

HÉLIO GIANNINI

Polimerização em Emulsão de Estireno em Microrreator

**São Paulo
2016**

HÉLIO GIANNINI

Polimerização em Emulsão de Estireno em Microreator

**Dissertação apresentada para a Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de *Mestre* em ciências**

**São Paulo
2016**

HÉLIO GIANNINI

Polimerização em Emulsão de Estireno em Microreator

**Dissertação apresentada para a Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de *Mestre* em ciências**

Área de Concentração: Engenharia Química

**Orientado por:
Prof. Dr. Ardson dos Santos Vianna Jr.**

**São Paulo
2016**

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____.

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

GIANNINI, HÉLIO
POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO DE ESTIRENO EM MICRORREATOR /
H. GIANNINI -- versão corr. -- São Paulo, 2016.
113 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Polimerização 2.Emulsão 3.microrreator 4.poliestireno I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

“Se um dia tiver que escolher entre o mundo e o amor ... Lembre-se: Se escolher o mundo ficará sem amor, mas se escolher o amor com ele conquistará o mundo”

(Albert Einstein)

Dedico este trabalho a minha esposa Maristela e
aos meus filhos Paula e Flávio

AGRADECIMENTOS

A minha esposa Maristela pelo amor, apoio e força para ir em frente.

Aos meus filhos Paula e Flávio pela compreensão e carinho que sempre tiveram comigo.

Aos meus pais Antônio e Elzira (*in memoriam*), pela minha formação de caráter e educação com exemplos de honestidade, simplicidade e que sempre batalharam pela vida. Aos irmãos e amigos irmãos que sempre me incentivaram.

Ao professor Ardson Vianna, pela orientação e pelos ensinamentos que contribuíram muito para a realização deste trabalho. Obrigado também, professor Ardson por me abrir as portas da escola politécnica e acreditar no meu trabalho.

Ao professor Reinaldo Giudici por demonstrar um grande profissionalismo, sempre disponível com os seus ensinamentos e pela contribuição inestimável para este trabalho.

Agradeço a Deus por estar presente na minha vida.

RESUMO

A polimerização em emulsão de estireno em um microrreator Syrris de 250 μ L com misturador estático junção “T” foi estudada em duas etapas. Primeiro somente a fluidodinâmica deste dispositivo não convencional foi avaliada, depois, foi desenvolvida a reação de polimerização de forma a observar como este fator influencia no sistema. Os experimentos foram realizados procurando se atingir maiores conversões, mas mantendo a estabilidade da emulsão. Foi um trabalho exploratório, portanto se assemelha mais a um processo de evolução (*evolutionary process*). Foram verificados a partir de qual relação das vazões dos dois fluidos ocorre a formação de gotas, e que com o aumento da vazão da fase contínua, aquosa (Q_c), mantendo constante a vazão da fase dispersa (Q_d), foi verificado uma diminuição do diâmetro das gotas e um regime de fluxo laminar. Posteriormente, realizou-se a polimerização em emulsão do estireno no microrreator, porém com restrições para altas vazões. Os parâmetros de processo testados foram a proporção Q_c e Q_d , a temperatura e a concentração do iniciador para então verificar o efeito que a variação destas ocasionam na conversão de monômero, no diâmetro e número de partículas e nas massas moleculares médias. A polimerização foi feita para soma das vazões Q_c e Q_d da ordem de 100 μ L/min, com 15% de monômero na formulação e com o maior tempo de residência possível de 2,5 minutos. Para maiores concentrações de monômero, acima de 15% foi verificado entupimento do canal do microrreator. A taxa de conversão de monômero aumentou com o aumento da temperatura e com o aumento da concentração do iniciador, mas o maior valor atingido foi de apenas 37% devido ao baixo tempo de residência. Nos casos de maiores taxas de conversão, as massas moleculares obtidas foram as menores conforme o esperado pela teoria. Finalmente, os índices de polidispersão (PDI), obtidos foram da ordem de 2,5 a 3,5.

Palavras-chave: polimerização, emulsão, microrreator, poliestireno.

ABSTRACT

The emulsion polymerization of styrene in a microreactor Syrris 250 μL with static mixer junction "T" was studied in two steps. First, only the fluidynamics of this nonconventional device was evaluated, after the polymerization reaction was developed in order to observe how this factor influencing the system. The experiments were performed seeking to achieve higher conversions, keeping the stability of the emulsion. It was an exploratory work therefore is more like an evolutionary process. The ratio of two-phase flow rates was analyzed from which of them occurs droplet formation. The flow rate of dispersed phase (Q_d) was kept constant and the continuous phase (Q_c), was increased. It can be observed the decreasing of droplet diameter and a laminar flow regime. Later, it was carried out emulsion polymerization of styrene in the microreactor with restrictions for high flow rates. The process parameters were analyzed: the ratio Q_c/Q_d , the temperature and initiator concentration and then determine the effect that these variations cause the monomer conversion, the diameter, number of particles and the average molecular weight. The polymerization occurred to the sum of the flow rates Q_c and Q_d of around 100 $\mu\text{L}/\text{min}$ with 15% monomer in the formulation with the highest residence time of 2,5 minutes. For higher concentrations of monomer, above 15% was observed clogging in the microreactor channel. The monomer conversion rate raised with increasing temperature and with the concentration of initiator, but the largest value achieved was only 37% due to the low residence time. In this case, the molecular weights obtained were smaller as expected by theory. Finally, the polydispersity indexes obtained were around 2.5 to 3.5.

Keywords: polymerization, emulsion, microreactor, polystyrene

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Emulsificante em Água – CMC: Concentração Micelar Crítica.....	26
Figura 2 – Etapa inicial da polimerização em emulsão. Fase aquosa com a presença de gotas de monômero e micelas (5 a 10 nm)	26
Figura 3 – Etapa I – Formação de partículas de polímero / coexistência com miscelas	27
Figura 4 – Etapa II – Não há mais a presença de Miscelas	27
Figura 5 – Etapa III – Gotas de Monômero desaparecem.....	28
Figura 6 – Distribuição da Massa Molecular em uma típica amostra de polímero ...	34
Figura 7 – Princípio de separação do SEC	35
Figura 8 – Dependência da Massa molecular com o volume de eluição em uma cromatografia por exclusão de tamanho - SEC.....	36
Figura 9 – Medidas de diferentes propriedades dimensionais em diâmetro de esfera equivalente	38
Figura 10 – Duas soluções tingidas fluindo em uma junção “Y”	43
Figura 11 – Exemplo do uso do fluxo laminar para estruturas poliméricas padrão ...	44
Figura 12 – Simulações de um campo de fluxo em um misturador incluindo o campo de velocidade e difusão convectiva das moléculas	45
Figura 13 – Formação de gotas de um jato de fluído pela separação ocasionada pela instabilidade Rayleigh-Plateau	45
Figura 14 – Demonstração do efeito do número Ca sobre o regime de fluxo	46
Figura 15 – Padrão de gotas de água e óleo em diferentes pressões	55
Figura 16 – Esquema de um dispositivo microfluídico para criar emulsão dupla	56
Figura 17 – Esquema do Misturador T e a alimentação da fase contínua Q_c e da fase dispersa Q_d	56
Figura 18 – Padrão de formação de gotas observados na junção T/bolsa	57
Figura 19 – Foto Microrreator Syrris e os módulos utilizados.....	58
Figura 20 – Ilustração de catálogo, reator <i>chip</i>	59
Figura 21 – Esquema do microrreator <i>chip</i> 250 μ L e detalhamento da junção “T”	60
Figura 22 – Cálculo do diâmetro do canal do reator considerando seção transversal circular com base no perímetro do canal oval do reator.....	61
Figura 23 – Foto de gotas de monômeros verificadas na objetiva do microscópio ...	63
Figura 24 – Esquema da alimentação de Q_c e Q_d e detalhamento da junção “T”	65

Figura 25 – Esquema de concepção do instrumento ótico do Mastersizer X.....	72
Figura 26 – Croquis do equipamento Malvern Mastersizer X.....	73
Figura 27 – Resultado gráfico do Malvern com a DTP da amostra 2.1.a.....	73
Figura 28 – Fotos dos experimentos tirados na objetiva do microscópio.....	77
Figura 29 – Diâmetro das gotas e a taxa de fluxo Q_c	80
Figura 30 – Comportamento do fluxo do microrreator.....	82
Figura 31 – Resultados de conversão de monômero com variação de temperatura	90
Figura 32 – Análise de GPC para amostra 3.3 – multidetectores (RI, RALS e LALS)	92
Figura 33 – Exemplo de tabela com os mostrando os resultados das massas moleculares, PDI e gráfico MWD da amostra 3.3.a.....	92
Figura 34 – Exemplo de gráfico com dois picos de volume retido da amostra 2.1.b.	93
Figura 35 – Efeito da Temperatura em χ e M_n	96
Figura 36 – Efeito do Iniciador em χ e M_n	96
Figura 37 – Gráficos de DTP e o efeito da variação da proporção $Q_c:Q_d$	99
Figura 38 – Gráficos de DTP e o efeito da variação da Temperatura.....	101
Figura 39 – Gráficos de DTP e o efeito da variação da concentração do iniciador.	103
Figura 40 – Gráficos de N_p obtidos nos experimentos 1.1 a 3.4.....	104
Figura 41 – Efeito do aumento da concentração do iniciador.....	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resumo principais características dos Microrreatores do capítulo 3.1 ...	50
Tabela 2 – Principais características Reações de Polimerização em emulsão em reatores tubulares	54
Tabela 3 – Informações de performance e geometria do reator <i>chip</i>	60
Tabela 4 – Formulação utilizada	64
Tabela 5 – Propriedades químicas dos reagentes a 25°C	65
Tabela 6 – Formulação inicial da primeira fase	66
Tabela 7 – Planejamento dos experimentos da fase 1.....	66
Tabela 8 – Formulação ajustada da primeira fase	75
Tabela 9 – Resultados de D_g para experimentos com 1% SLS e $Q_d = 16,7 \mu\text{L}/\text{min}$	76
Tabela 10 – Resultados de D_g para experimentos com 3% SLS e $Q_d = 16,7 \mu\text{L}/\text{min}$	76
Tabela 11 – Diâmetro das gotas	79
Tabela 12 – Cálculo do número de Reynolds (Re).....	82
Tabela 13 – Resultados iniciais de reações de polimerização com $Q_d = 16,7 \mu\text{L}/\text{min}$	83
Tabela 14 – Resultados de reações de polimerização com 15% de estireno	84
Tabela 15 – Resultados de reações com 2% de iniciador e 3% n-hexadecano	84
Tabela 16 – Reações com maior tempo de residência	85
Tabela 17 – Condições de operação em que ocorreu entupimento	87
Tabela 18 – Conversão (%) com variação $Q_c:Q_d$ com $T = 80^\circ\text{C}$ e $[I] = 2,0\%$	88
Tabela 19 – Conversão (%) com variação de temperatura com $Q_c:Q_d = 85:15$ e $[I] = 2,0\%$	89
Tabela 20 – Conversão (%) com variação de % iniciador com $Q_d:Q_c = 85:15$ e $T = 80^\circ\text{C}$	91
Tabela 21 – Resultados de GPC do ensaio 1	94
Tabela 22 – Resultados de GPC do ensaio 2	94
Tabela 23 – Resultados de GPC do ensaio 3	95
Tabela 24 – Resultados dos $D_{[v,4.3]}$, $D_{[v,0.1]}$, $D_{[v,0.5]}$ e $D_{[v,0.9]}$ do ensaio 1	98
Tabela 25 – Resultados dos $D_{[v,4.3]}$, $D_{[v,0.1]}$, $D_{[v,0.5]}$ e $D_{[v,0.9]}$ do ensaio 2	100
Tabela 26 – Resultados dos $D_{[v,4.3]}$, $D_{[v,0.1]}$, $D_{[v,0.5]}$ e $D_{[v,0.9]}$ do ensaio 3	102
Tabela 27 – Resultados médios de $D_{[v,4.3]}$ e $D_{[v,0.1]}$	105

LISTA DE ABREVIações

- ABS – copolímero de acrilonitrila, butadieno e estireno
- ATC – agente de transferência de cadeia
- BA – acrilato de butila
- BMA – metacrilato de butila
- BzMA – metacrilato de benzila
- CFD – fluidodinâmica computacional
- CMC – Concentração Micelar Crítica (*critical micellar concentration*)
- CSTR – Reator tanque agitado contínuo (*continuous stirred tank reactor*)
- DTP Distribuição de tamanho de partícula
- GPC – Cromatografia de permeação em gel (*gel permeation chromatography*)
- IV – Viscosidade intrínseca (*intrinsic viscosity*)
- LALS – luz espalhada de baixo angulo (*low angle light scattering*)
- MMA – metacrilato de metila
- MWD – distribuição de massa molecular
- PD or PDI – índice de polidispersão (*polydispersity index*)
- PFR – Reator de fluxo pistonado (*plug flow reactor*)
- PHPMA - polimetacrilato de 2-hidroxipropila
- PS – poliestireno
- PVC – policloreto de vinila
- PTFE – politetrafluoretileno (teflon)
- RALS – luz espalhada de angulo reto (*right angle light scattering*)
- RAFT – Transferência Reversível de Cadeia por Adição-Fragmentação
- RTD – distribuição do tempo de residência (*residence time distribution*).
- SBR – copolímero de estireno e butadieno
- SEC – cromatografia de exclusão de tamanho (*size exclusion chromatography*)
- SLS – Lauril eter sulfato de sódio
- St – estireno
- THF – tetrahidrofurano
- VA – acetato de vinila
- Veova 10 – éster vinílico do ácido neo-dodecanóico (ou neo-decanoato de vinila)
- VBz – benzoato de vinila

LISTA DE SÍMBOLOS

A_T	Área da seção transversal do canal de mistura do reator Syrris [cm^3]
Ca	Número de capilaridade.
CV	coeficiente de variação [%]
Da	Dalton, unidade de medida de massa molecular [g/mol]
$D_{[1,0]}$	Diâmetro médio linear
$D_{[4,3]}$	Diâmetro volumétrico do momento médio
D_g	Diâmetro da gota [μm].
\bar{D}_g	Diâmetro médio da amostra
D_m	Diâmetro do canal de mistura [μm].
D_n	molécula de polímero morto de tamanho “n”
D_p	Diâmetro da Partícula [μm].
D_r	Diâmetro do canal de reação [μm]
I	Iniciador espécie I
K	coeficiente de distribuição do soluto
k_d	constante de velocidade de dissociação do iniciador [$\text{m}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$]
k_i	constante de velocidade para a etapa de iniciação [$\text{m}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$].
k_p	constante de velocidade de propagação [$\text{m}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$].
k_{tc}	constante de velocidade de terminação por combinação [$\text{m}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$].
k_{td}	constante de velocidade de terminação por [$\text{m}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$].
k_{tm}	constante de velocidade de transferência de cadeia para monômero [$\text{m}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$].
l	Tamanho do sistema, [m]
M	molécula de monômero
M_1^*	radical de uma molécula de comprimento unitário [mol m^{-3}]
M_m^*	molécula de polímero vivo com “m” unidades de repetição, [mol m^{-3}]
M_n^*	molécula de polímero vivo com “n” unidades de repetição, [mol m^{-3}]
\bar{M}_n	massa molecular numérica média do polímero, [g/mol]
\bar{M}_v	massa molecular viscosimétrica média, [g/mol]

\bar{M}_w	massa molecular ponderal médio do polímero, [g/mol]
m_{st}	massa total de estireno da formulação [g]
n	número de elementos da amostra
N_p	número de partículas [part/L]
Q_c	vazão da fase aquosa, ou fase contínua, [$\mu\text{L}/\text{min}$]
Q_d	vazão da fase orgânica, [$\mu\text{L}/\text{min}$]
R	constante universal dos gases = 0,082 [atm.L/mol.K] ou 1,99 [cal/mol.K]
R^*	radicais livres ou espécies ativas
Re	Número de Reynolds
\bar{S}	desvio padrão médio das amostras [μm]
v	Velocidade do fluido, [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]
v_p	volume médio de uma da partícula
V_e	volume de eluição
V_o	volume intersticial
V_p	volume dos poros

LISTA DE LETRAS GREGAS

η	Viscosidade dinâmica, [g/cm.s]
μm	Micrômetro
λ	Comprimento de onda da luz
π	Número PI = 3,14159....
ρ	Densidade, [kg/m^3] ou [g/cm^3]
$\hat{\sigma}$	Desvio Padrão estimado do processo [μm]
τ	Tempo de residência, [min]
χ	Conversão de monômero [%]

SUMÁRIO

Capítulo 1 – INTRODUÇÃO	17
1.1 Visão geral – Produção de Polímeros e Microrreatores	17
1.2 Desafios – Polimerização em Emulsão.....	19
1.3 Objetivos.....	20
Capítulo 2 – FUNDAMENTOS TEÓRICOS	22
2.1 Reações de polimerização.....	22
2.1.1 Policondensação	22
2.1.2 Poliadição	22
2.2 Técnicas empregadas para polimerização por Poliadição.....	23
2.2.1 Polimerização em Massa (<i>bulk polymerization</i>)	24
2.2.2 Polimerização em Solução	24
2.2.3 Polimerização em Suspensão	24
2.2.4 Polimerização em Emulsão	25
2.3 Mecanismos da Polimerização em Emulsão	26
2.4 Vantagens da Polimerização em Emulsão	29
2.5 Aplicações Industriais para a reação de polimerização em Emulsão	29
2.6 Mecanismos cinético das reações de polimerização de estireno via radicais livres	30
2.7 Definição de massa molecular em polímeros	32
2.8 Determinação da massa molecular média e polidispersão por GPC.....	34
2.9 Análise de tamanho de partícula pela técnica de difração a laser (LD)	36
2.9.1 Teoria da Esfera Equivalente	38
2.10 Reações de Polimerização em Reatores Convencionais	39
2.11 Microrreatores.....	41
2.11.1 Mistura	41
2.11.2 Reações em Fluxo	42
2.12 Comportamento de dois Fluidos Imiscíveis em escala Micrométrica	43
2.12.1 Número de Reynolds (<i>Re</i>)	43
2.12.2 Número de capilaridade (<i>Ca</i>)	46
Capítulo 3 – ESTADO DA ARTE	48
3.1 Polimerização em Microrreatores	48

3.2	Estudo das Reações de Polimerização em Emulsão em reatores tubulares contínuos	50
3.3	Formação de Gotas Monodispersas em Sistema Microfluídico	54
Capítulo 4 – MATERIAIS E MÉTODOS		58
4.1	O Equipamento – Microrreator Syrris – Asia 120.....	58
4.1.1	Bombas.....	58
4.1.2	Aquecedor	59
4.1.3	Microrreatores – 250 μ L <i>Chip Reactor</i>	59
4.1.4	Diâmetro de canal de mistura (D_m) para cálculo do número Re	61
4.2	Microscópio Ótico	62
4.3	Reagentes Utilizados.....	63
4.4	Planejamento de experimentos	63
4.4.1	Montagem do conjunto do Microrreator	64
4.4.2	Formulação base para a reação de polimerização	64
4.4.3	Alimentação do Sistema	64
4.4.4	Propriedades Químicas dos Reagentes a 25°C	65
4.5	Experimentos Fase 1 - Formação de gotas no microrreator com junção “T” ..	66
4.5.1	Metodologia utilizada para medição do diâmetro das gotas (D_g), utilização do microscópio ótico	67
4.5.2	Coleta de amostras e o tratamento estatístico.....	67
4.6	Experimentos Fase 2 – Polimerização em emulsão de estireno	69
4.7	Análise do Polímero obtido	69
4.7.1	Análise Gravimétrica para Determinação de Conversão (χ) de estireno	69
4.7.2	Análise em Cromatografia de Permeação em Gel – GPC (<i>gel permeation chromatography</i>).....	71
4.7.3	Análise de diâmetro de partícula (D_p) e distribuição de tamanho de partícula (DTP) pela técnica de difração a laser.....	71
Capítulo 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO		75
5.1	Fase 1 - Formação das gotas de monômeros com o canal junção “T”	75
5.2	Estudo do fluxo no Microrreator Syrris.....	81
5.3	Polimerização no Microrreator Syrris	83
5.3.1	Experimentos com 15% de monômero na formulação	83
5.3.2	Análise das características do polímero obtido e a operacionalização do microrreator Syrris	86

5.3.2.1 Ocorrência de entupimento no Microrreator Syrris	86
5.3.2.2 Resultados dos experimentos para conversão do monômero	88
5.3.2.3 Resultados e discussão das análises GPC	91
5.3.2.4 Resultados e discussão das análises de D_p e DTP	97
Capítulo 6 – Conclusões	106
Capítulo 7 – Bibliografia	108
ANEXO A - TABELA - Fatores para os Gráficos de Controle de \bar{x} , S, S_n e R com os Limites de $\pm 3\sigma$	113

Capítulo 1 – INTRODUÇÃO

1.1 Visão Geral – Produção de Polímeros e Microrreatores

Para o maior aproveitamento da capacidade instalada, a intensificação de processos através do aumento de rendimento das reações é uma estratégia que permite alcançar reduções drásticas no tamanho da planta levando a uma produção mais eficiente e com redução de custo do produto. A tecnologia de microrreatores é uma ferramenta poderosa para converter plantas industriais convencionais em processos compactos, seguros e mais eficientes.

Os microrreatores são dispositivos que possibilitam que reações químicas ocorram, tais como os reatores convencionais, mas com dimensões típicas em escala micrométrica, por exemplo, canais com 10 a 1000 μm (Manson *et al.*, 2007). Fazem parte de um campo de estudo que vem recebendo muita atenção da comunidade de engenharia química que é engenharia de Micro Processos (*micro reactor technology*). Por causa desta redução no tamanho, os microrreatores têm apresentado inúmeras vantagens sobre reatores convencionais tais como, maior eficiência energética, maior rendimento, menor custo de operação, maior segurança devido a pequenas quantidades necessárias de reagentes, condições de fluxo laminar, flexibilidade e maior controle de processo (Dudukovic, 2010). Além disso, segundo Wilms *et al.* (2008), a capacidade de remoção de calor é significativa por causa da elevada relação entre superfície / volume (até $30.000\text{m}^2.\text{m}^{-3}$), permitindo realizar reações exotérmicas mais rapidamente e isotermicamente.

Outra vantagem diz respeito à redução do risco potencial ao manusear reagentes perigosos, por causa dos pequenos volumes utilizados, e que permite uma rápida verificação da síntese de processos e consequente redução de custos. Finalmente, os microrreatores tornam mais fácil quando há necessidade de aumento de escala de produção, bastando aumentar o número de reatores (Iwasaki *et al.*, 2006) sendo que os mesmos proporcionam mais fácil portabilidade devido ao seu tamanho.

Essas vantagens dos microrreatores têm proporcionado muitas aplicações para sínteses químicas em vários segmentos como a química farmacêutica e biologia molecular, bem como reações catalíticas (Yoshida *et al.*, 2005).

A polimerização em microrreatores também tem atraído uma grande atenção nos últimos anos e os estudos de polimerizações focados em demonstrar benefícios, tais

como a mistura rápida e o maior controle de temperatura sendo exemplos as polimerizações catiônicas (Iida *et al.*, 2009), a de abertura de anel e via radicais livres (Nagaki *et al.*, 2004), e têm sido amplamente relatados artigos sobre o controle mais preciso da arquitetura da polimerização. Iwasaki *et al.* (2005) conseguiram obter distribuições de massa molecular mais estreitas que as obtidas em reatores convencionais. Um grande número de sínteses macromoleculares em microrreatores têm sido no sentido de otimizar os parâmetros de processos, incluindo reações de polimerizações (Wu *et al.*, 2005).

Somados aos benefícios mencionados pela engenharia de micro processos, há também interessantes desafios surgidos a partir do mercado de polímeros. O desenvolvimento de novos produtos poliméricos especiais para atender as necessidades e a demanda de mercado, também fornecem novos desafios para o campo de Engenharia de Reação de Polimerização (Giudici, 2000). O mercado está crescendo rapidamente com a exigência de novos e diferentes produtos tais como partículas de polímeros em emulsão com morfologia da partícula internamente controlada (“núcleo/casca”), a obtenção de microesferas poliméricas de tamanhos uniformes para uso em cromatografia ou em displays de cristal líquido (Nisisako *et al.*, 2004), polímeros com teor de monômero residual extremamente baixo (Araújo *et al.*, 2000), polímeros géis superabsorventes (polímeros reticulados com estrutura molecular otimizada, muito útil para uso em fraldas descartáveis para bebês e outras áreas afins), apenas para citar alguns exemplos. Os microrreatores permitem a síntese de partículas poliméricas possibilitando o controle fino sobre a forma, o tamanho, a anisotropia química, a porosidade e a estrutura núcleo/casca (Dendukuri e Doyle, 2009).

Este trabalho está dentro deste contexto de inovação, onde novas técnicas vêm sendo desenvolvidas para formação de gotas em emulsão, preparadas em microcanais em misturadores estáticos com junção T, como é o caso do microrreator tipo chip da Syrris utilizado, e partículas de mesmo tamanho são produzidas por subsequente polimerização. O tamanho das gotas e partículas é modificado flexivelmente variando as condições de fluxo em um microrreator (Steinbacher e Mcquade, 2006).

1.2 Desafios – Polimerização em Emulsão

Alguns artigos têm sido publicados nos últimos anos, sobre polimerização em emulsão e miniemulsão em reatores tubulares de pequenos diâmetros (1,6 mm ou maiores), muitas vezes no campo da polimerização radicalar controlada na modalidade RAFT (Russum *et al.* 2004 e 2005).

A polimerização em emulsão é um processo de ampla aplicação industrial. Uma das principais vantagens deste processo, consequência da compartimentalização do sistema, está na possibilidade de se obter simultaneamente polímeros de alta massa molecular e elevadas velocidades de polimerização (Sayer, 2010).

Ao utilizar água como meio dispersante, o produto também apresenta vantagens, do ponto de vista ambiental e econômico. Por outro lado, as principais desvantagens desta técnica de polimerização derivam do seu caráter multifásico e da maior complexidade dos mecanismos envolvidos, o que se traduz em uma maior dificuldade de modelagem, monitoramento e controle.

Estas polimerizações “multifase” são mais complicadas e difíceis de realizar em reatores de canais estreitos por causa da falta de agitação, o que poderia levar a uma homogeneização não apropriada das diferentes fases. Devido a isso, outros grandes problemas podem surgir como a separação de fases, nucleação instável, incrustação e subsequente entupimento do microrreator (Ouzineb *et al.* 2004 e Ghosh e Forsyth, 1976).

Esses inconvenientes já foram relatados para as polimerizações em emulsão realizadas em reatores tubulares (Ouzineb *et al.* 2004; Paquet e Ray, 1994 e Ghosh e Forsyth, 1976), porém diversos aspectos deste tipo de reações seguem despertando interesse, como por exemplo, os mecanismos de nucleações e as vezes também de renucleação (Gilbert, 1995), a divisão dos componentes entre as diversas fases presentes no sistema, o desenvolvimento de sensores que podem ser utilizados para monitoramento em linha bem como a elaboração de estratégias de controle para este tipo de processo (Chien e Penlidis, 1990; Giudici, 2000 e Vieira *et al.*, 2002), porém quando se trabalha com microrreatores, espera-se que estes problemas sejam minimizados, devido a maior eficiência de transferência de massa observada em cada micro canal.

1.3 Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é avaliar experimentalmente as reações de polimerização em emulsão no microrreator tipo chip da Syrris, de forma a verificar a viabilidade em desempenhar este tipo de reação utilizando a polimerização do estireno como modelo do sistema.

A preparação das características da emulsão, e a formação de gotas de monômero com variação de vazão da fase aquosa usando o misturador estático junção “T” do microrreator tipo *chip* da Syrris, é uma importante parte do trabalho, para verificar a possibilidade de produção de polímero com baixo nível de dispersão. Portanto um objetivo específico é conhecer as características de fluxo deste microrreator. Deste modo, foi adotado um planejamento que é dividir este trabalho em duas partes distintas, a saber:

- 1º. Parte: Estudar a formação das gotas de monômero pela relação de fluxo em microrreator tipo *chip* composto pela mistura de dois fluídos imiscíveis, sendo um deles a fase aquosa com emulsificante e o outro fluído, a fase orgânica, constituída pelo monômero de estireno em micro misturador estático “T”.
- 2º. Parte: Executar a reação de polimerização de estireno no microrreator, avaliar as características do polímero obtido e otimizar o processo para obter a maior conversão e menor PDI possível.

A utilização de microrreator para reações de polimerização representa uma boa solução para todas as condições antes mencionadas, ou seja, se um regime de fluxo permanente for atingido (graças a uma boa mistura radial), obtém-se distribuições de peso molecular e tempo de residência mais estreitos no interior do reator, além disso, a elevada relação superfície/volume do microrreator deve garantir a ausência de gradientes de temperatura, conduzindo a uma MWD estreita.

Finalmente, o objetivo principal será o de demonstrar a possibilidade de utilizar um microrreator, com características não convencionais, porém com propriedades inovadoras, para realizar polimerização em emulsão e produzir um polímero com propriedades consistentes e valor comercial. Escolhemos a polimerização de estireno para nosso estudo, por se tratar de uma reação bem conhecida o que torna a situação bem mais amigável e que, além disso, possa nos ajudar a compreender melhor o processo proposto com o microrreator. Adicionalmente, sendo o poliestireno um dos

polímeros mais utilizados no mundo, o nosso estudo poderá estar contribuindo com um processo mais eficiente de produção.

Capítulo 2 – FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Reações de Polimerização

A maior parte das reações de polimerização seguem um dos dois mecanismos possíveis: policondensação e poliadição.

2.1.1 Policondensação

Um número de diferentes reações químicas pode ser usado para sintetizar materiais poliméricos por polimerização em etapas. A reação de polimerização por policondensação (*step-growth polymerization*), ocorre pela reação entre dois diferentes grupos funcionais, por exemplo, grupos hidroxílicos e carboxílicos ou isocianetos e grupos hidroxílicos Odian (2004). Não há distinção reacional entre o início da formação do polímero, ou o crescimento macromolecular ou a interrupção desse crescimento. Todas as moléculas são espécies ativas (monômero, oligômero, polímero). A reação pode ocorrer entre qualquer espécie presente no sistema independentemente do tamanho e pode reagir com outra e muitas cadeias reagem ao mesmo tempo (Asua, 2013).

Os pesos moleculares da cadeia polimérica crescem lentamente ao longo da reação, e a cadeia somente alcança pesos moleculares altos quando se atingem altas conversões. Esses pesos moleculares são geralmente da ordem de 1 a 2×10^4 Da (Mano, 1985).

Nas policondensações quase sempre, há subprodutos; o crescimento da cadeia depende da eliminação de moléculas pequenas, como H_2O , HCl , NH_3 , resultando um desaparecimento rápido das espécies monoméricas, sem com isso acarretar imediato crescimento da cadeia macromolecular.

2.1.2 Poliadição

As poliadições são reações em cadeia apresentando três diferentes componentes reacionais principais: a iniciação, a propagação e a terminação, todas com velocidade e mecanismos diferentes. Na iniciação ocorre a formação de espécies (R^*), com centros reativos (que podem ser radicais livres ou espécies ativas como ânion e

cátion), que atacam as moléculas monoméricas, iniciando o processo. Na propagação, o núcleo reativo formado na iniciação se adiciona a uma molécula de monômero, formando-se novo núcleo reativo, de cadeia maior, e assim sucessivamente. Esta é a fase de crescimento da macromolécula. Na terminação, a desativação de uma molécula em crescimento, pode ser conseguida de várias formas, sempre acarretando a terminação do crescimento da macromolécula. Para isso podem ser usados inibidores que destroem os centros ativos. Os principais são: hidroquinona, oxigênio, enxofre, etc.

Nas poliadições, uma vez iniciada a cadeia, o seu crescimento é muito rápido com altos graus de polimerização sendo obtidos logo no início da reação, mesmo com pouca conversão. Os pesos moleculares são comumente da ordem de 10^5 Da (Mano, 1985). Nas poliadições, não há subprodutos; as espécies que reagem têm centros ativos que podem ser íons ou radicais, os quais acarretam crescimento rápido e diferenciado, resultando desde o princípio cadeias de altos pesos moleculares, em mistura a moléculas de monômero não reagido.

2.2 Técnicas empregadas para polimerização por Poliadição.

As metas na polimerização comercial são: propriedades dos polímeros consistentes, alta produtividade, segurança na operação e produzir com o menor custo (Giudici, 2000). As quatro principais técnicas empregadas industrialmente para reações de polimerização por poliadição são:

Sistemas homogêneos:

- Polimerização em Massa
- Polimerização em Solução

Sistemas Heterogêneos:

- Polimerização em Suspensão
- Polimerização em Emulsão

A estas, acrescenta-se a técnica de polimerização interfacial, cujo emprego ainda não se estende aos produtos industriais bem como a técnica da polimerização em lama ou polimerização com precipitação que é quando o polímero formado é insolúvel no meio reacional (Mano, 1985).

2.2.1 Polimerização em Massa (*bulk polymerization*)

Emprega como solvente o próprio monômero, sem qualquer diluente. Além do monômero, é adicionado somente o iniciador da polimerização. Em geral, como a reação é altamente exotérmica, o meio reacional desenvolve calor, tornando difícil o controle de temperatura. A viscosidade aumenta rapidamente e o controle da uniformidade reacional torna-se difícil, causando aumento na dispersão da massa molecular (Mano, 1985).

2.2.2 Polimerização em Solução.

Nesta técnica, além do iniciador, utiliza-se um solvente do monômero, podendo ser ou não, solvente do polímero formado. A diferença entre esta técnica e a polimerização em massa é que a diluição com o solvente proporciona maior facilidade de transferência de calor e assim, homogeneidade de temperatura, redução da viscosidade reacional (e assim melhora a mistura e adia ou elimina o efeito gel), e finalmente a obtenção do polímero em solução pronto para utilização se assim o desejado como é o caso para uso em revestimentos, tintas, etc. O uso industrial se torna limitado quando a solução não é o produto e se deseja remover o solvente do polímero (Mano, 1985).

2.2.3 Polimerização em Suspensão

É utilizado monômero relativamente insolúvel em água (25 a 50% vol.). O sistema é composto por iniciador, que deve ser solúvel na fase orgânica, água como fase contínua e agentes de suspensão (estabilizantes) para diminuir a tensão superficial entre as gotas de monômero e a água para promover a dispersão das gotas bem como evitar coalescência das mesmas. O processo exige forte agitação mecânica e contínua para manter as gotas. Ao término da mesma, a precipitação do polímero é simplesmente causada pela interrupção da agitação, depositando-se as “pérolas” ou contas de polímeros (Mano, 1985).

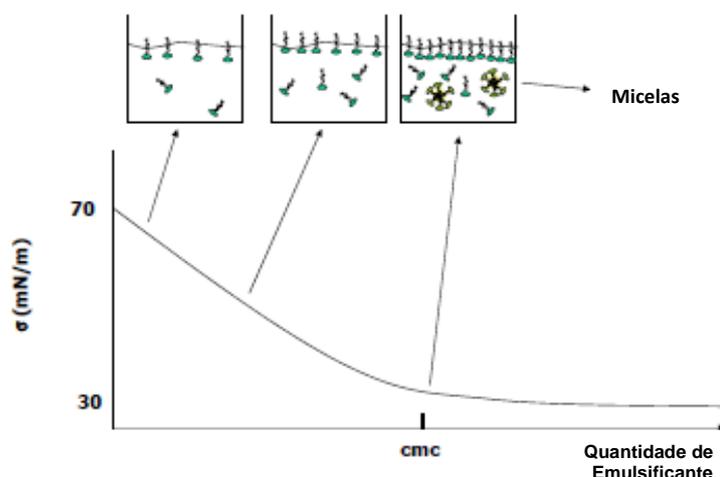
2.2.4 Polimerização em Emulsão.

A polimerização em emulsão pode ser caracterizada por ocorrer em um meio heterogêneo, na maioria das vezes composto por água como agente de dispersão, monômero, emulsificante e iniciador. O processo é largamente utilizado em reações de polimerização por poliadições (Mano, 1985). Além do iniciador e do emulsificante, outros ingredientes podem ser adicionados, conforme o caso: tamponadores de pH, coestabilizantes, reguladores de tensão superficial, ativadores, etc.

O monômero é uma substância orgânica que, no caso das polimerizações em emulsão apresenta uma solubilidade limitada na fase aquosa e incha o polímero formado (Sayer, 2010). Desta forma, quando se misturam água e monômero, o sistema se separa em duas fases (aquosa e orgânica). O sistema é mantido em processo de agitação constante para garantir a dispersão e prevenir a separação de fases. Deste modo, a fase orgânica se encontra na forma de gotas dispersas na fase aquosa contínua.

O emulsificante, também chamado de surfactante ou simplesmente sabão, é utilizado para prover estabilidade coloidal às partículas de polímero. O emulsificante é composto por hidrocarboneto de cadeia longa com grupamentos funcionais de polaridades opostas nas extremidades (natureza hidrofóbica com uma extremidade hidrofílica). Os tipos de emulsificantes são os aniônicos, catiônicos e não iônicos. Quando são adicionadas pequenas quantidades de emulsificante, este se encontra disperso na fase aquosa e na superfície das gotas de monômero e/ou partículas de polímero, diminui a tensão superficial entre gotas de monômero e água para promover a dispersão das gotas estabilizando-as. Conforme representado na figura 01, a partir de uma determinada concentração de emulsificante (concentração micelar crítica, CMC), que depende do tipo de emulsificante e da presença de eletrólitos na fase aquosa, são formados agregados de emulsificante chamado de micelas. Nestas micelas os grupos hidrofílicos se orientam em direção a fase aquosa e os grupos hidrofóbicos se dirigem para o interior. Quando o sistema se encontra acima da CMC, a solubilidade aparente do monômero aumenta, já que este é parcialmente absorvido pela região hidrofóbica das micelas.

Figura 01 – Emulsificante em Água – CMC: Concentração Micelar Crítica.



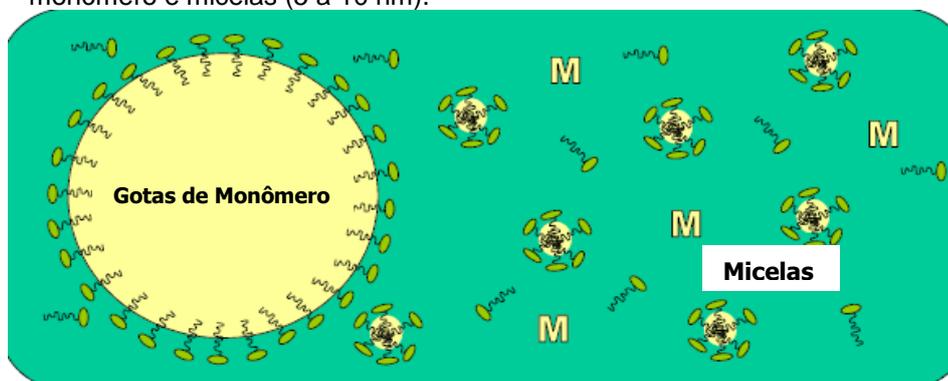
Fonte: Asua, 2013

Normalmente os iniciadores utilizados nas reações de polimerização em emulsão são solúveis na fase aquosa. A partir do instante em que um deles é adicionado ao sistema, inicia-se a decomposição e a geração de radicais a uma velocidade que depende da natureza química do iniciador, do pH do meio e da temperatura do sistema (Sayer, 2010).

2.3 Mecanismos da Polimerização em Emulsão.

De acordo com a teoria de Harkins (1945), inicialmente o sistema é composto por gotas de monômero estabilizadas pelo emulsificante, pelas micelas contendo o monômero dissolvido e pela fase aquosa (figura 02).

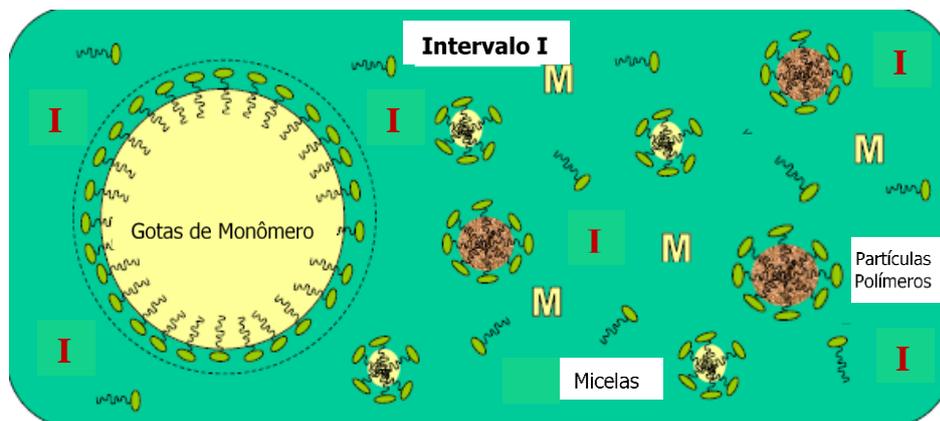
Figura 02 – Etapa inicial da polimerização em emulsão. Fase aquosa com a presença de gotas de monômero e micelas (5 a 10 nm).



Fonte: Asua, 2013

Com a adição de iniciador (“I”) solúvel na fase aquosa a polimerização se inicia e surge uma nova fase: as partículas de polímero (nucleação micelar) inchadas por monômero e estabilizadas por emulsificante, etapa I (figura 03).

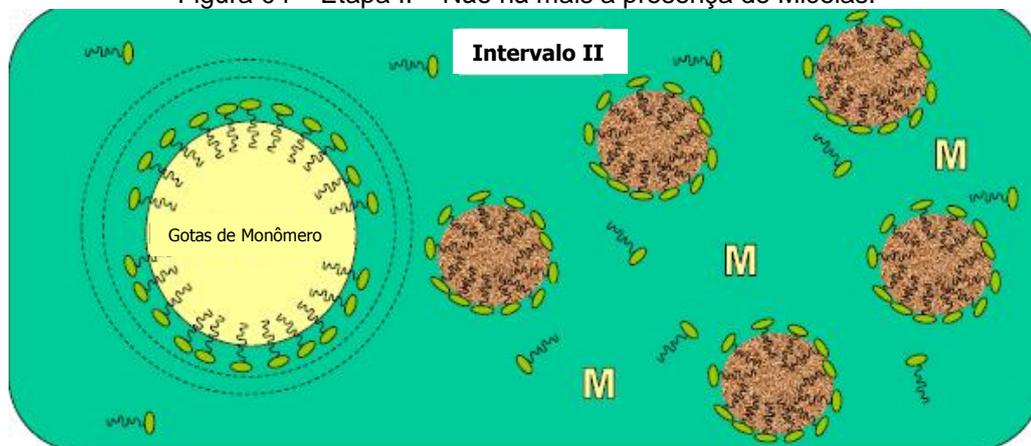
Figura 03 – Etapa I - Formação de partículas de polímero / coexistência com micelas.



Fonte: Asua, 2013

Na etapa I, formam-se as partículas de polímero, ou partículas de látex da ordem de 20 a 600 nm que coexistem no sistema com a presença das micelas. Os radicais entram preferencialmente nas micelas cuja área de superfície é bem maior do que a área de superfície das gotas. A faixa de conversão nesta etapa é de até 10%. As partículas crescem em número e em tamanho. No decorrer da reação, uma quantidade crescente de emulsificante é requerida para estabilizar as partículas de polímero em crescimento, até o esgotamento das micelas indicando o final do período de nucleação micelar, o fim da etapa I e o início da etapa II (figura 04).

Figura 04 – Etapa II – Não há mais a presença de Micelas.

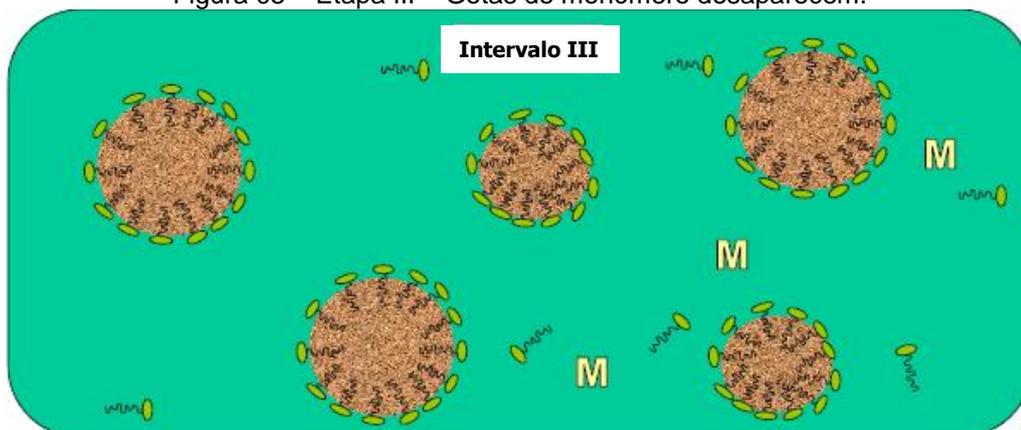


Fonte: Asua, 2013

Na etapa II, tem-se a presença de três fases: a fase aquosa, partículas de polímeros bem como gotas de monômero. Não há presença de micelas. A concentração de monômero nas partículas poliméricas permanece constante, enquanto as partículas crescem devido à propagação de reação no interior destas, pois o monômero vai migrando constantemente das gotas e sendo absorvido pelas partículas. Como a concentração de monômero é constante e o número de partículas não é alterado, a taxa de polimerização permanece constante. A taxa de conversão típica nesta etapa é de 10 a 40% (Harkins, 1945).

Finalmente com o consumo de monômero pela polimerização, as gotas de monômero também desaparecem iniciando a etapa III (figura 05). Nesta etapa, somente as partículas poliméricas e a fase aquosa estão presentes sendo que a maior parte do monômero está inchando as partículas poliméricas.

Figura 05 – Etapa III – Gotas de monômero desaparecem.



Fonte: Asua, 2013

Na etapa III, a concentração do monômero dissolvido nas partículas de polímero diminui, diminuindo também a taxa de reação e a reação prossegue até o consumo completo do monômero dissolvido. Com o decréscimo da concentração de monômero, ocorre um aumento da viscosidade das partículas (efeito gel) que promove um aumento do número médio de radicais por partícula e, conseqüentemente, resulta no aumento da velocidade de polimerização (Sayer, 2010). A taxa de conversão típica na etapa III é de 40 a 100%.

2.4 Vantagens da Polimerização em Emulsão

Apesar das limitações e desafios citados, as reações de polimerização em emulsão são muito utilizadas industrialmente, pois apresentam aplicações específicas e uma série de vantagens, a saber:

- A taxa de polimerização e os pesos moleculares são muito maiores que nos processos em solução ou em massa (Sayer, 2010).
- A massa molecular pode ser facilmente controlada pela adição de agente de transferência de cadeia (ATC).
- Reduz a carga térmica, pois o calor gerado pode ser facilmente dissipado na fase aquosa e removido com trocadores de calor, devido à menor viscosidade do meio (emulsões têm viscosidade menor que soluções).
- Ao utilizar água, como meio dispersante, surgem vantagens do ponto de vista ambiental e econômico sobre polímeros que utilizam solventes orgânicos poluentes e de custos elevados bem como de não ser tóxica, aumentando a segurança da operação, possuir uma condutividade térmica elevada e permitir a solubilização de sais.
- As vantagens da utilização da água são ainda mais acentuadas quando o polímero é aplicado diretamente na forma de látex, como é o caso de tintas, vernizes e adesivos.
- Produção de partículas estruturadas do tipo núcleo casca, o que gera diferentes características morfológicas do produto final, aumentando as possibilidades de aplicação do produto.

2.5 Aplicações Industriais para a reação de polimerização em Emulsão

A polimerização em emulsão é um processo de ampla aplicação industrial. Polímeros em emulsão são produzidos predominantemente em reatores semi-contínuos, porque estes reatores proporcionam uma alta flexibilidade em preparar ampla gama de diferentes materiais com propriedades requeridas (Yadav *et al.*, 2012).

Alguns exemplos dos principais produtos e das respectivas aplicações industriais utilizando as reações de polimerização em emulsão:

- Copolímeros de estireno e butadieno (SBR), utilizados na fabricação de pneumáticos, sendo normalmente produzido em vários reatores CSTR em série. Também utilizados para revestimento de papel, sendo produzido em reatores semi-batelada.
- Copolímeros de acrilonitrila, butadieno e estireno (ABS), materiais de alta resistência ao impacto e a rigidez, normalmente utilizado na produção de brinquedos, telefones, carcaças para aparelhos domésticos, vasta aplicação na indústria automobilística em painéis de interiores, grelhas, carcaças de retrovisores, painéis de instrumentos, etc.
- Policloreto de vinila (PVC), cuja fabricação é principalmente via suspensão, tem cerca de 20% de sua produção industrial via emulsão, que dá diferentes características ao produto quando é utilizado em separadores de bateria e em couro artificial.
- Copolímeros acrílicos e vinílicos: Metacrilato de Metila / Acrilato de Butila (MMA/BA), Acetato de Vinila / Acrilato de Butila (VA/BA), Acetato de Vinila / éster vinílicos do ácido neo-dodecanóico (VA/Veova 10), Metacrilato de Metila / Acetato de Vinila / Acrilato de Butila (MMA/VA/BA), Acrilato de Butila / Estireno (BA/St), etc., utilizados na fabricação de tintas, sendo produzidos normalmente em reatores semi-batelada.

2.6 Mecanismo cinético das reações de polimerização de estireno via radicais livres

A reação de polimerização via radicais livres consiste de uma sequência de três etapas: iniciação, propagação e terminação (Odian, 2004).

i. Iniciação

A etapa de iniciação envolve duas reações. A primeira reação é a produção de radicais livres que por sua vez reagem com o monômero. O caso mais usual é a dissociação homolítica do iniciador espécie "I" para produzir um par de radicais R^*



onde k_d é a constante de velocidade de dissociação do iniciador.

A segunda parte da iniciação envolve a adição deste radical para a primeira molécula do monômero, para produzir o radical iniciador de cadeia M_1^*



onde M representa uma molécula de monómero e k_i é a constante de velocidade para a etapa de iniciação. O radical R^* é frequentemente referido como um radical iniciador ou radical primário para distingui-lo das espécies de iniciadores de cadeia M_1^* .

ii. Propagação

Esta etapa consiste no crescimento de M_1^* por sucessivas adições de centenas, talvez milhares de moléculas de monômeros. A identidade do radical formado é a mesma, apenas é acrescido por mais um monômero, em cada passo de adição. A equação que traduz a propagação é:



onde k_p é a constante de velocidade de propagação (Odian, 2004).

iii. Terminação

O crescimento da cadeia é extremamente rápido. A certo ponto, a propagação do radical na extremidade da cadeia para e o crescimento termina. A terminação com a eliminação dos centros radicais ocorre por reação bimolecular entre radicais e pode ocorrer de dois modos: terminação por combinação ou, mais raramente, por desproporcionamento.

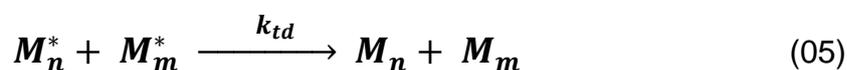
a) Combinação de dois radicais:

Dois radicais reagem um com o outro por meio de combinação (acoplamento) descritos em termos gerais pela equação 04:



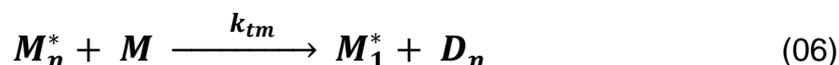
b) Desproporcionamento,

A terminação por desproporcionamento ocorre quando um radical hidrogênio que é beta para um centro radical é transferido para outro centro radical. Isto resulta na formação de duas moléculas poliméricas uma saturada e a outra insaturada descrito em termos gerais pela equação 05:



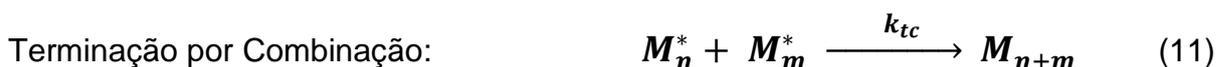
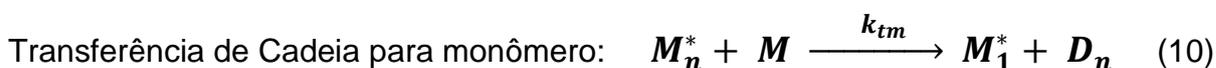
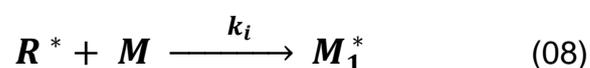
onde k_{tc} e k_{td} são as constantes de velocidade de terminação por combinação e desproporcionamento, respectivamente.

Também outras etapas podem ocorrer na reação, como por exemplo transferência de cadeia de um átomo entre o radical e o monômero (Mano, 1999):



onde k_{tm} é a constante de velocidade de transferência de cadeia para monômero e D_n é o polímero morto de tamanho n.

Em termos gerais, o mecanismo cinético da reação é:



2.7 Definição de massa molecular em polímeros.

O tamanho molecular de um polímero é uma característica de suma importância. A alta massa molecular e a estrutura química dos materiais poliméricos são os principais responsáveis pelas suas propriedades e aplicações (Lucas *et al.*, 2001). Assim, é frequente o controle da massa molecular e da distribuição de massas moleculares como forma de se obter as propriedades desejadas (Mano *et al.*, 1999).

Polímeros consistem de um agrupamento de moléculas de vários tamanhos, ou seja, são denominados polidispersos e, portanto, é necessário encontrar um meio para definir e determinar a sua massa molecular e a sua respectiva distribuição.

Os métodos para determinação de massa molecular de um polímero são na verdade métodos para cálculo da massa molecular média. São considerados três tipos: massa molecular numérica média (\bar{M}_n), massa molecular ponderal média (\bar{M}_w) e massa molecular viscosimétrica média (\bar{M}_v). Em todos os casos, para sua determinação há a necessidade de que o polímero seja solúvel (Mano *et al.*, 1999).

A massa molecular numérica média é calculada através da equação 13:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad (13)$$

Onde N_i é o número de moléculas da espécie i de massa molecular M_i

A massa molecular numérica média (\bar{M}_n), depende do número de moléculas de polímeros na solução. É definido como a massa total de todas as moléculas na amostra de polímero dividido pelo número total de mols presentes (Odian, 2004).

Médias baseadas na fração e peso (w_i) das moléculas da espécie i de uma determinada massa molecular (M_i) conduzem à definição de massa molecular ponderal média (\bar{M}_w), descrito na equação 14 (Lucas *et al.*, 2001):

$$\bar{M}_w = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i} = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad (14)$$

Finalmente, a massa molecular viscosimétrica média (\bar{M}_v), cujos valores são obtidos a partir de medidas de viscosidade de soluções poliméricas e estão mais próximos de \bar{M}_w do que de \bar{M}_n para um polímero polidisperso (Lucas *et al.*, 2001), definido na equação 15:

$$\bar{M}_v = \left[\frac{\sum N_i M_i^{1+\alpha}}{\sum N_i M_i} \right]^{1/\alpha} \quad (15)$$

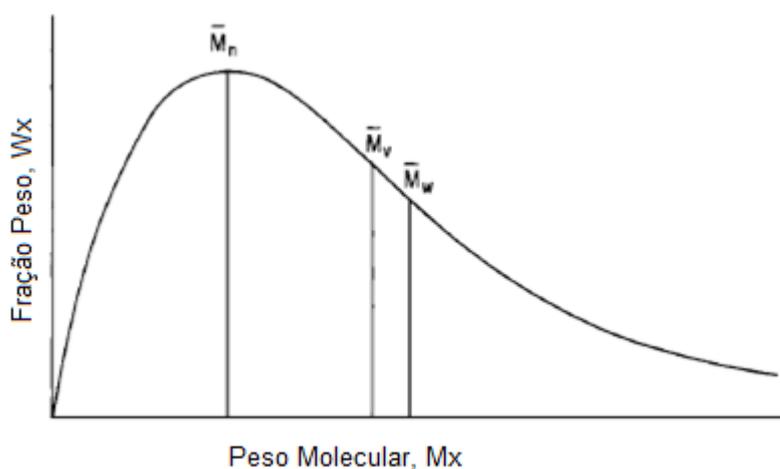
A constante α varia com o polímero, solvente e temperatura e normalmente com valores entre 0,5 a 0,9 (Odian, 2004).

Moléculas de baixa massa molecular afetam mais os valores de \bar{M}_n enquanto que moléculas de massa molecular mais elevada influenciam mais os valores de \bar{M}_w

(Lucas, *et al.*, 2001). A distribuição de massa molecular, ou índice de polidispersão (PDI) é calculado conforme eq.16 e representado na figura 6:

$$PDI = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \quad (16)$$

Figura 6 – Distribuição da Massa Molecular em uma típica amostra de polímero.



Fonte: Odian, 2004

O índice de polidispersão permite avaliar a heterogeneidade das massas moleculares. Amostras com PDI igual a “um” significa que são amostras monodispersas e todas as moléculas presentes na amostra possuem \bar{M}_n e \bar{M}_w praticamente idênticas (Lucas, *et al.*, 2001). Na indústria, a polidispersão cresce conforme a heterogeneidade aumenta e fica em torno de 2 ou mais e dependendo da necessidade (MANO *et al.*, 1999). Um bom controle sobre a reação de polimerização significa produzir um polímero com baixo PDI e conseqüente polímeros com propriedades de alta resistência, fáceis de processar e ponto de fusão a temperaturas mais elevadas (MANO *et al.*, 1999).

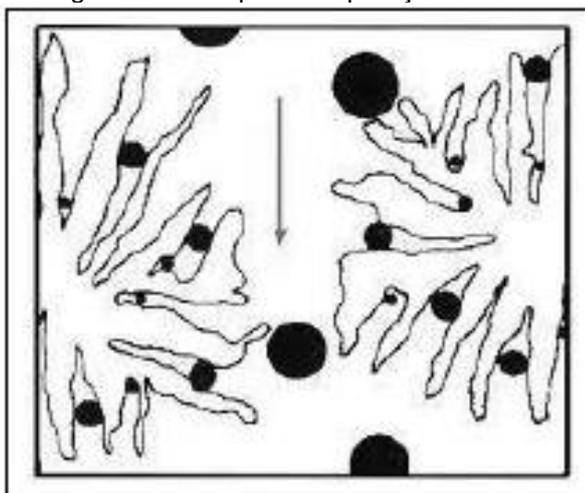
2.8 Determinação da massa molecular média e polidispersão por GPC.

Os métodos instrumentais considerados para determinação da massa molecular, devem ser diferenciados entre aqueles que fornecem massa molecular absoluta e dos métodos relativos, que necessitam de calibração. Métodos absolutos incluem medidas de propriedades coligativas do polímero, como por exemplo, a crioscopia, ebulioscopia e osmometria de pressão de vapor para determinação de \bar{M}_n e técnicas de espalhamento de luz e ultracentrifugação para determinação de \bar{M}_w .

Os métodos relativos, que requerem calibração, incluem medidas de viscosidade em solução para determinação de \bar{M}_v e cromatografia de exclusão de tamanho (*size exclusion chromatography*, SEC), ou cromatografia de permeação a gel (*gel permeation chromatography*, GPC), que permite obter simultaneamente \bar{M}_n , \bar{M}_w e a polidispersão (Lucas *et al.*, 2001).

A cromatografia de exclusão por tamanho molecular (SEC), como também é conhecida, é a ferramenta mais poderosa e mais utilizada para análise das massas moleculares médias e a distribuição de massa molecular. A SEC é uma cromatografia líquida em que são utilizadas colunas com um enchimento apropriado (LUCAS *et al.*, 2001). Baseia-se na separação dos polímeros por diferença de tamanho molecular e o mecanismo de separação é apresentado na figura 7.

Figura 7 - Princípio de separação do SEC.



Fonte: Lucas *et al.*, 2001

A solução polimérica é introduzida na coluna de modo que parte das moléculas da amostra consiga ter acesso aos poros. O volume dos poros (V_p) é o volume ocupado pela fase móvel retida nos poros e o volume intersticial (V_o) é o volume ocupado pela fase móvel fluindo entre as partículas. O volume dos poros mais o volume intersticial resultam no volume total da fase móvel.

A solução de polímero com moléculas de diversos tamanhos é injetada na coluna. As moléculas maiores, com tamanho suficiente para não ficarem retidas pelos poros do recheio, gastam menos tempo e têm um volume de eluição (V_e) igual ao volume intersticial (V_o) e são eluídas primeiro. Moléculas muito pequenas, contudo, são difundidas completamente pelos poros do recheio necessitando de uma quantidade bem maior de solvente para alcançar a eluição da coluna. Neste caso o volume de

eluição dessas moléculas corresponde a soma do volume intersticial e o volume de poros ($V_o + V_p$), e por isso elas são eluídas por último (LUCAS *et al.*, 2001).

Generalizando para todo tipo de tamanho de molécula o volume de eluição (V_e) de um soluto é dado pela eq. 17:

$$V_e = V_o + KV_p \quad (17)$$

Onde o K é o coeficiente de distribuição do soluto e assume valores na faixa de 0 a 1 conforme segue:

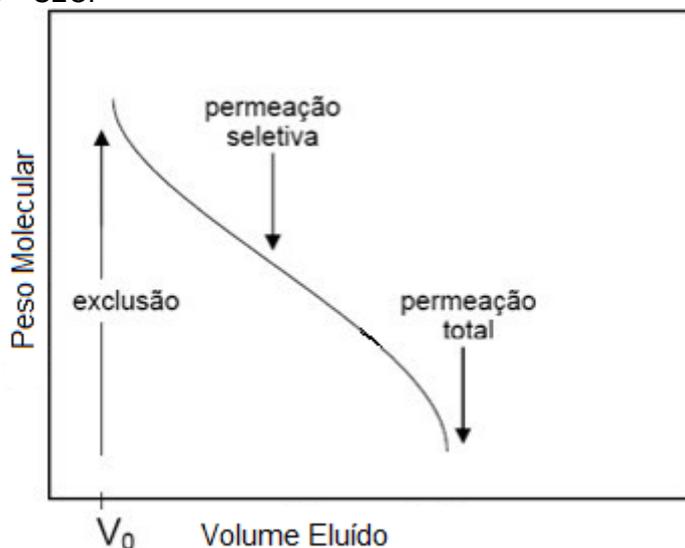
$K = 0$ - o soluto totalmente excluído dos poros;

$0 < K < 1$ - o soluto sofre permeação seletiva;

$K = 1$ - o soluto totalmente permeado nos poros

Com base neste princípio, nenhuma molécula poderá eluir em um volume menor do que ao correspondente volume intersticial, ou em um volume maior do que o volume V_e . A figura 8 mostra a dependência da massa molecular com o volume de eluição:

Figura 8 – Dependência do massa molecular com o volume de eluição em uma cromatografia por exclusão de tamanho – SEC.



Fonte: Lucas *et al.*, 2001

2.9 Análise de tamanho de partícula pela técnica por difração a laser (LD)

Devido à sua simplicidade e precisão, o método de difração de raios laser é hoje o principal método para o exame das distribuições de tamanho de partículas em sistemas dispersos como soluções e emulsões (Stojanovic & Markovic, 2012). A técnica de análise de tamanho de partículas por difração de laser baseia-se no fato

que a distribuição espacial da luz dispersa é uma função do tamanho da partícula da amostra analisada (Stojanovic & Markovic, 2012). As partículas são dispersas num fluido em movimento e causam descontinuidades no fluxo do fluido, que são detectadas por uma luz incidente, e correlacionadas com o tamanho de partícula.

Basicamente, o método LD mede as intensidades de ondas de difração e a distância entre elas bem como ângulos e declinações a partir da direção da incidência da luz. Deve ser considerado, que além de difração da luz, outros fenômenos ocorrem tais como: reflexão, refração, absorção e re-radiação (Stojanovic & Markovic, 2012).

Os fenômenos que acontecem em partículas iluminadas são chamados de espalhamento de luz. Em contraste com a luz difratada, a qual é emitida em pequenos ângulos em relação à luz incidente, a dispersão é mais complexa porque a luz dispersa é emitida em todas as direções. A distribuição espacial de luz dispersa é comumente chamada de padrão de dispersão de uma partícula.

O padrão de dispersão é afetado pelo índice de refração relativo da partícula no meio dispersante, pelo comprimento de onda da luz (λ), pelo tamanho (D_p) e formato da partícula (Papini, 2003). Dependendo da relação D_p/λ pode ser classificado entre a dispersão de Fraunhofer, Mie e Rayleigh. A dispersão de Fraunhofer ocorre se o tamanho de partícula é de pelo menos 5 a 6 vezes maiores do que λ . A dispersão de Rayleigh ocorre quando o tamanho das partículas é consideravelmente menor (por exemplo, 10 vezes), enquanto a dispersão de Mie ocorre se a relação D_p/λ é de cerca de um (Stojanovic & Markovic, 2012).

Detectores posicionados medem a intensidade relativa e o ângulo da luz dispersa em todas as direções. O sinal dos detectores é então convertido para a distribuição de tamanhos de partícula através de algoritmos matemáticos (Allen, 1997), tendo como conceito fundamental desta técnica a teoria de Mie (Stojanovic & Markovic, 2012).

A teoria de espalhamento de Mie apresenta uma equação matemática para o espalhamento de luz incidente, e assume como cálculo aproximado que as partículas são esferas perfeitas. Na prática, isto não é normalmente o caso e um dos métodos para realizar cálculos mais exatos do tamanho das partículas a partir dos resultados das medições aproximadas é compará-los com os tamanhos característicos de partículas irregulares. Quando a medição estiver concluída, os dados brutos são analisados utilizando parâmetros óticos definidos no software do equipamento bem como a aproximação de Fraunhofer. O método de difração a laser é adequado para

utilização, porque os dados recolhidos através da medição podem ser processados novamente, alterando os parâmetros ópticos no software.

2.9.1 Teoria da Esfera Equivalente

Para entender como apresentar os dados resultados do método LD, é necessário definir os valores básicos que existem nos dados de saída. Os resultados de saída seguem a teoria da “esfera equivalente”. Uma esfera pode ter o seu tamanho definido por uma única dimensão: o diâmetro. Porém partículas com formatos irregulares necessitam de mais de uma dimensão para a caracterização do seu tamanho. Neste caso, para expressar estas dimensões em apenas um número, normalmente calcula-se o valor de uma esfera equivalente (o diâmetro desta esfera), para descrever a partícula em questão (Rawle, 2015).

As técnicas de caracterização, onde são medidas diferentes propriedades da partícula (volume, massa, comprimento, área, etc.), acarretará em diferentes valores do diâmetro da esfera equivalente, porém todos verdadeiros. Diferentes propriedades de uma partícula que estão sendo medidas resultam em diferentes valores da esfera equivalente (Rawle, 2015), conforme representado na figura 9.

Figura 9 – Medidas de diferentes propriedades dimensionais traduzido em diâmetro da esfera equivalente.



Fonte: Rawle, 2015

Os diâmetros das partículas $D_{(v,0.5)}$, $D_{(v,0.1)}$ e $D_{(v,0.9)}$ também são os dados padrões mostrados no relatório das medições LD e demonstram a distribuição do tamanho das partículas (DTP).

$D_{(v,0.5)}$ é o valor de tamanho de partícula o qual divide o volume da população exatamente em duas metades, ou seja é o valor mediano. Ele é expresso em micron, e indica que 50% da distribuição está acima deste valor e 50% abaixo. $D_{(v, 0.1)}$ indica que 10% da massa ou volume da amostra são partículas menores do que seu valor, enquanto $D_{(v,0.9)}$ indica que 90% são menores e 10% são maiores do que o seu valor. $D_{[3,2]}$ é a superfície do momento médio e $D_{[4,3]}$ é o volume ou massa do momento médio, idêntico ao peso médio equivalente se a densidade do material é constante (Rawe, 2015).

Como os dados de saída estão expressos em base volumétrica, basicamente, as estatísticas de distribuição são expressas em diâmetros derivados $D_{[m,n]}$. A expressão para o cálculo do diâmetro dos momentos secundários e outros da distribuição de tamanho de partícula é dada pela equação 18, (Stojanovic & Markovic, 2012).

$$D[m, n] = \left[\frac{\sum V_i d_i^{m-3}}{\sum V_i d_i^{n-3}} \right]^{\frac{1}{m-n}} \quad (18)$$

O cálculo do diâmetro médio linear, é a soma do diâmetro de todas as partículas dividido pelo número de partículas. Em termos matemáticos ele é chamado de $D[1,0]$ (Rawe, 2015). Substituindo os valores $D[1,0]$ na equação 18 temos:

$$D[1,0] = \left[\frac{\sum V_i d_i^{1-3}}{\sum V_i d_i^{0-3}} \right]^{\frac{1}{1-0}} = \frac{\sum V_i d_i^{-2}}{\sum V_i d_i^{-3}} \quad (19)$$

2.10 Reações de Polimerização em Reatores Convencionais

O mais importante método para produção comercial do poliestireno é via polimerização em solução em reatores CSTR e em alguns casos a polimerização em batelada também é utilizada (O dian, 2004). Reatores tipo batelada são ainda o sistema de polimerização mais utilizado na manufatura de polímeros comerciais, mas a produtividade é limitada e a transferência de calor não é eficiente (O dian, 2004).

A polimerização de poliestireno em emulsão torna-se atrativa comercialmente quando o produto final é aplicado diretamente na forma de látex e as reações de polimerização são normalmente feitas em reatores semi-batelada.

A produção em reatores semi-batelada é normalmente baixa devido ao longo tempo de processamento necessário para executar com segurança reações de polimerização altamente exotérmicas.

Hoje em dia, dentro do contexto de intensificação de processo, existe um interesse crescente na indústria dos polímeros para a utilização de reatores mais eficientes. Intensificação de processos é geralmente definido como uma estratégia para alcançar uma redução significativa no tamanho da planta em um determinado volume de produção (Yadav *et al.*, 2012). Um caminho para alcançar esta meta é substituir reatores semi-contínuos por contínuos (Alarcia *et al.*, 2006).

A polimerização em reator de fluxo contínuo pode ser realizada em reatores agitados contínuos (CSTR) ou em reatores tubulares (PFR). Os reatores tubulares têm sido usados como alternativa ao tanque (CSTR) com o objetivo de superar os problemas relatados de controle de temperatura devido a deficiência na transferência de calor. Para a polimerização em emulsão, Yadav *et al.* (2012) citou em seu artigo algumas vantagens do reator tubular em relação ao CSTR:

- 1) A distribuição do tempo de residência (RTD), é muito mais estreita e, portanto, podem ser obtidas conversões mais altas e distribuição de tamanho de partícula mais estreitas do que em CSTR.
- 2) Reatores tubulares permitem maior dissipação de calor devido à sua alta relação superfície/volume melhorando o controle de temperatura.
- 3) A quantidade de produto fora de especificação produzida entre transições de diferentes produções no mesmo reator pode ser bastante reduzida.
- 4) A falta de retro mistura resulta em uma operação estável ao invés de um comportamento oscilatório relatados em CSTRs, melhorando assim a uniformidade do produto.

Contudo, as desvantagens do reator tubular também foram listadas por Vega, Lima e Pinto (1997) a seguir:

- 1) A pobre pré-mistura, característica do reator tubular leva a alguns casos a separação de fases, incrustação e entupimento.
- 2) A utilização de reatores tubulares não é disseminada nas atuais plantas de polimerização, principalmente porque a operação de tais reatores não é bem compreendida por causa da forte dependência não linear das propriedades finais do polímero sobre o complexo comportamento reológico do fluxo da solução de polímero.

- 3) Uma das principais desvantagens da utilização de reatores tubulares está relacionada com a existência de grandes variações de viscosidade ao longo do reator, o que leva a distribuição do tempo de residência mais larga e produtos poliméricos heterogêneos.
- 4) Dependendo da fluidodinâmica, o material próximo a linha central do reator se move mais rápido do que o material que estiver próximo das paredes do reator, atingindo valores de conversão menores. Como as concentrações de polímero aumentam mais rápido perto das paredes, a solução torna-se muito viscosa, o que permite tempos de residência muito elevados nessas regiões. Segundo Vega, Lima e Pinto (1997), o fluxo do fluido de entrada apresenta inicialmente, um perfil de velocidade parabólico clássico, o qual rapidamente é distorcido para um perfil de velocidade do tipo sino alongado. Como resultado, o polímero obtido passa ter uma maior dispersão de pesos moleculares.

2.11 Microrreatores

Conforme citado no capítulo I, a tecnologia do microrreator está despertando cada vez mais atenção dos pesquisadores ao redor do mundo por causa das diversas vantagens importantes sobre o reator em macroescala. Graças a suas dimensões, os microrreatores têm interessantes características e inúmeras vantagens sobre os convencionais. Microrreatores trabalham em condições isotérmicas (Dudukovic, 2010 e Wilms *et al.*, 2008), e é possível afirmar o mesmo para o microrreator Asia Syrris (Fullin, 2014).

2.11.1 Mistura

O tempo de mistura típico em microrreatores para misturar uma certa quantidade de líquidos é menor do que 1 segundo. Em alguns casos, o tempo de mistura ocorre em milissegundos o que é muito mais rápido do que o melhor misturador convencional, cujo tempo de mistura ocorre em dezenas de segundos. (Fullin, 2014)

A agitação em reatores clássicos, tais como balão de fundo redondo e reatores de batelada convencionais, é limitada pela falta de homogeneidade nos campos de velocidades criadas pela barra de agitação ou impulsor, respectivamente. Quando um fluido se aproxima do agitador, a convecção é induzida, resultando em turbulência e

mistura caótica. As forças da agitação que causam a convecção são significativamente atenuadas com o aumento da distância ao agitador, e a maioria dos processos de agitação em balão de fundo redondo ou reatores convencionais são com pouca ou nenhuma mistura (Steinbacher e Mcquade, 2006). Uma parte não ativa do meio reacional devido ao gradiente de concentração local, pode levar a um menor rendimento de reação. Desta forma um maior tempo de reação será necessário para aumentar a conversão, diminuindo assim a eficiência global do processo. Misturas mais rápidas e tempos de reação menores com conversões elevadas, dificilmente são encontradas em reatores clássicos devido às razões citadas anteriormente. Por outro lado, o microrreator de fluxo contínuo proporciona mistura rápida e homogênea devido a sua pequena dimensão. Microrreatores podem alcançar misturas completas em milésimos de segundos, enquanto que reatores clássicos apresentam escala de tempo da ordem de segundos. Microrreatores alcançam esta rápida mistura devido a suas características específicas.

2.11.2 Reações em Fluxo

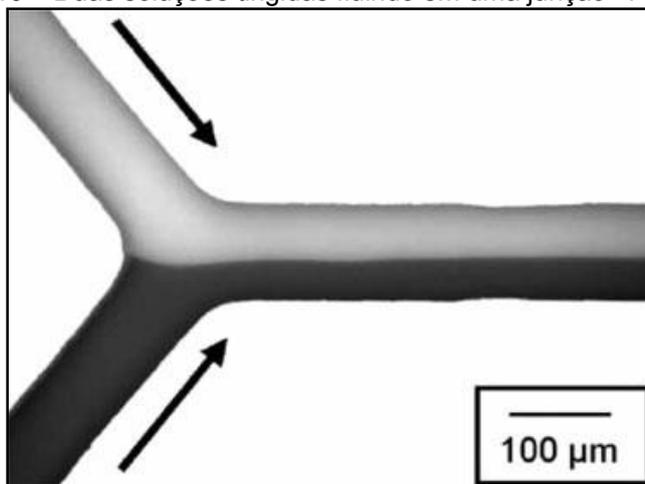
As sínteses de produtos em fluxo começaram no início dos anos 1900 nas indústrias de fibras. Processos contínuos em fluxo é um dos pilares do refino de óleo e manufatura química a granel (Steinbacher & Mcquade, 2006). Durante a maior parte do século 20, a síntese em fluxo foi relegada a produtos de baixo valor agregado e de baixa margem de lucro em que os benefícios de processamento contínuo foram mais fortemente sentidos.

A visão de que reações em fluxo são apenas usados para produtos commodities mudou nos últimos 20 anos, quando pesquisadores reconheceram que o fluxo proporciona benefícios agregando valor para produtos especiais e de alta margem de lucro por causa da transferência de calor, mistura e reações em fluxo, atributos dos processos em microrreatores. A área de microrreatores e o seu impacto na química e na síntese de materiais são bastante pesquisadas em uma ampla variedade de contextos.

2.12 Comportamento de dois Fluidos imiscíveis em escala Micrométrica

O comportamento de um fluido na escala micrométrica raramente corresponde com a nossa intuição aplicada a processos convencionais. (Steinbacher e Mcquade, 2006). Isto é bem ilustrado pela figura 10, na qual duas soluções tingidas com cores diferentes estão fluindo em um misturador estático em junção “Y” de um microrreator.

Figura 10 – Duas soluções tingidas fluindo em uma junção “Y”.



Fonte: Steinbacher & Mcquade, 2006

Neste caso em particular, a largura do pequeno canal forçou o fluido em um regime de fluxo laminar, e os fluidos não se misturavam por convecção. Em vez disso, os fluxos individuais fluíam lado a lado, misturando apenas por difusão na interface.

Quando são estudados os vários fenômenos fluidodinâmicos muitos parâmetros adimensionais existem, mas quando se considera reações em fluxo, apenas dois, o número de Reynolds (Re) e o número de capilaridade (Ca), são mais apropriados para descrever o fenômeno (Steinbacher & Mcquade, 2006).

2.12.1 Número de Reynolds (Re)

É possível desenvolver uma mistura turbulenta e caótica utilizando um balão de fundo redondo. No entanto, ao realizar esta operação de mistura em um canal com dimensões da ordem de nanômetros ou até milímetros, altera-se completamente esta condição turbulenta e caótica. Esta transição do fluxo turbulento para fluxo laminar ocorre quando os efeitos viscosos começam a dominar os efeitos da inércia do fluido.

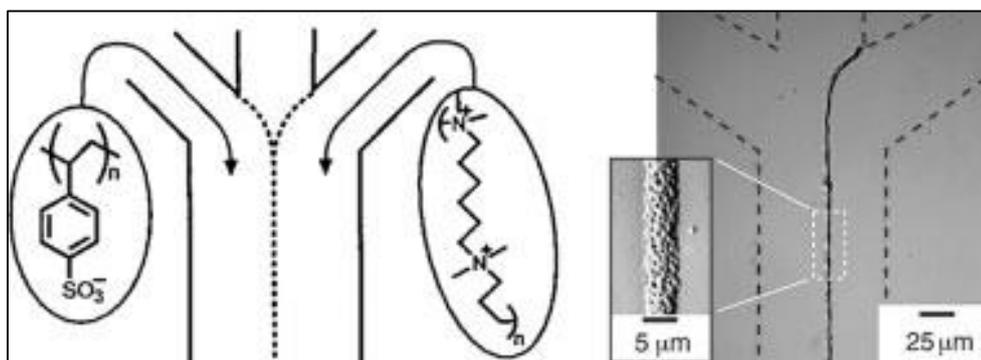
O número de Reynolds (Re) representa esta relação de forças inerciais e forças viscosas, e é definido da seguinte forma:

$$Re = \frac{\rho_a v_a D_m}{\eta_a} \quad (20)$$

Onde Re é calculado com parâmetros da vazão da fase contínua (Nisisako *et al.*, 2004) ρ_a é a densidade, v_a é a velocidade média e η_a é a viscosidade dinâmica da fase contínua e D_m é a característica de altura ou comprimento (no nosso caso é o diâmetro do canal de mistura). O ponto de transição exato depende da geometria do canal em estudo, e $Re < 2000$ pode ser considerado fluxo laminar, ou seja, sem turbulência (Steinbacher & Mcquade, 2006). Em fluxo laminar, a interface entre os dois fluidos proporciona a oportunidade de realizar a polimerização na interface em que os mesmos se encontram.

Na figura 11, está um dos primeiros exemplos do laboratório Whitesides, em que um polímero foi depositado na interface entre dois fluidos para criar uma membrana permeável (Steinbacher & Mcquade, 2006). No exemplo, polieletrólitos com cargas opostas precipitam na interface de duas correntes paralelas.

Figura 11 – Exemplo do uso do fluxo laminar para estruturas poliméricas padrão.

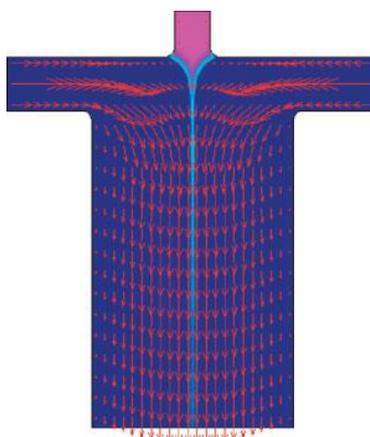


Fonte: Steinbacher & Mcquade, 2006

A maioria dos microrreatores é projetada de modo que a interface dos dois fluidos entre em contato com as paredes dos canais, e quando uma reação de polimerização interfacial ocorre, o polímero adere às paredes. Este problema pode ser superado com sistemas simétricos axialmente ou sistemas coaxiais, o que impede uma das fases de tocar as paredes do dispositivo.

A interface entre líquidos em fluxo laminar tem alguns atributos exclusivos. Um jato de fluido como o mostrado na Figura 12 cria um campo de velocidades no qual grandes macromoléculas podem ser alinhadas.

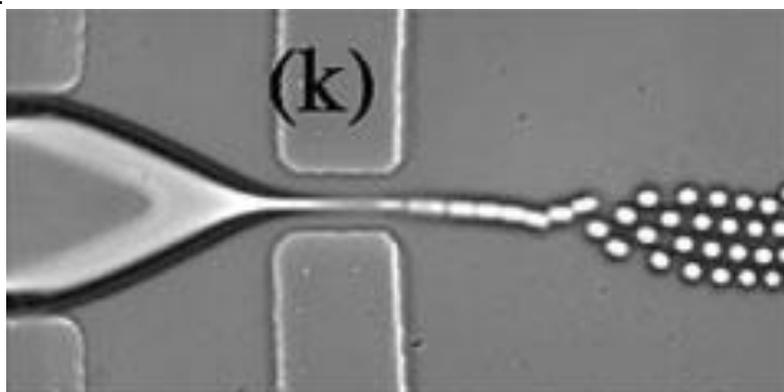
Figura 12 - Simulações de um campo de fluxo em um misturador incluindo o campo de velocidade e difusão convectiva das moléculas.



Fonte: Steinbacher & Mcquade, 2006

Se dois fluidos cujos fluxos passam entre um e outro e se movem em velocidades diferentes, a força de cisalhamento desenvolvida na interface pode alinhar as estruturas. Dependendo dos parâmetros do sistema, um jato de líquido pode passar de um dedo fino de camada a um líquido em gotas (Figura 13). O processo que divide o fluxo em gotículas é chamado de instabilidade Rayleigh-Plateau e surge quando o jato se torna instável a perturbações maiores do que a sua circunferência e o mesmo se divide em gotas para minimizar a área de superfície.

Figura 13 – Formação de gotas de um jato de fluido pela separação ocasionada pela instabilidade Rayleigh-Plateau.



Fonte: Steinbacher & Mcquade, 2006

As gotas são tipicamente monodispersas e podem ser organizadas a jusante em estruturas interessantes. A minimização da interface é onde as condições de fluxo e

o Re perdem a relevância e o número de capilaridade Ca passa a ser objeto de estudo, importante para a relação entre a tensão superficial e as forças viscosas entre fluidos.

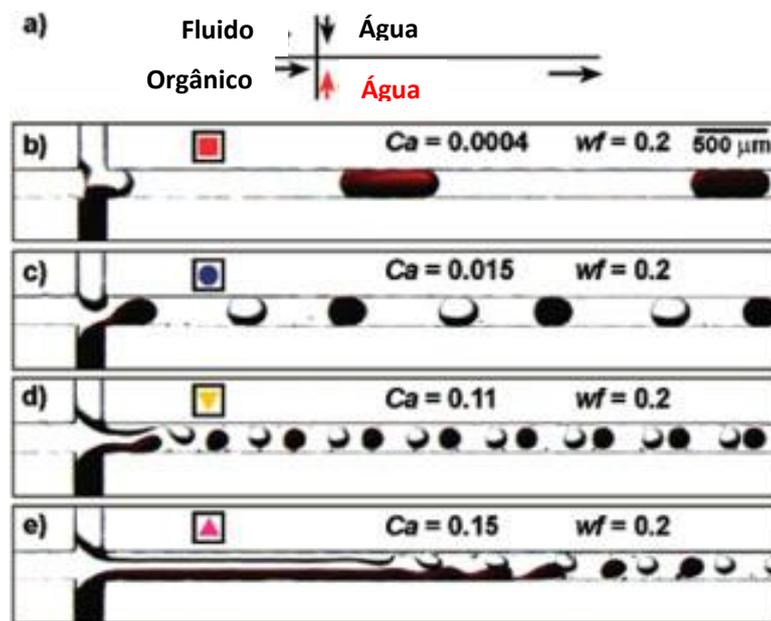
2.12.2 Número de Capilaridade (Ca)

A tensão superficial existe na interface entre dois fluidos. Em um sistema de fluxo de dois fluidos, o balanço entre esta tensão superficial e forças viscosas entre os fluidos domina a estrutura dos mesmos. Então Ca é definido conforme eq. 21:

$$Ca = \frac{v \cdot \eta}{\gamma} \quad (21)$$

onde v é a velocidade média, η é a viscosidade dinâmica e γ é a tensão superficial da interface dos dois fluidos. Steinbacher e Mcquade (2006), apresentaram um bom exemplo que demonstra como variações de Ca impactam na geometria final de um determinado fluido em fluxo. A figura 14 mostra um experimento no qual dois canais contendo água tingida entra em um terceiro canal contendo uma fase de solvente orgânico fluorado.

Figura 14 – Demonstração do efeito do número Ca sobre o regime de fluxo.



Fonte: Steinbacher & Mcquade, 2006

Na figura 14(b), Ca é baixo, significando que a tensão superficial domina a geometria do fluido. O fluxo aquoso entrando no canal vindo de cima e da parte inferior estão

impenetráveis por causa da tensão superficial e não se dobram sob a pressão do terceiro fluido escoando ortogonalmente. As camadas de fluido vindo de cima e de baixo são tão rígidas que colidem umas com as outras, antes que a pressão vinda do fluido ortogonal posicione os dois fluídos, como um simples plugue. Na figura 14(c), a taxa de fluxo foi aumentada e isto faz as forças viscosas se tornem mais importantes. Agora a camada do fluxo vindo de baixo não é mais rígida o suficiente para resistir à pressão vinda do fluxo ortogonal e projeta-se a partir da junção pouco antes de sair. As figuras 14(d,e) mostram casos os quais a tensão superficial é não mais dominante sobre as forças viscosas. Vê-se que as camadas de fluidos são muito mais flexíveis e a espessura do fluido se afina até que gotas menores se formam a jusante da junção. Este exemplo mostra que, com pequenas variações nas propriedades do fluido e as taxas de fluxo, pode-se criar um gama de emulsões monodispersas com tamanhos diferentes. Estas emulsões proporcionam uma oportunidade para criar esferas monodispersas ou cápsulas mais facilmente do que tentar otimizar uma polimerização em emulsão em batelada para ser monodisperso. O impacto total de Ca é melhor visualizado a partir da perspectiva de como as gotas de emulsão podem ser organizados em fluxo.

Capítulo 3 – ESTADO DA ARTE

3.1 Polimerização em Microrreatores

A polimerização em microrreatores também tem atraído uma grande atenção do meio científico e nos últimos anos houve vários estudos de polimerizações focados em demonstrar benefícios deste dispositivo.

Iwasaki e Yoshida (2005) analisaram a eficiência de microrreator tubular com canal de aço inox e diâmetro interno de 500 μm , 9 m de comprimento e alimentado através de misturador “junção T”, para o controle da distribuição de massa molecular em reações de polimerização via radicais livres, altamente exotérmicas, como a polimerização em solução de acrilato de butila (BA) comparando o mesmo processo utilizando um reator convencional tipo tanque em batelada. Analisaram também as reações de polimerização em solução de metacrilato de benzila (BzMA), metacrilato de metila (MMA), benzoato de vinila (VBz) e estireno (St) no microrreator e no tanque em batelada. Os resultados experimentais indicaram que o microrreator é mais eficiente que o tanque para o controle de distribuição de massa molecular quanto mais exotérmica for a reação menor o PDI como nos casos de BA, BzMA e MMA, mas não tão eficiente para as reações de polimerização menos exotérmicas como VBz e St.

Wu *et al.* (2005) usaram microrreator tipo *chip* com três entradas e diferentes estratégias de alimentação para estudar a distribuição da massa molecular de reações de obtenção do copolímero em bloco, polimetacrilato de 2-hidroxiopropila (PHPMA) controlando diferentes taxas de fluxo ou tempo de residência mantendo constante a relação monômero e iniciador. A estequiometria dos reagentes também foi ajustada pela variação da taxa de fluxo e assim alterar a concentração dos mesmos. Os resultados demonstraram que o microrreator tipo *chip* é uma ferramenta fácil e adequada para sínteses de copolímeros em bloco.

Serra *et al.* (2005) fizeram polimerizações via radicais livres de estireno em microrreatores com objetivo de modelagem com ajuda de simulações numéricas, e assim estudar a influência da geometria do reator na hidrodinâmica, na transferência de massa e térmica. Foram utilizados três microrreatores, sendo dois com micro misturadores multi-laminares. O primeiro com uma grande e outro com pequena seção de mistura e o terceiro com uma simples junção “T”. A simulação demonstrou que no caso da transferência térmica, em cada microrreator foi alta o suficiente para

assegurar condições isotérmicas nos três casos. As simulações numéricas mostraram que o micro misturador operando com uma seção maior e com multi-laminação permitiu um melhor controle sobre a polimerização em comparação com o reator em macroescala, tendo ainda a vantagem de as macromoléculas serem melhor definidas. Yoshida *et al.* (2005) retrataram o uso de microrreatores tubulares e diferentes micro misturadores para melhoria da seletividade do produto das reações químicas, especialmente reações rápidas e exotérmicas. Micromisturadores junção “T”, “Y”, “duplo T” e multilaminar foram estudados em como a seletividade química do produto das reações podem ser melhoradas dependendo do tipo de misturador bem como o controle da distribuição da massa molecular e baixos PDI obtidos em diferentes polimerizações via radicais livres se comparados aos obtidos em reatores convencionais em batelada.

lida *et al.* (2009) avaliaram a polimerização de estireno em ciclohexano que foram realizadas dentro de dispositivos microfluídicos de alumínio-poliimida em várias condições de geometria de canais diferentes, incluindo a temperatura elevada (60°C) e alta concentração de monômero (42%, em volume). Quatro desenhos de fluxo foram avaliados: canais em linha retas e padrão ziguezague em curva redonda, canal em linha reta com períodos de compressão, canais em ziguezague em ângulos obtusos e canais em ziguezague em ângulos agudos. Foi avaliada a capacidade para aumentar o nível de mistura ao longo do reator com os diferentes perfis de canal. Quando produzidos polímeros de massa molecular moderadamente elevadas e com o aumento da viscosidade, todos os perfis dos canais produziram polímeros com PDI mais estreito, o que indica que a mistura passiva decorrente da concepção do canal melhora as condições de reação.

Mandal *et al.* (2011) realizaram a modelagem em CFD (fluidodinâmica computacional) da reação de polimerização em solução de estireno realizada em um microrreator tubular de fluxo espiral invertido com objetivo de entender a influência de fluxos secundários sobre a performance do mesmo para fluxos com baixa vazão. A performance foi comparada com os resultados de CFD de um reator tubular reto de mesmo comprimento e operado nas mesmas condições de processo em quatro simulações de tamanho (microrreator com quatro, cinco, seis e sete curvas). Os resultados mostraram que a conversão de monômero no reator de tubo em espiral foi maior do que a do reator de tubos linear em todos os experimentos.

Fulin *et al.* (2014) estudaram a polimerização de estireno em solução em um milireator de PTFE da Syrris. O milireator possui volume de 4 mL, diâmetro interno de 0,5 mm e comprimento de 20,37 m. As conversões obtidas alcançaram 60% e as massas moleculares médias variaram de 6.000 a 50.000 g/mol.

Informações resumidas sobre as principais características e parâmetros dimensionais dos estudos apresentados neste capítulo estão na tabela 1:

Tabela 1 – Resumo principais características dos Microrreatores do capítulo 3.1

Artigos	Microrreator							
	Tipo	Diâmetro Interno Canal (μm)	Volume (μL)	Geometria do Canal	Material	Micro Misturador	Monô-mero	τ (min)
Iwasaki e Yoshida, (2005)	chip	500	1767	Redondo	Aço Inox	T	BA BzMA MMA VzB St	1,5 a 5,0 3,0 a 12,0 0,5 a 10,0 5,0 a 15,0 5,0 a 15,0
Wu <i>et al.</i> (2005)	chip	500 X 600	750	Oval	Vidro	T	HPMA	16,0 a 188,0
Serra <i>et al.</i> (2005)	Tubular	500	785 2.945 1.963	Redondo	-	Multilaminar Multilaminar T	St	150
Yoshida <i>et al.</i> (2005)	Tubular	500	-	Redondo	Vidro	T Y 2T Multilaminar	BA	2 e 3
Iida <i>et al.</i> (2009)	chip	790 X 500	790	Retangular	Alumínio-poliimida	Y	St	
Mandal <i>et al.</i> (2010 e 2011)	Tubular espiral helicoidal	900	85 a 1.908	Redondo	-	-	St	
Fulin <i>et al.</i> (2014)	Milireator tubular	500	4000	Redondo	PTFE	-	St	5 a 80

3.2 Estudos das Reações de Polimerização em Emulsão em reatores tubulares contínuos.

Ghosh e Forsyth (1976) estudaram a polimerização em emulsão de estireno analisando os perfis radiais e axiais de temperatura e concentração usando reator tubular contínuo de configuração espiral helicoidal com tubo de 127 mm de diâmetro externo, aço inox e 73,2 m de comprimento. Limitaram o fluxo da operação para um número *Re* em um intervalo de 100 a 1000 e relataram entupimento do reator principalmente em altas temperaturas (> 70°C) e baixa concentração de surfactante.

Atribuíram como causa, a instabilidade da emulsão e também observaram que uma intensa agitação na alimentação da emulsão reduz o entupimento. Formularam um modelo matemático assumindo fluxo laminar com dispersão radial e concluíram que concentrações de 1% de emulsificante e temperaturas abaixo de 70°C evitam o entupimento resultando em látex com 30% de sólidos, até 90% de conversão e uma distribuição de tamanho das partículas monodispersa.

Rollin *et al.* (1979) examinaram o efeito do regime de fluxo sobre a polimerização em emulsão de estireno em um reator tubular espiral helicoidal com diâmetro interno do canal de 22,3 mm e 155,7 m de comprimento em tubos de PTFE. Os tubos espirais ficaram submersos em um banho para manter a operação isotermicamente e assim foi variado o fluxo com número de Re de 1330 a 10600 e relataram a conversão em estado estacionário versus o tempo de residência para quinze experimentos e encontraram limite para conversão para Re de 1300. A maior taxa de conversão encontrada foi na transição de fluxo laminar para o turbulento ($Re = 5000$), com 75% e não ocorreu entupimento em nenhum dos experimentos.

Lee e Forsyth (1981) estudaram a polimerização em emulsão do acetato de vinila em um reator tubular em aço inox com diâmetro externo de 63,5 mm e 57 m de comprimento em regime de fluxo laminar e usaram formulações com surfactantes aniônicos e não iônicos. Relataram uma severa separação de fase e uma baixíssima conversão em todos os experimentos. Usando sementes de látex obtiveram distribuições de tamanho de partículas bimodais, as separações de fase ocorreram com menor intensidade e também relataram estabilizar as oscilações nas conversões acima de 30%.

Shoaf e Poehlein (1989) estudaram a copolimerização do acrilato de etila e ácido metacrílico em reator em batelada, CSTR e em reator tubular com tubos de diferentes diâmetros internos (3,2 a 4,8 mm) e realizaram um conjunto de experimentos a 70°C e tempo de residência de 20,9 minutos resultando em conversão de 100%. Também obtiveram conversão completa a 55°C e menores taxas de fluxo embora relatassem entupimento e separação de fase para alguns experimentos com baixas taxas de fluxo. Para eliminar o entupimento completamente, aumentaram a taxa de fluxo e adicionaram um tubo de diâmetro maior na saída do tubo menor.

Paquet e Ray (1994) realizaram reações de polimerização em emulsão de homopolímero metacrilato de metila em reatores batelada, CSTR e em reator tubular contínuo de aço inoxidável em condições operacionais similares. O reator tubular

apresentou entupimento em vários experimentos e para evitá-lo foi adicionado no sistema uma fonte de pulsação na alimentação, bem como para melhorar a mistura radial e reduzir incrustações e a separação de fases. A distribuição do tempo de residência foi estudada no reator tubular em diferentes comprimentos do tubo e diferentes níveis de pulsação. Para baixos tempos de residência a taxa de conversão de monômero em um CSTR foi baixa e com muita oscilação e muito maiores nos reatores tubulares e batelada. Para tempos de residência maiores, a da taxa de conversão foi a mesma para os três tipos de reatores. Não foram verificadas influência entre a variação do nível de pulsação e a taxa de conversão de monômero e em todos os experimentos com pulsação o entupimento não ocorreu. Foi concluído que o reator tubular pulsado oferece desempenho superior sobre o CSTR e representa uma alternativa de processo contínuo ao reator em batelada.

Ouzineb *et al.* (2004) investigaram a viabilidade de polimerização em emulsão de metacrilato de metila e seu copolímero com acrilato de butila estabilizados com surfactantes aniônicos e não iônicos e produzir látex com moderados a altos teores de sólidos em um reator tubular contínuo de Politetrafluoretileno (PTFE) com configuração espiral helicoidal. Os experimentos com o reator tubular foram realizados também em reator batelada nas mesmas condições de operação. Todos os experimentos foram realizados em diferentes taxas de fluxo para determinar a influência da mistura sobre a conversão, distribuição de tamanho de partícula (DTP) e número de partícula por litro de látex (N_p). Relataram que a probabilidade de entupimento do reator tubular trabalhando em regime laminar, aumenta quanto o teor de sólidos também aumentam. Eles afirmaram que as dificuldades principais em operar reatores tubulares com emulsão convencional estavam relacionadas com a presença de gotas de monômero em estágio precoce da reação. Então, foi apresentado como uma alternativa para superar este problema, a realização da nucleação das partículas na primeira seção do tubo e concentrando o látex a jusante. Muito embora, o desafio foi ajustar a taxa de fluxo da alimentação do monômero para evitar a formação de gotas precocemente.

Hordy *et al.* (2012) utilizaram polimerização em miniemulsão de acrilato de butila (BA) e metil metacrilato (MMA) em reator tubular contínuo espiral helicoidal e também em processo semi-batelada. Eles mostraram a viabilidade em produzir partículas com a morfologia núcleo casca (núcleo de poli(acrilato de butila), na primeira seção do tubo e uma alimentação intermediária de MMA para criar a casca na segunda seção) com

alto teores de sólidos (41 a 48%) em um reator tubular contínuo. Os resultados produzidos foram comparáveis a um processo em batelada.

Yadav *et al.* (2011) observaram que para polimerizações em emulsão em microrreatores (diâmetros de 1 mm), uma mistura suficiente é obtida a despeito do fluxo laminar, por causa da importância da estreita margem de difusão molecular no sentido radial. Demonstraram a viabilidade do microrreator tubular para realizar reações de polimerização em emulsão e realçam a importância da estabilidade da pré-emulsão assim como alimentação uniforme ao longo do tempo para se obter um desempenho estável do reator. Um estudo comparativo da polimerização em emulsão de estireno em um microrreator tubular e um reator em batelada foi realizado e obtiveram propriedades cinéticas similares indicando que a mistura no microrreator é suficiente.

Yadav *et al.* (2012) exploraram o efeito da taxa de fluxo e o tempo de residência para a operacionalidade de microrreatores tubulares contínuos para polimerização em emulsão de poliestireno e acrilato de butila. Foi observado que altas taxas de fluxo e longos tempos de residência aumentam a probabilidade de entupimento, devido ao aumento da coagulação induzida pelo cisalhamento e a interação com as paredes do tubo respectivamente, pois aumentando os teores de sólidos promove entupimento, desde que diminui o espaço entre as partículas, favorecendo a interação entre partícula-partícula e partícula-parede. Reduzir o tempo de residência e utilizar uma adição extra de surfactante reduziram o efeito da coagulação induzida pelo cisalhamento. Estudaram também a polimerização em miniemulsão de estireno como uma boa alternativa para obter altas conversões de monômero juntamente com altos teores de sólidos e com relativamente baixos tempos de residência, sem diminuição operacional do reator e sem provocar entupimento. Foi também demonstrado que monômeros com taxa de polimerização mais alta como do acrilato de butila são mais apropriados para este tipo de reator.

Informações resumidas sobre as principais características e parâmetros dimensionais dos estudos apresentados neste capítulo 3.2 estão na tabela 2:

Tabela 2 – Principais características Reações de Polimerização em emulsão em reatores tubulares

Artigos	Reatores Tubulares Contínuos						
	Tipo	Diâmetro Canal (mm)	Comprimento (m)	Material	Parâmetros Testados	Pré emulsão	Monômero
Ghosh e Forsyth (1976)	Tubular Espiral Helicoidal	DE = 127	73,2	Aço Inox	T < 70°C [SLS] = 1% Re = 100 a 1000	Agitação Intensa	Estireno
Rollin et al. (1979)	Tubular Espiral Helicoidal	DI = 22,3	155,7	PTFE	Re = 1330 a 10600		Estireno
Lee e Forsyth (1981)	Tubular	DE = 63,5	57	Aço Inox	Re = 300 a 1000		Acetato de Vinila
Shoaf e Poehlein (1989)	Tubular	DI = 3,2 a 4,8	-	-	T = 55 e 70°C τ = 20,9 min Re = 28		Acrilato de Etila e Ácido metacrílico
Paquet e Ray (1994)	Tubular Helicoidal aberto	DI = 5,3	-	Aço Inox	T = 60°C τ = 20, 30 e 60 min Pulsção: 0, 50 75 e 99 spm	Fonte de pulsação por bomba pistão	MMA
Ouzieb et al. (2004)	Tubular Espiral Helicoidal	DI = 4	84	PTFE	T = 70°C τ = 7 a 37 min Re < 200		MMA MMA/BA
Hordy e Mckenna (2012)	Tubular Espiral Helicoidal	DI = 4,76	61,0 e 30,5	PTFE	T = 80°C %teor sólido = 41 a 48%	Célula de Ultrassom	BA MMA
Yadav et al. (2011)	Tubular Espiral Helicoidal	DI = 1,0 DE = 3,2	3, 6 e 12	PTFE	T = 80°C τ = 298, 565, 565 s Q _c = 628 μ L/min	Célula de Ultrassom e junção T	Estireno
Yadav et al. (2012)	Tubular Espiral Helicoidal	DI = 1,0 DE = 3,2	3, 6, 12 e 18	PTFE	T = 70°C	Célula de Ultrassom e junção T	Estireno BA

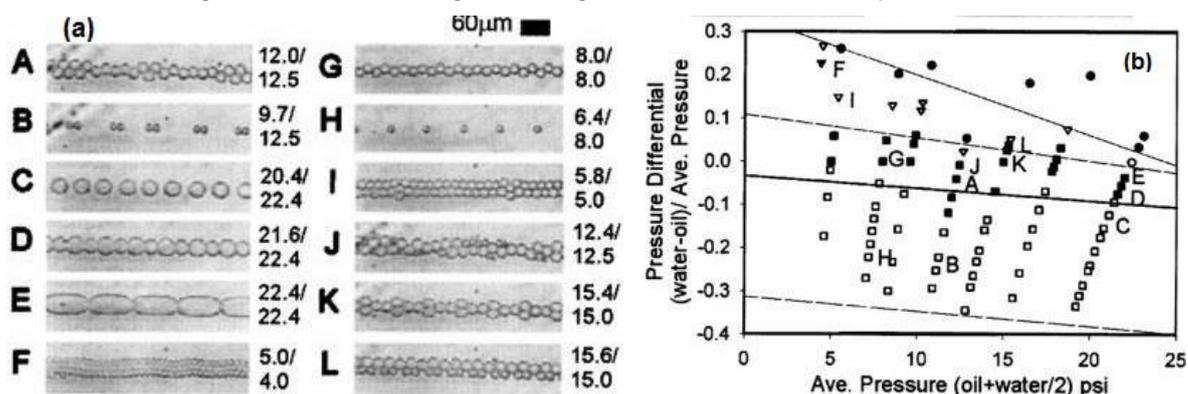
3.3 Formação de Gotas Monodispersas em Sistema Microfluídico.

Microesferas uniformes em tamanho apresentando uma faixa de diâmetros entre 10 a 100 μ m têm um grande número de aplicações em diversas áreas. Em cromatografia líquida, micropartículas de mesmo tamanho empacotadas adequadamente em colunas proporcionam uma melhoria significativa na eficiência de separação (Nisisako *et al.*, 2004). Pérolas de tamanhos regulares em displays de cristal líquido resultam em uma imagem clara e uniforme. Muitas outras aplicações surgem na ciência e tecnologia incluindo partículas-base em bioensaios, medições de fluxos, como por exemplo, velocimetria por imagem de partículas ou PIV (Nisisako *et al.*, 2004). Como resultado, há um forte interesse na engenharia de polímeros com microesferas cujo diâmetro requer uma distribuição de tamanhos estreita.

Thorsen *et al.* (2001) e Nisisako *et al.* (2004) descreveram técnicas, onde dois líquidos imiscíveis são introduzidos em microcanais separados, e então um líquido é forçado para dentro do segundo líquido na junção dos canais para formar microgotas uma a uma. A formação das gotas na junção é rápida e reproduzível. Além do mais, as gotas resultantes são precisamente uniformes em tamanho e seu formato é facilmente variado controlando as condições de fluxo.

Thorsen *et al.* (2001) criaram gotas monodispersas na qual água e o óleo colidem usando uma simples junção “T” mostrado na Figura 15(a), onde o padrão de gotas em canais arredondados nas diferentes pressões de água e óleo são mostrados e a fase correspondente no diagrama que descreve a relação entre as diferenças de óleo e pressão da água e morfologia das gotículas (figura 15b).

Figura 15 – Padrão de gotas de água e óleo em diferentes pressões.



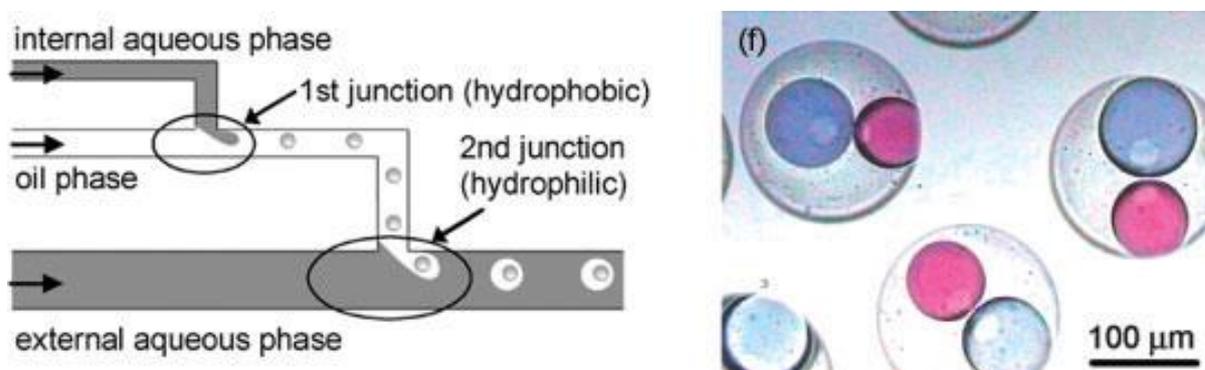
Fonte: Steinbacher & Mcquade, 2006

Variando a relação da pressão da água, a pressão do óleo e a pressão total, eles foram capazes de formar gotas com uma vasta gama de estruturas. Estas estruturas variaram desde simples gotículas monodispersas até padrões de arranjos de gotas conectadas (Figura 15). Isto é um grande recurso para desenvolvimento de novas estruturas de polímeros, criar novas fibras, grânulos, cápsulas, ou formatos de novas partículas. Thorsen *et al.* (2001) vêm apresentando uma série de publicações detalhando outras estruturas que podem ser formadas em fluxo.

Okushima *et al.* (2004) estudaram a formação da emulsão dupla monodispersa usando um arranjo de duas junções “T” conforme figura 16, que mostra esquematicamente um dispositivo microfluídico e a dupla emulsão (direita) com gotas de água vermelhas e azuis contidas em gotas orgânicas maiores. A fase orgânica entra em contato com a fase aquosa interna na primeira junção “T” formando a

primeira emulsão que em seguida entra em contato com o fluxo aquoso externo na segunda junção “T” formando então a emulsão dupla.

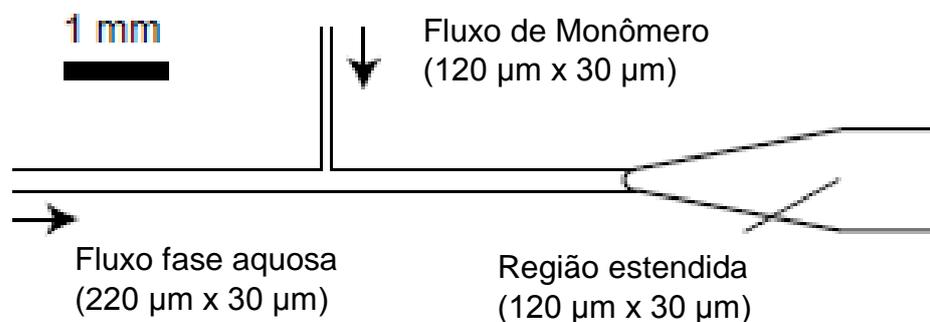
Figura 16 – Esquema de um dispositivo microflúidico para criar emulsão dupla.



Fonte: Okushima *et al.*, 2004

Nisisako *et al.* (2004) descreveram uma nova técnica para preparar múltiplas microesferas poliméricas do mesmo tamanho. Uma suspensão de gotas monodispersa de um monômero acrílico foi preparada em um microcanal de formato “T” conforme figura 17.

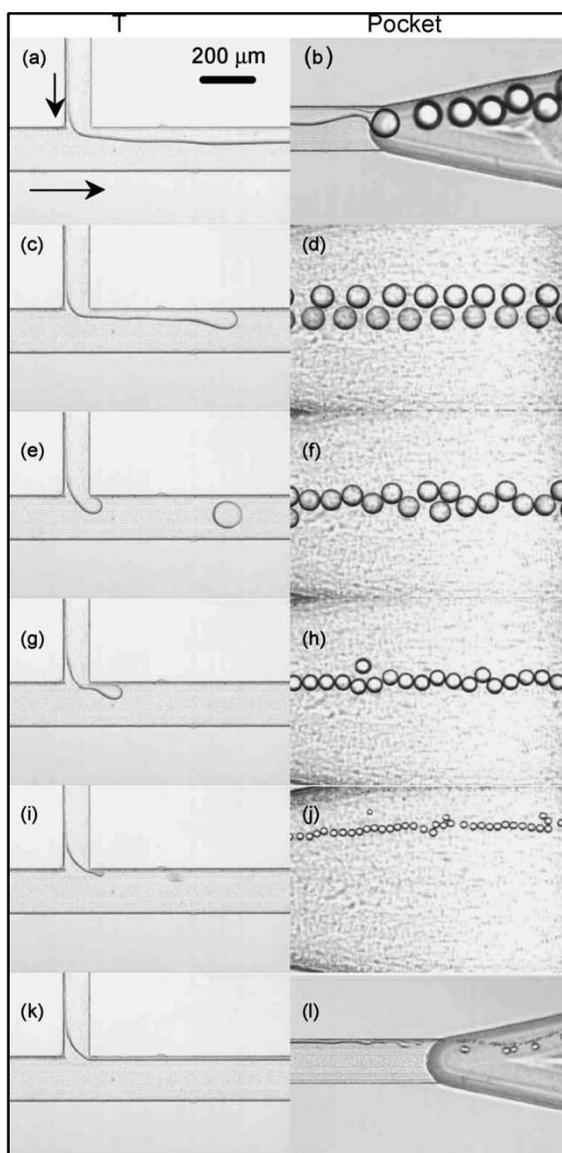
Figura 17 – Esquema do Misturador T e a alimentação da fase contínua Qc e da fase dispersa Qd.



Fonte: Nisisako *et al.*, 2004

Partículas precisamente de mesmo tamanho foram produzidas por subsequente polimerização. Para realização deste experimento foi instalada uma câmera de vídeo na junção “T” para observar e gravar o comportamento microflúidico de dois líquidos imiscíveis para então capturar cada fenômeno da formação das gotas na junção conforme mostra a figura 18. As imagens foram digitalizadas em computador e o tamanho das gotas foi calculado através das imagens.

Figura 18 - Padrão de formação de gotas observados na junção T/bolsa.



(a) e (b) $Q_c = 0,5 \text{ mL/h}$ / (c) e (d) $Q_c = 1,0 \text{ mL/h}$ / (e) e (f) $Q_c = 2,0 \text{ mL/h}$ / (g) e (h) $Q_c = 4,0 \text{ mL/h}$
 (i) e (j) $Q_c = 18 \text{ mL/h}$ / (k) e (l) $Q_c = 22,0 \text{ mL/h}$. Fonte: Nisisako *et al.*, 2004

Mantendo uma vazão constante da fase dispersa, ou fase orgânica em $Q_d = 0,1 \text{ mL/h}$, a figura 18 ilustra a variação do padrão de fluxo causado pelas mudanças na vazão da fase contínua ou fase aquosa (Q_c). Os tamanhos das gotas / partículas variaram em uma faixa de diâmetro entre 30 a 120 μm pelo controle das condições de fluxo no microrreator. O produto resultante, o polímero produzido teve um coeficiente de variação (CV) abaixo de 2%. As imagens de fluxo mostraram uma clara região onde as gotas monodispersas foram formadas com sucesso.

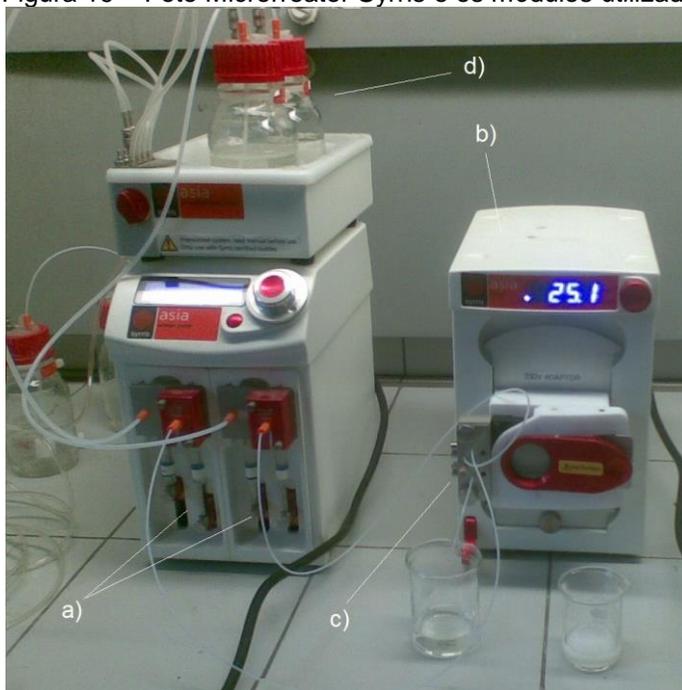
Capítulo 4 – MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 O Equipamento - Microrreator Syrris – Asia 120

O microrreator da Syrris utilizado neste trabalho, é composto por vários módulos oferecendo recursos conforme segue (figura 19):

- a). Bombas
- b). Aquecedor
- c). Microrreator Chip
- d). Modulo de Recipientes Pressurizados

Figura 19 – Foto Microrreator Syrris e os módulos utilizado



4.1.1 Bombas

O sistema do microrreator tem um módulo de bombas do tipo seringa, e projetada especificamente para química de fluxo, com faixa de operação de 20 bar (300 psi) e uma faixa de vazão de 10,0 $\mu\text{L}/\text{min}$ a 2,5 mL/min .

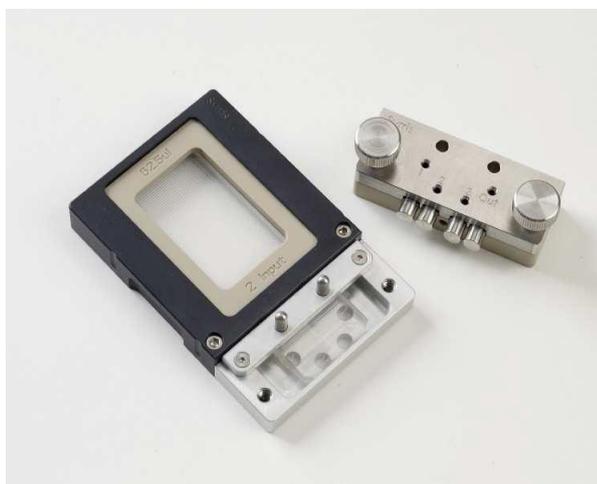
4.1.2 Aquecedor

A temperatura do aquecedor pode ser controlada manualmente pelo painel ou automatizado em um PC, mas no nosso caso, o controle foi feito manualmente. O microrreator pode ser aquecido até a temperatura de 250°C +/- 0.2°C usando o adaptador para microrreator. Na primeira etapa do trabalho, foi utilizado o aquecedor como um controlador climático, pois a temperatura utilizada foi constante em todos os experimentos e igual a 25°C.

4.1.3 Microrreatores - 250 μ L *Chip Reactor*

O Microrreator *Chip* é um reator de fluxo e oferece uma ampla faixa de operação de temperatura e pressão e confere uma mistura extremamente rápida e reprodutível, rápida transferência de calor e contrapressão minimizada devido ao fluxo. O *chip* é de vidro com um suporte que permite benefícios como rápida conexão dos tubos do fluido, via cabeçote do chip conforme figura 20.

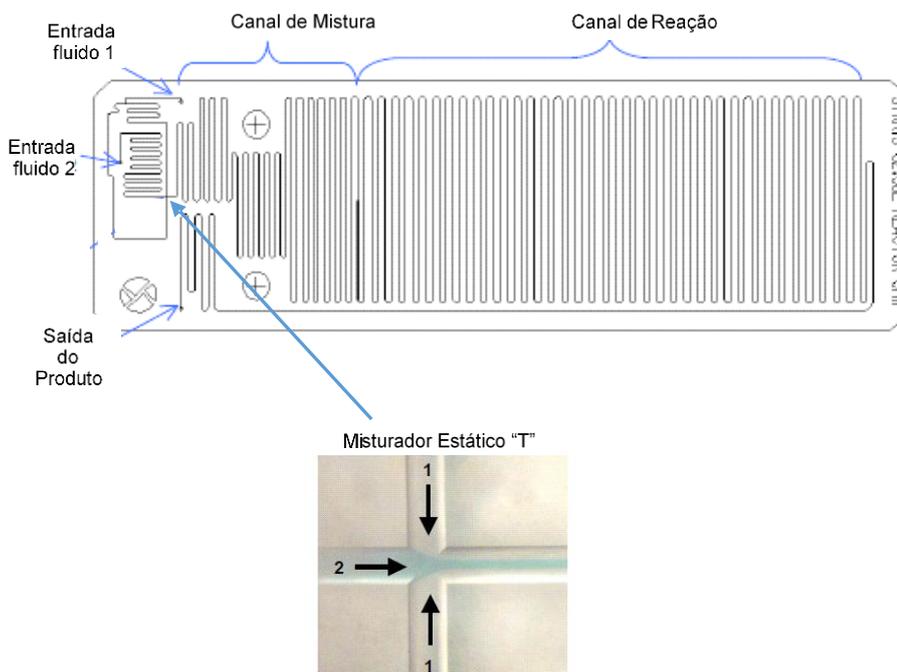
Figura 20 – Ilustração de catálogo, reator *Chip*.



Fonte: Website da Syrris

O volume de reação do nosso microrreator é de 250 μ L com duas entradas e uma saída e a mistura das duas fases se dá no misturador estático "T" (*double T mixing junction*), conforme esquema apresentado na figura 21.

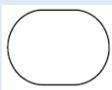
Figura 21 – Esquema do microrreator *chip* 250 μL e detalhamento da junção “T”.



Fonte: Website da Syrris

Os dados de performance e a geometria do Microrreator estão na tabela 3 abaixo:

Tabela 3 – Informações de performance e geometria do reator chip

Especificação	Valor	Unidade
Volume de Reação	250	μL
Pressão de Operação	30	bar
Pressão de refluxo a 100 $\mu\text{l}/\text{min}$	0,25	bar
Tempo de Mistura	10	segundos
Geometria Seção Transversal do canal		
Altura do canal	250	μm
Largura do canal de mistura	300	μm
Comprimento do canal de mistura	532	mm
Largura do canal de reação	400	μm
Comprimento do canal de reação	2509	mm

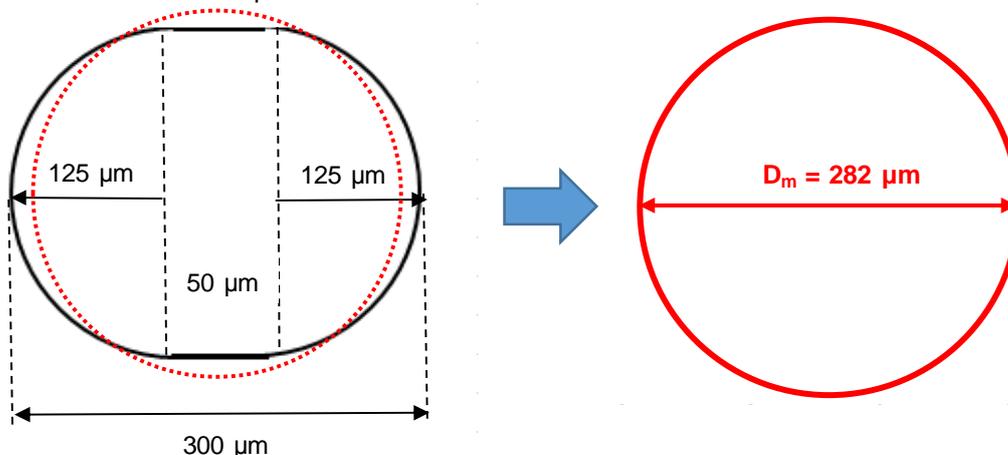
Fonte: Website da Syrris

Um recurso interessante é que a saída do microrreator pode ser conectada a uma entrada de um outro para realizar reações de múltiplas etapas.

4.1.4 Diâmetro de canal de mistura (D_m) para cálculo do número Re

Com a finalidade de calcular Re o canal de mistura do microrreator foi estimado como canal de seção transversal de geometria circular com diâmetro do canal D_m equivalente, através do cálculo do perímetro do canal do microrreator *chip* de geometria da seção transversal oval (vide tabela 03) e obtido mantendo o mesmo perímetro para canal de formato circular conforme demonstrado na figura 22:

Figura 22 – Cálculo do diâmetro do canal do reator considerando seção transversal circular equivalente com base no perímetro do canal oval do reator



Para o cálculo do perímetro P de uma circunferência de raio “ r ” ou diâmetro “ ϕ ”, utilizamos a equação 22:

$$P = 2\pi.r = \pi .\phi \quad (22)$$

Para o canal do microrreator com seção oval foi considerado o perímetro de duas meias circunferências de 125 μm de raio e mais uma extensão de 50 μm de cada lado e assim foi calculado o perímetro do canal do microrreator conforme equação 23:

$$\begin{aligned} \text{Perímetro do Canal do Reator} &= 2 * \pi * 125 + 2 * 50 \\ \text{Perímetro do Canal do Reator} &= 885,40 \mu\text{m} \end{aligned} \quad (23)$$

Para o mesmo perímetro, porém calculando o canal de seção transversal circular equivalente, utilizamos a equação 22 para obter o diâmetro do canal “ D_m ”

Perímetro do Canal Redondo = $\pi * D_m = 885,40$

$$D_m = 282 \mu m \quad (24)$$

Para o cálculo da área de Seção Transversal do canal de mistura (A_T), foi utilizada a equação 25:

$$A_T = \frac{\pi * D_m^2}{4} \quad (25)$$

A velocidade do fluxo da fase contínua (v_a) é calculada através da equação 26:

$$v_a = \frac{Q_c}{A_T} \quad (26)$$

onde Q_c é a vazão da fase contínua e A_T é a área da seção transversal do canal de mistura do reator. Substituindo as equações (25) e (26) na equação (20) temos como resultado a equação (27):

$$Re = \frac{\rho_a v_a D_m}{\eta_a} = \frac{\rho_a * Q_c * D_m}{\eta_a * A_T} = \frac{\rho_a * Q_c * D_m * 4}{\eta_a * \pi * D_m^2}$$

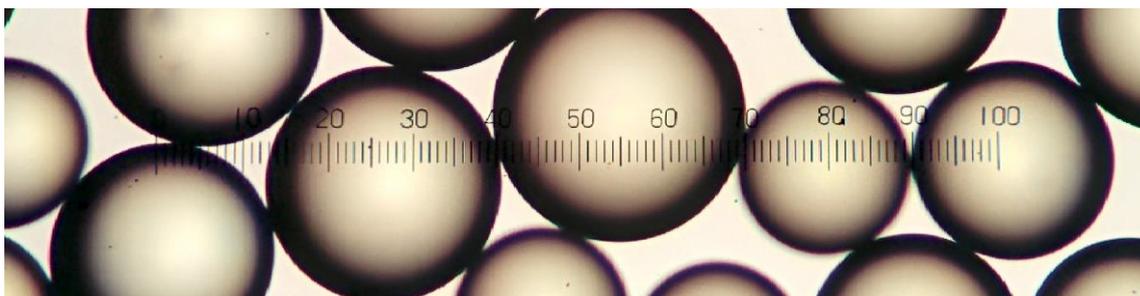
Finalmente:

$$Re = \frac{\rho_a * Q_c * 4}{\eta_a * \pi * D_m} \quad (27)$$

4.2 Microscópio Ótico

Foi utilizado um microscópio ótico, marca Olympus CH-2 binocular, com revólver porta-objetiva giratório quádruplo com iluminação com lâmpada de halogênio e controles de focalização para medição do diâmetro das gotas. As lentes objetivas do microscópio são: 4x, 10x, 40x e 100x. As imagens têm uma régua com escala de 0 a 100 para medir as dimensões das partículas conforme figura 23. Para a objetiva 10 X que foi utilizada neste trabalho a escala 0 a 100 é equivalente a 1 mm (ou 1.000 μm) a qual conferimos a medição através de uma simples régua colocada na objetiva do microscópio.

Figura 23 - Foto de gotas de monômeros verificadas na objetiva do microscópio.



A escala de 0 a 100 observada equivale a 1 mm.

4.3 Reagentes Utilizados

Não foram comprados reagentes com grau de pureza em especial. Utiliza-se água destilada apenas para evitar uma possível impureza.

Além da água destilada, os reagentes utilizados foram os seguintes:

- a). Estireno (St), usado como monômero na reação de polimerização, líquido, grau de pureza industrial, fornecedor Vetec.
- b). Lauril Sulfato de Sódio - SLS ($\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$), usado como emulsificante, surfactante. Fornecido em pó pela Vetec.
- c). Persulfato de Sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), usado como iniciador, pureza 99%, fornecido em pó pela Synth.

4.4 Planejamento de Experimentos

Uma abordagem totalmente experimental em duas fases principais foi planejada para atingir os objetivos deste trabalho (item 1.3). Em um primeiro momento, na primeira fase, deseja-se entender as características de fluxo de dois líquidos imiscíveis em microrreator Syrris de 250 μL com misturador estático junção "T", sessão de mistura e sessão de reação (figura 21). Em uma segunda etapa, verificar a viabilidade de reação de polimerização em emulsão do estireno neste microrreator e então otimizar os parâmetros para obter maior eficiência.

Os experimentos foram realizados procurando se atingir maiores conversões, mas mantendo a estabilidade da emulsão. É um trabalho exploratório, portanto se assemelha mais a um processo de evolução (*evolutionary process*). Os experimentos

foram executados variando vazão, concentração de espécies e temperatura, conforme o detalhado nos itens a seguir.

4.4.1 Montagem do conjunto do Microrreator

Para todos os experimentos, o microrreator *chip* (fig. 19) foi acoplado ao aquecedor para garantir temperatura igual e homogênea no canal de mistura e no canal de reação. Não foi utilizado o módulo do sistema de pressurização bem como os frascos de reagentes foram deixados com entrada de ar aberta, através de um orifício na tampa, de modo que a alimentação foi mantida a pressão ambiente.

4.4.2 Formulação base para a reação de polimerização

A formulação utilizada foi retirada de alguns artigos que executaram a polimerização em microrreatores. Yadav *et al.* (2012), estudaram a reação de polimerização em emulsão de estireno em microrreatores tubulares contínuos, com a preocupação em verificar a porcentagem de teor de sólidos e a relação com entupimento sendo recomendado não o ultrapassar em 30%.

De forma a se evitar entupimento, tomou-se esta formulação como ponto de partida, vide tabela 4.

Tabela 4 – Formulação Utilizada

Reagentes	(wt %)	Fluxo
Monômero Estireno (St)	15	2
Emulsificante (SLS)	0,15 a 0,45	
Iniciador (Persulfato de Sódio)	0,15 a 0,30	1
Água Destilada	84,5	

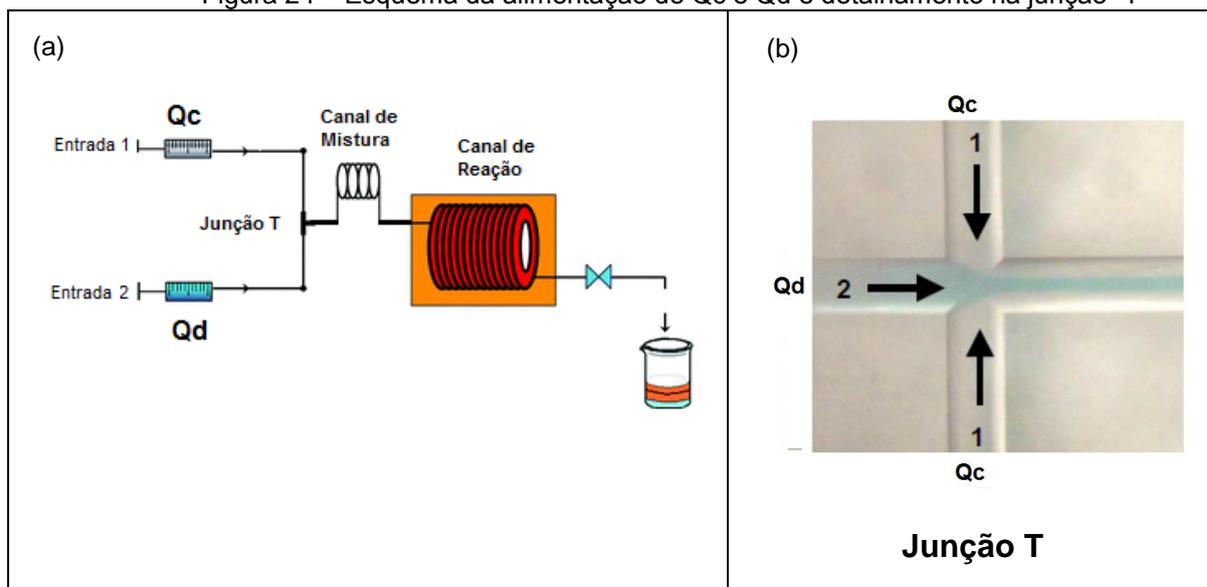
Fonte: Yadav *et al.* (2012)

4.4.3 Alimentação do Sistema

A figura 24 é um esquema de como foi feita a alimentação dos reagentes bem como os fluxos e como eles se misturam na junção “T”:

- Fluxo 1 - A fase aquosa, utilizado como fase contínua e vazão Q_c , constituída pela água destilada, emulsificante e iniciador, foi alimentado pela entrada 1 do reator (fig. 24 a).
- Fluxo 2 – A fase orgânica (monômero), ou fase dispersa e vazão Q_d , foi alimentado pela entrada 2 do reator (fig.24 a).

Figura 24 – Esquema da alimentação de Q_c e Q_d e detalhamento na junção “T”



O detalhamento da junção “T” (fig. 24 b), mostra que a mistura será com fluxos cruzados com o fluxo 1 da fase aquosa Q_c entrando por cima e por baixo na junção “T” e o fluxo 2 da fase dispersa Q_d entrando perpendicularmente.

4.4.4 Propriedades Químicas dos Reagentes a 25°C

Foi feito o levantamento de algumas propriedades químicas dos materiais e colocado na tabela 5.

Tabela 5 – Propriedades Químicas dos Reagentes a 25°C

Reagente	Densidade (g/cm ³)	Viscosidade (g/cm.s)	Tensão Superficial (mN/m)
Estireno	0,9016	0,00695	34
Água Destilada	0,99705	0,008903	72

Fonte: Wohlfarth *et al*, 1997

4.5 Experimento Fase 1 – Formação de gotas no microrreator com junção “T”

Vários artigos foram consultados para planejar a fase 1 de experimentos e alguns dos principais estão citados no capítulo 3 (Steinbacher e Mcquade, 2006; Thorsen *et al.*, 2001 e Nisisako *et al.*, 2004). Nesta primeira fase, como não há reação de polimerização, ajustou-se a temperatura do aquecedor a 25°C para todos os experimentos. A formulação utilizada nesta fase foi planejada inicialmente conforme tabela 6:

Tabela 6 – Formulação inicial da primeira fase

Fluxo 1 (Q_d)	Fase Orgânica	100% monômero
Fluxo 2 (Q_c)	Fase Aquosa	Água Destilada SLS = 1 e 3% - wt%

O procedimento desta primeira fase consistiu em estudar a formação de gotas com a mistura do monômero de estireno e da fase aquosa, causados pela mudança na vazão da fase contínua (Q_c), mantendo constante a vazão da fase dispersa Q_d em 16,7 $\mu\text{L}/\text{min}$ utilizando como misturador estático a junção “T” do microrreator. A cada relação de vazão entre Q_c e Q_d analisamos o diâmetro médio das gotas bem como a dispersão de tamanho das mesmas.

Estes experimentos foram feitos utilizando 1% e 3% de emulsificante para analisar se em nosso processo a concentração de emulsificante é significativa quanto a formação e tamanho das gotas. O planejamento de experimentos da fase 1 ficou definido conforme tabela 7:

Tabela 7 – Planejamento dos experimentos da fase 1

Q_d ($\mu\text{L}/\text{min}$)	Q_c ($\mu\text{L}/\text{min}$)	SLS (%)	\bar{D}_g (μm)	CV (%)
16,7	16,7	1		
		3		
16,7	83,5	1		
		3		
16,7	167,0	1		
		3		
:	:	1		
		3		
16,7	2.500,0	1		
		3		

onde, \bar{D}_g é o diâmetro médio das amostras, obtidos em micrômetro e CV é o coeficiente de variação calculado (equação 33). Como a faixa operacional de cada bomba varia de 10 a 2.500 $\mu\text{L}/\text{min}$, este planejamento permite avaliar toda a janela de processo do equipamento.

4.5.1 Metodologia utilizada para medição do diâmetro das gotas (D_g). Utilização de Microscópio Ótico.

Como estava-se lidando com medição e análise de gotas de monômeros bem maiores do que partículas de polímeros, ou seja, diâmetros da ordem de 50 a 300 μm o microscópio ótico se mostrou uma ferramenta adequada para esta análise, pois além de ser muito prático e confiável, trouxe agilidade tal qual o microrreator oferece em seus experimentos. Portanto, foi instalado na capela, ao lado do microrreator, um microscópio ótico descrito no item 4.2. As amostras foram coletadas na saída do reator diretamente pela lâmina de vidro e imediatamente colocadas no microscópio para análises qualitativa (degradação das gotas e coalescência) e quantitativas (diâmetro e dispersão).

4.5.2 Coleta de Amostras e o tratamento Estatístico.

Com o microscópio ao lado do reator, as amostras simplesmente eram coletadas diretamente na saída do mesmo na lâmina de vidro utilizada para visualização no microscópio. Foram coletadas 5 amostras para cada relação Q_d/Q_c e em cada amostra foram medidos os diâmetros das partículas de 10 gotas aleatoriamente através da régua na imagem do microscópio conforme figura 23.

Entre cada amostragem, ou seja, para cada alteração de taxa de fluxo espera-se no mínimo 30 minutos contados com cronômetro para coletar uma nova amostra e garantir uma estabilização na condição do fluxo.

Utilizando a estatística básica, Hoel (1986), para calcular a média amostral (\bar{D}_g) do diâmetro das gotas com 10 elementos (equação 28):

$$\bar{D}_g = \frac{\sum_{i=1}^{10} D_{g_i}}{10} \quad (28)$$

O cálculo do desvio padrão S de cada amostra com 10 elementos expresso pela equação (29):

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{10} (\bar{D}_g - D_{g_i})^2}{10 - 1}} \quad (29)$$

Para 5 amostras, a média das médias $\bar{\bar{D}}_g$ das amostras e o desvio padrão médio \bar{S} são calculados conforme equação 30 e 31, respectivamente:

$$\bar{\bar{D}}_g = \frac{\sum_{j=1}^5 \bar{D}_{g_j}}{5} \quad (30)$$

$$\bar{S} = \frac{\sum_{j=1}^5 S_j}{5} \quad (31)$$

O desvio padrão estimado do processo ($\hat{\sigma}$) (equação 32):

$$\hat{\sigma} = \frac{\bar{S}}{C_4} \quad (32)$$

onde, $C_4 = 0,9727$ é um fator de ajuste dado em tabela (anexo 1), para amostras tamanho $n = 10$. O coeficiente de variação é a razão entre o desvio padrão de processo pela média conforme equação (33).

$$CV (\%) = \frac{\hat{\sigma}}{\bar{\bar{D}}_g} \quad (33)$$

O critério escolhido em trabalhar com as médias foi apenas para garantir a “normalidade” da distribuição dos resultados, pois como o perfil de distribuição do tamanho das gotas é desconhecido, o teorema do limite central postula que independente do perfil de distribuição de valores individuais, a distribuição das médias obedece a distribuição normal (Hoel, 1986). A média de uma distribuição normal das médias amostrais, é igual a média global dos valores individuais (Hoel, 1986), ou seja, ao calcular a média das amostras (que são médias de 10 valores), é obtido com muita precisão, a média real de processo do tamanho das gotas. Outra vantagem, é que sabendo estar diante de uma distribuição normal dos valores médios podemos estimar o desvio padrão do processo ($\hat{\sigma}$) utilizando o desvio padrão médio das amostras (\bar{S}) e um fator de ajuste C_4 tabelado de acordo com o tamanho da amostra (n), mesmo

critério utilizado para cálculo de limites de controle dos gráficos de Controle Estatístico de Processo (CEP), vide anexo 1.

4.6 Experimento Fase 2 – Polimerização em emulsão de estireno

Em uma primeira etapa, foi verificada a viabilidade de polimerização do estireno em emulsão no microrreator. Permaneceu a montagem do microrreator e sistema de alimentação descrita nos itens 4.4.1 e 4.4.2 bem como a formulação proposta inicialmente com 15% em peso de monômero (tabela 4) e executado a reação de polimerização com o seguinte procedimento:

- a). Utilizados os mesmos reagentes definidos na fase 1 com a adição do iniciador na fase aquosa.
- b). Temperatura fixada em 80°C (Yadav *et al.*, 2012), com microrreator sempre acoplado ao aquecedor (temperatura constante).
- c). Formulação conforme tabela 4 e manter as vazões Q_c e Q_d na proporção de 15% em peso de monômero.

4.7 Análises do Polímero obtido

Com o decorrer dos vários experimentos de reação de polimerização em emulsão no microrreator, foram feitas análises para caracterizar e identificar algumas propriedades do polímero obtido. Os métodos analíticos utilizados foram:

- a). Análise gravimétrica para determinação da conversão de monômero;
- b). Cromatografia por exclusão por tamanho, GPC (*Gel Permeation Chromatography*) para determinação de MWD, M_n e M_w e o PDI.
- c). Determinação do tamanho das partículas (D_p) e da distribuição do tamanho das partículas (DTP) utilizando método de difração a laser, *Malvern*.

4.7.1 Análise Gravimétrica para Determinação de Conversão (χ) de estireno

A conversão do monômero (χ) foi obtida por meio de análises gravimétricas. A análise gravimétrica consiste em determinar a massa de poliestireno obtida após a reação de

polimerização tendo como base a massa inicial de monômero de estireno utilizada nesta reação, conforme equação 34:

$$\chi = \frac{m_{\text{poliestireno obtida}}}{m_{\text{inicial estireno}}} * 100 \quad (34)$$

Amostras de 10 mL foram coletas na saída do microrreator em béqueres previamente pesados em balança de precisão juntamente com uma solução de 5 mL de hidroquinona 1% utilizada como inibidor. Como a vazão do microrreator nos diversos experimentos foi ajustada e fixada em 100 $\mu\text{L}/\text{min}$, cada amostra era retirada a cada 100 minutos medidos em cronômetro. Todo o sistema era pesado antes e após a adição de cada um dos componentes. Ao final da coleta, a amostra era devidamente pesada em balança de precisão e levado para um processo de secagem em estufa a 70°C. A amostra somente era retirada da estufa após uma série de pesagens com valores constantes e a garantia de estabilidade de peso com a evaporação de toda água. Na amostra, os componentes não voláteis, como o poliestireno, hidroquinona, surfactante e o iniciador permaneciam no béquer após a secagem na estufa gerando o total de massa de sólidos (m_t). O monômero que não reagiu é volátil e evapora totalmente na estufa. Com esta informação, é possível calcular o valor da conversão(χ) de estireno em poliestireno conforme a equação 35:

$$\chi = \frac{m_t - (m_b + m_h + m_{SLS} + m_I)}{m_{St}} * 100 \quad (35)$$

onde m_t é a massa total de sólidos com a amostra retirada da estufa, contendo poliestireno, hidroquinona, surfactante e iniciador, m_b é a massa do béquer, m_h é a massa de hidroquinona adicionada, m_{SLS} é a massa do surfactante, m_I a massa do iniciador e finalmente m_{St} a massa inicial do monômero. A massa inicial do monômero é calculada com os parâmetros do processo conforme equação 36:

$$m_{St} = \rho_{St} * V = \rho_{St} * Q_d * t \quad (36)$$

Conforme a tabela 5, a densidade do estireno é $\rho_{St} = 0,9016 \text{ [g/mL]}$, Q_d é a vazão da fase dispersa (monômero) e t o tempo (no caso t = 100 min). Como exemplo para vazão do monômero $Q_d = 15 \mu\text{L}/\text{min}$ temos o cálculo conforme equação 37:

$$m_{St} = \frac{0,9016 \text{ [g/mL]}}{1000 \text{ [\mu L/mL]}} * 15 \frac{\text{[\mu L]}}{\text{min}} * 100 \text{ [min]} = 1,352 \text{ g} \quad (37)$$

4.7.2 Análise em Cromatografia de Permeação em Gel - GPC (*gel permeation chromatography*)

As análises foram feitas no Instituto de Química da USP. Para haver leitura no equipamento, as amostras enviadas deveriam ter no mínimo 5 mg de poliestireno em pó. Foram coletadas amostras na saída do reator de 15 a 20 ml de emulsão, resultando em tempo de coleta entre 150 a 200 minutos. As amostras coletadas foram levadas ao processo de secagem em estufa a 60°C. As amostras foram analisadas por cromatografia de permeação em gel (GPC), em um equipamento TDA 302–Triple Detector Array (Viscotek®) equipado com dois módulos. Módulo GPCmax composto de bomba isocrática, degaseificador online e injetor automático. Módulo de Detectores TDA 302 com detectores de índice de refração (RI), viscosimetria (IV) e espalhamento de luz duplo ângulo (LALS e RARS), dando alta precisão de análise das amostras. As amostras foram dissolvidas em THF, tetrahidrofurano (C₄H₈O) em concentração inicial de 3,0 mg/mL. Após 24h de solubilização, as amostras eram filtradas em filtro politetrafluoroetileno (PTFE, Millipore®) com faixa de corte de 0,45 µm e transferida para frasco de 2 mL a ser posicionado no compartimento do injetor automático. Foram efetuadas duas corridas de cada amostra para confirmação da reprodutibilidade das medidas, nas seguintes condições:

- a) Fase Móvel: THF, filtrado sob vácuo com membrana 0,45 µm
- b) Temperatura da Coluna: 35 °C
- c) Temperaturas dos Detectores: 35 °C
- d) Fluxo da Bomba: 0,5 mL/minuto
- e) Colunas: TLM Guard Column e T6000M General Mixed Organic 300 x 8mm (3x)
- f) Volume de Injeção: 200 µL
- g) Tempo de corrida: 90 minutos

4.7.3 Análise de diâmetro de partícula (Dp) e distribuição de tamanho de partícula (DTP) pela técnica de difração a laser.

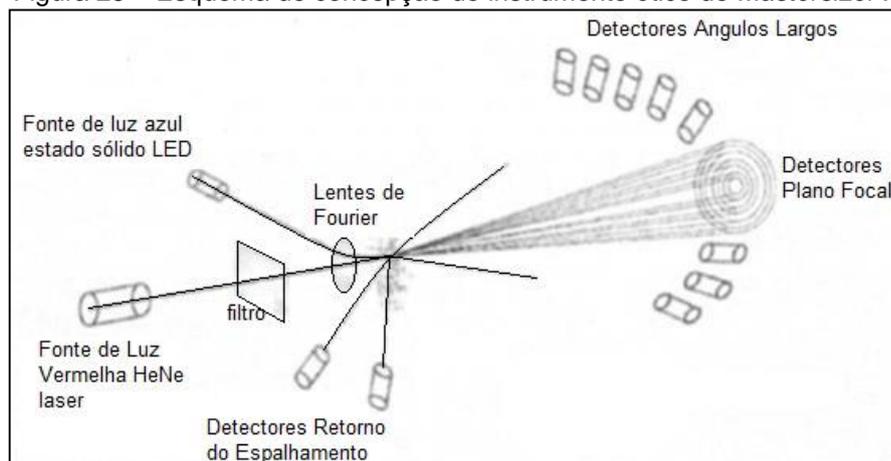
Os equipamentos atuais têm um limite de detecção de alguns décimos de nanômetros como é o caso do *Malvern Mastersizer X* utilizado na fase experimental.

A gama de tamanho de partícula que pode ser medido pelo instrumento é de 0,02 a 2.000 microns. Para leitura de partículas menores que 1 microns e de acordo com

instruções no manual do *Malvern*, foi utilizada a lente de Fourier de 45 mm que é colocada atrás da zona de medição, em contraste com a geometria clássica de tais dispositivos, em que a lente está em frente da zona de medição.

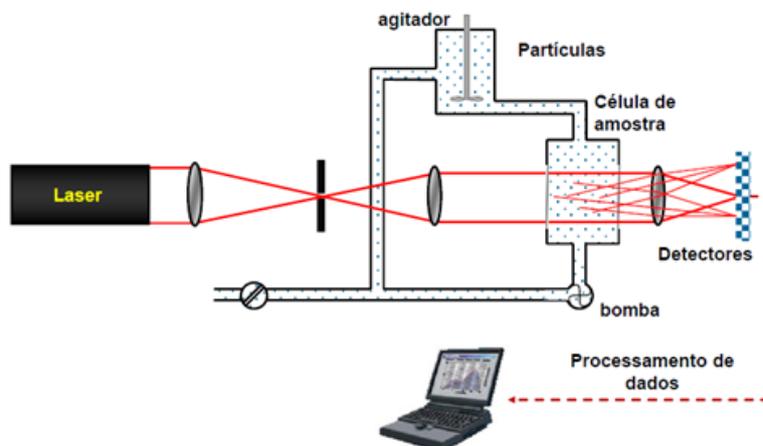
A figura 25 apresenta um esquema de concepção do instrumento ótico do equipamento *Mastersizer X*.

Figura 25 – Esquema de concepção do instrumento ótico do *Mastersizer X*



As partículas de amostras dispersas num meio adequado passam através do feixe de luz focalizado e dispersam a luz em ângulos espaciais característicos. Fonte: Stojanovic & Markovic, 2012

Com esta lente, e o posicionamento atrás da zona de medição, a faixa de detecção fica estendida para grandes ângulos, o que é essencial para a precisão da medição do espalhamento de luz de partículas na faixa de 0,01 a 80 micrón. As instruções de dados de entrada do *software* do instrumento requeridas são: a densidade do poliestireno e os índices de refração da água e do poliestireno. Para uma boa dispersão, o equipamento, *Malvern Mastersizer X*, contém um tanque com agitação e célula de ultrassom, onde é colocada a água destilada como fluido de transporte e uma bomba para circulação do fluido, vide esquema na figura 26.

Figura 26 – Croquis do equipamento *Malvern Mastersizer X*.

Fonte: Adaptação de Allen, 1997.

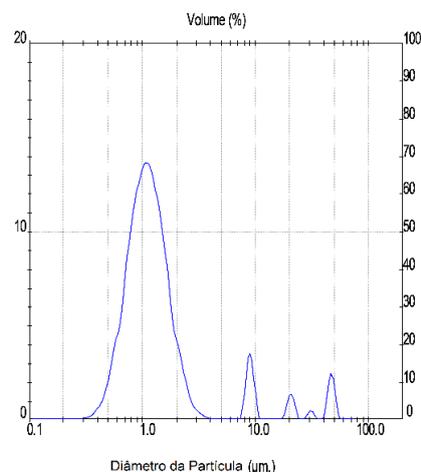
Com a bomba ligada e mantendo o fluido em circulação na célula de leitura da amostra, bem como a agitação e o ultrassom no tanque de alimentação é adicionada a amostra de polímero por gotejamento até o software acusar nível de obscuridade da solução de no mínimo, 10%. Ao finalizar o ensaio, o programa gera os dados de distribuição de tamanho de partícula conforme tabela e gráfico na figura 27.

Figura 27 - Resultado gráfico do Malvern com a DTP da amostra 2.1.a

(a)

ID:		Run No.: 1		Measured: 29/7/2015 14:53			
File: (Sample Not Saved)				Analyzed: 29/7/2015 14:53			
Path: C:\DOCUME~1\SCPI\MEUSDO~1\RODRIGO\				Source: Analyzed			
Range: 45 mm	Beam: 2.40 mm	Sampler: None	Obs': 12.2 %				
Presentation: 2OAD	Analysis: Multimodal	Residual: 2.245 %					
Modifications: None							
Conc. = 0.0024 %Vol		Density = 1.047 g/cm ³		S.S.A. = 5.1717 m ² /g			
Distribution: Volume		D[4, 3] = 3.41 um		D[3, 2] = 1.11 um			
D(v, 0.1) = 0.67 um		D(v, 0.5) = 1.15 um		D(v, 0.9) = 3.99 um			
Span = 2.881E+00		Uniformity = 2.228E+00					
Size (um)	Volume In %	Size (um)	Volume In %	Size (um)	Volume In %	Size (um)	Volume In %
0.100	0.00	0.530	1.51	2.82	0.27	15.02	0.00
0.106	0.00	0.567	1.89	3.02	0.20	16.06	0.00
0.114	0.00	0.605	2.14	3.23	0.14	17.18	0.00
0.122	0.00	0.648	2.67	3.45	0.09	18.36	0.01
0.130	0.00	0.693	3.47	3.69	0.05	19.63	0.42
0.139	0.00	0.740	4.18	3.94	0.02	20.99	0.64
0.149	0.00	0.792	4.74	4.22	0.00	22.44	0.55
0.159	0.00	0.846	5.18	4.51	0.00	24.00	0.10
0.170	0.00	0.905	5.54	4.82	0.00	25.66	0.00
0.182	0.00	0.968	5.85	5.15	0.01	27.43	0.00
0.194	0.00	1.03	6.00	5.51	0.02	29.33	0.09
0.208	0.00	1.11	5.96	5.89	0.00	31.36	0.24
0.222	0.00	1.18	5.74	6.30	0.00	33.53	0.19
0.237	0.00	1.26	5.37	6.73	0.05	35.85	0.02
0.254	0.00	1.35	5.37	7.20	0.00	38.33	0.00
0.271	0.01	1.45	4.94	7.70	0.00	40.98	0.00
0.290	0.02	1.55	4.47	8.23	0.51	43.82	0.33
0.310	0.04	1.65	3.92	8.80	1.47	46.85	1.13
0.332	0.05	1.77	3.19	9.41	1.60	50.09	1.08
0.355	0.07	1.89	2.39	10.06	1.15	53.55	0.40
0.379	0.15	2.02	1.92	10.75	0.04	57.26	0.01
0.406	0.24	2.16	1.71	11.50	0.00	61.22	0.00
0.434	0.33	2.31	1.35	12.29	0.01	65.45	0.00
0.464	0.46	2.47	0.95	13.14	0.00	69.98	0.00
0.496	0.71	2.64	0.62	14.05	0.00	74.82	0.00
0.530	1.07	2.82	0.40	15.02	0.00	80.00	0.00

(b)



O relatório de análise dos resultados inclui os seguintes dados básicos de saída: obscurecimento, parâmetros ópticos utilizados na análise, extensão (*span*),

uniformidade, ajuste, concentração, tabela de dados em classes de tamanho, $D_{[v\ 3,2]}$, $D_{[v\ 4,3]}$, $D_{[v\ 0,1]}$, $D_{[v0,5]}$ e $D_{[v0,9]}$.

Como as distribuições de frequência dos valores fornecidos pelo *software* são volumétricos, foi utilizado o $D_{[v\ 4,3]}$ para o estudo comparativo entre os experimentos. A distribuição da figura 27 b, representa a mesma ocorrência para todas as amostras, ou seja, surgiram pequenas curvas no histograma oriundas de partículas com volume maior, porém com frequência muito baixa. Uma análise criteriosa foi concluída e trata-se da espuma do surfactante e também partículas indesejadas circulando na água do sistema. O critério utilizado foi expurgar estes valores do histograma e recalculer os valores de $D_{[v\ 4,3]}$ e $D_{[1,0]}$, utilizando a equação 18 e 19. Como os dados do relatório do equipamento são em base volumétrica e houve interferência na distribuição de frequência com a retirada de uma parte dos resultados, a nova DTP foi refeita utilizando o cálculo com base o número de partículas (N_p). De acordo com Sayer (2010), o N_p é calculado a partir da massa utilizada de monômero (m_{st}), a conversão do monômero (χ), o volume da partícula (v_p) e a densidade do poliestireno ($\rho_{pol} = 1,047\ g/cm^3$) conforme a expressão 38:

$$N_p = \frac{\chi * m_{st}}{v_p * \rho_{pol}} \quad (38)$$

Como:

$$v_p = \frac{4}{3} * \pi * \left(\frac{D_p}{2}\right)^3 \quad (39)$$

Substituindo a eq. 39 na eq. 38 tem-se que:

$$N_p = \frac{6 * \chi * m_{st}}{\pi * \rho_{pol} * (D_p)^3} \quad (40)$$

Capítulo 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Fase 1 – Formação das gotas de monômero com o canal junção “T”

Primeiro é avaliada a estabilidade do sistema de gotas de monômero em água.

Nas primeiras análises qualitativas feitas no microscópio, foi observada a degradação por difusão Ostwald entre as gotas de monômero. Daí concluiu-se da necessidade de utilizar na formulação um coestabilizador na fase orgânica.

A literatura indica o N-Hexadecano, (Yadav *et al.* 2012), produto orgânico de cadeia longa e que normalmente é utilizado nas reações de polimerização para miniemulsão. Foi adicionado 1% do Hexadecano (Yadav *et al.*, 2012), na fase dispersa e no microscópio observou-se que as gotas ficavam estáveis mesmo após 10 minutos o que foi considerado um tempo suficiente para poder fazer as análises deste trabalho. A formulação ficou então ajustada conforme tabela 8.

Tabela 8 – Formulação ajustada da primeira fase

Fluxo 1 (Q_d)	Fase Orgânica	99% Monômero 1% N-Hexadecano
Fluxo 2 (Q_c)	Fase Aquosa	Água Destilada SLS = 1 e 3% - wt%

A tabela 9 apresenta os resultados dos experimentos com 1% de surfactante e mostra a variação do tamanho da gota de monômero formada com a variação da vazão da fase contínua (Q_c), mantendo constante a vazão da fase dispersa Q_d = 16,7 µL/min. Para cada experimento foram feitas 5 réplicas e o diâmetro da gota de cada amostra é o resultado de uma média aritmética de dez medições.

Tabela 9 – Resultados de D_g para experimentos com 1% SLS e $Q_d = 16,7 \mu\text{L}/\text{min}$

1% SLS	Q_c	Proporção	Amostra - \bar{D}_g [μm]					\bar{D}_g	$\hat{\sigma}$	CV
	$\mu\text{L}/\text{min}$	Q_d / Q_c	1	2	3	4	5	μm	μm	$\hat{\sigma} / \bar{D}_g$
Exp 1	16,7	1:1	Não houve formação de gotas					-	-	-
Exp 2	83,5	1:5	Não houve formação de gotas					-	-	-
Exp 3	167	1:10	296	245	247	247	244	255,8	12,71	0,050
Exp 4	250	1:15	219	219	221	228	223	222,0	19,17	0,086
Exp 5	334	1:20	204	209	197	209	208	205,4	23,69	0,115
Exp 6	667	1:40	172	163	163	167	196	172,2	27,25	0,158
Exp 7	1333	1:80	92	92	91	86	126	97,4	32,87	0,337
Exp 8	1670	1:100	57	60	68	82	86	70,6	29,24	0,414
Exp 9	2500	1:150	62	62	71	68	83	69,2	30,46	0,440

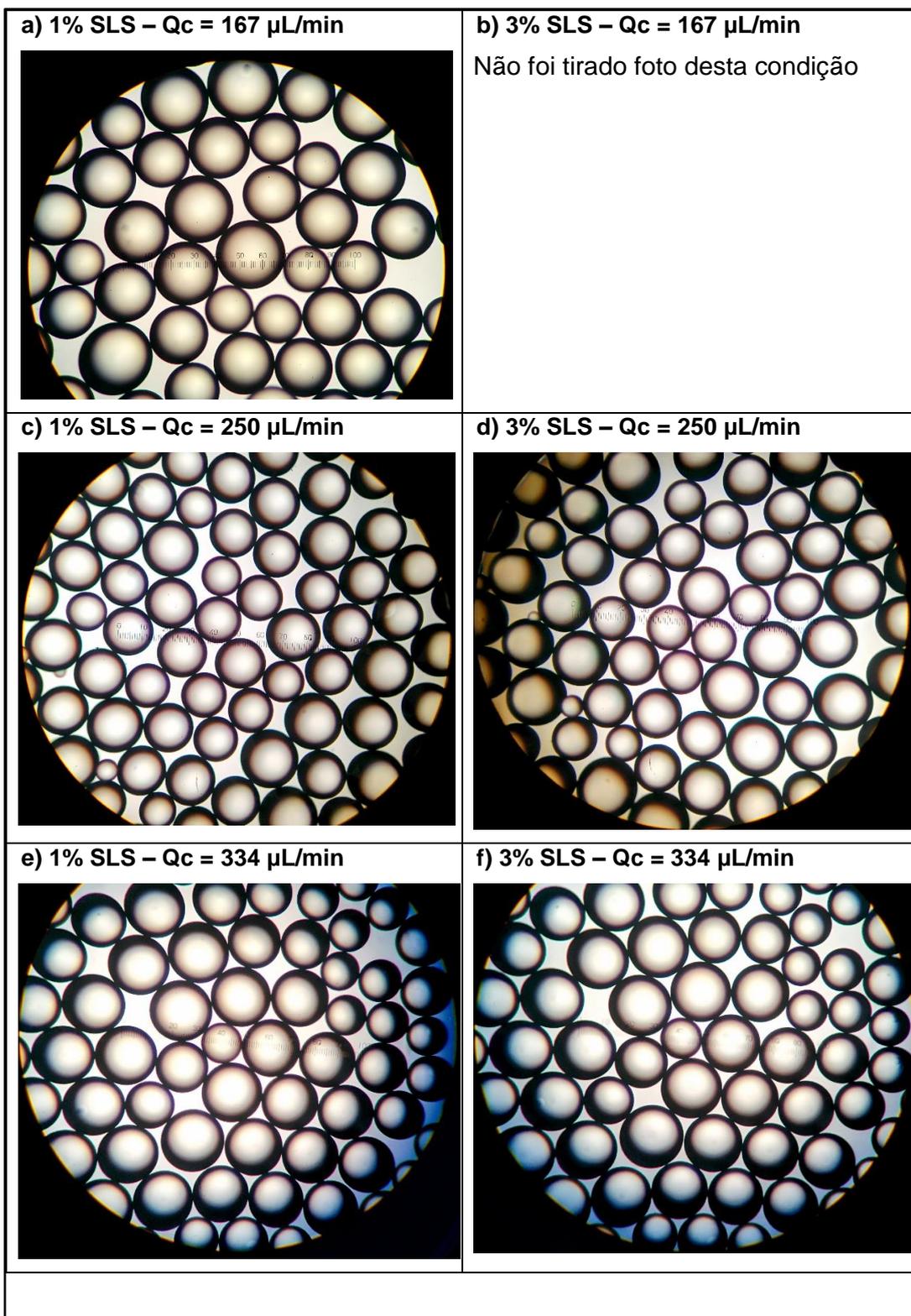
A tabela 10 são os resultados dos experimentos com 3% de surfactante quando foram aplicados os mesmos procedimentos acima.

Tabela 10 – Resultados de D_g para experimentos com 3% SLS e $Q_d = 16,7 \mu\text{L}/\text{min}$

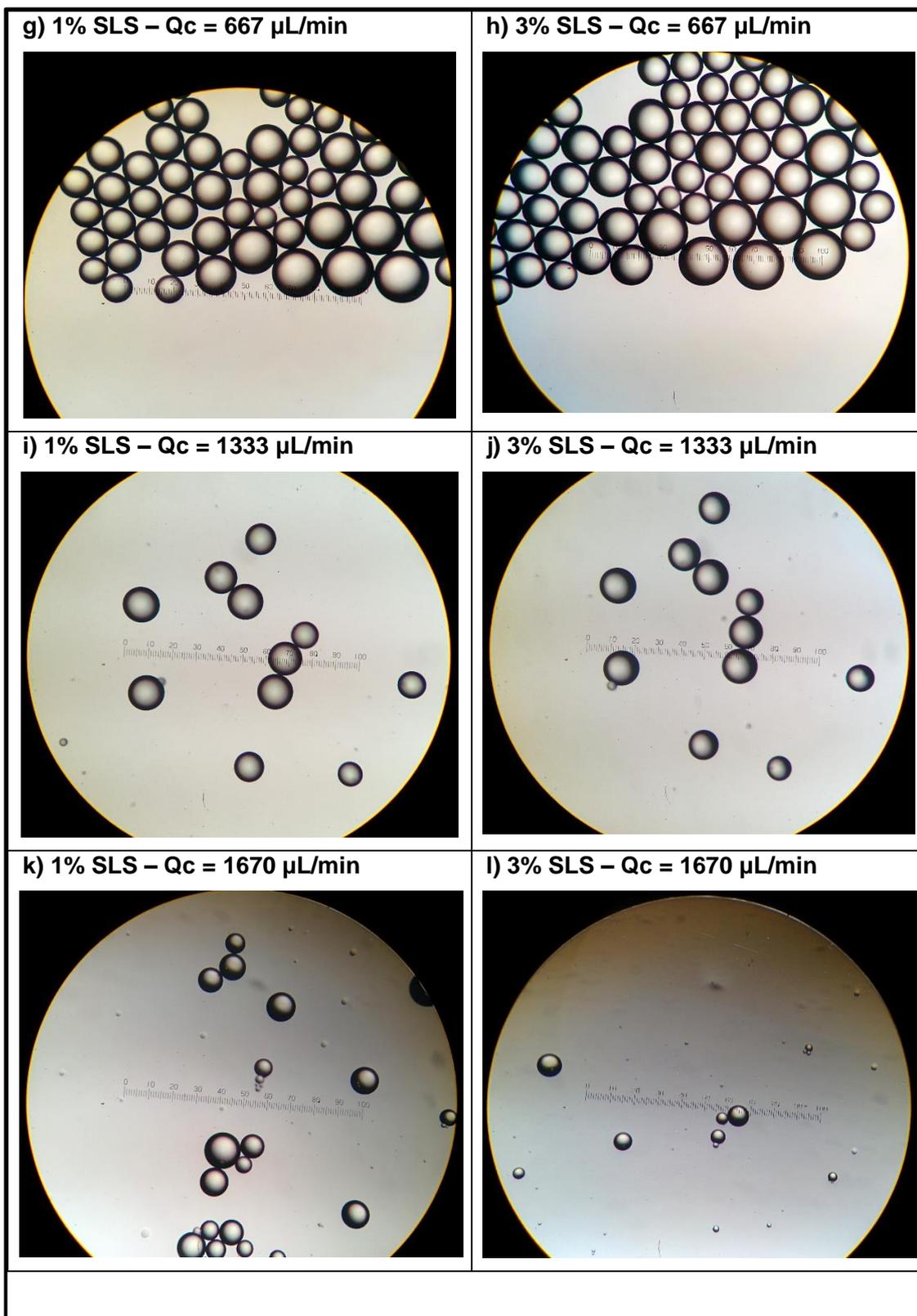
3% SLS	Q_c	Proporção	Amostra - \bar{D}_g [μm]					\bar{D}_g	$\hat{\sigma}$	CV
	$\mu\text{L}/\text{min}$	Q_d / Q_c	1	2	3	4	5	μm	μm	$\hat{\sigma} / \bar{D}_g$
Exp 10	16,7	1:1	Não houve formação de gotas					-	-	-
Exp 11	83,5	1:5	Não houve formação de gotas					-	-	-
Exp 12	167	1:10	243	235	248	239	255	244,0	34,57	0,142
Exp 13	250	1:15	223	205	204	221	210	212,6	23,44	0,110
Exp 14	334	1:20	193	204	194	224	200	203,0	29,90	0,147
Exp 15	667	1:40	151	144	133	164	162	150,8	25,43	0,169
Exp 16	1333	1:80	109	127	97	78	81	98,4	31,43	0,319
Exp 17	1670	1:100	77	62	90	73	90	78,4	34,86	0,445
Exp 18	2500	1:150	61	57	45	52	46	52,2	24,10	0,462

Para cada experimento, foram tiradas fotos das imagens através da objetiva do microscópio e foram obtidas as imagens apresentadas na figura 28:

Figura 28 – Fotos dos experimentos tirados na objetiva do microscópio



Continua



Os fotos foram tiradas na objetiva do microscópio de cada experimento: a) 1% SLS e $Q_c = 167 \mu\text{L}/\text{min}$; c) 1% SLS e $Q_c = 250 \mu\text{L}/\text{min}$; d) 3% SLS e $Q_c = 250 \mu\text{L}/\text{min}$; e) 1% SLS e $Q_c = 334 \mu\text{L}/\text{min}$; f) 3% SLS e $Q_c = 334 \mu\text{L}/\text{min}$; g) 1% SLS e $Q_c = 667 \mu\text{L}/\text{min}$; h) 3% SLS e $Q_c = 667 \mu\text{L}/\text{min}$; i) 1% SLS e $Q_c = 1333 \mu\text{L}/\text{min}$; j) 3% SLS e $Q_c = 1333 \mu\text{L}/\text{min}$; k) 1% SLS e $Q_c = 1670 \mu\text{L}/\text{min}$; l) 3% SLS e $Q_c = 1670 \mu\text{L}/\text{min}$.

Nos experimentos de menor vazão da fase aquosa, ou seja, os experimentos 1, 2, 10 e 11 não houveram formações de gotas. Na coleta da amostra na saída do microrreator, já era verificado que as fases ainda se mantinham separadas o que indica que as tensões superficiais dos dois líquidos nestas vazões eram importantes e ainda predominavam sobre as forças viscosas.

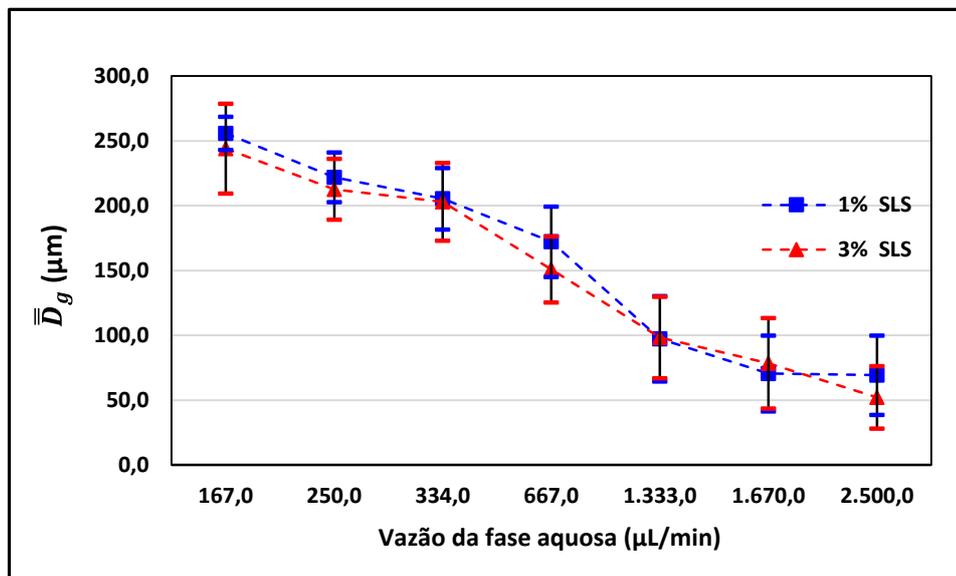
Vazões baixas da fase contínua como nos experimentos de 16,7 e 83,5 $\mu\text{L}/\text{min}$, levam a baixos valores do número adimensional Ca e, sabendo que o microrreator opera em fluxo laminar (calculado no item 5.2, Eq. 41), os fluídos não se misturavam por convecção e sim fluíram lado a lado havendo mistura apenas por difusão na interface tal qual foi observado na saída do microrreator e coincidindo com o relatado na abordagem de Steinbacher e Mcquade (2006) na figura 10.

Os experimentos realizados com vazões maiores da fase contínua, ou seja, para $Q_c > 83,5 \mu\text{L}/\text{min}$ houve não apenas a formação de gotas de monômero para ambas as condições de 1 e 3 % de emulsificante, como também foi verificado que quanto maior a vazão da fase aquosa, menor o diâmetro médio das gotas (\bar{D}_g). A tabela 11 é um resumo dos dados dos experimentos e apresenta o diâmetro médio das gotas em função da vazão da fase contínua Q_c nas concentrações de 1 e 3% de SLS.

Tabela 11 – Diâmetro das gotas

Q_c	1% SLS		3% SLS	
	\bar{D}_g	$\hat{\sigma}$	\bar{D}_g	$\hat{\sigma}$
$\mu\text{L}/\text{min}$	(μm)	(μm)	(μm)	(μm)
167,0	255,8	12,7	244,0	34,6
250,0	222,0	19,2	212,6	23,4
334,0	205,4	23,7	203,0	29,9
667,0	172,2	27,2	150,8	25,4
1.333,0	97,4	32,9	98,4	31,4
1.670,0	70,6	29,2	78,4	34,9
2.500,0	69,2	30,5	52,2	24,1

Estes resultados também estão apresentados, bem como as barras de incertezas na figura 29:

Figura 29 – Diâmetro das gotas e a taxa de fluxo Q_c 

Tamanho das gotas de monômero formados ajustando a taxa de fluxo da fase aquosa com 1% e 3% de Surfactante. O diâmetro médio da partícula diminui com o aumento da taxa de fluxo da fase aquosa.

Foi constatada a redução do diâmetro das gotas com o aumento da vazão da fase contínua (Q_c), o que também foi relatado na literatura (Steinbacher & Mcquade, 2006; Nisisako *et al.*, 2004 e Serra *et al.*, 2013).

Os experimentos com a vazão Q_c maior ou igual a 167,0 $\mu\text{L}/\text{min}$ apresentaram formação de gotas de monômero (ver tabela, 9 e 10), mas os valores começaram a tender a um limite. A formação de gotas com vazão maiores denota Ca maior e que as viscosidades dos fluidos passam a ter um papel importante e com maior predominância em relação à tensão superficial dos mesmos e as forças viscosas passam a influenciar e agir sobre a camada de fluxo quebrando-o em gotas.

Com tensões superficiais diferentes para as fases aquosas preparadas com concentrações de 1 e 3% de emulsificante, não houve alterações significativas quanto ao comportamento dos fluidos, fato comprovado pela mesma tendência das curvas apresentadas na figura 29. Para este trabalho, a importância desta análise se deve ao fato de que esta será a faixa de concentração de SLS utilizada na próxima fase, que é a reação de polimerização no microrreator.

Ao aumentar Q_c e diminuir o tamanho médio das gotas D_g , foi verificado um gradativo aumento na dispersão de D_g mostrado nas tabelas 9 e 10 como o desvio padrão estimado ($\hat{\sigma}$) e pelo coeficiente de variação (CV). De fato, distribuições mais largas de

tamanho das gotas podem ser verificadas nas fotos da figura 28 para valores maiores de Q_c . Soma-se a isto, há também uma maior dificuldade de medição do tamanho das gotas quando as mesmas estão em maior movimento devido a maior presença de água. Nos fluxos com vazão intermediária, ou seja, $167,0 < Q_c < 334 \mu\text{L}/\text{min}$ há maior concentração de gotas e as mesmas ficam estáticas facilitando a medição (ver figura 28 a/c/d/e/f). Para $Q_c > 334,0 \mu\text{L}/\text{min}$, as gotas se movimentam com maior liberdade pela maior presença de água.

5.2 Estudo do fluxo no Microrreator Syrris.

Foi verificado que o fluxo de dois líquidos imiscíveis, passando por misturadores estáticos em dispositivos microfluídicos estão em condições de fluxo laminar (Thorsen *et al.*, 2001; Steinbacher & Mcquade, 2006; Nisisako *et al.*, 2004; Serra *et al.*, 2013). Utilizando a equação (24) e (27), foi feito o cálculo do número de Reynolds (Re) para as vazões da fase contínua, Q_c . Como simplificação, utilizam-se os dados da água destilada a 25°C , já que o uso do emulsificante na água não altera significativamente o resultado final.

Como exemplo do cálculo de Re , utiliza-se a vazão da fase contínua $Q_c = 16,7 \mu\text{L}/\text{min}$ utilizado no primeiro experimento e a equação (27) com os parâmetros da fase contínua conforme fornecido pela tabela 05. Os valores foram substituídos com a devida conversão de unidades.

Densidade Água (25°C): $\rho_a = 0,99705 \text{ g}/\text{cm}^3$

Viscosidade da água (25°C): $\eta_a = 0,008903 \text{ g}/\text{cm}.s$

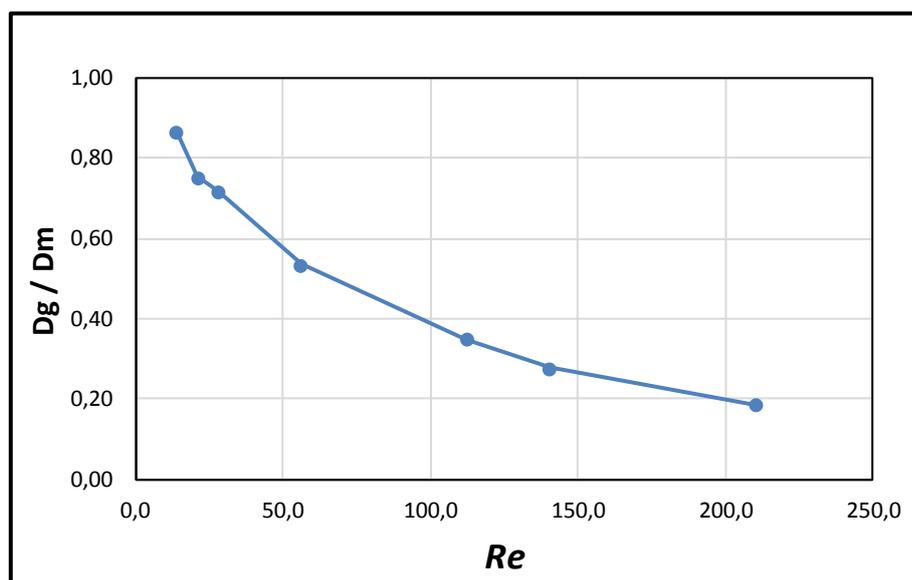
$$Re = \frac{0,99705 * 16,7 * 10^{-3} * 4}{0,008903 * \pi * 60 * 282 * 10^{-4}} = 1,4 \quad (41)$$

Para as demais vazões da fase contínua Q_c e $Q_d = 16,7 \mu\text{L}/\text{min}$, os resultados do número Re estão apresentados na tabela 12 e no gráfico na figura 30:

Tabela 12 – Cálculo do número de Reynolds (Re)

Medidas Experimentais			
Q_c [$\mu\text{L}/\text{min}$]	\bar{D}_g [μm]	\bar{D}_g/D_m	Re
16,7	-	-	1,4
83,5	-	-	7,0
167,0	244,0	0,87	14,1
250,0	212,6	0,75	21,1
334,0	203,0	0,72	28,1
667,0	150,8	0,53	56,2
1.333,0	98,4	0,35	112,3
1.670,0	78,4	0,28	140,7
2.500,0	52,2	0,19	210,7

Figura 30 – Comportamento do Fluxo do microrreator



Fluxos com $Re < 2000$ são caracterizados como fluxos laminares (Steinbacher & Mcquade, 2006). Encontrado $1,4 < Re < 211$, portanto foi constatada a condição de fluxo laminar no microrreator tipo *chip* da Syrris tal qual é citado na literatura.

5.3 Polimerização no Microrreator Syrris

Conforme planejamento, foi colocado 1% de Persulfato de sódio (iniciador) na fase aquosa com 1% e 3 % de emulsificante. Iniciaram-se os experimentos utilizando a relação de vazões Q_c/Q_d com proporção intermediária para alta. Os experimentos foram executados para reação de polimerização na sequência da tabela 13:

Tabela 13 – Resultados iniciais de reações de polimerização com $Q_d = 16,7 \mu\text{L}/\text{min}$

Experi- mentos	Q_c [$\mu\text{L}/\text{min}$]	Monômero (%)	τ (min)	Iniciador (%)	SLS (%)	Resultado
19	667,0	2,4	0,365	1	1	Não houve conversão
20	667,0	2,4	0,365	1	3	Não houve conversão
21	1.333,0	1,2	0,185	1	1	Não houve conversão
22	1.333,0	1,2	0,185	1	3	Não houve conversão
23	2500,0	0,6	0,099	1	1	Não houve conversão
24	2500,0	0,6	0,099	1	3	Não houve conversão

Uma grande vantagem do microrreator é ter rapidamente os resultados. Estes 6 primeiros experimentos (tabela 13), foram apenas de caráter exploratório, pois esta relação Q_c/Q_d está bem distante da formulação planejada com 15% de monômero, mas mesmo assim merece algumas observações:

- Mesmo com iniciador, observou-se no microscópio a formação de gotas de monômero, tal qual na primeira fase.
- Nos experimentos 19 e 20 foram observados no microscópio a presença de partículas microscópicas de polímero sobre as gotas de monômero indicando uma baixíssima conversão.

5.3.1 Experimentos com 15% de monômero na formulação:

Para obter a porcentagem em peso de estireno desejada, foi feito a proporção de vazão Q_c/Q_d obedecer a relação 85:15 e assim mais dois experimentos foram executados conforme tabela 14:

Tabela 14 – Resultados de reações de polimerização com 15% estireno

Experi- mentos	Q _d [μL/min]	Q _c [μL/min]	τ (min)	Iniciador (%)	SLS (%)	Resultado
25	90	500	0,424	1	1	Não houve conversão
26	90	500	0,424	1	3	Não houve conversão

Novamente foi observada a presença de gotas de monômero pelo microscópio e também a presença de partículas microscópicas de polímero sobre as gotas, porém desta vez foi percebido claramente que estava havendo degradação das mesmas por difusão de Ostwald.

Foi decidido colocar mais N-hexadecano no monômero subindo a concentração para 3% e fixar a concentração de emulsificante em 3% devido à baixa vazão da fase contínua Q_c que foi estabelecida.

Conforme verificado na fase 1 deste trabalho, para Q_c < 166,7 μL/min, fluxo laminar e Ca baixo a tensão superficial entre os dois fluidos é um importante fator a ser considerado (Steinbacher e Mcquade, 2006).

Decidiu-se também aumentar a concentração do iniciador para 2% para verificar a conversão. Todas estas alterações estavam dentro de um range de possibilidades previstos pela formulação planejada.

Mais dois experimentos foram realizados com estas novas condições (tabela 15):

Tabela 15 – Resultados de reações com 2% iniciador e 3% n-hexadecano

Experi- mentos	Q _d [μL/min]	Q _c [μL/min]	Monômero (%)	τ (min)	Iniciador (%)	SLS (%)	Resultado
27	90	500	15	0,424	2	3	Não houve conversão
28	90	500	15	0,424	2	3	Não houve conversão

Nestes novos ensaios foi observado que as gotas de monômero ficaram estáveis no microscópio, bem como a presença de partículas de polímero sobre as gotas. Com estes resultados, foi verificado que a degradação por difusão de Ostwald foi eliminada e a presença de partículas de polímero indicou que ajustes no processo poderiam aumentar a conversão.

Com as informações verificadas nos últimos experimentos, foi decidido utilizar a menor vazão possível da fase dispersa no reator ($Q_d = 10 \mu\text{L}/\text{min}$), ou seja, utilizar o maior tempo de residência possível e manter a porcentagem em peso de monômero em 15%. Deste modo foram feitos mais dois ensaios com a relação Q_c/Q_d conforme tabela 16:

Tabela 16 – Reações com maior tempo de Residência

Experi- mentos	Q_d [$\mu\text{L}/\text{min}$]	Q_c [$\mu\text{L}/\text{min}$]	Monômero (%)	τ (min)	Iniciador (%)	SLS (%)	Resultado
29	10	56,7	15	3,75	2	3	Polimerização ocorreu
30	10	66,7	13	3,26	2	3	Polimerização ocorreu

Nas condições da tabela 16, constatou-se a formação significativa de polímero. O látex produzido pelo experimento 29 estava extremamente viscoso, verificado pela dificuldade da saída da gota e pela demora em gotejar. Foi feito mais um experimento, aumentou-se um pouco a vazão da fase contínua para $66,7 \mu\text{L}/\text{min}$ (exp 30 – tabela 16), e nestas condições a polimerização também ocorreu.

A viabilidade de polimerização de estireno em emulsão em um microrreator tipo *chip* foi comprovada, conforme objetivo principal deste trabalho, porém foi verificada uma restrição importante de projeto que é a vazão mínima de cada canal do microrreator de $10 \mu\text{L}/\text{min}$. Com esta restrição, o tempo de residência (τ) também ficou limitado e no nosso caso, para manter a proporção de 15% entre Q_c e Q_d o tempo de residência máximo possível é de 3,75 minutos.

Para otimizar os principais parâmetros de processo do microrreator Syrris e com a experiência obtida até o experimento 30, foi concluído a faixa de trabalho para novos experimentos, conforme segue:

- 1º) A faixa de trabalho para a vazão da fase dispersa Q_d , deve ser a menor possível, de 10 a $15 \mu\text{L}/\text{min}$, pois para maiores vazões a conversão de monômero não ocorreu.
- 2º) Analisar a variação entre a proporção $Q_c:Q_d$ na faixa de 9:1 a 3:1, ou seja, entre 10 a 25% de concentração de monômero.
- 3º) Para as próximas etapas a proporção $Q_c:Q_d$ definida acarreta uma vazão da fase contínua Q_c baixa entre 75 a $90 \mu\text{L}/\text{min}$. A avaliação do risco de entupimento do

microrreator deve ser uma preocupação constante, principalmente para concentração de monômero acima de 15% (Yadav *et al.*, 2012)

- 4º) Conforme resultado dos experimentos anteriores, o estudo da variação do tempo de residência (τ) fica muito restrito, portanto este parâmetro foi mantido constante em 2,5 minutos para todos os experimentos descritos na tabela 7.
- 5º) Analisar o impacto da variação de temperatura do microrreator para 75, 80 e 85°C, bem como a variação da concentração do iniciador de 1,0 a 2,5%.
- 6º) Demais parâmetros e formulação utilizados nos experimentos 29 e 30 foram mantidos.

5.3.2 Análise das características do polímero obtido e a operacionalização do microrreator Syrris.

Os resultados experimentais propostos no capítulo 4.7 de materiais e métodos são apresentados neste capítulo. Delineado o trabalho experimental descrito no item 5.3.1, o método consistiu em fixar dois parâmetros, variando o terceiro em cada experimento e obter uma análise do processo. A amostragem foi repetida para todas as condições ensaiadas para verificar consistência dos resultados e detectar possível erro experimental.

A operacionalização do reator, ou tempo operacional do reator, foi definido por Yadav *et al.* (2012), como o tempo que o reator trabalha ininterruptamente até o entupimento. A preocupação com o entupimento do microrreator foi também uma pauta deste trabalho uma vez que vários artigos científicos sobre a polimerização em emulsão em microrreator, citados no capítulo 3, apresentaram estudos específicos sobre esta questão (Ghosh e Forsyth, 1976; Shoaf e Poehlein, 1989; Ouzineb *et al.*, 2004 e Yadav *et al.*, 2012).

5.3.2.1 Ocorrência de entupimento do Microrreator Syrris

Ao produzir várias amostras para cada condição de ensaio, foi verificado o entupimento do microrreator Syrris na seguinte condição de processo descrito na tabela 17:

Tabela 17 – Condições de operação em que ocorreu entupimento

Parâmetros	Microrreator Syrris Chip 250 μ L	Yadav <i>et al.</i> , 2012
Tempo de Operação (min)	3.600	140
Vazão total (μ L/min)	100	269
% Monômero (Qc/Qd = 75/25)	25%	25%
T ($^{\circ}$ C)	80 $^{\circ}$ C	80 $^{\circ}$ C
% SLS	3%	1%
% Iniciador	2%	2%
τ (min)	2,5	35,0
χ (%)	22,4%	88,0%

Os dados do artigo de Yadav *et al.* (2012) foram colocados na tabela 17 para comparação, pois possui a mesma referência quanto a % de monômero, temperatura e % do iniciador. A diferença está no tempo de residência e a faixa de conversão de monômero.

O ponto central do problema é a maior porcentagem de monômero na formulação, a vazão, o tempo de residência e a direta relação da conversão de monômero com a porcentagem do teor de sólidos (Yadav *et al.*, 2012). A probabilidade de entupimento de um reator tubular trabalhando com emulsão convencional em regime laminar, aumenta quando os teores de sólidos também aumentam (Ouzineb *et al.*, 2004).

No microrreator Syrris, o tempo de residência é baixo. O tempo de operação foi de aproximadamente 3.600 minutos até o entupimento nas condições de operação descritos na tabela 17. De fato, logo que iniciado o processo com 25% de monômero, foi observado no *chip*, um crescente branqueamento evidenciando a coagulação nas paredes do canal. O entupimento ocorreu com o processo de coleta de amostras em andamento.

Não ocorreram casos de entupimento no microrreator Syrris nos ensaios com 10 e 15% de monômero, nas mesmas condições de temperatura, tempo de residência, concentração de iniciador, concentração de surfactante e com maiores taxas de conversão, mesmo após vários dias de operação contínua.

Este resultado está coerente com o artigo de Yadav *et al.*(2012), que para evitar o entupimento recomenda reduzir a porcentagem de monômero da formulação para o máximo de 15% e reduzir o tempo de residência, pois altos teores de sólidos e longos tempos de residência aumentam a probabilidade de entupimento, devido ao aumento

da coagulação induzida pelo cisalhamento e a interação com as paredes do tubo respectivamente (Yadav, *et al.*, 2012).

Este fenômeno também foi relatado por Ouzineb *et al.* (2004), que concluiu que o aumento do teor de sólidos e a presença de maior quantidade de gotas de monômero em estágio precoce da reação em um reator tubular de pequenas dimensões aumentam a probabilidade de entupimento.

5.3.2.2 Resultados dos experimentos para conversão do monômero

Foram realizados três tipos de ensaios para determinação da conversão do monômero. Variação de Q_c/Q_d , temperatura e porcentagem de iniciador.

Para cada análise foram coletadas 3 amostras para posterior cálculo da média aritmética simples.

a) Ensaio 1: variação da proporção $Q_c:Q_d$

Com o objetivo de verificar a influência da relação entre a vazão da fase contínua Q_c com a fase dispersa Q_d no processo, a conversão de monômero foi analisada variando a proporção $Q_c:Q_d$, mantendo constante a temperatura em 80°C e a concentração do iniciador em 2%. Os resultados dos experimentos 1.1, 1.2 e 1.3 estão na tabela 18:

Tabela 18 – Conversão (%) com a variação de $Q_c:Q_d$ com $T = 80^\circ\text{C}$ e $[I] = 2,0\%$

Ensaio 1			CONVERSÃO (χ) Amostras			
Q_c / Q_d	τ (min)	Exp	a	b	c	Média
90 / 10	2,5	1.1	33,6%	32,6%	33,3%	33,2%
85 / 15	2,5	1.2	34,5%	30,6%	33,6%	32,9%
75 / 25	2,5	1.3	22,8%	22,8%	21,6%	22,4%

Para cada experimento foram feitas 3 réplicas e calculado a média aritmética simples, conforme tabela 18. Os dados obtidos neste ensaio demonstram que não há diferença significativa na conversão de monômero com valores médios de $\chi = 33\%$ para ambos os casos com formulação na faixa entre 10 a 15% de monômero (ensaio 1.1 e 1.2).

Com o aumento da concentração de monômero na formulação, ou seja, aumentado a vazão Q_d para $25 \mu\text{L}/\text{min}$) a taxa de conversão de monômero decresce para valor médio $\chi = 22,4\%$.

Aumentar a vazão Q_d e diminuir a vazão Q_c , indica que a formação da gota tenha ocorrido mais adiante no canal de reação por diminuir o número Ca conforme mencionado no item 2.12.2, e como consequência aumentar a vazão Q_d acarreta a redução do tempo de residência e a menor conversão de monômero (Steinbacher & Mcquade, 2006).

Foi nesta condição de operação do microrreator que ocorreu o entupimento, conforme mencionado no item 5.3.2.1, evidenciando uma correlação dos fatos uma vez que uma parte do polímero produzido durante o processo ficou incrustado nas paredes do canal de reação conforme observado visualmente neste experimento. Fato este observado em trabalhos realizados em polimerização em emulsão em reatores tubulares convencionais por Ouzineb, *et al.* (2004), e em microrreatores por Yadav *et al.*, (2012), quando foi relatado sobre a coagulação induzida pelo cisalhamento para maiores vazões da fase dispersa e aumento dos teores de sólidos, diminuindo o espaço entre as partículas, favorecendo a interação entre partícula-partícula e partícula-parede.

b) Ensaio 2: Variação da Temperatura

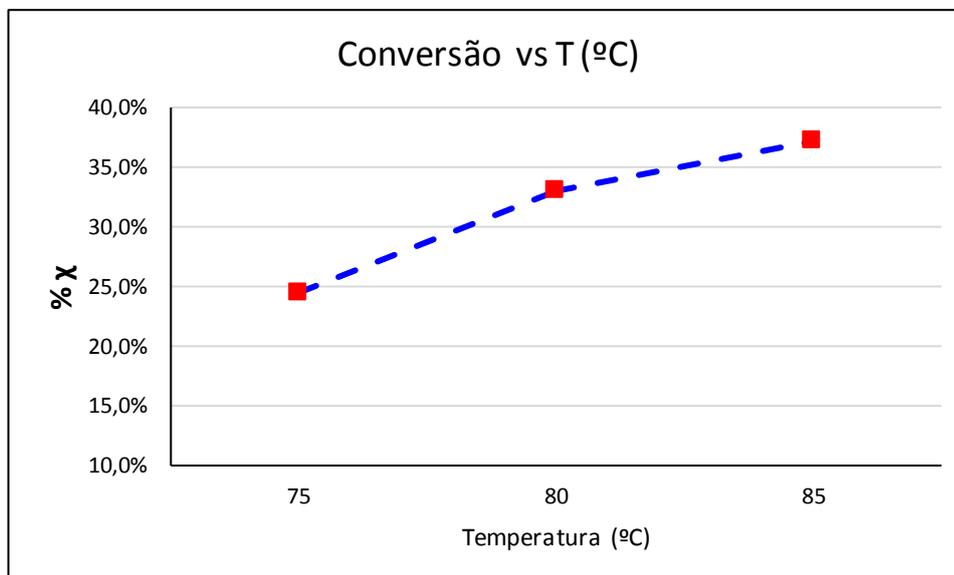
A conversão de monômero foi analisada variando a temperatura em três experimentos: 75, 80 e 85°C, mantendo a concentração do iniciador em 2% e a relação da vazão da fase contínua e dispersa $Q_c/Q_d = 85/15 \mu\text{L}/\text{min}$. Os resultados estão descritos na tabela 19:

Tabela 19 – Conversão (%) com variação de temperatura com $Q_c:Q_d = 85:15$ e % iniciador = 2%

Ensaio 2			CONVERSÃO (χ) Amostras			
T (°C)	τ (min)	Exp	a	b	c	Média
75	2,5	2.2	23,0%	28,7%	22,1%	24,6%
80	2,5	2.1	31,0%	34,5%	33,6%	33,0%
85	2,5	2.3	38,3%	36,6%	36,8%	37,2%

A conversão de monômero (χ) aumentou com o aumento da temperatura representado no gráfico da figura 31:

Figura 31 – Resultados de conversão de monômero com variação de temperatura



Este resultado era esperado, uma vez que o aumento de temperatura leva a um aumento da taxa de propagação k_p , da taxa de decomposição do iniciador k_d e de difusão favorecendo a conversão do monômero (Hirota. *et al.*, 2004)

No mecanismo cinético da reação de propagação descrito na equação 9, a constante cinética de propagação do estireno na temperatura da reação k_p é calculada conforme equação 42 (Sayer, 2010):

$$k_p = 1,89 * 10^{12} * e^{[-10400/(R.T)]} \quad (42)$$

Sendo R constante em cal/mol.K e a temperatura T em Kelvin a cinética de propagação k_p aumenta com o aumento da temperatura. Os resultados dos ensaios 2.1, 2.2 e 2.3 estão coerentes com a teoria.

c) Ensaio 3: Variação da Concentração do Iniciador.

O objetivo deste ensaio foi verificar a influência da concentração do iniciador na conversão de monômero variando o mesmo em quatro níveis: 1,0; 1,5; 2,0 e 2,5%. Os experimentos foram realizados com a temperatura constante $T = 80^\circ\text{C}$ e a relação de vazão da fase contínua e fase dispersa Q_c/Q_d constante e 85/15 $\mu\text{L}/\text{min}$. Os resultados estão descritos na tabela 20:

Tabela 20 – Conversão (%) com variação de % Iniciador com Qc:Qd = 85:15 e T = 80°C.

Ensaio 3			CONVERSÃO (X) Amostras			
% Inic	τ (min)	Exp	a	b	c	Média
1,0%	2,5	3.1	9,2%	9,6%	8,7%	9,1%
1,5%	2,5	3.2	16,4%	14,2%	10,7%	13,8%
2,0%	2,5	3.3	31,0%	30,6%	33,6%	31,7%
2,5%	2,5	3.4	24,6%	23,4%	24,0%	24,0%

Com três análises para cada experimento, foi calculada a média aritmética simples conforme a tabela 20. Os dados apresentam o aumento da conversão de monômero com o aumento da concentração de iniciador.

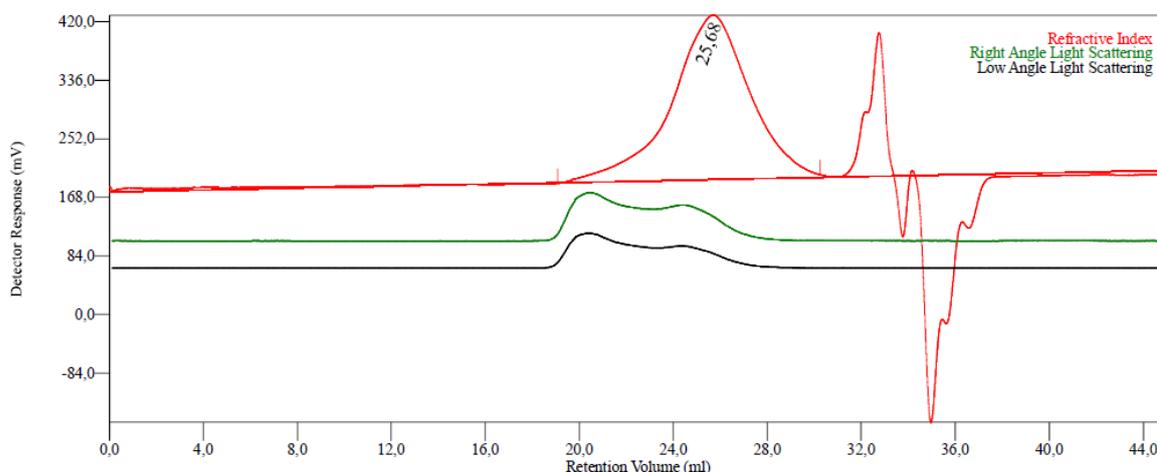
A temperatura recomendada para a decomposição térmica do Persulfato de sódio e de outros iniciadores térmicos é de 60 a 85°C (Asua, 2013). A temperatura utilizada nos experimentos foi de 80°C.

À medida que foi aumentada a concentração do iniciador para cada experimento, obteve-se como resultado o aumento do número de radicais livres formados por decomposição térmica (eq.01), o que favorece o aumento da conversão de monômero. A discrepância apresentada entre o experimento 3.4 com os demais experimentos pode ser atribuída a um erro experimental uma vez que este ensaio não foi efetuado na mesma sequência dos demais. Se houvesse condições operacionais para maior tempo de residência e maior taxa de conversão, este erro poderia ser minimizado.

5.3.2.3 Resultados e discussão das análises GPC

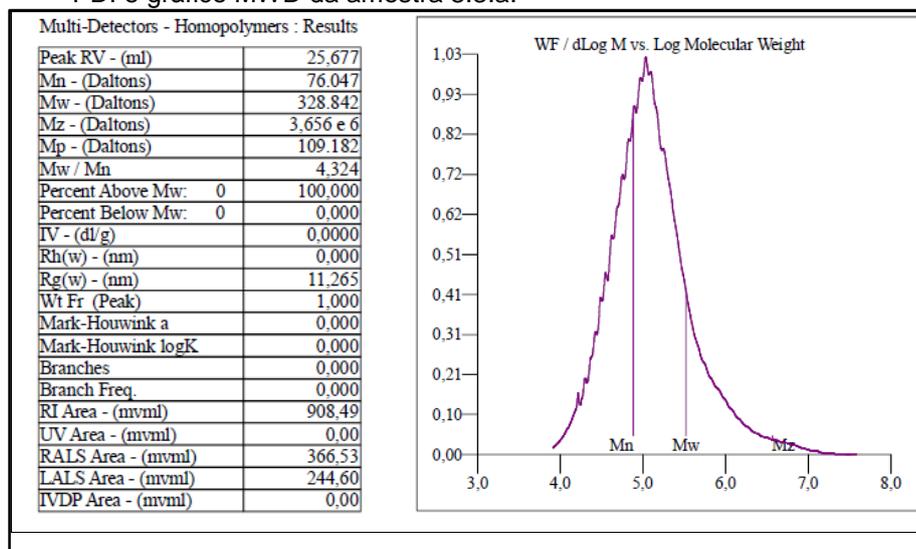
Uma análise de GPC típica para os experimentos realizados neste trabalho está apresentada na Figura 32:

Figura 32 – Análise de GPC para a amostra 3.3.- multidetectores (RI, RALS e LALS).



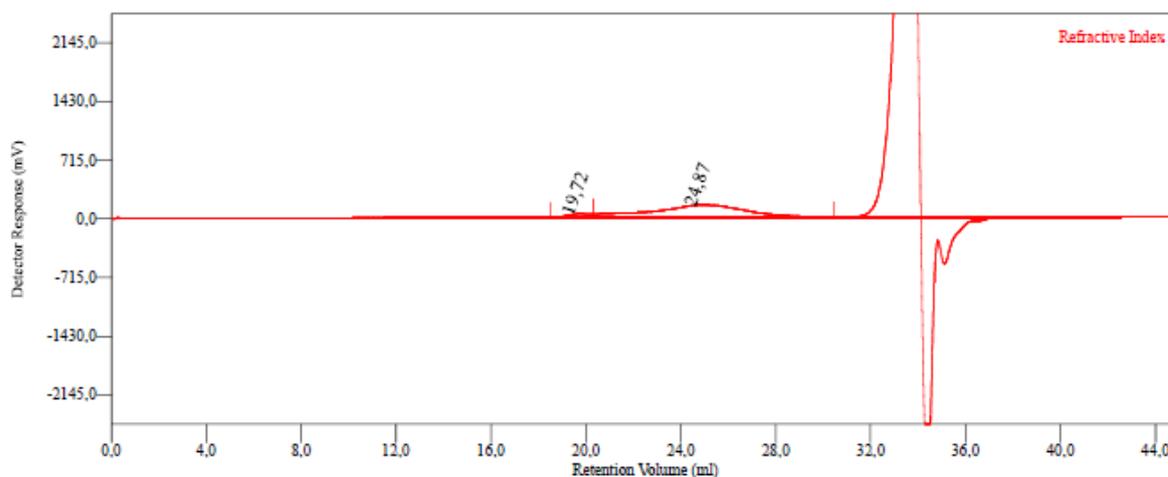
Com o volume retido definido pelo pico e a curva de calibração com um polímero padrão são gerados a tabela e gráfico conforme figura 33:

Figura 33 – Exemplo de tabela mostrando os resultados das massas moleculares, PDI e gráfico MWD da amostra 3.3.a.



Todos os resultados das amostras apresentaram o pico do volume retido (*peak RV*) variando em torno de 24,1 a 25,7 ml, porém algumas amostras apresentaram valores bimodais com dois picos detectados. Este segundo pico apresenta valores de volume retido menor, na faixa de 19,7 a 22,8 ml e conseqüentemente valores de massas moleculares bem maiores conforme exemplo na figura 34.

Figura 34 – Exemplo de gráfico com dois picos de volume retido da amostra 2.1.b.



Este segundo pico foi considerado fora do padrão e foi desconsiderado para este trabalho devido provavelmente, a erro experimental. A causa deste problema será parte de estudos futuros e então deverá ser investigada, pois pode ter origem na demora da coleta de amostras na saída do microrreator, reações colaterais durante a secagem da amostra na estufa ou ainda inconsistência na medição do equipamento para análise de GPC relatado por Fullin (2013). Os dados considerados das análises GPC para este estudo, foram todos coletados da mesma ordem quanto ao pico do volume retido. A mesma sequência de ensaios feitos para a determinação da conversão de monômero, foram realizados para as análises de GPC.

Os resultados de GPC dos ensaios quanto a variação da proporção Q_c/Q_d estão descritos na tabela 21:

Tabela 21 – Resultados de GPC do ensaio 1

Ensaio 1 - Variação $Q_c:Q_d / T = 80^\circ\text{C} / [I] = 2\%$					
MW	Mn (Da)	Mn (Da)	Mn (Da)	Mn (Da)	Mn _{médio} (Da)
	Mw (Da)	Mw (Da)	Mw (Da)	Mw (Da)	MW _{médio} (Da)
	PDI	PDI	PDI	PDI	PDI _{médio}
	Amostra a	Amostra b	Amostra c	Amostra d	
Exp 1.1 $Q_c:Q_d = 90:10$	82.965	91.456	94.121	131.746	100.072
	232.691	293.117	253.811	341.463	280.271
	2,8	3,2	2,7	2,6	2,8
Exp 1.2 $Q_c:Q_d = 85:15$	59.488	78.523			69.006
	146.341	291.331			218.836
	2,5	3,7			3,2
Exp 1.3 $Q_c:Q_d = 75:25$	64.806	134.111	54.176		84.364
	194.204	307.872	225.041		242.372
	3,0	2,3	4,2		2,9

Os resultados de GPC dos ensaios com variação de temperatura estão descritos na tabela 22:

Tabela 22 – Resultados de GPC do ensaio 2

Ensaio 2 - Variação da Temperatura / $Q_c:Q_d = 85:15 / [I] = 2\%$					
MW	Mn (Da)	Mn (Da)	Mn (Da)	Mn (Da)	Mn _{médio} (Da)
	Mw (Da)	Mw (Da)	Mw (Da)	Mw (Da)	MW _{médio} (Da)
	PDI	PDI	PDI	PDI	PDI _{médio}
	Amostra a	Amostra b	Amostra c	Amostra d	
Exp 2.2 $T = 75^\circ\text{C}$	46.190	203.236	91.671		113.699
	175.105	886.493	212.015		424.538
	3,8	4,4	2,3		3,73
Exp 2.1 $T = 80^\circ\text{C}$	59.488	78.523			69.006
	146.341	291.331			218.836
	2,5	3,7			3,17
Exp 2.3 $T = 85^\circ\text{C}$	43.076	76.007	68.442	34.045	55.393
	128.829	175.522	136.099	122.608	140.765
	3,0	2,3	2,0	3,6	2,54

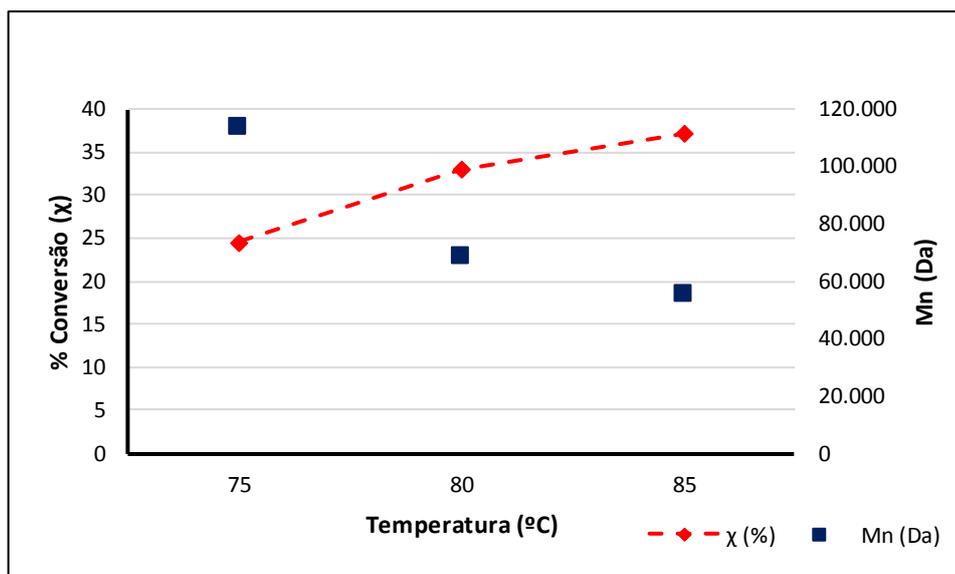
Finalmente, os resultados de análise de GPC para variação da concentração de iniciador, estão descritos na tabela 23:

Tabela 23 – Resultados de GPC do ensaio 3

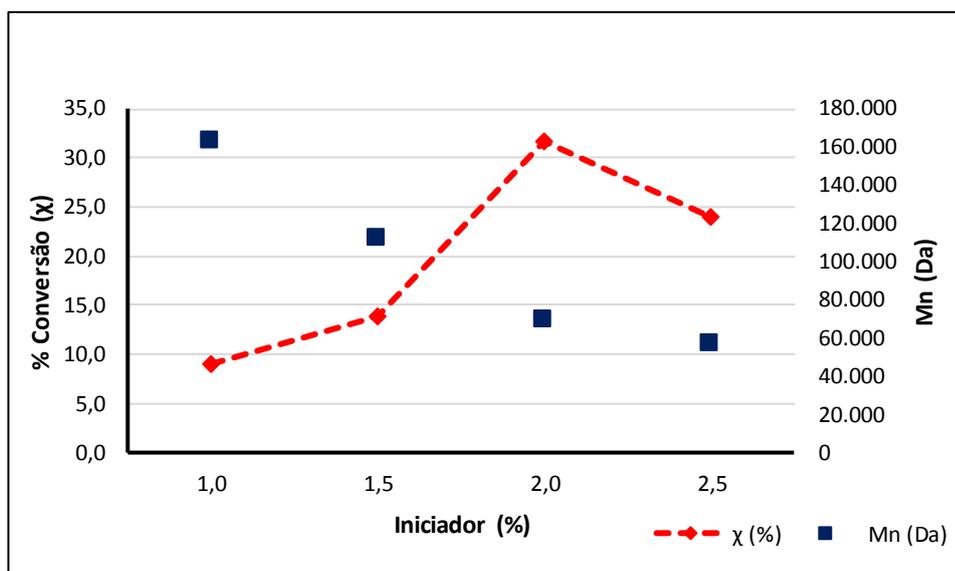
Ensaio 3 - Variação de [I] / Q _c :Q _d = 85:15 / T = 80°C					
MW	Mn (Da)	Mn (Da)	Mn (Da)	Mn (Da)	Mn _{médio} (Da)
	Mw (Da)	Mw (Da)	Mw (Da)	Mw (Da)	Mw _{médio} (Da)
	PDI	PDI	PDI	PDI	PDI _{médio}
	Amostra a	Amostra b	Amostra c	Amostra d	
Exp 3.1 [I] = 1%	121.814	200.066	131.102	197.441	162.606
	386.439	626.133	380.030	637.512	507.529
	3,2	3,1	2,9	3,2	3,12
Exp 3.2 [I] = 1,5%	123.566	79.613	92.211	154.108	112.375
	355.444	252.325	288.647	459.479	338.974
	2,9	3,2	3,1	3,0	3,02
Exp 3.3 [I] = 2,0%	59.488	78.523			69.006
	146.341	291.331			218.836
	2,5	3,7			3,17
Exp 3.4 [I] = 2,5%	50.924	76.047	39.305	59.923	56.550
	175.079	328.842	119.061	149.552	193.134
	3,4	4,3	3,0	2,5	3,42

Na tabela 21, os resultados de GPC para estes experimentos 1.1 a 1.3 indicam que não há variação significativa da massa molecular média com o aumento da vazão da fase dispersa Q_c. A reação de polimerização não foi completada devido ao baixo tempo de residência. A taxa de conversão de monômero nos experimentos 1.1 a 1.3, estão na tabela 18 e os resultados se encontram na faixa de 22,4 a 33,2% típica da etapa II da polimerização em emulsão quando ainda há presença de gotas de monômero. Nesta condição, não há mais presença de micelas (Harkins, 1945).

Com o tempo de residência constante em 2,5 minutos, a concentração do iniciador e a temperatura são os parâmetros que se alteraram nesta faixa de processo. Com os resultados obtidos nas análises de GPC descritos nas tabelas 21, 22 e 23, a os experimentos com a variação da temperatura e da concentração de iniciador comparados com a massa molecular e a conversão do monômero geraram os gráficos conforme figura 35 e 36 respectivamente

Figura 35 – Efeito da Temperatura em χ e M_n 

Comparação entre \bar{M}_n e a Conversão de Monômero com a variação da temperatura mantendo a concentração do iniciador constante em 2%

Figura 36 – Efeito do Iniciador em χ e M_n 

Comparação entre \bar{M}_n e a Conversão de Monômero com a variação da % Iniciador mantendo a temperatura constante de 80°C

As figuras 35 e 36 apresentam o aumento da conversão de monômero (χ), bem como a redução da massa molecular com o aumento da temperatura e com o aumento da concentração do iniciador respectivamente.

Conforme já mencionado, o efeito do aumento da temperatura favorece a cinética da reação provocando um aumento na taxa de conversão de monômero devido ao favorecimento da reação de propagação e ao mesmo tempo, ocorre o aumento do

número de radicais livres formados por decomposição térmica do iniciador. A presença de mais radicais causam o aumento da reação de terminação levando a uma redução do comprimento médio da cadeia do polímero e conseqüentemente menores massas moleculares.

Em estudo para reduzir o teor de monômero residual do látex, Hirota et al. (2004), obtiveram melhores resultados, com o aumento da temperatura combinando com a adição extra de iniciador térmico ao longo da reação de polimerização.

Finalmente, foram obtidos índices de polidispersão (PDI) na faixa de 2,5 a 3,5. Resultados considerados normais para reações de polimerização em emulsão em reatores tubulares convencionais (O'dian, 2004).

5.3.2.4 Resultados e discussão das análises de D_p e DTP

A distribuição de tamanhos (DTP) apresenta diversos parâmetros que a caracterizam: $D_{[v\ 3,2]}$, $D_{[v\ 4,3]}$, $D_{[v\ 0,1]}$, $D_{[v0,5]}$ e $D_{[v0,9]}$ (Figura 9). Os trabalhos da literatura não indicam exatamente qual parâmetro é usado, porém todos eles trazem informações verdadeiras devendo ser usado aquele que for o mais adequado ao propósito do trabalho. Nesta seção, são apresentados e avaliados alguns dos parâmetros disponíveis nas análises realizadas no equipamento Malvern Mastersizer X. De todas as funções que interferem no diâmetro da partícula (D_p) e da distribuição do diâmetro da partícula (DTP), a abordagem deste trabalho é verificar experimentalmente a influência da concentração de monômero e da concentração do iniciador aplicados no microrreator Syrris com geometria não convencional, tanto em microescala como o tipo de misturador tipo "T" do *chip*.

Foi mantida a mesma sequência de ensaios utilizados anteriormente. Para cada análise foram coletadas 2 amostras e os resultados estão descritos com os respectivos cálculos das médias aritméticas.

- a) Resultados do efeito da variação da proporção $Q_c:Q_d$ mantendo a temperatura em 80°C e a concentração do iniciador em 2%.

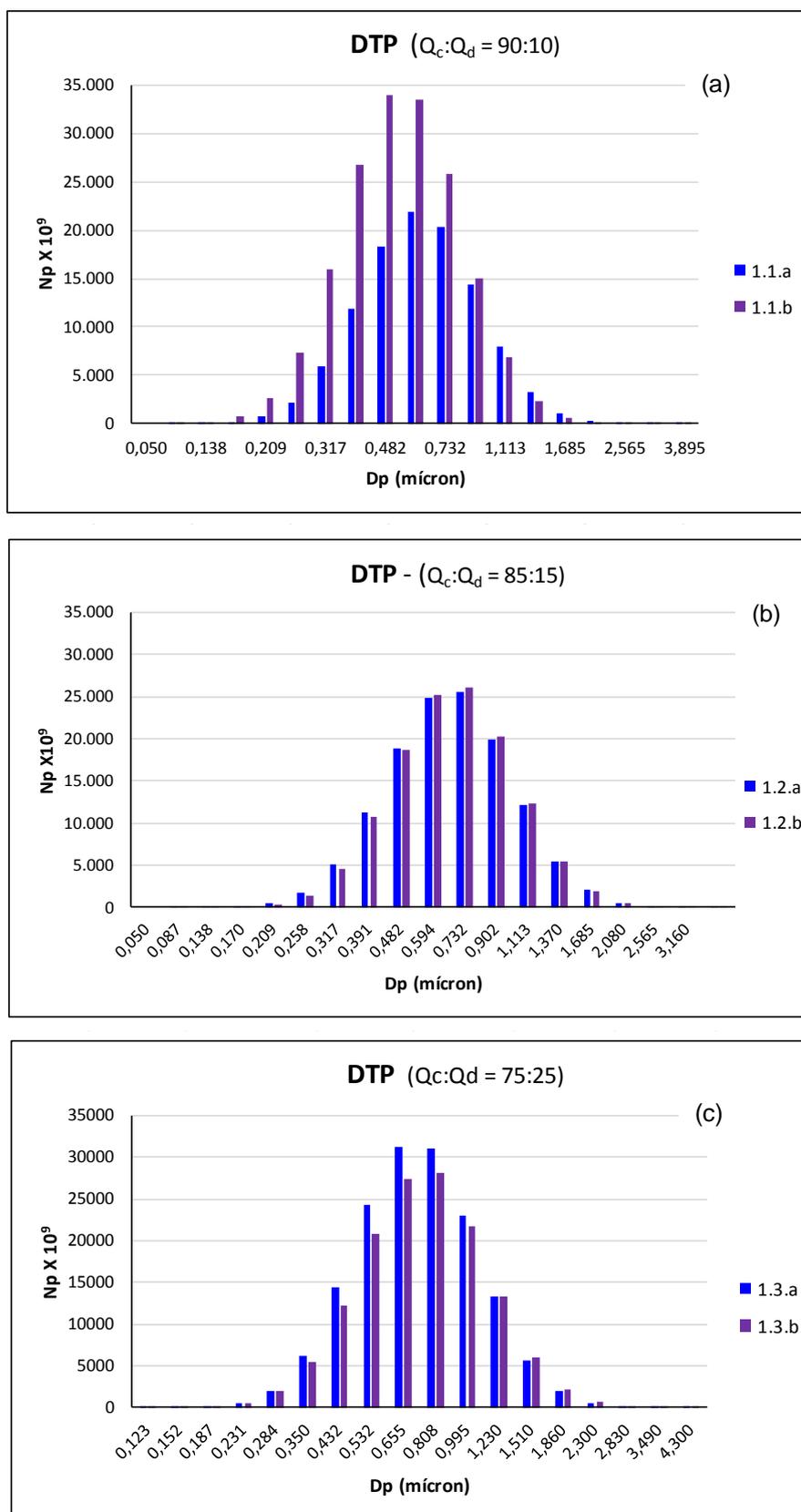
O objetivo deste ensaio foi verificar a influência do aumento da concentração de monômero no tamanho da partícula e na DTP. Para tanto foi aumentado a vazão da fase dispersa alterando a proporção $Q_c:Q_d$, e os resultados estão na tabela 24:

Tabela 24 – Resultados dos $D_{[v,4.3]}$, $D_{[v,0.1]}$, $D_{[v,0.5]}$ e $D_{[v,0.9]}$ do ensaio 1

Ensaio 1 - Variação $Q_c:Q_d / T = 80^\circ\text{C} / \% [I] = 2\%$			
Dp e DTP (μm)	$D_{[4,3]}$	$D_{[4,3]}$	$D_{[4,3]}\text{medio}$
	$D_{[v,0,10]}$	$D_{[v,0,10]}$	$D_{[v,0,10]}\text{medio}$
	$D_{[v,0,50]}$	$D_{[v,0,50]}$	$D_{[v,0,50]}\text{medio}$
	$D_{[v,0,90]}$	$D_{[v,0,90]}$	$D_{[v,0,90]}\text{medio}$
	Amostra a	Amostra b	Media
Exp 1.1 $Q_c:Q_d = 90:10$	1,11	0,95	1,03
	0,67	0,58	0,62
	0,94	0,81	0,87
	1,31	1,13	1,22
Exp 1.2 $Q_c:Q_d = 85:15$	1,20	1,19	1,20
	0,73	0,73	0,73
	1,02	1,01	1,01
	1,42	1,39	1,41
Exp 1.3 $Q_c:Q_d = 75:25$	1,15	1,20	1,17
	0,71	0,73	0,72
	0,98	1,02	1,00
	1,34	1,41	1,37

Conforme mencionado, foi calculado o número de partículas N_p , utilizando a equação 40 para cada classe de tamanho e frequência volumétrica conforme relatório do equipamento fornecido após cada análise (vide figura 27).

A DTP para os experimentos 1.1, 1.2 e 1.3 das amostras a e b, estão na figura 37:

Figura 37 – Gráficos de DTP e o efeito da variação da proporção $Q_c:Q_d$ 

Variação da proporção $Q_c:Q_d$ mantendo constante $T = 80^\circ$ e $[I] = 2,0\%$. a) $Q_c/Q_d = 90/10$; b) $Q_c/Q_d = 85/15$; c) $Q_c/Q_d = 75/25$

Os resultados obtidos mostram que neste ensaio, o aumento da concentração de monômero com o aumento da proporção Q_c/Q_d não resultou em mudança ou mesmo uma tendência de aumento no tamanho das partículas bem como sua distribuição também não apresentou alteração significativa dentro de uma margem de erro normal em experimentos.

- b) Resultados do efeito da variação da temperatura mantendo constante a relação $Q_c:Q_d = 85:15$ e a concentração do iniciador em 2%

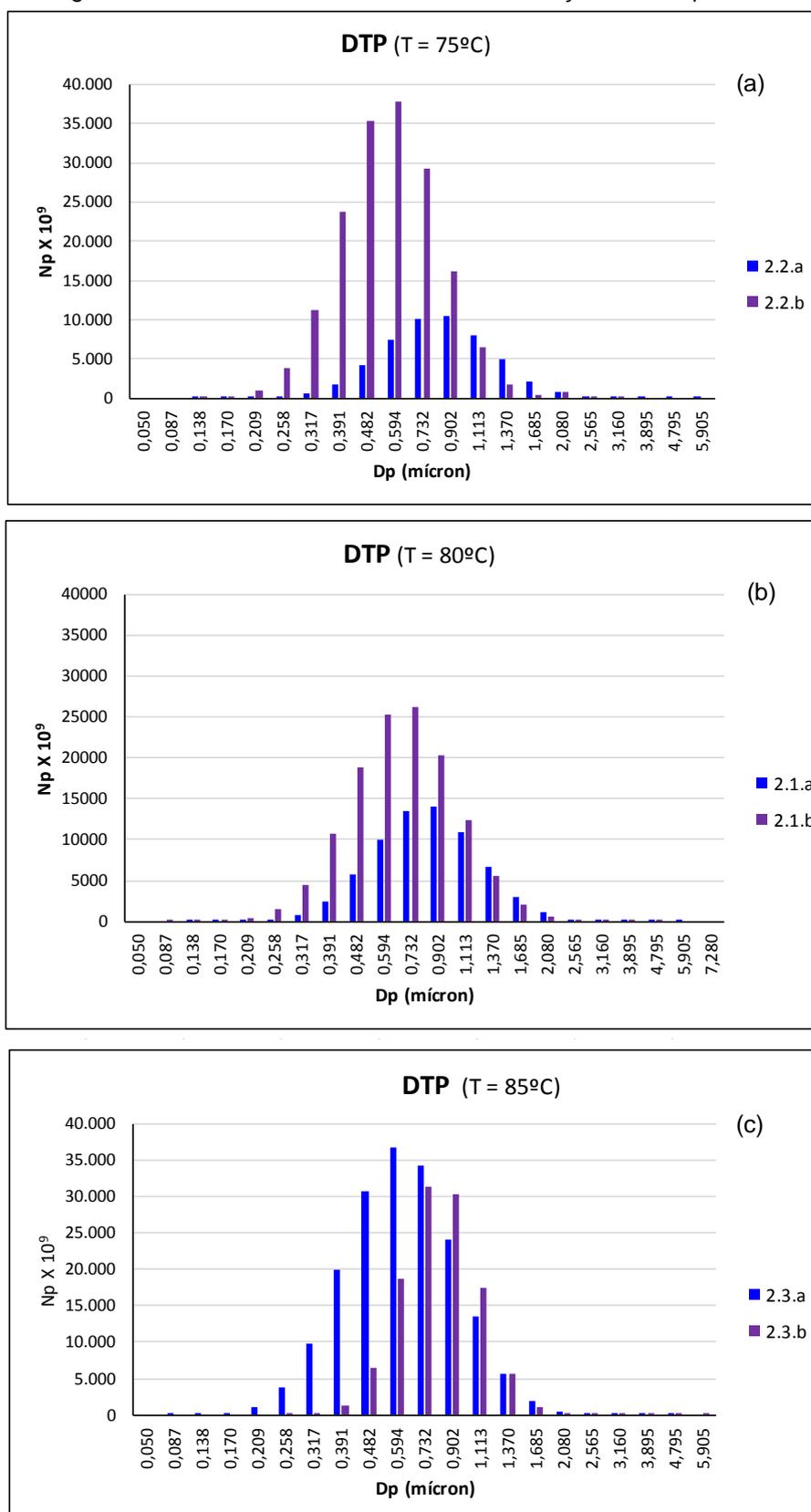
Foram realizados 3 experimentos variando a temperatura de 70, 80 e 85°C, mantendo as demais condições para análise que este efeito pode ocasionar no D_p e DTP. Os resultados estão na tabela 25:

Tabela 25 – Resultados de $D_{[v,4,3]}$, $D_{[v,0,1]}$, $D_{[v,0,5]}$ e $D_{[v,0,9]}$ do ensaio 2

Ensaio 2 - Variação T / $Q_c:Q_d = 85:15$ / % [I] = 2%			
D_p (μm)	$D_{[4,3]}$	$D_{[4,3]}$	$D_{[4,3]med}$
	$D_{[v,0,10]}$	$D_{[v,0,10]}$	$D_{[v,0,10]med}$
	$D_{[v,0,50]}$	$D_{[v,0,50]}$	$D_{[v,0,50]med}$
	$D_{[v,0,90]}$	$D_{[v,0,90]}$	$D_{[v,0,90]med}$
	Amostra a	Amostra b	Media
Exp 2.2 T = 75°C	1,05	1,04	1,05
	0,60	0,60	0,60
	0,88	0,87	0,87
	1,24	1,21	1,23
Exp 2.1 T = 80°C	1,18	1,19	1,19
	0,74	0,73	0,73
	1,01	1,01	1,01
	1,36	1,39	1,38
Exp 2.3 T = 85°C	1,11	1,07	1,09
	0,67	0,84	0,75
	0,94	0,99	0,96
	1,31	1,17	1,24

A DTP para os experimentos 2.1, 2.2 e 2.3 estão na figura 38:

Figura 38 – Gráficos de DTP e o efeito da variação da Temperatura



Varição da temperatura mantendo constante $Q_c/Q_d = 85/15$ e $[I] = 2,0\%$. a) T = 75°C; b) T = 80°C; c) T = 85°C

- c) Resultados do efeito da variação da concentração do iniciador, mantendo constante a relação $Q_c:Q_d = 85:15$ e a temperatura em 80°C conforme tabela 26:

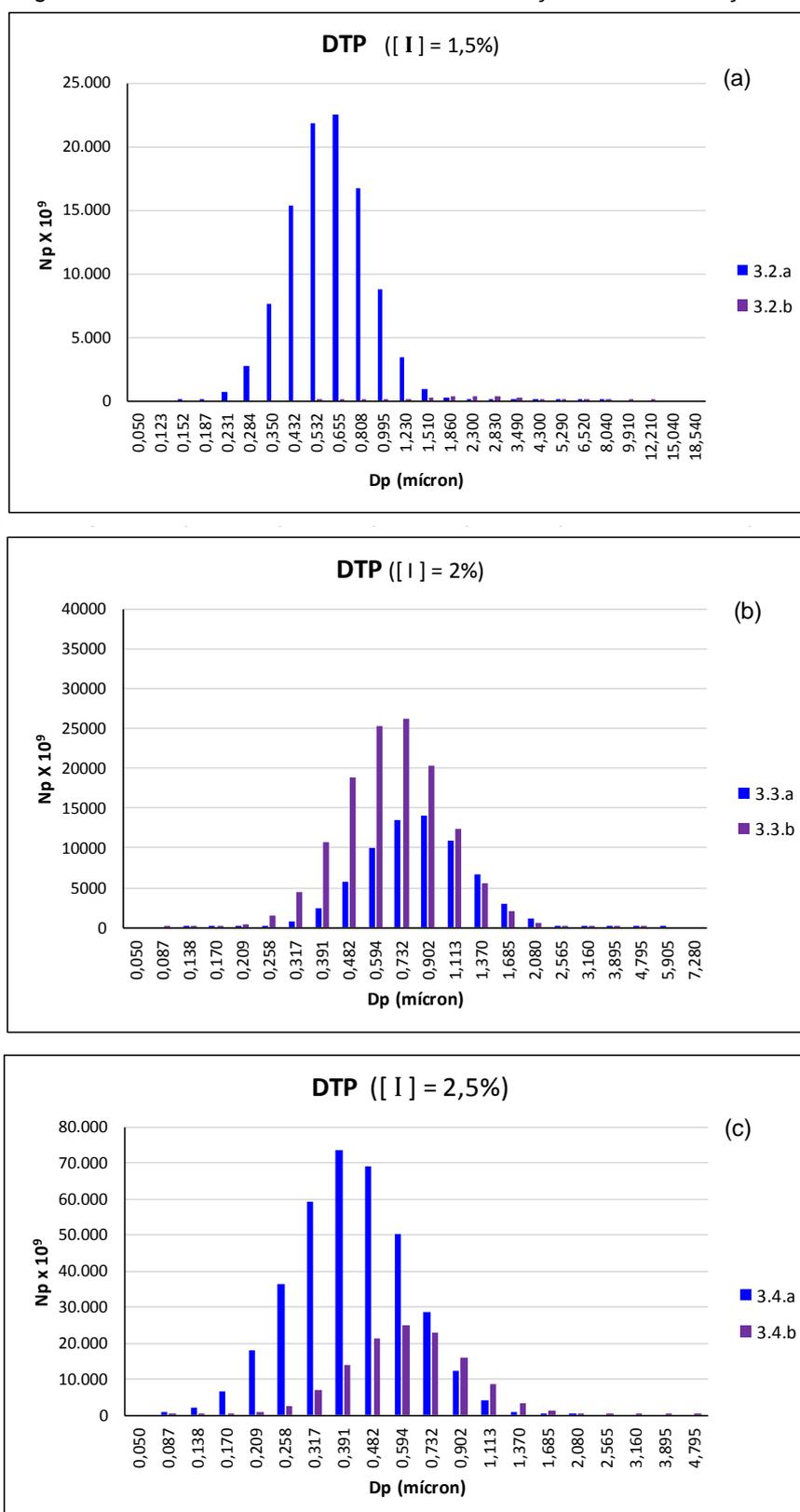
Tabela 26 – Resultados de $D_{[v,4.3]}$, $D_{[v,0.1]}$, $D_{[v,0.5]}$ e $D_{[v,0.9]}$ do ensaio 3

Ensaio 3 - Variação % [I] / $Q_c:Q_d = 85:15$ / $T = 80^\circ\text{C}$			
Dp (μm)	$D_{[4,3]}$	$D_{[4,3]}$	$D_{[4,3]}\text{medio}$
	$D_{[v,0,10]}$	$D_{[v,0,10]}$	$D_{[v,0,10]}\text{medio}$
	$D_{[v,0,50]}$	$D_{[v,0,50]}$	$D_{[v,0,50]}\text{medio}$
	$D_{[v,0,90]}$	$D_{[v,0,90]}$	$D_{[v,0,90]}\text{medio}$
	Amostra a	Amostra b	Media
Exp 3.1 [I] = 1,0%	-	-	-
	-	-	-
	-	-	-
	-	-	-
Exp 3.2 [I] = 1,5%	1,12		1,12
	0,58		0,58
	0,92		0,92
	1,71		1,71
Exp 3.3 [I] = 2,0%	1,18	1,19	1,19
	0,74	0,73	0,73
	1,01	1,01	1,01
	1,36	1,39	1,38
Exp 3.4 [I] = 2,5%	0,83	1,09	0,96
	0,45	0,66	0,56
	0,68	0,93	0,80
	1,01	1,28	1,15

No experimento 3.1 não foi atingido o nível de obscuridade exigido pelo Malvern para leitura. A conversão de monômero para 1,0% de iniciador foi de apenas 9,1% (vide tabela 20), e mesmo maiores quantidades de amostra não foram suficientes.

A DTP para os experimentos 3.2, 3.3 e 2.4 estão na figura 39:

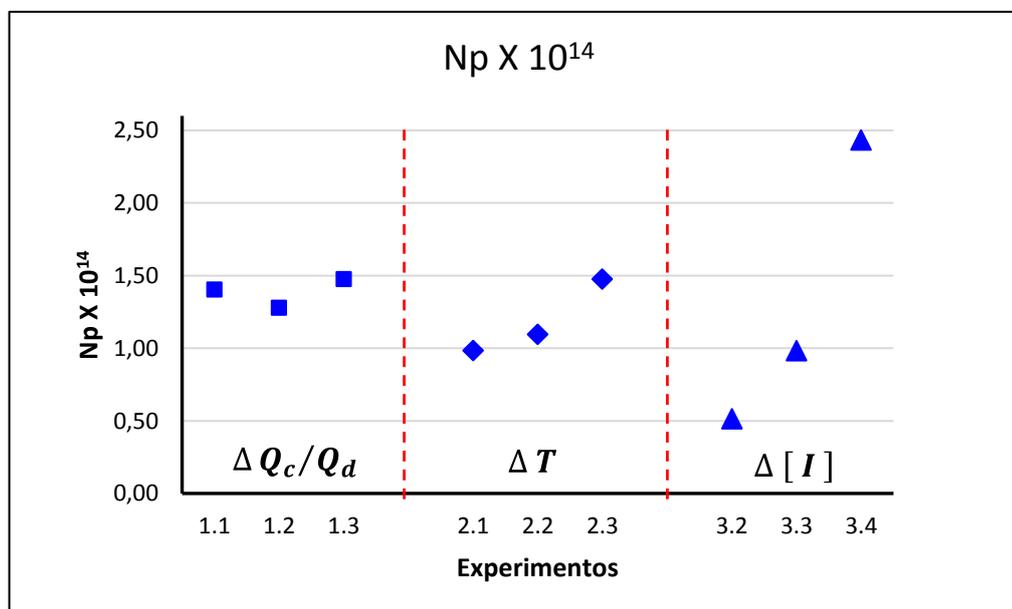
Figura 39 – Gráficos de DTP e o efeito da variação da concentração do Iniciador



Varição da Concentração do Iniciador com $Q_c/Q_d = 85/15$ e $T = 80^\circ\text{C}$. a) $[I] = 1,5 \%$; b) $[I] = 2,0\%$; c) $[I] = 2,5\%$

O número de partículas N_p obtido nos diversos experimentos está da ordem de 10^{14} partículas/litro de látex conforme figura 40

Figura 40 – Gráficos de N_p obtidos nos experimentos 1.1 a 3.4



Experimentos 1.1 a 1.3 relativos a variação da relação Q_c/Q_d , experimentos 2.1 a 2.3 relativos a variação de temperatura e experimentos 3.2 a 3.4 relativos ao aumento da concentração do iniciador.

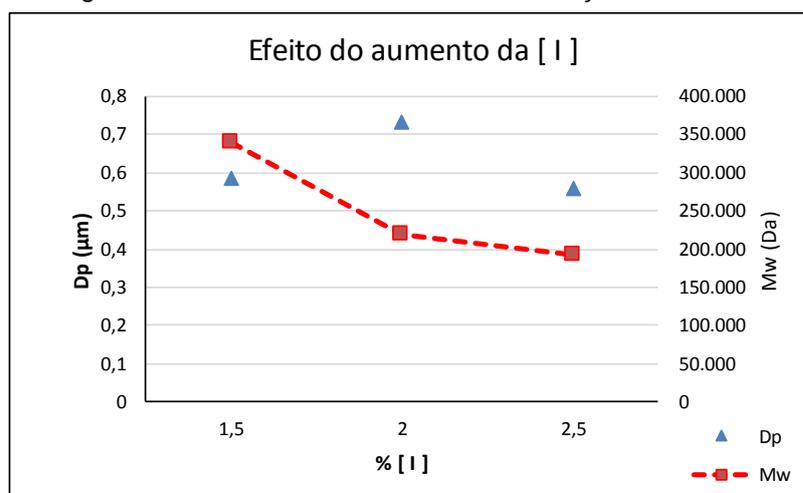
Conforme figura 40, o N_p aumentou consideravelmente com o aumento da concentração do iniciador para 2,5% no experimento 3.4. O diâmetro médio da partícula manteve praticamente o mesmo se comparados com os experimentos 3.2 e 3.3 conforme tabela 26 e a DTP na figura 39.

Quando a concentração do iniciador aumenta, mais radicais são gerados e a conversão de monômero aumenta proporcionando maior número de partículas (Hirota, 2004).

A taxa de polimerização depende dos tamanhos das partículas. Partículas pequenas contêm em média menos de um radical, diminuindo a taxa de terminação, provocando aumento da massa molecular ponderal média, \bar{M}_w (Asua, 2013).

No caso estudado, o efeito do aumento da concentração do iniciador não interferiu no aumento da \bar{M}_w , pois o tamanho das partículas (D_p) não se alteraram significativamente. O gráfico da figura 41 coloca em paralelo o diâmetro da partícula e \bar{M}_w .

Figura 41 – Efeito do aumento da concentração do iniciador



Os valores clássicos dos diâmetros da partícula obtidos em polimerizações em emulsão variam em média de 20 a 600 nm (Asua, 2013). Os resultados obtidos nos experimentos foram para os diâmetros médio do momento volumétrico, $D_{[v,4.3]}$ e diâmetros médios lineares, $D_{[v,0.1]}$ estão resumidos na tabela 27 a seguir:

Tabela 27: Resultados médios de $D_{[v,4.3]}$ e $D_{[v,0.1]}$

	$D_{[v,4.3]}$ µm	$D_{[v,0.1]}$ µm
média	1,11	0,67
Desvio padrão	0,087	0,077

Pode haver questionamento, pelos valores obtidos de tamanho de partícula, se o processo ficou no limite entre a polimerização em emulsão e suspensão.

Nas figuras 37, 38 e 39 onde encontram-se os gráficos de DTP são verificados que 95% dos valores estão abaixo de 1,0 µm, portanto os valores de dos diâmetros médios lineares obtidos podem levar a conclusão que a reação de polimerização foi em emulsão.

Capítulo 6 – CONCLUSÕES

Os experimentos realizados comprovaram que o microrreator tipo *chip* com 250 μL da Syrris é uma ferramenta adequada e pode ser utilizada para aplicações cujo controle de fluxo é um diferencial para criar diferentes condições de processamento. O tamanho das gotas de monômero foram modificadas flexivelmente variando as condições de vazão do microrreator.

Os resultados experimentais permitiram chegar as seguintes conclusões:

- 1º) O microrreator opera em fluxo laminar com $1,4 < Re < 210$.
- 2º) A variação da concentração de surfactante na faixa de 1 a 3% não altera o tamanho das gotas de monômero, porém foi decidido fixar a concentração de surfactante em 3% para evitar entupimento.
- 3º) Fluxo laminar e vazões Q_c e Q_d baixas fizeram com que a tensão superficial entre os dois fluidos fosse considerada importante em detrimento a viscosidade dos mesmos (Ca baixo). O misturador estático T foi importante para a mistura dos dois fluidos e formação de gotas.
- 4º) A polimerização de estireno em emulsão foi alcançada com algumas restrições a saber:
 - a) Para vazões da fase contínua elevadas a conversão de monômero não ocorreu devido ao baixo tempo de residência no microrreator.
 - b) O controle das vazões dos dois canais do equipamento (Q_c e Q_d), tem um bom ajuste fino, porém a menor vazão possível é de 10 $\mu\text{L}/\text{min}$, o que limitou a faixa de trabalho requerida para maiores tempos de residência.
 - c) Para viabilizar a polimerização foi necessário trabalhar com vazões baixas na ordem de 100 $\mu\text{L}/\text{min}$ somando as duas fases Q_c e Q_d .
 - d) O efeito da variação do tempo de residência, uma variável importante, não pode ser avaliado devido aos problemas citados, portanto as demais variáveis de processo foram analisadas mantendo constante $\tau = 2,5$ min (máximo).
- 5º) O entupimento ocorreu para a relação de vazões $Q_c/Q_d = 75/25$. Para futuros experimentos, a relação entre as vazões utilizadas não deve ser maior do que 15%. A própria literatura recomenda utilizar concentração de monômero em até 30% para evitar entupimento (Yadav et al., 2012).

- 6º) As maiores taxas de conversão de monômero obtidas nos experimentos foram da ordem de 37% indicando que a polimerização em emulsão não atingiu a etapa III (figura 5), ou seja, as gotas de monômero não foram totalmente consumidas, limitando a avaliação do efeito do aumento da concentração de monômero Q_d (ensaio 1.1 a 1.3), na distribuição do tamanho de partícula.
- 7º) As massas moleculares médias aumentaram com o aumento da conversão de monômero, resultados de aumentos da temperatura e da concentração do iniciador, conforme previsto pela teoria.
- 8º) Por ser um equipamento com microcanais, fluxo laminar e trabalhar isotermicamente, a expectativa inicial de obter menores índices de polidispersão (PDI) não foi atingida, pois ficamos limitados a trabalhar em baixas vazões. Os valores obtidos de PDI foram da ordem de 2,5 a 3,5.

Para futuros trabalhos de modelagem, é recomendado utilizar um ou mais reatores tipo *chip* em série ou um reator com maior volume, obedecendo as mesmas especificações de fabricação do *chip* como tipo de material e a geometria da seção transversal do canal que são fatores que influenciam no processo.

No campo analítico, é importante equipamentos de análise em linha, como por exemplo microscopia eletrônica e leitura de viscosidade.

Capítulo 7 – BIBLIOGRAFIA

ALARCIA, F.; CAL, J.C.; ASUA J.M. **Process intensification in the production of specialty waterborn polymers**, Macromol. Mater. Eng., San Sebastian, Spain, 291, 428–437, 2006.

ALLEN, T. **Particle size measurement**, vol 1, 5^a ed, London: Chapman & Hall, N. Y, 1997

ASIA modules – *site* Syrris, disponível em: <http://syrris.com/flow-products/asia-modules>, visited on 20/11/2014.

ASQC, Handbook, **Glossary and Tables for Statistical Quality Control**, Milwaukee, Wisconsin, USA, table 9, pg 132, 1983.

ASUA J. M. **Emulsion Polymerization Processes Course**, Polymat, University of the Basque Country UPDonostia – San Sebastian, Spain, 2013.

BOUQUEY, M.; SERRA, C.; BERTON, N.; PRAT, L.; HADZIIOANNOU, G., **Microfluidic synthesis and assembly of reactive polymer beads to form new structured polymer materials**, Ch. Eng. Journal 135S,S93-S98, 2008.

CHIEN, D. C.H; PENLIDIS, A. “**On-line Sensors for polymerization reactors**”, JMS – Rev Macromol Chem Phys. C30, p 1-42, 1990.

DENDUKURI, D.; DOYLE, P.S. **The Synthesis and Assembly of Polymeric Microparticles Using Microfluidics**, Adv. Mater., 21, p. 1–16, 2009.

DUDUKOVIC, M.P. **Reaction engineering: Status and future challenges**, Chem. Eng. Sci., 65, p. 3–11, 2010.

FULLIN, L. **Solution Styrene Polymerization in a Millireactor**, 97 p, dissertação de mestrado engenharia química – EPUSP, São Paulo, 2014.

FULLIN, L; MELLONI, E.; VIANNA, A. S.J., **Solution Styrene Polymerization in a Millireactor**, Chemical Engineering and Processing 98, 1-12, 2015

GHOSH, M.; FORSYTH, T. H.; “**Continuous Emulsion Polymerization of Styrene in a Tubular Reactor**”, in: I. Piirma, J. L. Gardon, Eds., Emulsion Polymerization, in ACS Symposium Series, Vol. 24, American Chemical Society, Washington, p. 367-378, 1976.

GILBERT, R. G. **Emulsion Polymerization**, 1st Ed., Academic Press, London, 1995.

GIUDICI, R. **Polymerization Reaction Engineering: A personal Overview of the State of Art**”, Latin Amer. Appl. Res., 30, p. 351 – 356, 2000.

HARKINS, W. D. “**A General Theory of the Reaction Loci in Emulsion Polymerization**”, Journal Chem. Phys., Vol. 13, p. 381, 1945.

HIROTA, W. H.; REIS, M. M.; SAYER, C; GIUDICI, R. **Efeitos da Temperatura e do Tipo de Iniciador na Redução do Teor de Monômero Residual ...**, polim. Ciência e tecnologia, vol. 14 nº 1, p. 51-56, 2004

HOEL, PAUL G. **Estatística Elementar**, São Paulo, Ed. Atlas, 430 p, 1986.

HORDY, N.; MCKENNA, T.F.L. **A continuous tubular reactor for core-shell latex particles**, Can. Journal Chem. Eng. 90, 437-441, 2012.

LEE, C.K.; FORSYTH, T.H. **Experimental study of the seeded polymerization of vinyl acetate in a tube**, in: D.R. Basset, A.E. Hamielec (Eds.), *Emulsion Polymers & Emulsion Polymerization*, in American Chemical Society Symposium Series, Vol. 165, Washington, pp. 567-575, 1981.

IIDA, K et al. **Living anionic polymerization using a microfluidic reactor**, Lab on a Chip, 9, p. 339-345, 2009.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. **Caracterização de Polímeros, Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**, 1ª ed, Rio de Janeiro: E-papers, 357 p, 2001.

IWASAKI, T.; YOSHIDA, J. **Free Radical Polymerization in Microreactors. Significant Improvement in Molecular Weight Distribution Control**, Macromol, 38, 1159-1163, 2005.

IWASAKI, T; KAWANO, N; YOSHIDA, J. **Radical polymerization using microflow system: numbering-up of microreactors and continuous operation**; Org. Process Research & Dev, 10, 1126-1131, 2006.

KENIS, P. J. A.; ISMAGILOV, R. F.; WHITESIDES G. M. **Microfabrication insite capillaries using multiphase laminar flow patterning**, Science, vol 285, 5424 pp 83-85, 1999.

MANDAL, M. M.; SERRA, C; HOARAU, Y; NIGAM, K. D. P. **Numerical modeling of polystyrene synthesis in coiled flow inverter**, Microfluid Nanofluid, vol 10, 415-423, 2011

MANO, E. B.; **Introdução a Polímeros**. 2ª Ed., Rio de Janeiro: Edgard Blucher, 111 p, 1985.

MANSON, B. P.; PRICE, K. E.; STEINBACHER, J. L.; BOGDAN, A. R; MCQUADE, D. T. **Greener approaches to organic synthesis using microreactor technology**, Chem. Rev., 107, 2300-2318, 2007.

NAGAKI, A.; KAWAMURA, K.; SUGA, S.; ANDO, T.; SAWAMOTO, M.; YOSHIDA, J.; **Cation pool-initiated controlled/living polymerization using Microsystems**, Journal American Chemical Society, 126, 14702-14703, 2004.

NISISAKO, T; TORII T; HIGUCHI T; **Novel microreactors for functional polymer bead**, Chem. Eng. Journal, 101, 23-29, 2004.

ODIAN, G. **Principles of Polymerization**. Fourth Edition, John Wiley & Sons, Inc., 840 p, 2004.

OKUSHIMA, S.; NISISAKO, T.; TORII, T.; HIGUCHI, T. **Controlled production of monodisperse double emulsion by two-step droplet breakup in microfluidic devices**, *Langmuir*, 20, pp 9905-9908, 2004.

OUZINEB, K.; GRAILLAT, C.; MCKENNA, T. **Continuous tubular reactors for latex production: conventional emulsion and miniemulsion polymerizations**, *Journal Appl. Polym. Science*, vol. 91, 2195-2207, 2004.

PAPAINI, C. J.; **Estudo comparativo de métodos de determinação do tamanho de partícula**, 130 p., dissertação de mestrado em tecnologia Nuclear, Materiais, IPEN/USP, 2003.

PAQUET, D. A.; RAY, W. H. **Tubular reactors for emulsion polymerization: I experimental investigation**, *AIChE Journal*, vol. 40, nº 1, Jan., p 73-87, 1994.

RAWLE, A. **Basic principles of particle size analysis**, Malvern technical paper Worcestershire, WR14 1XZ, UK, disponível em <<http://www.malvem.co.uk>>, acesso em 17 de dezembro de 2015.

RESCHETILOWSKI, W. **Microreactors in Preparative Chemistry: Practical Aspects in Bioprocessing, Nanotechnology, Catalysis and more.** 1ª Ed., Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, 300 p, 2013.

ROLLIN, A. L.; PATTERSON, W.I.; ARCHAMBAUT, J; BATAILLE, P.; **Continuous emulsion polymerization of styrene in a tubular reactor**, in *American Chemical Society Symposium Series*, Vol 104, p 113-136, 1979.

RUSSUM, J.; JONES, C. W.; SCHORK, F. J. **Continuous reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization in miniemulsion utilizing a multi-tube reaction system**, *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 25, 1064-1068, 2004.

RUSSUM, J.; JONES, C. W.; SCHORK, F. J. **Continuous Living polymerization in miniemulsion using reversible addition fragmentation chain transfer (RAFT) in a tubular reactor**, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, pp 2484-2493, 2005.

SAYER, C. **Reações de Polimerização em Emulsão**, Departamento Eng. Química, 10 p, UFSC, 2010.

SERRA, C. A; SARY, N.; SCHLATTER G.; HADZIIOANNOU, G.; HESSEL V. **Numerical simulation of polymerization in interdigital multilamination micromixers**. *Lab on a Chip*, 5 (9), 966-973, 2005.

SERRA, C. A.; HEBRAUD, A.; CHANG, Z., BOUQUEY, M.; PRAT, L.; HADZIIOANNOU G. **Capillary-based Microsystems for the production of size and morphology controlled polymer particles**, *Lab d'Ingénierie des Polymères pour les Hautes Technologies*, France, 2011.

SERRA, C. A. *et al.* **Coupling microreaction technologies, polymer chemistry, and processing to produce polymeric micro and nanoparticles with controlled size, morphology, and composition**, *Macromol. React. Eng.* 7, 414–439, 2013.

SHOAF, G.L.; POEHLEIN, G.W. **Batch and continuous emulsion copolymerization of ethyl acrylate and methacrylic acid**, *Polym-Plast. Technol. Eng.* 28, 289–317, 1989.

SIMON R. H. M; CHAPPELEAR, D. C. **Polymerization Reactors and Processes** in ACS, American Chemical Society Symposium Series, Vol. 104, Washington, chapter 4, pp. 71 – 112, 2009.

STEINBACHER, J. L.; MCQUADE, D. T. **Polymer Chemistry in Flow: New Polymers, Beads, Capsules, and Fibers**, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 44, 6505–6533, 2006

SUGIURA, S. *et al.*, **Preparation characteristics of water-in-oil-in-water multiple emulsions using microchannel emulsification**, *Journal of Colloid and Interface Science* 270, 221-228, 2004.

STOJANOVIC, Z; MARKOVIC, S; **Determination of Particle Size Distributions by Laser Diffraction, Technics** – *New Materials* 21, Institute of Technical Sciences of SASA, Belgrade, UDC:620.191.2-492=20, 2012.

TAYLOR, G. **Dispersion of soluble matter in solvent flowing slowly through a tube**, *Proc. R. Soc. Lond. A*, 219, pp 186-203, 1953.

THORSEN, T.; ROBERTS, R.; ARNOLD, F.; QUAKE, R. S. **Dynamic pattern formation in a vesicle-generating microfluidic device**; *Phys. Rev. Lett.* 86, 4163, 2001.

VEGA, M. P.; LIMA, E. L.; PINTO, J.C. **Modeling and control of tubular solution polymerization reactors**, *Computers & Chemical Engineering*, Volume 21, Supplement, Pages S1049–S1054, 1997.

VIANNA JR., A. S.; **Reatores tubulares para polimerização: caracterização da fluidodinâmica, modelagem e simulação**. 212 p. Ph.D. Thesis - COPPE/UFRJ, D.Sc., Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2003.

VIEIRA, R. A. M., SAYER, C.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C., **“In-Line and In-Situ Monitoring of Semi-batch Emulsion Copolymerizations Using Near-Infrared Spectroscopy”**, *Journal Appl. Polymer Science*, vol 84, p. 2670-2682, 2002.

YADAV, A. K.; CAL, J.C; BARANDIARAN, M. J; **Feasibility of Tubular Microreactors for Emulsion Polymerization**, *Macromol. React. Eng.* 5, 69–77, 2011.

YADAV, A. K.; BARANDIARAN, M. J; CAL, J. C. **Synthesis of water-borne polymer nanoparticles in a continuous microreactor**, *J.C; Chem. Eng. Journal* 191-200, 2012.

YOSHIDA, J; NAGAKI, A; IWASAKI, T; SUGA, S. **Enhancement of chemical selectivity by microreactors**, Chem. Eng. Technol., 28, n° 3, 259-266, 2005.

WILMS, D; KLOS, J; FREY, H. **Microstructured reactors for polymers synthesis: A renaissance of continuous flow processes for Tailor-Made Macromolecules?** Macromol. Chem. Phys., vol. 209, pp 343-356, 2008.

WOHLFARTH C. **Vapour-liquid equilibria of concentrated poly(styrene-co-butadiene) and poly(styrene-co-acrylonitrile) solutions**, Macromolecular Chemistry and Physics, Wiley Online Library, vol 198, pp 2689-2714, 1997.

WU, T.; MEI, Y.; CABRAL, J. T.; XU, C.; BEERS, K. L. **A new synthetic method for controlled polymerization using a microfluidic system**, Journal Am. Chem. Soc., 126, p. 9880, 2004.

WU, T.; MEI, Y.; XU, C.; BYRD, H. C. M.; BEERS, K. L. **Block copolymer PEO-b-PHPMA Synthesis using controlled radical polymerization on a chip**, Macromolecules, Rapid Commun., vol. 26, pp 1037-1042, 2005.

ZHENG, B.; TICE, J. D.; ISMAGILOV, R. F. **Formation of droplets of alternating composition in microfluidic channels and applications to indexing of concentrations in droplet-based assays**, Anal Chem, 76, pp 4977-4982, 2004.

ANEXO 1

TABELA - Fatores para os Gráficos de Controle de \bar{x} , S, S_n e R com os Limites de $\pm 3\sigma$

n	Fatores para Limites de Controle															Fatores para a Linha Central		
	Gráficos de \bar{x}				Gráficos de S e S_n						Gráficos de R					C_2	C_4	d_2
	A	A_1	A_2	A_3	B_1	B_2	B_3	B_4	B_5	B_6	D_1	D_2	D_3	D_4	d_3			
2	2,121	3,760	1,881	2,659	0,00	1,843	0,00	3,267	0,000	2,607	0,00	3,686	0,00	3,268	0,853	0,5642	0,7979	1,128
3	1,732	2,394	1,023	1,954	0,00	1,858	0,00	2,568	0,000	2,276	0,00	4,358	0,00	2,574	0,888	0,7236	0,8862	1,693
4	1,500	1,880	0,729	1,628	0,00	1,808	0,00	2,266	0,000	2,088	0,00	4,698	0,00	2,282	0,880	0,7979	0,9213	2,059
5	1,342	1,596	0,577	1,427	0,00	1,756	0,00	2,089	0,000	1,964	0,00	4,918	0,00	2,114	0,864	0,8408	0,9400	2,326
6	1,225	1,410	0,483	1,287	0,026	1,711	0,030	1,970	0,029	1,874	0,00	5,078	0,00	2,004	0,848	0,8686	0,9515	2,534
7	1,134	1,277	0,419	1,182	0,105	1,672	0,118	1,882	0,113	1,806	0,204	5,204	0,076	1,924	0,833	0,8882	0,9594	2,704
8	1,061	1,175	0,373	1,099	0,167	1,639	0,185	1,815	0,179	1,751	0,388	5,306	0,136	1,864	0,820	0,9027	0,9650	2,847
9	1,000	1,094	0,337	1,032	0,218	1,609	0,239	1,761	0,232	1,707	0,547	5,393	0,184	1,816	0,808	0,9139	0,9693	2,970
10	0,949	1,028	0,308	0,975	0,262	1,583	0,284	1,716	0,276	1,669	0,687	5,469	0,223	1,777	0,797	0,9228	0,9727	3,078
11	0,905	0,973	0,285	0,927	0,299	1,561	0,321	1,679	0,313	1,638	0,811	5,535	0,256	1,744	0,787	0,9300	0,9754	3,173
12	0,866	0,925	0,266	0,886	0,331	1,541	0,354	1,646	0,346	1,609	0,922	5,594	0,283	1,717	0,779	0,9360	0,9776	3,258
13	0,832	0,884	0,249	0,850	0,359	1,523	0,382	1,618	0,374	1,585	1,025	5,647	0,307	1,693	0,770	0,9410	0,9794	3,336
14	0,802	0,848	0,235	0,817	0,384	1,506	0,406	1,594	0,398	1,564	1,118	5,696	0,328	1,672	0,763	0,9453	0,9810	3,407
15	0,775	0,816	0,223	0,789	0,406	1,492	0,428	1,572	0,420	1,544	1,203	5,741	0,346	1,654	0,756	0,9490	0,9823	3,472
16	0,750	0,788	0,212	0,763	0,427	1,478	0,448	1,552	0,441	1,526	1,282	5,782	0,363	1,637	0,750	0,9523	0,9835	3,532
17	0,728	0,762	0,203	0,739	0,445	1,466	0,466	1,534	0,459	1,510	1,356	5,820	0,378	1,622	0,744	0,9551	0,9845	3,588
18	0,707	0,738	0,194	0,718	0,461	1,454	0,482	1,518	0,475	1,496	1,424	5,856	0,391	1,609	0,739	0,9576	0,9854	3,640
19	0,688	0,717	0,187	0,698	0,476	1,443	0,497	1,503	0,490	1,482	1,487	5,891	0,403	1,597	0,734	0,9599	0,9862	3,689
20	0,671	0,697	0,180	0,680	0,490	1,434	0,510	1,490	0,503	1,470	1,549	5,921	0,415	1,585	0,729	0,9619	0,9869	3,735
21	0,655	0,679	0,173	0,663	0,504	1,423	0,523	1,477	0,517	1,459	1,605	5,951	0,425	1,575	0,724	0,9638	0,9876	3,778
22	0,640	0,662	0,167	0,647	0,517	1,414	0,534	1,466	0,528	1,449	1,659	5,979	0,434	1,566	0,720	0,9655	0,9882	3,819
23	0,626	0,647	0,162	0,633	0,527	1,407	0,545	1,455	0,539	1,439	1,710	6,006	0,443	1,557	0,716	0,9670	0,9887	3,858
24	0,612	0,632	0,157	0,619	0,538	1,399	0,555	1,445	0,549	1,429	1,759	6,031	0,452	1,548	0,712	0,9684	0,9892	3,895
25	0,600	0,619	0,153	0,606	0,547	1,392	0,565	1,435	0,559	1,420	1,806	6,056	0,459	1,541	0,708	0,9696	0,9896	3,931

Fonte: ASQC, Handbook, Glossary and Tables for Statistical Quality Control