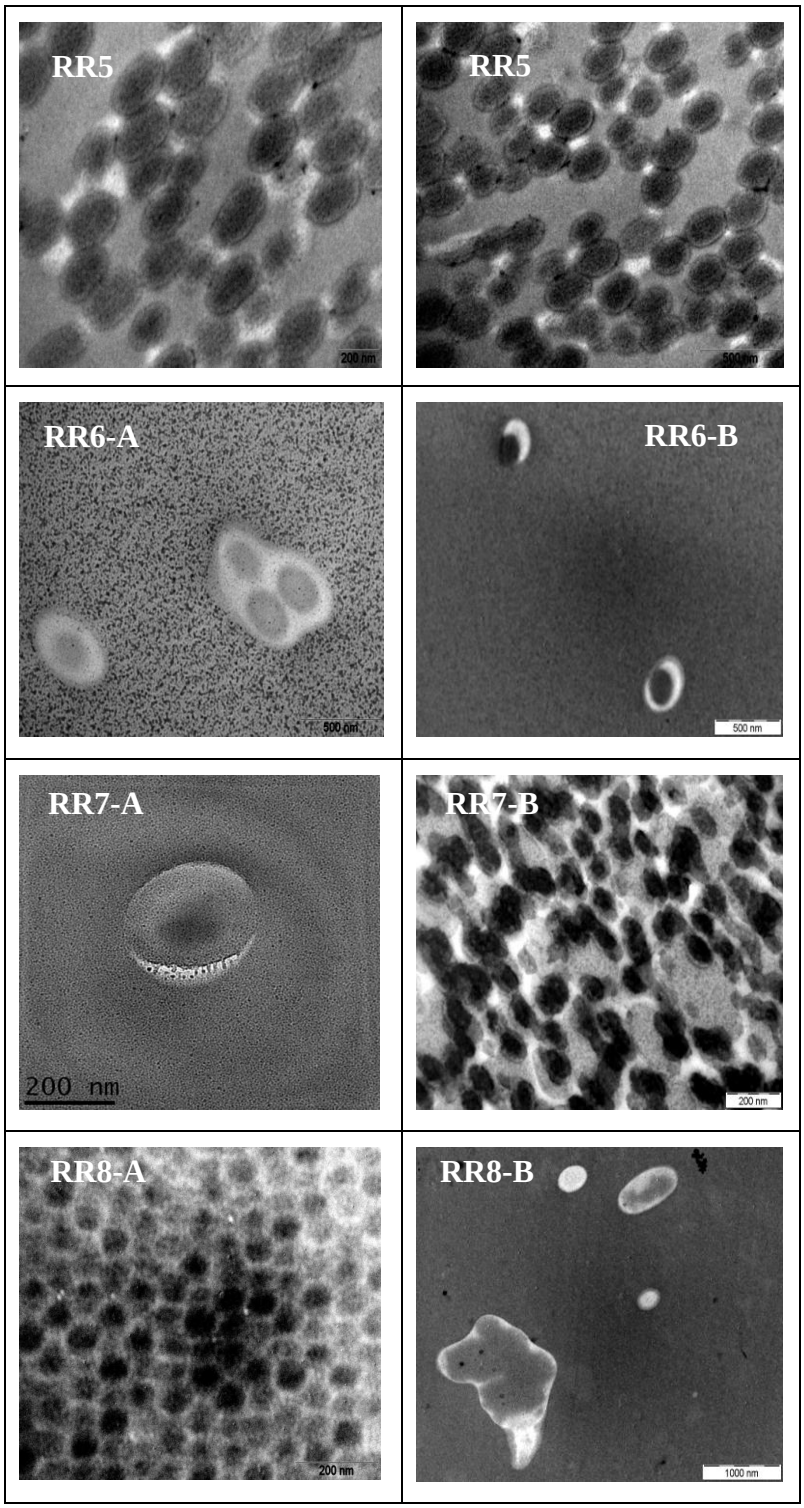


Figura 4.96 - Micrografias das partículas finais das sete receitas estudadas. Reações RR5, RR6-A, RR6-B, RR7-A, RR7-B, RR8-A, RR8-B. Segundo sistema experimental.

4.3.2.2 Abordagem dos critérios de tensão interfacial

Observando os resultados da tabela 4.34, pode-se dizer que o comportamento apresentado é similar aos casos do primeiro sistema experimental, portanto conclui-

se deste resultado que a morfologia predita para todos os casos envolve a coexistência do partículas com morfologia tipo núcleo-casca, núcleo-casca invertido e hemisféricas, mas não individuais.

Tabela 4.34- Critérios comparativos de tensões interfaciais para determinar morfologias, segundo sistema experimental

		Sem emulsificante, Relação R = [SSA/EGDM]			Com emulsificante Relação E = [SLS, $NaHCO_3$]				P*
Morfologia	REAÇÕES	R5	R6-A	R6-B	R7-A	R7-B	R8-A	R8-B	
Núcleo-Casca	Y1w>Y2w	V	v	v	v	F	v	V	v (75%)
	Y12<Y2w	V	v	v	v	V	v	V	
	Y12<Y1w	V	v	v	v	V	v	V	
	Y12>Y2w	F	f	f	f	f	f	F	f (25%)
Núcleo-Casca Invertido	Y2w>Y1w	F	f	f	f	f	f	F	f (50%)
	Y12<Y2w	V	v	v	v	v	v	V	v (50%)
Individual	Y1w<Y12	F	f	f	f	f	f	F	f (100%)
	Y2w<Y12	F	f	f	f	f	f	F	
Hemisferio	Y12~Y2w	F	f	f	f	f	f	F	f (20%)
	Y12<Y2w	V	v	v	v	v	v	V	v (40%)
	|Y2w-Y12|<=Y1w	V	v	v	v	f	v	V	
	Y12>Y2w	F	f	f	f	f	f	F	f (20%)
	|Y2w-Y12|<=Y1w	V	v	v	v	f	v	V	v (20%)

P*: Probabilidade de formar um tipo de morfologia, v = verdadeiro, f = falso.

Por outro lado, observando os resultados da avaliação da tabela 4.35 e a figura 4.97, pode-se concluir que esta predição mostra parcialmente correlação com os resultados das micrografias mostradas na figura 4.96, pois nestes resultados observa-se coexistência de partículas com morfologias núcleo-casca e hemisféricas, mas não núcleo-casca invertidas nem individuais.

Tabela 4.35 - Relações comparativas de tensões interfaciais para determinar morfologias, segundo sistema experimental

Reação	R5	R6-A	R6-B	R7-A	R7-B	R8-A	R8-B
Y_{12}/Y_{2w}	0,518	0,162	0,156	0,389	0,158	0,225	0,031
$\frac{(Y_{2w}-Y_{12})}{Y_{2w}}$	0,482	0,838	0,844	0,611	0,842	0,775	0,969

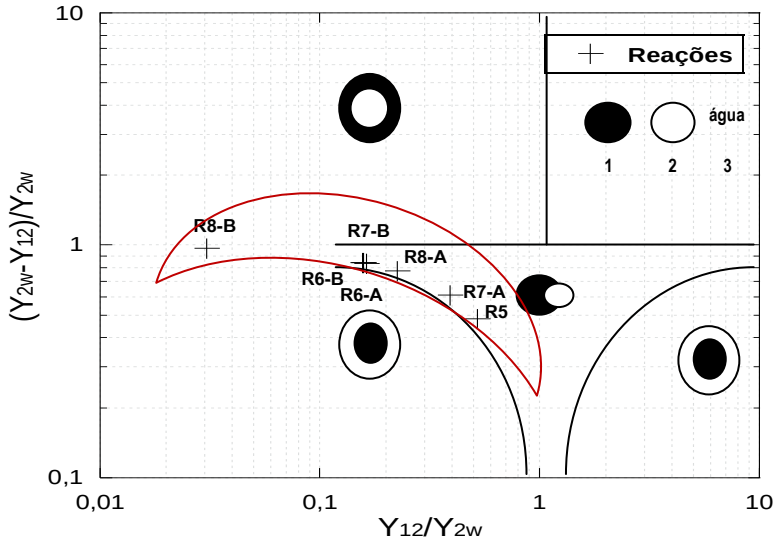


Figura 4.97 - Comparação das diferentes tensões interfaciais segundo a relação Y_{12}/Y_{2w} &$(Y_{2w}-Y_{12})/Y_{2w}$. Sete sementes avaliadas. R5, R6-A, R6-B, R7-A, R7-B, R8-A e R8-B. Segundo sistema experimental.

4.3.2.3 Abordagem da polaridade de superfície em relação à tensão interfacial

Neste caso a predição apresentada através da análise da figura 4.98, a qual mostra comparativamente os valores das propriedades de superfície da tabela 4.32, permite concluir que as sementes utilizadas para serem revestidas com o processo de fotopolimerização (R5, R6-A, R6-B, R7-A e R8-A) tem alta probabilidade de formar partículas com morfologias do tipo núcleo-casca na etapa de revestimento, já para o caso da semente R8-B tem mais possibilidade de formar partículas hemisféricas ou até individuais pela sua proximidade às propriedades do polímero que a reveste. Por outro lado, a semente R7-B tem a grande probabilidade de formar partículas com morfologia núcleo-casca invertido por apresentar menor tensão interfacial em relação à água do que o polímero que a reveste. A discussão que for realizada nesta mesma abordagem para o primeiro sistema experimental em referência tanto ao uso da relação R (SSA/EGDM) e do emulsificante na preparação destas sementes quanto o tipo de semente homopolímero ou copolímero formada, é válido também para este segundo sistema.

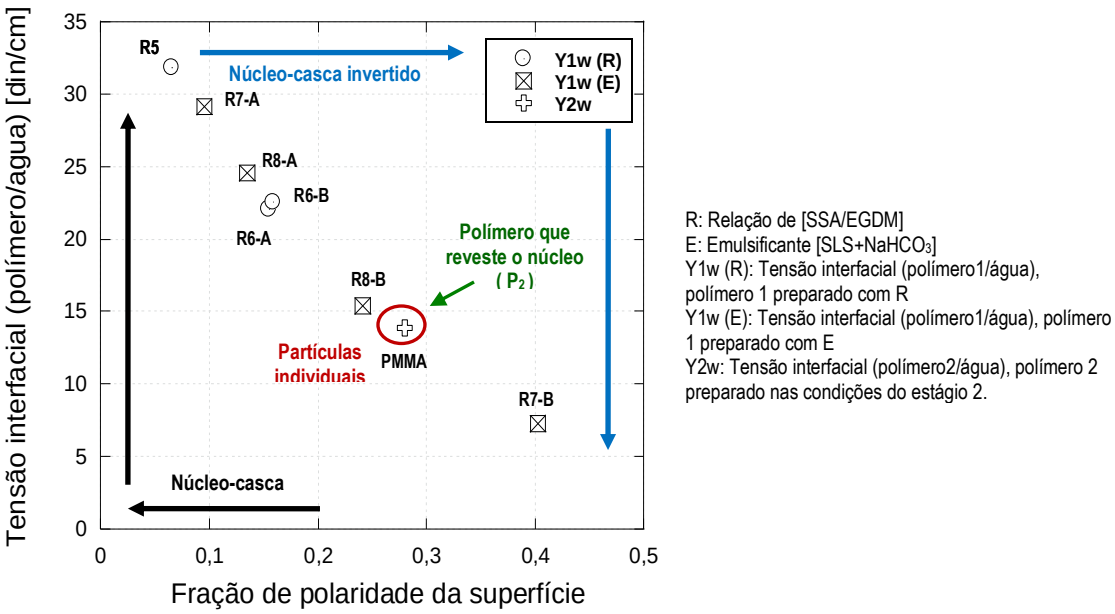


Figura 4.98 - Comparação da fração polar da superfície do látex e as tensões interfaciais das sementes preparadas com relação R e com E. Segundo sistema experimental.

Em relação a esta abordagem é preciso destacar que ao observar comparativamente as propriedades de superfície das sementes da tabela 4.28 e 4.32 pode-se notar que estes valores tem mudado de uma tabela para a outra, isto deve-se assumir como influência da variação de algum fator na etapa da sua preparação. No entanto, uma correlação interessante deve ser resgatada em relação aos valores das propriedades e os resultados da predição de morfologia. Isto é que através desta abordagem define-se qualitativamente a probabilidade de uma semente com alta tensão interfacial e baixa fração de polaridade atingir uma morfologia núcleo-casca. Fato que correlacionou com as micrografias observadas na figura 4.96.

Finalmente, após os resultados da avaliação termodinâmica para predição de morfologias, em ambos os sistemas experimentais, fica claro uma vez mais de que dita avaliação sob as sementes permite ter um conhecimento *a priori* do que pode-se esperar ao final do processo de revestimento. Assim, as condições do processo podem-se adequar para atingir as morfologias desejadas. Porém, as condições cinéticas desenvolvidas experimentalmente na etapa de revestimento podem influenciar muito na morfologia final da partícula de modo a que as condições termodinâmicas das sementes perdem influência na obtenção de uma morfologia final, como foi verificado comparativamente nos resultados apresentados no desenvolvimento do item 4.3.