



COPPE/UFRJ

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PARTÍCULAS CASCA-NÚCLEO
OBTIDAS PELA POLIMERIZAÇÃO SIMULTÂNEA EM SUSPENSÃO E
EMULSÃO

Marina Damião Besteti

Dissertação de Mestrado apresentada
ao Programa de Pós-graduação em
Engenharia Química, COPPE, da
Universidade Federal do Rio de
Janeiro, como parte dos requisitos
necessários à obtenção do título de
Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: José Carlos Costa da

Silva Pinto

Denise Maria Guimarães

Freire

Rio de Janeiro
Outubro de 2009

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PARTÍCULAS CASCA-NÚCLEO
OBTIDAS PELA POLIMERIZAÇÃO SIMULTÂNEA EM SUSPENSÃO E
EMULSÃO

Marina Damião Besteti

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA
(COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. José Carlos Costa da Silva Pinto, D.Sc.

Profa. Denise Maria Guimarães Freire, D.Sc.

Prof. Márcio Nele de Souza, D.Sc.

Prof. Marcelo Kaminski Lenzi, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

OUTUBRO DE 2009

Besteti, Marina Damião

Produção e Caracterização de Partículas Casca-Núcleo Obtidas pela Polimerização Simultânea em Suspensão e Emulsão/Marina Damião Besteti. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2009

XIX, 159 p.: il.; 29,7 cm

Orientador(a): José Carlos Costa da Silva Pinto

Denise Maria Guimarães Freire

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2009.

Referências bibliográficas: p. 150-159

1. Polimerização simultânea em suspensão-emulsão.
2. Morfologia casca-núcleo. 3. Porosidade. I. Pinto, José Carlos Costa da Silva *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

Aos meus pais, Rita e Luiz.

À minha irmã, Naira.

Agradecimentos

À Deus, pelo dom da vida.

Aos meus pais, Rita e Luiz, e à minha irmã Naira, pelo apoio incondicional, sábios conselhos e por se fazerem sempre presentes, mesmo tão distantes. Muito obrigada por me ajudarem a vencer mais essa etapa da minha vida.

Ao meu namorado, Daniel, por todo incentivo e apoio ao longo da execução dessa dissertação. Obrigada por estar sempre presente e ser meu companheiro em todos os momentos.

Aos orientadores José Carlos Pinto e Denise Guimarães Freire por aceitarem a orientação desse trabalho. Em especial ao Prof. José Carlos pelos inúmeros ensinamentos e conselhos e pela amizade.

Ao pessoal do LMSCP pela agradável convivência e alegria durante a execução dos trabalhos. Um agradecimento especial para Bárbara, Laís e Aline Faria, pela amizade construída e por toda ajuda. Ao Matheus, Luciana e Jorge, pelo apoio dado na execução desse trabalho. À Soninha, pelas dicas e ajudas valiosas. À Luiza e Grazielle pela colaboração na execução de muitas análises.

Ao professores da Universidade Federal de Uberlândia, em especial à Valéria Viana Murata, que muito colaboraram na minha formação. Aos amigos, em especial à Cláudia Gonçalves, pela amizade e apoio.

Um agradecimento especial à Prof. Maria Inês e ao Eduardo Miguez do IMA/UFRJ pela execução das análises de RMN e ajuda na interpretação dos espectros. À Dalva do IMA/UFRJ pelas análises de GPC. À Beatriz Chagas do IMA/UFRJ pelas análises de BET. Ao Prof. Antônio Gilberto do DQ/UFSCAR pela execução das análises de RMN. À Mariana Paixão pela ajuda nas análises de microscopia eletrônica de varredura. À Farmanguinhos/Fiocruz pelas análises de DRX

Aos amigos do mestrado pela convivência.

Ao CNPq e à FAPERJ pelo auxílio financeiro.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PARTÍCULAS CASCA-NÚCLEO
OBTIDAS PELA POLIMERIZAÇÃO SIMULTÂNEA EM SUSPENSÃO E
EMULSÃO

Marina Damião Besteti

Outubro/2009

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Denise Maria Guimarães Freire

Programa: Engenharia Química

Partículas poliméricas com morfologia casca-núcleo foram produzidas pelo processo de polimerização simultânea em suspensão e emulsão com distintas composições do núcleo e da casca. Os monômeros constituintes da casca foram escolhidos de forma a apresentar propriedades distintas, como temperatura de transição vítrea, grupamentos químicos e hidrofobicidade. Para a composição do núcleo foram usados poli(estireno) e poli(metacrilato de metila). Os monômeros usados na casca foram: estireno, metacrilato de metila, acetato de vinila, metacrilato de metila/acetato de vinila e estireno/cardanol. A formação da estrutura casca-núcleo depende da interação entre as polimerizações em suspensão e emulsão. Quando a casca é constituída por polímeros com temperatura de transição vítrea (T_g) inferior à do meio reacional, ocorre a formação de um filme ao redor do núcleo. Quando o valor da T_g do material da casca é superior à do meio reacional, ocorre a formação da casca porosa. Para esses materiais, os valores de área específica foram consideráveis e variam de $6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ a $37 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e, pode-se notar, que existe uma relação entre o diâmetro médio de poro ($141 - 354 \text{ \AA}$) e o diâmetro médio das partículas emulsificadas ($123 - 347 \text{ nm}$). Com base nas observações, um mecanismo é proposto para formação de polímeros casca-núcleo por meio dessa combinação de processos.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF CORE-SHELL PARTICLES
OBTAINED BY EMULSION-SUSPENSION SIMULTANEOUS
POLYMERIZATION

Marina Damião Besteti

October/2009

Advisors: José Carlos Costa da Silva Pinto

Denise Maria Guimarães Freire

Department: Chemical Engineering

Core-shell polymer particles were produced by the suspension-emulsion simultaneous polymerization. The monomers constituting the shell present different properties such as glass transition temperature, hydrophobicity and chemical groups. For the core was used poly(styrene) and poly(methyl methacrylate). The monomers used in the shell were: styrene, methyl methacrylate, vinyl acetate, methyl methacrylate/vinyl acetate and styrene/cardanol. The core-shell morphology depends on the interaction between the suspension and emulsion polymerizations. When the shell is made of polymers with glass transition temperature (T_g) less than the temperature of the reaction medium occurs the formation of a film around the core. When the value of T_g of the material of the shell is greater than the temperature of the reaction medium the shell is porous. For these materials, the values of specific area values were considerable and vary from $6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ to $37 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and is noted that there is a relationship between the average diameter of pores (141 – 354 Å) and the average diameter of emulsified particles (123 – 347 nm). Based on the observations, a mechanism is proposed for formation of core-shell polymers by the combination of suspension and emulsion polymerizations.

Índice

Capítulo 1 - Introdução	1
Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica	5
2.1 – Sistemas e Mecanismos de Polimerização.....	5
2.2. – O Processo de Polimerização em Suspensão	7
2.2.1 – Tipos de Polimerização em Suspensão.....	8
2.2.1.1 – Polimerização em Suspensão do Tipo Pérola	8
2.2.1.2 – Polimerização em Suspensão do Tipo Granular	9
2.2.1.3 – Polimerização em Massa-Suspensão ou Semi-Suspensão	10
2.2.1.4 – Polimerização em Suspensão Inversa	10
2.2.1.5 – Micro-Suspensão.....	10
2.2.2 – Agentes de Suspensão.....	11
2.2.3 – Agitação Mecânica.....	12
2.2.4 – Iniciadores.....	13
2.2.5 – Efeitos Vítreo e Gel.....	14
2.2.6 – Vantagens e Desvantagens da Polimerização em Suspensão.....	15
2.3 – O Processo de Polimerização em Emulsão	15
2.3.1 – Emulsificantes.....	16
2.3.2 – Iniciadores.....	17
2.3.3 – Aditivos.....	18

2.3.4 – Mecanismo da Polimerização em Emulsão.....	18
2.3.5 – Descrição Matemática da Cinética da Polimerização em Emulsão.....	21
2.3.6 – Outros Sistemas de Polimerização em Emulsão.....	22
2.3.7 – Vantagens e Desvantagens da Polimerização em Emulsão.....	24
2.4 – Processos de Produção de Polímeros com Morfologia Casca-Núcleo.....	24
2.5 – Comentários Finais.....	37
Capítulo 3 – Metodologia Experimental	39
3.1 – Unidade Experimental.....	39
3.2 – Reagentes	41
3.3 – Materiais e Equipamentos	43
3.4 – Procedimento Experimental	46
3.4.1 – Reações de Polimerização Simultânea em Suspensão e Emulsão	46
3.4.1.1 – Reações de Polimerização em Suspensão	45
3.4.1.1 – Reações de Polimerização em Emulsão.....	48
3.4.2 – Reação de Saponificação.....	51
3.5 – Técnicas de Caracterização	52
3.5.1 – Microscopia Óptica e Microscopia Eletrônica de Varredura.....	52
3.5.2 – Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	53
3.5.3 – Difração de Raios-X (DRX).....	54
3.5.4 – Cromatografia de Permeação a Gel (GPC).....	54
3.5.5 – Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	56

3.5.6 – Área Específica e Diâmetro de Poro (BET).....	58
3.5.7 – Distribuição de Tamanho de Partícula (PSD).....	59
3.5.7.1 – Particle Size Distribution Analyser (PSDA).....	59
3.5.7.2 – Analisador de Tamanhos de Partículas LS 13 320.....	59
3.5.7.3 – Analisador de Tamanhos de Partículas Zeta Size-Nano.....	60
3.5.8 – Análise Gravimétrica para Determinação da Conversão.....	61
Capítulo 4 – Resultados e Discussão.....	62
4.1 – Produção de Polímeros Casca-Núcleo.....	62
4.1.1 – Núcleo de Poli(estireno).....	63
4.1.1.1 – Casca de Poli(estireno).....	65
4.1.1.2 – Casca de Poli(metacrilato de metila).....	70
4.1.1.3 – Casca de Poli(acetato de vinila).....	85
4.1.1.4 – Casca de Poli(acetato de vinila-co-metacrilato de metila).....	92
4.1.1.5 – Casca de Poli(estireno-co-cardanol).....	110
4.1.2 – Núcleo de Poli(metacrilato de metila).....	122
4.2 – Mecanismo de Formação de Partículas Casca-Núcleo.....	132
Capítulo 5 – Conclusões e Sugestões.....	136
Apêndice A.....	139
Apêndice B.....	143
Referências Bibliográficas.....	150

Lista de Figuras

Figura 2.1 – Etapas do processo de polimerização em emulsão.....	19
Figura 3.1 – Esquema da unidade experimental.....	39
Figura 3.2 – Coluna utilizada pela técnica de GPC.....	55
Figura 3.3 – Fracionamento de uma solução polimérica pela técnica de GPC.....	55
Figura 4.1 – Micrografia de poli(estireno) resultante de uma polimerização em suspensão de PS, (A) duração de 2h e (B) duração de 4h.....	63
Figura 4.2 – Distribuição de tamanhos de partícula para a polimerização em suspensão de PS, (A) duração de 2h e (B) duração de 4h.....	64
Figura 4.3 – Curva de conversão para a polimerização em suspensão de PS, (●) duração de 2h e (■) duração de 4h.....	65
Figura 4.4 – Micrografia de PS casca-núcleo, (A) MO e (B) MEV.....	66
Figura 4.5 – Distribuição de massas molares do sobrenadante de PS casca-núcleo.....	67
Figura 4.6 – Distribuição de massas molares de PS casca-núcleo.....	68
Figura 4.7 – Distribuição de tamanhos de partícula de PS casca-núcleo.....	69
Figura 4.8 – Micrografia de PS/PMMA 2, (A) MO e (B) MEV.....	71
Figura 4.9 – Micrografia de PS/PMMA 4, (A) MO e (B) MEV.....	71
Figura 4.10 – Distribuição de massas molares do sobrenadante de PS/PMMA.....	72
Figura 4.11 – Esquema da reação de saponificação de PS/PMMA 2.....	73
Figura 4.12 – Micrografia de PS/PMMA 2S, (A) MO e (B) MEV.....	73
Figura 4.13 – Espectro de RMN de ^{13}C de PS/PMMA 2.....	75

Figura 4.14 – Espectro de RMN de ^{13}C de PS/PMMA 2S.....	76
Figura 4.15– Espectro de RMN de ^{13}C de PS/PMMA 4.....	77
Figura 4.16 – Difratoograma de PS/PMMA e PS/PMMA 2S.....	80
Figura 4.17 – Curva de distribuição de massas molares de PS/PMMA.....	81
Figura 4.18 – Distribuição de tamanhos de PS/PMMA, (A) suspensão de 2h, (B) suspensão de 2h e saponificado e (C) suspensão de 4h.....	83
Figura 4.19 – Micrografia de PS/PVAc, (A) MO e (B) MEV.....	86
Figura 4.20 – Distribuição de massas molares do sobrenadante de PS/PVAc.....	87
Figura 4.21 – Espectro de RMN de ^{13}C de PS/PVAc.....	89
Figura 4.22 – Distribuição de massas molares de PS/PVAc.....	90
Figura 4.23 – Distribuição de tamanhos de partículas de PS/PVAc.....	91
Figura 4.24 – Micrografia de PS/PVAc-co-PMMA 2, (A) MO e (B) MEV.....	93
Figura 4.25 – Micrografia de PS/PVAc-co-PMMA 3, (A) MO e (B) MEV.....	94
Figura 4.26 – Micrografia de PS/PVAc-co-PMMA 4, (A) MO e (B) MEV.....	94
Figura 4.27– Distribuição de massa molares do sobrenadante de PS/PVAc-co-PMMA.....	95
Figura 4.28 – Esquema da reação de saponificação de PVAc.....	96
Figura 4.29 – Micrografia de PS/PVAc-co-PMMA 3S.....	97
Figura 4.30 – Espectro de RMN de ^{13}C de PS/PVAc-co-PMMA 2.....	99
Figura 4.31 – Espectro de RMN de ^{13}C de PS/PVAc-co-PMMA 3.....	100
Figura 4.32 – Espectro de RMN de ^{13}C de PS/PVAc-co-PMMA 3S.....	101
Figura 4.33 – Espectro de RMN de ^{13}C de PS/PVAc-co-PMMA 4.....	102

Figura 4.34 – Difratoograma de PS/PVAc-co-PMMA 3e PS/PVAc-co-PMMA 3S.	104
Figura 4.35 – Curva de distribuição de massas molares de PS/PVAc-co-PMMA...	105
Figura 4.36 – Distribuição de tamanhos de PS/PVAc-co-PMMA, (A) suspensão de 2h, (B) suspensão de 3h, (C) suspensão de 3h e saponificado e (D) suspensão de 4h.....	106
Figura 4.37 – Micrografia de PS/PVAc-co-PMMA semente.....	108
Figura 4.38 – Espectro de RMN de ^{13}C de PS/PVAc-co-PMMA semente.....	109
Figura 4.39 – Estrutura química do cardanol.....	110
Figura 4.40 – Micrografia de PS/PC suspensão.....	112
Figura 4.41 – Espectro de RMN de ^{13}C de PS/PC suspensão.....	113
Figura 4.42 – Distribuição de massas molares de PS/PC suspensão.....	115
Figura 4.43 – Curva de distribuição de tamanho de partículas de PS/PC suspensão.....	116
Figura 4.44 – Micrografia de PS/PS-co-PC.....	116
Figura 4.45 – Espectro de RMN de ^{13}C de PS/PS-co-PC.....	118
Figura 4.46 – Distribuição de massas molares de PS/PS-co-PS.....	120
Figura 4.47 – Distribuição de tamanhos de partículas de PS/PS-co-PC.....	121
Figura 4.48 – Micrografia de PMMA resultante de uma polimerização em suspensão, (A) duração de 2h e (B) duração de 4h.....	122
Figura 4.49 – Distribuição de tamanhos de PMMA resultante de uma polimerização em suspensão, (A) duração de 2h e (B) duração de 4h.....	123
Figura 4.50 – Micrografia de PMMA/PS 2, (A) MO e (B) MEV.....	124
Figura 4.51 – Micrografia de PMMA/PS 4, (A) MO e (B) MEV.....	124
Figura 4.52 – Distribuição de massas molares de PMMA/PS 4.....	125

Figura 4.53 – Espectro de RMN de ^{13}C de PMMA/PS 2.....	127
Figura 4.54 – Espectro de RMN de ^{13}C de PMMA/PS 4.....	128
Figura 4.55 – Distribuição de massas molares de PMMA/PS.....	130
Figura 4.56 – Distribuição de tamanhos de partículas de PMMA/PS, (A) duração de 2h e (B) duração de 4h.....	131
Figura 4.57 – Mecanismo proposto para a formação de partículas casca-núcleo....	133
Figura 4.58 – Relação entre diâmetro médio de poro e das partículas emulsificadas.....	135
Figura A1 – Distribuição de tamanhos de partícula de PS casca-núcleo.....	139
Figura A2 – Distribuição de tamanhos de partícula de PS/PMMA 2.....	139
Figura A3 – Distribuição de tamanhos de partícula de PS/PMMA 4.....	139
Figura A4 – Distribuição de tamanhos de partícula de PS/PVAc.....	140
Figura A5 – Distribuição de tamanhos de partícula de PS/PVAc-co-PMMA 2.....	140
Figura A6 – Distribuição de tamanhos de partícula de PS/PVAc-co-PMMA 3.....	140
Figura A7 – Distribuição de tamanhos de partícula de PS/PVAc-co-PMMA 4.....	141
Figura A8 – Distribuição de tamanhos de partículas de PS/PS-co-PC.....	141
Figura A9 – Distribuição de tamanhos de partícula de PMMA/PS 2.....	141
Figura A10 – Distribuição de tamanhos de partícula de PMMA/PS 4.....	142
Figura B1 – Curva de DSC de PS casca-núcleo.....	143
Figura B2 – Curva de DSC de PS/PMMA 2.....	143
Figura B3 – Curva de DSC de PS/PMMA 2S.....	144
Figura B4 – Curva de DSC de PS/PMMA 4.....	144

Figura B5 – Curva de DSC de PS/PVAc.....	145
Figura B6 – Curva de DSC de PS/PVAc-co-PMMA 2.....	145
Figura B7 – Curva de DSC de PS/PVAc-co-PMMA 3.....	146
Figura B8 – Curva de DSC de PS/PVAc-co-PMMA 3S.....	146
Figura B9 – Curva de DSC de PS/PVAc-co-PMMA 4.....	147
Figura B10 – Curva de DSC de PS/PC suspensão.....	147
Figura B11 – Curva de DSC de PS/PS-co-PC.....	148
Figura B12 – Curva de DSC de PMMA/PS 2.....	148
Figura B12 – Curva de DSC de PMMA/PS 4.....	149

Lista de Tabelas

Tabela 3.1 – Condições reacionais para a polimerização em suspensão com duração de 2h e de 3h.....	47
Tabela 3.2 – Condições reacionais para a polimerização em suspensão com duração de 4h.....	47
Tabela 3.3 – Condições reacionais para a polimerização em suspensão com duração de 5h.....	47
Tabela 3.4 – Condições reacionais para a polimerização em emulsão (etapa de suspensão com duração de 2h e 3h).....	49
Tabela 3.5 – Condições reacionais para a polimerização em emulsão (etapa de suspensão com duração de 4h).....	49
Tabela 3.6 – Condições reacionais para a reação de saponificação.....	51
Tabela 4.1– Valores do teor de sólidos, diâmetro médio, Mw e IP das partículas do sobrenadante de PS/PMMA.....	72
Tabela 4.2– Valores de área dos picos de RMN de ^{13}C de PS/PMMA.....	79
Tabela 4.3– Valores de Mw e IP de PS/PMMA.....	81
Tabela 4.4– Valores de Tg de PS/PMMA.....	82
Tabela 4.5– Valores de área específica e diâmetro médio de poro de PS/PMMA...	85
Tabela 4.6– Valores de áreas dos picos de RMN de ^{13}C de PS/PVAc.....	90
Tabela 4.7 – Valores do teor de sólidos, diâmetro médio, Mw e IP das partículas do sobrenadante de PS/PVAc-co-PMMA.....	95
Tabela 4.8 – Valores de áreas dos picos de RMN de ^{13}C de PS/PVAc-co-PMMA.....	103
Tabela 4.9 – Valores de Mw e IP de PVAc/PMMA/PS.....	105
Tabela 4.10 – Valores de áreas dos picos de RMN de ^{13}C de PS/PVAc-co-	110

PMMA semente.....	
Tabela 4.11 – Valores de áreas dos picos de RMN de ^{13}C de PS/PC suspensão.....	114
Tabela 4.12 – Valores de áreas dos picos de RMN de ^{13}C de PS/PS-co-PC.....	119
Tabela 4.13 – Valores do teor de sólidos e diâmetro médio, Mw e IP das partículas do sobrenadante de PMMA/PS.....	125
Tabela 4.14 – Valores de áreas dos picos de RMN de ^{13}C de PMMA/PS.....	129
Tabela 4.15 – Valores de Mw e IP de PMMA/PS.....	130
Tabela 4.16 – Valores de Tg de PMMA/PS.....	131
Tabela 4.17 – Valores de área específica e diâmetro médio de poro de PMMA/PS.....	132
Tabela 4.18 – Valores de Tg, diâmetro médio das emulsificadas, área específica e diâmetro médio de poro de polímeros casca-núcleo.....	134

Nomenclatura

M_f	massa de polímero seco
M_c	massa da cápsula
M_h	massa de hidroquinona seca
M_a	massa da amostra retirada do reator de polimerização
PS	poli(estireno)
PMMA	poli(metacrilato de metila)
PVAc	poli(acetato de vinila)
PC	poli(cardanol)
PS casca-núcleo	polímero com núcleo e casca de poli(estireno)
PS/PMMA 2	polímero com núcleo de poli(estireno) e casca de poli(metacrilato de metila), suspensão de 2h
PS/PMMA 4	polímero com núcleo de poli(estireno) e casca de poli(metacrilato de metila), suspensão de 4h
PS/PMMA 2S	polímero com núcleo de poli(estireno) e casca de poli(metacrilato de metila), suspensão de 2h e saponificado
PS/PVAc	polímero com núcleo de poli(estireno) e casca de poli(acetato de vinila)
PS/PVAc-co-PMMA 2	polímero com núcleo de poli(estireno) e casca de poli(acetato de vinila-co-metacrilato de metila), suspensão de 2h
PS/PVAc-co-PMMA 3	polímero com núcleo de poli(estireno) e casca de poli(acetato de vinila-co-metacrilato de metila), suspensão de 3h
PS/PVAc-co-PMMA 4	polímero com núcleo de poli(estireno) e casca de poli(acetato de vinila-co-metacrilato de metila), suspensão de 4h
PS/PVAc-co-PMMA 3S	polímero com núcleo de poli(estireno) e casca de poli(acetato de vinila-co-metacrilato de metila), suspensão de 3h e saponificado
PS/PC	polímero de poli(estireno)/poli(cardanol)
PS/PS-co-PC	polímero com núcleo de poli(estireno) e casca de

	poli(estireno-co-cardanol)
PMMA/PS 2	polímero com núcleo de poli(metacrilato de metila) e casca de poli(estireno), suspensão de 2h
PMMA/PS 4	polímero com núcleo de poli(metacrilato de metila) e casca de poli(estireno), suspensão de 4h
M _w	massa molar ponderal média
IP	índice de polidispersão
T _g	temperatura de transição vítrea
T _{mff}	temperatura mínima de formação de filme
D _p	diâmetro de poro

Símbolos Gregos

ϕ_{org} fração orgânica do sistema (polímero e monômero)

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Os polímeros estão presentes em diversas aplicações do nosso cotidiano, sendo usados para a produção de embalagens, recipientes e peças plásticas, adesivos, tintas, fibras e tecidos sintéticos e dispositivos eletrônicos. Nos últimos tempos, os campos de aplicação dos materiais poliméricos se expandiram consideravelmente, alcançando as áreas de biotecnologia, farmacêutica e médica, com o desenvolvimento de materiais para a liberação controlada de medicamentos, agentes embolizantes para tratamento de tumores, cimentos ósseos e suportes para imobilização de enzimas (PINTO J. C., 2001; SANTOS *et al.*, 2006; PEIXOTO *et al.*, 2006; KAHRAMAN *et al.*, 2007). Essas diversas aplicações são possíveis pelo fato dos materiais poliméricos serem de fácil fabricação e processamento, terem baixos custos e de muitas de suas características poderem ser alteradas através da modificação de apenas algumas variáveis durante o processo de produção (PINTO, J. C., 2001).

As propriedades finais apresentadas pelas resinas poliméricas estão relacionadas com o mecanismo e processo de polimerização, que são caracterizados por distintas cinéticas de reação e resultam em materiais com diferentes massas molares, forma e distribuição de tamanhos. Simplificadamente, os mecanismos de polimerização podem ser divididos em reações por etapas e em cadeia. Os processos de polimerização podem ser agrupados genericamente nos processos em massa, solução, suspensão, dispersão, precipitação, emulsão e em fase gás (leito fluidizado ou agitado). Combinações das

principais formas de polimerização têm gerado novos processos de produção, que por sua vez originam partículas com características cada vez mais peculiares (LENZI *et al.*, 2003; ZHENQIAN *et al.*, 2009).

Partículas poliméricas com morfologia casca-núcleo estão sendo vastamente desenvolvidas nos últimos tempos. Essas partículas permitem a combinação de materiais com propriedades químicas e físicas distintas, gerando um produto final com características próprias, que apresentam desempenho superior ao encontrado nos materiais individuais, como resistência mecânica e biocompatibilidade (GU *et al.*, 2005; PUSCH e VAN HERK, 2005).

Diversos processos podem ser empregados para o desenvolvimento de partículas casca-núcleo, como a polimerização em emulsão, miniemulsão, dispersão e suspensão. Essas reações podem ser realizadas em modo batelada ou na forma de batelada alimentada. Partículas com estrutura casca-núcleo podem também resultar da combinação de processos de polimerização em suspensão e emulsão (ZHENQIAN *et al.*, 2009). Os constituintes da casca e do núcleo podem ser materiais poliméricos ou compostos híbridos, constituídos por misturas de polímeros com outras substâncias inorgânicas, como a sílica e a hidroxiapatita (VELEV *et al.*, 1996; GU *et al.*, 2005).

Partículas poliméricas com morfologia casca-núcleo oriundas da polimerização combinada em suspensão e emulsão apresentam propriedades bem características, muitas vezes parametrizadas em termos das distribuições de tamanho e de massas molares. Essa tecnologia foi primeiramente desenvolvida por LENZI (2002), para polímeros casca-núcleo de poli(estireno), sendo que a resina final apresentou uma característica bem peculiar: a existência de uma casca porosa. Isso estende a aplicação

potencial desses materiais para diversos campos, como o desenvolvimento de suportes para a imobilização de enzimas. É importante o fato de que a formação da estrutura porosa decorre diretamente do processo, não sendo necessária nenhuma etapa posterior de modificação de partícula.

Diante desse contexto, o presente trabalho visa à produção e caracterização de partículas poliméricas com estrutura casca-núcleo apresentando diferentes composições na casca e no núcleo, através do processo de polimerização simultânea em suspensão e emulsão. Dessa forma, pretende-se verificar se é possível fazer partículas com morfologia casca-núcleo usando diferentes monômeros e avaliar em particular o efeito que a composição da casca e/ou núcleo exerce sobre as propriedades finais do material, como a porosidade da casca.

Esta dissertação está estruturada em cinco capítulos, contando com o presente, Introdução. O Capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica a respeito das polimerizações em suspensão e em emulsão e dos principais processos desenvolvidos para a obtenção de materiais com morfologia casca-núcleo. No Capítulo 3 são descritas a unidade experimental e as metodologias adotadas para a produção de polímeros casca-núcleo, bem como a reação de saponificação, utilizada para funcionalizar a casca dessas resinas. São descritos ainda os testes de copolimerização realizados com o objetivo de desenvolver novos polímeros. Também serão detalhadas as técnicas de caracterização e os procedimentos adotados para a realização das análises. O Capítulo 4 apresenta os resultados obtidos, quando se varia a composição da casca e do núcleo. Mostram-se também as distintas propriedades desses materiais, com particular atenção para a análise de como se comporta a porosidade da casca, à medida que muda a composição de partícula. No Capítulo 5, apresentam-se as principais conclusões obtidas ao longo dessa

dissertação e as sugestões para trabalhos futuros. No Apêndice A, estão ilustrados os gráficos de distribuição de tamanhos de partícula do sobrenadante e no Apêndice B estão os gráficos de calorimetria diferencial de varredura (DSC). Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos (LMSCP) do Programa de Engenharia Química/COPPE/UFRJ.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O objetivo desse capítulo é apresentar os principais sistemas e mecanismos de polimerização, com ênfase nos processos em suspensão e emulsão por radicais livres. Inicialmente, os aspectos teóricos relacionados a esses dois tipos de polimerização são tratados. Em seguida, são abordadas as características dos diversos sistemas de polimerização que estão sendo empregados para obter materiais estruturados e com morfologia casca-núcleo. Finalmente, discutem-se algumas das propriedades desses novos materiais.

2.1 – MECANISMOS E PROCESSOS DE POLIMERIZAÇÃO

De acordo com ODIAN (2004), existem dois mecanismos básicos de crescimento de cadeias poliméricas: a polimerização em cadeia e a polimerização em etapas.

Na polimerização em cadeia, a reação se inicia a partir de uma espécie reativa produzida pelo iniciador ou catalisador, que pode ser um radical livre, sais orgânicos ou complexos organometálicos. A espécie ativa reage com a molécula de monômero através do rompimento de ligações π , formando uma nova espécie ativa. Dessa maneira, o crescimento da cadeia polimérica se dá pela adição de unidades monoméricas de forma repetitiva, sempre a partir do centro ativo, em tempos relativamente curtos. A

polimerização em cadeia é caracterizada por três etapas. A primeira é a iniciação, que consiste na produção da espécie ativa e sua adição a uma primeira molécula de monômero. A propagação é a segunda etapa, responsável pelo crescimento da cadeia. Finalmente, ocorre a terminação, responsável pela interrupção do crescimento das cadeias poliméricas (KIPARISSIDES, 1996; ODIAN, 2004).

Na polimerização em etapas, a propagação das cadeias poliméricas prossegue por meio de reações entre dois grupos funcionais distintos. Assim, na presença de monômeros multifuncionais, o tamanho da molécula cresce progressivamente. O tamanho da cadeia cresce mais lentamente e o produto é, em geral, constituído por oligômeros (ODIAN, 2004). Nesse tipo de mecanismo existe forte acoplamento entre o andamento da reação e a evolução das massas molares do produto.

Os processos de polimerização podem ser genericamente divididos em homogêneos e heterogêneos. Nos processos homogêneos, as reações ocorrem em apenas uma fase, como a polimerização em massa e em solução. Nesses sistemas, as viscosidades do meio podem ser muito elevadas, mesmo quando a concentração de polímero é baixa. Nos processos heterogêneos, existem normalmente duas fases, sendo que a fase que contém o monômero e/ou o polímero fica dispersa em uma fase imiscível, normalmente água. Aditivos são empregados para estabilizar os componentes do sistema. A depender da natureza do sistema particulado formado, são possíveis várias combinações de processos, como suspensão, emulsão, precipitação e dispersão, usadas para produzir partículas poliméricas com forma esférica ou irregular e tamanhos que podem variar de 50 nm a 2 mm (ARSHADY, 1992).

Neste trabalho, há interesse principalmente no mecanismo de polimerização por meio de radicais livres, empregando processos em suspensão e emulsão. Dessa forma, nas próximas seções, esses sistemas serão descritos de forma mais detalhada.

2.2 – O PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO

O processo de polimerização em suspensão é caracterizado pela coexistência de dois líquidos imiscíveis, constituídos pela fase monomérica e a fase aquosa contínua, mantidas na forma de uma dispersão líquido-líquido pela combinação de agitação contínua e uso de agentes estabilizantes. Todos os reagentes, como monômero e iniciador, estão presentes na fase orgânica. A polimerização ocorre nas próprias gotas de monômero, que funciona como um sistema de polimerização em massa. Ao longo do processo, as gotas se tornam pegajosas e viscosas, até constituírem partículas rígidas, com tamanhos na faixa de 50-500 μm (GEORGIADOU e BROOKS, 2006; KOTOULAS e KIPARISSIDES, 2006). Novos processos de polimerização em suspensão estão sendo desenvolvidos para permitir a obtenção de partículas menores, na faixa de 3-10 μm e com distribuição de tamanhos mais estreita (KAMIYAMA *et al.*, 2003).

Diversas resinas comerciais são produzidas por meio da polimerização em suspensão, como o poli(cloreto de vinila) e copolímeros, produtos a base de estireno, como poli(estireno) puro, poli(estireno) de alto impacto (HIPS), poli(acrilonitrila-butadieno-estireno), poli(metacrilato de metila) e copolímeros e poli(acetato de vinila) (VIVALDO-LIMA *et al.*, 1997).

Um problema relacionado a esse tipo de polimerização é o controle de distribuição de tamanhos, que depende da distribuição de tamanhos das gotas de monômero e dos fenômenos de quebra e coalescência. Em um meio agitado, a distribuição de tamanhos das gotas depende do tipo, composição e concentração do estabilizante, bem como do iniciador e da fase aquosa. A quebra das partículas é resultado de variações de velocidade e pressão ao longo da superfície das gotas e a coalescência está relacionada ao aumento ou decréscimo da turbulência do meio. A forma do reator, posição e forma do impelidor, presença de chicanas e o volume de fase dispersa também são fatores determinantes (NI *et al.*, 1998; KICHATOV *et al.*, 2003; GONÇALVES *et al.*, 2009).

2.2.1 – TIPOS DE POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO

Existem cinco tipos característicos de polimerização em suspensão, a depender das propriedades cinéticas e do produto final.

2.2.1.1 – POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO DO TIPO PÉROLA

Essa polimerização é caracterizada pela solubilidade do polímero formado no seu próprio monômero. A distribuição de tamanho final da resina depende da distribuição de tamanhos das gotas de monômero no início do processo e o produto final apresenta formato esférico (KOTOULAS e KIPARISSIDES, 2006). A polimerização em suspensão do tipo pérola pode ser dividida em três etapas (YUAN *et al.*, 1991; KIPARISSIDES, 1996; MACHADO *et al.*, 2007), detalhadas a seguir:

1. No início, o sistema é constituído por uma suspensão líquido-líquido, com baixa viscosidade, gotas relativamente uniformes e distribuição de tamanhos estreita, devido ao equilíbrio dinâmico entre coalescência e quebra;
2. A etapa intermediária é caracterizada pelo aumento considerável da viscosidade da fase orgânica, deixando as partículas com aspecto pegajoso. A coalescência das partículas aumenta consideravelmente e o controle da distribuição de tamanhos torna-se complicado. A estabilidade do processo depende de como a taxa de coalescência se sobrepõe à taxa de quebra. Ao final, as taxas de coalescência e quebramento cessam devido à natureza elástica da colisão entre as partículas;
3. No último estágio, se a estabilidade não for apropriadamente controlada, ocorre a coalescência descontrolada das partículas. Por outro lado, se o sistema estiver estável, os fenômenos de quebra e coalescência de partículas cessam e a resina tem seu tamanho final bem definido.

Entre a segunda e a terceira fase da polimerização em suspensão do tipo pérola, desenvolve-se o chamado Ponto de Identificação de Partículas (PIP), no qual as taxas de quebra e de coalescência cessam. A partir desse ponto deixa de ser possível o controle da distribuição de tamanhos de partícula, que permanece constante até o final do processo. Em geral, o PIP ocorre em uma conversão na faixa de 65-80%. A polimerização em suspensão do tipo pérola é característica do estireno, metacrilato de metila e acetato de vinila.

2.2.1.2 – POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO DO TIPO GRANULAR

Nesse caso, o polímero final é insolúvel no monômero e, por isso, precipita, levando à formação de partículas irregulares e opacas. Como a fase dispersa é

constituída por uma suspensão de polímero em monômero, o aumento de viscosidade nas gotas ocorre de forma muito mais lenta. Um exemplo típico desse tipo de polimerização é a do cloreto de vinila.

2.2.1.3 – POLIMERIZAÇÃO EM MASSA-SUSPENSÃO OU SEMI-SUSPENSÃO

A semi-suspensão é conduzida em duas etapas. A primeira etapa consiste em dissolver um determinado polímero em um monômero e deixar a polimerização em massa ocorrer, até atingir uma conversão na faixa de 25-30%. Em seguida, a mistura é colocada em um reator, contendo estabilizante e o meio dispersante (água), dando início a uma polimerização em suspensão clássica, que prossegue até a conversão desejada. Um exemplo típico desse processo é a produção da resina ABS (poli(acrilonitrila-butadieno-estireno)).

2.2.1.4 – POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO INVERSA

A polimerização em suspensão inversa é caracterizada pela solubilidade do monômero na fase aquosa. Dessa forma, a fase contínua não pode ser aquosa, devendo ser constituída por um solvente no qual o monômero seja insolúvel. Exemplos típicos são os das polimerizações de ácido acrílico e de acrilamidas.

2.2.1.5 – MICRO-SUSPENSÃO

A micro-suspensão permite a obtenção de partículas muito pequenas, com tamanhos médios inferiores a 1 μm , diferentemente dos processos clássicos de suspensão. Nesse caso, a mistura reacional é agitada, empregando-se velocidades de agitação que podem chegar até a 10.000 rpm e coquetéis de agentes estabilizantes. Esse

tipo de polimerização é pouco freqüente e estudado principalmente no laboratório, embora algumas aplicações industriais reais já tenham sido reportadas na área de produção de toner (CUNNINGHAM, 1999).

2.2.2 – AGENTES DE SUSPENSÃO

O agente de suspensão (ou estabilizante) atua na interface água/monômero, promovendo a dispersão das gotas de monômero pela redução da tensão interfacial e produzindo uma fina camada que impede a coalescência descontrolada. Conseqüentemente, afetam o equilíbrio entre as taxas de quebra e coalescência ao longo de todo o processo (RAMOREZ e HERRERA-ORDONEZ, 2007). Além disso, segundo MACHADO *et al.* (2007), os agentes de suspensão podem afetar a cristalinidade e transparência das partículas que estão sendo formadas e influenciar a remoção de calor e a viscosidade da partícula polimérica.

Dois tipos principais de estabilizantes são empregados nas polimerizações em suspensão: os polímeros parcialmente solúveis em água e os compostos inorgânicos insolúveis em água. No primeiro tipo, os exemplos mais comuns são poli(álcool vinílico), hidroxipropil celulose e o poli(estireno sulfonado) de sódio. Os compostos inorgânicos incluem hidroxapatita, sulfato de bário, kaolin, carbonato de magnésio e hidróxido de magnésio. A quantidade de estabilizante usada corresponde a cerca de 0,1% da quantidade total de água empregada, embora quantidades maiores possam ser usadas. O agente em suspensão não forma micelas no meio aquoso, como acontece no processo de polimerização em emulsão, a ser detalhado na próxima seção (ODIAN, 2004).

Comercialmente, o agente de suspensão mais empregado é o poli(álcool vinílico) (PVA). Esse material apresenta algumas características peculiares, como a solubilidade parcial em água, que aumenta a viscosidade do meio aquoso, o fato de poder ser produzido com diversas massas molares e graus de hidrólise, fatores que afetam a atividade da interface entre a água e o monômero. Segundo JAHANZAD *et al.* (2005), o tipo de PVA com melhor desempenho apresenta grau de hidrólise entre 80-90% e massa molar ponderal média acima de 70.000 Da. Para o caso de uso de PVA com baixo grau de hidrólise (< 80%) e baixa massa molar, pode ocorrer a aglomeração das partículas poliméricas. O uso PVA com elevado grau de hidrólise (> 90%) pode tornar a dispersão consideravelmente instável. A desvantagem de se empregar PVA como agente de suspensão é que ele fica enxertado na resina e dificulta a sua completa remoção ao final da polimerização (GEORGIADOU e BROOKS, 2006).

2.2.3 – AGITAÇÃO MECÂNICA

A agitação mecânica também é uma variável muito importante para o processo de polimerização em suspensão e pode causar efeitos conflitantes sobre a distribuição final de tamanhos das partículas. Um aumento na velocidade de agitação melhora a mistura de componentes e a transferência de calor; porém causa um aumento na taxa de quebra das gotas de monômero, o que leva à diminuição do tamanho médio das partículas. Ao mesmo tempo, diminui a camada protetora formada pelo agente de suspensão e, como a frequência e energia de colisões são maiores, as partículas tendem a se aglomerar (RAMOREZ e HERRERA-ORDONEZ, 2007; MACHADO *et al.*, 2007). Por isso, o aumento da velocidade de agitação provoca o aparecimento de um ponto de mínimo na curva de tamanho médio de partículas. Nas velocidades menores, os tamanhos médios são maiores por causa das menores taxas de quebramento; nas

velocidades maiores, os tamanhos médios são maiores por causa das maiores taxas de coalescência. A distribuição de tamanhos de partículas também é influenciada pela forma e localização do impelidor no reator.

2.2.4 – INICIADORES

Na polimerização em suspensão, o iniciador empregado é solúvel na fase orgânica, sendo denominado de iniciador solúvel em óleo. A alimentação do iniciador é feita através da completa dissolução na carga de monômero. A quantidade empregada fica usualmente na faixa de 0,1 a 0,5 % em peso de monômero (ODIAN, 2004).

Os iniciadores se decompõem sob ação de diferentes fatores, como o aumento da temperatura, a ocorrência de reações de óxido-redução e incidência de luz. Usualmente, o método mais comum é o de decomposição térmica, pela facilidade de implementação e os menores custos associados. Nesse caso, a temperatura do meio reacional depende da temperatura de meia-vida do iniciador que está sendo utilizado (o tempo de meia-vida é o tempo necessário para que 50% do iniciador alimentado se decomponha na temperatura especificada).

Os iniciadores mais empregados são o peróxido de benzoíla (BPO), que tem a vantagem de ser barato, e os azocompostos, importantes quando se pretende minimizar o conteúdo de ramificações. Esses iniciadores geram radicais livres quando se decompõem. Por serem espécies extremamente reativas e pouco específicas, os radicais livres ficam confinados por algum tempo no solvente, monômero ou polímero. Se o meio apresenta resistência à difusão dessas espécies, elas podem se combinar ou sofrer terminação antes de iniciarem as moléculas de monômero. Com isso, a eficiência do

iniciador é reduzida, caracterizando o Efeito Gaiola ou “Cage Effect” (DOTSON *et al.*, 1996; KIPARISSIDES, 1996).

Como os iniciadores são solúveis na fase orgânica, a quantidade de radicais livres no interior das gotas de monômero é elevada, fazendo com que as partículas finais obtidas não apresentem massas molares muito elevadas (LENZI *et al.*, 2003).

2.2.5 – EFEITOS VÍTREO E GEL

O efeito gel, também conhecido como efeito Trommsdorf, é relacionado à queda considerável das taxas de terminação como consequência da diminuição da mobilidade das cadeias, ocasionada pelo aumento expressivo da viscosidade do sistema e aumento das taxas de reação (pelo aumento da concentração de radicais). Esse fenômeno influencia as propriedades finais do produto, gerando distribuições de tamanhos de partícula e de massas molares mais largas. Geralmente, esses efeitos aparecem quando as conversões de monômero são altas, manifestando-se de forma marcante para o metacrilato de metila quando as conversões atingem a faixa de 20 a 40% (KIPARISSIDES, 1996; POLLACO *et al.*, 1996; SANTOS, 2009).

O efeito vítreo ocorre quando as taxas de propagação são também afetadas pelas resistências difusionais. O efeito vítreo ocorre em conversões bastante elevadas, uma vez que as moléculas de monômero têm alta mobilidade. A ocorrência do efeito vítreo está associada à temperatura do meio reacional. A temperatura de transição vítrea (T_g) do meio reacional tende a aumentar com a conversão de monômero e a polimerização tende a cessar se a T_g do material polimérico que está sendo formado exceder a T_g da reação, pois a mobilidade molecular do meio fica muito baixa (KIPARISSIDES, 1996; ODIAN, 2004).

2.2.6 – VANTAGENS E DESVANTAGENS DA POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO

Os processos de polimerização em suspensão apresentam diversas vantagens (LENZI, 2002; VIVALDO-LIMA, 1997):

- Facilidade de remoção de calor e baixas viscosidades;
- Baixos níveis de impurezas e de custos de separação dos produtos;
- As partículas obtidas têm formato bem definido.

Entretanto, algumas desvantagens também estão presentes nesse processo (LENZI, 2002; VIVALDO-LIMA, 1997):

- Acúmulo de material nas paredes do reator, ocasionando perdas e incrustações;
- Processos contínuos ainda não estão disponíveis em escala industrial;
- Não é possível a produção de copolímeros homogêneos, a não ser que um dos monômeros seja solúvel em água;
- Em comparação com a polimerização em massa, promove decréscimo de produtividade (em termos do volume de reator, por causa da presença de água).

2.3 – O PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO

A polimerização em emulsão surgiu durante a Segunda Guerra Mundial para a fabricação de borracha sintética. Esse processo é de grande importância por permitir a fabricação de polímeros com propriedades específicas, que não são encontradas em outros processos, como massas molares bastante elevadas. Trata-se de uma polimerização em cadeia, na qual o monômero é polimerizado em uma solução aquosa que contém surfactantes, originando uma dispersão de partículas com tamanhos entre

50-500 nm, denominada de látex. Os principais constituintes são monômero, água, surfactante, iniciador e aditivos. Industrialmente, é empregado para a produção de resinas, tintas e adesivos de metacrilatos, acrilatos e acetatos (SANTOS *et al.*, 2006; ARORA *et al.*, 2007; CUNNINGHAM, 2008).

Apesar do meio reacional apresentar baixa viscosidade, a possível instabilidade do sistema, existência de fenômenos de não-equilíbrio complexos e as diversas propriedades que devem ser especificadas para o látex tornam a polimerização em emulsão um pouco complicada e sensível, requerendo alguns cuidados para que o produto final apresente a consistência desejada e adequada (SROUR *et al.*, 2007, ALB e REED, 2008). Similarmente à polimerização em suspensão, as propriedades finais do látex, como estabilidade, capacidade de formar filmes, viscosidade, brilho, resistência mecânica estão diretamente relacionadas com a distribuição de tamanhos de partícula (SANTOS *et al.*, 2006; ABEDINI e SHAHROKHI, 2008).

2.3.1 – EMULSIFICANTES

Os emulsificantes, também chamados de surfactantes, têm um importante papel na polimerização em emulsão. Essas espécies exercem duas funções principais, relacionadas com a nucleação e crescimento das partículas poliméricas e a manutenção da estabilidade coloidal das partículas formadas e gotas de monômero, presentes no início do processo (WANG *et al.*, 2001; CHAIYASAT *et al.*, 2007).

Emulsificantes são normalmente constituídos por moléculas que apresentam simultaneamente segmentos hidrofóbicos e hidrofílicos, podendo apresentar natureza aniônica, catiônica ou não-iônica. Os surfactantes aniônicos são os mais empregados nos processos industriais, como dodecil sulfato de sódio (SDS), dodecil benzeno sulfato

de sódio (SDBS) e lauril sulfato de sódio (SLS). O uso de emulsificantes catiônicos é menos comum na prática industrial. Emulsificantes não-iônicos são utilizados quando se objetiva um maior controle da morfologia e das propriedades finais das partículas de látex, devido à característica peculiar de o surfactante ficar particionado na gota de monômero, pela sua elevada afinidade com essa fase (LOVELL e EL-AASSER, 1997; SAYER 1999; CUNNINGHAM, 2008; CHAIYASAT, 2008; WANG, 2008).

Em geral, nos processos em emulsão os surfactantes estão presentes acima da sua Concentração Micelar Crítica (CMC). Nessa condição, o excesso de emulsificante forma agregados, denominados de micelas. As micelas são formadas para minimizar a energia livre da solução, provocando alterações em suas propriedades, como a viscosidade do meio. Na maioria dos casos, o valor da CMC fica na faixa de 0,001-0,1 mol.l⁻¹ e as micelas têm dimensão de 2-10 nm, sendo constituídas de 50-150 moléculas de surfactante. A concentração de micelas no meio contínuo depende da concentração empregada de emulsificante (ODIAN, 2004).

2.3.2 – INICIADORES

Uma importante diferença entre as polimerizações em suspensão e emulsão é que, no último caso, o iniciador empregado é solúvel na fase aquosa. Com o aquecimento, método de decomposição mais empregado, o iniciador gera espécies ativas que reagem com o monômero dissolvido na fase aquosa e nucleiam as micelas (BRIJMOHAN, 2005; CUNNINGHAM, 2008). Os iniciadores mais empregados são os peróxidos, como persulfato de sódio e persulfato de potássio (LENZI, 2002).

2.3.3 – ADITIVOS

O uso de aditivos é muito comum nas polimerizações em emulsões. Para exercer o controle do pH, conferindo maior estabilidade ao sistema, emprega-se usualmente uma substância tamponante, como bicarbonato de sódio. Agentes de transferência de cadeia, como mercaptanas, são também utilizados para o controle da massa molar do polímero final (LOVELL e EL-AASSER, 1997).

2.3.4 – MECANISMO DA POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO

O mecanismo clássico da polimerização em emulsão foi descrito primeiramente por HARKINS (1945a, 1945b, 1947). Poucas modificações foram propostas para esse mecanismo desde então. Os principais aspectos da Teoria de Harkins são descritos a seguir:

- O emulsificante é fundamental para a ocorrência da polimerização em emulsão. Ele forma micelas no meio aquoso e fica adsorvido nas gotas de monômero e partículas de polímero que estão sendo formadas, estabilizando-as. À medida que as partículas de polímero crescem, elas consomem o emulsificante do meio, que fica adsorvido na sua superfície. A quantidade de emulsificante empregado determina a quantidade e o tamanho das partículas poliméricas, bem como a taxa da reação de polimerização;
- O processo de polimerização ocorre nas micelas, que capturam os radicais gerados na fase aquosa. A principal função das gotas de monômero é servir de reservatório de matéria-prima para a polimerização. O monômero se difunde das gotas dispersas para o interior das micelas, inchando-as e mantendo a continuidade da polimerização;

- Após a nucleação, as micelas passam a ser partículas de polímero, que se mantêm inchadas com monômero, dando continuidade à polimerização e ao crescimento da partícula;
- A cadeia polimérica termina com a entrada de um segundo radical na partícula de polímero. A partícula de polímero sem radical pode ser renucleada muitas vezes ao longo do processo.

O processo de polimerização em emulsão pode ser dividido em três etapas principais (VANDERHOFF, 1993; IMMANUEL *et al.*, 2002; ODIAN, 2004; NOMURA *et al.*, 2005; SANTOS *et al.*, 2006; CUNNINGHAM, 2008). Essas etapas podem ser visualizadas na Figura 2.1

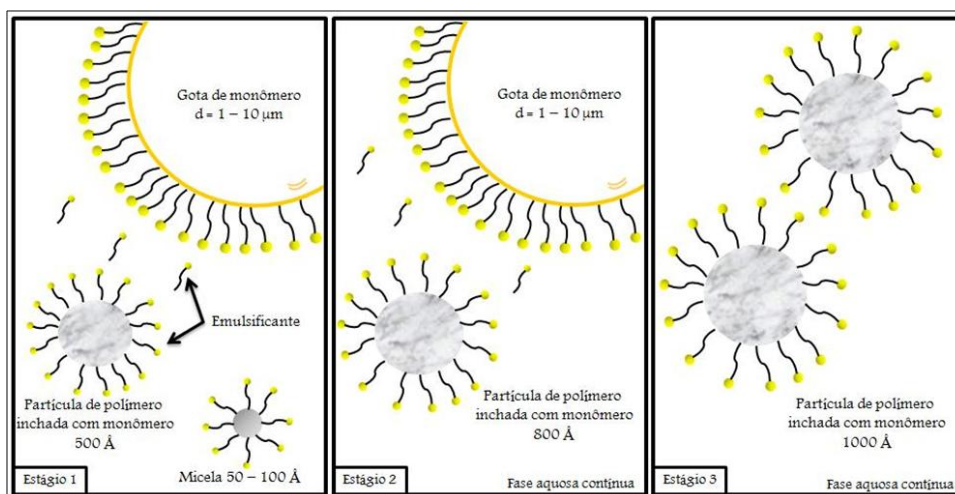


Figura 2.1: Etapas do processo de polimerização em emulsão (Adaptado de KIPARISSIDES, 1996).

A polimerização se inicia quando o iniciador é colocado na fase aquosa. Os radicais livres formados iniciam a nucleação de partículas. Existem dois tipos principais de nucleação: a micelar e a homogênea. A nucleação micelar ou heterogênea ocorre quando radicais primários ou oligômeros entram nas micelas e iniciam a polimerização. A nucleação homogênea ocorre quando radicais livres se propagam na água e, após

atingirem certo tamanho crítico de cadeia, precipitam. A ocorrência de cada uma dessas nucleações depende da solubilidade do monômero na fase aquosa, da concentração de emulsificante e da difusão de radicais livres na fase contínua. Após a nucleação, as partículas de polímero continuam adsorvendo monômero e aumentando de tamanho. Ao final dessa etapa, praticamente todo o surfactante presente no meio está adsorvido nas moléculas de polímero. O polímero pode crescer ainda por meio da nucleação coagulativa, que é coalescência de partículas, em decorrência de sua baixa estabilidade. Isso é comum quando o emulsificante está presente em concentrações inferiores à CMC e após um determinado tamanho crítico, pelo consumo de emulsificante disponível no meio.

A segunda etapa é caracterizada pelo crescimento das cadeias de polímero, na presença das gotas de monômero. As cadeias de polímero se propagam a taxas muito elevadas, e isso faz com que as partículas cresçam muito de tamanho. Na maioria dos casos, a polimerização é rápida porque o sistema é compartimentalizado e não há mais do que um radical em cada partícula. Contudo, outras cinéticas de reação podem ocorrer (SAYER, 1999). As partículas de polímero crescem cada vez mais e as gotas de monômero vão sendo consumidas. A etapa II termina quando as gotas de monômeros desaparecem. Tanto a formação de partículas quanto o crescimento de cadeias dependem, principalmente, da transferência de radicais livres e da partição de monômero existente entre gota e micela.

A terceira etapa é caracterizada pelo consumo de todo o monômero que está presente nas partículas de polímero, enquanto o número de partículas permanece constante. As conversões alcançadas podem, em muitos casos, chegar a 100%. Como a viscosidade no interior dessas partículas é muito elevada, uma vez que há pouco

monômero, o efeito gel torna-se bastante pronunciado e dificulta o controle da temperatura. O tamanho final das partículas fica entre os tamanhos das micelas (2-10 nm) e das gotas de monômero (1-10 μm).

2.3.5 – DESCRIÇÃO MATEMÁTICA DA CINÉTICA DA POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO

Em 1948, SMITH e EWART propuseram o primeiro modelo para descrever, quantitativamente, a cinética da polimerização, de acordo com as considerações propostas por HARKINS. Existem dois problemas fundamentais que precisam ser considerados: os fatores que governam a taxa de polimerização em uma partícula de polímero em crescimento e o número de partículas poliméricas que podem ser formadas.

Em relação à taxa de polimerização, as variáveis consideradas para o balanço populacional de radicais livres foram: as taxas de formação e terminação de radicais livres e a sua adsorção e dessorção das partículas de polímero. Admitindo a hipótese de estado quase-estacionário para os radicais, três casos limites são possíveis (LENZI, 2002):

Caso I: as taxas de terminação e de dessorção de radicais são maiores que a taxa de adsorção desses radicais nas partículas poliméricas. Dessa forma, o número de radicais livres dentro da partícula é menor do que um.

Caso II: as taxas de dessorção são menores que a de adsorção e a taxa de terminação é rápida. Assim, o número de radicais livres dentro de uma partícula de polímero é igual a 0,5, significante que nas partículas há apenas um radical livre ou nenhum. Isso explica as elevadas taxas de polimerização, características dos sistemas em emulsão.

Caso III: a taxa de adsorção é maior que as taxas de desorção e terminação de radicais livres, o que implica em mais de um radical por partícula de polímero.

Para determinar quantas partículas de polímero são formadas, considera-se que a elevada área específica existente entre as fases orgânica e aquosa é que determina o local em que de fato ocorre a polimerização. Isso implica que o número de partículas depende da quantidade de micelas formadas pelo emulsificante.

De acordo com LENZI (2002), diversos novos modelos foram propostos para a descrição matemática da cinética da polimerização em emulsão, que permitem a determinação do número de radicais livres por partícula de polímero. Na maior parte dos casos, no entanto, as considerações e resultados propostos por SMITH e EWART são suficientes para descrever os experimentais.

2.3.6 – OUTROS SISTEMAS DE POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO

Além da polimerização em emulsão clássica descrita na seção anterior, existem alguns outros sistemas de emulsão importantes, como a miniemulsão, a emulsão livre de surfactante e a emulsão inversa.

O termo miniemulsão é utilizado para descrever sistemas em que a nucleação de partículas ocorre predominantemente nas gotas de monômero. Esse processo emprega, além dos componentes comuns à emulsão, um coestabilizante, hidrofóbico e completamente insolúvel na água, como o hexadecano. A principal função do coestabilizante é prevenir a degradação das gotas de monômero. A mistura reacional é submetida a elevadas taxas de agitação, a fim de criar uma dispersão com gotas de monômero de tamanho na faixa de 50-500 nm. A difusão de monômero através da fase

aquosa não precisa ocorrer para que a reação avance, deixando de ser um fator limitante. Essa técnica é muito empregada para a obtenção de látex ultrafino e com morfologias pouco usuais, já que diferentes componentes podem ser adicionados ao meio monomérico. A desvantagem é que a concentração de emulsificante é bastante elevada, tornando o processo de separação demorado (SCHORK, 1999; SUZUKI *et al.*, 1999; SAJJADI, 2007; CUNNINGHAM, 2008).

Na emulsão livre de emulsificante, o iniciador empregado pode ser superficialmente ativo, possuindo a função de também estabilizar as partículas de polímero formadas. A formação das cadeias pode ser descrita por um mecanismo de nucleação homogênea, no qual os radicais livres iniciados na fase aquosa também atuam como surfactantes. Após a terminação, a cadeia polimérica funciona como um emulsificante, ocupando preferencialmente a superfície das partículas. Nesse sistema, as concentrações de iniciador são variáveis chave para descrever a cinética do processo. A área de partícula estabilizada não é muito elevada e o número de partículas produzidas é menor, quando comparado com a emulsão clássica. Esse processo é útil quando a aplicação requer partículas poliméricas com grande pureza (ODIAN, 2004; BRIJMOHAN *et al.*, 2005; CHEN e SAJJADI, 2009).

Na emulsão inversa, o monômero é solúvel na fase aquosa e a fase contínua deve ser constituída por um solvente orgânico não-polar. Essa polimerização é utilizada quando a aplicação final do produto é feita em meio aquoso. Polimerização e copolimerização de acrilamidas são feitas por esse sistema (ODIAN, 2004).

2.3.7 – VANTAGENS E DESVANTAGENS DA POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO

As vantagens da polimerização em emulsão são (KIPARISSIDES, 1996; LENZI, 2002):

- O meio reacional apresenta baixa viscosidade, o que facilita o controle da temperatura;
- Devido ao caráter compartimentalizado da reação, é possível obter polímeros de elevadas massas molares com altas taxas de polimerização. As taxas de terminação ficam muito reduzidas, pois os radicais livres estão localizados em sítios segregados;
- Conversões muito elevadas podem ser obtidas;
- O produto final pode ser aplicado diretamente, como o látex.

As desvantagens desse processo são (KIPARISSIDES, 1996; LENZI, 2002):

- É difícil remover emulsificantes das partículas de polímero, dificultando a purificação e gerando muitas impurezas;
- Os custos de produção são maiores do nos sistemas de polimerização em suspensão;
- A natureza compartimentalizada do processo dificulta o controle de suas propriedades.

2.4 – PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE POLÍMEROS COM MORFOLOGIA CASCA-NÚCLEO

A partícula com morfologia casca-núcleo é aquela que apresenta um núcleo (região central) com estrutura molecular e/ou morfológica diferente da casca (região

superficial). Polímeros com morfologia casca-núcleo têm sido amplamente empregados, por permitirem o desenvolvimento de materiais funcionalizados e com diversas composições, o controle apropriado do tamanho e da morfologia das partículas e de algumas propriedades finais, além de permitirem a modificação das propriedades plásticas e compatibilidade de misturas poliméricas. A produção desses materiais pode ser obtida através da combinação de diferentes processos de polimerização, como suspensão, emulsão livre ou não de emulsificante, miniemulsão e dispersão. Esses processos podem também estar baseados em etapas sequenciais, em que estruturas complexas são compostas sobre estruturas iniciais simples, chamadas de sementes. (GU *et al.*, 2005, ZHENQIAN *et al.*, 2009).

É muito comum combinar propriedades de diferentes materiais por meio da formação de misturas poliméricas. Entretanto, essa combinação é mais eficiente quando as partículas têm estrutura casca-núcleo. Isso ocorre porque as moléculas a serem misturadas estão inicialmente mais bem distribuídas no polímero casca-núcleo do que quando partículas de diferentes composições são fundidas numa extrusora. (VELEV *et al.*, 1996; PUSCH e VAN HERK, 2005).

A polimerização em emulsão alimentada é comumente empregada para a obtenção de partículas com morfologia casca-núcleo de escala nanométrica. Partículas com estrutura casca-núcleo podem ser obtidas quando a composição de alimentação é trocada subitamente, formando-se uma estrutura nova sobre a estrutura previamente existente. Nessa técnica, a variável mais importante a ser controlada é a nucleação secundária do monômero, uma vez que isso pode ocasionar desvios na morfologia, impedindo que as partículas estruturadas sejam obtidas (GONÇALVES *et al.*, 2009). A polimerização em miniemulsão alimentada também pode ser usada para a formação de

partículas com essas estruturas, sendo que o controle da nucleação secundária é a variável chave. Esses materiais nanoestruturados são úteis em diversas aplicações, em função da morfologia particular, da possibilidade de combinação de funcionalidades e das propriedades químicas e físicas finais da partícula (VELEV *et al.*, 1996).

A combinação de materiais que apresentam cargas eletrostáticas opostas permite também obter partículas com estrutura casca-núcleo, por meio de uma emulsão alimentada. O princípio básico dessa técnica é fazer com que os componentes do núcleo e da casca interajam eletrostaticamente, de forma a melhorar as propriedades mecânicas do composto final. Primeiramente, microsferas de látex com grupo funcional piridina (carga positiva) são produzidas. Após tratamento com emulsificante, inicia-se a alimentação dos componentes de uma polimerização em emulsão, empregando um monômero que contém o grupo funcional sulfato (carga negativa). O polímero formado sobre a superfície carregada positivamente, conduz à formação de uma estrutura casca-núcleo. Constatou-se que a interação entre os componentes é tão forte que, em alguns pontos das partículas, devido à intensa interação de cargas opostas, ocorre deformação da superfície (VELEV *et al.*, 1996).

Com o objetivo de melhorar as propriedades de resistência a água de filmes de poli(acetato de vinila), FERGUSON *et al.* (2002) propuseram o desenvolvimento de materiais recobertos, com núcleo de poli(estireno) e casca de poli(acetato de vinila). O problema da nucleação secundária pode ser resolvido com o uso de sementes de poli(estireno) suficientemente pequenas. Para sementes com diâmetro de partícula muito elevado, a nucleação secundária do constituinte da casca foi pronunciada, levando à formação de diversas novas partículas e impedindo a formação da casca.

A obtenção de filmes de poli(acetato de vinila) com elevada resistência mecânica e química e com boas propriedades óticas pode ser obtida por meio da técnica de polimerização em emulsão alimentada, produzindo-se um núcleo de poli(estireno) e poli(divinilbenzeno) e uma casca de poli(acetato de vinila). Além de conservar a transparência, as partículas casca-núcleo desenvolvidas conseguiram promover conversões de acetato de vinila elevadas, ao redor de 100% (PUSCH e VAN HERK, 2005).

Partículas estruturadas, oriundas de polimerização em emulsão alimentada, foram produzidas com distintas funcionalidades no núcleo e na casca: o núcleo, contendo grupos hidroxilas, e a casca contendo grupos carboxílicos. A localização desses grupos funcionais tinha a intenção de impedir a inversão de fases, originando uma estrutura com elevada resistência mecânica, que pode ser melhorada com a utilização de agentes reticulantes. As concentrações dos grupos funcionais foram aumentadas até o sistema tornar-se instável. Nesse ponto, pode-se constatar que diversas propriedades do material, como resistência mecânica e a resistência térmica eram muito melhores, em decorrência da interação entre os compostos constituintes do núcleo e da casca. (PEDRAZA e SOUCEK, 2005).

Segundo CUI *et al.* (2007), a emulsão livre de emulsificante realizada na forma alimentada pode ser empregada para obter poliacrilatos funcionalizados com flúor e sílica. A funcionalização permite que as propriedades de aderência ótica e química sejam melhoradas. A casca deve conter sílica para impedir que o flúor escape da matriz polimérica. O polímero final apresentou aumento considerável da hidrofobicidade e melhor estabilidade térmica, uma vez que a sílica deixa a estrutura da casca bem mais compacta e o flúor melhora as propriedades térmicas do material.

KLAPPER *et al.* (2008) criaram uma metodologia para produção de nanopartículas a partir de uma emulsão não-aquosa, que utiliza solventes polares e apolares como meio de reação. A fim de obter gotas dispersas e micelas estáveis, o emulsificante deve ser constituído por copolímeros de blocos com natureza anfifílica, sendo que cada um dos blocos tem maior afinidade por um dos dois solventes utilizados. Assim, a produção de partículas com morfologia casca-núcleo pode ser resultante da combinação de diferentes processos de polimerização. O princípio básico desse procedimento é formar o núcleo, na fase dispersa, e em seguida promover a formação da casca ao redor desse núcleo, por meio da difusão do monômero da fase contínua para a fase dispersa, onde o monômero pode ser fixado por algum tipo de reação.

Da mesma maneira que os processos em emulsão e miniemulsão alimentados, a polimerização em dispersão é bastante aplicada para a formação de partículas com a morfologia casca-núcleo. Materiais com distribuição de tamanhos monodispersa são necessários em diversas aplicações, principalmente no campo biomédico, e muitas vezes precisam ser funcionalizadas. A polimerização por dispersão alimentada é a forma mais utilizada para formar partículas com essa estrutura, uma vez que a viscosidade do material precipitado é tão elevada que impede que os radicais livres se difundam para o meio, fazendo com que o novo monômero alimentado tenda a se depositar sobre a superfície da partícula previamente formada (OKUBO *et al.*, 1999a).

A influência da temperatura de transição vítrea (T_g) sobre a estrutura de materiais casca-núcleo foi verificada por OKUBO *et al.* (1999a). Partículas com núcleos de poli(metacrilato de n-butila) ou poli(metacrilato de i-butila) e casca de poli(estireno) foram obtidas por polimerização em dispersão alimentada, sendo que as reações foram

conduzidas em temperaturas inferiores e superiores à temperatura de transição vítrea (Tg) de cada um dos constituintes do núcleo. A Tg do poli(metacrilato de n-butila) é de 20 °C, enquanto a Tg do poli(metacrilato de i-butila), é igual a 40 °C. Quando as polimerizações eram feitas a temperaturas menores que Tg, a resina apresentava uma estrutura casca-núcleo bem definida e com casca bem delimitada. Nas temperaturas superiores à Tg do núcleo, a maior mobilidade das cadeias poliméricas ocasionava a difusão da casca para o interior, destruindo a morfologia casca-núcleo. Quanto maior eram as temperaturas reacionais, em comparação à Tg do núcleo, maior era a difusão para o núcleo, fazendo com que a partícula final se assemelhasse àquelas obtidas por uma dispersão usual.

A combinação de polimerizações em dispersão também pode levar à formação de partículas estruturadas. Segundo OKUBO *et al.* (1999b), a morfologia casca-núcleo pode ser obtida, combinando-se núcleos de poli(estireno), oriundos de uma dispersão clássica, e cascas de poli(3,5-xilidina), oriundas de uma polimerização por dispersão oxidativa. A casca resultante é homogênea e bem definida. Entretanto, a dispersão oxidativa precisa ser conduzida em uma temperatura adequada, ao redor de 20 °C. Em temperaturas superiores a 20 °C, a taxa de reação da xilidina aumenta muito, levando à precipitação e conseqüente coagulação, não ocorrendo a adsorção sobre as sementes de poli(estireno).

LU e XIN (2006) desenvolveram partículas estruturadas, com núcleo de poli(estireno) e casca de poli(siloxano), cuja função é melhorar as propriedades mecânicas e térmicas do poli(estireno). O núcleo é resultante de um processo de polimerização em dispersão e a casca é oriunda de um processo sol-gel. A mistura desses dois sistemas é feita por meio de sonicação. As partículas resultantes são

perfeitamente esféricas e com fina e uniforme camada de poli(siloxano), provavelmente resultante da deposição de oligômeros sobre as sementes de poli(estireno). O recobrimento é atribuído às interações entre o agente estabilizante, empregado na dispersão presente na superfície das sementes, e os grupos silanol, existentes na casca. O polímero final apresentou elevada resistência a solventes e à degradação pelo aumento de temperatura.

Polimerizações que combinam processos distintos, como reações em suspensão e emulsão, podem apresentar a característica morfológica casca-núcleo (LIMER *et al.*, 2005). LENZI *et al.* (2002, 2003) desenvolveram uma metodologia em que combinava processos em suspensão e emulsão para a produção de poli(estireno). Primeiramente, era feita uma polimerização em suspensão, gerando o núcleo. Em seguida, promovia-se no mesmo reator, sem qualquer separação de componentes, uma polimerização em emulsão alimentada. Em função da viscosidade e do caráter pegajoso, o núcleo atua como um centro de aglomeração das partículas que são geradas pela emulsão, originando partículas com morfologia casca-núcleo, sendo que casca é caracterizada pela porosidade expressiva. A eficiência de recobrimento do núcleo está diretamente relacionada ao instante que a emulsão tem início; ou seja, da duração da etapa de suspensão, antes do início da alimentação da emulsão.

Com a adição dos componentes da emulsão após 2h de suspensão, o núcleo ainda não havia atingido o Ponto de Identificação de Partícula, estando viscoso e extremamente pegajoso. Conseqüentemente, era possível capturar de maneira mais efetiva as partículas da emulsão, gerando uma casca mais uniforme ao redor do núcleo. O caráter final do material não era compartimentado, já que os materiais obtidos apresentavam características típicas de partículas resultantes de uma polimerização

clássica em suspensão. Após a captura, portanto, a polimerização na partícula continuava na forma clássica da suspensão, porém junto com as partículas da emulsão. Com 4h de suspensão, o núcleo está quase rígido, está menos pegajoso e não consegue capturar tão eficientemente as partículas da emulsão, resultando em núcleos menos recobertos e partículas com caráter compartimentalizado. Quando a emulsão se inicia, a suspensão praticamente já terminou. Nessa situação, as massas molares e o índice de polidispersão possuem valores elevados. Dessa forma, conclui-se que as interações entre os processos em suspensão e emulsão e o caráter final da resina dependem diretamente do momento em que os componentes da emulsão são adicionados (LENZI *et al.*, 2003). A formação da casca porosa também acontece quando sementes de poli(estireno), polimerizadas previamente e já secas, que usadas como núcleos, já que essas ficam inchadas com o monômero alimentado pela emulsão e se tornam relativamente pegajosas.

PINTO *et al.* (2004a) e FIGUEIREDO *et al.* (2005) mostraram que as partículas de poli(estireno) produzidas por LENZI *et al.* (2002, 2003) podem ser usadas com vantagens para a suportação de compostos enzimáticos. Comparadas a suportes comerciais, o desempenho das partículas foi superior para a adsorção de lisozima, usada como composto modelo para estudos enzimáticos.

LENZI *et al.* (2006) mostraram que a formação da casca ao redor do núcleo pode ser detectada por espectroscopia de infravermelho próximo (NIR). Foi mostrado que certas modificações dos espectros de NIR ocorrem ao longo do processo de polimerização simultânea em suspensão e emulsão, apenas quando a casca se forma.

GU *et al.* (2005) desenvolveram nanopartículas de poli(estireno) com morfologia casca-núcleo, usando um agente de reticulação, em uma polimerização em emulsão. Após a produção do látex, o sistema foi colocado em um meio que continha estireno e eletrólitos. A função do eletrólito era diminuir a camada de emulsificante, alterando a estabilidade da emulsão e permitindo que as nanopartículas ficassem hidratadas, possibilitando a formação de agregados. Constatou-se que as nanopartículas eram capturadas pelas gotas de monômero e que a posterior adição de iniciador e hidroxiapatita fazia com que uma polimerização em suspensão se iniciasse, dando origem a uma estrutura morfológica bastante complexa. A eficiência desse processo depende diretamente da quantidade de eletrólito empregada e também da formação de uma dispersão estável com a hidroxiapatita e o agente emulsificante, tornando possível a adsorção desses componentes sobre as gotas de monômero.

Em uma mini-suspensão de estireno, a combinação de agentes em suspensão e emulsificantes foi estudada por RAMIREZ e HERRERA-ORDONEZ (2007), objetivando a determinação da cinética de polimerização. A mistura de agente de suspensão e emulsificante foi adicionada em diversos instantes da reação. Constatou-se que houve uma melhora na estabilização após a adição da mistura de componentes e o aumento da massa molar ponderal média. O aumento da massa molar era tanto maior quanto menor era o tempo em que o emulsificante era adicionado ao meio. Isso é consequência da estabilização das partículas que são formadas tanto pelo processo de mini-suspensão quanto de emulsão. Quanto mais cedo se adiciona a mistura de emulsificante e agente de suspensão ao sistema de polimerização, mais cedo são formadas as partículas poliméricas oriundas da polimerização, diminuindo a taxa de terminação e resultando em massas molares maiores.

Similarmente ao que foi desenvolvido por LENZI *et al.* (2003), ZHENQIAN *et al.*, (2009) combinaram os processos de polimerização em suspensão e emulsão, alterando apenas a composição do material, constituído por um núcleo de poli(estireno) e uma casca de poli(metacrilato de metila). Os componentes da emulsão eram misturados previamente por ultrassom, antes de sua adição. A alimentação dos constituintes da emulsão foi feita com suspensões de 2h e de 4h e a influência da duração dessa etapa na formação da casca foi avaliada. À medida que a emulsão era adicionada, alterações do diâmetro de partícula eram constatadas. Foi proposto um mecanismo para o sistema de polimerização combinada, semelhante ao de LENZI *et al.* (2003).

BESTETI *et al.* (2009) desenvolveram suportes poliméricos com morfologia casca-núcleo para a imobilização de lipase B de *Candida antarctica*. Essas resinas, obtidas por meio da polimerização simultânea em suspensão e emulsão proposta por LENZI *et al.* (2002, 2003), apresentavam distintas composições no núcleo e na casca, sendo possível verificar qual o efeito da composição e das características da morfologia porosa na suportação de enzimas. Os parâmetros de imobilização obtidos pelos polímeros casca-núcleo foram superiores a de um suporte comercial.

Alguns outros processos, como a polimerização em suspensão alimentada e a heterocoagulação podem também ser empregados para a obtenção de materiais estruturados.

Com o objetivo de melhorar a resistência de poli(estireno) a solventes, GONÇALVES *et al.* (2008) desenvolveram uma partícula que apresenta um núcleo e poli(estireno) e casca constituída por domínios de poli(metacrilato de metila). Para isso,

obteve-se primeiramente poli(estireno), por meio de uma clássica polimerização em suspensão, que foi usado como semente. Em seguida, uma nova polimerização em suspensão era iniciada na presença da semente, e com alimentação adicional de metacrilato de metila e iniciador. Três estratégias de alimentação de monômero foram adotadas, modificando-se o tempo necessário para a polimerização alimentada ser iniciada através do aumento da temperatura de reação. Esse intervalo foi definido como tempo de inchamento. A espessura da casca de poli(metacrilato de metila) está relacionada com a estratégia de alimentação, sendo que, quando o tempo de inchamento é elevado, a espessura e quantidade de poli(metacrilato de metila) dentro da semente são maiores. Isso acontece porque o monômero e o iniciador têm mais tempo para difundir para o interior da semente, antes da polimerização se iniciar. Quando não há tempo suficiente para o inchamento, a polimerização se inicia antes de ocorrer a difusão para dentro da semente. A resina final apresenta elevada massa molar ponderal média, devido à grande quantidade de poli(metacrilato de metila) que se difunde para dentro da semente. A distribuição do polímero na casca não é uniforme, caracterizando-se pela formação de domínios, uma vez que poli(estireno) e poli(metacrilato de metila) são incompatíveis.

PEIXOTO *et al.* (2006) desenvolveram partículas poliméricas com núcleo de poli(acetato de vinila) e casca de poli(álcool vinílico)/poli(acetato de vinila) para uso em embolização vascular. O núcleo, resultante de uma polimerização em suspensão, era submetido a uma reação de saponificação, na qual ocorre a formação da casca. O formato final das partículas era perfeitamente esférico e com tamanho adequado para a aplicação, apresentando eficiência maior que agentes embólicos comerciais.

LI *et al.* (2006) estudou a formação de partículas com estrutura casca-núcleo por meio do processo de heterocoagulação. As partículas com núcleo de poli(dimetacrilato de etileno glicol-co-vinilpiridina) e casca de poli(dimetacrilato de etileno glicol-co-ácido acrílico) foram produzidas, separadamente, por uma polimerização de precipitação-destilação, ao final da qual ficavam suspensas em um certo solvente. Essas partículas tinham tamanhos distintos, sendo o núcleo cerca de dez vezes maior que as partículas da casca. Quando essas partículas eram colocadas em contato e misturadas, ocorria a formação de pontes de hidrogênio entre o grupo ácido carboxílico e o grupo piridina, que caracteriza o processo de heterocoagulação. A morfologia final é semelhante a de uma framboesa, com superfície desigual e de elevada área. A efetiva formação da casca depende da concentração de poli(dimetacrilato de etileno glicol-co-ácido acrílico) em relação à de poli(dimetacrilato de etileno glicol-co-vinilpiridina) e também dos parâmetros de pontes de hidrogênio e de polaridade do solvente empregado no processo de polimerização. Se o pH do meio for acima de 7,0, a estrutura casca-núcleo é destruída, devido à ionização parcial dos grupos ácido carboxílico.

Compósitos de materiais poliméricos e compostos inorgânicos magnéticos apresentam uma grande variedade de aplicações, sendo que a produção de partículas estruturadas permite que muitas propriedades sejam melhoradas.

SUN *et al.* (2006) desenvolveram partículas constituídas por um núcleo magnético e uma casca de resina polimérica, que tem boa solubilidade em água e baixa toxicidade *in vitro*. Nesse estudo parte das partículas magnéticas de óxido de ferro misto (Fe_3O_4), que foram cobertas por poli(acrilamida) resultante de uma polimerização fotoquímica. Esse procedimento foi empregado por diminuir a presença de contaminantes, visando à aplicação biomédica. A massa de óxido de ferro misto

utilizada era bem maior que a do monômero de acrilamida; conseqüentemente, o material compósito consegue capturar intensamente a luz UV e é capaz de atrair elétrons. Por isso, a acrilamida aglomera ao redor do núcleo de ferro antes de iniciar a polimerização, fazendo com que as partículas finais apresentem apenas um núcleo, coberto pela casca polimérica. As partículas de óxido de ferro misto cobertas com poli(acrilamida) têm elevada estabilidade, comportamento superparamagnético e são susceptíveis a campos magnéticos externos.

CAI *et al.* (2007) desenvolveram partículas poliméricas sensíveis ao pH, temperatura e a forças magnéticas. Na primeira etapa, foi obtido um colóide de nanopartículas poliméricas por meio de uma reação de precipitação, levando à formação de um núcleo de óxido de ferro e óxido de zinco, que tem a propriedades magnéticas. A casca foi obtida por uma polimerização por precipitação, tendo como comonômeros a acrilamida e o metacrilato de metila. Como o núcleo apresenta propriedades ácidas e o comonômero de metacrilato apresenta características básicas e hidrofílicas, a espessura da casca depende da interação e equilíbrio dessas características. O diâmetro dessas partículas diminui com o aumento do pH, em decorrência da repulsão entre grupos protonados.

Com o objetivo de melhorar propriedades químicas e físicas de resinas poliméricas, faz-se freqüentemente a mistura com compostos inorgânicos, como a sílica. A desvantagem é a baixa interação entre essas substâncias. A fim de solucionar esse tipo de problema, propõe-se a produção de partículas com núcleo de sílica e casca de poli(metacrilato de metila), melhorando a adesão da sílica e facilitando a sua aplicação para preenchimento de cavidades como enchimento. A metodologia desenvolvida consiste em obter nanopartículas de sílica com superfície funcionalizada. Introduce-se

então o metacrilato de metila e o surfactante no sistema, ocorrendo a formação de uma suspensão estável. Em seguida, adiciona-se iniciador, que interage com a sílica funcionalizada por causa da hidrofiliçidade de ambos, gerando radicais livres que irão permitir a copolimerização dessa estrutura com o metacrilato de metila do meio. A obtenção de uma morfologia casca-núcleo depende de uma determinada concentração de surfactante e de monômero, em relação à sílica. A partícula casca-núcleo foi usada como preenchimento de uma matriz de poli(cloreto de vinila). Como poli(metacrilato de metila) e poli(cloreto de vinila) são miscíveis, o recobrimento de sílica permite uma maior interação, dispersão e adesão com a matriz polimérica, melhorando consideravelmente suas propriedades mecânicas e de resistência à temperatura (ZHU *et al.*, 2008).

2.5 – COMENTÁRIOS FINAIS

Vários trabalhos propõem diferentes técnicas de polimerização com o objetivo de produzir partículas casca-núcleo e desempenho melhorado. Essas técnicas quase sempre propõem a realização da reação em duas etapas, com a preparação do núcleo e da casca em momentos diferentes. LENZI *et al.* (2002 e 2003) e ZHENQIAN *et al.* (2009) foram os únicos que exploraram a possibilidade de combinar os processos de polimerização em suspensão e emulsão para produzir partículas com núcleo de poli(estireno) e casca porosa de poli(estireno) ou poli(metacrilato de metila). PINTO *et al.* (2004a), FIGUEIREDO *et al.* (2005) e BESTETI *et al.* (2009) mostraram que as partículas desenvolvidas por LENZI *et al.* (2002 e 2003) podem ser úteis para a preparação de suportes enzimáticos e adsorção de biocompósitos. O presente trabalho visa utilizar a polimerização simultânea em suspensão e emulsão para produzir

partículas com distintas composições no núcleo e na casca e avaliar como essa variável influencia na estrutura da casca, ou seja, se ela apresenta porosidade.

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Este capítulo tem como objetivo fazer a descrição dos sistemas empregados para conduzir as polimerizações em suspensão e emulsão e as reações de saponificação, utilizadas para produzir partículas poliméricas com estrutura casca-núcleo. As reações de polimerização em suspensão utilizadas para conduzir testes de copolimerização, antes da produção do polímero casca-núcleo, também são descritas. Os procedimentos experimentais, as técnicas de caracterização empregadas e os materiais utilizados são também detalhados na seqüência.

3.1 – UNIDADE EXPERIMENTAL

O esquema da unidade experimental empregada para conduzir as polimerizações em suspensão e emulsão e as reações de saponificação está ilustrado na Figura 3.1.

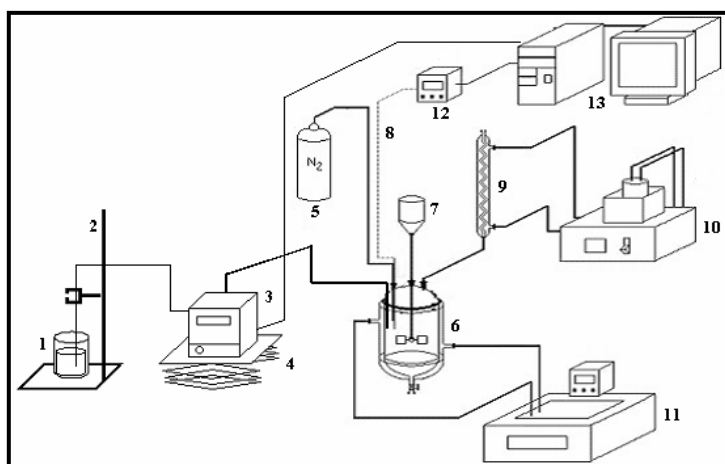


Figura 3.1: Esquema da unidade experimental.

A unidade experimental é constituída por:

1. Frasco de alimentação, consistindo de um béquer com capacidade de 150 ml, devidamente vedado. A alimentação é constituída apenas por monômero;
2. Suporte com garra para segurar a corrente de alimentação;
3. Bomba dosadora (Prominent, modelo GALA1000SST200UA002100) com cabeça de bombeamento de aço inox;
4. Suporte para a bomba;
5. Cilindro de gás de N_2 , cuja função é manter o meio racional inerte, eliminando o efeito de O_2 durante as polimerizações;
6. Reator de vidro borossilicato encamisado e com capacidade de 1.0 l (FGG Equipamentos Científicos LTDA). A tampa do reator é de aço inox e possui orifícios para a alimentação de monômero e de N_2 , alocação de termopar, introdução do agitador e do condensador de refluxo. Uma braçadeira de aço é utilizada para fixar a tampa junto ao reator. Um anel de viton é colocado entre o reator e tampa, a fim de impedir vazamentos (PEIXOTO, 2007);
7. Agitador mecânico de aço inox, com haste reta e impelidor do tipo hélice;
8. Termopar para aquisição de sinais de temperatura ao longo das reações;
9. Condensador de refluxo com serpentina, usado para recuperar o monômero volatilizado ou arrastado com N_2 ;
10. Banho de resfriamento (Fisher Scientific, modelo Isotemp 2028P) acoplado a uma bomba de recirculação com controlador de temperatura (Polyscience, modelo KR-30A), para manter nos limites desejados a temperatura do reator. O fluido de circulação é água destilada;
11. Banho de aquecimento com temperatura programada (Haake, modelo C25P), com fluido de circulação constituído por água destilada e etileno glicol (proporção de 1:1);

12. Módulo de condicionamento de sinais;
13. Computador para aquisição de sinais.

3.2 – REAGENTES

Todos os reagentes empregados não passaram por qualquer purificação prévia, sendo usados diretamente como recebidos do fabricante, com exceção da água empregada na reação de saponificação.

1. Estireno (ES), fornecido pela Nitriflex Resinas S/A com pureza mínima de 99%, sendo usado como monômero nas reações de polimerização em suspensão e emulsão;
2. Acetato de vinila (VAc), fornecido pela Spectrum Chemical Corporation com pureza mínima de 99%, sendo usado como monômero nas reações de polimerização em emulsão;
3. Metacrilato de metila (MMA), fornecido pela Aldrich com pureza mínima de 99%, sendo usado como monômero nas reações de polimerização em suspensão e emulsão;
4. Cardanol (C), fornecido pela Resibrás com pureza de 95,40%, sendo usado como monômero nas reações de polimerização em suspensão e emulsão;
5. Peróxido de benzoíla (BPO), fornecido pela Vetec com 97% de pureza, sendo usado como iniciador na polimerização em suspensão;
6. Persulfato de Potássio ($K_2S_2O_8$), fornecido pela Merck Indústrias Químicas com 99% de pureza, sendo usado como iniciador na polimerização em emulsão;
7. Lauril sulfato de sódio (SLS), fornecido pela Proquimios com 95% de pureza, sendo usado como emulsificante da polimerização em emulsão;
8. Bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$), fornecido pela Proquimios com 99,70% de pureza, sendo usado como tampão na polimerização em emulsão;

9. Poli(álcool vinílico) (PVA), fornecido pela Vetec Química Fina com 98% de pureza, grau de hidrólise de 88% e Mw de 78.000 g/mol, sendo usado como agente de suspensão da polimerização em suspensão;
10. Hidróxido de sódio, fornecido pela Vetec Química Fina com 99% de pureza, usado na reação de saponificação;
11. Tetrahidrofurano (THF) grau HPLC/Spectro, fornecido pela Tedia Company Inc. com pureza mínima de 99,90%, usado na análise de GPC como fase móvel e na solubilização das amostras;
12. Clorofórmio deuterado (CID), fornecido por Cambridge Isotope Laboratories Inc. com pureza de 99,80%, empregado na solubilização de amostras para a análise de RMN;
13. Tetracloroetano (TCE), fornecido por Tedia Company Inc. com 98% de pureza, empregado na solubilização de amostras para análise de RMN;
14. Hidroquinona, fornecida pela Vetec Química Fina com 99% de pureza, sendo usada como inibidor da reação de polimerização quando adicionada às alíquotas retiradas durante reação.
15. Água destilada, usada no preparo das soluções de PVA, $K_2S_2O_8$, SLS e $NaHCO_3$. Também é empregada como fluido de troca térmica e na lavagem do polímero durante a filtração;
16. Água filtrada e desmineralizada, usada no preparo da solução de NaOH e empregada na reação de saponificação;
17. Etileno glicol P.A., fornecido pela Vetec Química Fina com pureza mínima de 99%, empregado como fluido de troca térmica no banho de resfriamento;
18. Acetona P.A., fornecida pela Vetec Química Fina com 99,5% de pureza, usada na limpeza dos materiais após a reação;

19. Tolueno P.A., fornecido pela Vetec Química Fina com 99.5% de pureza, usada na limpeza dos materiais após a reação;
20. Nitrogênio, fornecido pela Linde Gás/AGA S/A com pureza mínima de 99,9, usado para manter a atmosfera inerte nas reações de polimerização em suspensão e emulsão;
21. Nitrogênio líquido, fornecido pela White Martins com pureza mínima de 99%, usado na análise de BET e na etapa de filtração.

3.3 – MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Os materiais e equipamentos empregados durante as reações de polimerização, na etapa de purificação e na caracterização das amostras produzidas são descritos a seguir.

1. Placa de agitação (IKA C-MAG HS 7) para homogeneização das soluções empregadas;
2. Béqueres, com capacidades variando de 30 a 500 ml, para pesagens dos reagentes e preparação das soluções;
3. Erlenmeyer, com capacidade de 1000 ml, para a etapa de filtração;
4. Bastão de vidro;
5. Funil de vidro para a alimentação dos componentes das reações no reator;
6. Tubos de ensaio;
7. Balanças (Gehaka, modelo BG-400, pesagem máxima de 404 g; Belmark, modelo U210A, pesagem máxima de 210 g), com precisão de 0.001 g, para pesagens dos componentes das polimerizações e das amostras para análise;
8. Papel de filtro (Qualy, gramatura 80, maioria dos poros com diâmetro de 14 μm), utilizado na etapa de filtração;

9. Dewers e trape para a etapa de filtração;
10. Papel alumínio;
11. Pipeta Pasteur;
12. Bomba de vácuo (Quimis, modelo Q35SD2) para a etapa de filtração;
13. Estufa de circulação (Quimis, modelo Q314) para a secagem das alíquotas de conversão;
14. Estufa a vácuo (Precision, modelo 29) para a secagem das amostras;
15. Pistola para aquecimento (Comala) para preparo das amostras de RMN;
16. Microscópio ótico binocular (Nikon, modelo SMZ800, com capacidade de ampliação de 50 ×), com câmera digital (Nikon Coolpix 995) acoplada que permitia a ampliação e digitalização da imagem, empregado para visualizar a morfologia das partículas obtidas;
17. Microscópio Eletrônico de Varredura (Fei Company, modelo Quanta 200), com tensão máxima de 30 kV, em alto vácuo e em SE (elétrons secundários) As fotomicrografias foram processadas em um analisador de imagens (Fei Company). As amostras eram metalizadas no metalizador JFC 1500 (Jeol LTDA);
18. Cromatógrafo (Waters, modelo 600E, com três colunas Ultrastyrigel, com géis de porosidade 500, 10^5 e 10^6 \AA , e detector refratométrico Waters, modelo 2414) para a determinação da distribuição de massas molares das partículas casca-núcleo. A calibração do equipamento foi feita com padrões de poli(estireno), com massas molares na faixa de 500 – $1,8 \times 10^6 \text{ Da}$;
19. Cromatógrafo (Viscotek, modelo VE 2001 GPC Solvent/Sample Module, com quatro colunas Phenomenex, com géis de porosidade 500, 10^3 , 10^5 e 10^6 \AA , e detector refratométrico Viscotek, modelo VE 3580) para a determinação da distribuição de massas molares das partículas presentes no sobrenadante de cada polimerização. A

calibração do equipamento foi feita com padrões de poli(estireno), com massas molares na faixa de 2340 – $1,86 \times 10^6$ Da;

20. Difratorômetro de Raios-X (Bruker, modelo D8 Advance) para medida do grau de cristalinidade dos polímeros submetidos à etapa de saponificação. O equipamento operava em uma faixa de ângulo de 3-70°, com velocidade angular de avanço de 0,05°/s, tensão de varredura de 40 kV, corrente de varredura de 40 mA e com radiação CuK α (1,5406 Å);

21. Calorímetro (Perkin Elmer, modelo DSC7) para a determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) das partículas produzidas;

22. Analisador de área específica, diâmetro médio de poro e volume de poro pelo método BET (Micrometics, modelo ASAP 2000). As análises eram conduzidas variando-se a temperatura de 0 a 60 °C, admitindo que o nitrogênio adsorvido na amostra segue uma isoterma padrão de referência;

23. Analisador de tamanho de partícula (Beckman Coulter, modelo LS 13 320), usado a determinação da distribuição de tamanhos das partículas casca-núcleo;

24. Analisador de tamanho de partícula (Malvern Instruments Zeta Size-Nano, modelo Nano-ZS), usado para a determinação da distribuição de tamanhos de partículas presentes no sobrenadante de cada polimerização;

25. Particle Size Distribution Analyser (PSDA), versão 1.0, software para determinação da distribuição de tamanhos de partícula das partículas resultantes da polimerização em suspensão, patenteado por SOARES e PINTO (2006);

26. Espectômetro (Varian Analytical Instruments, modelo DX 300) para a análise de composição por RMN de ^{13}C das partículas casca-núcleo obtidas. O equipamento operava a 75.4 MHz com intervalo de tempo de 1s e pulso de 90° e com uma sonda de 10 mm.

3.4 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Nesta seção, são descritas as metodologias experimentais usadas nas reações de polimerização em suspensão, em emulsão, em massa e na reação de saponificação.

3.4.1 – REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO SIMULTÂNEA EM SUSPENSÃO E EMULSÃO

As reações de polimerização simultânea em suspensão e emulsão, que permite a obtenção de partículas com morfologia casca-núcleo, foram realizadas com base em uma metodologia estabelecida, descrita na literatura e patenteada (LENZI, 2002; LENZI *et al.*, 2003; PINTO *et al.*, 2004a). A seguir são detalhadas as quantidades de reagentes, condições e procedimentos experimentais empregados.

3.4.1.1 – REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO

A polimerização em suspensão tem a função de permitir a obtenção do núcleo da partícula final. Como constatado por LENZI (2002), a duração dessa etapa gera núcleos com características distintas, que influenciam na sua capacidade de capturar as partículas que serão obtidas pela polimerização em emulsão. A fim de verificar esse efeito, as polimerizações em suspensão foram conduzidas com duração de 2, 3 e 4 horas, cujas condições experimentais e quantidades de reagentes empregados estão apresentadas nas Tabelas 3.1 e 3.2.

A polimerização em suspensão, com duração de 5h, não tinha como objetivo a formação de partículas casca-núcleo. Essa reação foi desenvolvida com o intuito de estudar a copolimerização de estireno e cardanol, para então utilizar essa composição na

geração da casca das partículas casca-núcleo. As condições experimentais e quantidades de reagentes empregadas estão detalhadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.1: Condições reacionais para a polimerização em suspensão com duração de 2h e 3h.

COMPONENTES	MASSA [g]
Monômero	100,0
BPO	4,0
PVA	3,0
Água Destilada	370,0
Agitação: 1000 ± 50 rpm Temperatura: 85 °C	

Tabela 3.2: Condições reacionais para a polimerização em suspensão com duração de 4h.

COMPONENTES	MASSA [g]
Monômero	100,0
BPO	4,0
PVA	2,2
Água Destilada	400,0
Agitação: 1000 ± 50 rpm Temperatura: 85 °C	

Tabela 3.3: Condições reacionais para a polimerização em suspensão com duração de 5h.

COMPONENTES	MASSA [g]
Monômero	100,0
BPO	5,0
PVA	2,2
Água Destilada	400,0
Agitação: 1000 ± 50 rpm Temperatura: 90 °C	

As polimerizações em suspensão foram conduzidas em batelada. O agente em suspensão (PVA) é adicionado na forma de solução, sendo a quantidade indicada solubilizada no total de água da receita durante pelo menos 10 horas. O sistema experimental era ligado e iniciava-se o fluxo de nitrogênio. Quando a temperatura do sistema atingia cerca de 40 °C, adicionava-se a solução de PVA e iniciava-se a agitação a 200 rpm. Esse procedimento era feito para minimizar a queda de temperatura do reator quando monômero e iniciador fossem adicionados. Quando o sistema reacional atingia a temperatura desejada, as quantidades correspondentes de monômero e iniciador (BPO) eram pesadas. Fazia-se a solubilização do iniciador no monômero, na temperatura ambiente, para não haver risco da polimerização se iniciar. A solução monômero/iniciador era adicionada ao reator e a agitação ajustada ao seu valor nominal. Esse instante é considerado o início da reação de polimerização em suspensão. Os monômeros empregados na polimerização em suspensão foram: estireno, metacrilato de metila e cardanol.

3.4.1.2 – REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO

A polimerização em emulsão permite a formação da casca ao redor do núcleo, que é resultante da etapa de polimerização em suspensão. As reações em emulsão eram conduzidas no mesmo reator que a polimerização em suspensão, sem que qualquer separação dos componentes da polimerização em suspensão fosse feita para a adição dos constituintes da polimerização em emulsão.

As condições experimentais para a etapa em emulsão variavam de acordo com a duração da etapa de suspensão, como detalhado nas Tabelas 3.4 e 3.5.

Tabela 3.4: Condições reacionais para a polimerização em emulsão (etapa de suspensão com duração de 2h e 3h).

COMPONENTES	MASSA [g]
Monômero	100,0
K ₂ S ₂ O ₈	0,3
SLS	2,5
NaHCO ₃	0,3
Água Destilada	115,0
Vazão de Alimentação: 35,0 [g.h⁻¹]	
Agitação: 1000 ± 50 rpm	
Temperatura: 85 °C	

Tabela 3.5: Condições reacionais para a polimerização em emulsão (etapa de suspensão com duração de 4h).

COMPONENTES	MASSA [g]
Monômero	100,0
K ₂ S ₂ O ₈	0,3
SLS	2,5
NaHCO ₃	0,3
Água Destilada	112,0
Vazão de Alimentação: 23,3 [g.h⁻¹]	
Agitação: 1000 ± 50 rpm	
Temperatura: 85 °C	

As soluções de iniciador (K₂S₂O₈), agente emulsificante (SLS) e tampão (NaHCO₃) eram preparadas previamente, empregando-se, respectivamente, 31,0g, 50,0g e 31,0g de água destilada. O iniciador e o tampão são de fácil solubilização e precisam ser agitados por cerca de 30 minutos. Já a solução de emulsificante deve ser agitada por cerca de 8 horas.

A polimerização em emulsão foi conduzida em semi-batelada, para evitar o descontrole térmico da reação. A agitação e temperatura reacionais utilizadas nesta

etapa eram as mesmas da polimerização em suspensão. Ao final da etapa de suspensão, adicionava-se no reator, nessa ordem, a solução de surfactante, de tampão e a quantidade de água indicada na receita para completar o meio, com um intervalo de 2 minutos entre cada uma das adições. Após a temperatura do meio reacional retornar ao seu valor nominal, colocava-se no reator uma carga inicial de monômero (30g) e, em seguida, a solução de iniciador. O tubo de alimentação de monômero era conectado ao reator e ajustava-se a vazão da bomba ao seu valor nominal, mantendo-a constante. Esse instante é considerado o início da reação de polimerização em emulsão. A quantidade de monômero alimentada era sempre de 70g (esse valor foi fixado por não haver uma forma de controlar exatamente a quantidade de monômero alimentado, diferentemente do que foi relatado no trabalho de LENZI *et al.* (2002, 2003)). Após o término da alimentação, a polimerização prosseguia por mais 2 horas. Os monômeros empregados na polimerização em emulsão foram: estireno, metacrilato de metila, acetato de vinila, acetato de vinila/metacrilato de metila e estireno/cardanol. Como o cardanol apresenta baixa reatividade, optou-se por triplicar a quantidade de iniciador empregado na polimerização em emulsão.

Ao final da polimerização simultânea em suspensão e emulsão, fazia-se a separação da fase sobrenadante da fase decantada (que contém as partículas de polímero). O polímero obtido passava pela etapa filtração, utilizando água destilada na lavagem. Após a filtração, o material permanecia por cerca de um dia na estufa a vácuo e por dois dias na estufa de circulação, antes de ser armazenado.

3.4.2 – REAÇÃO DE SAPONIFICAÇÃO

A reação de saponificação foi feita com o objetivo de funcionalizar a casca do polímero obtido pela metodologia mostrada anteriormente. Apenas as resinas que possuíam casca constituída por acetato de vinila, metacrilato de metila e acetato de vinila/metacrilato de metila foram usadas na reação de saponificação. As quantidades de reagentes e condições experimentais empregadas na reação de saponificação foram retiradas de PEIXOTO (2007) e estão descritas e patenteadas na literatura (PINTO *et al.*, 2004b, PINTO *et al.*, 2006, PEIXOTO *et al.*, 2006), sendo apresentadas na Tabela 3.6.

Tabela 3.6: Condições reacionais para a reação de saponificação.

COMPONENTES	QUANTIDADE
Polímero	50,0 g
Água desmineralizada e microfiltrada	200,0 ml
Solução 40% de NaOH	50 ml
Agitação: 500 rpm Temperatura: 30 °C Duração: 2h	

O polímero casca-núcleo empregado na reação de saponificação encontrava-se devidamente purificado. A solução 40% (p/p) de NaOH foi preparada, dissolvendo-se 40,0 g de hidróxido de sódio em 100,0 g de água filtrada e desmineralizada. O sistema reacional foi ligado e esperava-se a temperatura estabilizar em 30 °C. As quantidades de polímero e água indicadas eram adicionadas ao reator e a agitação mantida em 200 rpm. Em seguida, 50 ml da solução de NaOH eram também adicionados ao reator. A agitação tinha o seu valor ajustado ao valor nominal e esse instante era considerado o início da reação de saponificação. Ao final dessa etapa, o polímero obtido passava pela etapa de

filtração, utilizando água destilada na lavagem. Antes de ser armazenado, permanecia por cerca de um dia na estufa a vácuo e por dois dias na estufa de circulação.

3.5 – TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Os materiais poliméricos obtidos foram submetidos a diversas técnicas de caracterização, a fim de determinar as suas propriedades. Para as partículas com morfologia casca-núcleo, a caracterização detalhada permite verificar a influência que a composição da casca exerce sobre as características finais do material. Para os testes de polimerização, a caracterização detalhada permite determinar se a reação de fato ocorreu e quais as condições experimentais mais adequadas para conduzir a reação. Os sobrenadantes oriundos das reações de polimerização também foram caracterizados.

3.5.1 – MICROSCOPIA ÓPTICA E MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As partículas resultantes das reações de polimerização em suspensão foram observadas apenas no microscópio ótico (MO). As partículas com morfologia casca núcleo foram observadas em microscópio ótico (MO) e microscópio eletrônico de varredura (MEV). Esses equipamentos foram descritos na Seção 3.3.

Para observação no MEV, as amostras, sem tratamento prévio, foram depositadas na forma de pó sobre uma fita adesiva dupla face de carbono, afixada em um “stub” de alumínio e foram analisadas após recobrimento com ouro. Detalhes sobre as condições de operação para a aquisição das imagens, tais que tamanhos de “spot” e distância de trabalho (WD), bem como as ampliações das regiões observadas estão disponíveis na legenda das micrografias que serão apresentadas.

3.5.2 – RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

A ressonância magnética nuclear é um procedimento muito empregado para a identificação de estrutura de cadeias poliméricas. Aproveita-se do fato de que alguns núcleos exibem momentos magnéticos e, conseqüentemente, “spin” não nulos. Dessa forma, a técnica de ressonância explora a interação entre o momento magnético do spin nuclear e de um campo magnético estável (BRANDOLINI e HILLS, 2000; CANEVAROLO, 2004).

Em condições adequadas de campo magnético, uma amostra pode absorver radiação eletromagnética na região de radiofrequência, em uma frequência governada pelas características estruturais da amostra (ou seja, a absorção é função de determinados núcleos das moléculas). O espectro de RMN é o registro gráfico dessas frequências (SILVERSTEIN *et al.*, 2006). Os núcleos mais estudados são ^1H e ^{13}C em aparelhos com frequência de 200 e 300 Hz .

Os polímeros desenvolvidos apresentaram solubilidade em clorofórmio (CID) e/ou tetracloroetano (TCE) e essa diferença é conseqüência da estrutura final de cada material. Para as amostras solúveis em clorofórmio, 0,25 g de polímero eram dissolvidas em 3 ml de solvente e a análise era conduzida em temperatura ambiente. Para as amostras solúveis em TCE, cerca de 2 g de material polimérico eram misturados com 3 ml de solvente. Em seguida, promovia-se o aquecimento dessa mistura, levando à formação de um gel. A análise era feita a quente, a cerca de 90 °C. Em ambos os casos, utilizaram-se tubos de 10 mm. A composição foi determinada por RMN de ^{13}C e as análises foram realizadas no espectrômetro descrito na Seção 3.3.

3.5.3 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A difração de raios-X é uma técnica que utiliza o espalhamento coerente da radiação-X por cristais, a fim de determinar a estrutura e a fração cristalina de um determinado material. A cristalinidade de um polímero define suas propriedades físico-químicas (CANEVAROLO, 2007).

“A cristalinidade do polímero pode ser obtida através da medida de intensidade relativa dos picos de difração nas partes cristalina e amorfa. Quando a estrutura do material é cristalina, ocorre maior interferência da radiação com os segmentos da cadeia polimérica, permitindo que distinguir essas regiões da estrutura amorfa” (PEIXOTO, 2007). Para a realização da análise de DRX, foram utilizados 25 mg da amostra de polímero. Essas análises foram feitas em duplicata.

3.5.4 – CROMATOGRAFIA DE PERMEÇÃO EM GEL (GPC)

A cromatografia de permeação em gel é também conhecida por cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) e é usada para a determinação dos valores de massas molares médias e da distribuição de massas molares de polímeros.

Essa técnica consiste em separar o polímero em um elevado número de frações com diferentes massas molares. À medida que a solução polimérica passa por uma coluna recheada com gel poroso, as moléculas vão sendo separadas de acordo com o seu volume hidrodinâmico, que é o seu tamanho efetivo em uma solução. As moléculas maiores são eluidas primeiro, pois não conseguem penetrar nos poros, e os contorna. Já as partículas menores, conseguem penetrar em diversos poros e demoram mais para sair da coluna. O mecanismo dessa separação está ilustrado nas Figuras 3.2 e 3.3.

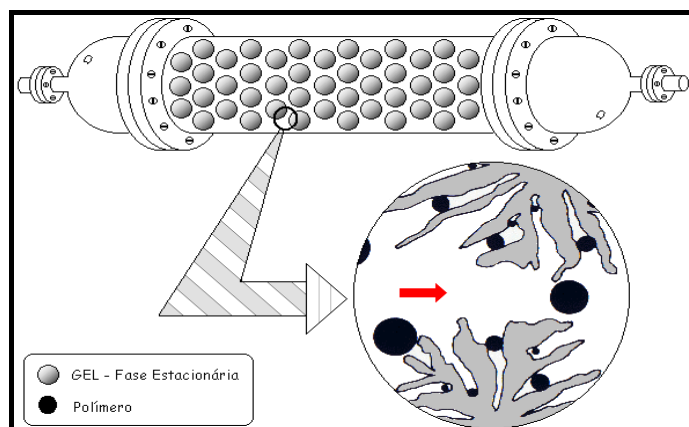


Figura 3.2: Coluna utilizada pela técnica de GPC (LENZI, 2002).

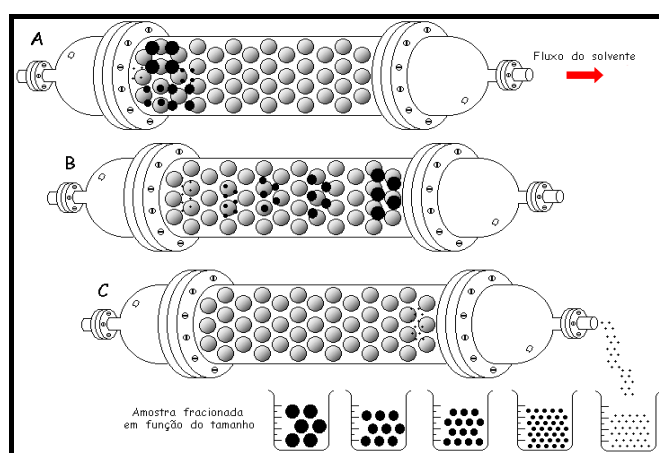


Figura 3.3: Fracionamento de uma solução polimérica pela técnica de GPC (LENZI, 2002).

O gel poroso é constituído de partículas de poli(estireno) copolimerizado com divinilbenzeno, para o caso de polímeros solúveis em solventes orgânicos. É muito importante que o polímero seja completamente solúvel no solvente selecionando. Como exemplo, usa-se tetrahydrofurano (THF), tolueno e dimetilformamida.

A faixa de separação dos tamanhos de cadeia depende do tamanho dos poros do material empacotado e a correta determinação das massas molares está relacionada com a seleção correta das colunas. Normalmente, empregam-se várias colunas de diversos tamanhos e constituídas por diferentes recheios. O número de colunas fica, geralmente, entre 2-4, com comprimento na faixa de 25-50 cm. A coluna e o seu recheio não devem

sofrer nenhum tipo de interação com o polímero e o solvente empregado. O fluxo de solvente dever ser do tipo empistonado, para minimizar efeitos de separação por difusão (MACHADO, 2002).

No preparo das amostras para análise de polímeros casca-núcleo e de polímeros obtidos pela polimerização em suspensão, 0,15 mg de polímero eram pesados e dissolvidos em 3 ml de tetrahidrofurano (THF). Para as amostras de sobrenadante, cerca de 400 mg eram pesados (essa quantidade de material foi necessária pois a amostra de sobrenadante contém outros componentes, como a água, além das partículas de polímero). Em seguida, a solução obtida era microfiltrada, utilizando-se membranas de teflon com 0,45 μm de diâmetro de poro. Após essa etapa, cerca de 300 μl eram injetados no equipamento. As análises foram feitas nos cromatógrafos descritos na Seção 3.3, sendo conduzidas a 35 °C e usando tetrahidrofurano (THF) como fase móvel.

3.5.5 – CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

Materiais poliméricos apresentam duas transições características, que são a temperatura de fusão cristalina (T_m) e a temperatura de transição vítrea (T_g), identificadas por alterações na estrutura cristalina do material, por meio de mudanças de suas energias de rotação, translação e vibração. Essas temperaturas podem ser identificadas quando um polímero é resfriado ou aquecido. Primeiramente, ocorre a solidificação, com energias de rotação e translação significativamente reduzidas, ponto que caracteriza a T_m . Em seguida, a mobilidade segmental das cadeias poliméricas também pode ser reduzida drasticamente, caracterizando a T_g . Nesse ponto, o material passa a se comportar como vidro, apresentando rigidez e brilho. Materiais cristalinos apresentam somente T_m , enquanto que os amorfos, como é caso dos polímeros

sintetizados nesse trabalho, têm apenas T_g . Materiais semi-cristalinos possuem T_m e T_g (ODIAN, 2004).

A temperatura de transição vítrea afeta as propriedades mecânicas de um material e determina a faixa de temperatura em que pode ser empregado. A T_g é determinada pela calorimetria diferencial de varredura.

A técnica de DSC reflete a mudança na capacidade calorífica de uma amostra em função da temperatura, pela medida do fluxo de calor necessário para manter a temperatura diferencial igual zero, entre um material de referência e a amostra a ser analisada (ODIAN, 2004).

As amostras de polímero e de referência são colocadas em cápsulas específicas, posicionadas em um disco termoelétrico, e são aquecidas por uma fonte de calor. O calor é transferido para as amostras por meio do disco e o fluxo de calor diferencial entre ambas as cápsulas é controlado por termopares conectados ao disco. A diferença de temperatura entre polímero e material de referência é proporcional à variação de entalpia, à capacidade calorífica e à resistência térmica total ao fluxo calórico (CANEVAROLO, 2004).

Antes de iniciar a análise, uma linha de base é gerada por meio de um ensaio com cápsulas vazias. As condições experimentais, como a faixa de temperatura da análise, taxa de aquecimento e fluxo de gás, usadas para obter a linha de base, deve ser a mesma empregada durante a análise das amostras de polímero. Idealmente, a linha de base deve ser horizontal em toda faixa de temperatura, mas desvios podem ocorrer, em

função do desgaste do equipamento, material residual depositado no sensor, vazão do gás de arraste e construção do forno.

As curvas de DSC sofrem modificações com transições de primeira e de segunda ordem. Transições de primeira ordem envolvem variação de entalpia e geram picos, como fusão, vaporização de água, decomposição e cristalização. As transições de segunda ordem caracterizam-se pela variação de capacidade calorífica e não ocorre a formação de picos, notando-se apenas um deslocamento da linha de base. Esse é o caso da Tg.

O calorímetro descrito na Seção 3.3 foi empregado nessa análise, sendo preciso pesar cerca de 10 mg de polímero em uma pequena cápsula, que posteriormente era selada, através de uma prensa. Todas as amostras foram submetidas a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, usualmente empregada para polímeros. O primeiro aquecimento e resfriamento foram descartados para eliminar a história térmica do material. Para a determinação da Tg, apenas o segundo aquecimento foi considerado.

3.5.6 – ÁREA ESPECÍFICA E DIÂMETRO MÉDIO DE PORO (BET)

O método de Brunauer, Emmett e Teller (BET) é usado para determinar e representar isotermas de adsorção física. O modelo de BET permite a determinação do volume de gás adsorvido por grama de sólido necessário para a formação de uma monocamada completa na superfície do sólido. O gás mais utilizado para medidas de área específica e diâmetro de poro é o nitrogênio. A existência de uma ampla faixa de área específica está diretamente relacionada à existência de poros. A análise de BET é adequada para a determinação da área de mesoporos (20-500 Å) e de microporos (< 20 Å) (SALIS *et al.*, 2003).

Em um balão de vidro, a amostra de polímero era pesada, vedada e presa ao equipamento. O manuseio desse balão foi feito com muito cuidado, pois o contato com a pele pode causar alteração da massa final. Iniciou-se um pré-tratamento, com fluxo de nitrogênio, para manter a atmosfera inerte. A amostra foi submetida ao vácuo e aquecimento, na faixa de 0 a 60 °C, por 24h. Em seguida, o material foi resfriado à temperatura ambiente e colocado em um dewer com N₂ líquido, sendo aquecido novamente. Essa etapa também teve duração de 24h. Ao final, o balão foi pesado e massa da amostra determinada. Com esse valor e usando um programa específico, a área específica e diâmetro de poro foram determinados.

3.5.7 – DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULA (PSD)

3.5.7.1 – PARTICLE SIZE DISTRIBUTION ANALYSER (PSDA)

A determinação da distribuição de tamanhos de partículas geradas pela polimerização em suspensão e partículas casca-núcleo com casca não-porosa foi feita por meio do software PSDA. Para a sua utilização, uma micrografia da amostra foi obtida por meio de microscopia ótica (Seção 3.5.1). No programa, pelo menos 300 partículas eram selecionadas, sendo esse número recomendado por proporcionar uma boa precisão na obtenção da distribuição de tamanho de partícula.

3.5.7.2 – ANALISADOR DE TAMANHOS DE PARTÍCULA LS 13 320

A análise dos tamanhos de partícula por espalhamento de luz envolve a deconvolução dos padrões de luz espalhada produzidos quando partículas de diferentes tamanhos são expostas ao feixe de luz. Como a partícula apresenta uma constante dielétrica diferente da do meio e propriedades óticas distintas, a luz incidente se espalha

de uma única forma. A maioria das medidas de espalhamento de luz é realizada usando luz visível com comprimento de onda de 350 nm a 900 nm. No espalhamento elástico da luz (EEL), a frequência da luz espalhada é a mesma da incidente, e a intensidade da luz espalhada é função das dimensões e das propriedades óticas das partículas. Portanto, esse é o método mais empregado (MELO, 2009).

As análises das partículas com morfologia casca-núcleo foram conduzidas no módulo úmido do equipamento. Cerca de 5 ml de amostra eram transferidas para o frasco no equipamento, no qual uma bomba de vácuo retirava o ar do meio a ser analisado, a fim de evitar interferências.

3.5.7.2 – ANALISADOR DE TAMANHOS DE PARTÍCULA ZETA SIZE-NANO

Nesse caso, a distribuição de tamanhos de partícula é determinada pelo espalhamento dinâmico da luz. A amostra é iluminada por um feixe de laser e as partículas mudam de posição no fluido e em respeito às demais, interferindo na intensidade da luz captada pelo detector.

Esse procedimento foi empregado na determinação dos tamanhos de partículas presentes no sobrenadante do produto final da polimerização. Uma gota da amostra, sem tratamento prévio, era recolhida com uma pipeta Pasteur e colocada em uma cubeta de vidro. Preenchia-se a cubeta com água destilada e microfiltrada. Em seguida, a cubeta era transferida para o módulo do equipamento. As análises foram feitas em triplicata.

3.5.8 – ANÁLISE GRAVIMÉTRICA PARA DETERMINAÇÃO DE CONVERSÃO

A conversão de monômero ao longo da polimerização em suspensão foi obtida por análise gravimétrica. As amostras eram retiradas do reator utilizando “eppendorf “ e colocadas em cápsulas de alumínio, contendo quatro gotas de solução de hidroquinona (1% (p/p)), previamente pesadas. As amostras eram mantidas em uma estufa de circulação a 65 °C até massa constante. A conversão é calculada pela Equação 3.1:

$$X = \frac{M_f - (M_c - M_h)}{\varphi_{org} \cdot M_a} \quad (3.1)$$

sendo que: M_f é a massa de polímero seco (contendo a massa da cápsula e a massa de hidroquinona seca), M_c é a massa da cápsula, M_h é a massa de hidroquinona seca, M_a é a massa da amostra retirada do reator de polimerização e φ_{org} é a fração orgânica do sistema (polímero e monômero).

Essa mesma metodologia foi usada para a determinação do teor de sólidos nos sobrenadantes oriundos da polimerização. O teor de sólidos foi obtido através da relação entre a massa de polímero final e a massa de sobrenadante.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo tem como objetivo a análise e caracterização das partículas poliméricas obtidas com morfologia casca-núcleo e das partículas poliméricas obtidas nos testes de homopolimerização e copolimerização. Os sobrenadantes obtidos nas reações de polimerização também foram caracterizados. Os efeitos da composição e da duração da etapa de suspensão sobre as propriedades e aspectos morfológicos para polímeros casca-núcleo produzidos são analisados.

4.1 – PRODUÇÃO DE POLÍMEROS CASCA-NÚCLEO

As partículas poliméricas com morfologia casca-núcleo foram produzidas com núcleos de poli(estireno) (PS) e poli(metacrilato de metila) (PMMA). Para o núcleo de poli(estireno), a casca foi composta por poli(estireno), poli(metacrilato de metila), poli(acetato de vinila) (PVAc), poli(acetato de vinila-co-metacrilato de metila) (PVAc-co-PMMA) e poli(estireno-co-cardanol) (PS-co-PC). O núcleo de poli(metacrilato de metila) teve casca constituída apenas por poli(estireno). Dessa maneira, será possível verificar a influência de cada uma dessas composições nas características e propriedades da casca.

4.1.1 – NÚCLEO DE POLI(ESTIRENO)

O núcleo com composição de poli(estireno) foi escolhido com base nos estudos anteriores desenvolvidos por LENZI *et al.* (2003) e pelo fato desse material apresentar boas propriedades e ser bem reativo, o que permite obter boas conversões na polimerização. O núcleo de poli(estireno) confere boa resistência mecânica às partículas produzidas. A morfologia das partículas de poli(estireno), resultantes de um processo de polimerização em suspensão, está ilustrada na Figura 4.1.

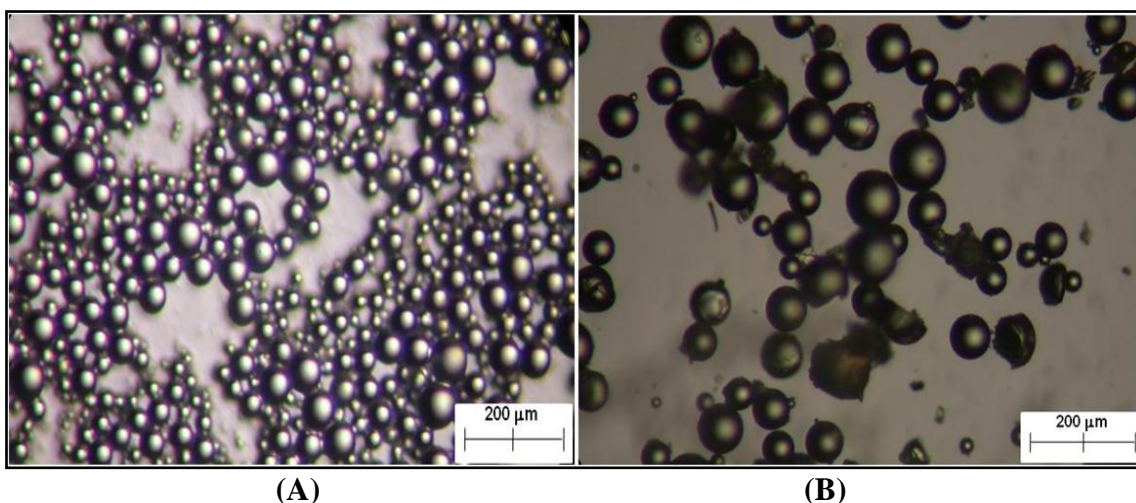


Figura 4.1: Micrografia de poli(estireno) resultante de uma polimerização em suspensão de PS, (A) duração de 2h e (B) duração de 4h.

As partículas têm forma esférica bem definida e larga distribuição de tamanhos, características das polimerizações em suspensão. O tempo de polimerização (2h e 4h) não influencia na forma que essas partículas apresentam.

A Figura 4.2 mostra a distribuição de tamanhos de partículas para os processos de polimerização em suspensão com duração de 2h e de 4h, respectivamente.

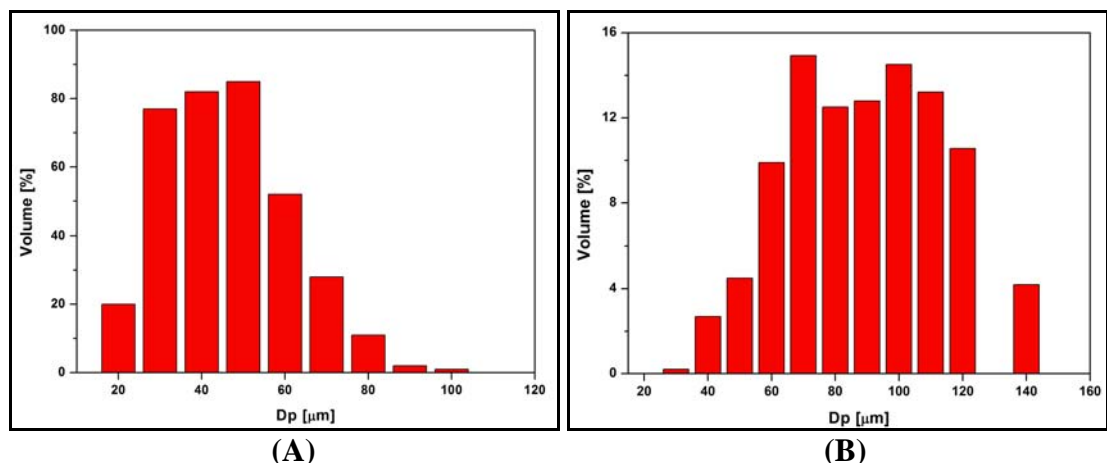


Figura 4.2: Distribuição de tamanhos de partícula para a polimerização em suspensão de PS, (A) duração de 2h e (B) duração de 4h.

Em ambos os casos, pode-se constatar uma larga distribuição de tamanhos, característica da polimerização em suspensão. Para o primeiro caso, o diâmetro superficial médio das partículas foi de $45,7 \pm 14,5 \mu\text{m}$, enquanto que para a reação de 4h, o diâmetro médio das partículas foi de $65,7 \pm 22,3 \mu\text{m}$. Pode-se observar que o aumento do tempo de reação da polimerização em suspensão aumentou a faixa de distribuição de tamanhos de partícula. Esses resultados são semelhantes aos obtidos por LENZI *et al.* (2003) e MELO (2009). Para os diâmetros médios apresentados ao longo desse trabalho, os valores de desvio padrão são referentes à distribuição.

A Figura 4.4 ilustra a conversão obtida ao longo desses processos de polimerização em suspensão. Para a reação de polimerização em suspensão com duração de 2h, a conversão alcançada foi de 75% e para o tempo de 4h, a conversão foi de praticamente 100%. Nesse caso, como a conversão é completa, a partícula resultante do processo de polimerização apresenta viscosidade extremamente elevada, fato que reduz a sua capacidade de capturar as partículas que serão geradas pelo processo de polimerização em emulsão. Esses resultados são similares aos encontrados por LENZI *et al.* (2003) e MELO (2009).

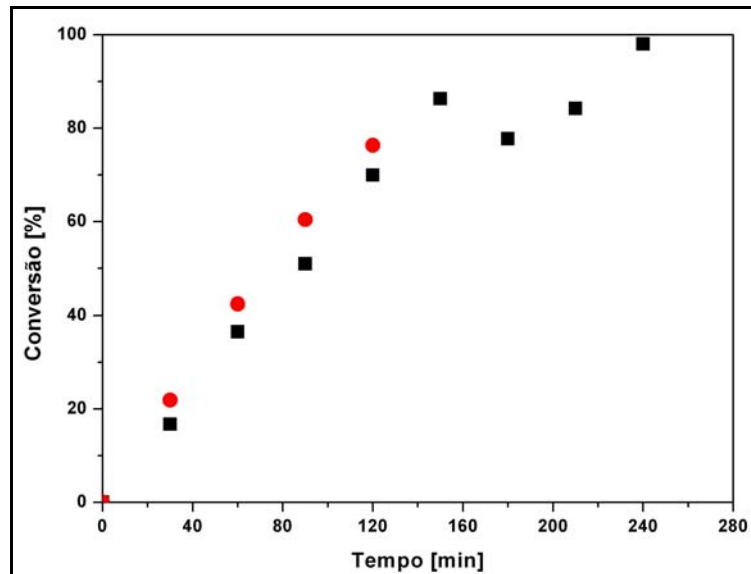


Figura 4.3: Curva de conversão para a polimerização em suspensão de PS, (●) duração de 2h e (■) duração de 4h.

Para o núcleo de poli(estireno), as composições escolhidas para a casca foram de poli(estireno), poli(metacrilato de metila), poli(acetato de vinila), poli(acetato de vinil-co-metacrilato de metila) e poli(estireno-co-cardanol). Os polímeros constituintes da casca foram selecionados baseando-se em suas distintas propriedades, como a temperatura de transição vítrea (T_g), grupamentos químicos da sua estrutura e hidrofobicidade.

4.1.1.1 – CASCA DE POLI(ESTIRENO)

A escolha de uma casca de poli(estireno), da mesma maneira que desenvolvido por LENZI *et al.* (2003), teve como objetivo principal a obtenção de uma padrão de comparação, para que a formação de casca com outras composições, pudesse ter a sua eficiência realmente avaliada. A reação de polimerização em suspensão com duração de 4h foi escolhida por estar relacionada a uma menor eficiência de captura das partículas do processo em emulsão, gerando núcleos menos recobertos, fato que facilitaria comparação com os outros materiais para a casca. Cumpre salientar que a partícula

formada com poli(estireno) na casca e no núcleo apresentam excelente desempenho para a suportação de biocompostos (FIGUEIREDO *et al.*, 2005). As micrografias do polímero com casca e núcleo de poli(estireno) (PS casca-núcleo) estão ilustradas na Figura 4.4.

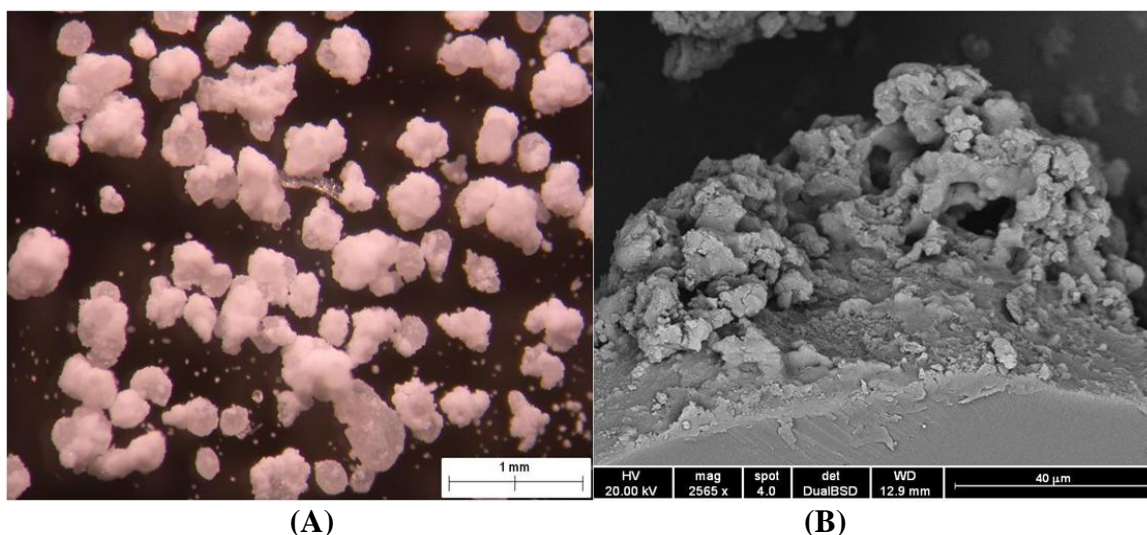


Figura 4.4: Micrografia de PS casca-núcleo, (A) MO e (B) MEV.

A análise da Figura 4.4 mostra que a morfologia das partículas apresenta um aspecto floculento e poroso, diferentemente das partículas resultantes apenas do processo de polimeriza o em suspensão (Figura 4.1).   possível perceber a forma o de canais na casca, decorrentes da deposi o das partículas geradas pela rea o de polimeriza o em emulsão. Isso é decorrência da combina o da polimeriza o em suspensão com a de emulsão, que permite a obten o de partículas casca-núcleo, com casca porosa, conforme constatado por LENZI *et al.* (2003). O recobrimento dos núcleos mostrou-se bastante eficiente, uma vez que as partículas apresentadas encontram-se uniformemente recobertas pela casca.

A análise gravimétrica do sobrenadante dessa polimeriza o indicou um teor de sólidos de 8,1%, contendo partículas com diâmetro médio de $237,5 \pm 2,3$ nm (as curvas

de distribuição de tamanhos das partículas de sobrenadante, fornecidas pelo equipamento, estão apresentadas no Apêndice A, Figura A1). O teor de sólidos desse trabalho difere do reportado por LENZI *et al.* (2003), que foi de 1,5%, pois a quantidade de monômero alimentada foi maior. O tamanho das partículas do sobrenadante foi similar nesses dois trabalhos. A distribuição de massas molares das partículas do sobrenadante está ilustrada na Figura 4.5.

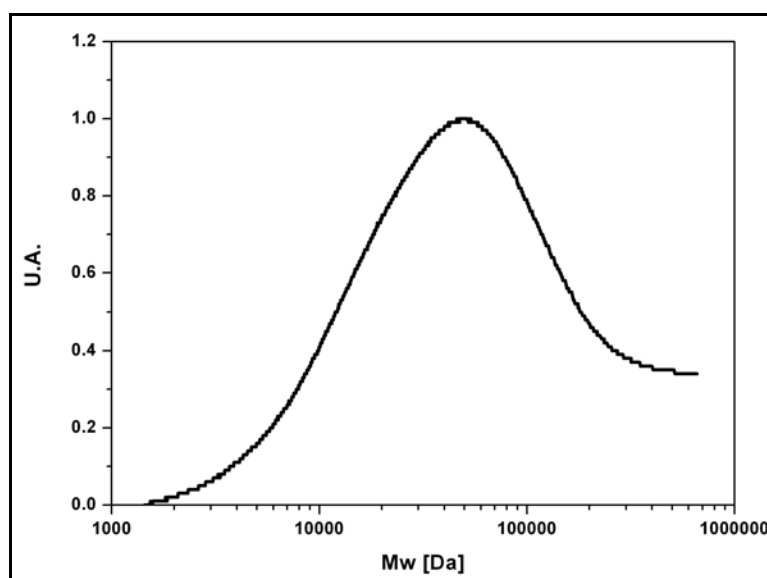


Figura 4.5: Distribuição de massas molares do sobrenadante de PS casca-núcleo.

O valor da massa molar ponderal média (M_w) é de 51×10^3 Da e o índice de polidispersão (IP) é de 2,4. O valor de M_w não é característico de polimerizações em emulsão (ao redor de 300×10^3 Da, em função de seu caráter compartimentalizado ODIAN (2004)) e corresponde a resíduos de polímero presentes no sobrenadante, uma vez que a maioria das partículas alimentada foi capturada para a formação da casca.

A distribuição de massas molares para esse polímero casca-núcleo pode ser observada na Figura 4.6.

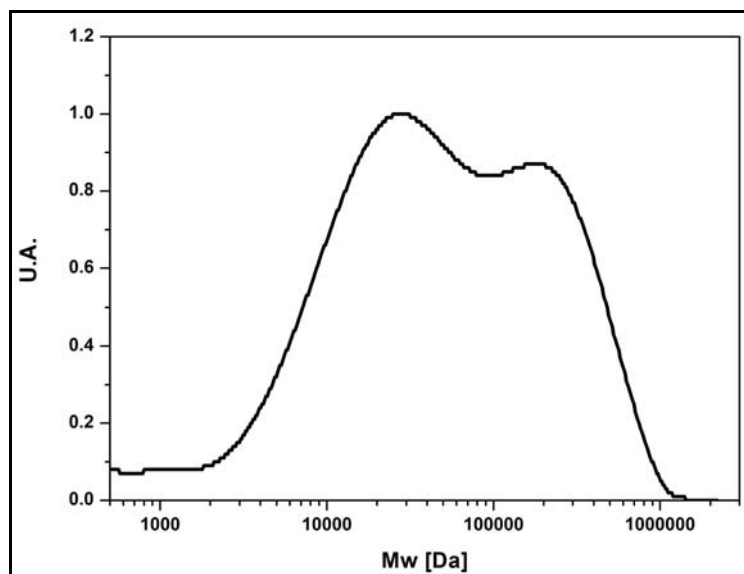


Figura 4.6: Distribuição de massas molares de PS casca-núcleo.

O valor da massa molar ponderal média (M_w) é de 127×10^3 Da e do índice de polidispersão (IP) é 4,9. A distribuição de massas molares é bimodal e os valores de M_w e IP são elevados. Esse comportamento é decorrente da combinação de dois processos com características distintas e da duração da etapa de suspensão na formação da partícula casca-núcleo. Partículas resultantes de uma suspensão têm massas molares relativamente baixas (ao redor de 30×10^3 Da (ODIAN, 2004)), em decorrência do grande número de radicais livres existentes nas gotas de monômero durante a polimerização, que permite a iniciação simultânea de várias cadeias. Já o material obtido de uma reação de polimerização em emulsão é caracterizado por massas molares elevadas, como detalhado anteriormente. Além disso, como a etapa de polimerização em suspensão foi realizada por 4h, o núcleo que apresentava elevada conversão (Figura 4.3 (B)) e pouco interagiu com as partículas formadas em emulsão. Dessa forma, o polímero final fica caracterizado por massas molares e tamanhos de partícula dos dois processos empregados. LENZI *et al.* (2003) também constatou um alargamento da curva de distribuição de massas molares em condições semelhantes.

A T_g é uma propriedade importante de ser determinada, pois está relacionada com a faixa de temperatura que um material pode ser empregado. Para o PS casca-núcleo, o valor encontrado foi igual a 98 °C. Os gráficos de DSC, fornecidos pelo equipamento descrito na seção 3.5.5, são apresentados no Apêndice B (Figura B1).

A distribuição de tamanhos das partículas casca-núcleo de PS está ilustrada na Figura 4.7. O tamanho médio das partículas foi de $192,5 \pm 128,6 \mu\text{m}$. Pode-se notar que houve um aumento do tamanho médio das partículas comparativamente ao encontrado na reação de polimerização em suspensão (Figura 4.2 (B)). Este aumento é resultante da formação da casca ao redor do núcleo.

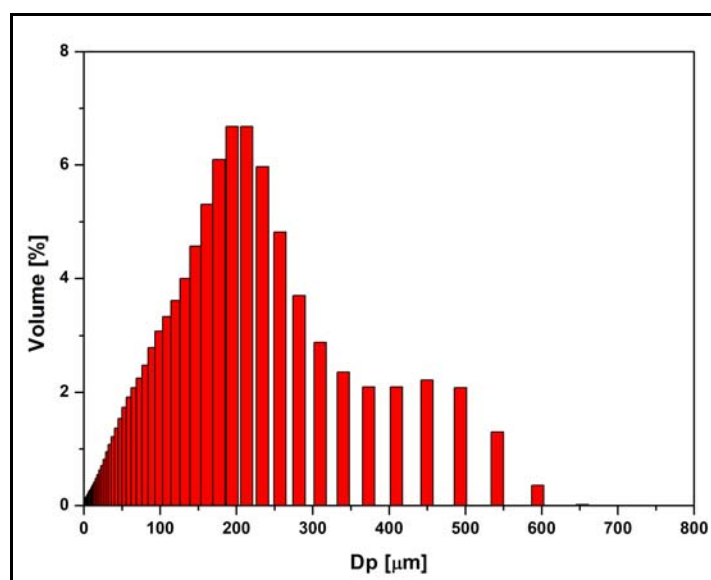


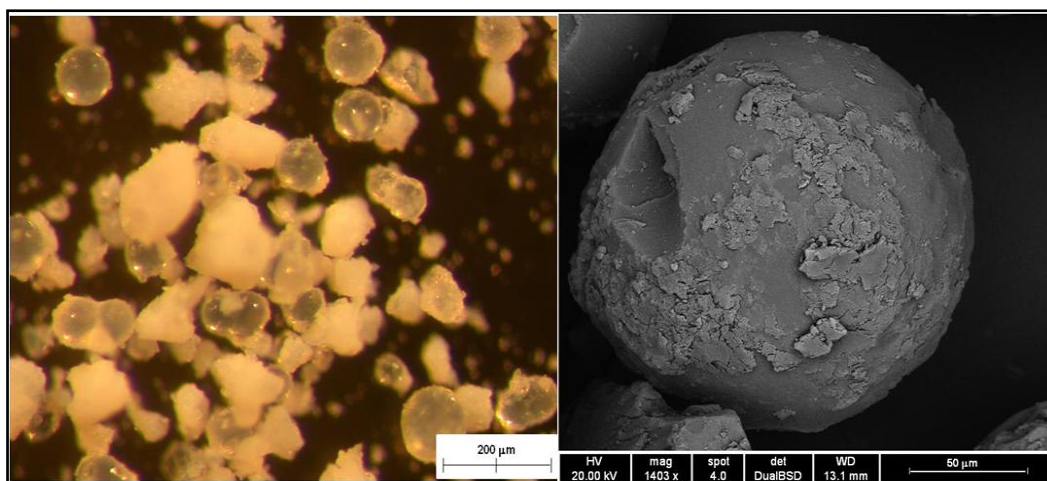
Figura 4.7: Distribuição de tamanhos de partícula de PS casca-núcleo.

A metodologia empregada para a obtenção de partículas casca-núcleo permite a formação de uma casca porosa e as características desta, como a área específica e o diâmetro médio de poro foram de $7,9 \text{ m}^2/\text{g}$ e $218,8 \text{ \AA}$, respectivamente.

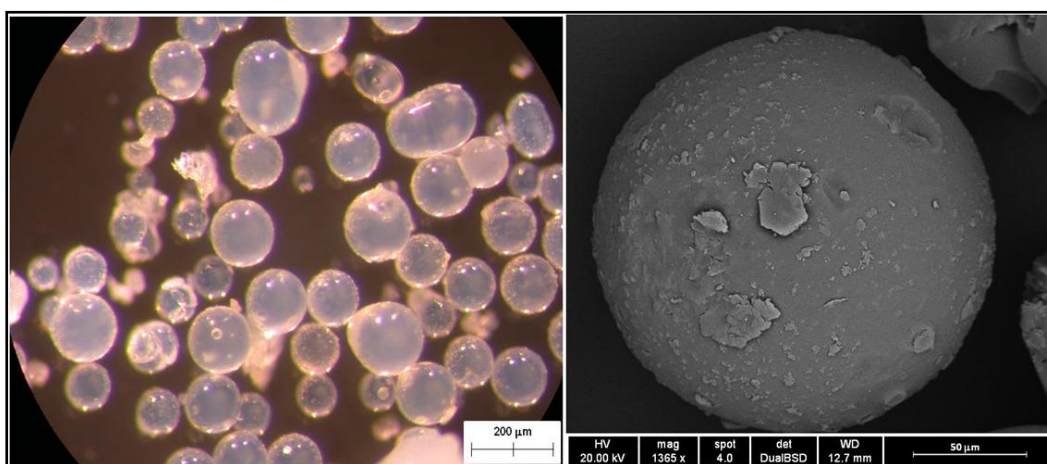
A aplicação da polimerização simultânea em suspensão e emulsão possibilita a formação de partículas com área específica elevada e diâmetro de poro na faixa de 200 Å, o que não é possível quando esses dois processos são aplicados separadamente. A área específica de 7,9 m²/g não é muito elevada quando comparada a de materiais inorgânicos usados para o preparo de catalisadores, cujas áreas específicas atingem cerca de 300 m²/g (FOGLER, 2002). No entanto, a área específica determinada para esses polímeros casca-núcleo é muito maior que a encontrada em partículas obtidas em suspensão (ao redor de 0,01 m²/g) e, é importante ressaltar, que os valores de área específica reportados referem-se à partícula como um todo, ou seja, considera-se o núcleo (que é maciço) e a casca porosa. Com relação à porosidade, é importante perceber que o diâmetro médio de poros exibe uma relação com as dimensões características das partículas do sobrenadante, resultantes da polimerização em emulsão, o que corrobora a idéia de que as partículas se agregam umas sobre as outras.

4.1.1.2 – CASCA DE POLI(METACRILATO DE METILA)

O poli(metacrilato de metila) apresenta resistência mecânica maior que a do poli(estireno) e menor hidrofobicidade (maior polaridade). A T_g do PMMA fica em torno de 104 °C (BRANDUP *et al.*, 1999), que é similar à T_g do poli(estireno). A formação da casca de PMMA foi analisada com etapas de suspensão de 2h e de 4h, a fim de verificar quais as características da casca, formada sobre núcleos com diferentes viscosidades. As micrografias para os polímeros com casca de poli(metacrilato de metila) e núcleo de poli(estireno), com suspensão de 2h e 4h, indicadas respectivamente por PS/PMMA 2 e PS/PMMA 4, estão apresentadas nas Figuras 4.8 e 4.9.



(A) (B)
Figura 4.8: Micrografia de PS/PMMA 2, (A) MO e (B) MEV.



(A) (B)
Figura 4.9: Micrografia de PS/PMMA 4, (A) MO e (B) MEV.

Como o PMMA não é compatível com o PS, a eficiência de recobrimento do núcleo é menor, em comparação ao polímero PS casca-núcleo. Para a reação de polimerização em suspensão com duração de 2h, com núcleo de elevada viscosidade e pegajoso, o recobrimento é relativamente satisfatório. Algumas partículas têm uma casca mais fina ou a ausência dela e isso se deve à pequena compatibilidade do PMMA com o PS, o que dificulta a captura e fixação das partículas emulsificadas sobre os núcleos de PS. Para o caso de reação em suspensão com duração de 4h, além da menor capacidade de captura do núcleo, que leva à menor eficiência de recobrimento, existe o efeito adicional de maior rigidez do núcleo.

O teor de sólidos, diâmetro médio (Apêndice A, Figuras A2 e A3) e valores de massa molar ponderal média e índice de polidispersão das partículas do sobrenadante de PS/PMMA estão resumidos na Tabela 4.1. A distribuição de massas molares do sobrenadante está ilustrada na Figura 4.10.

Tabela 4.1: Valores do teor de sólidos, diâmetro médio, Mw e IP das partículas do sobrenadante de PS/PMMA.

PS/PMMA	Teor de Sólidos [%]	Diâmetro Médio [nm]	Mw [Da]	IP [-]
2	7,0	122.5 ± 0.9	208.230	4,8
4	10,2	177.5 ± 0.9	225.238	3,0

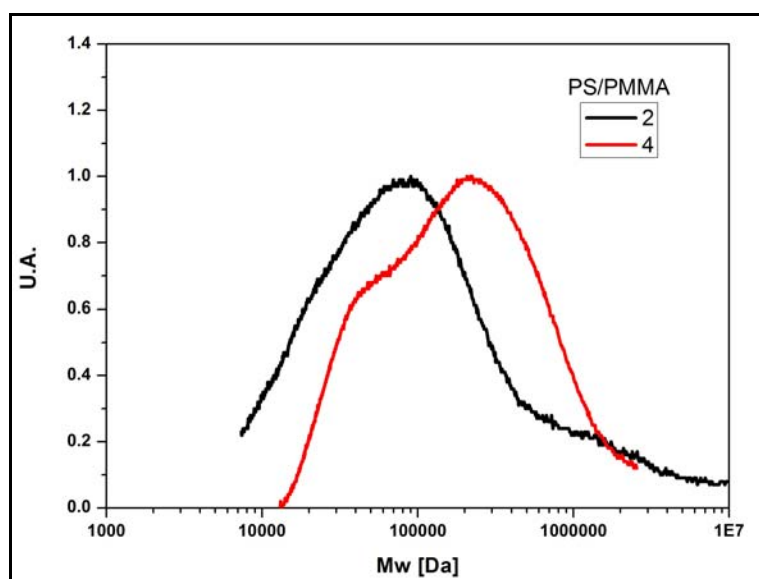


Figura 4.10: Distribuição de massas molares do sobrenadante de PS/PMMA.

À medida que a duração da polimerização em suspensão aumenta, ocorre o aumento do teor de sólidos e do diâmetro médio das partículas do sobrenadante. Quanto maior a duração da suspensão, menos eficiente se torna a captura das partículas que são produzidas pelo processo em emulsão, fazendo com que uma maior quantidade fique no sobrenadante e que essas partículas cresçam separadamente, ou seja, sem qualquer

interação com o núcleo. Os valores de Mw são bastante elevados, característicos dos sistemas de polimerização em emulsão. Com o aumento da duração da etapa de suspensão, o valor de Mw aumenta, uma vez que as partículas não são capturadas pelo núcleo, que é pouco pegajoso, e crescem isoladamente. Como detalhado anteriormente, esse comportamento é semelhante ao encontrado por LENZI *et al.* (2003).

Em função do recobrimento apresentado pelo polímero PS/PMMA 2 ser satisfatório, foi proposta a realização de uma reação de saponificação, que permitiria a formação de uma estrutura com sal de carbonila, conforme ilustra a Figura 4.11.

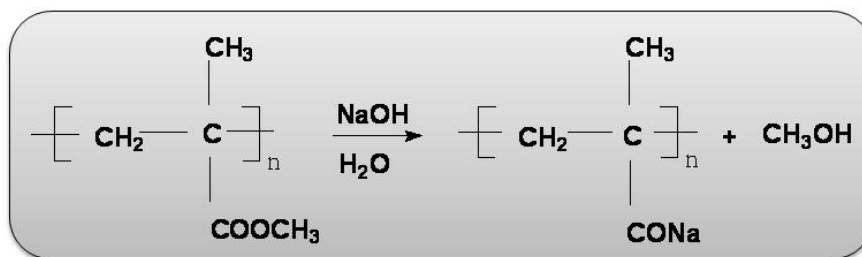


Figura 4.11: Esquema da reação de saponificação de PS/PMMA 2.

As micrografias referentes ao polímero PS/PMMA 2 após a reação de saponificação, indicado por PS/PMMA 2S, estão ilustradas na Figura 4.12.

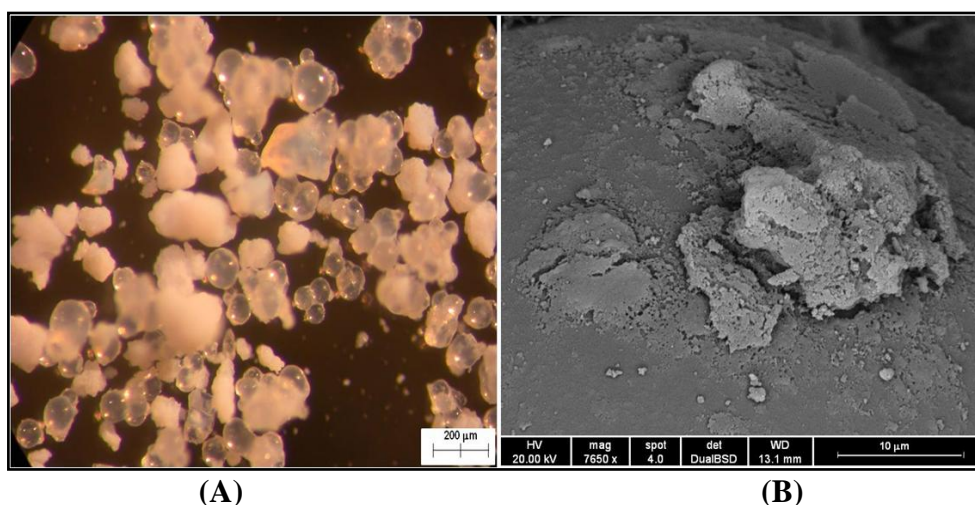


Figura 4.12: Micrografia de PS/PMMA 2S, (A) MO e (B) MEV.

A análise da Figura 4.12 indica, de forma qualitativa, que nenhuma alteração significativa em relação à morfologia casca-núcleo foi verificada na resina após a reação de saponificação. Esses resultados mostram que o procedimento de saponificação parece ocasionar modificações nos grupos laterais das cadeias poliméricas, não modificando a sua estrutura. Isso pode ser comprovado pelas análises de BET apresentadas no final dessa seção.

A composição desses materiais foi determinada pela análise de RMN de ^{13}C , pelo assinalamento dos grupos característicos de cada polímero. Para as amostras PS/PMMA 2 e PS/PMMA 2S, o solvente empregado foi o tetracloroetano (TCE), que é indicado pelo pico em torno de 74,8 ppm. Já para a amostra de PS/PMMA 4, foi usado o clorofórmio, com pico em torno de 77 ppm. O poli(estireno) é caracterizado pelo pico referente ao carbono fenila, que se situa em torno de 143-145,5 ppm. O poli(metacrilato de metila) é caracterizado pelos picos referentes à carbonila e à metila, situados respectivamente em torno de 177 ppm e 16-20,8 ppm. A formação de copolímero entre poli(estireno) e poli(metacrilato de metila) é caracterizada pelo deslocamento do pico da carbonila, com desdobramentos em torno de 176 ppm (BRANDOLINI e HILLS, 2000). A identificação do poli(metacrilato de metila) saponificado é dificultada pela blindagem sofrida pela carbonila, quando o átomo de sódio está presente. Dessa forma, a ocorrência da saponificação na estrutura do PMMA será caracterizada pela análise de Difração de Raios-X (DRX), que apresentada a seguir.

Os espectros referentes aos polímeros PS/PMMA 2), PS/PMMA 2S e PS/PMMA 4, estão nas Figuras 4.13, 4.14 e 4.15, respectivamente.

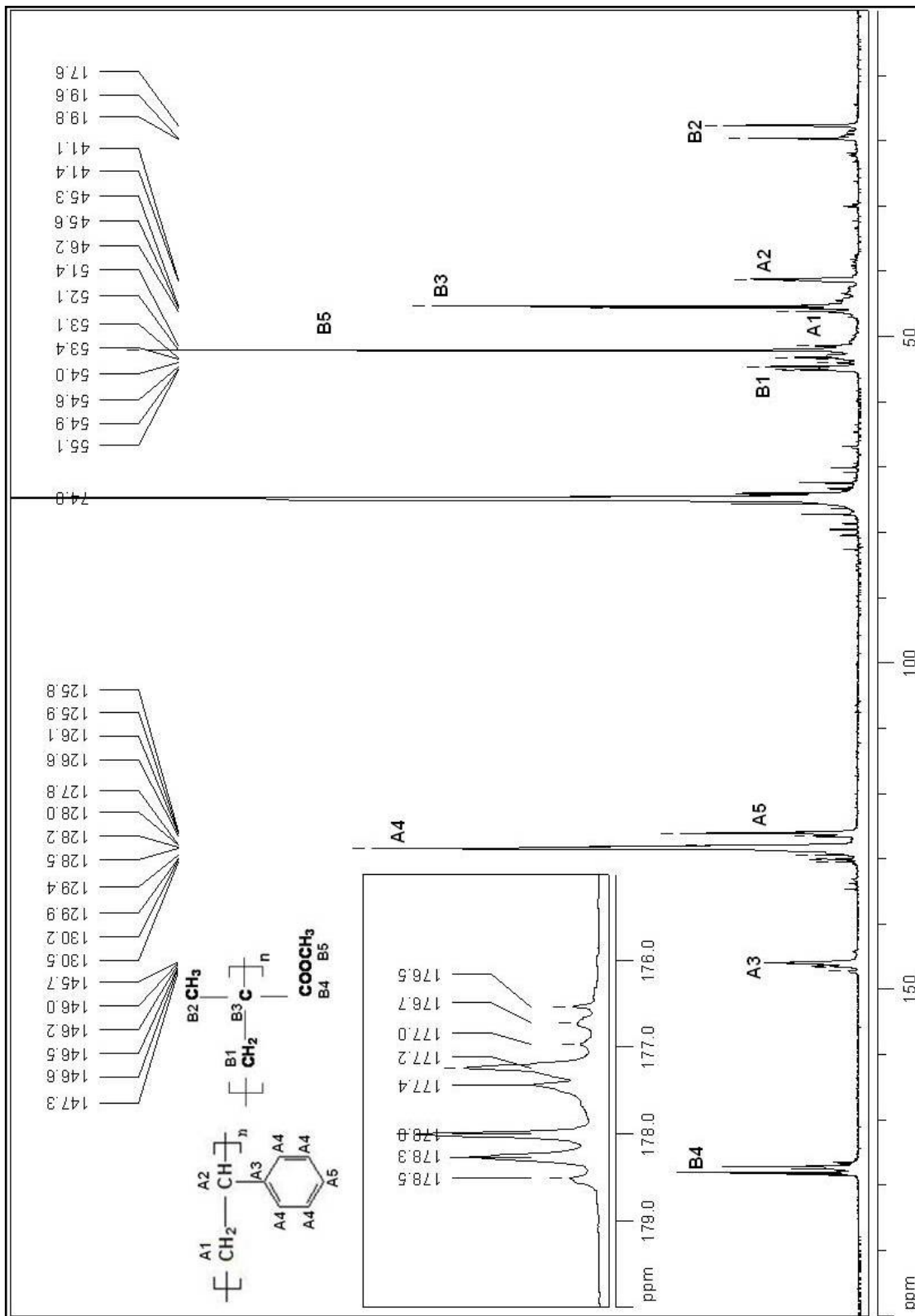


Figura 4.13: Espectro de RMN de ^{13}C de PS/PMMA 2.

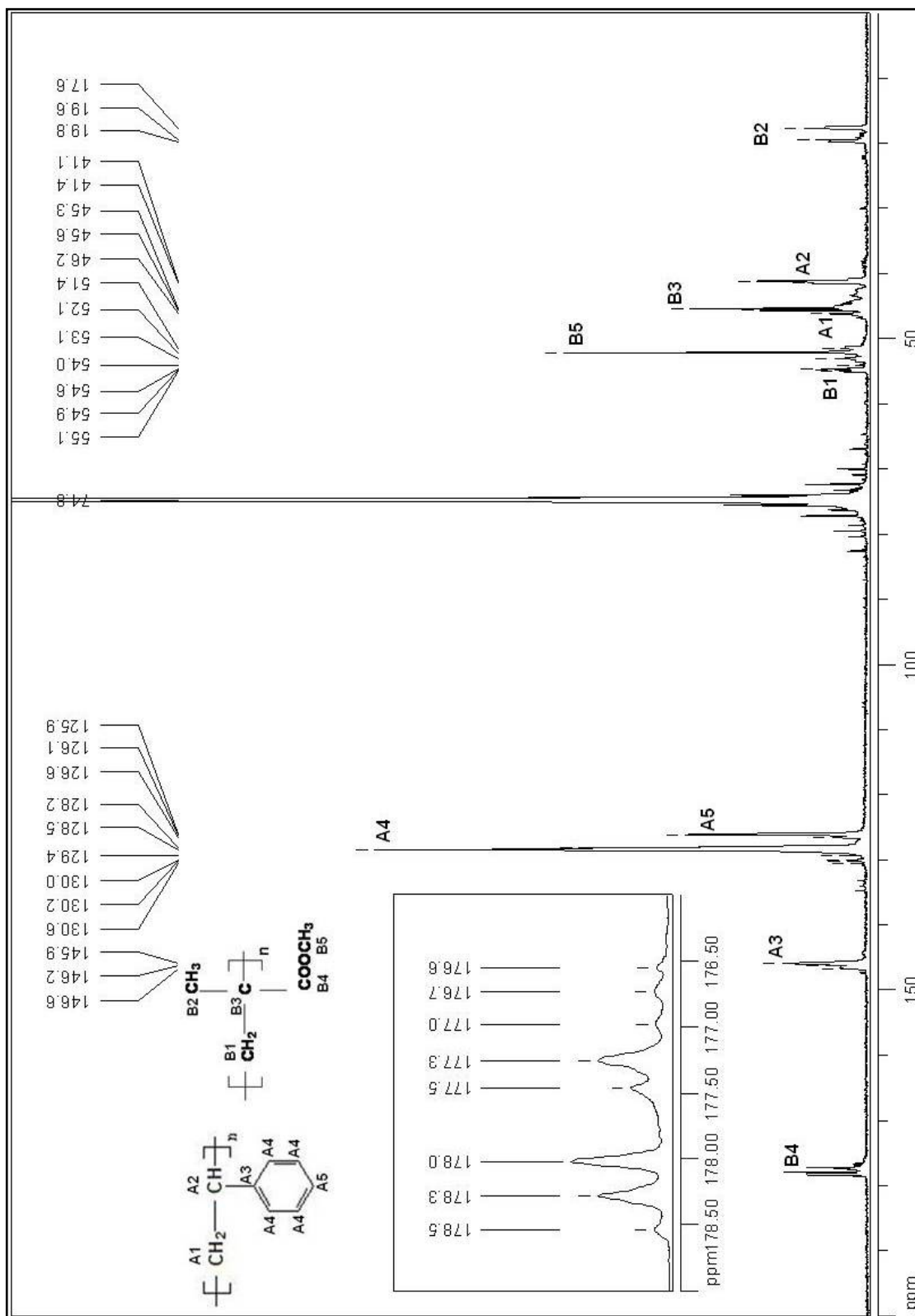


Figura 4.14: Espectro de RMN de ^{13}C de PS/PMMA 2S.

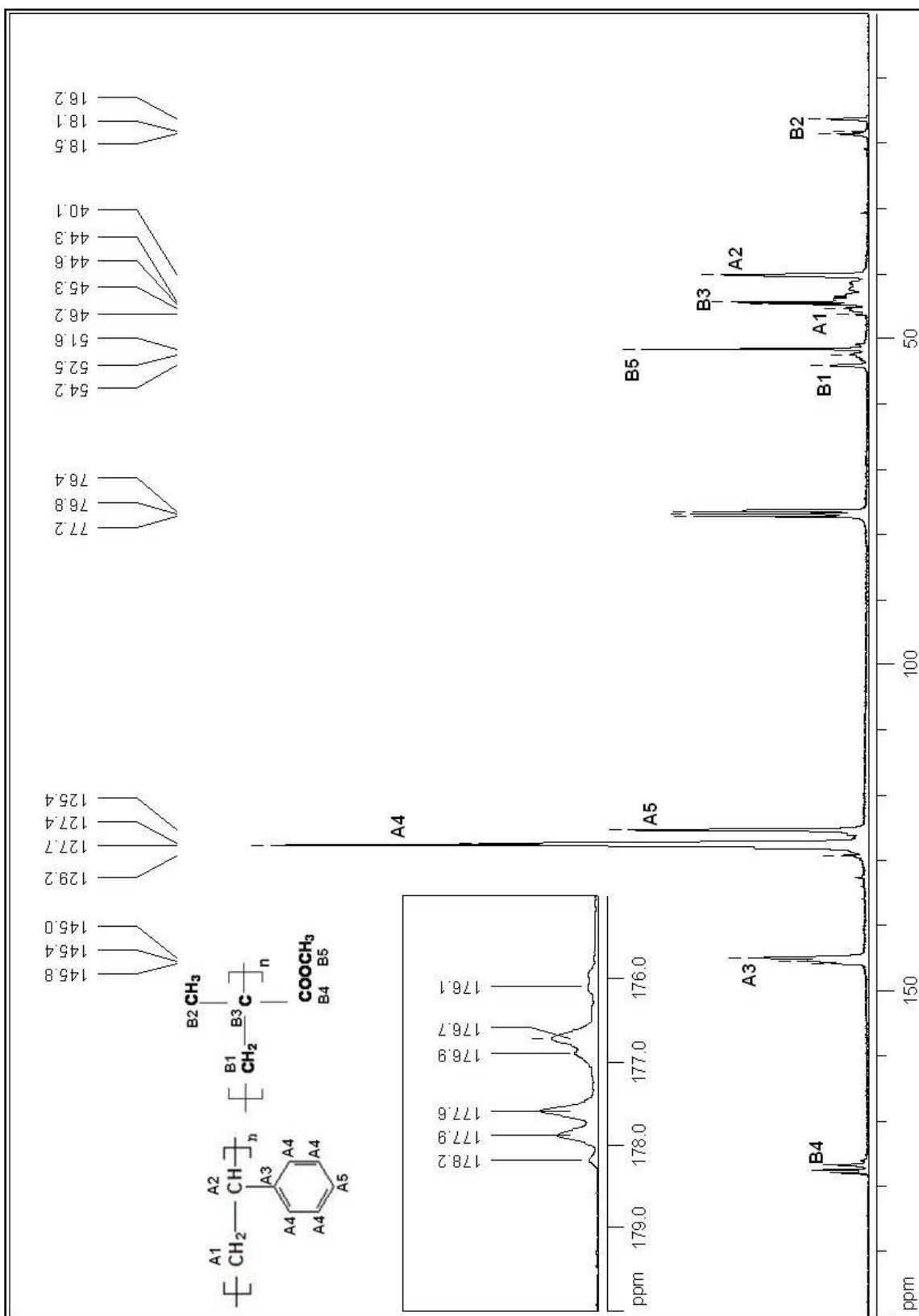


Figura 4.15: Espectro de RMN de ^{13}C de PS/PMMA 4.

A Figura 4.13 indica que o pico do carbono fenila do poli(estireno) está entre 145,7-147,3 ppm. Os outros carbonos do anel aromáticos têm picos na faixa de 127,8 a 130,5 ppm, com exceção do carbono quartenário com pico entre 125,8-126,6 ppm. Para os carbonos da cadeia alifática do PS, o grupo CH está em 41,1-41,4 ppm e os grupos CH₂ estão 46,2 ppm. A carbonila do poli(metacrilato de metila) está em torno de 177,2-178,5 ppm e o deslocamento para picos em torno de 176,5-177,0 ppm evidencia a formação de copolímero. A metila está localizada em 17,6-19,8 ppm. Para os outros carbonos da sua estrutura, o grupo CH₂ está entre 54,6-55,1 ppm, os grupos OCH₃ ficam entre 51,4-54,0 ppm e o carbono quartenário em 45,3-45,6 ppm. O pico referente ao TCE está 74,8 ppm e os outros pequenos picos ao redor desse valor são consequência de bandas laterais, pela mistura de solventes deuterados e não-deuterados durante a análise.

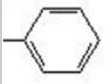

Na Figura 4.14, o pico do carbono fenila do poli(estireno) está em 145,9-146,6 ppm. Os carbonos do anel aromático ficam na faixa de 128,2-130,6 ppm, com exceção do carbono quartenário, que está em 125,9-126,6 ppm. A cadeia alifática do PS apresenta o grupo CH em 41,1-41,4 ppm e o grupo CH₂ em 46,2 ppm. Para o poli(metacrilato de metila), a carbonila fica em 177,3-178,5 ppm e a metila está entre 17,6-19,8 ppm. A evidência da formação de copolímero está no deslocamento exibido pela carbonila, com picos entre 176,6-177,0 ppm, semelhante ao polímero com a mesma composição e sem saponificação. O grupo CH₂ da estrutura do PMMA está na faixa de 54,6-55,1 ppm, o grupo OCH₃ fica em 51,4-54,0 ppm e o carbono quartenário se situa em 45,3-45,6 ppm.

A Figura 4.15 também indica a presença de poli(estireno), com carbono fenila localizado entre 145,0-145,8 ppm. Os outros carbonos do anel aromático ficam entre

127,4-129,2 ppm, com exceção do carbono quartenário, que está em 125,4 ppm. Na cadeia alifática do PS, o grupo CH está em 40,1 ppm e o grupo CH₂ em 45,3-46,2 ppm. Para o poli(metacrilato de metila), a carbonila fica em 176.7-178.2 ppm e a metila está situada em 16,2-18,5 ppm. A quantidade de copolímero formada foi bem menor que a exibida pelo caso anterior, apresentando um pequeno deslocamento em 176,1. Na cadeia alifática do PMMA, o grupo CH₂ está em 54,2 ppm, o grupo OCH₃ fica em 51,6-52,5 ppm e o carbono quartenário em 44,6 ppm.

Os valores de área para os polímeros PS/PMMA e as proporções relativas entre PS e PMMA (determinadas por meio da relação entre as áreas dos respectivos carbonos característicos) estão resumidos na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Valores de área dos picos de RMN de ¹³C e de PS/PMMA.

	Grupos	ÁREA		
		PS/PMMA 2	PS/PMMA 2S	PS/PMMA 4
PS		8,95	8,67	6,90
	-CH ₂ -	0,32	0,18	0,15
	-CH-	1,00	0,89	0,91
PMMA	C=O	1,51	0,59	0,27
	-CH ₃	1,25	0,36	0,12
	-CH ₂ -	0,78	0,21	0,15
	-OCH ₃	3,21	1,39	0,65
		2,10	1,23	0,81
% PS		39,8	62,9	78,7
% PMMA		60,2	37,1	21,3

À medida que a duração da etapa de suspensão aumenta menor se torna a relação entre PS e PMMA, uma vez que eficiência de captura é menor, os núcleos ficam menos recobertos e a espessura da casca não é muito elevada. Conseqüentemente, a quantidade de copolímero formado entre essas espécies também diminui. A análise desses espectros de RMN de ^{13}C permite concluir que ocorre a incorporação de PMMA na estrutura de PS original. O RMN apresenta indícios de copolimerização, mostrando que a incorporação do PMMA ocorre principalmente por um processo de mistura, reforçando a idéia de que as partículas são depositadas sobre o núcleo original de PS.

Os polímeros PS/PMMA 2 e PS/PMMA 2S saponificado foram submetidos à análise de Difração de Raios-X (DRX), a fim de verificar se a reação de saponificação de fato ocorreu. O difratograma desses dois materiais está ilustrado na Figura 4.16.

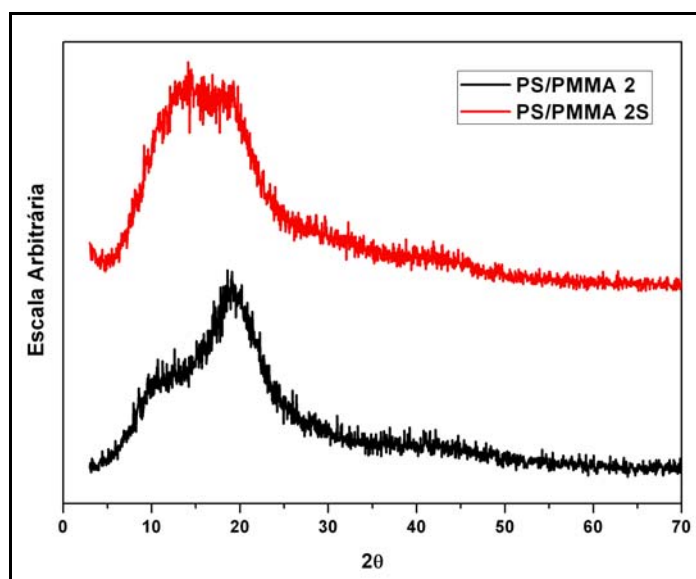


Figura 4.16: Difratograma de PS/PMMA 2 e PS/PMMA 2S.

Ambos os materiais são majoritariamente amorfos. Pode-se notar que existe uma diferença no difratograma de PS/PMMA 2 com o de PS/PMMA 2S, sendo isso um indicativo de que a saponificação de fato ocorreu na casca. Como a casca não apresenta

uma espessura muito elevada, a saponificação não ocasionou grandes modificações na estrutura do material original. Segundo PEIXOTO (2007), o grau de saponificação pode ser relacionado com a concentração de NaOH, variável que não foi modificada e analisada nesse estudo.

A distribuição de massas molares para esses materiais está ilustrada na Figura 4.17 e os valores de índice de polidispersão e massa molar ponderal média estão apresentados na Tabela 4.3.

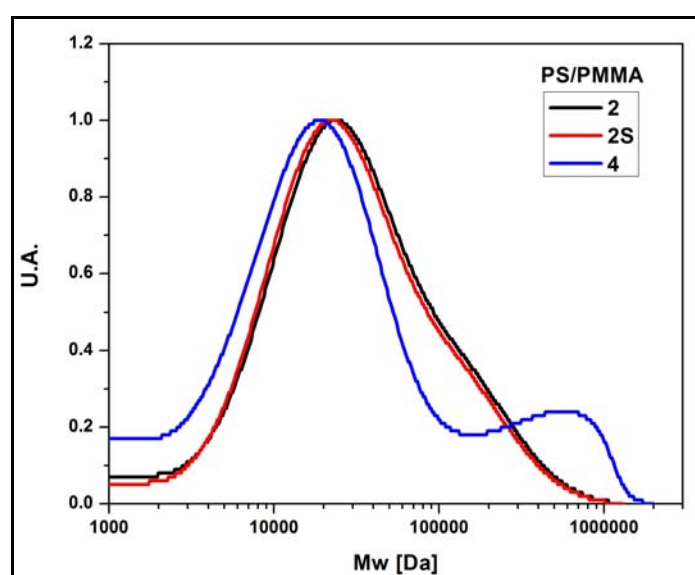


Figura 4.17: Curva de distribuição de massas molares de PS/PMMA.

Tabela 4.3: Valores de Mw e IP de PS/PMMA.

PS/PMMA	Mw [Da]	IP [-]
2	66.430	3,2
2S	62.704	3,2
4	93.131	5,5

Para os polímeros PS/PMMA 2 e PS/PMMA 2S, a distribuição é unimodal, sendo que um ombro pode ser notado nas altas massas molares por causa do PMMA

formado em emulsão. Os valores de Mw e IP são semelhantes, indicando que a saponificação não foi muito extensa. Apesar disso, há claro deslocamento para menores valores de Mw. Essas características são consequência da duração da etapa de suspensão, fazendo com que essas cresçam juntamente com o núcleo, gerando partículas finais com características de partículas de suspensão. O polímero PS/PMMA 4, pela maior duração da suspensão e caráter compartimentalizado das partículas, exibe uma curva bimodal característica com valores de Mw e IP elevados, semelhantes ao das partículas de PS casca-núcleo e mostram que a interação entre o núcleo e a casca é bastante reduzida, quando a alimentação da emulsão é iniciada em um momento tardio da polimerização em suspensão. Esses resultados estão de acordo com o observado por LENZI *et al.* (2003).

A Tg foi determinada para os materiais com casca de poli(metacrilato de metila) e núcleo de poli(estireno). As curvas obtidas pelo DSC mostram duas elevações da linha de base, referentes ao poli(estireno) e ao poli(metacrilato de metila) (Apêndice B, Figuras B2-B4). Esse comportamento indica que a formação de copolímero entre os constituintes da casca e do núcleo ocorreu em pequena proporção, como indicado anteriormente pelos espectros de RMN de ^{13}C . Os resultados estão sumarizados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Valores de Tg de PS/PMMA.

PS/PMMA	Tg PS [°C]	Tg PMMA [°C]
2	96	114
2S	97	-
4	96	115

Apenas o polímero PMMA/PS 2 saponificado não apresentou dois valores de Tg, provavelmente indicando que a modificação química ocasionada pela saponificação permitiu a mistura perfeita dos componentes durante o aquecimento.

A distribuição de tamanhos de partículas para esses materiais está ilustrada na Figura 4.18.

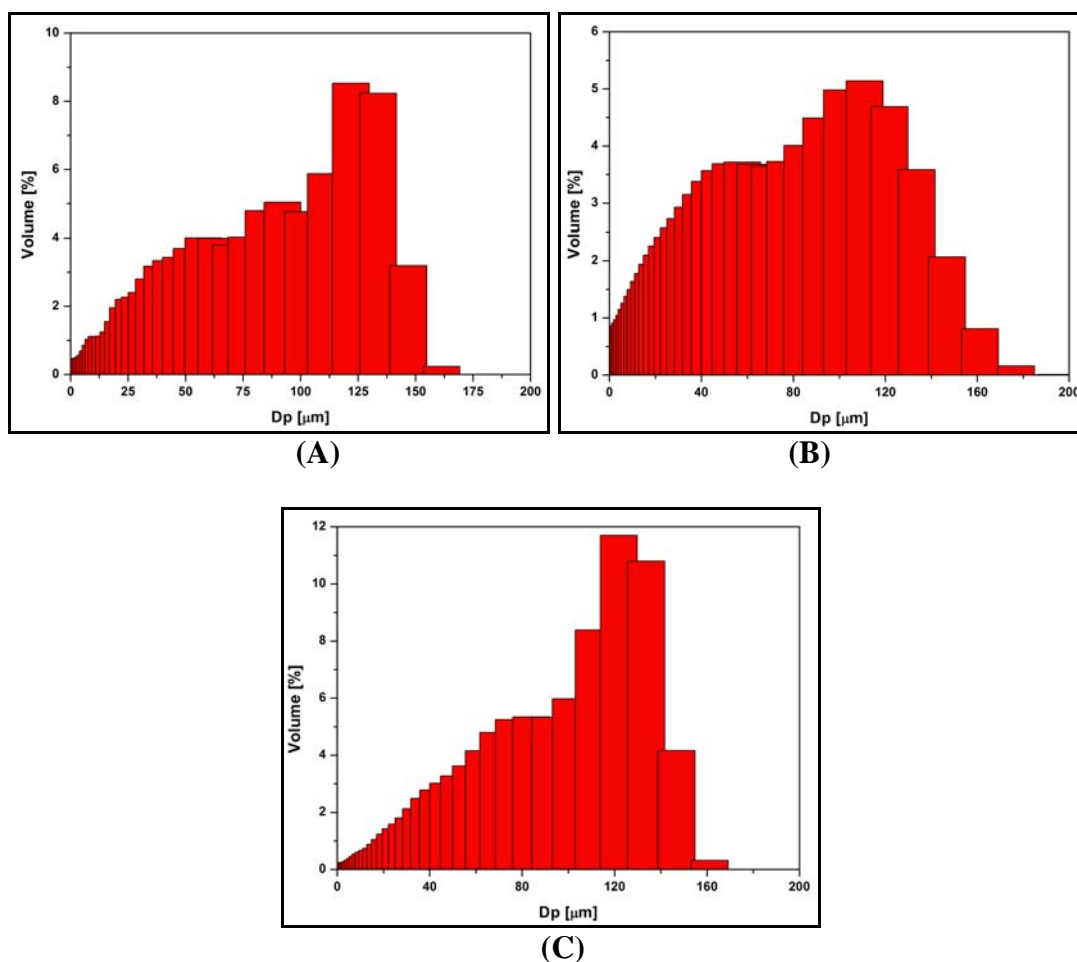


Figura 4.18: Distribuição de tamanhos de PS/PMMA, (A) suspensão de 2h, (B) suspensão de 2h e saponificado e (C) suspensão de 4h.

Para o polímero PS/PMMA 2, o tamanho médio das partículas foi de $72,24 \pm 45,27 \mu\text{m}$. O polímero PS/PMMA 2S apresentou tamanho médio das partículas de $59,34 \pm 44,22 \mu\text{m}$. A distribuição de tamanhos para esses dois materiais não apresentou

modificações significativas, indicando que a saponificação não provocou mudanças nessa propriedade. O polímero PS/PMMA 4 exibiu tamanho médio de $85,10 \pm 43,22$ μm e uma distribuição mais alargada. Todas essas resinas apresentaram tamanho médio superior ao das partículas resultantes de um processo de polimerização em suspensão clássico (Figura 4.2 (B)), em decorrência da formação da casca. Materiais com essa composição de núcleo e casca foram avaliados por ZHENQUIAN *et al.* (2008) e também exibiram aumento do diâmetro médio e distribuição de tamanhos mais largas, após a adição dos componentes da emulsão.

A porosidade dessas partículas também foi analisada e os valores de área específica e diâmetro médio de poro estão indicados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Valores de área específica e diâmetro médio de poro de PS/PMMA.

PS/PMMA	Área Específica [m^2/g]	Diâmetro Médio de Poro [\AA]
2	36,7	141,2
2S	30,5	133,3
4	0,9	195,0

Os valores de área específica encontrados são muito maiores do que os apresentados pelo polímero casca-núcleo de PS (indicado anteriormente). Os diâmetros médios de poros, por sua vez, são menores, devido ao fato de as partículas do sobrenadante resultantes da polimerização em emulsão de PMMA terem diâmetro médio inferior aos apresentados pelas partículas oriundas da emulsão de PS (conforme detalhado anteriormente). Como esperado, as partículas preparadas com a polimerização em emulsão alimentada após 4h de suspensão apresentam área específica bem menor. Novamente, pode-se constatar que existe uma relação entre o valor do diâmetro médio de poro e o tamanho das partículas emulsificadas presentes no sobrenadante.

Os resultados obtidos permitem concluir que a morfologia casca-núcleo pode ser obtida durante a polimerização simultânea em suspensão-emulsão, mesmo quando os materiais apresentam baixa compatibilidade. Comprovou-se que o grau de interação entre a casca e o núcleo diminuem com o aumento do tempo da polimerização em suspensão, levando à produção de resinas com distribuição bimodal de massas molares. As análises de RMN indicam a formação de copolímero, corroborando o cenário de que mesmo que o material seja produzido por processos distintos, existe uma interação química entre eles. Os resultados também mostram que a saponificação pode ser realizada de forma efetiva, sem contudo modificar significativamente a estrutura morfológica e molecular do material final.

4.1.1.3 – CASCA DE POLI(ACETATO DE VINILA)

O poli(acetato de vinila) apresenta propriedades bem distintas do poli(estireno) e do poli(metacrilato de metila). Trata-se de um polímero hidrofílico e com valor de Tg baixo, que está na faixa de 28-31 °C (BRANDUP *et al.*, 1999). As micrografias do polímero obtido com casca de poli(acetato de vinila) e núcleo de poli(estireno), produzido com a etapa de suspensão com duração de 2h, PS/PVAc, estão apresentadas na Figura 4.19.

Nota-se pela Figura 4.19 que não ocorreu a formação de uma casca porosa, mas sim de um filme. Em função dessas características, a polimerização em suspensão com duração de 4h não foi realizada. A formação de um filme deve-se à Tg do material da casca, pois o seu valor está abaixo da temperatura do meio reacional. Assim, as cadeias poliméricas formadas pela emulsão já estão em um estado de elevada mobilidade e acabam formando filmes ao redor do núcleo da suspensão. Na realidade, a Tg está

diretamente relacionada com a Temperatura Mínima de Formação de Filme (T_{mff}) (TOUSSAINT *et al.*, 1997; CANNON *et al.*, 1999; LUDWIG *et al.*, 2007). E, como demonstrado por OKUBO *et al.* (1999), a T_g pode influenciar a morfologia final de partículas poliméricas.

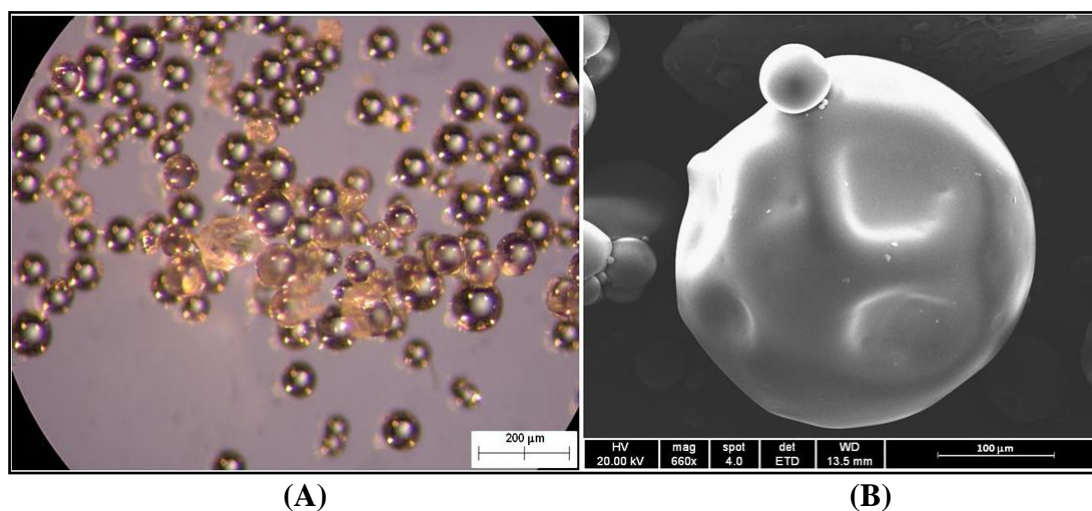


Figura 4.19: Micrografia de PS/PVAc, (A) MO e (B) MEV.

Apesar da temperatura de ebulição do acetato de vinila ser baixa, em torno de 72 °C (BRANDUP *et al.*, 1999), a sua evaporação foi evitada pela utilização do condensador, e a emulsão de VAc obtida, ao final da polimerização, apresentava um aspecto bem viscoso (o que caracteriza a ocorrência da polimerização).

O teor de sólidos do sobrenadante foi de 5,5% e as suas partículas apresentam diâmetro médio de $211,0 \pm 3,7$ nm (Apêndice A, Figura A4). A quantidade de sólidos no sobrenadante apresenta um valor baixo, visto que o filme formado parece ser fino. Esse comportamento é decorrência das características da emulsão de acetato de vinila. Ao final da polimerização, uma grande quantidade de PVAc, que não foi capturada pelo núcleo da suspensão, acaba se depositando sobre as partículas casca-núcleo formadas, sendo eliminado somente na etapa de purificação. Dessa forma, o teor de sólidos no

sobrenadante acaba se apresentando baixo. A Figura 4.20 ilustra a distribuição de massas molares das partículas do sobrenadante. A massa molar ponderal média é de 29×10^3 Da e o índice de polidispersão é de 2,9. O valor de Mw é baixo e não é característico dos processos de polimerização em emulsão, indicando que o sobrenadante é constituído por resíduos de material polimérico. Essa característica é decorrente do comportamento exibido pelo sobrenadante do polímero final.

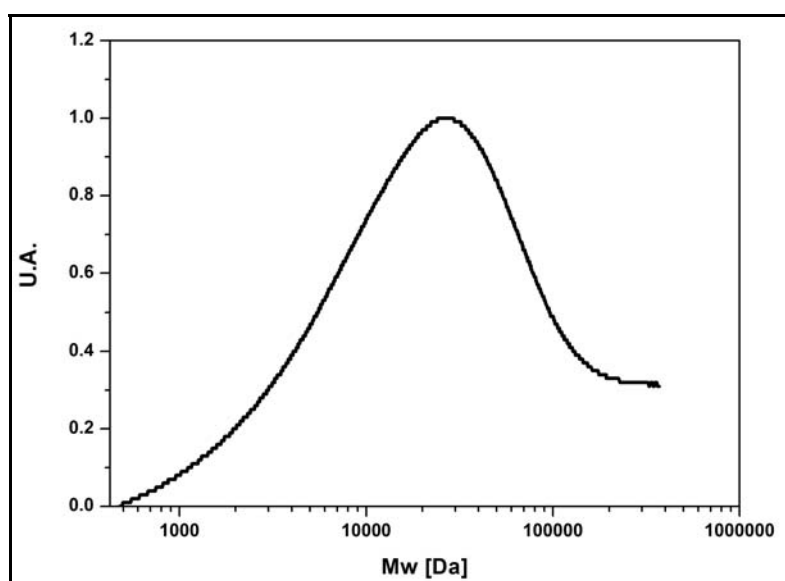


Figura 4.20: Distribuição de massas molares do sobrenadante de PS/PVAc.

A composição dessas partículas foi determinada por RMN de ^{13}C , por meio do assinalamento dos grupos característicos de cada polímero. Os valores dos picos característicos do poli(estireno) já foram detalhados anteriormente. Para o poli(acetato de vinila), o pico principal a ser assinalado é a carbonila, que ocorre em torno de 170 ppm. O espectro de RMN de ^{13}C está ilustrado na Figura 4.21. O solvente empregado foi o clorofórmio, com pico em 77 ppm. Para o PS, o carbono fenila fica entre 145.3-146.0 ppm e os outros carbonos do anel aromático estão na faixa de 127.6 a 130.1 ppm, com exceção do carbono quartenário, que está entre 125.5-125.6 ppm. Para os carbonos da cadeia alifática do PS, o grupo CH_2 fica em 43.8-46.4 e o grupo CH está na faixa de

40.3 ppm. Os picos do PVAc são muito pequenos e indicam a pequena incorporação na estrutura final do material. A carbonila está em 170.4 ppm, a metila está em 21.0 ppm e o grupo CH₂ da cadeia alifática está em 41.7-42.5 ppm. O pico do CH, também cadeia alifática do PVAc, deveria estar na faixa de 60 ppm, contudo não pode ser notado. A formação de copolímero entre PS e PVAc não pode ser notada, uma vez que o filme formado é muito fino (BRANDOLINI e HILLS, 2000).

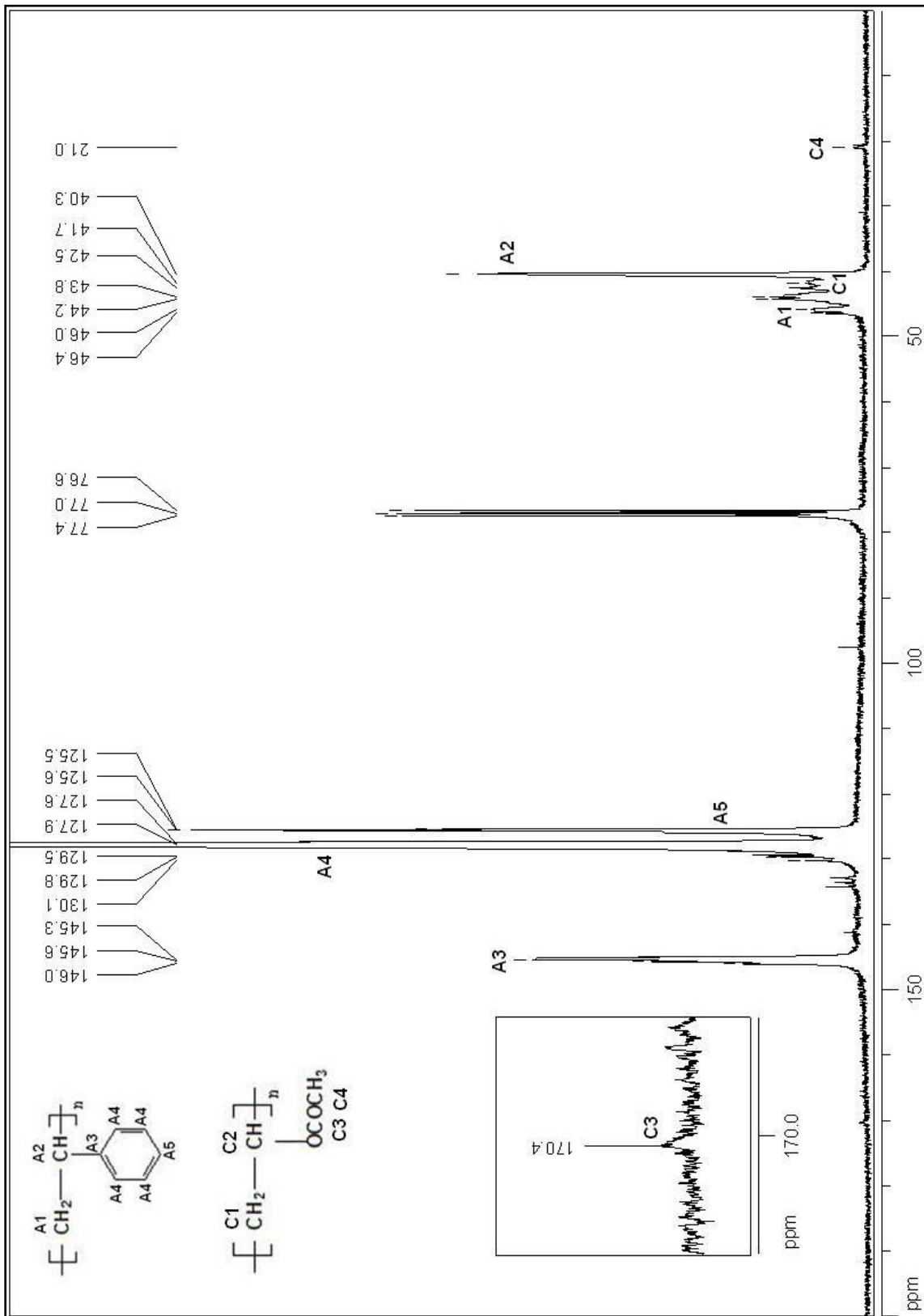
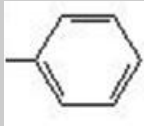


Figura 4.21: Espectro de RMN de ¹³C de PS/PVAc.

Os valores da área dos picos característicos e a proporção relativa entre PS e PVAc estão apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6: Valores de áreas dos picos de RMN de ^{13}C de PS/PVAc.

	Grupos	Área
PS		6,99
	-CH ₂ -	0,50
	-CH-	0,93
PVAc	C=O	0,01
	-CH ₃	0,03
	-CH ₂ -	0,29
	-CH-	-
% PS	99,0	
% PVAc	1,0	

A curva de distribuição de massas molares está indicada na Figura 4.22.

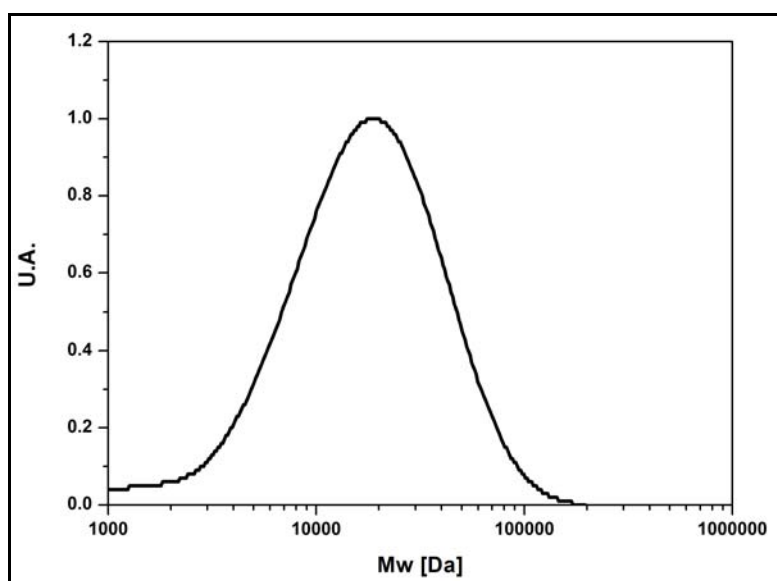


Figura 4.22: Distribuição de massas molares de PS/PVAc.

A massa molar ponderal média é de 26.538 Da e o índice de polidispersão é de 2,0. A curva é unimodal e os valores de Mw e IP são bastante baixos, em comparação aos obtidos pelos polímeros PS e PS/PMMA, já que a casca presente nas partículas é muito fina e o material é essencialmente constituído por poli(estireno) de uma polimerização em suspensão.

A Tg do material ficou em 92 °C (Apêndice B, Figura B5). Dificilmente dois valores de Tg seriam encontrados, já que, como detalhado anteriormente, a casca foi formada com uma pequena quantidade de PVAc. O decréscimo do valor da Tg do poli(estireno) indica que de fato há PVAc nas partículas e que ocorre uma mistura entre o PS e o PVAc durante a análise de DSC.

Para as partículas PS/PVAc, o tamanho médio foi de $70,67 \pm 17,66 \mu\text{m}$ e a distribuição de tamanhos de partícula está ilustrada na Figura 4.23.

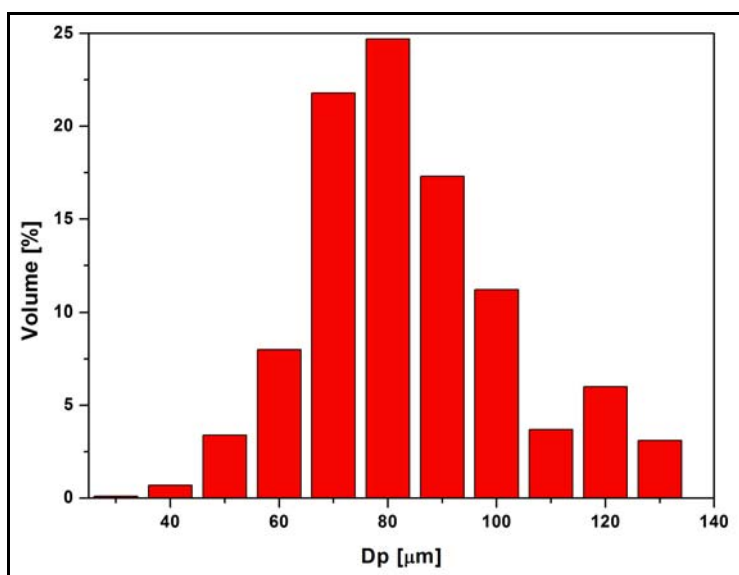


Figura 4.23: Distribuição de tamanhos de partículas de PS/PVAc.

Em comparação com as partículas resultantes da polimerização em suspensão com duração de 2h (Figura 4.2 (A)), houve um pequeno aumento do diâmetro médio, em decorrência da formação do filme fino e uma pequena modificação na curva de distribuição de tamanhos.

A análise de área específica e diâmetro médio de poro mostrou que esses valores são muito próximos de zero, o que comprova que a casca formada é um filme fino. Assim, parece claro que, quando o material empregado na formação da casca pelo processo em emulsão apresenta uma Tg inferior à temperatura do meio reacional, não é possível formar a casca porosa, ocorrendo a formação de um filme. Além disso, como praticamente não há formação de copolímero, ocorre baixa interação entre as fases. Portanto, parece possível concluir que a formação de uma casca porosa requer que o polímero formado em emulsão apresente uma Tg superior à temperatura da reação e que seja possível a formação de copolímero com o material da casca e do núcleo, para fixação das partículas produzidas em emulsão sobre as partículas produzidas em suspensão. Esse modelo é corroborado pelo fato de que as partículas com morfologia casca-núcleo não são formadas a partir de uma simples mistura de partículas produzidas em suspensão e emulsão (LENZI *et al.*, 2003).

4.1.1.4 – CASCA DE POLI(ACETATO DE VINILA-CO-METACRILATO DE METILA)

O metacrilato de metila apresentou um bom desempenho na formação da casca ao redor do núcleo de poli(estireno), tem elevada reatividade e é capaz de formar blendas estáveis com o acetato de vinila (ISHIZU e TAHARA, 1996; RANA *et al.*, 1996). Assim, decidiu-se empregar uma mistura de acetato de vinila e metacrilato de metila para a formação da casca, com o intuito de originar uma emulsão estável, capaz

de apresentar elevadas conversões e recobrir eficientemente o núcleo resultante da suspensão. A quantidade de metacrilato de metila empregada corresponde a 30% do total de monômero usado na reação de polimerização em emulsão. Como o acetato de vinila está presente em maior quantidade, a Tg correspondente ao material da casca ainda é inferior à temperatura do meio reacional. Dessa forma, esperava-se a formação de um filme, porém com espessura maior.

A etapa de suspensão foi feita com durações de 2h, 3h e 4h, para verificar quais as características do filme em cada situação. As micrografias do polímero com casca de poli(acetato de vinila-co-metacrilato de metila) e núcleo de poli(estireno), indicadas por PS/PVAc-co-PMMA 2, PS/PVAc-co-PMMA 3 e PS/PVA-co-PMMA 4), em função da duração da suspensão, estão apresentadas nas Figuras 4.24, 4.25 e 4.26, respectivamente.

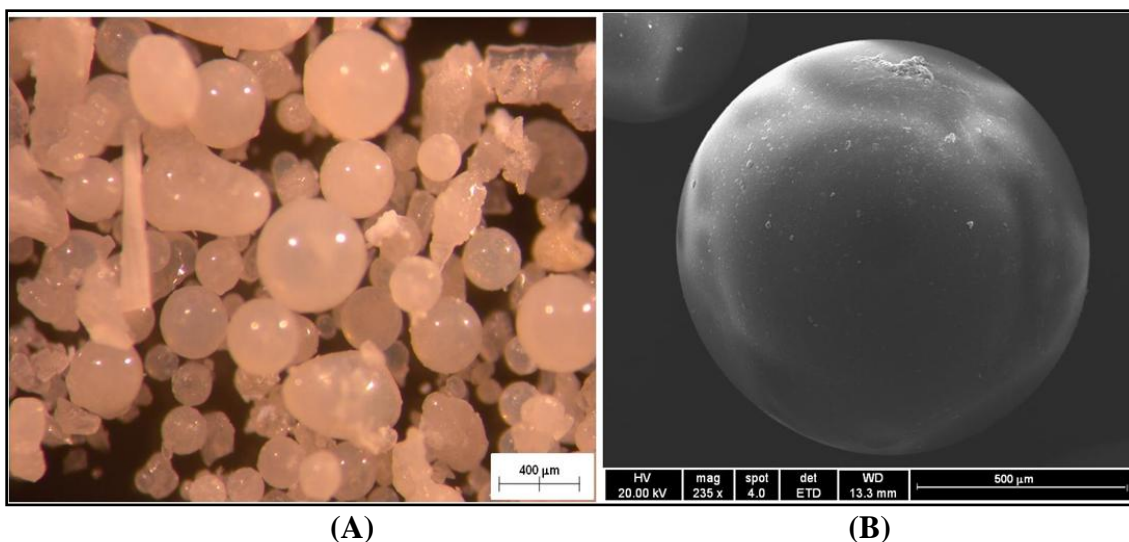


Figura 4.24: Micrografia de PS/PVAc-co-PMMA 2, (A) MO e (B) MEV.

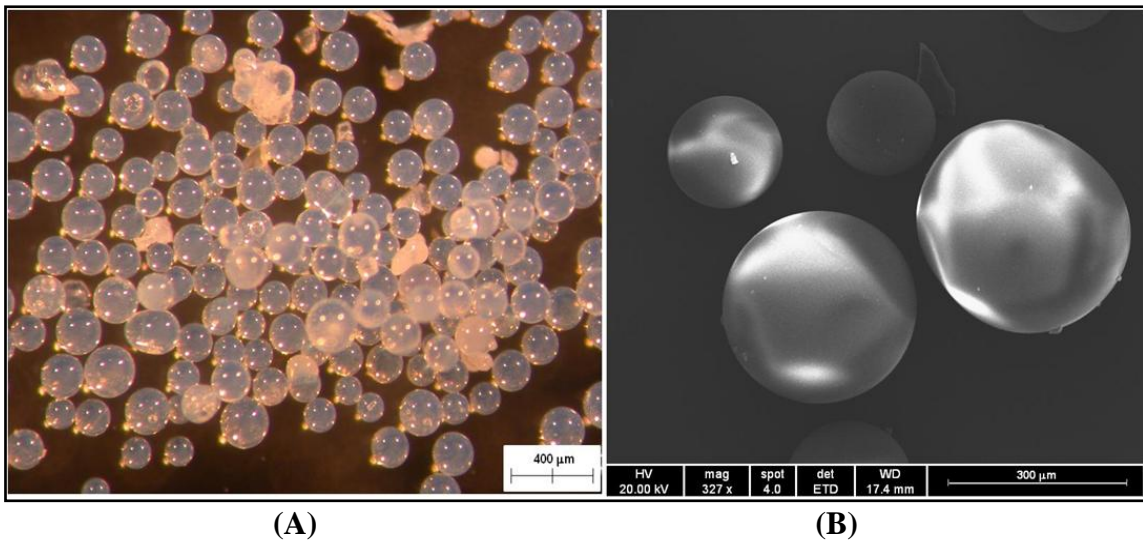


Figura 4.25: Micrografia de PS/PVAc-co-PMMA 3, (A) MO e (B) MEV.

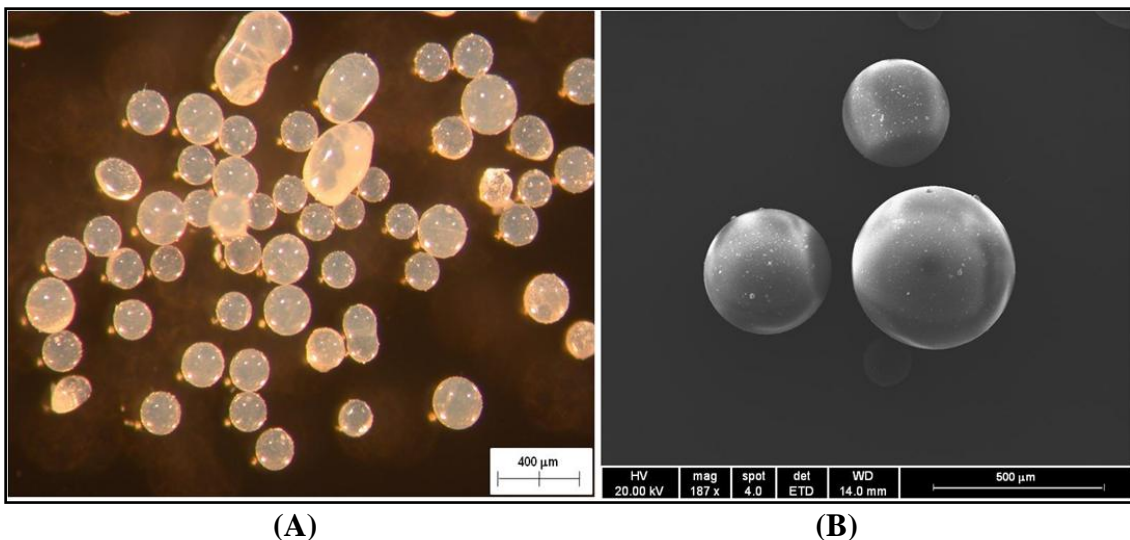


Figura 4.26: Micrografia de PS/PVAc-co-PMMA 4, (A) MO e (B) MEV.

Ocorreu a formação de uma casca, que recobriu praticamente todos os núcleos, empregando o copolímero de metacrilato de metila e acetato de vinila. Comparando-se as Figuras de 4.24 a 4.26, pode-se observar que quanto menor e duração da suspensão, mais eficiente é a formação da casca. Entretanto, para os polímeros formados com suspensão de 3h e de 4h, nenhuma diferença considerável foi observada. Essas partículas finais apresentaram tamanhos bem maiores que o núcleo, indicativo da formação de uma casca espessa e aglomeração de núcleos, gerando partículas

irregulares. A formação do filme dá uma característica translúcida às partículas formadas.

O teor de sólidos, diâmetro médio (Apêndice A, Figuras A5-A7) e os valores de Mw e IP das partículas do sobrenadante estão apresentados na Tabela 4.7. A distribuição de massas molares dessas partículas está ilustrada na Figura 4.27

Tabela 4.7: Valores do teor de sólidos, diâmetro médio, Mw e IP das partículas do sobrenadante de PS/PVAc-co-PMMA.

PS/PVAc-co-PMMA	Teor de Sólidos [%]	Diâmetro Médio [nm]	Mw [Da]	IP [-]
2	10,1	174.4 ± 2.2	43.382	2.5
3	4,6	171.9 ± 0.6	30.128	4.1
4	5,0	161,0 ± 0.8	68.430	5.6

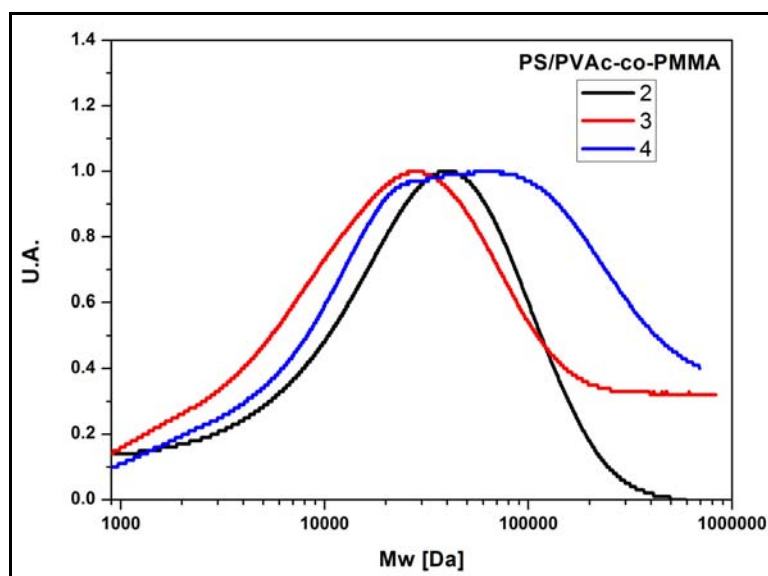


Figura 4.27: Distribuição de massa molares do sobrenadante de PS/PVAc-co-PMMA.

Nenhuma mudança significativa foi observada nos diâmetros médios das partículas emulsificadas, com exceção do polímero PS/PVAc-co-PMMA 4 que apresenta um valor um pouco menor. Aparentemente, a partir de um certo tempo de

reação, as partículas geradas pela emulsão de PVAc-co-PMMA não sofrem modificações consideráveis no seu tamanho médio. Para os polímeros PS/PVAc-co-PMMA 3 e PS/PVAc-co-PMMA 4, o teor de sólidos são bem semelhantes, não muito elevados e inferiores ao exibido pela resina PS/PVAc-co-PMMA 2. Esse comportamento não era esperado. Acredita-se que essas emulsões, constituídas por um maior número de partículas que não foram capturadas para a formação da casca, tendem a se aglomerar nas partículas casca-núcleo, e são eliminadas na purificação. Conseqüentemente, o sobrenadante recolhido parece ser formado apenas resíduos de polímero, o que também é indicado pelos valores de Mw. O valor de Mw e de IP para o material PS/PVAc-co-PMMA 2 é baixo, indicando que o filme formado tem espessura considerável e que o sobrenadante contém apenas os resíduos de material polimérico.

Em função dos resultados obtidos, foi feita a reação de saponificação no polímero PS/PVAc-co-PMMA 3. O poli(acetato de vinila-co-metacrilato de metila) é um copolímero aleatório, pois nenhum procedimento foi feito para controlar as seqüências de monômero. Portanto, a saponificação pode produzir tanto grupos com sal de carbonila, cujo esquema foi indicado na Figura 4.11, quanto grupos característicos de álcool vinílico, como mostra a Figura 4.28.

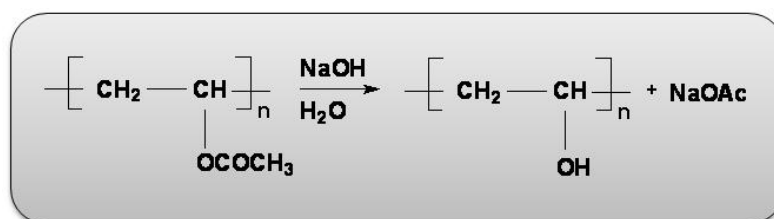


Figura 4.28: Esquema da reação de saponificação de PVAc.

A micrografia do polímero com casca de poli(acetato de vinila-co-metacrilato de metila) e núcleo de poli(estireno), com suspensão de 3h e saponificado, PS/PVAc-co-PMMA 3S, está apresentada na Figura 4.29.

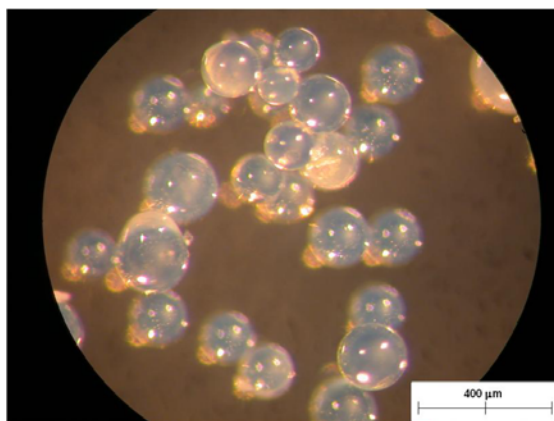


Figura 4.29: Micrografia de PS/PVAc-co-PMMA 3S.

Em relação à morfologia, nenhuma modificação foi notada após a reação de saponificação (como confirmado posteriormente pelas análises de BET), porque a reação proposta leva apenas a uma modificação química do polímero.

A composição desses materiais foi determinada por RMN de ^{13}C . O clorofórmio foi o solvente de PS/PVAc-co-PMMA 2, PS/PVAc-co-PMMA 3 e PS/PVAc-co-PMMA 4; para PS/PVAc-co-PMMA 3S, usou-se o TCE. Os picos característicos de poli(estireno), poli(metacrilato de metila) puro e com reação de saponificação e do poli(acetato de vinila) foram listados anteriormente. Os espectros de RMN de ^{13}C referentes a PS/PVAc-co-PMMA 2, PS/PVAc-co-PMMA 3, PS/PVAc-co-PMMA 3S e PS/PVAc-co-PMMA 4 são ilustrados, respectivamente, nas Figuras 4.30, 4.31, 4.32 e 4.33. Em todos esses espectros pode-se notar os picos referentes ao poli(estireno). O carbono fenila está situado entre 145 e 146,7 ppm e os outros carbonos do anel aromático estão entre 125,4 e 130,1 ppm, com exceção do carbono quaternário que está

entre 125,4-126,6. Nos carbonos constituintes de sua cadeia alifática, o grupo CH está situado entre 40,3-41,3 ppm e o grupo CH₂ está entre 45,8-46,4 ppm. Para o poli(metacrilato de metila), a carbonila está em torno de 176,6-178 e a metila fica entre 18,3-20,6 ppm. O grupo CH₂ está em 52-54 ppm, o grupo OCH₃ fica em torno de 50 ppm e o carbono quartenário em 41.6-42.6 ppm. O poli(acetato de vinila) tem a carbonila localizada em 170.3, o grupo CH está em torno de 66.6 ppm, CH₂ em 43.4-44.4 ppm e a metila em 21 ppm. A evidência da formação de copolímero entre PMMA e PVAc está localizada no pico em torno de 30,9 ppm. Esse pico não é observado no espectro de PS/PVAc-co-PMMA 2, provavelmente pela pequena proporção entre as áreas dos picos de PVAc e PMMA. Para todos esses materiais as quantidades de PVAc e PMMA são sempre bem inferiores à quantidade de poli(estireno). A ocorrência de saponificação fica dificultada devido à blindagem e à alteração da distribuição de cargas na estrutura, o que pode causar ressonância e dificultar a identificação. Dessa forma, a ocorrência de saponificação será verificada por meio da análise de Difração de Raios-X (DRX).

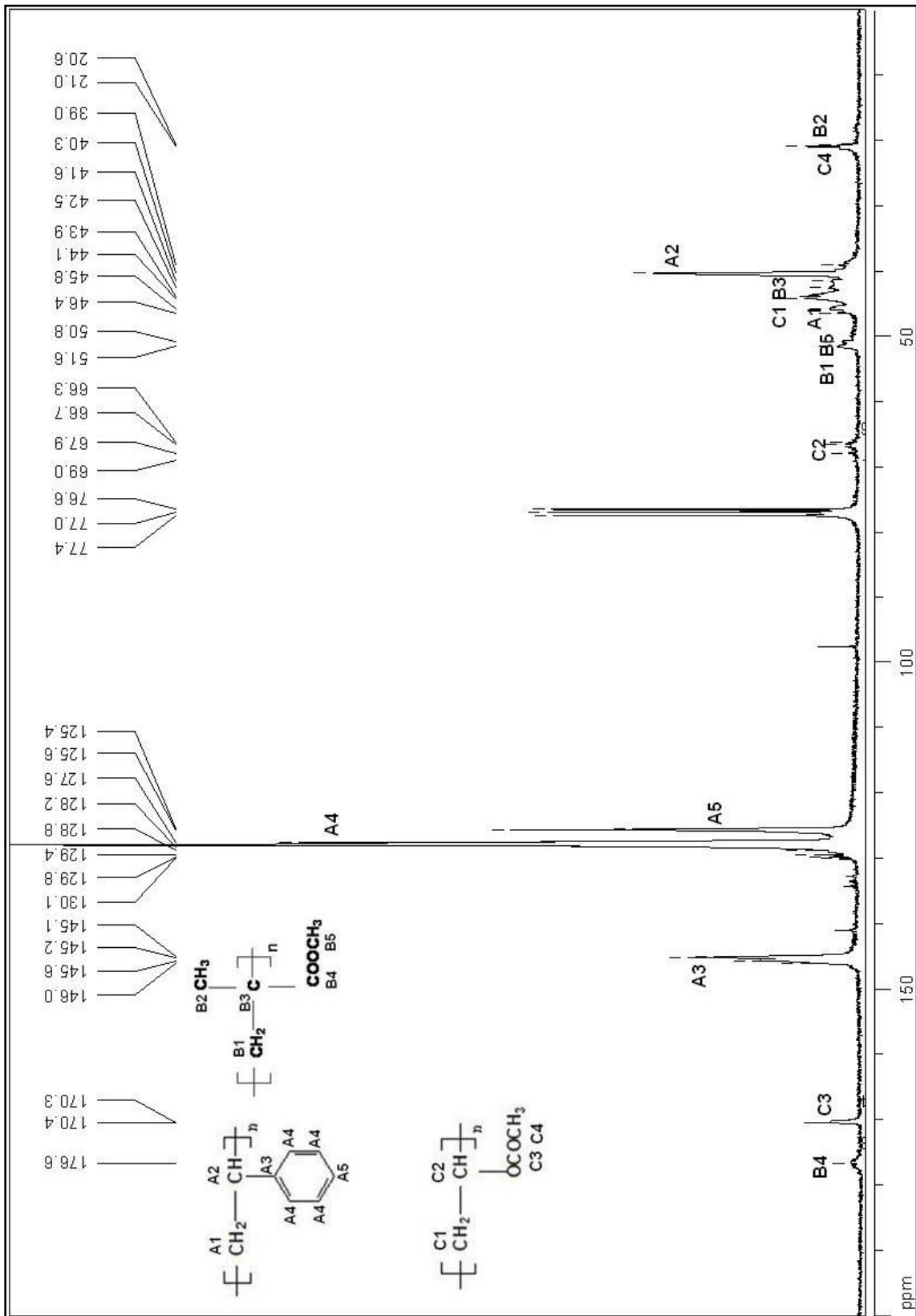


Figura 4.30: Espectro de RMN de ^{13}C de PS/PVAc-co-PMMA 2.

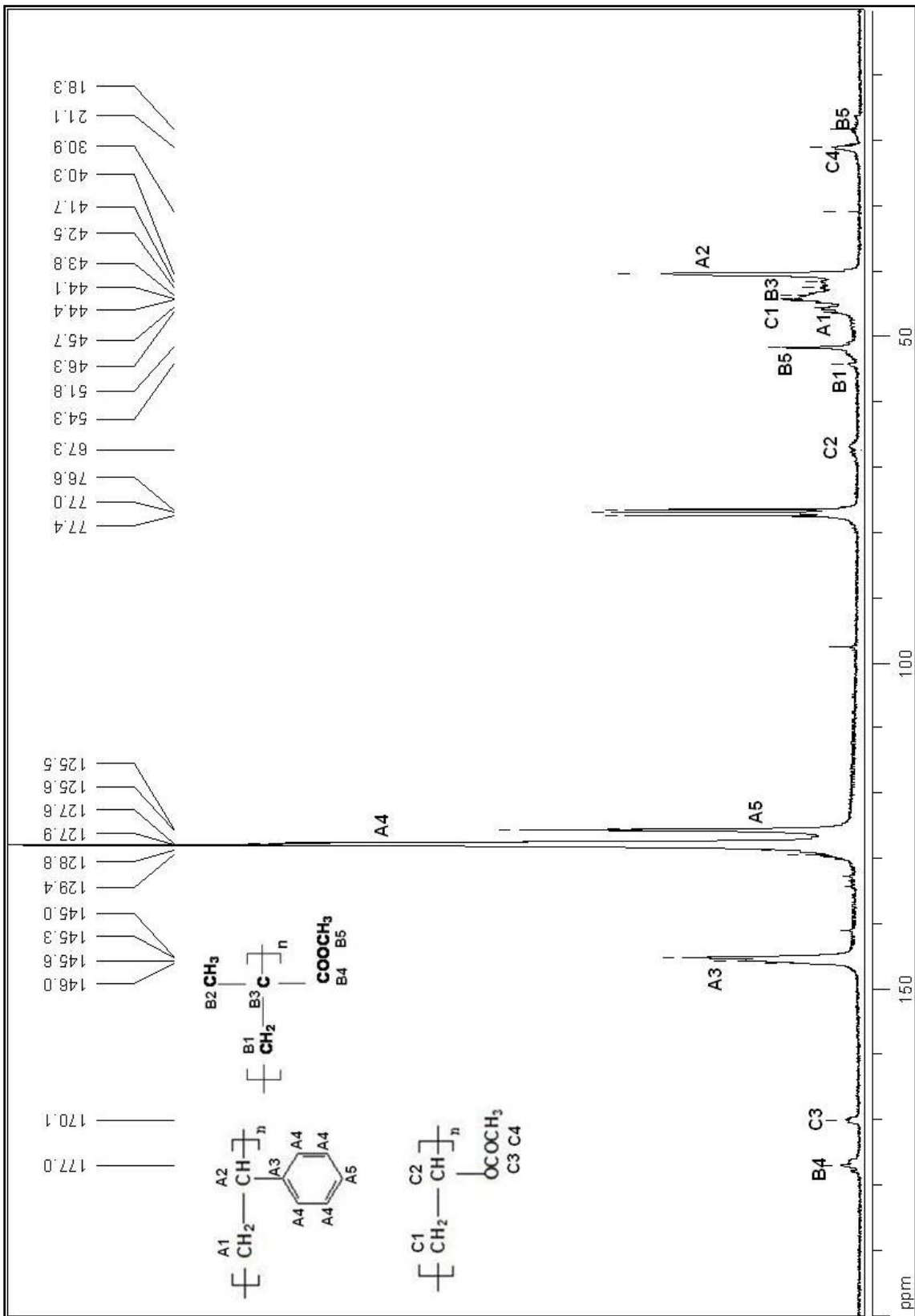


Figura 4.31: Espectro de RMN de ^{13}C de PS/PVAc-co-PMMA 3.

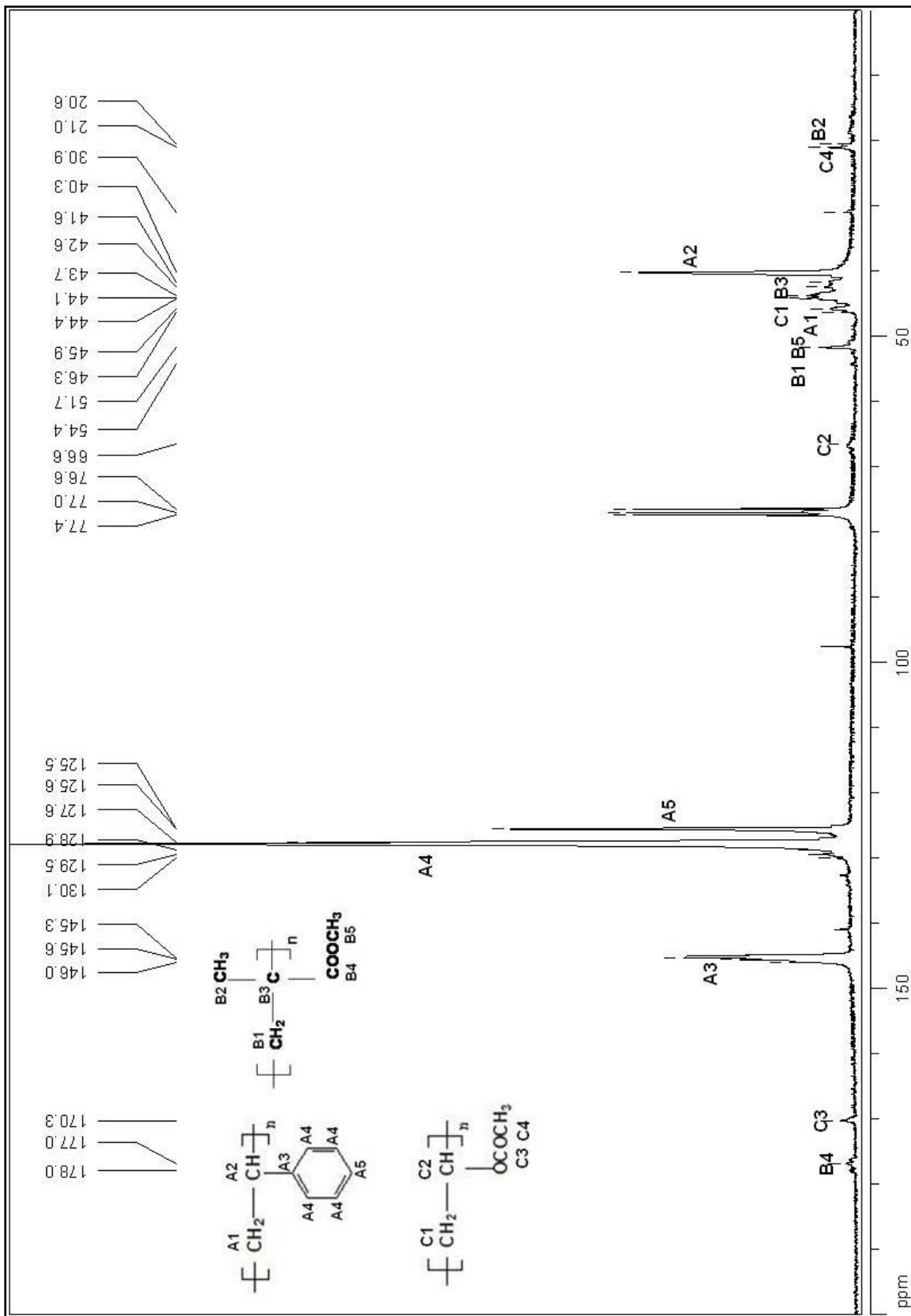
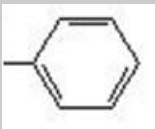
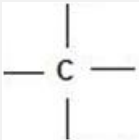


Figura 4.33: Espectro de RMN de ^{13}C de PS/PVAc-co-PMMA 4.

As áreas dos picos de cada grupo das estruturas poliméricas e a proporção relativa entre PS, PVAc e PMMA estão resumidas na Tabela 4.8.

Tabela 4.8: Valores de áreas dos picos de RMN de ^{13}C de PS/PVAc-co-PMMA.

	Grupos	ÁREA			
		PS/PVAc-co-PMMA			
		2	3	3S	4
PS		7,34	6,76	6,52	6,61
	-CH ₂ -	0,19	0,18	0,18	0,10
	-CH-	0,95	0,88	0,89	0,92
PMMA	C=O	0,03	0,02	0,05	0,04
	-CH ₃	0,01	0,05	0,01	0,01
	-CH ₂ -	0,07	0,01	0,01	0,02
	-OCH ₃	0,05	0,19	0,08	0,07
		0,28	0,31	0,31	0,25
PVAc	C=O	0,04	0,01	0,03	0,01
	-CH ₃	0,12	0,01	0,05	0,05
	-CH ₂ -	0,48	0,57	0,48	0,43
	-CH-	0,06	0,09	0,02	0,01
% PS		93,5	97,1	92,6	95,2
% PMMA		2,8	1,9	4,6	3,8
% PVAc		3,7	1,0	2,8	1,0

A proporção de PVAc e PMMA não alterou muito nos diferentes materiais obtidos e a quantidade incorporada é pequena em relação ao poli(estireno) presente. E a

diferença existente entre PS/PVAc-co-PMMA 3 e PS/PVAc-co-PMMA 3S deve-se à baixa intensidade dos picos, o que dificulta na determinação das áreas correspondentes.

Os polímeros PS/PVAc-co-PMMA 3 e PS/PVAc-co-PMMA 3S foram submetidos à análise de DRX, a fim de verificar se a reação de saponificação de fato ocorreu. O difratograma desses dois materiais está ilustrado na Figura 4.34.

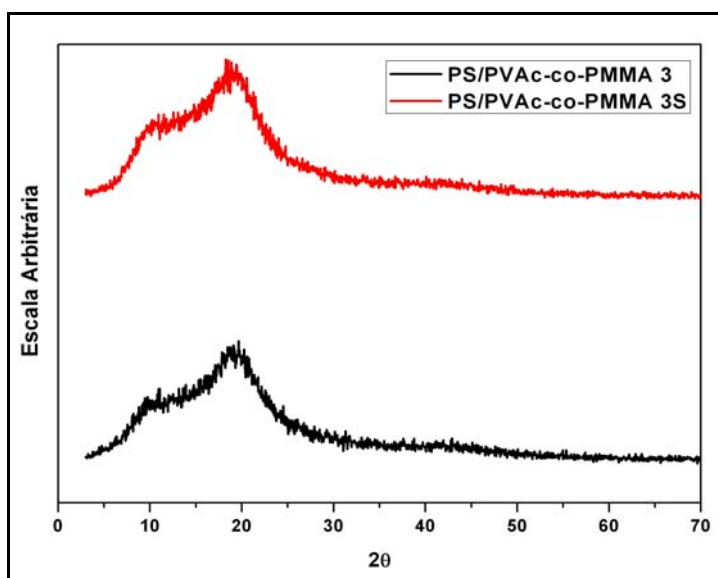


Figura 4.34: Difratograma de PS/PVAc-co-PMMA 3e PS/PVAc-co-PMMA 3S.

Similarmente aos polímeros PS/PMMA 2 e PS/PMMA 2S, essas resinas são majoritariamente amorfas. Entretanto nenhuma mudança significativa pode ser observada nas estruturas, indicando que a saponificação não ocorreu. Isso pode ser consequência da pequena quantidade de PVAc e PMMA presente na casca do material.

A curva de distribuição de massas molares dos polímeros obtidos está apresentada na Figura 4.35. Os valores da massa molar ponderal média e do índice de polidispersão estão apresentados na Tabela 4.9.

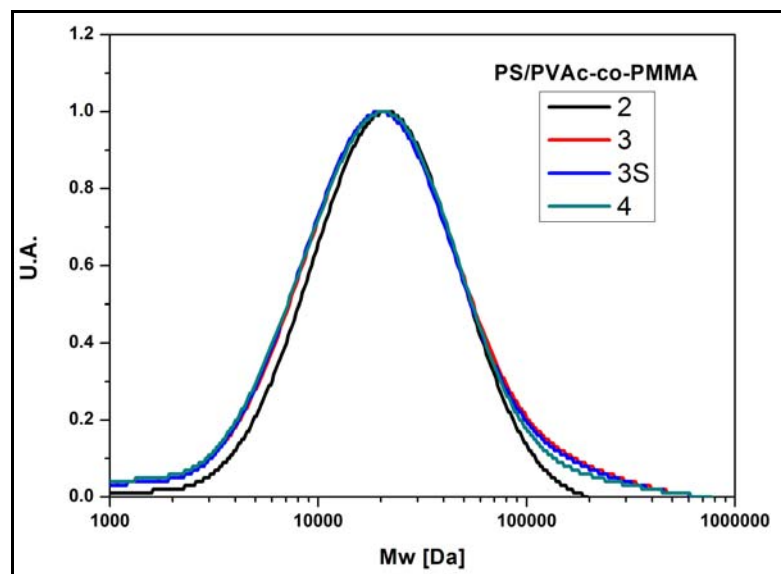


Figura 4.35: Curva de distribuição de massas molares de PS/PVAc-co-PMMA.

Tabela 4.9: Valores de Mw e IP de PVAc/PMMA/PS.

PS/PVAc-co-PMMA	Mw [Da]	IP [-]
2	32.210	2,0
3	37.849	2,4
3S	36.796	2,4
4	34.310	2,3

Para todos os materiais produzidos, a distribuição de massas molares é unimodal e os valores de Mw e IP são similares. Apesar disso, há inequívoco deslocamento das distribuições de massas molares para valores mais altos, à medida que se aumenta o tempo da polimerização em suspensão, antes do início da alimentação da carga da emulsão. Esse deslocamento reflete a redução da interação entre as duas fases. Apesar disso, parece claro que a formação da casca ocorre em condições típicas de uma reação em suspensão.

Os valores de Tg para os polímeros PS/PVAc-co-PMMA ficam na faixa de 91 a 94 °C (Apêndice B, Figuras B6-B9). Para todos eles, apenas um pico foi encontrado nas

curvas de DSC. Isso ocorre por causa da mistura apropriada dos componentes da casca com o componente do núcleo, durante a análise.

A distribuição de tamanhos de partículas para esses materiais está ilustrada na Figura 4.36.

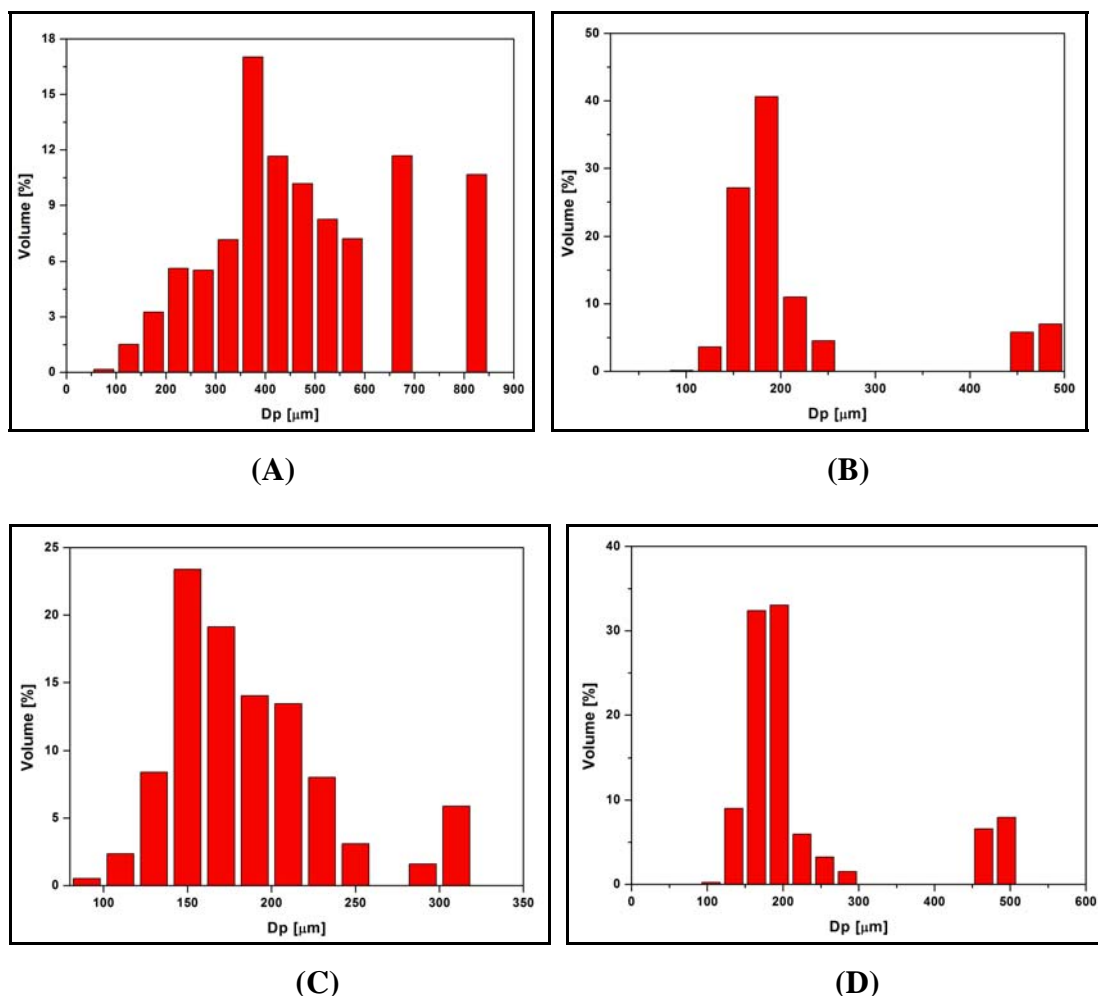


Figura 4.36: Distribuição de tamanhos de PS/PVAc-co-PMMA, (A) suspensão de 2h, (B) suspensão de 3h, (C) suspensão de 3h e saponificado e (D) suspensão de 4h.

Para o polímero PS/PVAc-co-PMMA 2, o tamanho médio das partículas foi de $230,15 \pm 137,10 \mu\text{m}$, o polímero PS/PVAc-co-PMMA 3 apresentou tamanho médio das partículas de $169,15 \pm 37,47 \mu\text{m}$, o polímero PS/PVAc-co-PMMA 3S apresentou tamanho médio das partículas de $157,17 \pm 35,74 \mu\text{m}$ e o polímero PS/PVAc-co-PMMA

(4h) apresentou tamanho médio das partículas de $169,87 \pm 39,85 \mu\text{m}$. Entre os materiais PS/PVAc-co-PMMA 3 e PS/PVAc-co-PMMA 3S, os tamanhos médios dessas partículas são semelhantes, indicando que a saponificação não provocou modificações no diâmetro médio do material original. Essas resinas apresentaram tamanho médio superior aos das partículas resultantes de um processo de polimerização em suspensão clássico, em decorrência da formação da casca.

A análise de área específica e diâmetro médio de poro para essas partículas indicou valores muito próximos de zero, ou seja: não há porosidade, como mostram as micrografias. Isso parece confirmar que, quando os componentes da casca apresentam uma temperatura de transição vítrea menor que a temperatura usada na reação, a casca precipitada forma de um filme não poroso. No entanto, a espessa incorporação de material, como mostrado nos RMNs, indica que a compatibilidade química é fundamental para a fixação do material precipitado sobre o núcleo polimérico.

Em função da formação de uma casca não-porosa, propõe-se partir de uma semente de poli(estireno) para verificar se o recobrimento com propriedades de filme ocorreria nessas condições. O poli(estireno) empregado foi feito por uma polimerização em suspensão com duração de 4h e somente depois de purificado e seco foi usado como semente. Assim, com essa semente no reator, as quantidades adequadas de água, PVAc e PMMA foram adicionadas. A reação em emulsão foi realizada da mesma maneira indicada nos casos anteriores. Segundo LENZI *et al.* (2003) o emprego de partículas de poli(estireno) como semente, seguida pela adição dos componentes da emulsão, permite a formação da estrutura casca-núcleo. Assim, polímeros com casca de poli(acetato de vinila-co-metacrilato de metila) e núcleo de poli(estireno) seco, PS/PVAc-co-PMMA semente, foram obtidos, como mostram as micrografias da Figura 4.37.

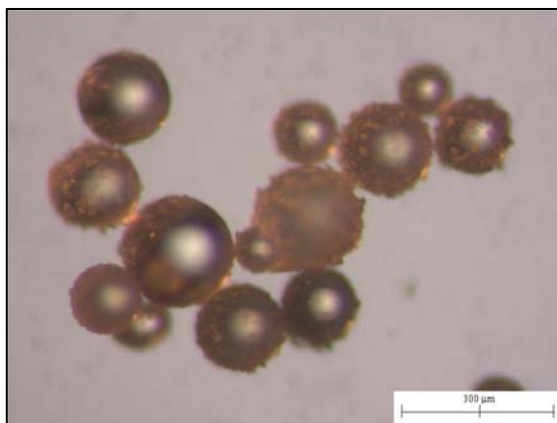


Figura 4.37: Micrografia de PS/PVAc-co-PMMA semente.

Comparando-se a Figura 4.37 com a Figura 4.1(B), nota-se a presença de algumas partículas ao redor do núcleo. Mesmo assim, essa modificação não é muito significativa e pouco semelhante com o que foi mostrado anteriormente nas Figuras 4.24, 4.25 e 4.26.

A composição desse material foi determinada por RMN de ^{13}C , pela indicação dos picos característicos de cada um dos materiais envolvidos. O solvente empregado foi o TCE, com pico em 74,8 ppm. O espectro está apresentado na Figura 4.38. Pode-se perceber, que os picos presentes correspondem apenas ao poli(estireno). O carbono fenila está localizado entre 145.9-146.7 ppm. Em 128.5 ppm estão os outros carbonos do anel aromático do PS, com exceção do carbono quartenário, com pico em 126-126.1 ppm. Os carbonos da cadeia alifática ficam situados em trono de 41.2-46.3 ppm, sendo que o grupo CH está em 41.2 ppm e o grupo CH_2 está na faixa de 43.4 a 46.3 ppm. Portanto, não ocorreu qualquer incorporação significativa do material introduzido na emulsão. Isso reforça a idéia de que a casca deve ser fixada por reações químicas que ocorram na interface.

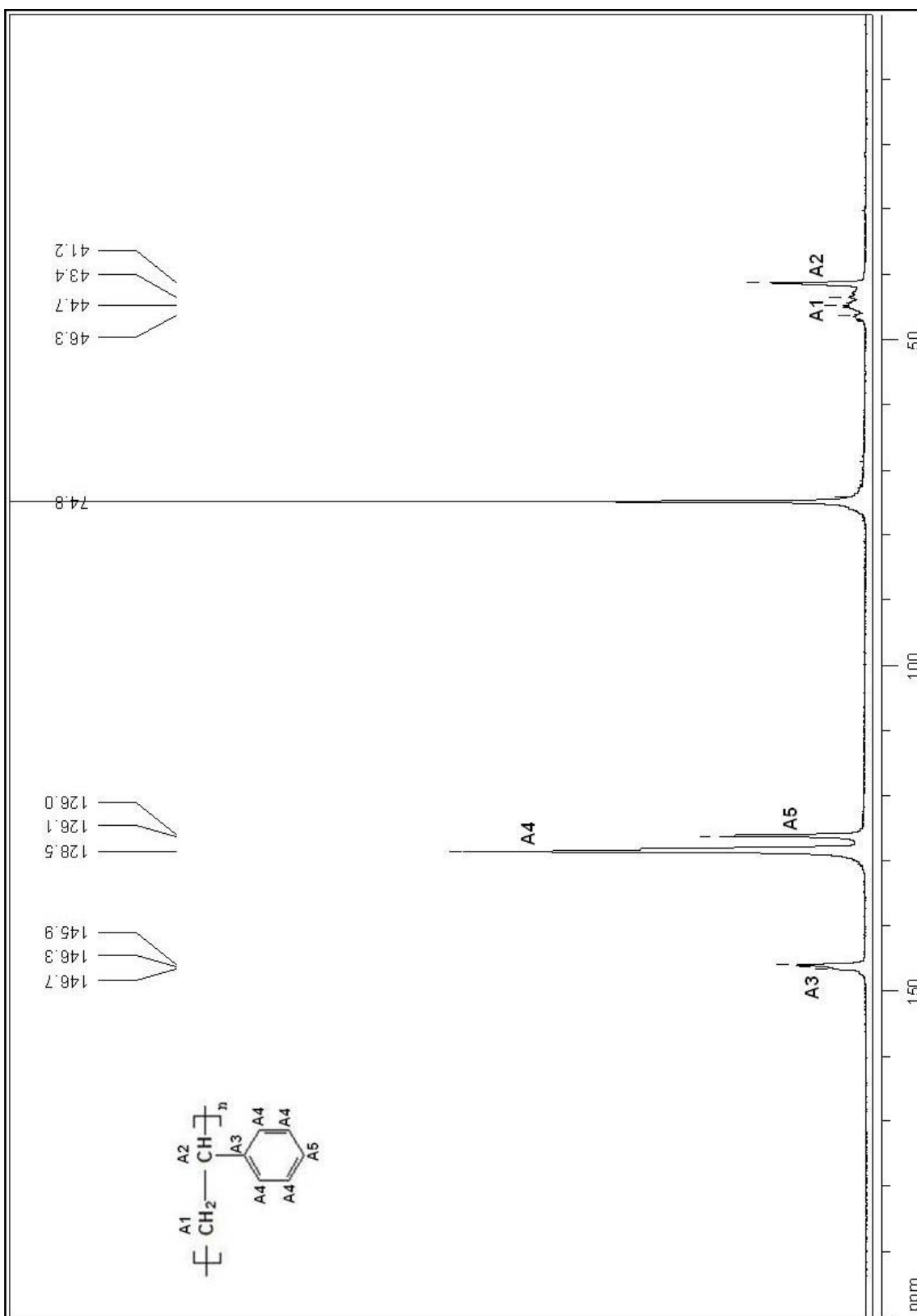
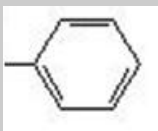


Figura 4.38: Espectro de RMN de ^{13}C de PS/PVAc-co-PMMA semente.

Os valores das áreas dos picos estão na Tabela 4.10.

Tabela 4.10: Valores de áreas dos picos de RMN de ^{13}C de PS/PVAc-co-PMMA semente.

	Grupos	ÁREA
PS		7,34
	-CH ₂ -	0,93
	-CH-	0,99

Com os resultados indicados, pode-se concluir que a formação de casca, com a semente de poli(estireno) não é efetiva, diferentemente do que foi constatado por LENZI *et al.* (2003). Para casca com essa composição, em função da maior hidrofiliabilidade, a presença de um núcleo pegajoso e reativo é ainda mais determinante para a formação da morfologia casca-núcleo.

4.1.1.5 – CASCA DE POLI(ESTIRENO-CO-CARDANOL)

O cardanol, também conhecido como óleo da castanha de caju, possui a estrutura química indicada na Figura 4.39. O uso do cardanol na constituição da casca pode permitir a introdução de uma extensa cadeia lateral, aumentando a sua hidrofobicidade.



Figura 4.39: Estrutura química do cardanol.

O poli(cardanol) é usualmente produzido através da polimerização em massa por via catiônica, empregando ácido sulfúrico ou pela policondensação, que ocorre por meio do grupo hidroxila (SOUZA JR, 2008a, 2008b). Em função da cadeia lateral extensa, a polimerização do cardanol costuma ser lenta. As partículas casca-núcleo podem ser feitas por processos em suspensão e emulsão em meio aquoso. Dessa forma, visando a obter uma casca com cardanol, foi proposta a sua copolimerização com o estireno, que é consideravelmente reativo e produz partículas com morfologia casca-núcleo bem determinada.

Primeiramente, a copolimerização do cardanol com estireno foi feita por meio de uma polimerização em suspensão com duração de 5h, sendo que a quantidade de cardanol empregada corresponde a 20% do total de monômero. Esse tipo de polimerização foi escolhido por ser mais simples e menos sensível que a polimerização em emulsão. O maior tempo de duração da reação deve-se à baixa reatividade do cardanol, em comparação ao estireno. Ao final desse processo, observou-se que nenhuma partícula sólida havia se formado e que o produto resultante tinha o aspecto de uma solução muito viscosa, como em um látex. Esse material ficou em repouso por um dia. Após esse tempo, constatou-se o surgimento de duas fases. O sobrenadante era bem amarelo e extremamente viscoso, enquanto o decantado era esbranquiçado e pouco viscoso. Após três dias, ocorreu uma inversão entre essas fases, porém as suas propriedades se mantiveram e o produto permaneceu dessa maneira por cerca de dois meses, quando foi feita a separação das duas fases. Durante todo esse período, micrografias foram obtidas, tanto da fase esbranquiçada e não-viscosa quanto da fase amarelada e viscosa. A fase não-viscosa apresentava pouquíssimas partículas, enquanto que a fase viscosa era constituída por milhares delas, como ilustra a Figura 4.40.

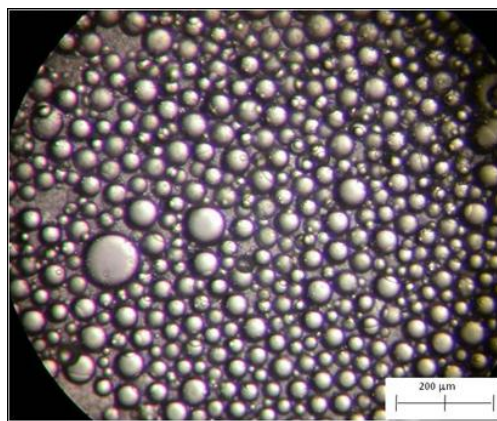


Figura 4.40: Micrografia de PS/PC suspensão.

Analisando a estrutura do cardanol, constata-se que ele é constituído por uma parte que tem elevada afinidade com a água, que é o grupo hidroxila. A extensa cadeia lateral tem afinidade com a parte orgânica do meio, no caso o monômero e o polímero. Acredita-se que a mistura de cardanol e estireno que não conseguiu polimerizar manteve as partículas de poli(estireno) em suspensão, inchada nos monômeros. É curioso perceber que o material polimérico precipitado não é solúvel na mistura residual de monômeros, apesar dos monômeros serem completamente solúveis.

O material sólido foi submetido à análise de RMN de ^{13}C , empregando TCE como solvente. Os picos referentes ao poli(estireno) já foram detalhados anteriormente. Para o cardanol/poli(cardanol), o anel aromático ligado à hidroxila apresenta um pico em torno de 155,3 ppm, a cadeia lateral saturada fica na faixa de 12 a 30 ppm e cadeia lateral insaturada fica entre 100 e 130 ppm (BRANDOLINI e HILLS, 2000). O cardanol utilizado nessa reação não veio com especificação da quantidade e localização das insaturações, sendo uma mistura das combinações possíveis (Figura 4.39).

O espectro de RMN de ^{13}C para o produto final da polimerização entre estireno e cardanol está na Figura 4.41.

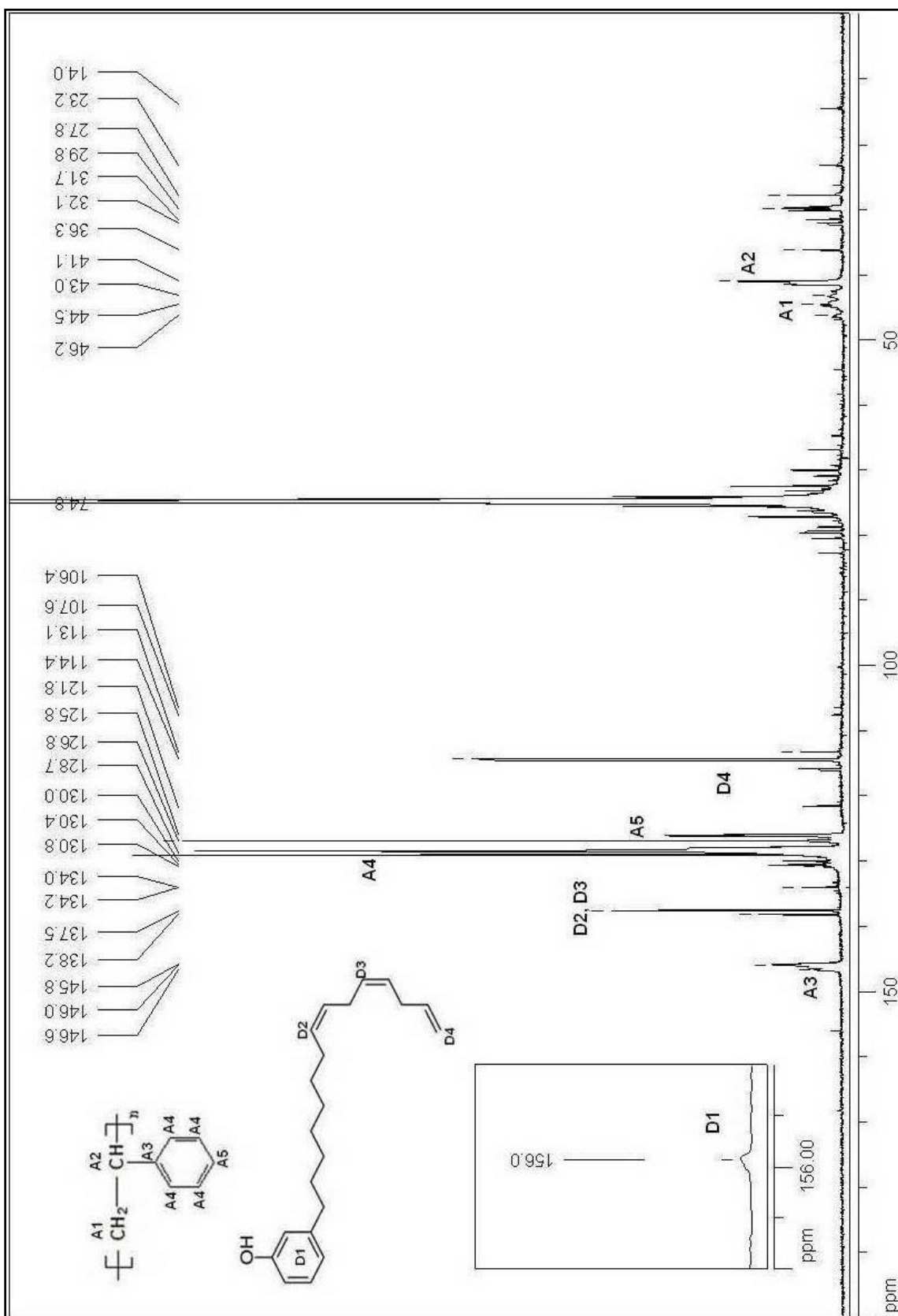
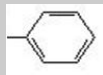
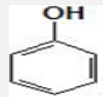


Figura 4.41: Espectro de RMN de ^{13}C de PS/PC suspensão.

O poli(estireno) tem seu carbono fenila localizado em 145.7-146.5 ppm e os outros carbonos do anel aromático ficam em 127.8-130.6 ppm, com exceção do carbono quaternário, que está em 126.0-126.8 ppm. Em sua cadeia alifática, o grupo CH está em 41.1-41.5 ppm e o grupo CH₂ está situado em 42.7-46.8 ppm. Para o cardanol/poli(cardanol), o pico do grupo hidroxibenzeno está em 156.0 ppm, os grupos CH= estão representados pelos picos 134.0, 137.5 e 138.2 ppm e os grupos =CH₂ estão localizados nos picos 113.1, 114.4 e 116.0 ppm. Entre 14.5 e 36.3 ppm ficam os outros carbonos de sua estrutura. Como os grupos característicos de duplas ligações estão presentes, a copolimerização do cardanol não ocorreu ou se processou em pequena extensão (BRANDOLINI e HILLS, 2000). O pico característico do carbono quaternário do poli(estireno) está segmentado, e a presença do pico em 121.8 ppm, indica, muito provavelmente, que esteja ligado a algum segmento do cardanol, sendo essa a única ligação estabelecida entre as espécies, e ocorrendo em pequena quantidade. A Tabela 4.11 resume os valores de áreas de cada um dos picos mencionados.

Tabela 4.11: Valores de áreas dos picos de RMN de ¹³C de PS/PC suspensão.

	Grupos	Área
PS		11,75
	-CH ₂ -	0,20
	-CH-	1,01
Cardanol/PC	CH=	0,46
	CH ₂ =	0,75
		0,09
	Outros C	0,76
% Cardanol/PC	1,4	

A distribuição de massas molares para esse material está ilustrada na Figura 4.42. O valor de M_w é de 30×10^3 Da e o índice de polidispersão é de 1,7. A curva é unimodal e os valores de M_w e IP bem semelhantes à de polímeros oriundas de polimerizações em suspensão. Isso permite concluir que as partículas de poli(estireno) estão suspensas na mistura de monômero que não reagiu.

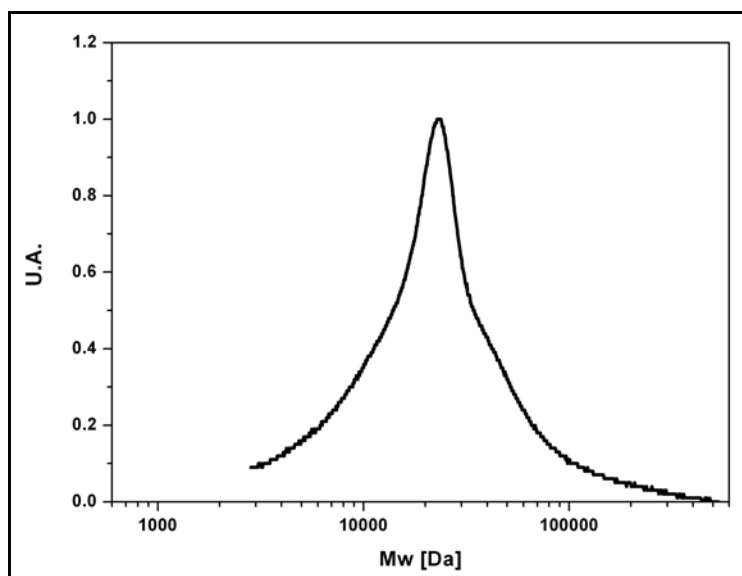


Figura 4.42: Distribuição de massas molares de PS/PC suspensão.

O produto obtido foi submetido à análise de DSC e o valor de T_g encontrado foi de $48\text{ }^\circ\text{C}$ (Apêndice B, Figura B10), que é bem diferente da T_g do poli(estireno) puro, que fica em torno de $98\text{ }^\circ\text{C}$ (BRANDUP *et al.*, 1999), confirmando que o cardanol pode ser incorporado à estrutura do poli(estireno), durante a reação de copolimerização em suspensão, embora a baixas velocidades de reação.

A distribuição de tamanhos de partículas está ilustrada na Figura 4.43. A maioria das partículas tem diâmetro na faixa de 40 a $50\text{ }\mu\text{m}$, também confirmando que as partículas de PS estão na forma de uma suspensão nos monômeros estireno e cardanol que não reagiram.

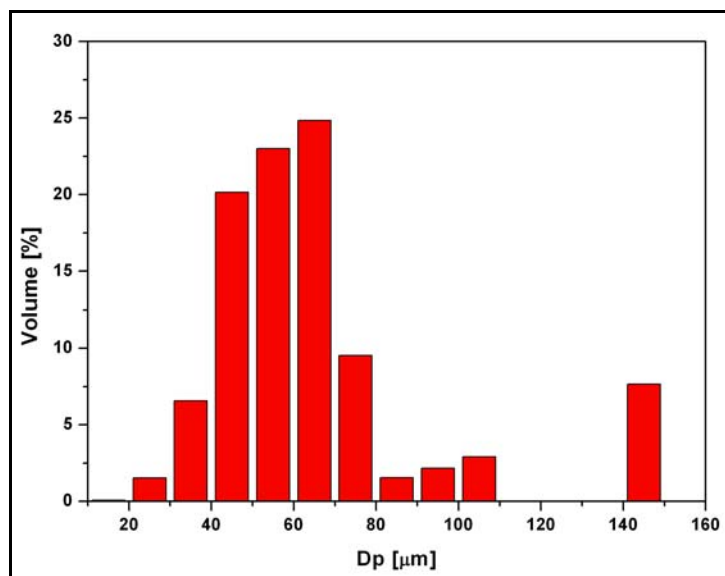


Figura 4.43: Curva de distribuição de tamanho de partículas de PS/PC suspensão.

Em virtude do sucesso obtido na polimerização entre estireno e cardanol, a polimerização simultânea em suspensão e emulsão, com casca de poli(estireno-co-cardanol), núcleo de poli(estireno) e com duração de 2h da etapa de suspensão, PS/PS-co-PC, foi realizada. Para essa reação, a quantidade de cardanol utilizada corresponde a 20% do total de monômero usado na polimerização em emulsão. A quantidade de iniciador utilizada na etapa de polimerização em emulsão foi triplicada. As micrografias das partículas obtidas estão na Figura 4.44.

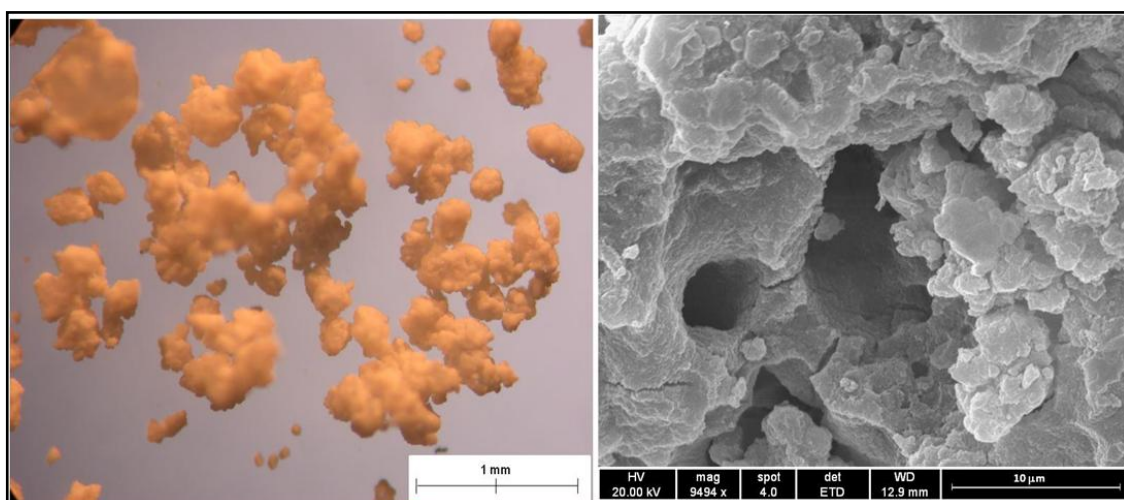


Figura 4.44: Micrografia de PS/PS-co-PC.

A formação da casca foi efetiva, com recobrimento satisfatório, gerando partículas com formatos irregulares e bem similares às do polímero casca-núcleo PS.

O teor de sólidos do sobrenadante foi de 0,3% e as partículas presentes apresentam diâmetro médio de 194.4 ± 46.8 nm (Apêndice A, Figura A8). Como a quantidade de partículas ao final da reação foi muito pequena a distribuição de massas molares não foi obtida

A composição desse material foi determinada por RMN de ^{13}C , pelo assinalamento dos picos de cada um dos polímeros envolvidos na reação. O solvente empregado foi o TCE. O espectro de RMN de ^{13}C está indicado na Figura 4.45. O poli(estireno) tem seu carbono fenila localizado em 145.7-146.7 ppm e os outros carbonos do anel aromático ficam em 127.8-130.5 ppm, com exceção do carbono quaternário, que está em 125.8-126.8 ppm. Em sua cadeia alifática, o grupo CH está em 41.2-41.5 ppm e o grupo CH_2 em 43.3-46.9 ppm. Já para o cardanol/poli(cardanol), o pico do hidroxibenzeno está em 155.9 ppm, os grupos $\text{CH}=\text{}$ não aparecem no espectro, sendo esse um indicativo de que ocorreu copolimerização por meio de suas duplas internas, os grupos $\text{CH}_2=\text{}$ aparecem em 113.1, 114.4 e 115.9 ppm. Entre 14.5 e 36.3 ppm ficam os outros carbonos de sua estrutura. O pico característico do carbono quaternário do poli(estireno) está segmentado, e com a presença do pico em 121.6 ppm, indica, muito provavelmente, que esteja ligado a algum segmento do cardanol, sendo essa a única ligação estabelecida entre as espécies, e ocorrendo em pequena quantidade (BRANDOLINI e HILLS, 2000).

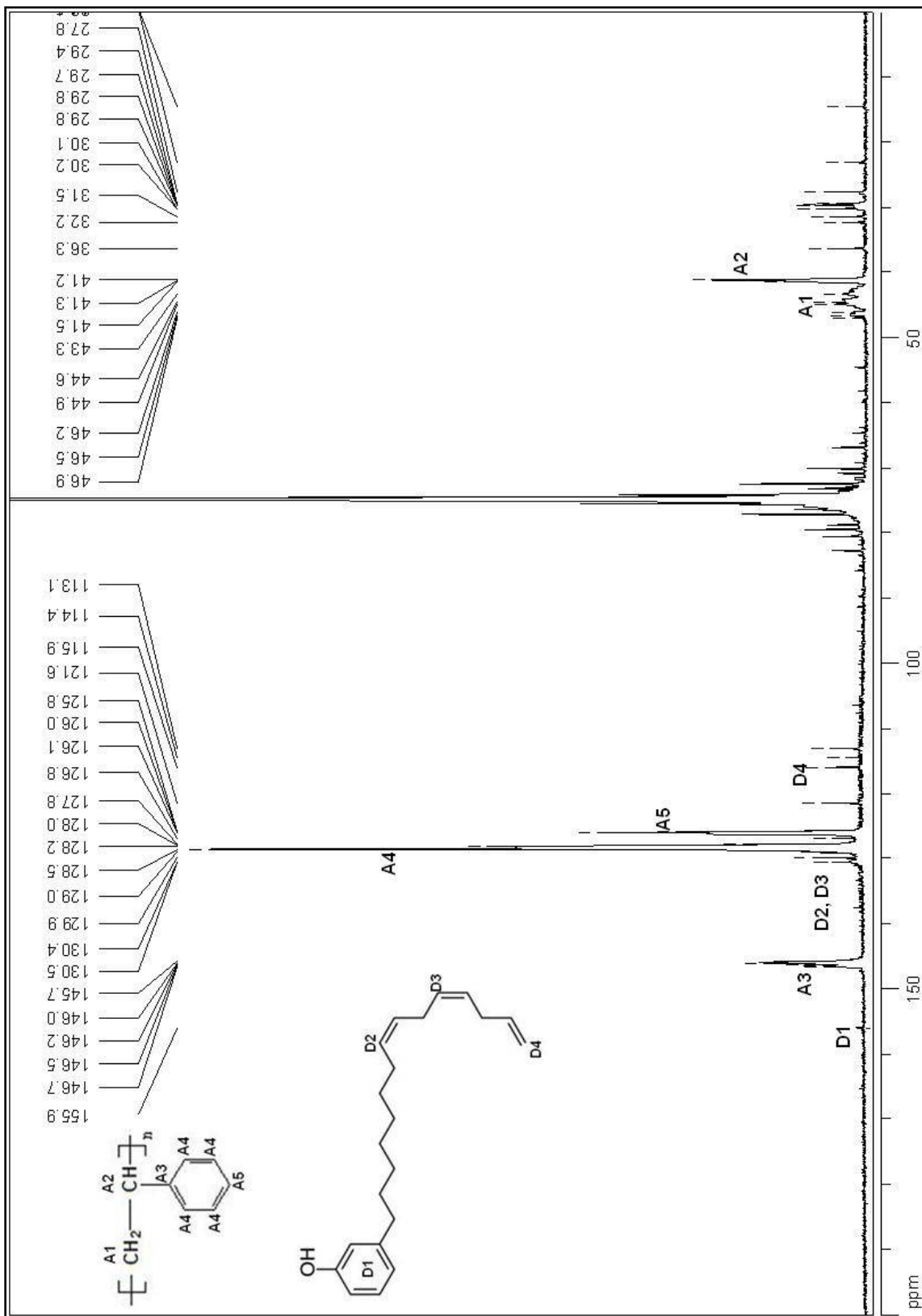
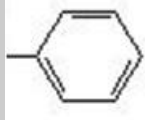
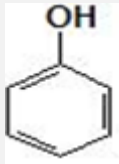


Figura 4.45: Espectro de RMN de ^{13}C de PS/PS-co-PC.

A copolimerização do cardanol com o estireno ocorre preferencialmente por meio das duplas internas, pois a iniciação desses grupos ocasiona o surgimento de estruturas de ressonância, que conferem maior estabilidade a copolímero a ser formado (ODIAN, 2004). Essa estabilidade compensa o efeito da dupla terminal (grupo CH₂=) ser mais instável (mais reativa).

Os valores das áreas dos picos e as proporções relativas entre PS e PC estão indicados na Tabela 4.12.

Tabela 4.12: Valores de áreas dos picos de RMN de ¹³C de PS/PS-co-PC.

	Grupos	Área
PS		11,13
	-CH ₂ -	0,24
	-CH-	1,47
PC	CH=	0,00
	CH ₂ =	0,10
		0,02
	Outros C	0,83
% PC	6,9	
% PS	93,1	

A Figura 4.46 mostra a distribuição de massas molares do polímero final. A massa molar ponderal média é de 41×10^3 Da e o índice de polidispersão é 2,6.

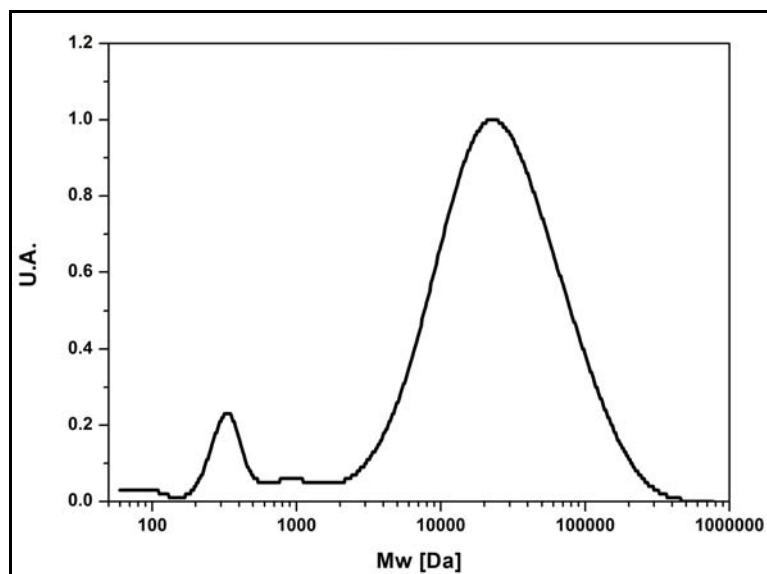


Figura 4.46: Distribuição de massas molares de PS/PS-co-PS.

A curva é bimodal, porém essa característica não é consequência do caráter compartimentalizado das partículas de polímero. A massa molar do cardanol é aproximadamente igual a 300 g.mol^{-1} e o pico menor ilustrado na Figura 4.46 é referente ao cardanol não reagido e contido de forma residual no material. Os valores de Mw e IP não são muito elevados e são muito inferiores aos obtidos para as resinas casca-núcleo de poli(estireno), indicando a menor taxa de polimerização em emulsão e o efeito da redução de massa molar induzido pelo cardanol.

O valor da Tg do polímero PS/PS-co-PS produzido nesse caso é de $65 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (Apêndice B, Figura B11), o que parece confirmar que o poli(cardanol) consegue se incorporar no poli(estireno), por meio da reação proposta. A Tg do poli(estireno) puro sofre uma modificação considerável na presença de poli(cardanol). Esse efeito pode ser consequência da presença do cardanol não reagido que permanece entre as cadeias poliméricas, aumentando a sua mobilidade.

A distribuição de tamanhos de partícula está ilustrada na Figura 4.47. O tamanho médio das partículas foi de $285,2 \pm 189,0 \mu\text{m}$.

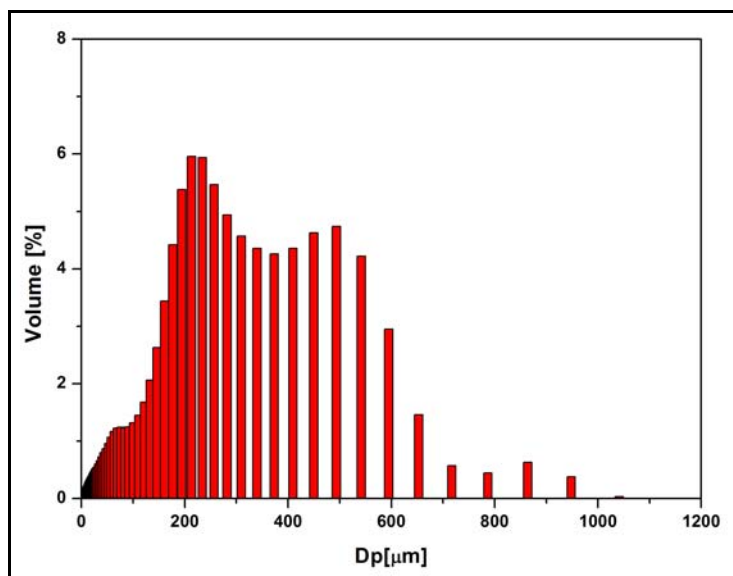


Figura 4.47: Distribuição de tamanhos de partículas de PS/PS-co-PC.

Pode-se notar que houve um aumento significativo do tamanho das partículas em comparação com as partículas resultantes da polimerização em suspensão e do polímero casca-núcleo de PS.

Em função do aspecto poroso, essas partículas foram submetidas à análise para a determinação da área específica e diâmetro médio de poro, cujos valores são de $6,2 \text{ m}^2/\text{g}$ e $251,2 \text{ \AA}$, respectivamente. O material apresenta área específica e diâmetro de poro com valores consideráveis. O diâmetro médio de poro obtido com essa composição de casca foi maior, dentre os valores apresentados até o momento, provavelmente em decorrência da disposição das longas cadeias laterais.

4.1.2 – NÚCLEO DE POLI(METACRILATO DE METILA)

Partículas foram preparadas com o núcleo de poli(metacrilato de metila) com o objetivo de confirmar a influência da Tg sobre as características da casca e verificar se as propriedades do núcleo influenciam o mecanismo da polimerização simultânea em suspensão e emulsão e no desenvolvimento da morfologia. Além disso, o poli(metacrilato de metila) apresenta excelentes propriedades mecânicas e reatividade química. Partículas de poli(metacrilato de metila) após uma polimerização em suspensão, com duração de 2h e de 4h respectivamente, estão ilustradas na Figura 4.48.

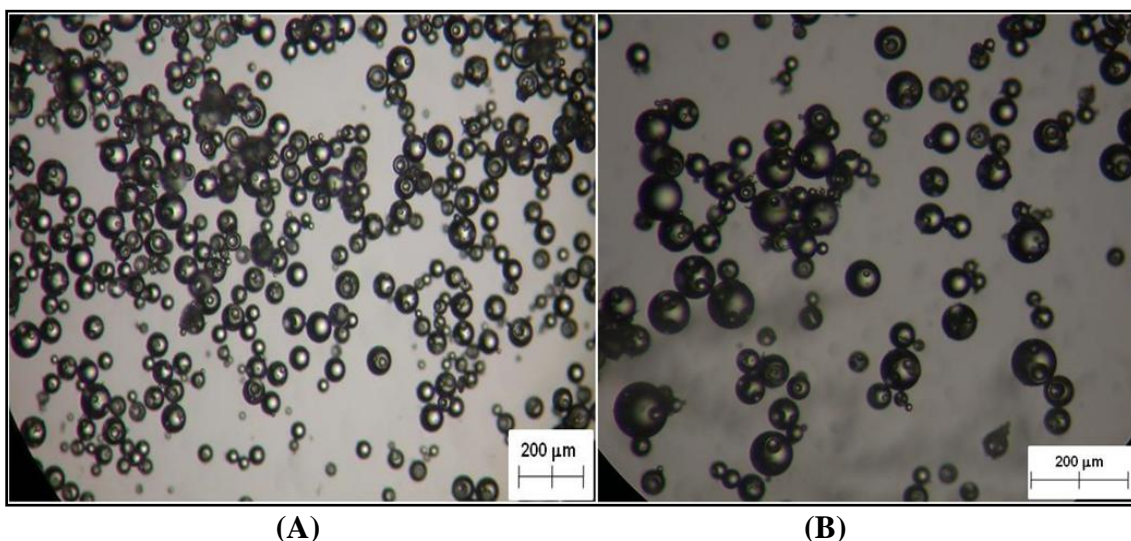


Figura 4.48: Micrografia de PMMA resultante de uma polimerização em suspensão, (A) duração de 2h e (B) duração de 4h.

Similarmente caso das partículas de poli(estireno) após uma reação em suspensão, o poli(metacrilato de metila) apresenta forma perfeitamente esférica.

A curva de conversão do metacrilato de metila apresenta um salto em trono de 30 min, atingido cerca de 60%, em decorrência do efeito gel muito pronunciado dessa reação. A partir desse instante, a coleta de alíquotas ficou prejudicada.

A distribuição de tamanhos de partícula para cada uma dessas polimerizações está apresentada na Figura 4.49.

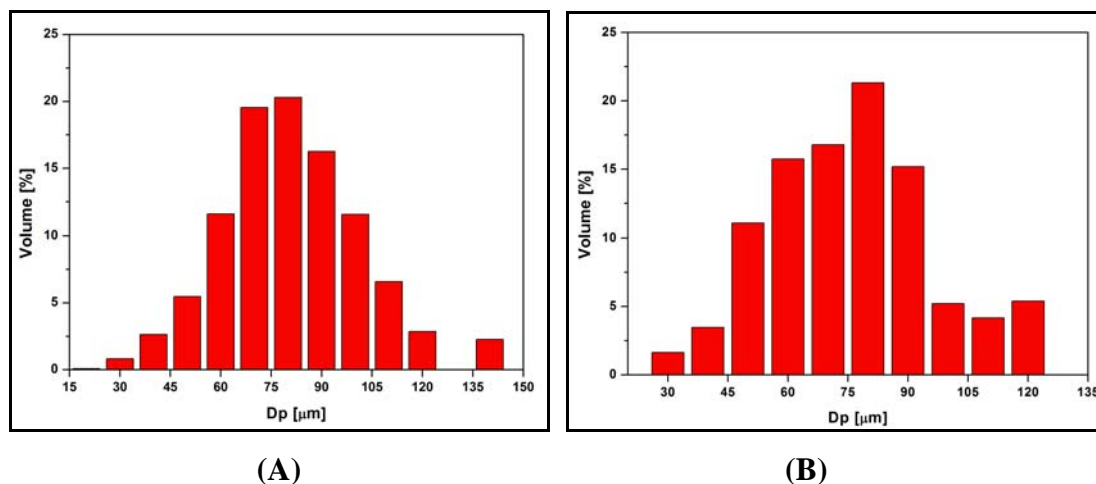


Figura 4.49: Distribuição de tamanhos de PMMA resultante de uma polimerização em suspensão, (A) duração de 2h e (B) duração de 4h.

As partículas resultantes da polimerização em suspensão com 2h de duração apresentaram tamanho médio de $60,50 \pm 21,30 \mu\text{m}$. Já as partículas oriundas da polimerização em suspensão com duração de 4h, possuem diâmetro médio de $52,44 \pm 21,67 \mu\text{m}$ e uma distribuição mais alargada. Em relação ao diâmetro médio das partículas nenhuma modificação considerável foi observada para distintos períodos de duração da etapa de polimerização em suspensão, uma vez que as partículas adquirem viscosidade elevada, tornam-se mais rígidas e atingem conversões elevadas em um curto tempo da reação.

Para o núcleo de poli(metacrilato de metila) a composição da casca escolhida foi apenas de poli(estireno), para suspensões com duração de 2h e de 4h. As micrografias para os polímeros com casca de poli(estireno) e núcleo de poli(metacrilato de metila), com 2h e 4h de duração da etapa de suspensão, respectivamente, PMMA/PS 2 e PMMA/PS 4 estão nas Figuras 4.50 e 4.51.

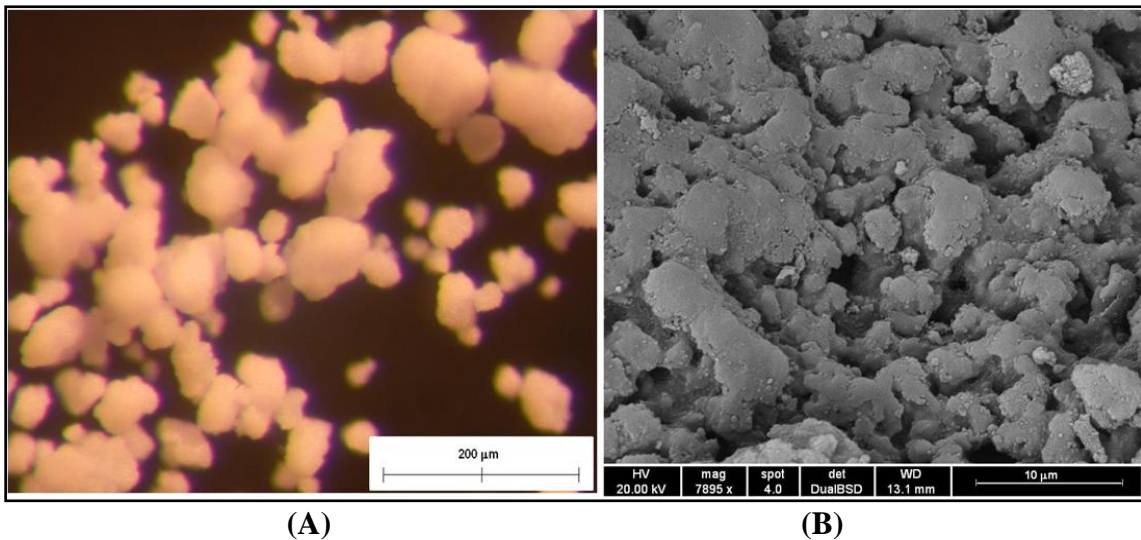


Figura 4.50: Micrografia de PMMA/PS (2h), (A) MO e (B) MEV.

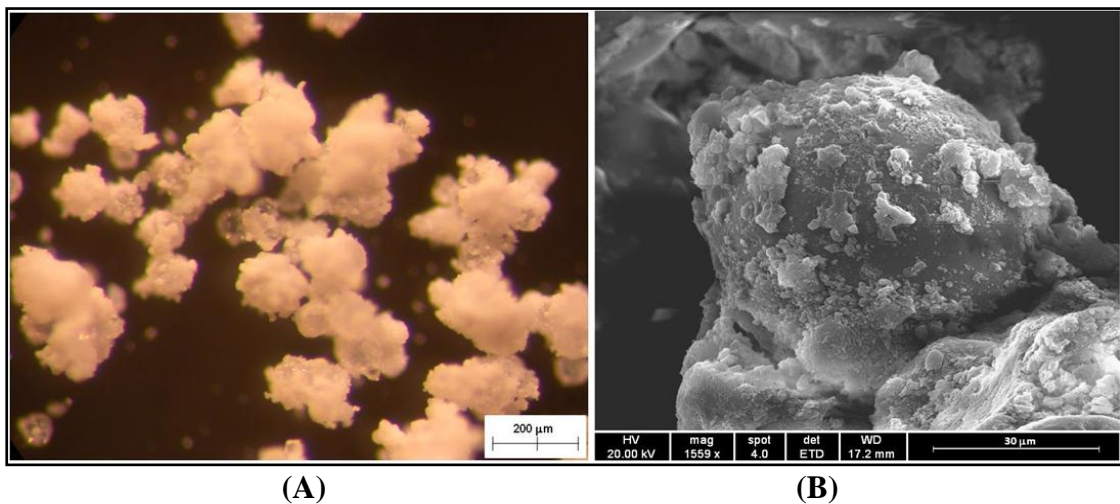


Figura 4.51: Micrografia de PMMA/PS 4, (A) MO e (B) MEV.

Pelas Figuras 4.50 e 4.51, percebe-se que ocorreu a formação da casca em ambos os casos, sendo que para uma menor duração da polimerização em suspensão, mais recobertos ficam os núcleos. Apesar das características dos núcleos de PMMA com suspensão de 2h e de 4h não serem muito distintas, ocorre uma pequena diferença na formação da casca. Materiais que apresentam T_g acima da temperatura do meio reacional conseguem originar uma casca porosa, como esse caso.

O teor de sólidos, diâmetro médio (Apêndice A, Figuras A9 e A10) e os valores de M_w e IP das partículas do sobrenadante estão apresentados na Tabela 4.13. A

distribuição de massas molares das partículas do sobrenadante para o polímero PMMA/PS 4 está ilustrada na Figura 4.52 e essa caracterização não foi realizada para o polímero casca-núcleo PMMA/PS 2, uma vez que a porcentagem de sólidos no sobrenadante é muito pequena.

Tabela 4.13: Valores do teor de sólidos e diâmetro médio, Mw e IP das partículas do sobrenadante de PMMA/PS.

PMMA/PS	Teor de Sólidos [%]	Diâmetro Médio [nm]	Mw [Da]	IP [-]
2	0,4	338,5 ± 0.9	-	-
4	7,2	347,1 ± 4,6	50×10 ³	6,0

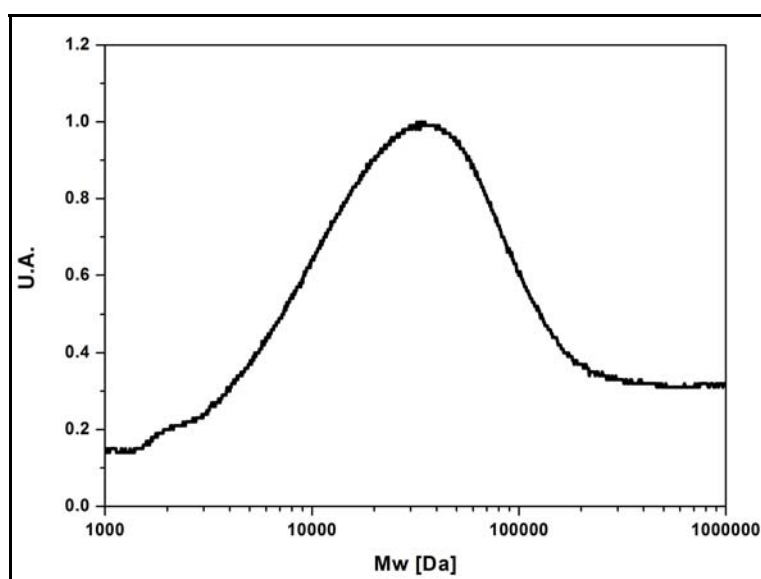


Figura 4.52: Distribuição de massas molares de PMMA/PS 4.

Quando a duração da etapa de suspensão é menor, a eficiência de captura das partículas do núcleo é maior, o que ocasiona a diminuição das partículas presentes no sobrenadante. As partículas alimentadas pela emulsão que não são capturadas continuam a sua polimerização sem interação com o núcleo. Similarmente a alguns

casos anteriores, o valor de Mw indica que as partículas que constituem o sobrenadante são resíduos da polimerização.

A composição desses materiais foi determinada por RMN de ^{13}C , pela localização dos picos característicos. O solvente empregado foi TCE. Os picos característicos referentes tanto ao poli(metacrilato de metila) quanto ao poli(estireno) foi detalhados anteriormente. Os espectros estão indicados nas Figuras 4.53 e 4.54. O poli(estireno) tem seu carbono fenila localizado em 145.7-146.7 ppm e os outros carbonos do anel aromático ficam em 127.8-129.9 ppm, com exceção do carbono quartenário, que está em 126.1 ppm. Na cadeia alifática do PS, o grupo CH está em 41.3-41.6 ppm e o grupo CH_2 em 46.3-47 ppm. Para o poli(metacrilato de metila), a carbonila fica em 177.2-178.4 ppm, o grupo CH_2 está em 54.6-55.2 ppm, o grupo OCH_3 fica em 52-54.1 ppm e o carbono quartenário em 45.5-45.8 ppm. A metila está em 17.9-19.9 ppm. A evidência da formação de copolímero entre as espécies está no deslocamento que a carbonila do PMMA sofre evidenciada pelos picos 176.5-176.6 ppm (BRANDOLINI e HILLS, 2000).

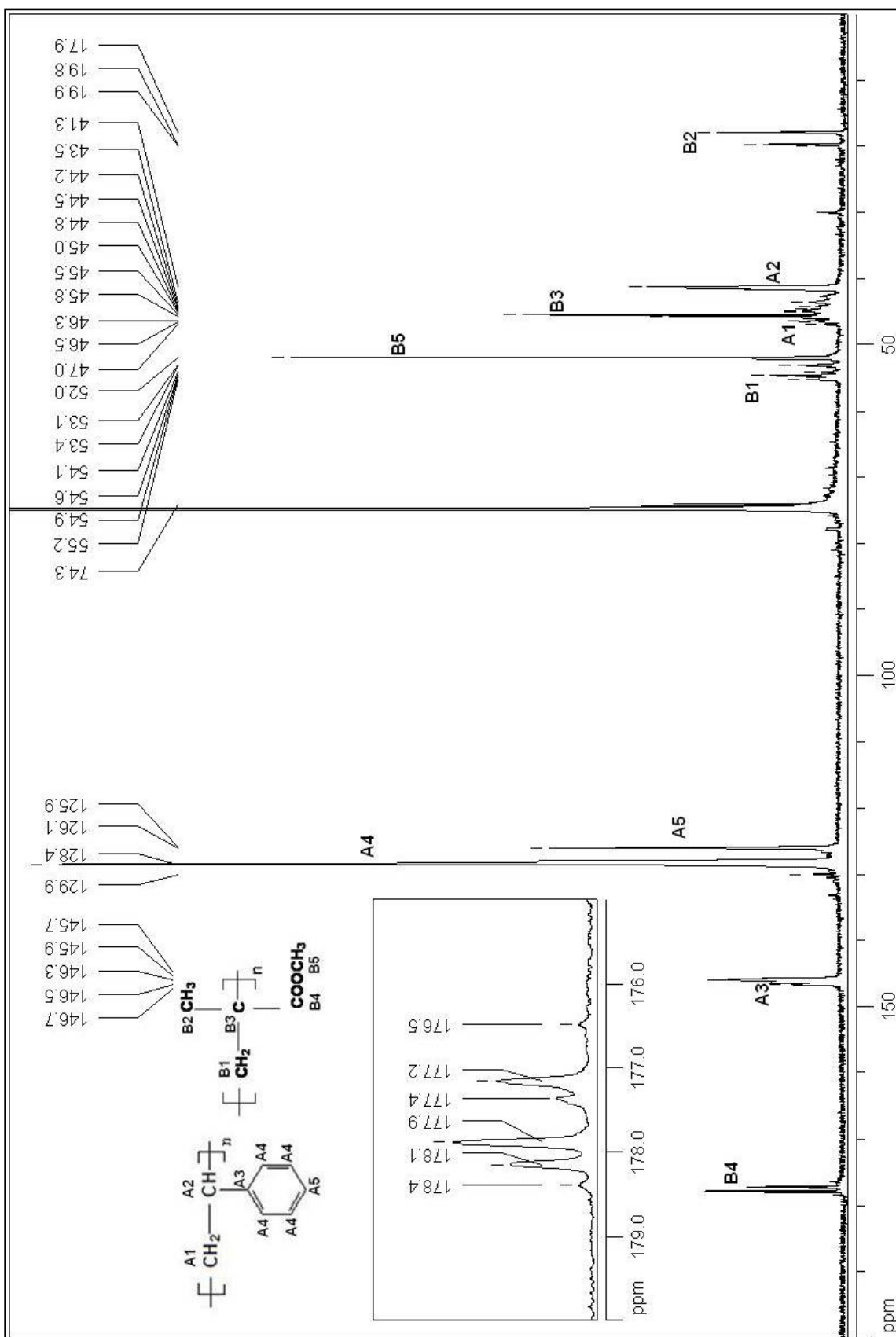


Figura 4.53: Espectro de RMN de ^{13}C de PMMA/PS 2.

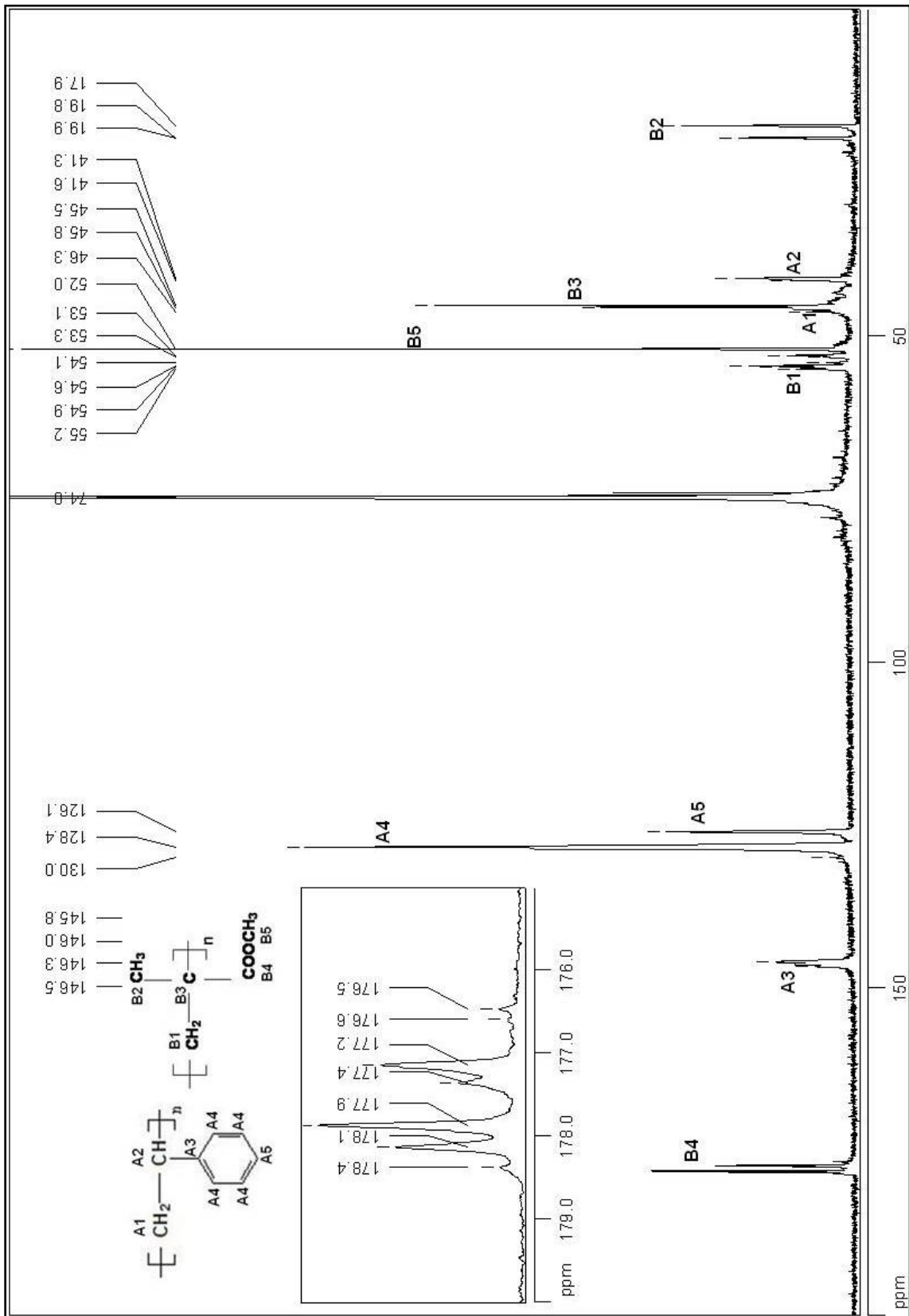
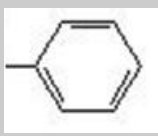
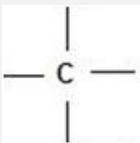


Figura 4.54: Espectro de RMN de ^{13}C de PMMA/PS 4.

Os valores das áreas dos picos e a proporção relativa entre PS e PMMA estão apresentados na Tabela 4.14. Nota-se claramente que o aumento da duração da etapa de suspensão, diminui a quantidade de poli(estireno) presente no material final bem como a quantidade de copolímero formada.

Tabela 4.14: Valores de áreas dos picos de RMN de ^{13}C de PMMA/PS.

	Grupos	Área	
		PMMA/PS 2	PMMA/PS 4
PS		20,01	6,96
	-CH ₂ -	0,37	0,79
	-CH-	2,62	1,84
PMMA	C=O	1,00	1,00
	-CH ₃	1,09	0,94
	-CH ₂ -	0,80	0,68
	-OCH ₃	2,47	2,12
		2,12	1,79
% PS		63,1	45,7
% PMMA		36,9	54,3

As curvas de distribuição de massas molares para esses dois polímeros casca-núcleo estão apresentadas na Figura 4.55. Os valores de massa molar ponderal média e índice de polidispersão estão resumidos na Tabela 4.15.

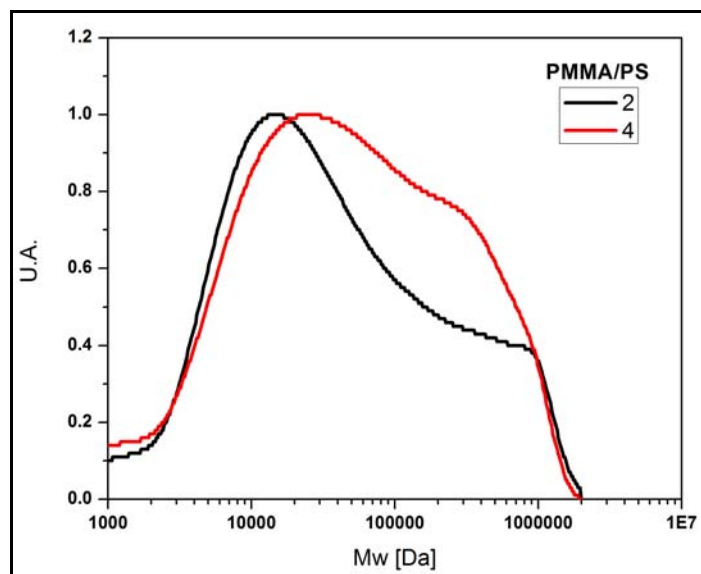


Figura 4.55: Distribuição de massas molares de PMMA/PS.

Tabela 4.15: Valores de Mw e IP de PMMA/PS.

PMMA/PS	Mw [Da]	IP [-]
2	124.706	9,2
4	147.740	7,9

Pode-se observar que as curvas são bimodais em ambos os casos e os valores de Mw e IP são elevados. Esses resultados são fortemente influenciados pela distribuição de massas molares do PMMA produzido em suspensão, que é freqüentemente larga por causa do efeito gel pronunciado dessa reação. Comparando-se as curvas obtidas após 2h e 4h de suspensão, vê-se que existe interação entre as duas fases formadas, por causa do expressivo deslocamento das distribuições para massas molares mais altas quando o tempo de suspensão aumenta.

Os valores de Tg para os dois materiais obtidos estão mostrados na Tabela 4.16.

Tabela 4.16: Valores de Tg de PMMA/PS.

PMMA/PS	Tg PS [°C]	Tg PMMA [°C]
2	101	119
4	101	117

Similarmente aos polímeros PMMA/PS 2 e PMMA/PS 4, dois picos distintos foram encontrados, indicando que há segregação entre os componentes do núcleo e da casca (Apêndice B, Figuras B12 e B13).

As distribuições de tamanhos de partícula estão apresentadas na Figura 4.56.

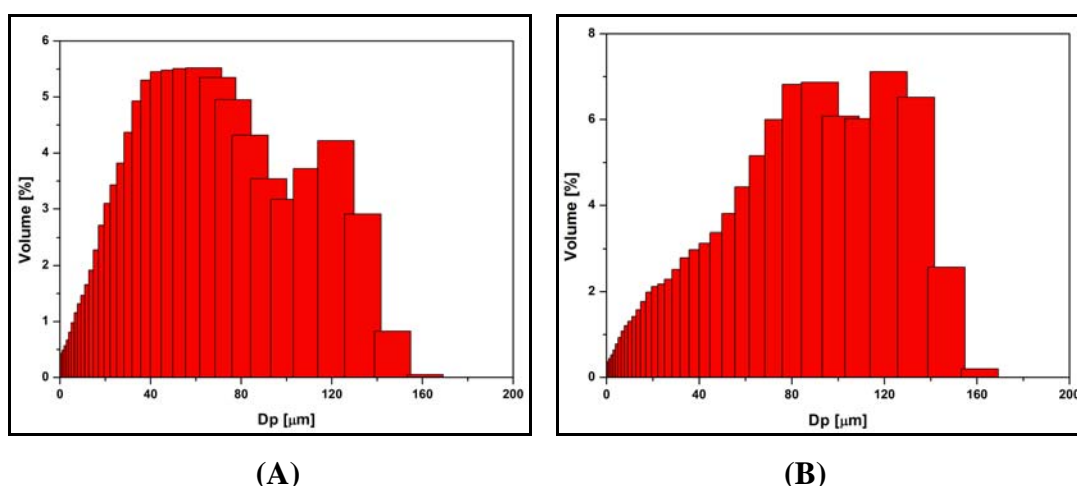


Figura 4.56: Distribuição de tamanhos de partículas de PMMA/PS, (A) suspensão de 2h e (B) suspensão de 4h.

Para o polímero PMMA/PS (2h), o tamanho médio foi de $59,02 \pm 35,90 \mu\text{m}$, enquanto que para o polímero PMMA/PS (4h), o tamanho médio foi de $74,07 \pm 41,49 \mu\text{m}$. Pode-se notar que houve um alargamento das distribuições de tamanhos de partículas, em comparação com o polímero oriundo da polimerização em suspensão.

Os valores de área específica e diâmetro de poro estão indicados na Tabela 4.17.

Tabela 4.17: Valores de área específica e diâmetro médio de poro de PMMA/PS.

PS/PMMA	Área Específica [m ² .g ⁻¹]	Diâmetro Médio de Poro [Å]
2	8,7	272,3
4	3,4	354,0

Os materiais apresentam valores consideráveis de área específica e diâmetro de poro, confirmando que a casca resultante, por meio da polimerização simultânea em suspensão e emulsão, é de fato porosa. Entre PMMA/PS 2 e PMMA/PS 4, a diminuição da área específica está relacionada à espessura da casca resultante. É importante observar que os tamanhos médios de poros obtidos para as duas amostras são bastante superiores ao valor obtido para o polímero de poli(estireno) com morfologia casca-núcleo. Esse resultado parece mostrar que a natureza do núcleo afeta as características da casca, já que o núcleo não é inerte e interage com o material agregado sobre a sua superfície

4.2 – MECANISMO DE FORMAÇÃO DE PARTÍCULAS CASCA-NÚCLEO

Diversas partículas poliméricas com distintas composições na casca e no núcleo foram produzidas e caracterizadas. No processo de formação desse tipo de material, pode-se constatar que algumas propriedades dos constituintes do núcleo e da casca determinam a estrutura final do material. A temperatura mínima de formação de filme (T_{mff}), que está diretamente relacionada à temperatura de transição vítrea (T_g), é a variável que determina se a casca formada ao redor do núcleo apresenta porosidade ou tem característica de um filme. Quando o valor da T_g (e conseqüentemente de T_{mff}) está abaixo da temperatura do meio reacional, a formação de filme é constatada, sendo muito pronunciada no caso em que a duração da etapa de suspensão é menor (2h), levando à formação de partículas com diâmetro bem elevado. Nessa situação, a

aglomeração de partículas pode ser tão intensa que provoca a formação de materiais com mais de um núcleo. Quando os monômeros constituintes da casca apresentam temperatura de transição vítrea (e conseqüentemente de T_{mff}) superior à temperatura reacional, a casca formada exibe porosidade e tem uma morfologia bem peculiar e distinta das partículas que são formadas apenas pela polimerização em suspensão clássica. Além dessas características, deve existir uma interação entre a casca e o núcleo, com a formação de copolímeros, de forma que as distintas fases do processo possam interagir e gerar partículas de caráter compartimentalizado ou não, a depender da duração da etapa de suspensão. A Figura 4.57 ilustra o mecanismo proposto para a formação de partículas poliméricas com morfologia casca-núcleo por meio da polimerização simultânea em suspensão e emulsão.

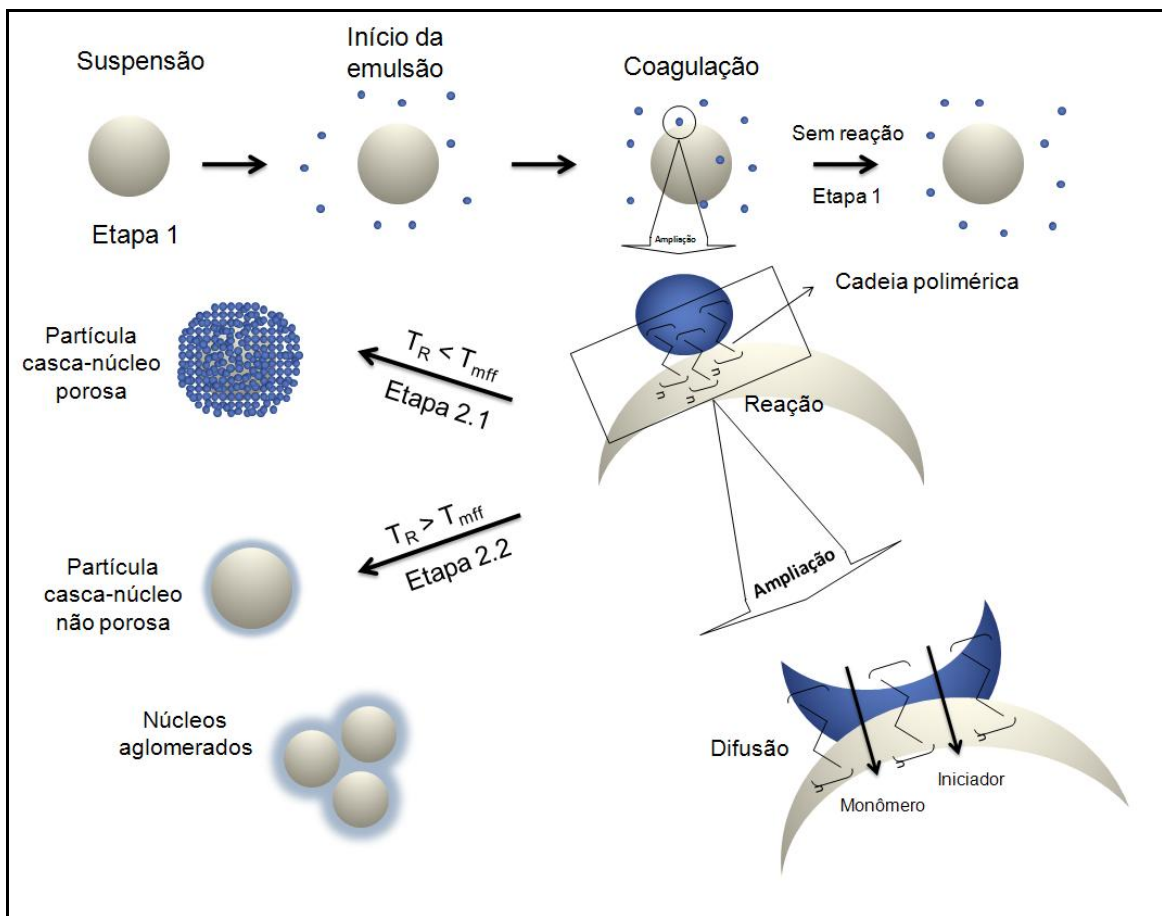


Figura 4.57: Mecanismo proposto para a formação de partículas casca-núcleo.

A Tabela 4.18 resume os valores de temperatura de transição vítrea (T_g), diâmetro médio das partículas emulsificadas (sobrenadante) (dp), área específica e diâmetro médio de poro (Dp), apresentados ao longo desse trabalho, para todos os materiais desenvolvidos.

Tabela 4.18: Valores de T_g , diâmetro médio das partículas emulsificadas, área específica e diâmetro médio de poro de polímeros casca-núcleo.

Polímeros	T_g [°C]	dp [nm]	Dp [Å]	Área Específica [m ² .g ⁻¹]
PS casca-núcleo	98	237,5 ± 2,3	218,8	7,9
PS/PMMA 2	96/114	122,5 ± 0,9	141,2	36,7
PS/PMMA 2S	97	-	133,3	30,5
PS/PMMA 4	96/115	177,5 ± 0,9	195,0	0,9
PS/PVAc	92	211,0 ± 3,7	0,0	0,0
PS/PVAc-co-PMMA 2	93	174,4 ± 2,2	0,0	0,0
PS/PVAc-co-PMMA 3	93	171,9 ± 0,6	0,0	0,0
PS/PVAc-co-PMMA 3S	96	-	0,0	0,0
PS/PVAc-co-PMMA 4	91	161,0 ± 0,8	0,0	0,0
PS/PS-co-PC	65	194,4 ± 46,8	251,2	6,2
PMMA/PS 2	101/119	338,5 ± 0,9	272,3	8,7
PMMA/PS 4	101/117	347,1 ± 4,6	354,0	3,4

A T_g sofre modificações à medida que se varia os componentes da casca e, especificamente aos polímeros com PS e PMMA, os dois valores de T_g apresentados estão relacionados principalmente à baixa compatibilidade entre esses materiais.

Todos os polímeros casca-núcleo desenvolvidos apresentam valores consideráveis de área específica e, ainda, pode-se notar que existe uma relação entre o diâmetro médio de poro e o diâmetro médio das partículas emulsificadas (presentes no sobrenadante). Dessa forma, as partículas produzidas pela polimerização em emulsão são capturadas pelo núcleo e se agregam umas sobre as outras, conferindo porosidade ao material final. Esse comportamento está na Figura 4.58.

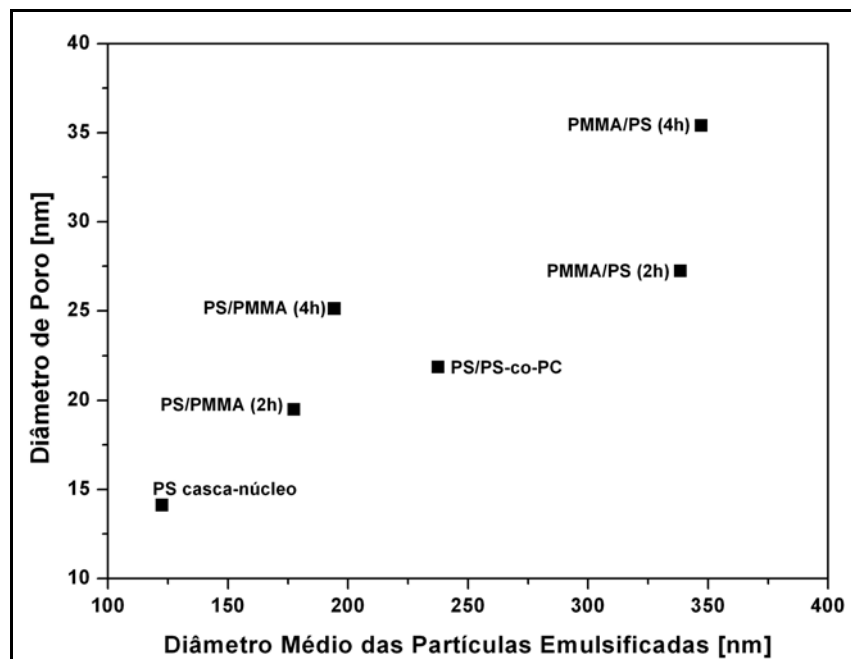


Figura 4.58: Relação entre diâmetro médio de poro e das partículas emulsificadas.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÃO E SUGESTÕES

A polimerização simultânea em suspensão e emulsão pode ser aplicada para produzir partículas com morfologia casca-núcleo, usando materiais diversos para constituir o núcleo e a casca. O núcleo, formado com uma receita típica de suspensão, tem a função de formar o suporte, sobre o qual as partículas da casca se depositam. A casca, formada com uma receita típica de emulsão, tem a função de recobrir o núcleo polimérico. As características da casca são fortemente influenciadas pelas composições empregadas. Foi constatado que quando a temperatura de transição vítrea do polímero da casca tem valor inferior à temperatura do meio reacional, a casca não apresenta estrutura porosa e se deposita como um filme ao redor do núcleo originado pelo processo de polimerização em suspensão. Para formar uma casca porosa é necessário que o monômero da receita da emulsão apresente a T_g superior à temperatura reacional. Além disso, foi mostrado que a compatibilidade química é fundamental para que se forme a casca; caso contrário, as partículas formadas em emulsão não se depositam de forma permanente sobre a superfície do núcleo.

Com as análises realizadas, pode-se perceber que ocorre a formação de copolímero ocorre, mesmo que em pequena quantidade, em todas as composições de casca e núcleo verificadas. Isso indica que, durante a reação, as partículas estão compartimentalizadas, ou seja, os componentes dos sistemas de suspensão e emulsão não se misturam de forma muito efetiva. As reações de saponificação realizadas com o

objetivo de funcionalizar a casca dos polímeros com hidroxilas e sais de carbonila não se mostraram muito satisfatórias. Há indícios de que a reação ocorra em baixas proporções, gerando baixos teores de OH e apenas para o polímero com núcleo de poli(estireno) e casca de poli(metacrilato de metila)

Com exceção dos materiais que não apresentaram porosidade, todos os outros polímeros casca-núcleo possuem valores de área específica e diâmetro médio de poro consideráveis e que não podem ser obtidos quando as polimerizações em suspensão e emulsão são conduzidas separadamente, indicando que esse material pode ter inúmeras aplicações, como a imobilização e suportação de enzimas. Existe uma relação clara entre o diâmetro médio de poro e o diâmetro médio das partículas emulsificadas.

A proposta de copolimerizar estireno com cardanol, monômero de cadeia longa e com propriedades distintas dos outros utilizados nesse trabalho, foi satisfatória e permitiu a formação de uma casca porosa ao redor do núcleo. No caso de apenas a polimerização em suspensão desses monômeros ser conduzida, as partículas poliméricas formadas ficavam suspensas na mistura de monômeros não reagidos.

Mostrou-se que a natureza do suporte também afeta as propriedades da casca. Por exemplo, a casca de poli(estireno) produzida sobre núcleos de poli(metacrilato de metila) tem poros mais largos do que a casca de poli(estireno) produzida sobre o núcleo de poli(estireno). Esse dado corrobora a interpretação de que a casca e o núcleo interagem durante o processo de formação da partícula.

Como sugestão para trabalhos futuros, propõe-se estudar copolimerizações de outros óleos de cadeia longa, com estireno e metacrilato de metila atuando como

comonômeros. Desenvolver um estudo mais amplo de forma a analisar sistematicamente a formação e características da casca em polimerizações com variação da concentração de iniciador e de emulsificante, alteração da vazão de alimentação e do instante em que os componentes da emulsão são alimentados. Controlar o diâmetro das partículas produzidas pela polimerização em suspensão, gerando núcleos mais uniformes e conseqüentemente alterando a distribuição de tamanhos de partículas do polímero final. Para a composição da casca constituída de monômero com Tg inferior à temperatura do meio reacional, sugere-se conduzir a polimerização com variação da concentração de metacrilato de metila, avaliando a modificação da morfologia da casca, que passa de filme a porosa.

APÊNDICE A

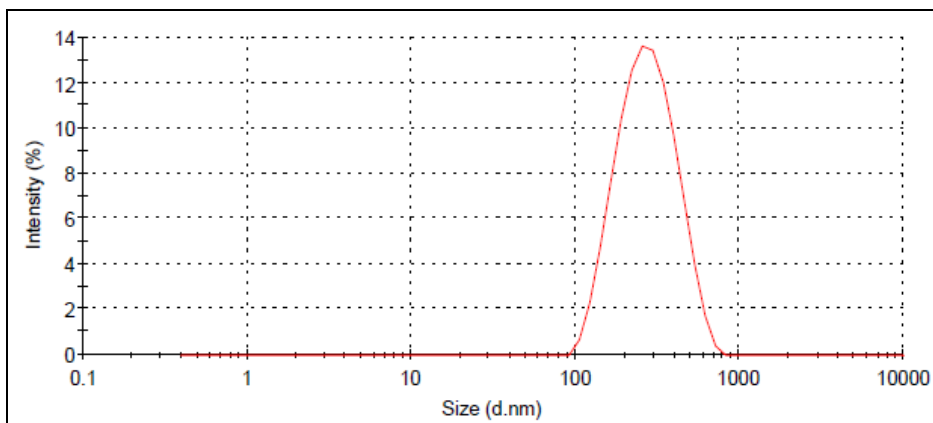


Figura A1: Distribuição de tamanhos de partícula de PS casca-núcleo.

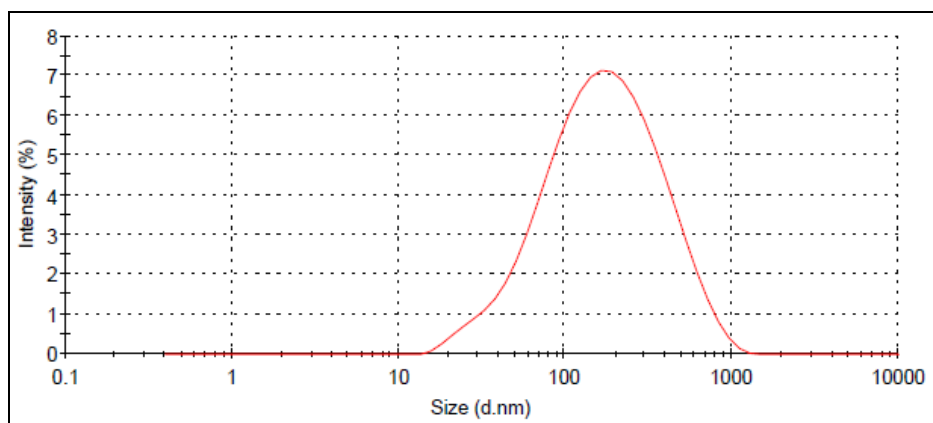


Figura A2: Distribuição de tamanhos de partícula de PS/PMMA 2.

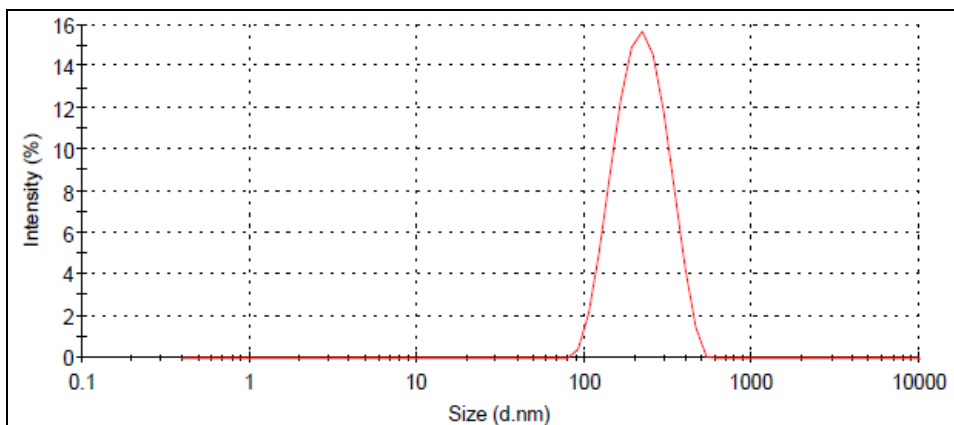


Figura A3: Distribuição de tamanhos de partícula de PS/PMMA 4.

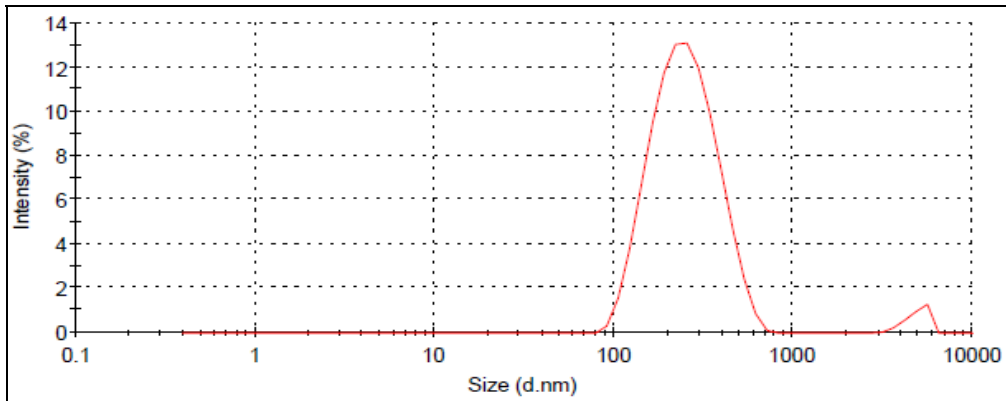


Figura A4: Distribuição de tamanhos de partícula de PS/PVAc.

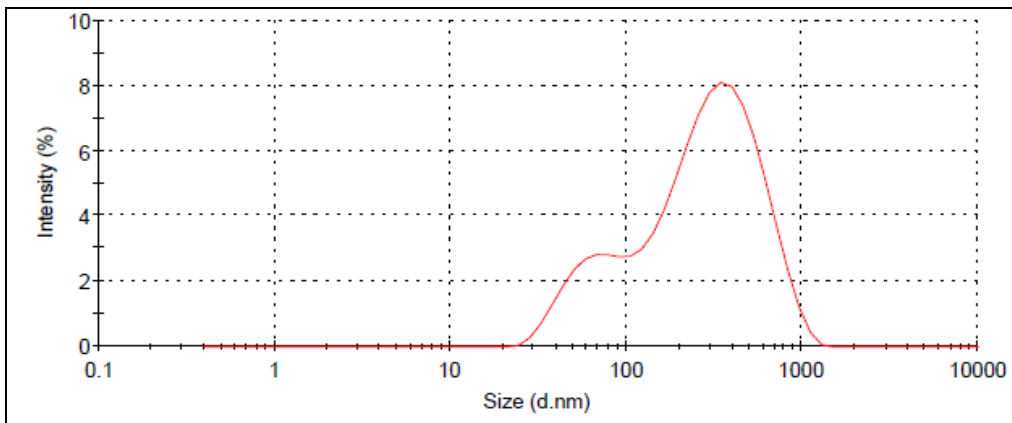


Figura A5: Distribuição de tamanhos de partícula de PS/PVAc-co-PMMA 2.

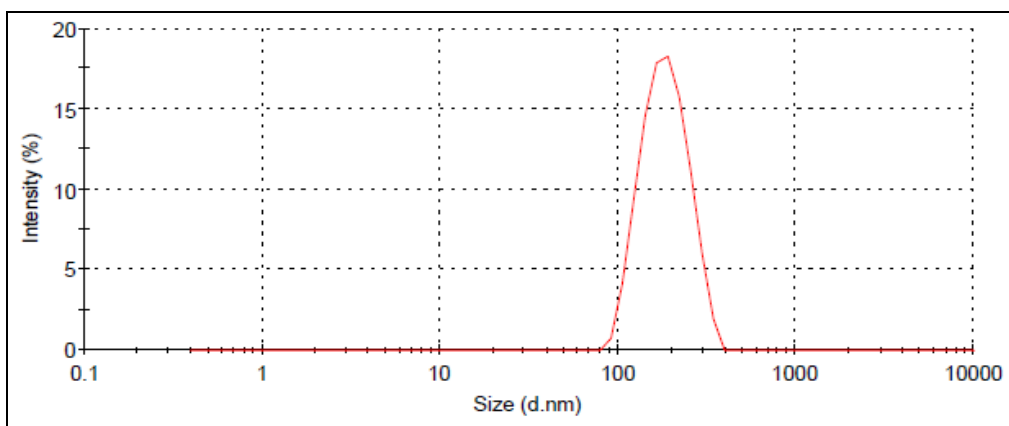


Figura A6: Distribuição de tamanhos de partícula de PS/PVAc-co-PMMA 3.

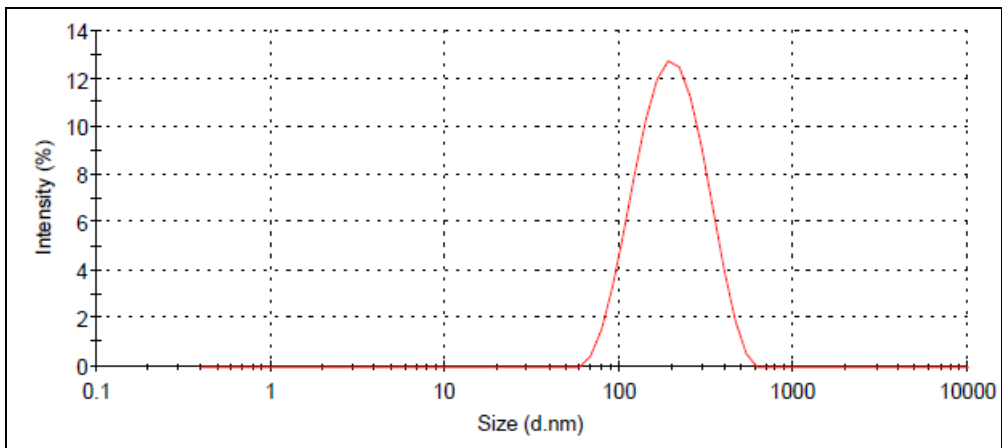


Figura A7: Distribuição de tamanhos de partícula de PS/PVAc-co-PMMA 4.

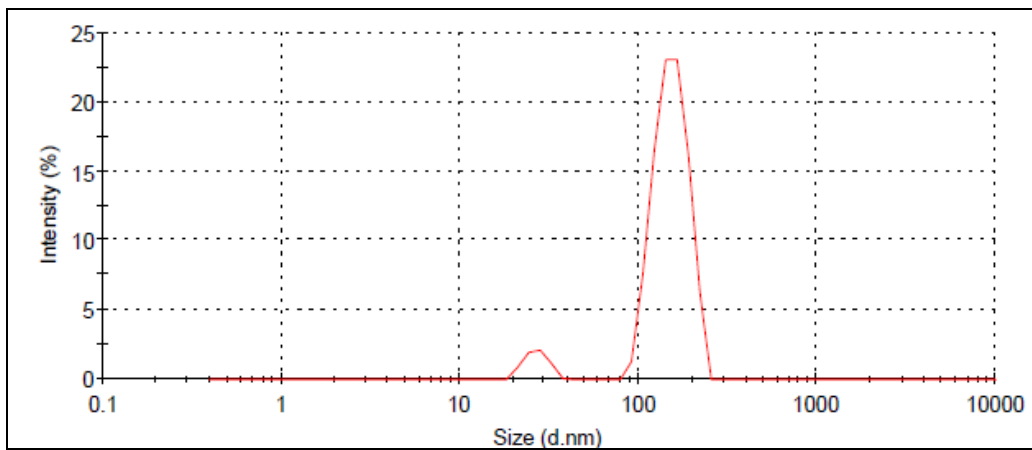


Figura A8: Distribuição de tamanhos de partícula de PS/PS-co-PC.

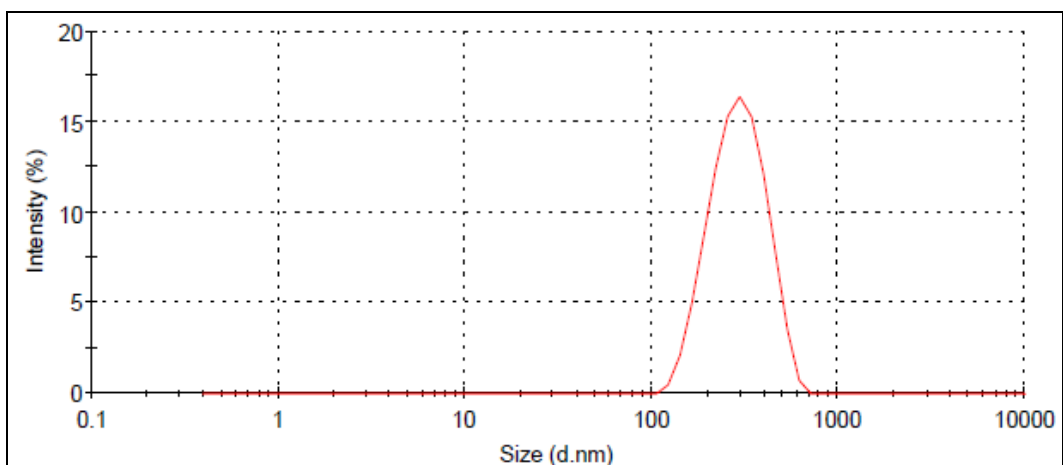


Figura A9: Distribuição de tamanhos de partícula de PMMA/PS 2.

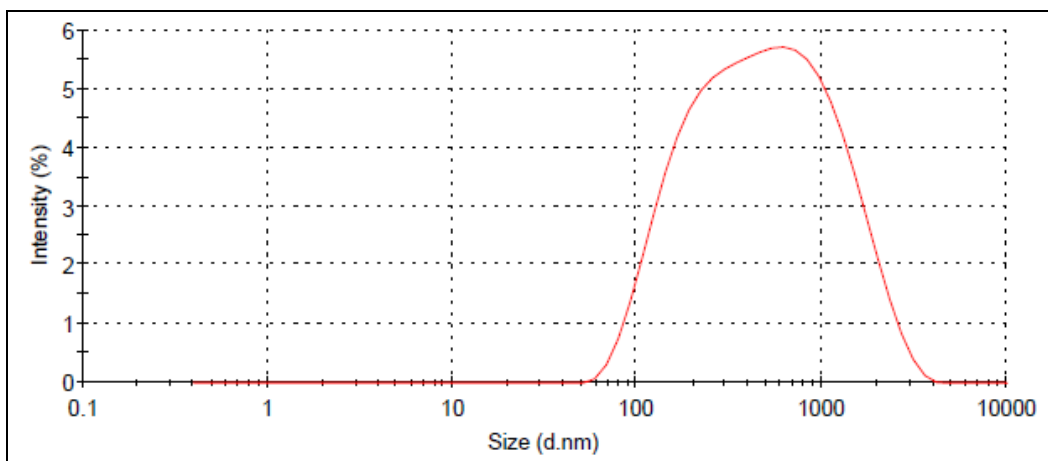


Figura A10: Distribuição de tamanhos de partícula de PMMA/PS 4.

APÊNDICE B

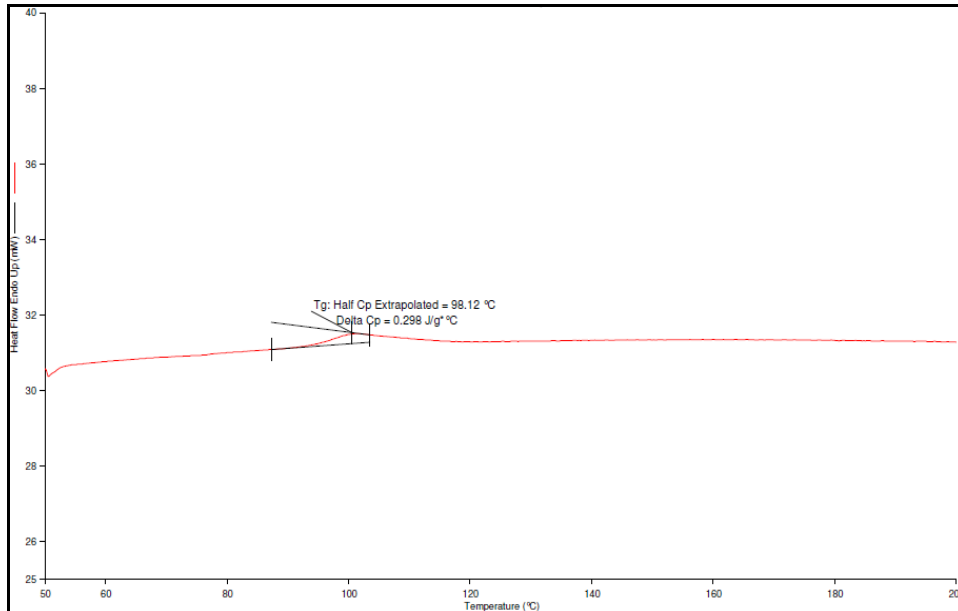


Figura B1: Curva de DSC de PS casca-núcleo.

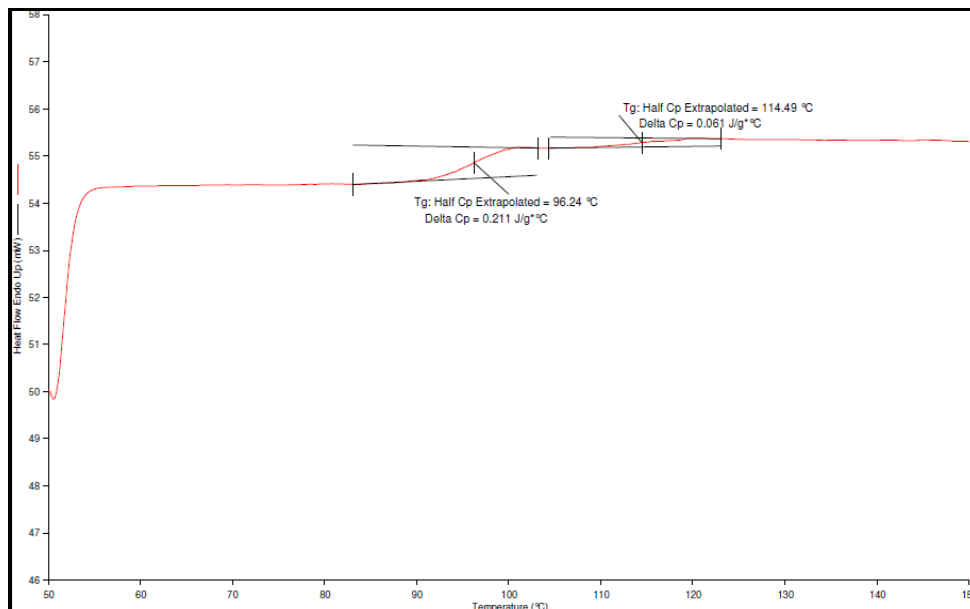


Figura B2: Curva de DSC de PS/PMMA 2.

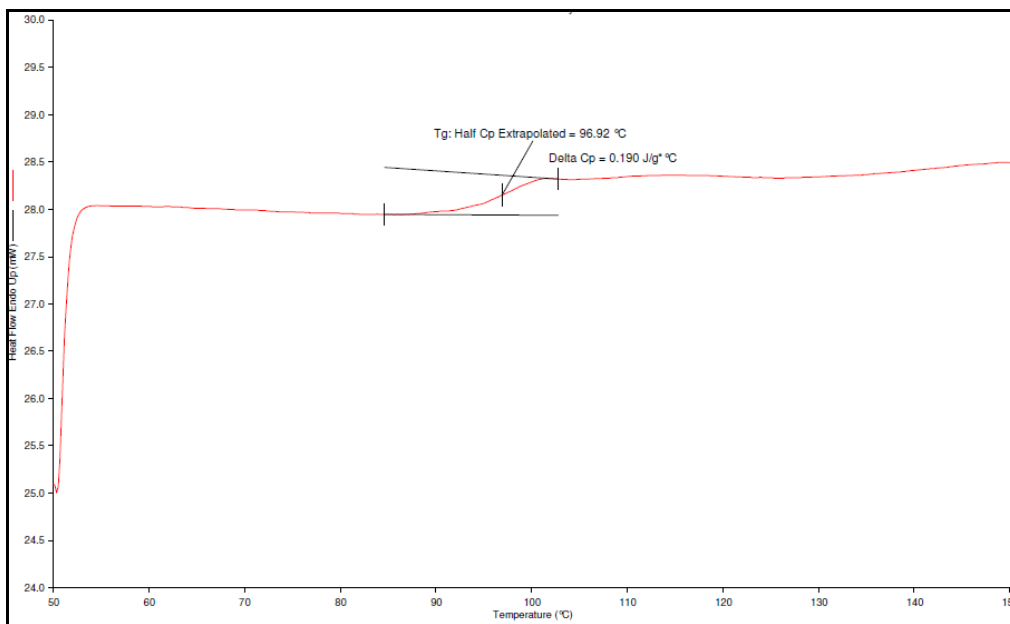


Figura B3: Curva de DSC de PS/PMMA 2S.

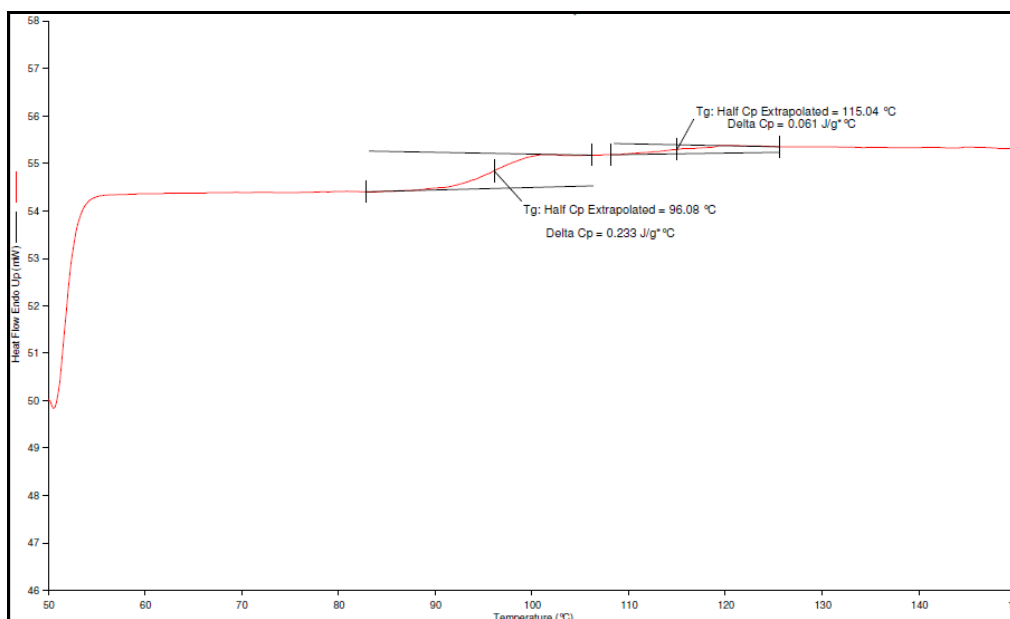


Figura B4: Curva de DSC de PS/PMMA 4.

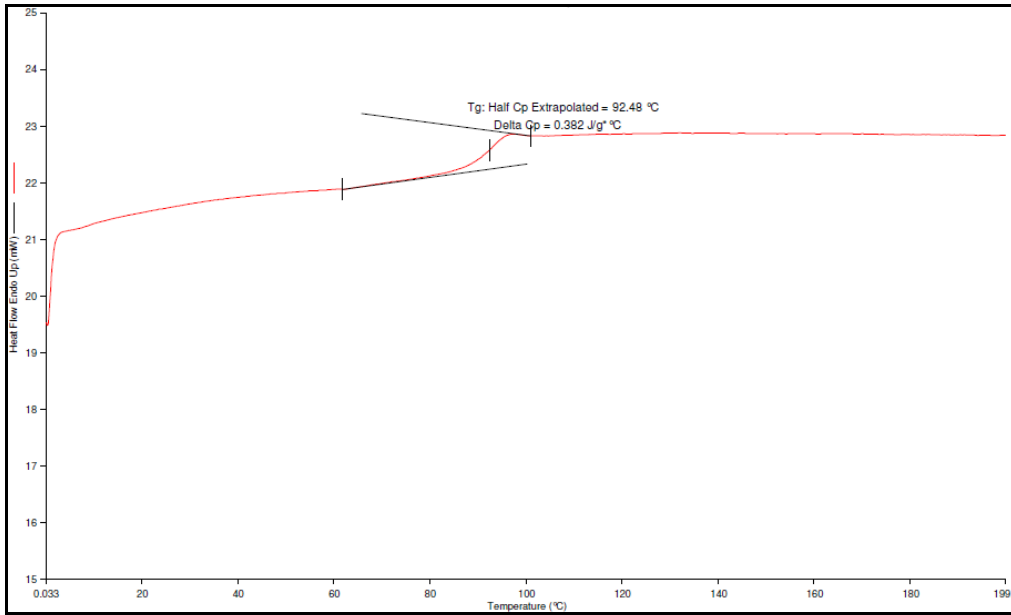


Figura B5: Curva de DSC de PS/PVAc.

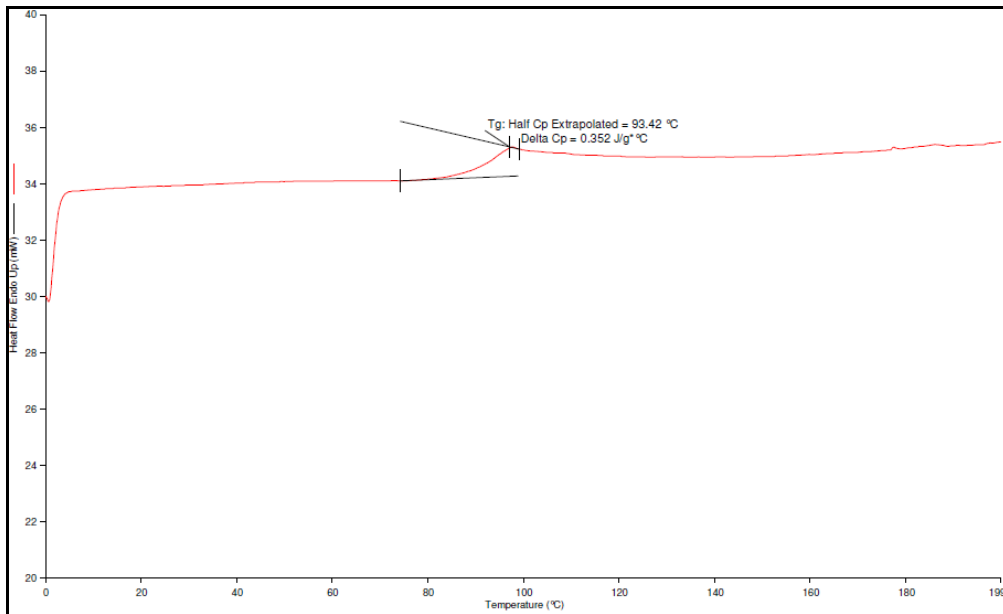


Figura B6: Curva de DSC de PS/PVAc-co-PMMA 2.

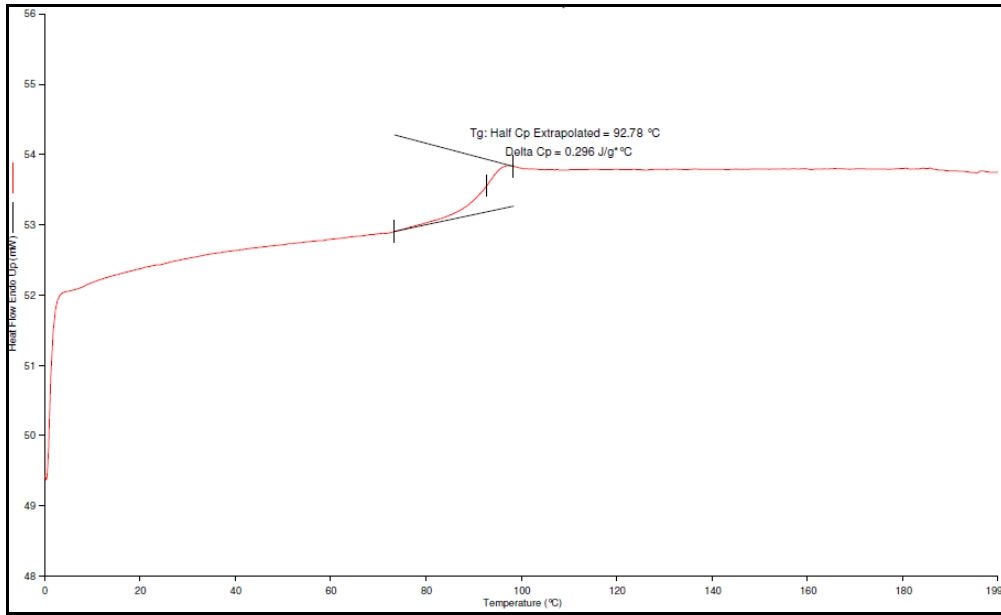


Figura B7: Curva de DSC de PS/PVAc-co-PMMA 3.

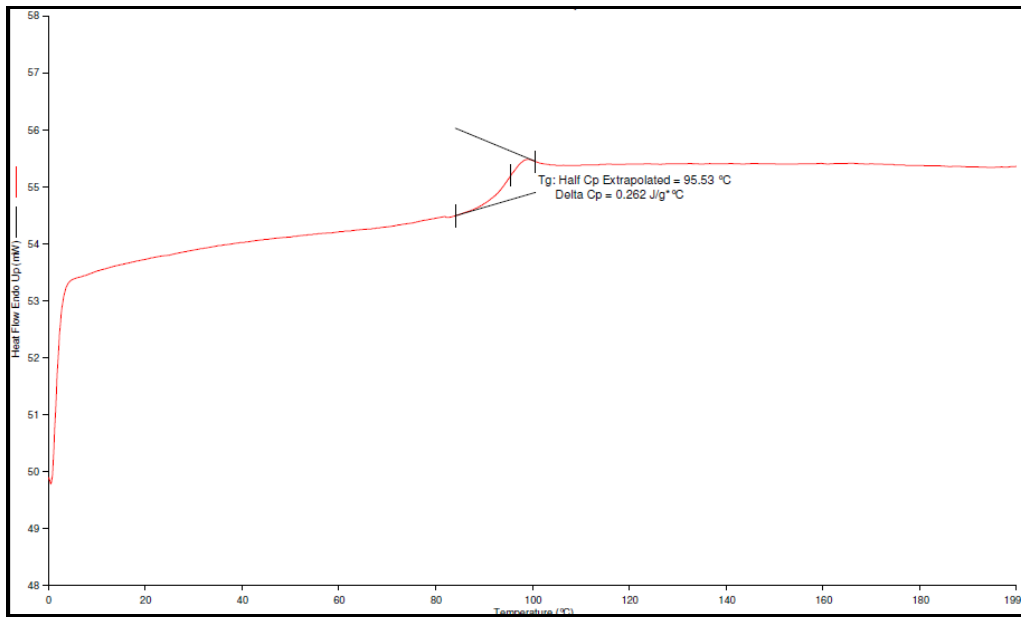


Figura B8: Curva de DSC de PS/PVAc-co-PMMA 3S.

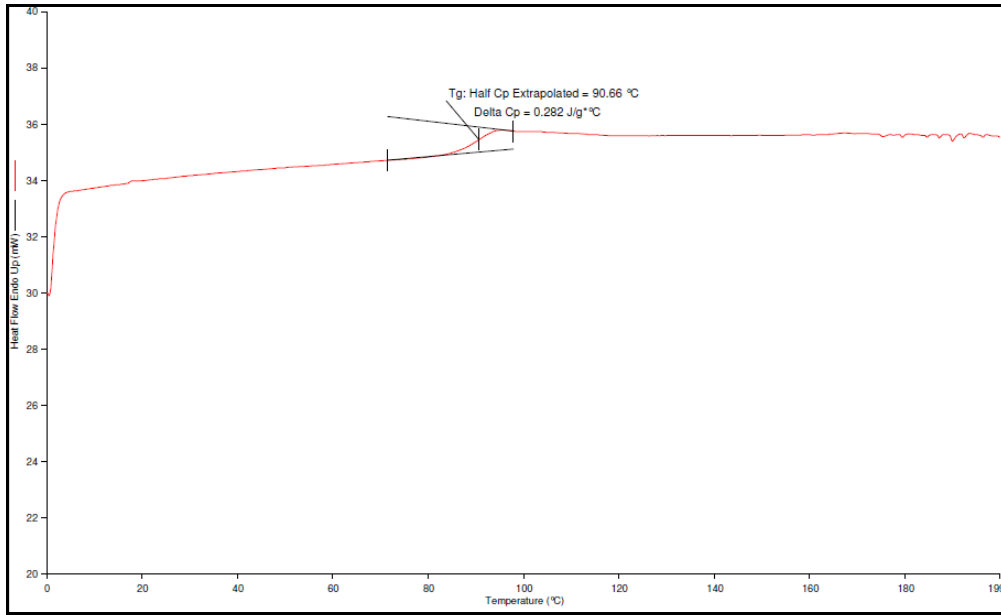


Figura B9: Curva de DSC de PS/PVAc-co-PMMA 4.

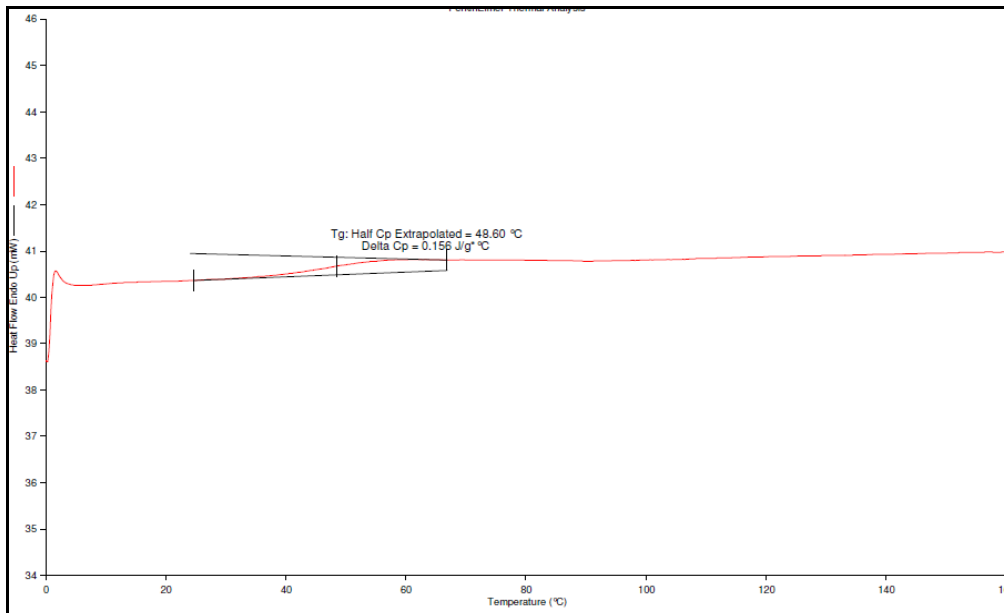


Figura B10: Curva de DSC de PS/PC suspensão.

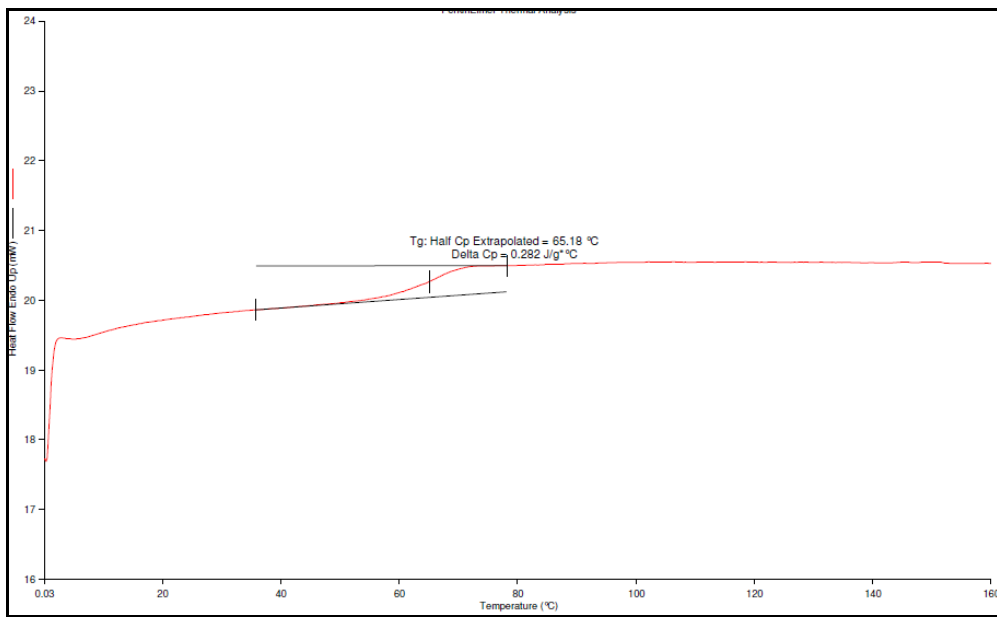


Figura B11: Curva de DSC de PS/PS-co-PC.

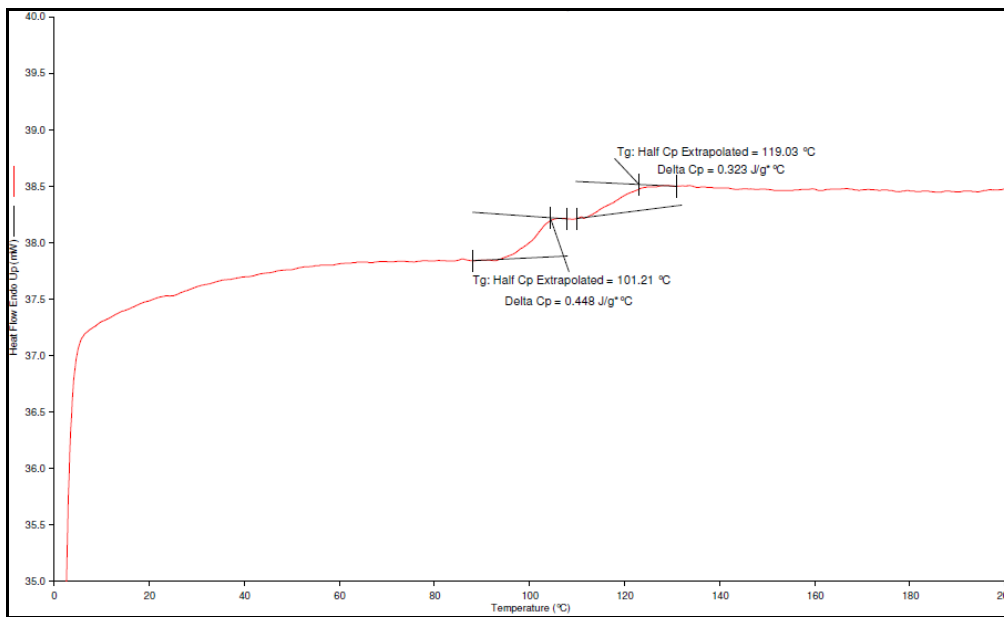


Figura B12: Curva de DSC de PMMA/PS 2.

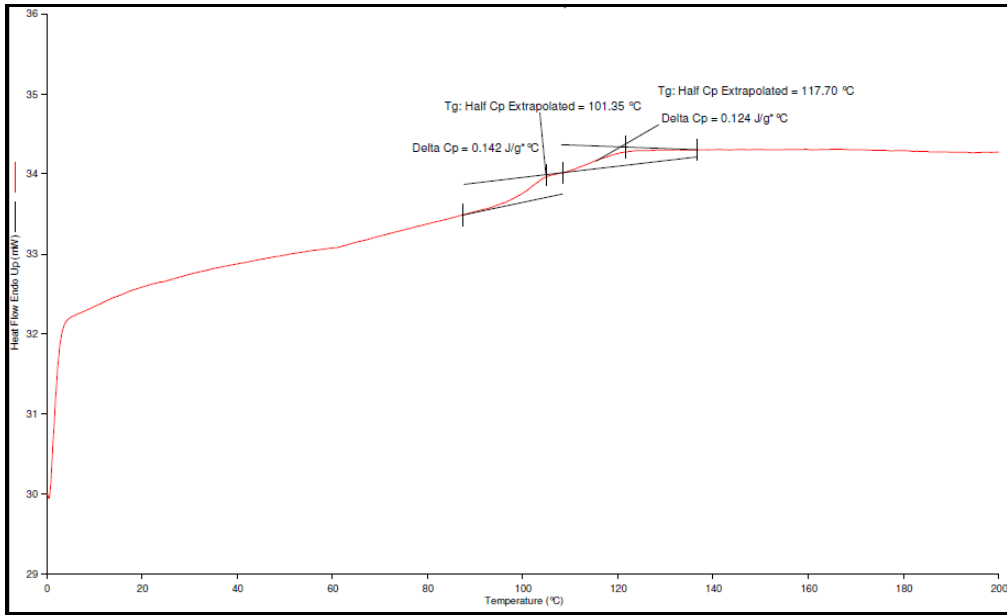


Figura B13: Curva de DSC de PMMA/PS 4.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABEDINI, H., SHAHROKHI, M., “Inferential Closed-Loop Control of Particle Size Distribution for Styrene Emulsion Polymerization”, *Chemical Engineering Science*, v. 63, pp. 2378-2390, 2008.
- ALB, A. M., REED, W. F., “Simultaneous Monitoring of Polymer and Particles Characteristics During Emulsion Polymerization”, *Macromolecules*, v. 41, pp. 2406-2414, 2008.
- ARORA, S., GESTHUISEN, R., ENGELL, S., “Model Based Operation Of Emulsion Polymerization Reactors With Evaporative Cooling: Application to Vinyl Acetate Homopolymerization”, *Computers and Chemical Engineering*, v. 31, pp. 552-564, 2007.
- ARSHADY, R., “Suspension, Emulsion and Dispersion Polymerization: A Methodological Survey”, *Colloid and Polymer Science*, v. 270, pp. 717-732, 1992.
- BESTETI, M. D., CUNHA, A. G., FREIRE, D. G., *et al.*, “Desenvolvimento de Partículas Poliméricas Casca-Núcleo para a Imobilização de Enzimas”, *10º Congresso Brasileiro de Polímeros/CBPol*, Foz do Iguaçu, Paraná, Brasil, 13-17 Outubro, 2009.
- BRANDOLINI, A. J., HILLS, D. D., “NMR Spectra of Polymers and Polymers Additives”, 2 ed, New York, USA, Marcel Dekker Inc., 2000.
- BRANDUP, J., IMMERGUT, E., GRULKE, E. A., “Polymer Handbook”, 4 ed, New York, USA, John Wiley & Sons, 1999.
- BRIJMONHAN, S. B., SWIER S., WEISS, R. A., *et al.*, “Synthesis and Characterization of Cross-Linked Sulfonated Polystyrene Nanoparticles”, *Industrial & Engineering Chemistry and Research*, v. 44, pp. 8039-8045, 2005.

- CAI, J., GUO, J., JI, M., et al., "Preparation and Characterization of Multiresponsive Polymer Composite Microspheres with Core-Shell Structure", *Colloid Polymer Science*, v. 285, pp. 1607-1615, 2007.
- CANEVAROLO, S. V., "Técnicas de Caracterização de Polímeros", 1 ed, São Paulo, Brasil, 2004.
- CANNON, L. A., PETHRICK, R. A., "Effect of The Glass-Transition Temperature on Film Formation in 2-Ethylhexyl Acrylate/Methyl Metacrylate Emulsion Copolymers", *Macromolecules*, v. 32, pp. 7617-7629, 1999.
- CHAIYASAT, A., YAMADA, M., KOBAYASHI, H., et al., "Incorporation of Nonionic Emulsifiers Inside Styrene-Methacrylic Acid Copolymer Particles During Emulsion Copolymerization", *Polymer*, v. 49, pp. 3042-3047, 2008.
- CHEN, Y., SAJJADI, S., "Particle Formation and Growth in *ab Initio* Emulsifier-Free Emulsion Polymerization Under Monomer-Starved Conditions", *Polymer*, v. 50, pp. 357-365, 2009.
- CUI, X., ZHONG, S., WANG, H., "Emulsifier-Free Core-Shell Polyacrylate Latex Nanoparticles Containing Fluorine and Silicon in Shell", *Polymer*, v. 48, pp. 7241-7248, 2007.
- CUNNINGHAM, M. F., "Microsuspension Polymerization of Methyl Metacrylate", *Polymer Chemical Engineering*, v. 7, pp. 231-257, 1999.
- CUNNINGHAM, M. F., "Controlled/Living Radical Polymerization in Aqueous Dispersed Systems", *Progress in Polymer Science*, v. 33, pp. 365-398, 2005.
- DOTSON, N. A., GALVÁN, R., LAURENCE, R. L., et al., "Polymerization Process Modeling", *VCH Publishers*, New York, 1996.

- FERGUSON, C. J., RUSSELL, G. T., GILBERT, R.G., “Synthesis of Latices With Polystyrene Cores and Poly(vinyl acetate) Shells. 1. Use of Polystyrene Seeds”, *Polymer*, v. 43, pp. 6371-6382, 2002.
- FOGLER, H. S., “Elementos de Engenharia Química”, 3 ed, LTC, 2002.
- GEORGIADOU, S., BROOKS, B. W., “Suspension Polymerization Of Methyl Methacrylate Using Ammonium Polymethacrylate as a Suspending Agent”, *Chemical Engineering Science*, v. 61, pp. 6892-6901, 2006.
- GONÇALVES, O. H., ASUA, J. M., ARAÚJO, P. H. H., *et al.*, “Synthesis of PS/PMMA Core-Shell Structured Particles by Seeded Suspension Polymerization”, *Macromolecules*, v. 41, pp. 6960-6964, 2008.
- GONÇALVES, O. H., MACHADO, R. A. F., ARAÚJO, P. H. H., *et al.*, “Secondary Particle Formation in Seeded Suspension Polymerization”, *Polymer*, v. 50, pp. 375-381, 2009.
- GU, Q., LIN, Q., HU, C., *et al.*, “Study on Emulsion and Suspension *In Situ* Polymerization”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 95, pp. 404-412, 2005.
- HARKINS, W. D., “A General Theory of the Reaction Loci in Emulsion Polymerization”, *The Journal of Chemical Physics*, v. 13 (9), pp. 381-382, 1945a.
- HARKINS, W. D., “A General Theory of the Reaction Loci in Emulsion Polymerization II”, *The Journal of Chemical Physics*, v. 13 (10), pp. 47-48, 1945b.
- HARKINS, W. D., “A General Theory of the Mechanism of Emulsion Polymerization”, *Journal of American Chemical Society*, v. 69, pp. 1428-1444, 1947.
- HATA, Y., SUZUKI, T., MINAMI, H., “Preparation Of Hollow Poly(divinylbenzene) Particles With Multiple Holes In The Shell by Microsuspension Polymerization With The SaPSeP Method”, *Colloid Polymer Science*, v. 286, pp. 1561-1567, 2008.

- IMMANUEL, C. D., CORDEIRO, C. F., SUNDARAM, S. S., *et al.*, “Modeling of Particle Size Distribution in Emulsion Co-Polymerization: Comparison with Experimental Data and Parametric Sensitivity Studies”, *Computers and Chemical Engineering*, v. 26, pp. 1133-1152, 2002.
- JAHANZAD, F., SAJJADI, S., BROOKS, B. W., “Characteristic intervals in suspension polymerisation reactors: An experimental and modelling study”, *Chemical Engineering Science*, v. 60, pp. 5574-5589, 2005.
- JONSSON M., NORDIN, O., MALMSTRÖM, E., *et al.*, “Suspension Polymerization of Thermally Expandable Core/Shell Particles”, *Polymer*, v. 47, 3315-3324, 2006.
- KAMIYAMA, M., KOYAMA, K., MATSUDA, H., *et al.*, “Micron-Sized Polymeric Microsphere by Suspension Polymerization”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 50, pp. 107-113, 2003.
- KICHATOV, B. V., KORSHUNOV, A.M., ASSOROVA, P. V., “Particle Size Distribution of the Product of Suspension Polymerization”, *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, v. 37, pp. 306-307, 2003.
- KIPARISSIDES, C., “Polymerization Reactor Modeling: A Review of Recent Developments and Future Directions”, *Chemical Engineering Science*, v. 51, pp. 1637-1659, 1996.
- KLAPPER, M., NENOV, S., HASCHICK, R., *et al.*, “Oil-In-Oil Emulsions: A Unique Tool For The Formation Of Polymer Nanoparticles”, *Accounts of Chemical Research*, v. 41, pp. 1190-1201, 2008.
- KOTOULAS, C., KIPARISSIDES, C., “A generalized Population Balance Model For The Prediction Of Particle Size Distribution in Suspension Polymerization Reactors”, *Chemical Engineering Science*, v. 61, pp. 332-346, 2006.
- LENZI, M. K., “Modelagem da Polimerização Simultânea de Estireno em Suspensão e Emulsão”. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2002.

- LENZI, M. K., LIMA, E. L., PINTO, J. C., “Detecting core-shell structure formation using near infrared spectroscopy”, *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, v. 14, pp. 1-9, 2006.
- LENZI, M. K., SILVA, F. M., LIMA, E.L., *et al.*, “Semibatch Styrene Suspension Polymerization Processes”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 89, pp. 3021-3038, 2003.
- LI, R., YANG, X., LI, G., *et al.*, “Core-Corona Polymer Composite Particles by Self-Assembled Heterocoagulation Based on a Hydrogen-Bonding Interaction”, *Langmuir*, v. 22, pp. 8127-8133, 2006.
- LIMER A., HEMING, A., SHIRLEY, I., *et al.*, “Living Radical Polymerization in Heterogeneous Conditions - Suspension Polymerization”, *European Polymer Journal*, v. 41, pp. 805-816, 2005.
- LIU, G., ZHANG, H., YANG, X., *et al.*, “Facile synthesis of sílica/polymer hybrid microspheres and hollow polymer microspheres”, *Polymer*, v. 48, pp. 5896-5904, 2007.
- LOVELL, P. A., EL-AASSER, M. S., “Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers”, 1 ed., New York, USA, John Wiley & Sons, 1997.
- LU, X., XIN, Z., “Preparation and Characterization of Micron-Sized Polystyrene/Polysiloxane Core/Shell Particles”, *Colloid Polymer Science*, v.284, pp. 1062-1066, 2006.
- LUDWIG, I., SCHABEL, W., KIND, M., *et al.*, “Drying and Film Formation of Industrial Waterborne Latices”, *American Institute of Chemical Engineers*, v. 53, pp. 549-560, 2007.
- MACHADO, F. M., “Modelagem e Controle da Composição em Sistema de Polimerização em Suspensão”, Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2002.

- MACHADO, F., LIMA, E. L., PINTO, J. C., “Uma revisão sobre os processos de polimerização em suspensão”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 17, pp. 1-15, 2007.
- MELO, C. K., “Reciclagem de Materiais Poliméricos por Incorporação In Situ na Polimerização em Suspensão de Estireno”, Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2009.
- NI, X., ZHANG, Y., MUSTAFA, I., “An Investigation of Droplet Size and Size Distribution in Methylmethacrylate Suspensions in a Batch Oscillatory-Baffled Reactor”, *Chemical Engineering Science*, v. 53, pp. 2903-2919, 1998.
- ODIAN, G., “Principles of Polymerization”, chapter 1, New Jersey, USA, John Wiley & Sons, 2004.
- OKUBO, M., TAKEKOH, R., IZUMI, J., *et al.*, “Morphology of micron-sized monodispersed poly(butyl methacrylate)/polystyrene composite particles produced by seeded dispersion polymerization”, *Colloid Polymer Science*, v. 277, pp. 972-978, 1999.
- PEDRAZA, E. P., SOUCEK, M. D., “Effect of functional monomer on the stability and film properties of thermosetting core-shell latexes”, *Polymer*, v. 46, pp. 11174-11185, 2005.
- PEIXOTO, L.S., SILVA, F.M., NIEMEYER, M.A.L., *et al.*, “Synthesis of Poly(Vinyl Alcohol) and/or Poly(Vinyl Acetate) Particles with Spherical Morphology and Core-Shell Structure and its Use in Vascular Embolization”, *Macromolecular Symposia*, v. 243, pp. 190–199, 2006.
- PEIXOTO, L. S., “Produção de Partículas Esféricas de PVA/PVAc com morfologia casca-núcleo para uso em embolização vascular”. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2007.

PINTO, J. C., “A Matriz Representation os Polymer Chain Size Distributions, 1”,
Macromolecular Theory and Simulation, v. 10, pp. 79-99, 2001.

PINTO, J. C., ALVES, T. L. M., LIMA, E. L., SALIM, V. M. M., FIGUEIREDO, K. C. S., LENZI, M. K., “Processo de Preparação de Resina Polimérica com Distribuição Bimodal de Pesos Moleculares e/ou com Estrutura Casca-Núcleo e seu Uso”, Patente nº PI0400803-0, Instituto Nacional de Propriedade Industrial, Rio de Janeiro, Brasil, 2004a.

PINTO, J.C., LOPEZ, G.E., NIEMEYER, M.A.L., SILVA, F.M., MELO, P.A., NELE, M., “Processo de Síntese de Poli(Álcool Vinílico) e/ou Poli(Acetato de Vinila) com Morfologia Esférica e Estrutura Casca-Núcleo e seu Uso na Embolização Vascular”, *Patente PI0404994-2*, Instituto Nacional de Propriedade Industrial, Rio de Janeiro, Brasil, 2004b

PINTO, J.C., LOPEZ, G.E., NIEMEYER, M.A.L., SILVA, F.M., NELE, M., MELO, P.A., “Process for the Synthesis of Poly(Vinyl Alcohol) and/or Poly(Vinyl Acetate) With Spherical Morphology ans Shell and Nucleus Structure and Its Use in Vascular Embolization”, *Pedido de patente internacional PCT/WO2006/050591 A2*, 2006

POLLACO, G., SEMINO, D., PALLA, M., “Temperature Profiles in Batch Methyl Methacrylate Polymerization in Gelled Suspension”, *Polymer Engineering and Science*, v.36, pp. 2088-2100, 1996.

PUSCH, J., VAN HERK, A. M., “Emulsion Polymerization of Transparent Core-Shell Latices With a Polydivinylbenzene Styrene and Vinyl Acetate”, *Macromolecules*, v. 38, pp. 6909-6914, 2005.

RAMIREZ, J. C., HERRERA-ORDONEZ, J., “ Kinetic Aspects of Styrene Minisuspension Polymerization Using a Mixture PVA-SDS as Stabilizer: Effect of The Time addition of SDS”, *European Polymer Journal*, v. 43, pp. 3819-3825, 2007.

- RANA, D., MANDAL, B. M., BHATTACHARYYA, S. N., “Analogue Calorimetry of Polymer Blends: Poly(styrene-co-acrylonitrile) and Poly(phenyl acrylate) or Poly(vinyl benzoate)”, *Polymer*, v. 37, pp. 2439-2443, 1996.
- SAJJADI, S., “Nanoparticle Formation by Monomer-Starved Semibatch Emulsion Polymerization”, *Langmuir*, v. 23, pp. 1018-1024, 2007.
- SALIS, A., SANJUST, E., SOLINAS, V., *et al.*, “Characterization of Accurel MP1004 Polypropylene Powder and Its Use as a Support for Lipase Immobilization”, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, v. 24-25, pp. 75-82, 2003.
- SANTOS, J. G. F. JR, PEIXOTO, L. S., NELE, M., *et al.*, “Theoretical and Experimental Investigation of the Production of PMMA-Based Bone Cement”, *Macromolecules Symposia*, v. 243, pp. 1-12, 2006.
- SANTOS, G. G. B., ANTONELLO, R. T., MCKENNA, T. F., *et al.*, “Population Balance Equations For Particles Size Distributions In Semibatch Emulsion Polymerization”, *Latin American Applied Research*, v. 36, pp. 269-275, 2006.
- SANTOS, J.G.F. JR, “Aplicação da Espectroscopia de Infravermelho Próximo no Controle dos Tamanhos de Partículas em Polimerização em Suspensão”, Exame de Qualificação, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 2009.
- SAYER, C., “Modelagem e Controle de Sistemas de Copolimerização em Emulsão”, Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1999.
- SCHORK, F. J., POEHLEIN, G. W., WANG, S., *et al.*, “Miniemulsion Polymerization”, *Colloids and Surfaces*, v. 153, pp. 39-45, 1999.
- SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X., KIEMLE, D. J., “Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos”, 7 ed, New York, USA, LTC, 2006.

- SMITH, W. V., EWART, R. H., “Kinetics of Emulsion Polymerization”, *The Journal of Chemical Physics*, v. 16 (6), pp. 592-599, 1948.
- SOARES, M., PINTO, J. C., “PSDA 1.0 – Particle Size Distribution Analyser”, Patente nº 00077765, Instituto Nacional de Propriedade Industrial, Rio de Janeiro, Brasil, 2006.
- SOUZA JR, F. G., PINTO, J. C., RODRIGUES, M. V., *et al.*, “New Polyaniline/Polycardanol Conductive Blends Characterized by FTIR, NIR, and XPS”, *Polymer Engineering and Science*, v. 48, pp. 1947-1952, 2008a.
- SOUZA JR, F. G., RICHA, P., SIERVO, A., *et al.*, “New In Situ Blends of Polyaniline and Cardanol Bio-Resins”, *Macromolecular Materials and Engineering*, v.293, pp. 675-683, 2008b.
- SROUR, M. H., GOMES, V. G., ROMAGNOLI, J. A., “Online Inferential Attribute Estimation for Optimal Operation of Emulsion Terpolymerization: Application to Styrene/MMA/MA”, *Chemical Engineering Science*, v. 62, pp. 4420-4438, 2007.
- SUN, H., HONG, J., MENG, F., *et al.*, “Novel Core-Shell Structure Polyacrylamide-Coated Magnetic Nanoparticles Synthesized Via Photochemical Polymerization”, *Surface and Coatings Technology*, v. 201, pp. 250-254, 2006.
- TOUSSAINT, A., DE WILDE, M., MOLENAAR, F., *et al.*, “Calculation of Tg and MFFT Depression due to Added Coalescing Agents”, *Progress in Organic Coatings*, v. 30, pp. 179-184, 1997.
- VANDERHOFF, J. W., “Recent Advances in the Preparation of Latexes”, *Chemical Engineering Science*, v. 48, pp. 203-217, 1993.
- VELEV, O. D., FURUSAWA, K., NAGAYAMA, K., “Assembly of Latex Particles Using Emulsion Droplets as Templates. 2. Ball-Like and Composite Aggregates”, *Langmuir*, v. 12, pp. 2385-2391, 1996.

- ZHENQIAN, Z., YONGZHONG, B., ZHIMING H., et al., "Preparation of Polystyrene/Poly(Methyl Methacrylate) Core-Shell Composite Particles by Suspension-Emulsion Combined Polymerization", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 111, pp. 1659-1669, 2009.
- ZHU, A., SHI, Z., CAI, A., et al., "Synthesis of Core-Shell PMMA-SiO₂ Nanoparticles With Suspension-Dispersion-Polymerization In An Aqueous System And Its Effects On Mechanical Properties of PVC Composites", *Polymer Testing*, v. 27, pp. 540-547, 2008.
- WANG, H., WANG, M., GE, X., "One-Step Fabrication of Multihollow Polystyrene Particles From Miniemulsion System With Nonionic Surfactant", *Polymer*, v. 49, pp. 4974-4980, 2008.
- WANG, X., SUDOL, E. D., EL-AASSER, M. S., "Emulsion Polymerization of Styrene Using The Homopolymer of a Reactive Surfactant", *Langmuir*, v. 17, pp. 6865-6870, 2001.
- YUAN, H. G., KALFAS, G., RAY, W. H., "Suspension Polymerization", *Journal of Macromolecular Science – Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics*, C31(02-03), pp. 215-299, 1991.